

Application News

Brevis GC-2050とオートガスインジェクタ GI-30を用いたTCDおよびBIDによるガス分析

菅野 奈都子

ユーザーベネフィット

- ◆ リニューアルしたTCDは、安定化までの時間が短く、また高濃度のサンプル濃度範囲に対応できます。
- ◆ 島津独自の検出器であるBIDでは、H₂を含む主要化合物を一斉に分析でき、また低濃度の成分も検出可能です。
- ◆ TCDとBIDの組み合わせにより、広範囲のサンプル濃度に対応できます。
- ◆ 新たに登場したオートガスインジェクタ GI-30を使用することにより、ガスサンプルを自動で再現性よく分析できます。

■はじめに

GCによるガス分析は、資源・エネルギー分野や環境分野など、幅広いフィールドで行われています。分析対象となる代表的な成分としては、H₂やCO、CO₂といった無機ガス、およびCH₄をはじめとした低級炭化水素ガスが挙げられますが、これらの成分をGCで分析する場合、検出器としてTCDまたはBIDを選択することができます。

TCDとBIDは、いずれもキャリアガス以外の全ての化合物種を検出可能です（BIDではNeを除く）。TCDは、高濃度成分も安定して分析可能であり、また安定化までの時間が短い点を特長とする検出器です。一方BIDは島津独自の検出器であり、TCDでは検出が難しい低濃度成分も検出できるほか、H₂を含む様々な化合物を一斉に分析可能です。

本稿では、TCDとBIDを搭載したBrevis GC-2050を使用してガス分析を行いました。また、分析にはオートガスインジェクタ GI-30を使用しました。GI-30を使用すると、ガスサンプルのGCへの導入を自動化し、再現性よく連続分析することが可能です。またGI-30は、オートインジェクタAOC-30シリーズ等と併用可能であるため、ガスサンプルと液体サンプルを1台のGCで効率的に分析することができます。本稿では、GI-30使用時の分析フローや再現性についても検証しました。

■装置構成・分析条件

TCDおよびBIDを搭載したガスクロマトグラフ Brevis GC-2050を使用して、ガスボンベ中のガスサンプルの分析を行いました。また、GCへのガス試料の導入には、オートガスインジェクタ GI-30 (P/N: S221-89755-41) を使用しました。装置構成、およびGI-30の流路の概略図を図1に示します。

また、使用した分析条件を表1に示します。

表1 分析条件

共通条件

Model	: Brevis GC-2050 + GI-30
Inj. Mode	: Split 4
Inj. Temp.	: 150 °C
Flow Mode	: Column Flow (7.0 mL/min)
Purge Gas	: 3.0 mL/min
Column	: MICROPACKED-ST (2.0 m × 1.0 mm I.D.) (流量計算のため、250 m × 0.50 mm I.D., df = 15 μmと入力)
Oven Temp.	: 35 °C (2.5 min) – 20 °C/min – 250 °C (26.75min)

TCDの条件

Det. Temp.	: 260 °C
Control Mode	: 標準
Makeup Gas	: 2.0 mL/min
Reference Gas	: 50.0 mL/min
Carrier Gas	: H ₂ 以外分析時: He / H ₂ 分析時: N ₂

BIDの条件

Det. Temp.	: 260 °C
Discharge Gas	: 50 mL/min
Carrier Gas	: He

GI-30の条件

Loop Volume	: 1 mL
Purge Gas	: 20 kPa (ガス種はキャリアガスと同一)

