

# Agilent J&W パーティクルトラップ カラムを使用した永久ガスと 軽質炭化水素の分析

## アプリケーションノート

エネルギー・化学

### 著者

Yun Zou and Chunxiao Wang  
Agilent Technologies Shanghai Ltd

### 概要

キャリアガスとしてそれぞれヘリウムとアルゴンを使用する2つのバルブで構成されたGC/TCDを用いて永久ガスおよびC1~C2軽質炭化水素を分析することで、Agilent J&W PoraBOND Q PT および CP-Molsieve 5Å PT パーティクルトラップカラムを評価しました。CP-Molsieve 5Å PT カラムは、Ar、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、およびCOの分離に使用しました。特にArとO<sub>2</sub>で優れた分離能が得られました。CO<sub>2</sub>と軽質炭化水素の分離には、PoraBOND Q PT カラムとアイソレーションバルブを組み合わせ使用しました。標準ガス混合物の250回の繰り返し分析から得られたピーク面積のRSDは0.5%未満で、キャリアガスとしてヘリウムを使用したところ、粒子の流出に関連する信号スパイクは観察されませんでした。PLOT PT カラムは、水素感度を大幅に向上するアルゴンをキャリアガスとして使用した場合に良好な再現性と安定性も示しました。

一体型デュアルエンドパーティクルトラップ技術を利用したAgilent J&W PLOT PT カラムは、PLOT カラムから流出する可能性がある粒子からアイソレーションバルブを保護し、バルブスイッチング分析の安定性と信頼性を向上させます。



**Agilent Technologies**

## はじめに

永久ガスおよび軽質炭化水素の分析は石油化学、化学、およびエネルギー産業で広く行われています。H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Ar、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>などの永久ガスはリファイナリガス、天然ガス、石油ガス、精製ガス、水性ガス、スタックガスなどに含まれる一般的な標的化合物です。これらの成分の濃度を理解することは、製造プロセスや品質を管理するために重要です。

通常、永久ガスと軽質炭化水素の分析には、パックドカラムおよび多孔質層オープンチューブラ (PLOT) キャピラリカラムを使用します [1、2]。PLOT カラムでは、固定相の層が機械的に不安定なため、粒子の流出によってカラムが詰まったり、カラムスイッチングバルブに損傷を与えたりして、検出器の汚染が発生するといった欠点があります。カラムにパーティクルトラップデバイスを接続しても、コネクタでリークや目詰まりが発生するリスクがあります。

Agilent J&W PLOT PT カラムはカラムの両端に一体型パーティクルトラップが含まれ、従来の PLOT カラムやパックドカラムよりも大幅に高い安定性を備えています [3、4]。このアプリケーションでは、2つのバルブを備えた Agilent GC/TCD を使用して永久ガスおよび C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub> 軽質炭化水素を分析したときの Agilent J&W PoraBOND Q PT および CP-Molsieve 5Å PT カラムの性能を説明します。通常は、水素およびヘリウムは窒素またはアルゴンをキャリアガスとして使用します。その他のすべての永久ガス

の検出には水素またはヘリウムキャリアガスを使用します。この実験では、キャリアガスとしてそれぞれヘリウムおよびアルゴンを使用し、永久ガスおよび軽質炭化水素を分析することで、PoraBOND Q PT および CP-Molsieve 5Å PT カラムを評価しました。一般的なメソッドに従って、テストには定温アプローチと温度プログラムアプローチを使用しました。

