SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

ガスクロマトグラフ　Brevis ™ GC-2050

カラム切替バルブGCシステムによる無機ガスおよび低級炭化水素の一斉分析

坂中 勇太、川本 雄太、相川 浩之

ユーザーベネフィット

- ◆ TCDを使用することで、無機ガスおよび低級炭化水素を高濃度範囲において一斉分析できます。
- ◆ Brevis GC-2050 にバルブ収納ボックス VB-30-Sを組み込むことで、省スペースで効率的な分析が実現できます。
- ◆ アルゴンガスをキャリアガスとして使用するため、ヘリウムガスを消費しない利点に加えて、一度の分析で水素を含むその他の無機ガスおよび低級炭化水素を分析できます。

■はじめに

無機ガスおよび低級炭化水素を対象とした分析は、エネルギー分野をはじめ様々な業界で実施されています。近年、メタネーション技術の進展やクリーンエネルギー源としての水素への注目等もあり、これらのガスを分析する重要性は高まっています。一般的にこれらのガスの分析にはTCD検出器を使用しますが、使用するカラムによっては分析できない成分があったり、昇温が必要となったりと運用面に課題があります。本アプリケーションでは、GCに自動サンプリング用のバルブおよびカラム切替用のバルブを組み込むことによって、安定的に無機ガス /低級炭化水素を分析する手法をご紹介します。

H_2、O_2、N_2、CO、CO_2、CH_4、C_2H_6を種々の濃度で分析し、本装置の性能を評価しました。各成分についてR^2>0.999以上の高い直線性を持っており、検出下限は0.01~0.05%でした。自動サンプリングシステムであるため、高い面積再現性も有しています。分析目的に合わせた本アプリケーションの拡張性についても説明します。

図 1　Brevis GC-2050™ と VB-30-S を組み合わせた本装置の外観

■装置構成および分析条件

本装置は、TCDを搭載したガスクロマトグラフBrevis GC-2050に2つのバルブを組み込んだバルブ収納ボックスVB-30-Sから構成されます(図1)。表1に分析の条件を示します。カラムを切り替えるタイミング等の分析条件は分析対象や測定濃度範囲によって調節する必要があります。

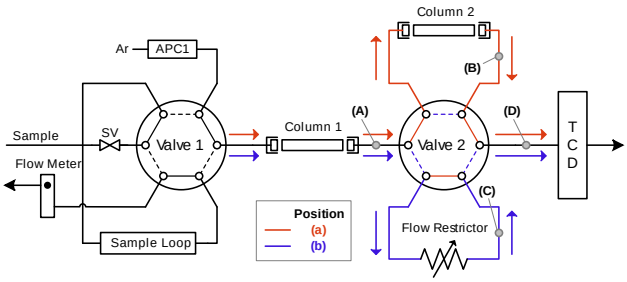

図 2　本装置の構成と流路(a),(b)における流れ方向

表 1　分析条件

System	: GC-2050 + STCD-U + VB-30-S
Carrier Gas	: Ar
Sample Loop	: 0.5 mL (2.0 mL)
Column 1	: Porapak N 80/100 (1.5 m, I.D. 2 mm)
Column 2	: Molecular Sieve 13X 60/80 (3 m, I.D. 2 mm)
Column Temperature	: 60 °C
TCD Temperature	: 80 °C
TCD Signal Polarity	: −
TCD Control Mode	: Standard
TCD Reference Gas	: 50 mL/min
TCD Makeup Gas	: 2 mL/min
Flow Path Program	: (a) 0.0 ~ 3.5 min (b) 3.5 ~ 9.5 min (a) 9.5 ~ 30 min
APC1	: 180 kPa

■分析概要

本装置に組み込んだカラムおよびバルブの流路図を図2に示します。使用しているバルブは6つの接続口のある2ポジションバルブとなっており、On/Offを切り替えることで図2中のPosition (a),(b)のように接続されるカラムを切り替えることができます。

