

ガスクロマトグラフ Nexis™ GC-2030
フーリエ変換赤外分光光度計 IRXross™
ポータブルガス濃度測定装置 CGT-7100

触媒反応をはじめとした発生ガス分析におけるガス分析装置の特徴比較

丸山 かれん、長尾 優、千田 温子、菅野 奈都子、真保 恵美子、白井 慧

ユーザーベネフィット

- ◆ 測定目的に応じた分析機器を選択することで、ガス分析の業務フローを最適化できます。
- ◆ CGTではオンライン長時間測定、FTIRでは短時間の連続測定およびライブラリを用いた定性分析が可能です。
- ◆ GCでは適したカラムや検出器を選択することで精度の高い定量分析が可能です。

■はじめに

近年カーボンニュートラル社会の実現に向けた取り組みの一つとして、CO₂を利用したガス合成の研究が盛んに行われていますが、エネルギー効率の良いガス合成には触媒を用いた新規反応系の選択が重要になります。そして、触媒を用いた反応系で発生したガスの定性・定量を行うことは、反応系を評価する上での重要な指標となります。

本稿ではガスの定量・定性分析が可能な3種類の装置を用いて、CO₂を用いた触媒反応において測定対象となることの多いH₂、CO、CO₂、CH₄を含む標準ガスを測定しました。用いた装置はガスクロマトグラフ (GC)、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)、ポータブルガス濃度測定装置 (CGT) の3機種です。各装置の特徴を、標準ガスの測定結果を示しながら紹介します。

■各装置の特徴

各装置の装置の外観と特徴を表1に示します。

GCは測定する成分をカラムで分離し、検出器で各化合物の量を測定する装置です。成分を分離するため、1回の測定に時間がかかり連続的な測定に制約がある代わりに、定量

精度が良いという長所があります。定性分析には標準ガスが必要で、各成分のカラム溶出時間から同定を行います。測定にはキャリアガスを必要とし、設置する際に各種配管接続が必要となります。

FTIRは中赤外の光を試料に照射し、光の吸収度合いを検出し、定性/定量分析を行う装置です。成分を分離しないため定量精度はGCより劣りますが、市販されているライブラリを用いた検索により、ガス成分の定性ができます。また応答性は1秒程度と早く、測定時間が短いのが長所です。なお、ガス成分の種類と濃度によっては、大気中の水蒸気やCO₂と目的ピークが重なるため、光学系や試料室をN₂ガスや乾燥空気でパージする必要があります。

CGTは非分散型赤外線吸収法を採用したポータブルのガス測定装置です。測定できるガス成分はCO、CO₂、CH₄、O₂ (オプション) のみですが、連続測定に特化しており、発生ガスの長時間のリアルタイムモニタリングも可能です。また、ポンプ、フィルタおよび電子クーラーなどの前処理設備が内蔵されており、粉塵や水分が含まれているガスでも入口にガスを導入するだけで直接測定が可能です。

表1 各ガス測定装置の外観と特徴比較

	GC Nexis™ GC-2030	FTIR IRXross™	CGT CGT-7100
定量性	◎	○	○
定性	○ 標準ガスが必要	◎ ライブラリから定性可能	— 特定成分のみモニター可能
検量線用標準ガス	必要	必要	不要 ^{*1}
ゼロ点ガス	不要	必要 ^{*2}	不要 ^{*3}
応答性	△ ^{*4}	◎	○
装置導入～検出までの時間	—	1 s～	～3 min ^{*5}
自動取得可能な時間	— ^{*6}	～48 H ^{*7}	～8 H
測定間隔	△ 数min～ ^{*4}	◎ 1 s～ ^{*8}	◎ 1 s～
長所	多くの化合物で高い定量性	応答性が良い 様々なガス成分の定性可能	前処理装置 (除塵, 水分除去, ガス吸引) を内蔵