## 機器とメソッド

実験は、熱伝導度検出器 (TCD) を備えた Agilent 7890A ガスクロマトグラフで行いました。バルブの図とカラム構成を図 1 に示します。このアプリケーションは、ガスのサンプリングと重い成分のバックフラッシュのための 10 ポートバルブ (バルブ 1) に基づくものです。通常は、エチレンよりも重い成分はベントにフラッシュされます。パックドカラム、10 ポートカラムと関連する HayeSep Q (カラム 3) をこのアプリケーションのプレカラムとして使用しました。10 m × 0.53 mm PoraBOND Q PT などの 10 m 多孔質ポリマー Q カラムはプレカラムとしても使用でき、これによって操作が容易になります。このカラムはこの分析に広く使用できます。2つの PLOT カラム、(1) H<sub>2</sub>、CO、Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>などの永久ガス用の CP-Molsieve 5Å PT カラムと (2) 重いガス、CO<sub>2</sub> および C<sub>2</sub> 炭化水素用の PoraBOND Q PT カラムがこの分離に必要です。調整式リストラクタを備えた 6 ポートカラムアイソレーションバルブ (バルブ 2) を使用して、CP-Molsieve 5Å PT カラムをキャリアストリーム内外で切り替えました。

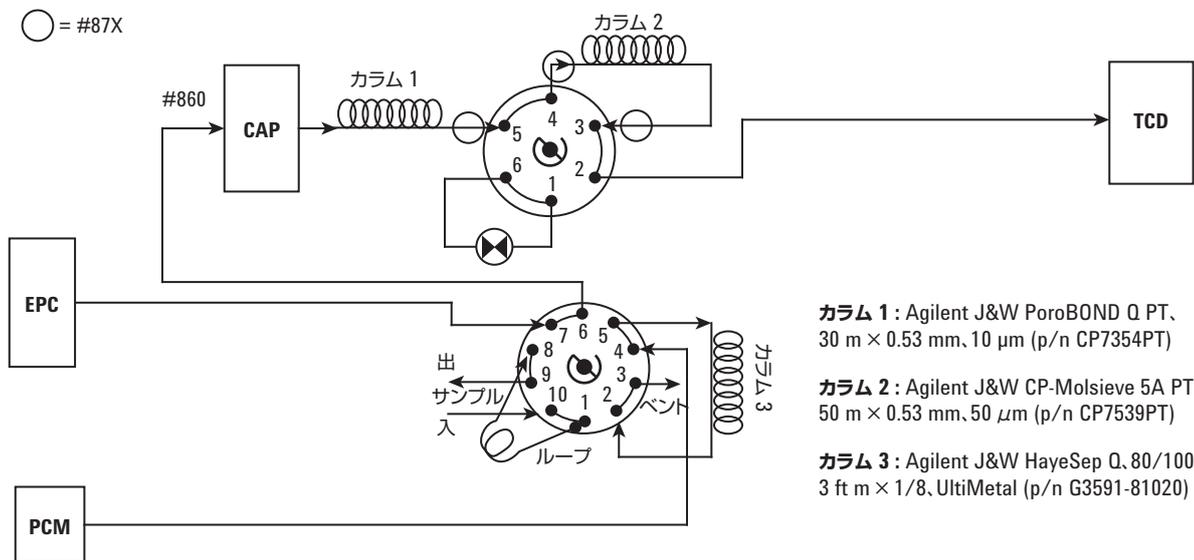


図 1. バルブの図

## 条件 1

カラム:	カラムおよび条件を参照
キャリア:	ヘリウム、定流量、10 mL/min
注入口:	スプリット/スプリットレス注入口、150 °C、スプリット比 10:1
オープン (定温メソッド):	40 °C
オープン (温度プログラムメソッド):	40 °C で 7.8 分間、40 °C/min で 40~120 °C、120 °C で 5 分間
バルブボックス温度:	100 °C
PCM フロー:	10 mL/min
検出器:	TCD、200 °C、リファレンスガス 30 mL/min、 メークアップガス 5 mL/min
サンプルループ:	1 mL
タイムイベント:	
イベント	時間 (分)
バルブ 1 オン	0.01
バルブ 1 オフ	1.4
バルブ 2 オン	2.4
バルブ 2 オフ	4.6
TCD 負極性オン	6.0
TCD 負極性オフ	6.4

