

ヘリウム不足問題についての最新技術情報



(株)アイスティサイエンス
浅井 智紀

Beyond your Imagination

AiSTI SCIENCE

ヘリウムガスの供給問題

日本国内へのヘリウムガスの供給の不安定化、価格高騰



研究機関などへのヘリウムガスの供給不足



不安定なガス供給状況に対する対策が求められる

ガスの供給不足問題への対策

1、ヘリウムガス使用方法についての対策



- ・キャリアガス使用量をセーブ
- ・低純度のガスをフィルターを用いて精製

2、ヘリウムの代替ガスを使用



- ・水素ガスや窒素ガスなどの代替キャリアガスを使用

ガスの特性の違いを考慮する必要がある

内容

1. 水素ガス使用の注意点
2. 水素ガスを使用した大量注入法の検討

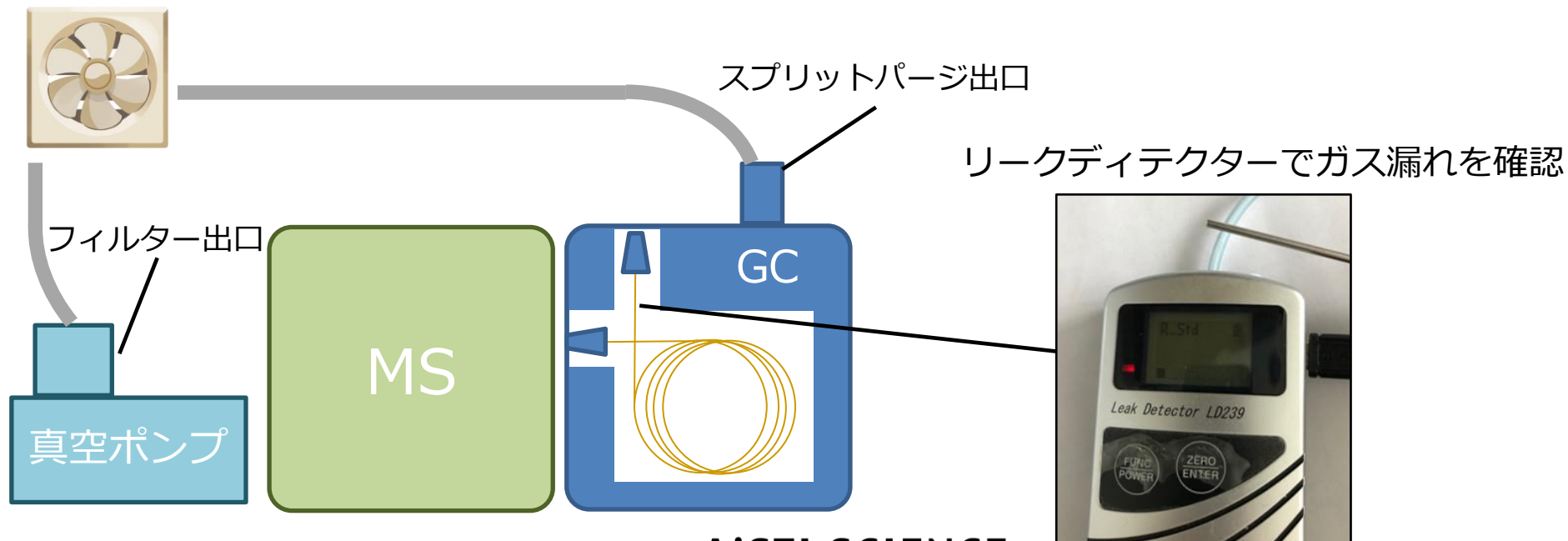
1. 水素ガス使用の注意点

水素ガス使用の注意点

水素ガスの物性

- ・ ガス密度 0.0898 g / L (0℃ ,1atm)
- ・ 比重 0.0695 (空気 = 1)
- ・ 可燃性, 引火性ガス
- ・ 拡散率が高い気体
- ・ 無色, 無味, 無臭の気体

水素ガスを室外やドラフトに逃がすなどの安全対策



水素ガスへ置換する際の注意点



・フィルター出口、キャリアガス入口でパージを行うとスムーズに置換できる

※パージする際、水素ガスが室内に充満しないよう必ず換気を行ってください。

ガスの特性の違い

ファン・デームテルのグラフ

ガス(He, H₂, N₂)の違いによる線速度(cm/min)と理論段高さ(H)の関係

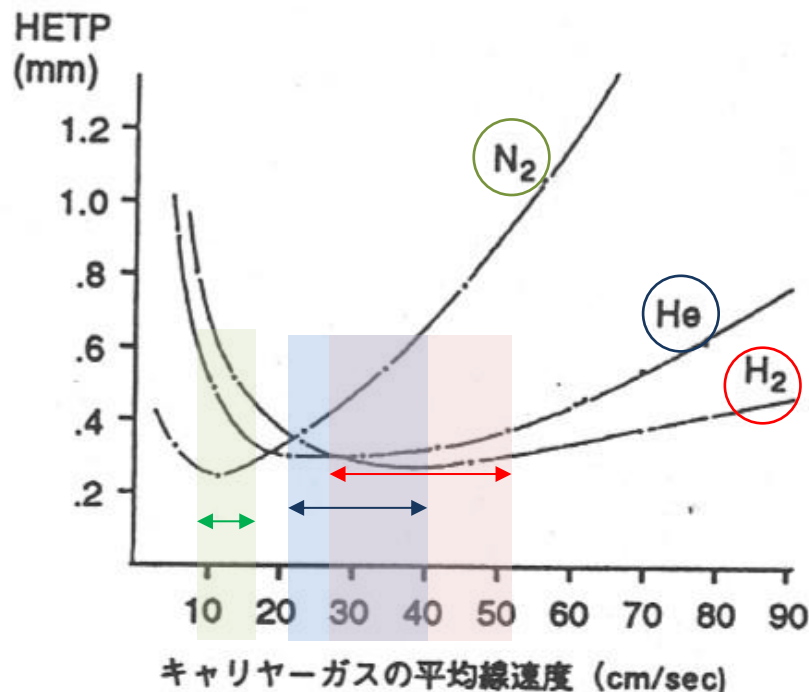


図2.1 カラムの分離効率へのキャリアガス線速度の影響
(キャリアガス種の違い)

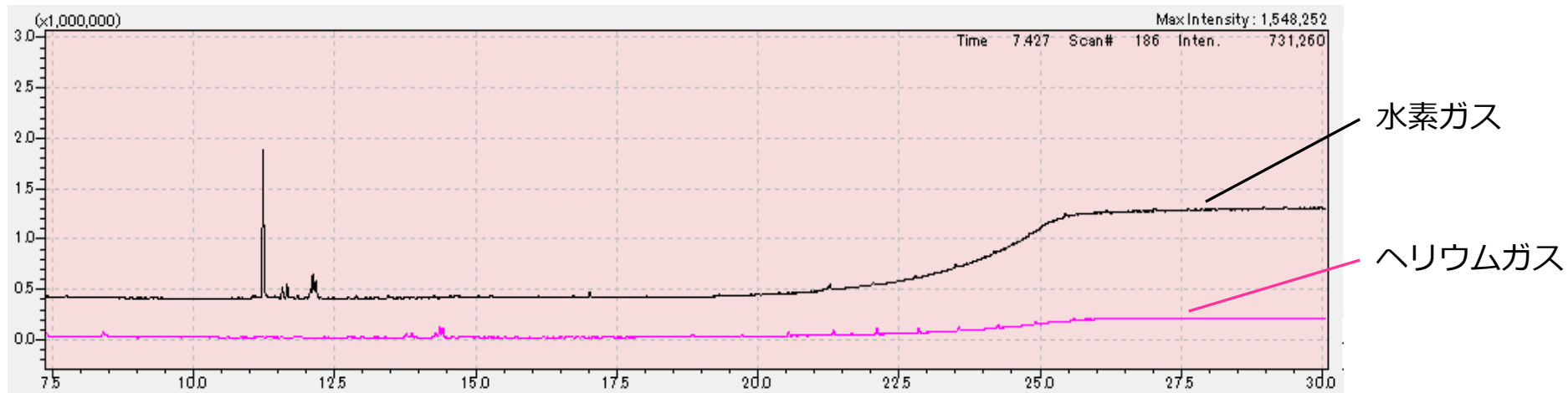
(Heptadecane, 175 °C, WCOT column (OV-101, 0.4 μm), 0.25mm / 25m, $k=4.95$)