バルブ1を使用して注入された一定体積のサンプルガスは、まずColumn 1を通過します。Column 1で使用するPorapak Nは特に炭化水素を強く保持する性質があり、それ以外の無機ガス成分は図3(A)で示すように分離されずにカラムから溶出します。この無機ガスを分離するため、Position (a)の位置でこれらのガスの分離に有効なColumn 2 (Molecular Sieve 13X)へとCH_4までのガスを導入・分離します(図3(B))。一方で、このカラムを通常使用する温度ではCO_2が吸着し、溶出しなくなるため、Column 1からCO_2が溶出する直前にPositionを(a)から(b)へと切り替えます。Position (b)にはカラムではなく、流量調整用の抵抗が入っており、図3(C)のようにCO_2およびC_2H_6はColumn 1で分離された状態のままTCDによって検出されます。それに対して、Column 2へと導入した成分はPosition (b)の間はカラム内に封入されています。C_2H_6のピークが検出された後、再度Position (a)に切り替えることで、そのほかの成分をTCD検出器へと導入します(図3(D))。

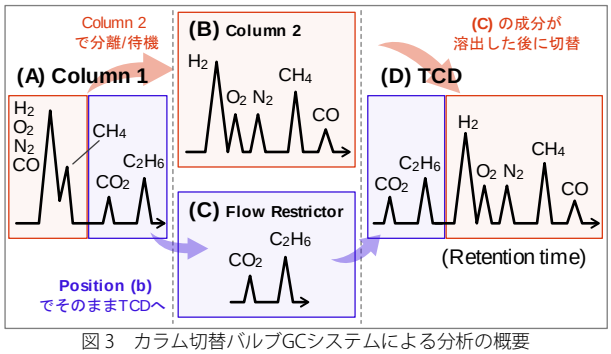

図 3　カラム切替バルブGCシステムによる分析の概要
(A)-(D)は図2中の各位置における、横軸を保持時間とした
クロマトグラムのイメージ図

■ガスサンプルによる分析結果

各成分が約0.5%の濃度で混合したガスを分析した結果を図4に示します。各成分の溶出順序は図3で説明した通りで、カラム切替バルブによって効率的に分離できています。TCD検出器はキャリアガス(Ar)との熱伝導度の差によって感度が異なります。H_2が最も高感度であり、濃度0.5%のときのピーク高さ(S)とベースラインのノイズ(N)とのS/N比は242.6でした。検出下限としてS/N = 2における濃度値を計算すると41.2ppmとなり十分低濃度から分析できることが確認できました。また、感度が低い成分としてCOについても検出下限濃度を計算したところ、357ppmでした。

バルブ切り替え時に起こっているベースラインの変動は、封入されていた流路へガスが流れ始めることに起因したものです。元のベースラインに戻るのに30秒程度要していますが、この変動はピーク検出位置とは重なっておらず、分析には影響を及ぼしません。

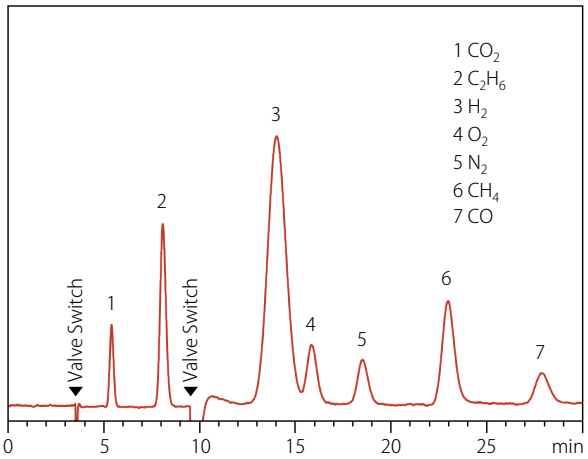

図 4　各成分0.5%でのクロマトグラム

■各分析成分の直線性および再現性

種々の標準ガスを使用し、各成分の直線性を評価しました(O_2を除く)。H_2については0.01~100%、N_2、CO_2、CH_4については0.1~100%、CO、C_2H_6については0.1~10%の範囲を確認しました。図5に例としてH_2, N_2, CO_2, CH_4の結果を示します。いずれの成分についてもR^2値は0.999以上であり、