## 条件 2

カラム:	カラムおよび条件を参照
キャリア:	アルゴン、定流量、10 mL/min
注入口:	スプリット/スプリットレス注入口、150 °C、スプリット比 10:1
オープン (定温メソッド):	70 °C
オープン (温度プログラムメソッド):	70 °C で 7.4 分間、40 °C/min で 70~120 °C、120 °C で 8 分間
バルブボックス温度:	100 °C
PCM フロー:	10 mL/min
検出器:	TCD、200 °C、TCD 負極性オン、 リファレンスガス: 30 mL/min、 メークアップガス 5 mL/min
サンプルループ:	1 mL
タイムイベント:	
イベント	時間 (分)
バルブ 1 オン	0.01
バルブ 1 オフ	1.5
バルブ 2 オン	2.75
バルブ 2 オフ	4.15

## カラムおよび条件

カラム	Agilent J&W	寸法	部品番号
1	PoraBOND Q PT	25 m × 0.53 mm、10 μm、パーティクルトラップ x 2 付き	CP7354PT
2	CP-Molsieve 5Å PT	50 m × 0.53 mm、50 μm、パーティクルトラップ x 2 付き	CP7539PT
3	HayeSep Q 80/100 メッシュ	3 ft × 1/8 インチ、2 mm、UltiMetal	G3591-81020

## アジレントの消耗品

BTO ノンスティック 11 mm セプタム、50 個	(p/n 5183-4757)
ウルトライナーライナ、汎用	(p/n 5190-2295)
汎用カラムナット	(p/n 5181-8830)
内部ナット	(p/n G2855-20530)
フレキシブルメタルフェラル、内径 0.53 mm	(p/n G3188-27506)
2~50 mL/min のフローバランスガス流量用マイクロメタリングバルブ	(p/n 0101-0633)
チューブアセンブリ、不活性、1/16 インチ × 50 cm、内径 0.020 インチ	(p/n G1580-60062)

Messer Gas Products Co., Ltd. (呉江) から入手した標準混合ガスを使用しました。成分と濃度を表 1 に示します。

表 1. 標準ガス混合物

No.	成分	濃度	CAS NO.
1	O <sub>2</sub>	0.5 %	7782-44-7
2	CO <sub>2</sub>	3.0 %	00124-38-9
3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.0 %	74-85-1
4	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.0 %	74-84-0
5	CH <sub>4</sub>	10.0 %	74-82-8
6	H <sub>2</sub>	15.0 %	133-74-0
7	CO	1.0 %	630-08-0
8	Ar	1.0 %	7440-37-1
9	N <sub>2</sub>	バランス	7782-44-7

## 結果と考察

### ヘリウムキャリアガス

#### 分離能

40 °C で定温分析を実行し、標準ガス混合物を条件 1 を使用して分析しました。6 ポートカラムアイソレーションバルブ (バルブ 2) をオフにして、H<sub>2</sub>、Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、一酸化炭素、メタンが含まれる分離されていないピークが PoraBOND Q PT カラムから溶出したときに CP-Molsieve 5Å PT カラムに入るようにします。これらの成分が CP-Molsieve 5Å PT カラムに入ると単離されます (バルブ 2 はオン)。CO<sub>2</sub> と重い化合物が PoraBOND Q PT カラムから溶出され、検出された後、バルブ 2 をオフにし、トラップされた成分を CP-Molsieve 5Å PT カラムを通じて TCD に溶出させます。図 2 に示すように、すべての化合物についてベースライン分離が達成されました。PoraBOND Q PT カラムは CO<sub>2</sub> と炭化水素 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> および C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) の分離で優れた性能を示しました。50 m × 0.53 mm、50 μm CP-Molsieve 5Å PT カラムは永久ガスについて高い保持能力を示しました。特に、40 °C のオープン温度でアルゴンおよび酸素について優れた分離能が得られました。これは、特にマルチバルブおよびマルチカラムシステムを使用している場合はこれらの 2 つの成分の分離が室温では非常に難しいからです。

ヘリウムキャリアガスは、水素を除くほとんどのガスに必要な感度を提供しました。水素はヘリウムと熱伝導度がわずかに異なるため、負のピークとして検出されました。タイムイベントの表に従って TCD の極性を設定することで、クロマトグラムに示すように水素信号を負のピークから正のピークに反転することができました。