参考資料: キャピラリーガスクロマトグラフィー ((社)日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会)

水素ガスはヘリウムガスと比較して最小の理論段高さとなる線速度は大きくなる

ベースラインの確認

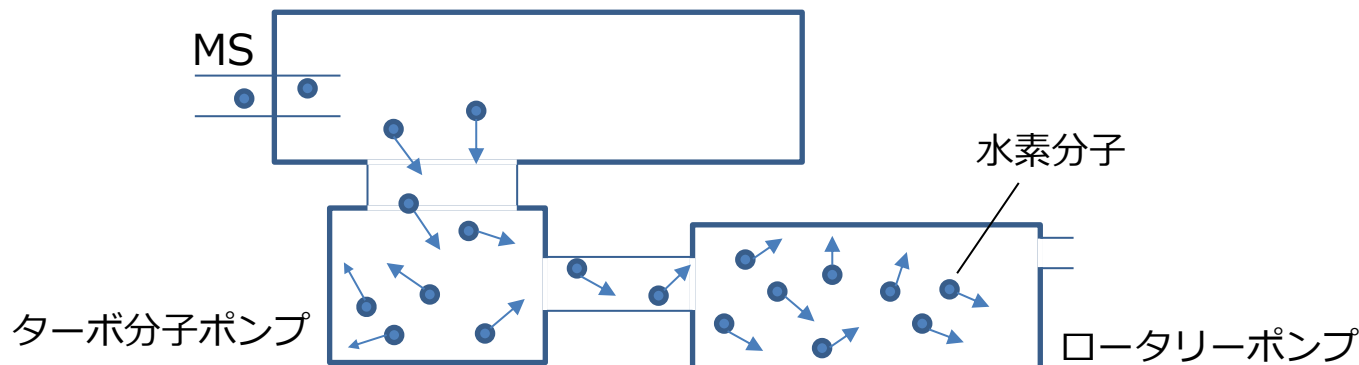
水素キャリアガスとヘリウムキャリアガスでのベースラインの比較



- ・ 水素をキャリアガスにした場合、ヘリウムと比較してベースラインの上昇が見られる
- ・ 水素ガスへ置換直後はさらにベースラインが高く、装置全体の置換には3日以上かかる場合がある