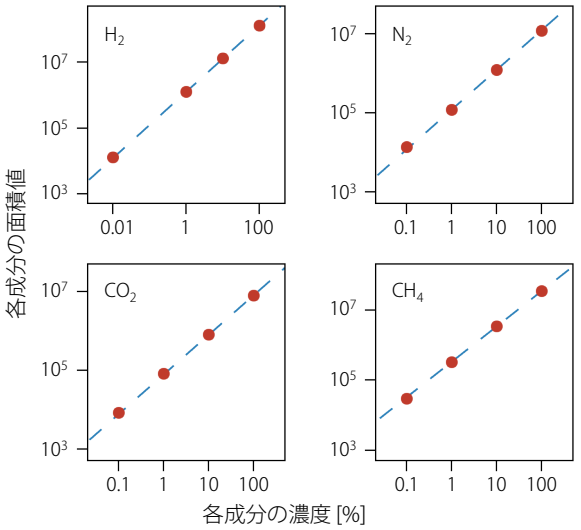

図 5　H_2, N_2, CO_2, CH_4における直線性

表 2　各ガス成分の分析再現性 (N = 5)

ガス成分	面積平均	%RSD
H_2	1283952.0	0.209
O_2	151633.6	0.555
N_2	119932.4	0.700
CO	108231.0	0.793
CO_2	83988.6	0.700
CH_4	330533.4	0.737
C_2H_6	275983.0	0.321

良好な直線性を示しました。0.5%ガスによる検出下限の計算値からも分かるように、本装置構成によってH_2は0.01%、それ以外は0.1%程度の低濃度から100%までの幅広い濃度範囲を定量できます。ただし、高濃度ガス成分が含まれる場合、そのピークが大きくなることで隣接する微量ガス成分のピークと重なり、その成分の定量が困難な場合があるため、注意が必要です。

本装置の分析再現性を確認するため、各成分が濃度1%の混合ガスを使用して、5回の繰り返し再現性(0.5 mL注入)を確認しました(表2)。本システムはガスサンプリングおよびカラム切替に自動バルブを使用しているため、手動のガス分析で得ることは難しい高い再現性が得られました。

■本装置の拡張性

本装置は流路構成や使用するカラムなどを変更することで、分析時間の短縮や低濃度領域の測定など、分析対象に合わせた拡張が可能です。ここでは低濃度での分析を実施すべく、ガス注入量を0.5 mLから2 mLに変更した際の感度変化を確認しました。表3に示す通り、注入量を4倍にすることで各成分の検出下限値はおよそ1/4倍となりました。一方で、100%のH_2ガスを分析すると、導入量が過剰となり、ピーク形状が歪んでしまうことで面積値の直線性が悪化することが分かりました。したがって、高濃度まで分析したい場合には直線性のよい0.5 mLの注入量を、低濃度ガスを分析する場合には注入量を増やし、2 mL程度の注入するなど使い分けが重要です。

表 3　ガス注入量の変更による検出下限値[ppm]の変化 (S/N = 2)

ガス成分	ガス注入量 [mL]	
	0.5	2
H_2	41.2	10.5
O_2	185	48.0
N_2	243	63.7
CO	357	90.7
CO_2	139	43.6
CH_4	108	27.5
C_2H_6	60.5	17.6

■まとめ

コンパクトなガスクロマトグラフBrevis GC-2050にVB-30-Sを組み合わせ、二種類の分離性能の異なるカラムを効果的に活用することで、%オーダーの無機ガスおよびC_2までの低級炭化水素を分析しました。各成分について分離および直線性、再現性を確認したところ、いずれも良好な結果が得られました。分析対象に合わせて拡張や構成変更が可能であり、本稿で確認したガス注入量の変更以外にも、水分を含むガスや様々な純ガス中の不純物などの分析も可能です。詳細についてはご相談ください。

<関連アプリケーション>

1. メタネーションガス評価システムのご紹介　Application News 01-00729
2. 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　Application News 01-00858A

Brevis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/　01-01032　初版発行：2025年 9月

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, 2025

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

化学

品質管理-化学

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