永久ガスと C<sub>2</sub> 炭化水素は、PoraBOND Q PT カラムおよび CP-Molsieve 5Å PT カラムにより、オープン温度 40 °C において約 31 分で分離されました。オープン温度を上げることで分析時間を大幅に短縮できます。たとえば、50 °C の定温で分析を実行すると、分析時間は約 22 分になりますが、Ar と O<sub>2</sub> のピーク分離は 1.5 から 1.2 に低下します。

GC オープン温度プログラムの使用は、高速分析のためのもう 1 つの方法です。図 3 に示すように、すべての成分について優れた分離能と短い分析時間が達成されました。

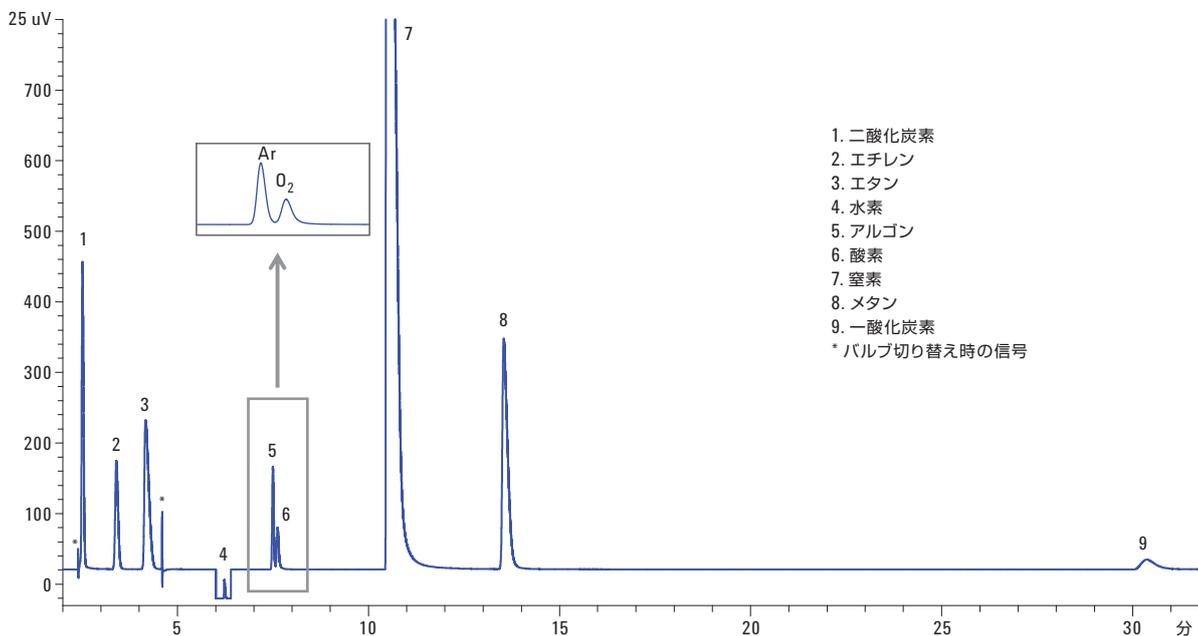


図 2. 標準ガス混合物のクロマトグラム、キャリアガス：ヘリウム、オープン：40 °C

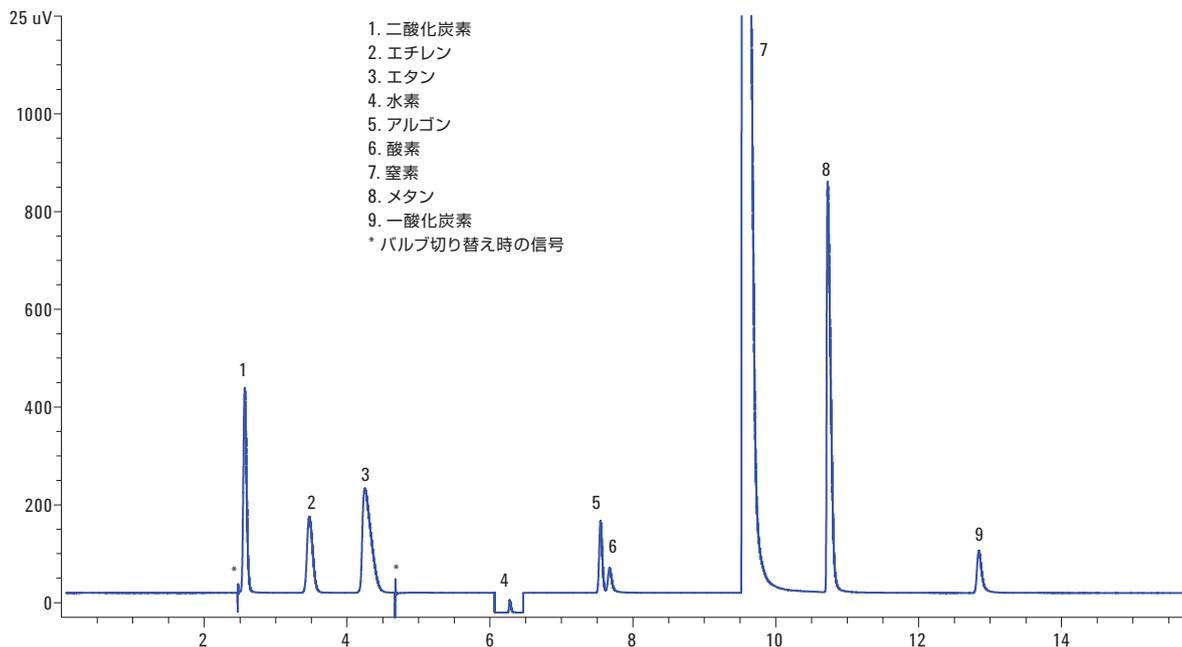


図 3. 標準ガス混合物のクロマトグラム、キャリアガス：ヘリウム、オープン：40 °C で 7.8 分間、40 °C/min で 40~120 °C、120 °C で 5 分間

### 再現性

PLOT PT カラムの性能を評価するために、条件 1 (温度プログラムメソッド) を使用して 5 日間にわたって標準混合ガスの注入を 250 回行い、安定性と再現性を示しました。この結果を表 2 および図 4 に示します。

表 2. 標準ガス混合物の再現性データ

化合物	平均ピーク面積 ± SD (% RSD)				
	1 日目 N = 50	2 日目 N = 50	3 日目 N = 50	4 日目 N = 50	5 日目 N = 50
CO <sub>2</sub>	1382.56 ± 4.76 (0.34 %)	1382.19 ± 4.24 (0.31 %)	1381.91 ± 4.43 (0.32 %)	1380.98 ± 4.66 (0.34 %)	1383.71 ± 3.95 (0.29 %)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	852.48 ± 1.20 (0.14 %)	851.97 ± 1.18 (0.14 %)	851.14 ± 