MS真空度

水素ガスはヘリウムガスよりも拡散率が高い気体



排気効率が落ちるためにMS真空度が低下する傾向

測定感度の低下

- ・ 平均自由行程が十分に確保されない
- ・ イオン化エネルギーが低くノイズが大きくなる

測定感度の低下を大量注入法によりカバー！！

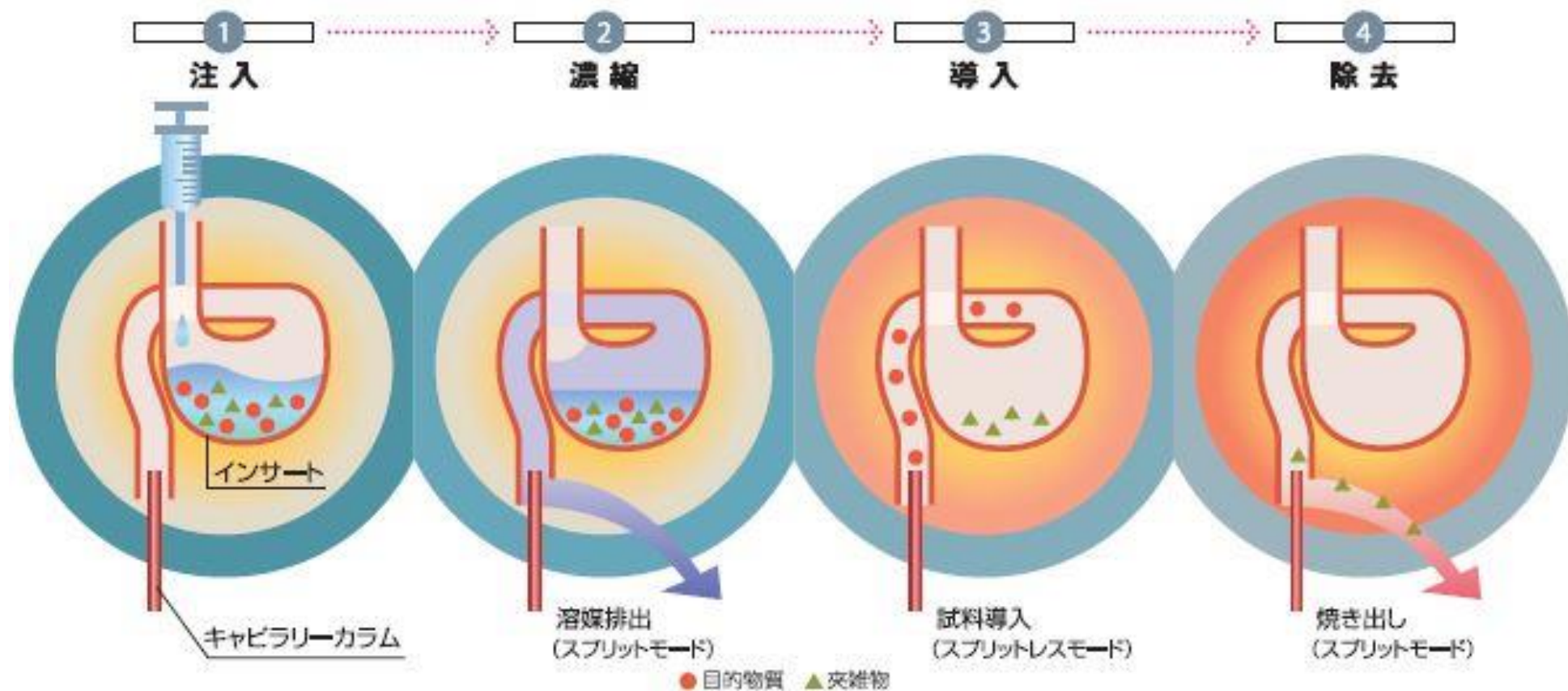
2. 水素ガスを使用した大量注入法の検討

大量注入法について

大量注入口装置 LVI-S250

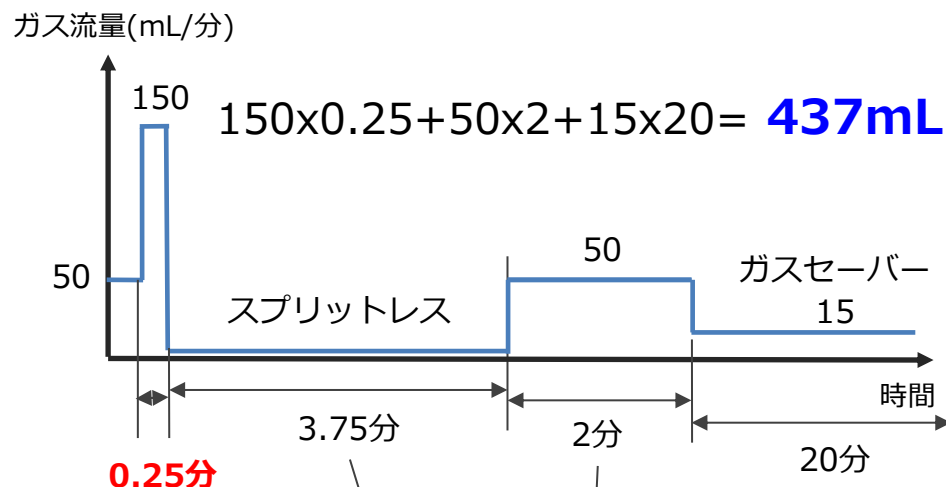


- ・ 最大200 μL まで注入可能
- ・ 胃袋型インサートを使用し、インサート内で濃縮操作が可能

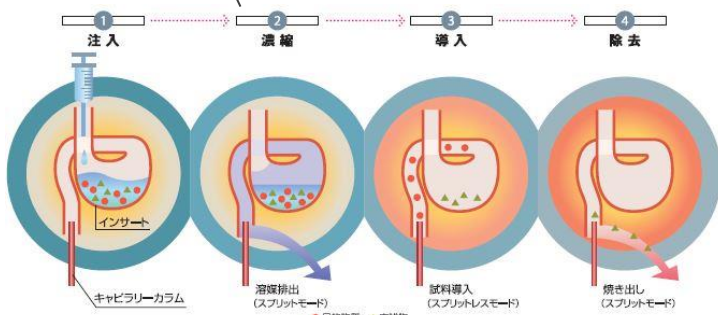
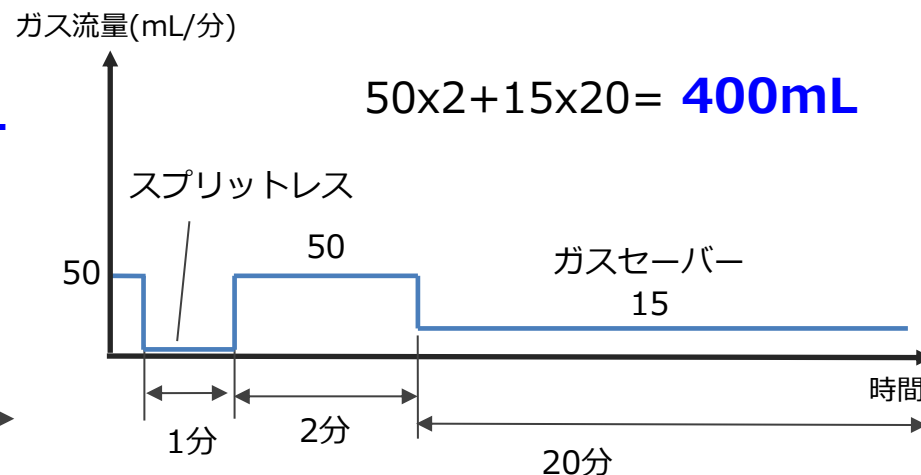


大量注入におけるガス量について

大量注入のガス量



スプリットレス注入のガス量



- 大量注入の場合、150mL/minでガスを流すのは注入開始から**約15秒間**のみ
- スプリットレス注入の場合と使用ガス量はほとんど変わらない

ヘリウムと水素の注入口圧力の違い

水素キャリアガスではヘリウムと比較して注入口圧力が低くなる

- ・注入口圧力が下がるためガスの流量・圧力の制御が難しくなる

Carrier Gas	Helium	Hydrogen
Column Length	30.00 m	30.00 m
Inner Diameter	0.25 mm	0.25 mm
Film Thickness	0.25 μ m	0.25 μ m
Temperature	60.00 $^{\circ}$ C	60.00 $^{\circ}$ C
Control Parameters	カラム流量: 1.2mL/min	
Column Flow	1.20 mL/min	1.20 mL/min
Average Velocity	39.95 cm/sec	59.60 cm/sec
Holdup Time	1.25 min	0.84 min
Inlet Pressure	74.37 kPa	16.44 kPa
Outlet Pressure (abs)	74kPa	16kPa

圧力を上げるには

①カラム流量を増やす

例 流量を1.2mLから2.0mLに変更

➡ 圧力は16kPaから50kPaに

しかし、

ガス流量を増やすと感度が低下

②カラムの内径を細くして圧力をかける

例 内径0.25mmから0.18mmに変更

➡ 圧力は16kPaから85kPaに

しかし、

内径0.18mmカラム購入のコストがかかる

参照: Restek社 EZGC Method Translator
<https://www.restek.com/ezgc-mtfc>

カルキュレータによるメソッド変換

EZGC® Method Translator

Carrier Gas ヘリウム **Trans** 水素

Helium Hydrogen

Column

Length	30.00	30.00	m
Inner Diameter	0.25	0.25	mm
Film Thickness	0.25	0.25	μm
Phase Ratio	250	250	

