SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

ガスクロマトグラフ　Nexis™ GC-2030

Jetanizer™の性能評価と大気中のCO_2、CH_4の定量分析

宮林 花道,　内山 新士,　石本 実里

ユーザーベネフィット

- ◆ Jetanizerを用いることでCO, CO_2がFIDで検出可能になるため、システム構成がシンプルになります。
- ◆ Jetanizerは既存のFID-2030に後付け可能なため、低コストで導入できます。
- ◆ キャリアガスに窒素を使用することができます。

■はじめに

近年、温室効果ガスの排出削減の取り組みが世界的に行われており、温室効果ガスの排出を実質ゼロにする「Carbon Neutral」の実現のため、様々な分野で研究開発が進んでいます。主な温室効果ガスには、二酸化炭素(CO_2)、メタン(CH_4)があり、簡単な分析手法が求められています。また、燃料電池で使用する高純度水素に対しては、不純物である一酸化炭素(CO)、CO_2、CH_4などを高感度で測定するシステムが求められます。無機ガスの分析にはTCDやBIDが用いられますが、TCDの場合は低濃度域の測定ができない、BIDの場合はヘリウムキャリアに限定される、などの制限があります。FIDでCO、CO_2を高感度で分析する場合は、Ni（ニッケル）触媒と水素を使って、COやCO_2をCH_4に変換する手法がありますが、酸素が導入されるとNi触媒が失活するため、試料中の酸素がNi触媒に導入されないための追加流路構造が必要です。一方、Jetanzierは同様の機能を有していますが、Ni触媒ではないので、酸素が導入されても触媒は劣化せず、汎用性に優れています。

本アプリケーションニュースでは、CO、CO_2、CH_4を分析しJetanizer™の性能評価した結果と分析例として大気中のCO_2、CH_4の測定結果をご紹介いたします。

■Jetanizer

Jetanizerは、コンパクトなFIDノズル型のメタナイザーで、FIDのノズル内部にメタン変換触媒が充填されており、水素との反応によりCOやCO_2をCH_4に高効率で変換することができます。取付には追加配管や加熱機構が必要なく、FIDのノズルを変更するだけで簡単に分析することが可能です。Jetanizerの画像を図1に示します。ノズル内部にメタン変換触媒を内蔵しているためカラムの挿入長を45 mmに制限しています（FID-2030のカラム挿入は通常72 mm）。45mm以上カラムを挿入すると、カラム端面が折れたり、触媒構造を破壊したりする可能性があるため注意が必要です。

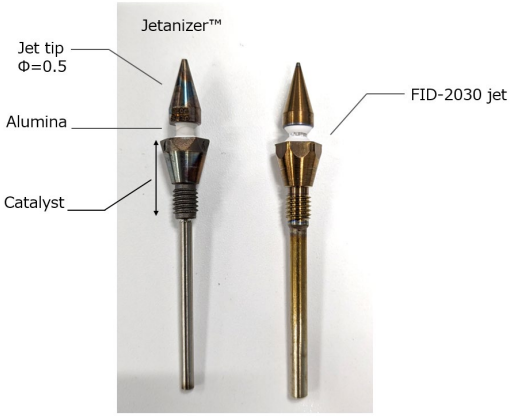

図１　Jetanizer™の画像

■分析条件

性能評価にはGC-2030(FID)に、ガスサンプリングバルブでの試料導入法を用いました。Jetanizerは通常のFID-2030のノズルを交換する手順で取り付けました。キャピラリカラムを使用する場合はJetanizerの使用温度が400℃のため、金属ガードカラムを接続しました。キャピラリカラム及びパックドカラムのシステム構成を図 2に示します。キャピラリカラムに比べて、より試料負荷量の大きいパックドカラムでの分析検討も行いました。分析に使用した標準ガス試料（ベースガスN_2）の実際の成分濃度を表1に、分析条件を表2示します。

表１　標準ガス試料の成分濃度

	1 (ppm)	25 (ppm)	100 (ppm)	0.1 (%)	1 (%)	25 (%)
CO	1.00	25.2	100	0.101	1.02	24.8
CO_2	0.99	25.4	100	0.100	0.999	25.1
CH_4	0.98	24.6	98.2	0.0996	0.994	25.1