1.20 (0.14 %)	850.55 ± 1.15 (0.14 %)	853.09 ± 1.28 (0.15 %)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1792.29 ± 2.42 (0.14 %)	1790.93 ± 3.16 (0.18 %)	1789.55 ± 2.41 (0.13 %)	1788.53 ± 2.60 (0.15 %)	1793.89 ± 3.03 (0.17 %)
H <sub>2</sub>	46.80 ± 0.20 (0.43 %)	46.81 ± 0.22 (0.48 %)	46.77 ± 0.23 (0.48 %)	46.67 ± 0.19 (0.40 %)	46.46 ± 0.19 (0.40 %)
Ar	432.63 ± 1.02 (0.24 %)	432.24 ± 1.07 (0.25 %)	432.00 ± 1.75 (0.40 %)	431.33 ± 1.17 (0.27 %)	432.84 ± 1.20 (0.28 %)
O <sub>2</sub>	186.63 ± 0.91 (0.49 %)	186.85 ± 0.96 (0.51 %)	186.57 ± 0.74 (0.40 %)	186.40 ± 0.70 (0.37 %)	187.17 ± 0.84 (0.45 %)
N <sub>2</sub>	24267.55 ± 60.69 (0.25 %)	24240.60 ± 57.76 (0.24 %)	24208.97 ± 68.62 (0.28 %)	24204.36 ± 57.40 (0.24 %)	24270.01 ± 70.31 (0.29 %)
CH <sub>4</sub>	3167.02 ± 6.81 (0.22 %)	3167.62 ± 8.10 (0.26 %)	3163.54 ± 6.09 (0.19 %)	3163.06 ± 7.97 (0.25 %)	3172.06 ± 8.60 (0.25 %)
CO	391.19 ± 1.50 (0.38 %)	390.99 ± 1.41 (0.36 %)	390.66 ± 1.57 (0.40 %)	390.61 ± 1.53 (0.39 %)	391.99 ± 1.68 (0.43 %)