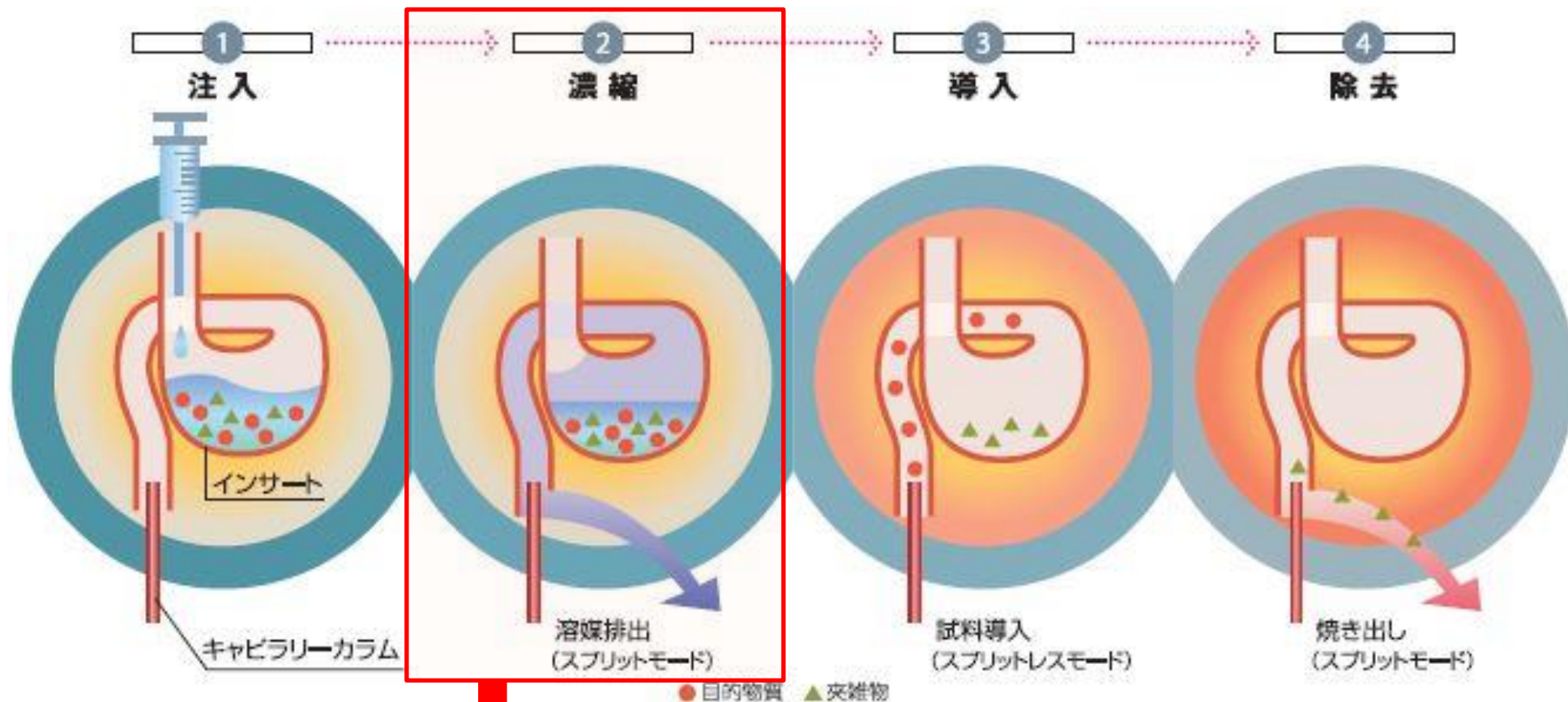
Control Parameters 1.2mL/min 1.5mL/min

Column Flow	→ 1.20	→ 1.50	mL/min
Average Velocity	39.95	66.63	cm/sec
Holdup Time	1.25	0.75	min
Inlet Pressure kPa v	74.37	30.34	kPa
Outlet Pressure (abs)	74 kPa	30 kPa	kPa

Atm Vacuum Atm Vacuum

- ・カルキュレータのメソッド変換機能を使用してヘリウムから水素への変更条件を確認
- ・カラム流量は1.5mL/minとなり、圧力が30kPaになる

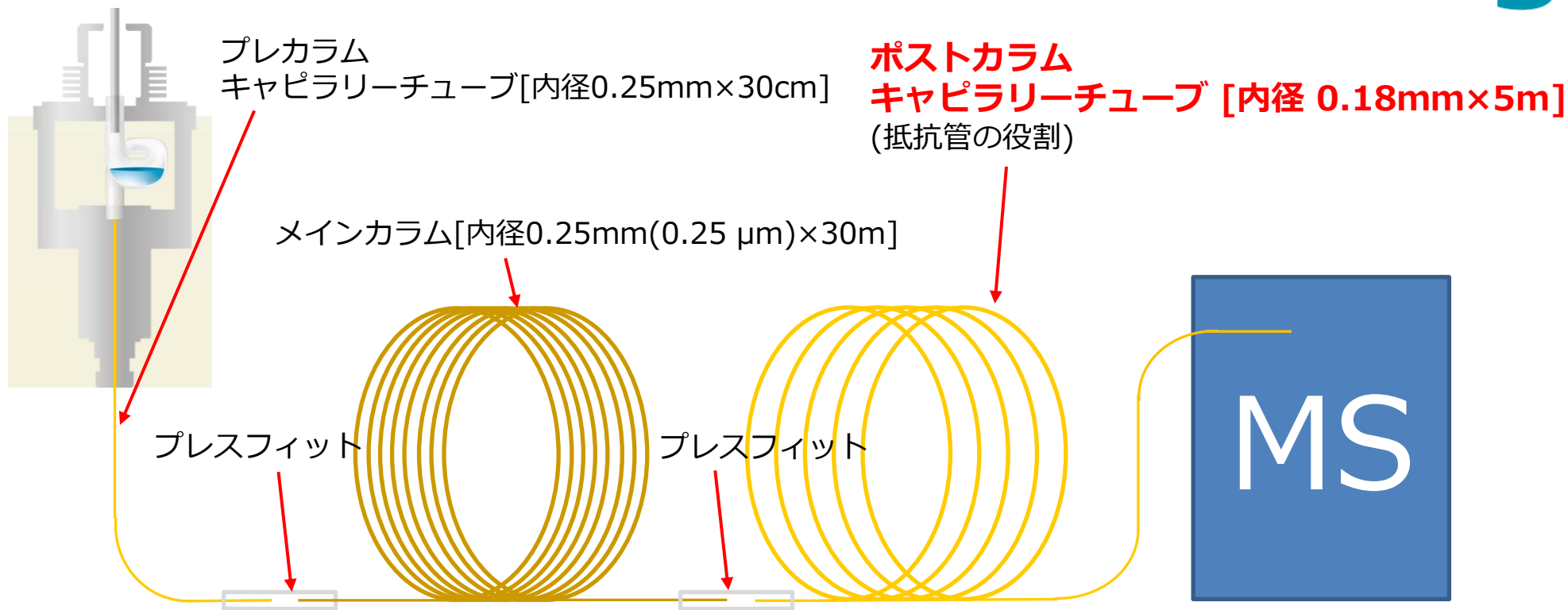
大量注入における注入口圧力の問題



ポイント

- ・ 注入口圧力が低いと溶媒が気化しやすくなる
- ・ 低沸点の成分が排出されないように、注入口圧力をコントロール

ポストカラムによる圧力調整①



- ・ ポストカラム[内径0.18×5m]をメインカラムに付けることにより、注入口圧力を高くすることが可能
- ・ メインカラムは[内径0.25mm(0.25μm)×30m]のカラムをそのままを使用できる
- ・ プレカラムを付けることにより、カラム先端への再濃縮をしっかりと行うことができる
- ・ メインカラム交換などのメンテナンスが容易

(プレスフィットからのリークに注意!!)

ポストカラムによる圧力調整②

メインカラム
[内径0.25mm (0.25 μ m)×30m]



ポストカラム
[内径0.18mm×5m]

内径が異なるカラムを連結

EZGC® Method Translator

Carrier Gas	Original	Translation
	Hydrogen	Hydrogen

Column

30m → 40m

Length	30.00	40.00 m
Inner Diameter	0.25	0.25 mm
Film Thickness	0.25	0.25 μ m
Phase Ratio	250	250

Control Parameters

Column Flow	1.50	1.50 mL/min
Average Velocity	57.70	57.70 cm/sec
Holdup Time		min
Inlet Pressure	30.34	50.71 kPa
Outlet Pressure (abs)	0.00	0.00 kPa

Atm Vacuum Atm Vacuum

カラム長を40mに設定すると圧力が50kPaになることを確認

設定方法-カラム長の変更-

カラム
名前: VF-5ms 5Mx0.18 膜厚: 0.25 μ m
長さ: 40.0 m 内径: 0.25 mm ID 設定(E)...

カラムの設定を選択



分析ライン1のエント

カラム

[登録カラム]テーブルでカラム情報を入力し、[選択]ボタンをクリックしてください。

選択カラム

名称: VF-5ms 5Mx0.18
シリアル番号: 液相の膜厚: 0.25 μ m
長さ: 40 m 内径: 0.25 mm
使用温度上限: 350 $^{\circ}$ C 取付け日: 2019/04/04

登録カラム

	名称	シリアル番号	膜厚 (μ m)	長さ (m)	内径 (mm)	使用温度上限 ($^{\circ}$ C)
3	HP-ULTRA1		0.11	17	0.2	325
4	Rx-5Si1 MS	1310635	0.25	30	0.25	320
5	VF-5ms		0.25	35	0.25	350
6	VF-5ms 20M MBTFA		0.25	20	0.25	350
7	VF-5ms 5Mx0.18		0.25	40	0.25	350

コメント(C):

選択(S) 追加(A) 削除(D)

OK キャンセル ヘルプ

40mに設定

カラム長 30m



カラム長 40m

サンプリング GC MS

気化室: LVI2 気化室温度調節ポート:

