

Webセミナー
2022年7月26日

ヘリウム不足対策についての技術情報 ～水素ガスを使用したGC/MS大量注入法～



株式会社アイスティサイエンス

Beyond your Imagination

AiSTI SCIENCE

1. ヘリウムの供給状況と運用方法について
2. 大量注入口装置 LVI-S250
3. 水素ガスキャリアでの分析

1. ヘリウムの供給状況と運用方法について

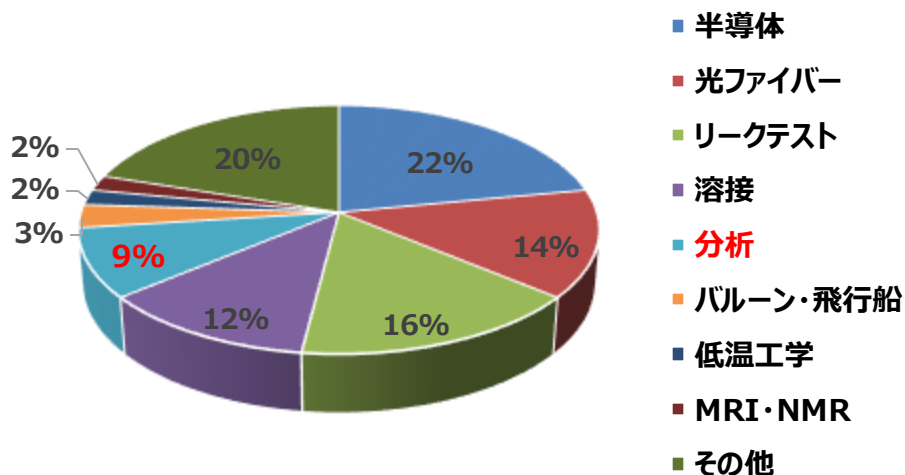
ヘリウムについて

ヘリウムの物性

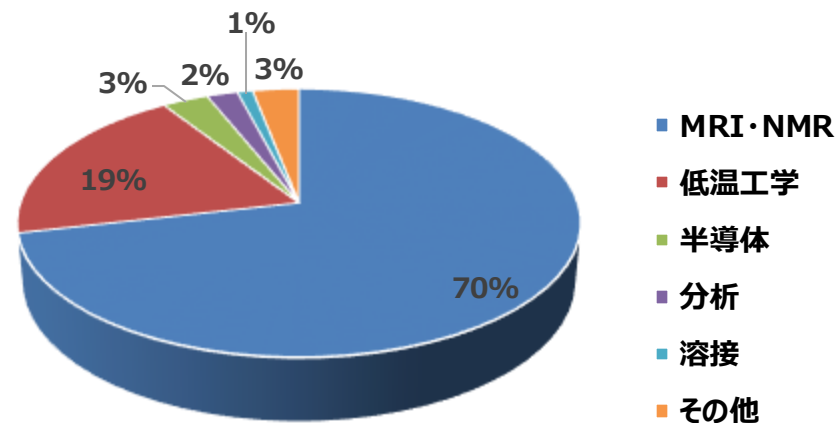
・分子量	4.003	⇒ 小さな原子
・ガス比重	0.14 (空気=1)	⇒ 軽い気体
・沸点	-268.9°C (4.3 K)	⇒ 絶対零度に近い
・熱伝導率	0.1442 W/m K (0.1 MPa, 0 °C)	⇒ 熱を伝えやすい

ヘリウムの用途

ガスヘリウム (2020年)



液体ヘリウム(2020年)



出典：一般社団法人日本産業・医療ガス協会
2016年～2020年 ヘリウム生産・販売実績表

ヘリウムの供給事情

ヘリウムは天然ガスから分離・精製され、ヘリウムを高濃度に含んだガス井戸は限られる

ヘリウム生産国

- ・アメリカ
- ・カタール
- ・アルジェリア
- ・ロシア
- ・ポーランド
- ・オーストラリア



以前、日本はアメリカからの輸入に頼っていたが、近年では生産量が増加しているカタールなどからの輸入が急増している。

ヘリウム供給が不安定となる要因

- ・プラントのトラブル
- ・政治的要因
- ・物流の不安定



近年のヘリウムの供給不足、価格高騰の要因

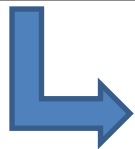
- 米国土地管理局(BLM)のヘリウム備蓄の競売、国外への輸出量制限
- 中国のコンテナ製造量の減少とコンテナ輸送量の増加による海上物流の混乱