標準ガス混合物を複数回注入したときの平均ピーク面積は標準偏差 (SD) が低く、相対標準偏差 (RSD) は連続した 5 日間の分析で 0.5 % 未満でした。図 4 に示すように、J&W PLOT PT カラムを使用することでリテンションタイムの良好な再現性が得られました。標準ガス混合物の 250 回の繰り返し分析で得られた RSD は 0.06 % 未満でした。これは、J&W PLOT PT カラムの使用によって優れた再現性 (日内) と長期精度 (日間) が達成されたことを示します。

標準混合ガスの 250 回の注入では粒子の流出に関連する信号スパイクは観察されませんでした。これは、一体型デュアルエンドパーティクルトラップ技術を使用した J&W PLOT PT カラムが粒子の流出を防止し、カラムスイッチングバルブを保護し、マルチカラムバルブ分析の安定性と信頼性を向上することを示します。

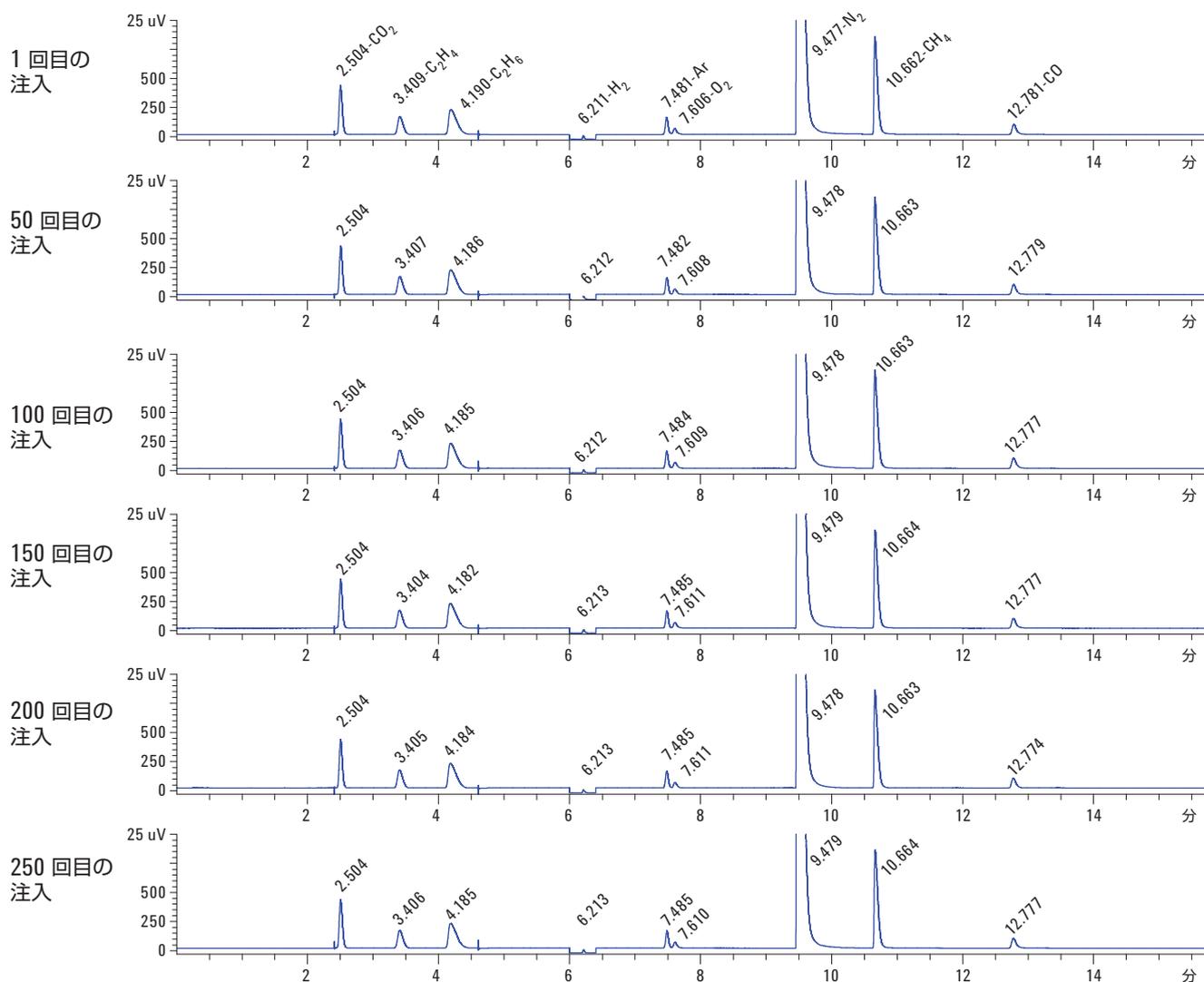


図 4. さまざまな注入の標準ガス混合物のクロマトグラム、キャリアガス：ヘリウム、オープン：40 °C で 7.8 分間、40 °C/min で 40~120 °C、120 °C で 5 分間