カラムオープン温度(O): 60.0 $^{\circ}$ C
気化室温度(M): 25.0 $^{\circ}$ C
注入モード(I): スプリット
サンプリング時間(S): 1.00 分
キャリアガス: H2 一次圧: 500-900
制御モード(N): 線速度
圧力(P): 29.3 kPa
全流量(T): 34.5 mL/分
カラム流量(F): 1.50 mL/分
線速度(L): 66.5 cm/秒
パージ流量(U): 3.0 mL/分
スプリット比(R): 20.0

29.3kPa → 49.5kPa

サンプリング GC MS コメント

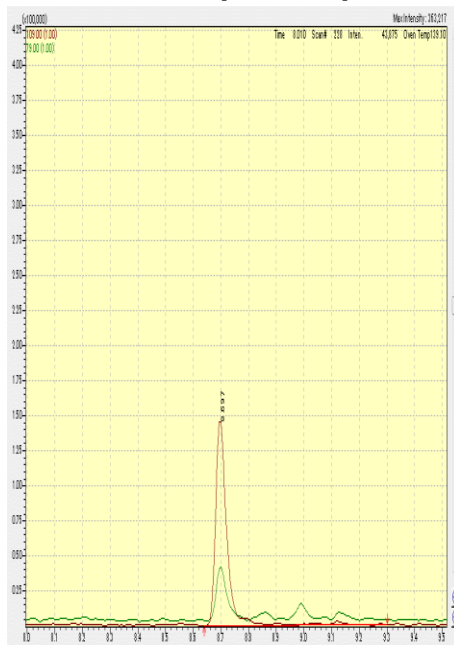
気化室: LVI2 気化室温度調節ポート:

カラムオープン温度(O): 60.0 $^{\circ}$ C
気化室温度(M): 25.0 $^{\circ}$ C
注入モード(I): スプリット
サンプリング時間(S): 1.00 分
キャリアガス: H2 一次圧: 500-900
制御モード(N): 線速度
圧力(P): 49.5 kPa
全流量(T): 49.5 mL/分
カラム流量(F): 1.50 mL/分
線速度(L): 57.6 cm/秒
パージ流量(U): 3.0 mL/分
スプリット比(R): 20.0

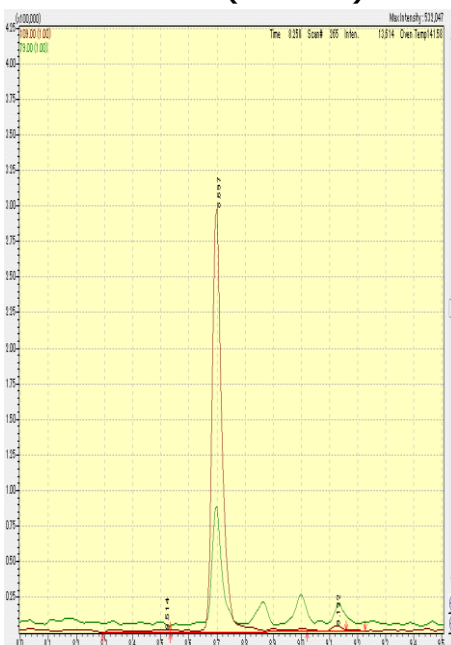
溶媒排出時間の検討

溶媒排出時間によるジクロルボス(低沸点成分)のピーク比較

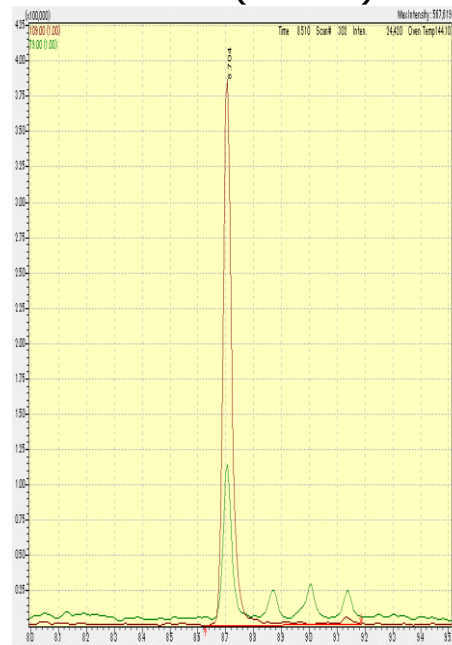
0.14分(8.4秒)



0.10分(6.0秒)



0.08分(4.8秒)



0.06分(3.6秒)



- ・ジクロルボスのピーク強度は0.08分と0.06分では大きな差は見られなかった
- ・低沸点成分がパーズされない0.08分を溶媒排出時間として採用

分析条件

[分析条件]

測定装置	大量注入口装置 LVI-S250 [アイスティサイエンス] GCMS TQ8040 [島津製作所]
LVI昇温条件	70°C(0.08min)-120°C/min-240°C(0min)-50°C/min-290°C(27.5min)
GCカラム	VF-5ms [0.25mm(0.25 μm) × 30m] 不活性キャピラリーカラム [0.18mm × 5m]; ポストカラム
GC昇温条件	60°C(4min)-25°C/min-125°C(0min)-10°C/min-310°C(8min)
制御モード	線速度
注入方法	大量注入 (25 μL)
溶媒排出流量(時間)	150mL/min (0.08min)
IF温度	310°C
イオン源温度	260°C
MS測定条件	MRM
標準試薬	林純薬 PL2005農薬GC/MS MIX No. I , II , III , IV , V , VI , 7
対象成分	352成分

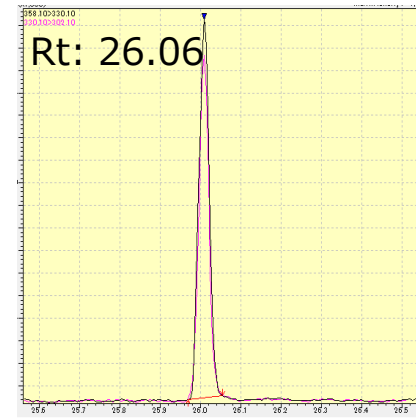
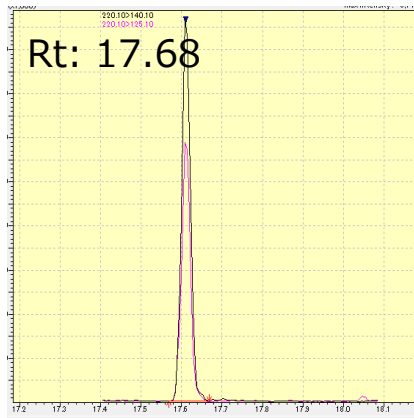
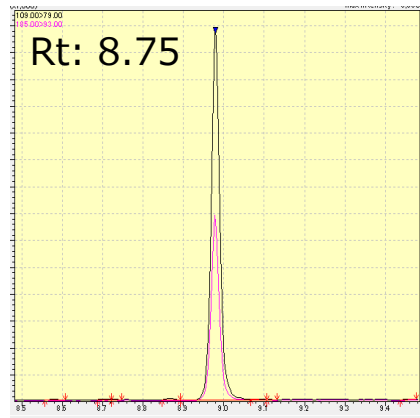
保持時間の修正