*1 レンジ校正時にスパンガスが必要。

*2 目的成分の吸収位置が大気成分と重なる場合には必要。

*3 レンジ校正時にN₂ガスが必要。

*4 分離計測時間に依存。

*5 標準流量であれば15/30/60sで切替が可能。

*6 自動化バルブGCシステムなどでは可能。

*7 最大48時間まで設定可能だが、ガス成分によっては途中でバックグラウンド測定が必要。

*8 ラピッドスキャン測定では、最速1/20秒で測定可能。

■ GCによる測定

GCにおいてH₂、CO、CH₄、CO₂の測定が可能な装置構成および詳細な分析条件の例を表2に示しました。熱伝導度検出器TCDはキャリアガス以外の成分を全て測定できる高濃度サンプルの測定に適した検出器です。キャリアガスと対象成分の熱伝導度差の違いにより測定感度が変わることから、CO、CH₄、CO₂の測定にはHeやH₂が、H₂の測定にはN₂やArがキャリアガスとして用いられます。混合ガスの導入にはガスサンプラーMGS-2030を用いることで、一定量のガスを安定して導入することができます。MGS-2030に1000 ppm、1%の混合標準ガスを接続し、得られたクロマトグラムと3回連続測定による面積値の相対標準偏差を図1、表3に示します。GCではピークを分離して測定するため、他に含有する成分の影響が少なく精度良く測定することが可能です。

表2 GC装置構成および分析条件

Model	: Nexis GC-2030+MGS-2030 (Loop Vol. 1 mL)	
Detector	: TCD	
	CO, CO ₂ , CH ₄ 分析	H ₂ 分析
Inj. Mode	: Split 10	Split 5
Inj. Temp.	: 100 °C	150 °C
Carrier Gas	: He	①N ₂ ②Ar
Flow mode	: Column Flow(4 mL/min)	Column Flow(3 mL/min)
Purge Gas	: 3.0 mL/min	3.0 mL/min
Column	: MicroPacked-ST (2 m×1 mm)	SH-MSieve 5A (30 m×0.53 mm I.D., 50 μm) P/N: 221-75763-30
Oven Temp.	: 35 °C(3 min)→15 °C/min →150 °C(2 min)	①35 °C(3 min) ②35 °C(3 min) →30 °C/min→100 °C
Det. Temp.	: 150 °C	100 °C
TCD Current	: 80 mA	①40 mA ②30 mA
Makeup Gas	: 8.0 mL/min	4.0 mL/min

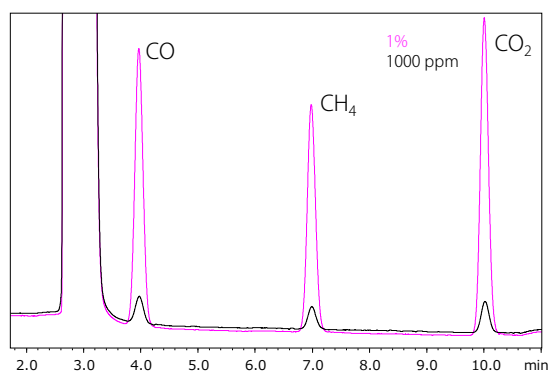


図1 GCクロマトグラム 上段: CO、CO₂、CH₄ 1000 ppm、1% in N₂
下段: H₂ 1000 ppm、1% in N₂
*キャリアガスにN₂(左)、Ar(右)を使用

表3 連続3回測定の面積値平均および相対標準偏差 (RSD%)

	1000 ppm	1%
H ₂ (N ₂ キャリア)	61619 (1.2)	600725 (0.30)
H ₂ (Arキャリア)	59567 (0.41)	575596 (0.19)
CO	21239 (1.3)	231129 (0.060)
CH ₄	18518 (1.5)	191934 (0.085)
CO ₂	25292 (0.52)	262342 (0.30)

本分析の対象成分の一斉分析や、微量もしくは低濃度の測定においてはより高感度な検出器であるRIDが有効です (Application News G297)。またH₂の測定が不要の場合は、CO、CO₂を触媒還元しCH₄として検出できるJetanizer-FIDによる分析が簡便です (Application News 01-00599)。GCは一台に複数の検出器を搭載できるため、測定するサンプルの濃度や組み合わせに応じて最適な組み合わせを選択し構成することが可能です。