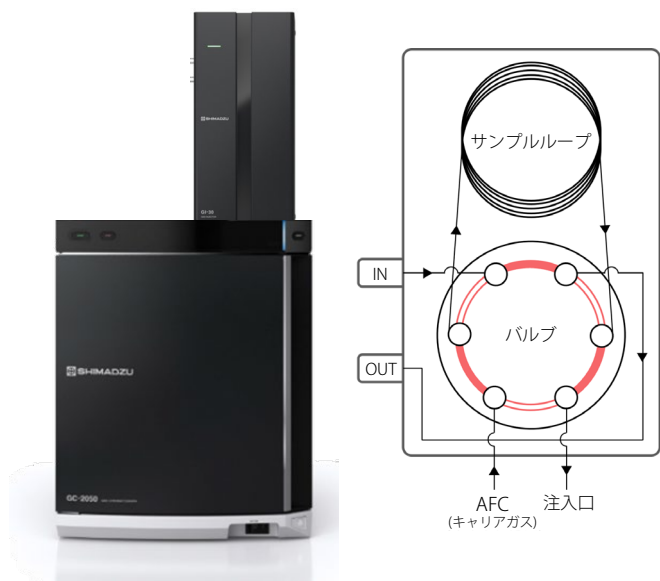


図1 (左) Brevis™ GC-2050 + GI-30の外観 (右) GI-30の概略図

■ TCDを使用した分析

1. 概要

TCD（熱伝導度検出器、図2）は、キャリアガスと溶出成分の熱伝導度の差によるフィラメントの温度変化を読み取る検出器です。TCDは、最も一般的な汎用検出器であるFIDが感度を持たない、 H_2 や CO 、 CO_2 などの無機ガスにも感度を持つことから、ガス分析をはじめとして幅広く使用されています。

TCDは、%オーダーの高濃度サンプルにも対応可能である点を特長とします（図3）。また、BIDではHeとNeを検出できないのに対し、TCDではキャリアガス以外の全ての成分を検出可能です。

加えて、2025年にラインナップに追加した新型TCDは、フィラメントが1本の方式（スイッチングTCD）へとりリニューアルしたことにより、従来のTCDより安定性が向上しました。また、検出器起動から分析が可能になるまでの時間が短縮され、GC起動後、長時間待つことなく分析を開始することができます。

2. 分析結果

Brevis GC-2050に搭載されたTCDを使用し、ガスサンプルを分析しました。本分析では、 H_2 以外の成分の分析時にはHeバランスのガスサンプルを使用し、 H_2 の分析時には N_2 バランスのガスサンプルを使用しました。取得したそれぞれのクロマトグラムを図4に示します。

また、リニューアル後のTCDでは、フィラメント点灯後、速やかにベースラインが安定するため、起動後に長時間待つことなく分析を開始することができました。

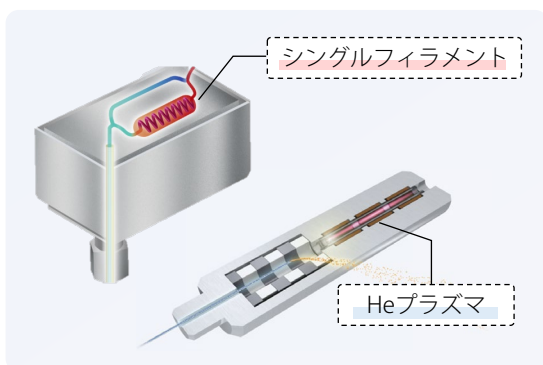


図2 (左) 新型TCDの概略図 (右) BIDの概略図

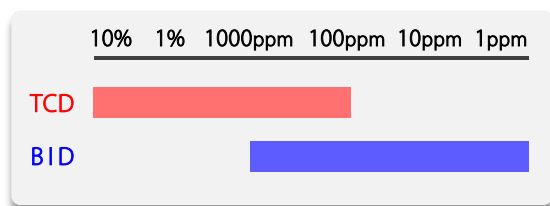


図3 TCDおよびBIDに適する濃度範囲の目安
(化合物、分析条件、GC本体機種により異なる)

■ BIDを使用した分析

1. 概要

BID（バリア放電イオン化検出器、図2）は、Heプラズマから放出されたエネルギーで溶出成分をイオン化し、これをコレクタで捕集することで検出する、島津独自の検出器です。他の汎用検出器より感度が高いことに加えて、独自のバリア放電技術により、他の汎用検出器と変わらない安定性も有しています。He、Ne以外のあらゆる化合物を検出可能であるため、TCDと同様に、無機ガス分析をはじめとする様々な分野で利用されています。