## アルゴンキャリアガス

前述のように、ヘリウムキャリアガスを使用した熱伝導度検出器を Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> などの永久ガスの分析に使用できます。ただし、水素とヘリウムとの熱伝導度の違いはわずかなため、ヘリウムキャリアガスを使用した TCD による水素の分析は困難です。

水素の優れた応答を得るためには、窒素またはアルゴンをキャリアガスとして使用した TCD が一般に必要です。アルゴンと酸素の分離を考慮しない場合は、70 °C において定温で、または短い分析時間とサイクル時間を使用し、70 °C を初期オープン温度として分析を実行できます。図 5 および 6 に示すように、アルゴンは水素感度を大幅に向上する良好なキャリアガスでした。ただし、アルゴンによって他の永久ガスの感度が低下します。これ

は、アルゴンの熱伝導度が、測定する対象化合物の熱伝導度に非常に近いからです。図 5 および 6 の 1 mL ループと 10:1 スプリット比に基づく S/N 比も参照として使用できます。スプリット比が低くなると、S/N 比が高くなります。

アルゴンは水素に関して最高の検出を提供しましたが、他の対象成分についての検出も十分でした。

独自の安定化技術により、J&W PLOT PT カラムは、条件 2 (温度プログラムメソッド) を使用してテストした標準ガス混合物の 10 回の注入で優れた再現性を示します。相対標準偏差 (RSD) は 1.9 % 未満でした。粒子の流出に関連する信号スパイクは観察されませんでした。