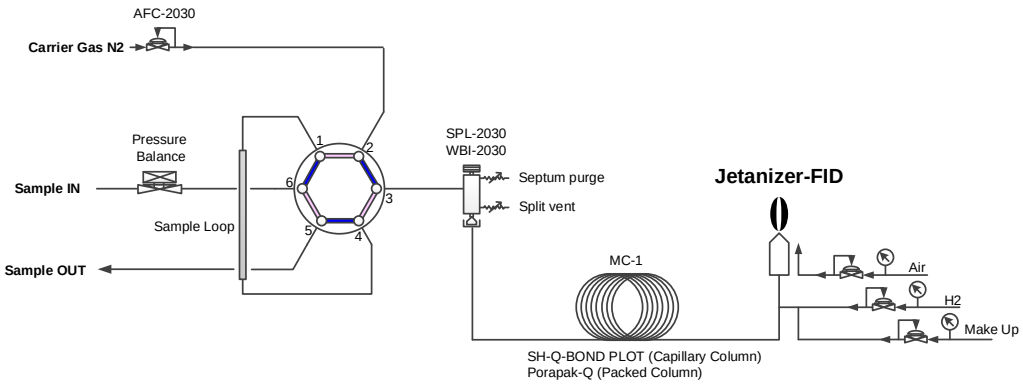

図２　システム構成例(スプリット注入 or ダイレクト注入)

表 2　分析条件

Model	: Nexis GC-2030
Gas Sampler	: MGS-2030 + 1 mL Loop
Inj. Temp.	: 250 ℃
Inj. Mode	: ① Split 1:5　② Direct
Carrier Gas	: N_2
Column Flow	: ① 40 cm/sec ② 40 mL/min
Column	: ① SH-Q-BOND PLOT Column （30 m × 0.53 mm I.D., 20 µm） ② Porapak-Q 50/80 (2 m × 2 mm I.D.)
Column Temp.	: 40 ℃
Detector	: FID + Jetanizer（カラム挿入長 : 45 mm）
FID Temp.	: 400 ℃
Makeup Gas	: ① N_2, 24 mL/min ② N_2, 4 mL/min
H_2 Flow	: 32 mL/min
Air Flow	: 250 mL/min

①:キャピラリカラム分析条件、②:パックドカラム分析条件を示しています。

■ Jetanizerの基本性能の評価

Jetanizerの基本性能として、各成分のピーク面積値の繰り返し再現性、メタン変換効率、直線性を表1記載の標準ガスを分析して評価しました。例として、キャピラリカラム分析での0.1 %のクロマトグラムを図3-1、パックドカラム分析での0.1 %のクロマトグラムを図3-2に示します。また、最低濃度（1 ppm）でのS/N比からキャピラリカラム分析、パックドカラム分析それぞれでの、CO、CH_4、CO_2 のLOD（検出限界）を算出しました。表3にそれぞれのLODを示します。

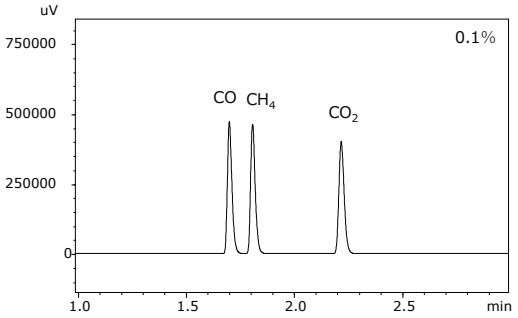

図 3-1　キャピラリカラム分析時のクロマトグラム

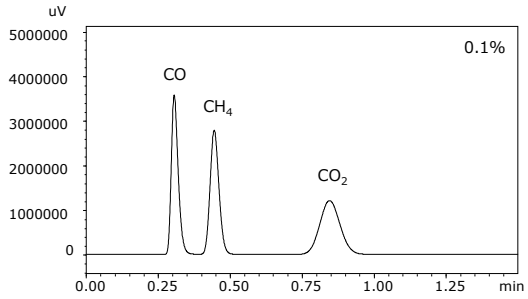

図 3-2　パックドカラム分析時のクロマトグラム

表 3　CO, CH_4, CO_2 のLOD（検出限界値）

	CO	CO_2	CH_4
キャピラリカラム分析	0.34 ppm	0.37 ppm	0.27 ppm
パックドカラム分析	0.08 ppm	0.10 ppm	0.17 ppm