ジクロロボス

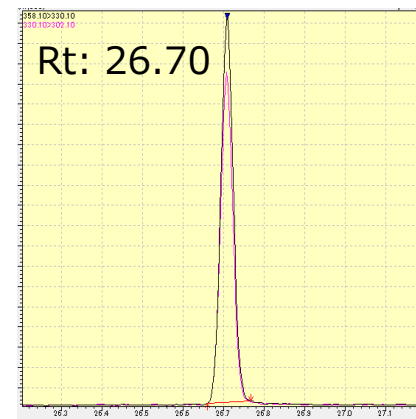
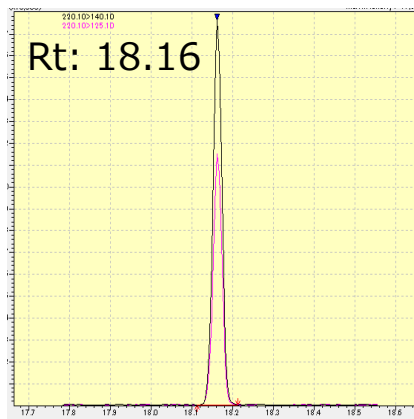
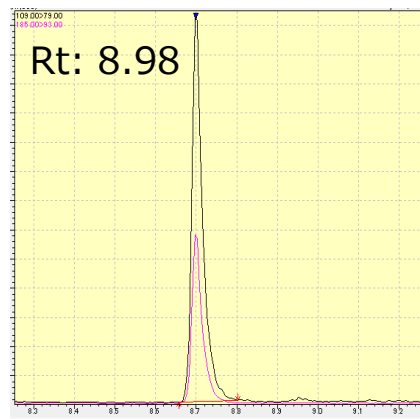
プロパホス

シニドンエチル

水素



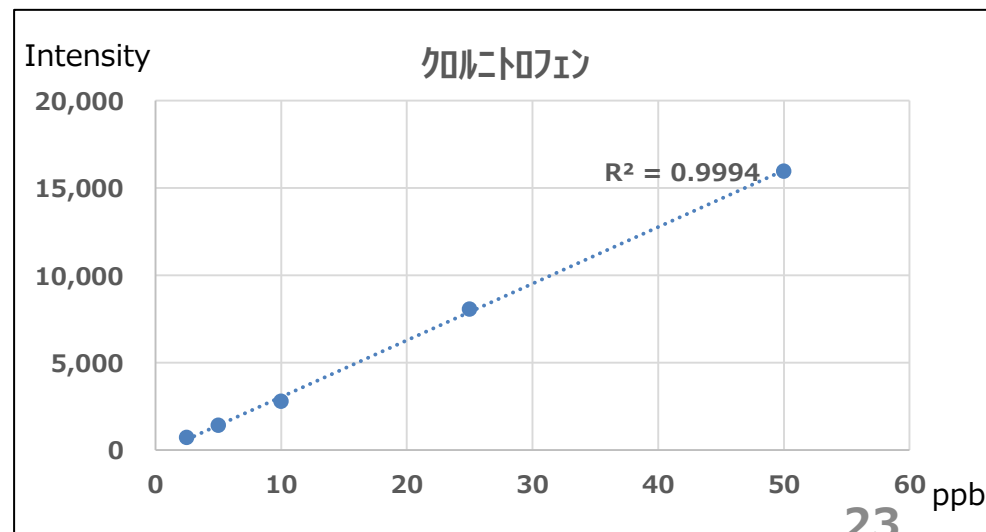
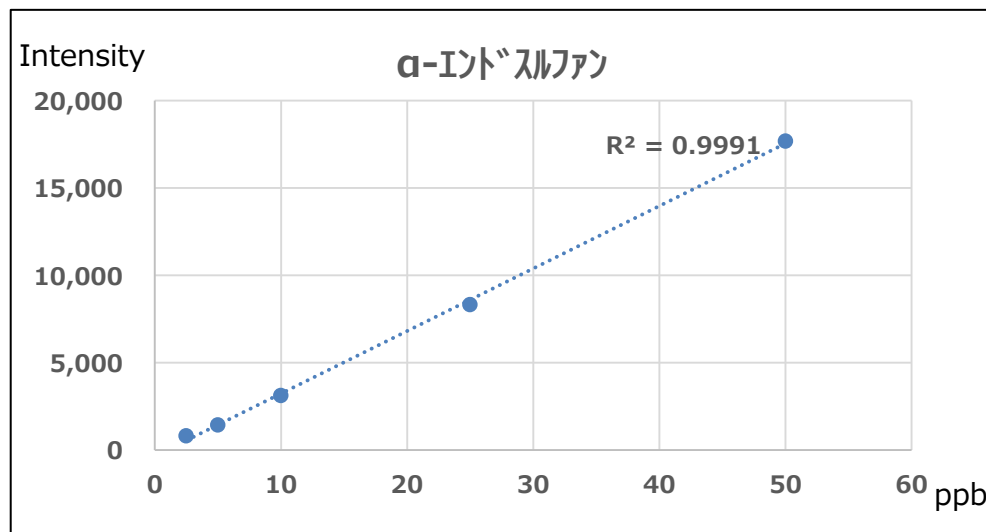
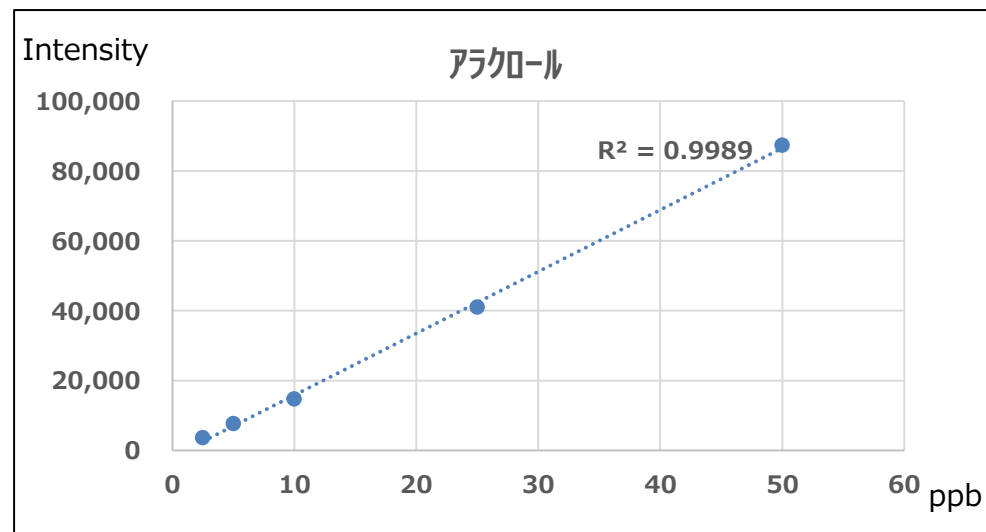
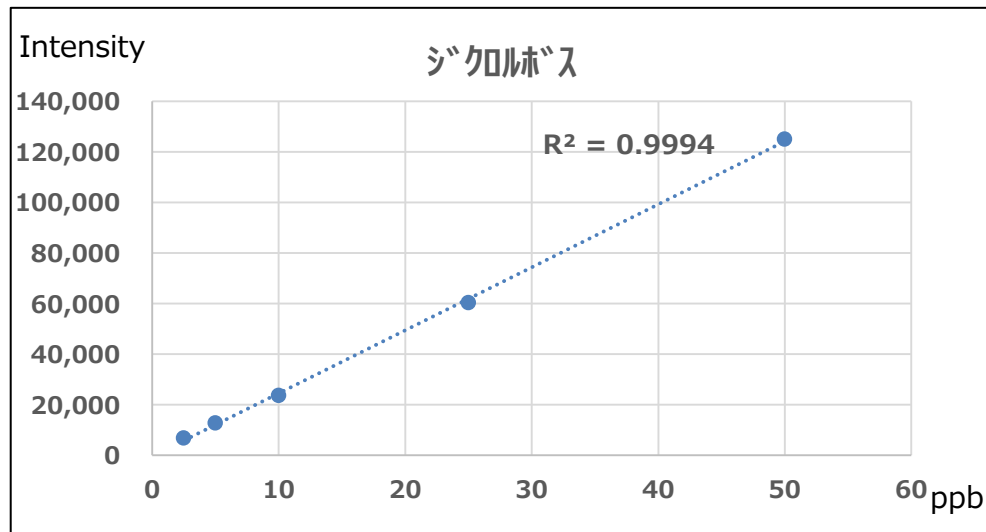
ヘリウム