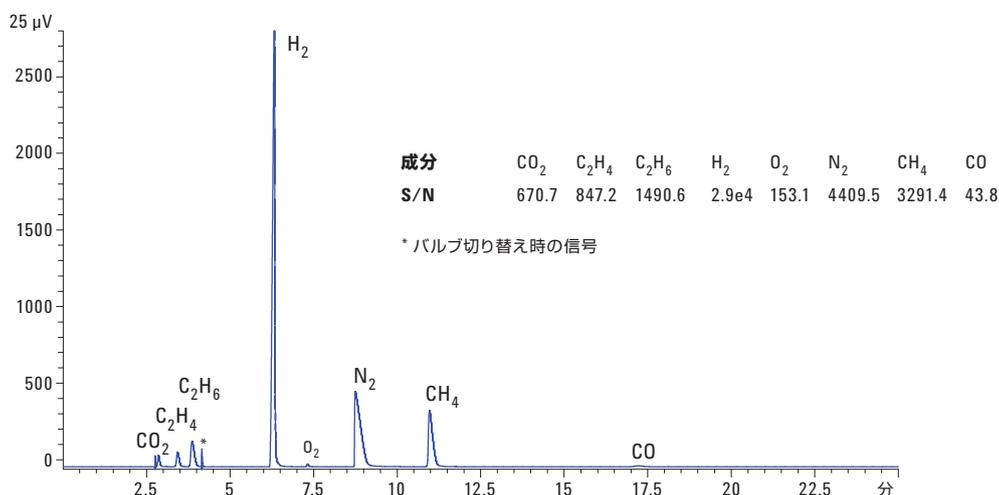


図 5. 標準ガス混合物のクロマトグラム、キャリアガス：アルゴン、オープン：70 °C

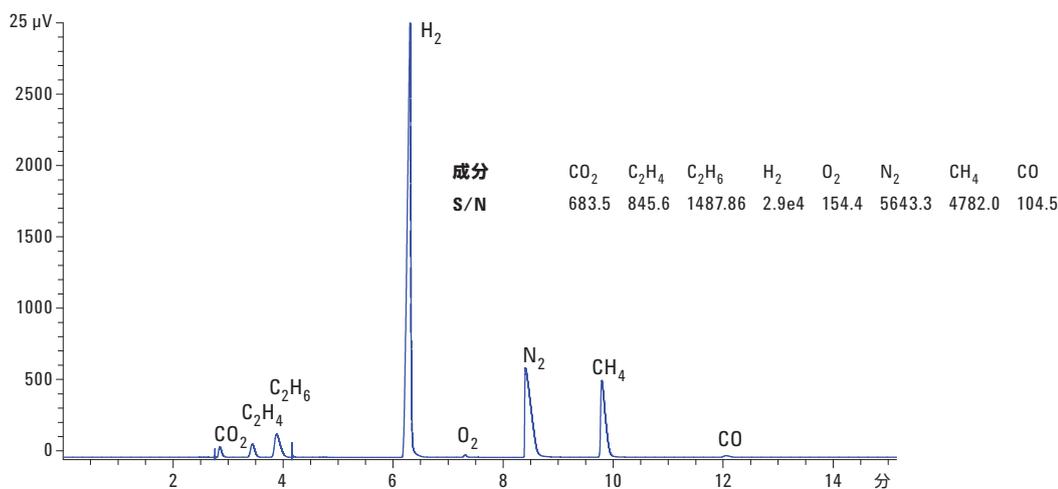


図 6. 標準ガス混合物のクロマトグラム、キャリアガス：アルゴン、オープン：70 °C で 7.4 分間、40 °C/min で 70~120 °C、120 °C で 8分間

## 結論

キャリアとしてそれぞれヘリウムとアルゴンを使用する2つのバルブを備えた GC/TCD を用いて永久ガスおよび軽質炭化水素を分析することで、Agilent J&W PoraBOND Q PT および CP-Molsieve 5Å PT カラムを評価しました。分析について優れた再現性、安定性、および分離能が得られました。この結果は、Agilent J&W PLOT PT カラムがバルブスイッチングアプリケーションの理想的な選択肢であることを示しています。

## 参考文献

1. ASTM. ASTM D2504-88: *Standard Test Method for Noncondensable Gases in C2 and lighter Hydrocarbon Products by gas chromatography*, ASTM, Philadelphia, PA19428, USA (2010).
2. ASTM. ASTM D1946-90: *Standard Practice for Analysis of Reformed Gas by gas chromatography*, ASTM, Philadelphia, PA19428, USA (2011).
3. Anon., Protect your GC system from PLOT column phase shedding, *Agilent Technologies Brochure*, publication number 5991-1174EN, 2012.
4. P. Sasso, PLOT PT GC Columns with Integral Particle Traps Separate Gases without Particle Shedding, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-2975EN, 2013.

## 詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントの Web サイト ([www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)) をご覧ください。

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2014

Printed in Japan

June 24, 2014

5991-4873JAJP



**Agilent Technologies**