■ 面積値再現性及びメタン変換効率

FID感度のないCOやCO_2がJetanizerで検出できるのは、COやCO_2が触媒還元反応によりCH_4に変換されるためです。したがって正確に定量するためには、ピーク溶出時にCOやCO_2を完全にCH_4に変換できる試料量であることが必要です。

メタン変換効率（C.E.）は、式(1)のようにCO、CO_2とCH_4のピーク面積Aと濃度Cから算出します。各試料の面積再現性%RSDとC.E.を表 4-1と表 4-2に示しました。

$$\mathrm{C.E.}\,(\%) = \frac{\mathrm{A(CO\ or\ CO_2)}}{\mathrm{A(CH_4)}} * \frac{\mathrm{C(CH_4)}}{\mathrm{C(CO\ or\ CO_2)}} * 100 \qquad (1)$$

表 4-1　キャピラリカラム使用時の
面積値再現性%RSD（n=10）とメタン変換効率

	CO		CO_2		CH_4
	%RSD	C.E.	%RSD	C.E.	%RSD
1 ppm	2.11	97.6	2.23	100.3	2.48
25 ppm	0.39	98.4	1.03	97.8	0.74
100 ppm	0.29	100.2	0.35	100.2	0.28
0.1 %	0.08	99.0	0.09	99.2	0.09
1 %	0.17	99.8	0.21	100.2	0.16
25 %	0.33	100.9	0.41	100.0	0.33

表 4-2　パックドカラム使用時の
面積値再現性%RSD（n=5）とメタン変換効率

	CO		CO_2		CH_4
	%RSD	C.E.	%RSD	C.E.	%RSD
1 ppm	1.18	104.9	1.58	124.5	0.93
25 ppm	0.27	98.2	0.31	95.5	0.28
100 ppm	0.05	99.3	0.09	97.6	0.05
0.1 %	0.05	98.5	0.05	98.4	0.05
1 %	0.15	98.7	0.16	101.0	0.16
25 %	0.13	68.7	0.12	94.6	0.11

キャピラリカラム分析の場合、COとCO_2の濃度が1ppm以上25 %以下で良好な面積再現性とメタン変換効率を確認できました。パックドカラム分析の場合、CO_2の濃度が1ppm以上25%以下で良好な面積再現性とメタン変換効率を確認できましたが、COの濃度が25 %の場合、メタン変換効率が68.7 %になりました。高濃度のサンプルを分析する際は、分析条件（特に流量条件）に注意する必要があります。高濃度側の直線性が悪い場合は、メタン変換効率が100 %に達していない可能性があります。その場合は、試料導入量を減らす、もしくはカラム流量を減らし、単位時間当たりの導入量を下げることで直線性を改善することができます。

■直線性の確認

CO、CO_2、CH_4の1ppmから25%(パックド条件のCOのみ1ppmから 1%)のそれぞれの検量線（対数換算での作成）を図4-1、4-2、 4-3に示します。検量線の決定係数（ R^2 ）は、キャピラリ条件の場合CO、CO_2、CH_4がいずれの場合も0.9999でした。パックド条件の場合のR^2はCOが0.9988、CO_2が0.9994、CH_4が0.9996となり良好な直線性を確認しました。キャピラリカラム分析時のCO、CO_2、CH_4の1ppmから25%における相対感度係数(RRF) を図5に示します。1ppm測定時には大気のコンタミネーションによる影響のため、CO_2の決定係数が高めに出ましたが、それ以外では、いずれの濃度、化合物においても相対感係数が1に近い値が得られました。