- ・ 水素とヘリウムの保持時間を比較すると、高沸点の成分では約0.7分のずれがあった
- ・ n-アルカンによる修正機能を使用することで、保持時間の修正が可能であった

検量線の例

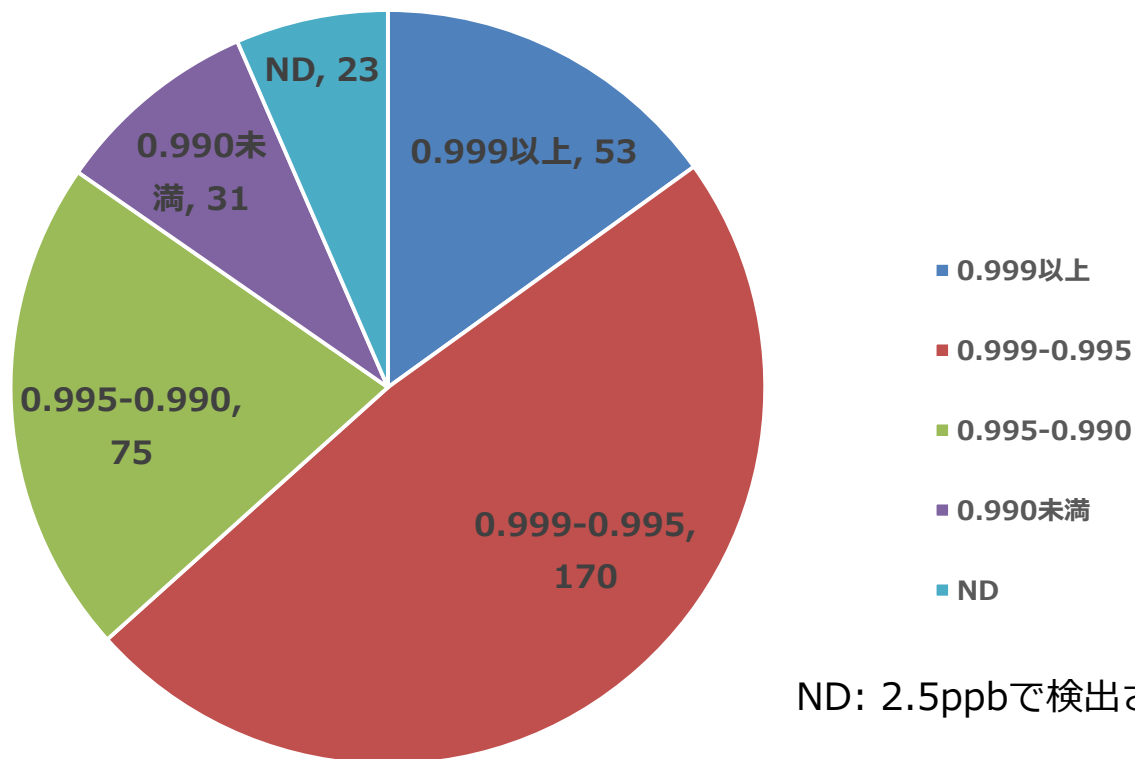
測定濃度: 2.5ppb, 5ppb, 10ppb, 25ppb, 50ppb (25uL注入, n=3)



検量線の決定係数

測定成分数: 352成分

決定係数の分布



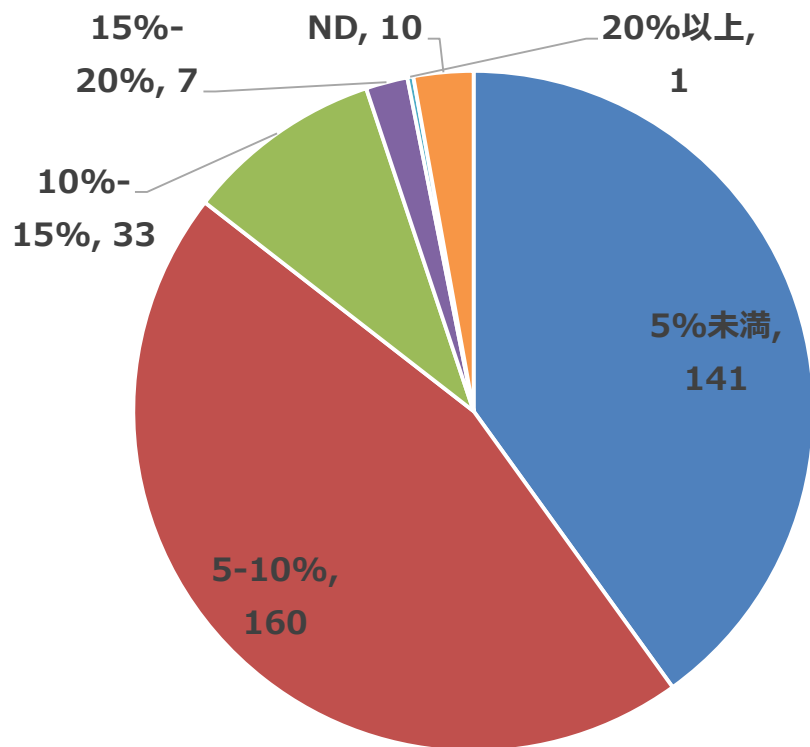
ND: 2.5ppbで検出されなかった成分

再現性評価

測定成分数: 352成分

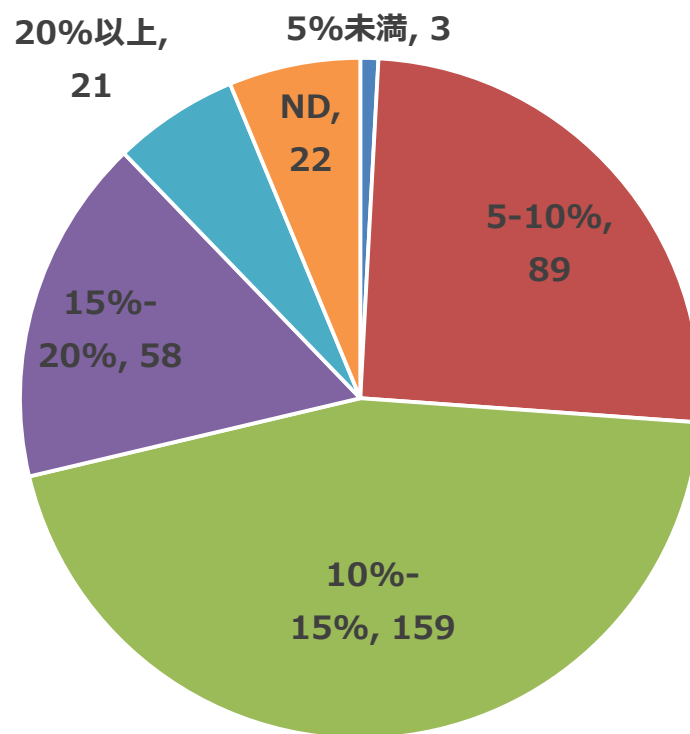
測定濃度: 5ppb, 2.5ppb (n=5)