BIDの特長は、TCDでは検出が難しい低濃度の成分も検出可能である点です（図3）。また、TCDで H_2 の分析をする際には、キャリアガスをHe以外のガス種（ N_2 やAr）に変更する必要があるのに対し、BIDでは、Heキャリアガスを使用して H_2 と他の成分を一斉分析することが可能です。

2. 分析結果

Brevis GC-2050に搭載されたBIDを使用し、ガスサンプルを分析しました。本分析では、Heバランスのガスサンプルを使用しました。取得したそれぞれのクロマトグラムを図5に示します。

図5に示すように、10ppmという低濃度の成分であっても、感度に余裕を持って検出することができました。またBIDでは、キャリアガスをHeから切り替えることなく、 H_2 とその他の成分を一斉に分析することができ、分析にかかる時間が削減されました。

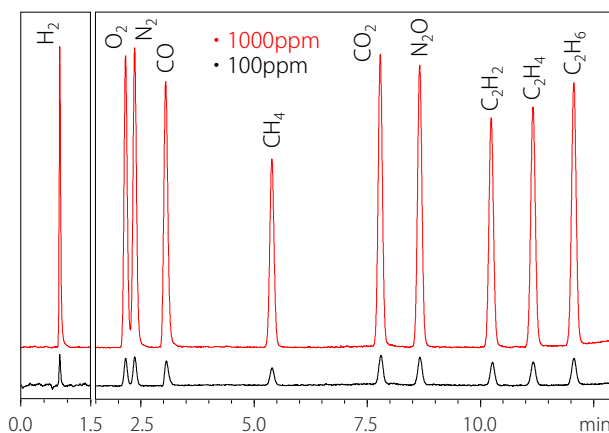


図4 TCDによる分析時のクロマトグラム
(左: N_2 キャリアガス、右: Heキャリアガス)

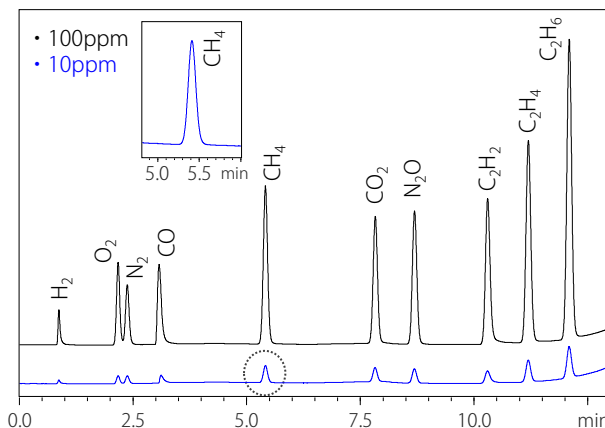


図5 BIDによる分析時のクロマトグラム
(左上図: 10ppm CH_4 のクロマトグラム 拡大図)

■ GI-30によるサンプル導入

1. 概要

オートガスインジェクタ GI-30 (図1) は、自動的に一定量のガスサンプルをGCに導入する前処理装置です。ガスボンベまたはサンプルバッグを接続して使用します。

GI-30とガスポンペを接続すると、ガス分析の自動化が可能になります。GI-30使用時のガスサンプルの連続分析フローを図6に示します。分析のたびにガスサンプルの導入操作が必要となる手動導入の場合とは異なり、GI-30による自動連続分析では、分析開始以後、操作が必要とされないため、分析者の負担を減らすことができます。連続分析は、液体注入の場合と同様に、ワークステーション LabSolutions™でバッチファイルを作成して実行可能です。

またGI-30では、サンプルループに一定量のガスサンプルを量りとってGCに導入するため、手動導入では実現の難しい、高い再現性を得ることができます。

加えて、GI-30はバルブパージ機構 (オプション) を搭載しており、内部のバルブにガスをパージすることで、バルブへの大気の流れ込みを低減することができます。N₂やO₂といった大気中の成分を分析対象とする場合や、微量成分を分析したい場合に有効です。