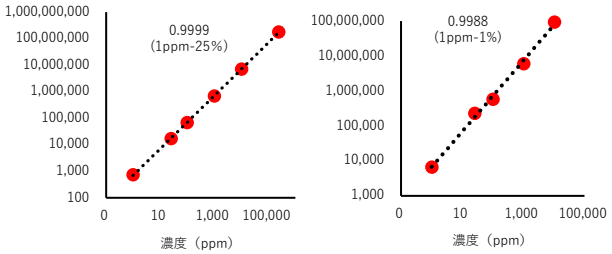

図 4-1　COの検量線
（左：キャピラリカラム分析、右：パックドカラム分析(1ppm-1%) ）

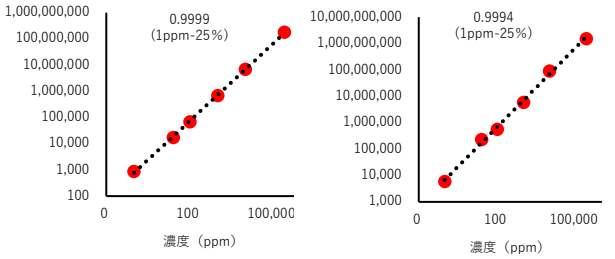

図 4-2　CO_2の検量線
（左：キャピラリカラム分析、右：パックドカラム分析）

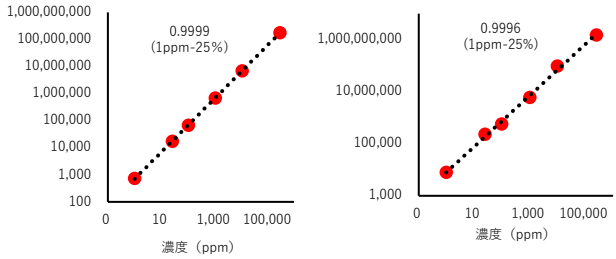

図 4-3　CH_4の検量線
（左：キャピラリカラム分析、右：パックドカラム分析）

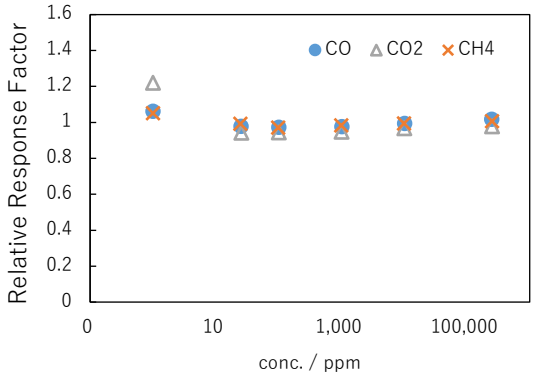

図 5　キャピラリカラム使用時の相対感度係数

■酸素に対するJetanizerの耐久性評価

これまでよく用いられてきたNi触媒は酸素が入ると感度低下を引き起こす場合があるため、使用の際は酸素混入を防ぐ必要があります。一方でJetanizerで用いられている触媒は酸素に対して耐性があります。ここでは大気(酸素を約20 %含む)を3,500回以上分析し、酸素に対する耐久性を評価しました。図6に触媒への酸素導入量に対する0.1%標準ガス試料のCO_2/CH_4の面積比の変化を示しました。3.5 L以上(酸素換算で700 mL以上)の大気を導入しても耐久性試験前後での感度差はなく、酸素導入に対する触媒の劣化がほとんどないことが確認できました。

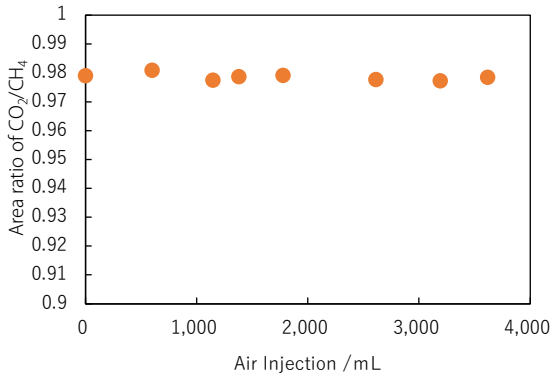

図 6　大気注入量に対する標準ガス試料0.1 % CO_2/CH_4の面積比の変化

■ 大気中のCO_2とCH_4の定量分析

大気など酸素が含まれる試料をJetanizerで分析する場合、酸素の溶出位置にピークが現れる可能性があります。そのため、酸素と対象化合物が十分に分離するカラムを選択する必要があります。 MICROPACKED-ST はO_2、CH_4、CO_2を十分に分離することができるため大気中のCO_2とCH_4の分析で有効です。

大気をサンプルとし、5回の連続分析を行いました。分析条件を表 5に、クロマトグラムを図 7に示します。O_2溶出位置に、高濃度のO_2導入に伴う検出器ショックが見られましたが、 CH_4、CO_2と分離しているために正確な定量が可能です。N_2を希釈ガスとして、100 ppmのCH_4、1000 ppmのCO_2を混合させた標準サンプルを分析し、一点検量で大気サンプルを定量しました。得られたCH_4とCO_2の定量結果を表6に示します。 CH_4は2.1 ppm、CO_2は419 ppmとなりました。面積再現性（%RSD）も良好な値が得られました。大気中の各化合物の定量値（ppm）及び%RSDを表6に示しました。