■ FTIRによる測定

IRXrossと光路長10 cmのガスセルを用いて測定を行いました (大気中の水蒸気とCO₂の影響を除くために、測定中は光学系および試料室にN₂ガスをパージしながら測定)。なお、バックグラウンド測定はガスセルにN₂ガスを充填して行いました。測定条件を表4に示します。

表4 FTIR測定条件

装置	: IRXross 短光路ガスセル10 cm (窓板:KRS-5)
分解	: 1 cm ⁻¹
積算回数	: 30
アポダイズ関数	: SqrTriangle
検出器	: DLATGS

1000 ppmの混合標準ガスを測定した結果を図2に示します。FTIRはガス成分ごとにスペクトルの形状とピーク位置が異なります。ライブラリに収録されているスペクトルと照合することで、標準ガスを用意することなくガス成分の定性が可能となります。今回のガスでは、CO、CO₂、CH₄に由来するピークが確認できました。

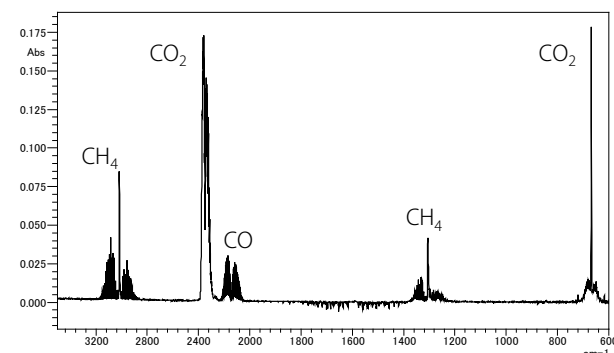


図2 1000 ppmガスのFTIRスペクトル

次に、濃度が100 ppmと1000 ppmのCH₄ガスを測定したスペクトルの重ね書きを図3に示します。FTIRでは、ランバード・ベールの法則に従い、得られたガス成分のピーク強度は濃度に比例します。ピーク強度はガスセルの光路長にも比例するので、低濃度のガス成分を分析する場合には、長光路のガスセルを用いることが効果的です。ただし、長光路ガスセルでは検出器の感度が不足するため、MCT検出器を使用することが必要となります。

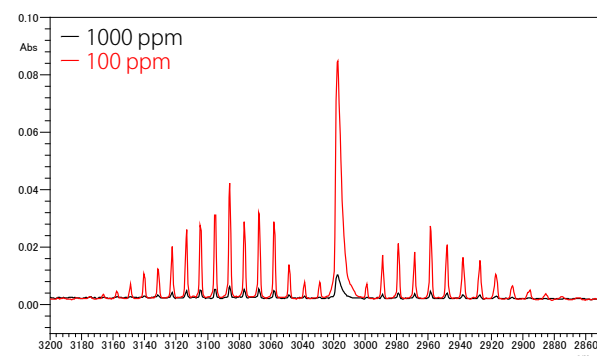


図3 CH₄の1000 ppmと100 ppmのFTIRスペクトル

FTIRでの測定は数秒~数十秒と非常に短く、他の機種に比べて応答性が良いのが長所です。ただし、大気中に含まれる水蒸気やCO₂の影響を受けるため、それらを除去するために光学系や試料室をガスパージする必要があります。

■CGTによる測定

ポータブルガス分析計CGT-7100小流量タイプ用いて測定を行いました。測定条件を表5に示します。100 ppmガスは200 ppmレンジ、1000 ppmガスは2000 ppmレンジでそれぞれ測定しました。

100 ppm、1000 ppmガスを測定した結果を図4に示します。ガスを流し始めた後、時間経過とともに指示値が上昇し、ボンベガス濃度に到達すると、指示値が安定することが確認できました。

測定のパフォーマンスは使用するレンジによって規定されています。したがって、用途に合わせてレンジを選択することにより、必要な性能で測定することができます。

表5 CGT測定条件

装置	: CGT-7100 (小流量タイプ)
測定成分・レンジ	: CO 200/2000 ppm、CH ₄ 200/2000 ppm
サンプリング流量	: 100 mL/min
その他	: 内蔵ポンプで試料ガス採取