また、バルブとサンプルループは100°Cに保たれており、化合物の吸着や、高濃度成分のキャリーオーバーを防ぐことができます。

2. GI-30使用時の再現性

LabSolutions上でバッチファイルを作成し、GI-30を使用して、TCDおよびBIDによる連続分析を行いました。TCDでの分析時には1000ppm、BIDでの分析時には10ppmのガスサンプルを使用し、5回連続分析時の面積値再現性を確認しました。

ガスサンプル中のCH₄を連続分析した際のクロマトグラムを図7に、各成分における面積値再現性 (%RSD) を表2に示します。面積値の%RSDは、TCDでは0.258–0.552、BIDでは0.0961–0.392と、TCDとBIDのどちらを使用した場合でも、手動導入では難しい、液体注入並みの高い再現性を確認できました。

■ まとめ

Brevis GC-2050に搭載可能な検出器であるTCDとBIDは、いずれもガス分析に有効な検出器です。TCDは高濃度サンプルに対応可能であり、起動からの安定化時間の短さを特長とします。BIDはTCDでは検出が困難な微量成分を検出できるうえ、H₂を含めた一斉分析が可能です。

また、新たにラインナップに加えたGI-30は、自動連続ガス分析によって分析者の負担を減らすだけでなく、手動導入では難しい、再現性の高い分析を可能にします。

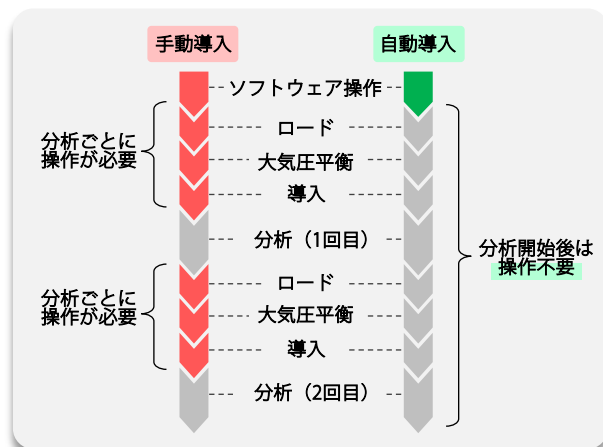


図6 手動導入と自動導入による連続分析フローの比較 (色付き箇所は、操作を必要とすることを示す。)

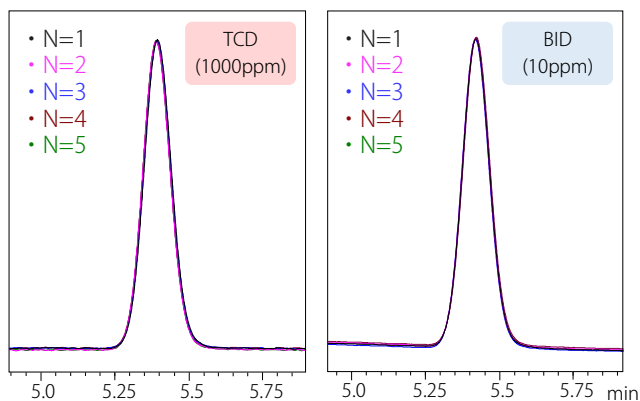


図7 CH₄のクロマトグラム重ね書き (キャリアガス: He)

表2 各成分におけるN=5での面積値再現性 (キャリアガス: He)

	面積値再現性 (%RSD)	
	TCD (1000ppm)	BID (10ppm)
CO	0.445	0.268
CH ₄	0.258	0.220
CO ₂	0.497	0.178
N ₂ O	0.410	0.142
C ₂ H ₂	0.330	0.392
C ₂ H ₄	0.552	0.171
C ₂ H ₆	0.443	0.0961

Brevis および LabSolutions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/>

01-00858-JP 初版発行: 2025年1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」、「®」を明記していません。

▶ 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。



▶ Brevis™ GC-2050
ガスクロマトグラフ

関連分野

▶ 新エネルギー

▶ 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