5ppb-25μL注入のRSD(%)分布



■ 5%未満 ■ 5-10% ■ 10%-15% ■ 15%-20% ■ 20%以上 ■ ND

2.5ppb-25μL注入のRSD(%)分布



■ 5%未満 ■ 5-10% ■ 10%-15% ■ 15%-20% ■ 20%以上 ■ ND

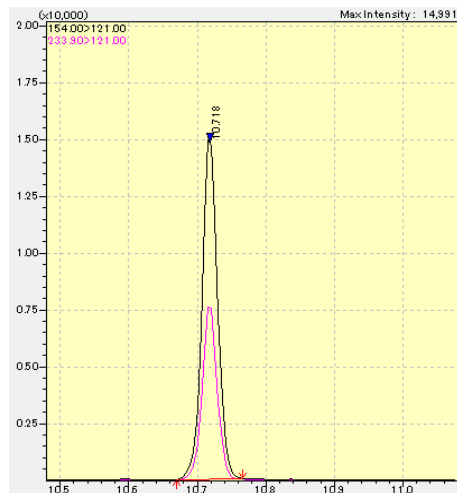
ND: ピークが検出されなかった成分

大量注入とスプリットレス注入の比較

10ppbでの大量注入(25 μ L注入)とスプリットレス注入(1 μ L注入)の比較

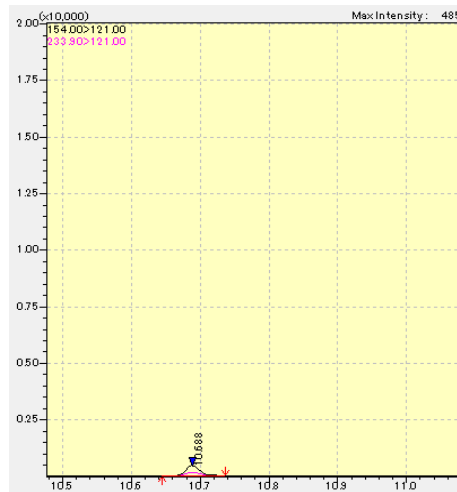
クロルメホス

大量注入
(25 μ L注入)



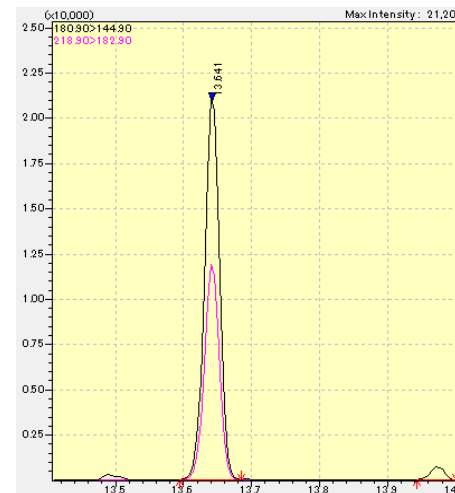
平均面積値(n=3)
24,216

スプリットレス注入
(1 μ L注入)

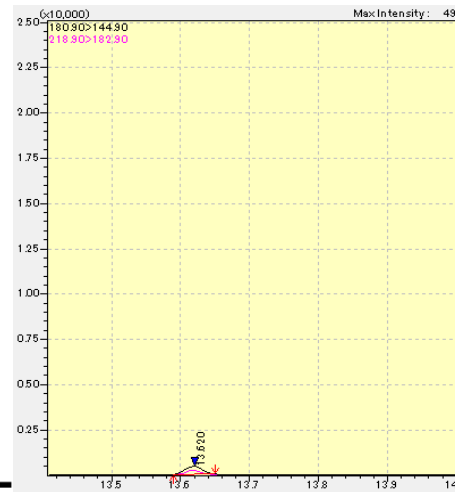


平均面積値(n=3)
617

alpha-BHC



平均面積値(n=3)
33,294



平均面積値(n=3)
623

まとめ

ヘリウムから水素へのキャリアガス変更のポイント

ベースラインの上昇や真空度の低下による測定感度の低下

↳ ・大量注入法による測定感度の向上

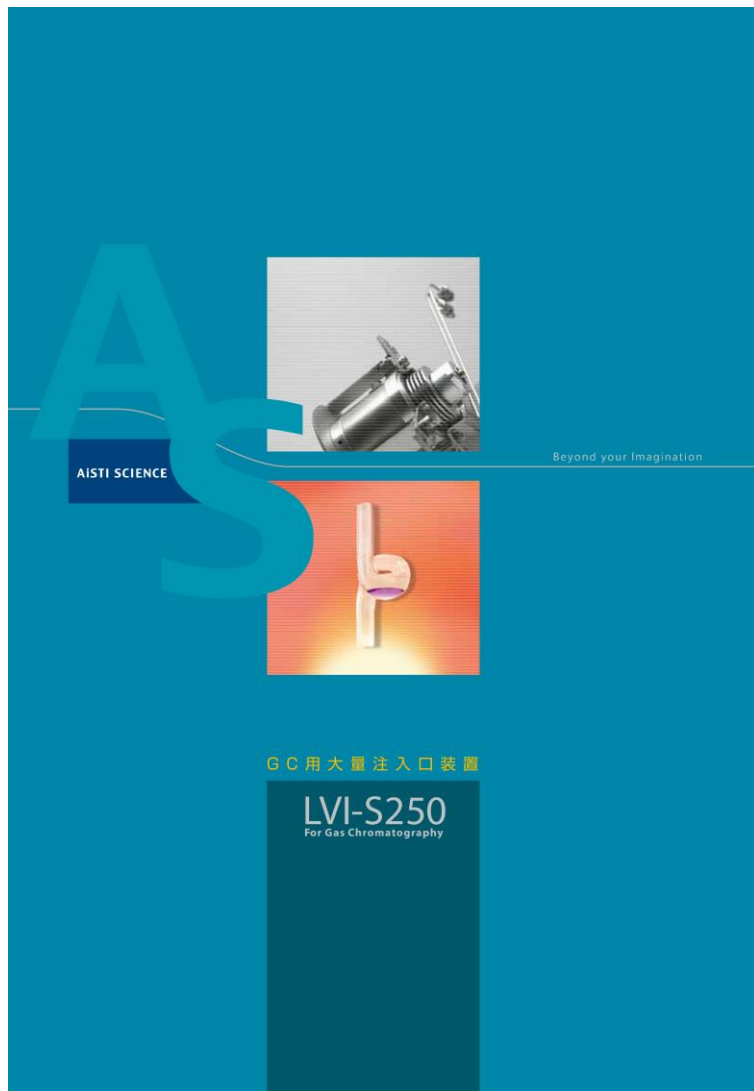
ヘリウムと比較して注入口圧力が低くなる

- ↳ ・内径0.18mm×5mのポストカラムを使用することで、抵抗を増やして注入口圧力をかけることができる
- ・内径0.18mm×5mのポストカラムを使用することで、内径0.25mmのカラムをそのまま使用できる

水素ガスの取り扱いには十分お気をつけください。

LVI製品紹介

GC大量注入口装置 LVI-S250



大量注入法のメリット①

ディスクリミネーションの低減

ディスクリミネーションとは ...

低沸点成分と高沸点成分の気化効率の違いにより、GCへの注入時に高沸点成分がシリンジなどに残ってしまう現象

スプリットレス注入法

注入口温度が高温で注入するため、ディスクリミネーションを起こす場合がある

大量注入法

溶媒沸点付近の低温で注入するため、ディスクリミネーションが起こりにくい

大量注入法のメリット②

熱分解しやすい成分の導入

熱分解しやすい成分の注入口での分解を抑えることができる

試料導入時に注入口が低温の状態から緩やかに温度を上昇



皆様のご事情に合わせた
様々なご提案をさせていただきます。

お気軽にお問い合わせください！

株式会社アイスティサイエンス

TEL : 073-475-0033 (本社)
048-424-8384 (東日本営業所)

FAX : 073-497-5011 (全国共通)

E-mail : as@aisti.co.jp

ホームページ : <http://www.aisti.co.jp/>