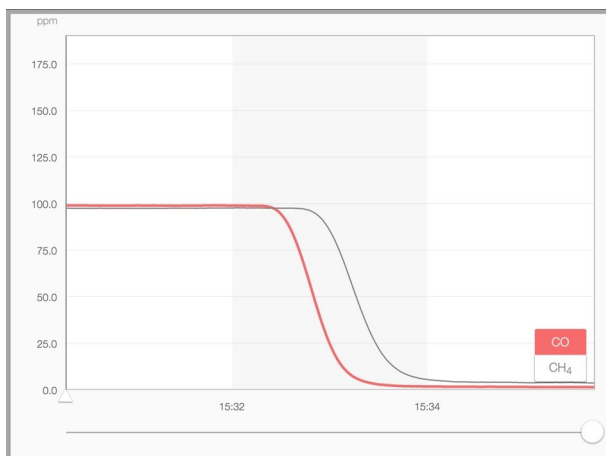
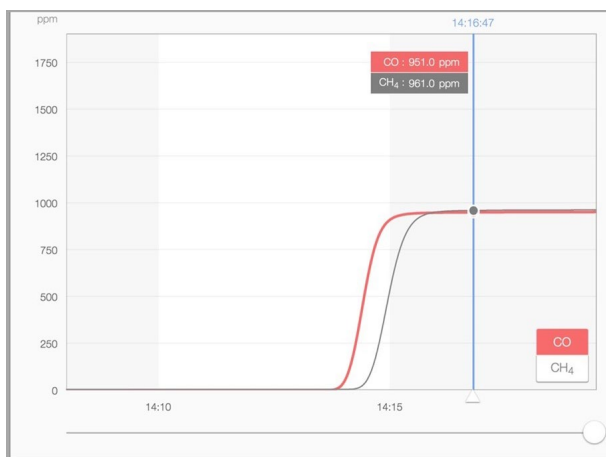


図4 1000 ppm (上段)、100 ppm (下段) のCGT-7100でのリアルタイム計測

CGT-7100は、試料ガスのサンプリングから前処理、光学系までが分析計内に内蔵されている、オールインワンの分析装置です。所定のカス条件の範囲内のガスであれば、外部にポンプやフィルタを設置することなく、試料ガスをサンプリングすることができます。

CGT-7100は図4に示すように、トレンドデータをリアルタイムで確認することができます。そのため、発生ガスなどの経時変化を検証する用途に有用です。また、バックグラウンドの補正や検量線があらかじめセットアップされているため、他の装置と比べ、手軽に測定ができます。

また、CGT-7100の通信セットを用いることで、指示値をタブレット端末で確認することが可能です。本体に指示値を記録することで、実験後にデータを呼び出したり、グラフを確認したりすることができます。

■まとめ

ガスの定量・定性分析が可能なGC、FTIR、CGTの3種類の装置について、標準ガスの測定結果、およびそれぞれの装置の特徴をご紹介します。

GCは、測定する成分をカラムで分離するため測定時間がかかる代わりに、他の成分の影響を受けにくく、高精度の定量分析が可能です。また1台のGCに複数の検出器を搭載可能であり、サンプルに応じて最適な検出器を選択できます。

FTIRでは、数秒~数十秒という短時間での測定で、定量・定性分析が可能です。定量は濃度情報を含んだライブラリデータを用いた1点検量線を作成するか、標準ガスを用いた検量線作成が必要になります。また、市販のライブラリとの照合により定性を行うことができます。またガスセルの光路長を変えることにより、幅広い濃度での定量分析に対応することができます。

CGTは、CO、CO₂、CH₄、O₂ (オプション) の4つのガス成分に対応する、ガスのリアルタイムモニタリングに特化した装置です。前処理装置を内蔵しているほか、バックグラウンド補正や検量線もセットアップされているため、手軽に測定が可能です。

特徴の異なる3種類の装置により、効果的な発生ガス分析を支援します。

NexisおよびIRXcross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/>

01-00725-JP 初版発行：2024年 7月

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。