表 5　分析条件

Model	: Nexis GC-2030
Gas Sampler	: MGS-2030 + 1 mL Loop
Inj. Temp.	: 150 ℃
Inj. Mode	: Split 1:3
Carrier Gas	: N_2, カラム流量一定モード（10 mL/min）
Column	: MICROPACKED-ST （1.0 m × 1.0 mm I.D.） （流量計算の為125 m×0.50 mm I.D., df = 15 µm と入力）
Column Temp.	: 40 ℃ (1 min) → 40 ℃/min → 200 ℃ (3 min)
Detector	: FID + Jetanizer（カラム挿入長 : 45 mm）
FID Temp.	: 400 ℃
Makeup Gas	: N_2, 14 mL/min
H_2 Flow	: 32 mL/min
Air Flow	: 250 mL/min

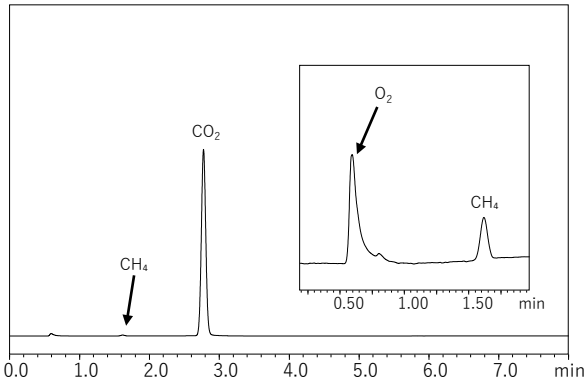

図 7　大気分析時のクロマトグラム

表 6　大気中の各化合物の定量値（ppm）
及び面積再現性%RSD（n=5）

	CH_4	CO_2
定量値（ppm）	2.1	419
面積再現性（%RSD）	0.49	0.51

■ まとめ

Jetanizerを搭載したGC-2030(FID)に、ガスサンプリングバルブでの試料導入法を用いました。FIDに感度のないCOやCO_2からCH_4への変換性能を評価しました。再現性、メタン変換効率、直線性は良好な結果が得られました。酸素に対する耐久性においても3500回分析を行いましたが、感度変動は見られませんでした。

また、大気サンプルとし、CO_2,CH_4の定量評価を行いました。

Jetanizerは「TCDで検出できないような低濃度の場合」「ヘリウムが入手しづらくBIDが使用できない場合」のCO、CO_2分析に推奨できます。

■ 補足・注意点

Jetanizerを使用する際の注意点を以下に記載します。

・内部に触媒を内包しているため、カラムの差込み長さは45 mmにします。 45mm以上カラムを挿入すると、カラム端面が折れたり、触媒構造を破壊したりする可能性があるため注意が必要です

・FIDのAir流量は250 mL/minを推奨します。

・パックドカラムを使用する場合、カラム流量が多いとFIDは消炎することがあります。

・ベースライン、ノイズレベルは通常のFIDより大きくなる可能性があります。

・Jetanizerの安定性に影響を与える化合物は、アセチレンなど三重結合をもつ炭化水素、硫化水素など硫黄を含む化合物、ハロゲンを含む化合物であり、これらの含まれるサンプルには使用できません。

・ガス分析の場合、ベースガスがO_2、H_2の場合、O_2やH_2溶出時に一時的にFIDのフレーム形状を変化させる可能性があるので、O_2やH_2の溶出直後の定量性は担保できません。定量する必要がある場合はO_2やH_2を分析対象と十分に分離する必要があります。

・Jetanizer購入の際は、島津営業担当または代理店へお問合せください。

NexisおよびJetanizerは、株式会社 島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/

初版発行：2023年 9月
A改訂版発行：2023年10月
B改訂版発行：2024年4月
C改訂版発行：2024年9月
01-00599C-JP

島津コールセンター 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

© Shimadzu Corporation, 2023

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

Nexis™ GC-2030
ガスクロマトグラフ

Jetanizer
メタナイザー

関連分野

環境

大気

価格お問い合わせ

製品お問い合わせ

技術お問い合わせ

その他お問い合わせ