ヘリウムの供給不足問題への対策

現状、ヘリウムの安定供給は目途が立っていない…

ガスクロマトグラフなどの分析機器を扱う研究機関などは、ヘリウム不足への対策を迫られる

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

キャリアガス使用量のセーブ

分析終了後にガス流量等を指定の値に設定することが可能
→ ヘリウム使用量を必要最低限にすることでガス消費を抑制

島津社GCでの設定例)



こちらから設定可能

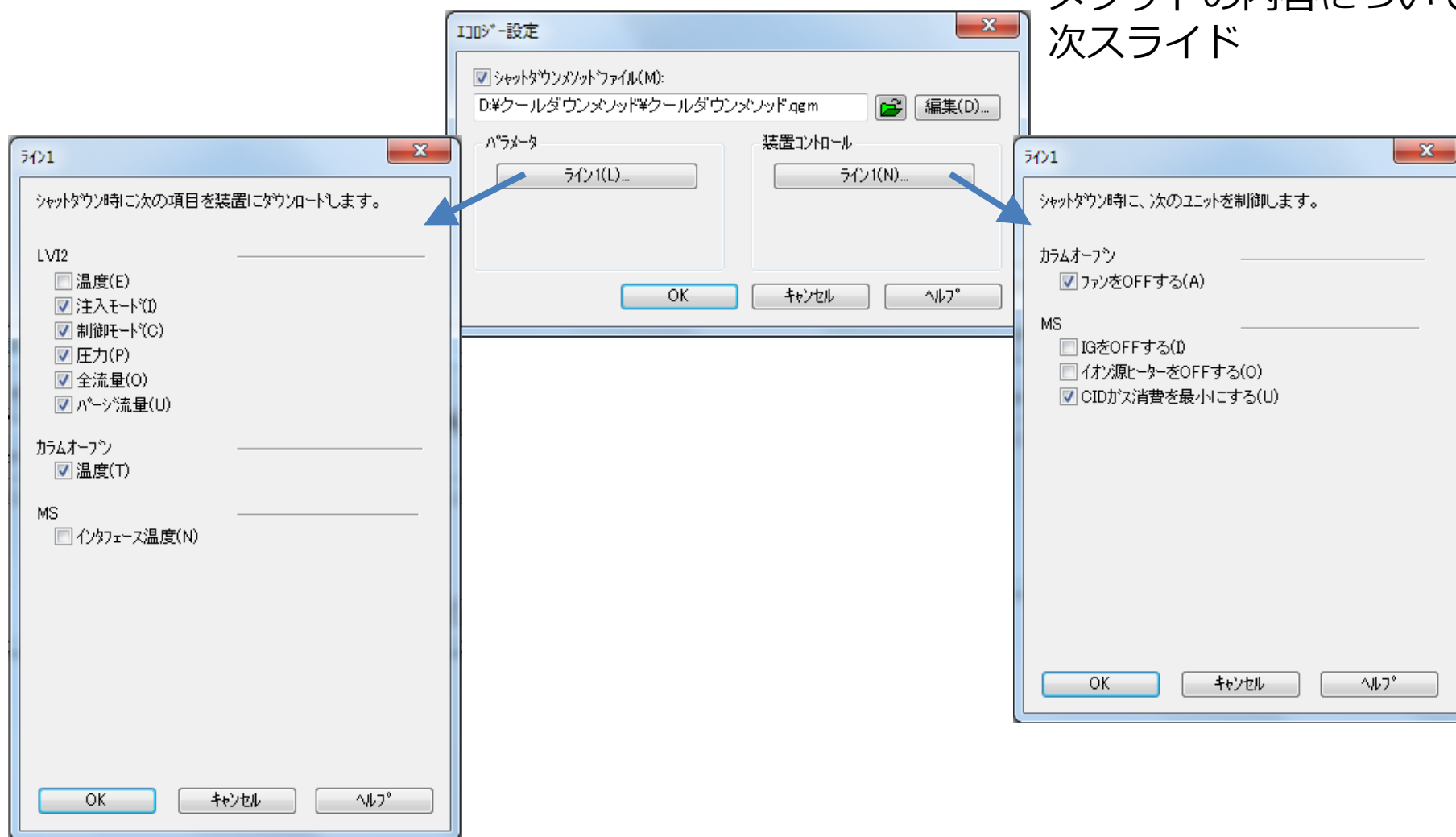
もしくは



“ツール” → “エコロジー設定”

エコロジー設定項目

メソッドの内容については
次スライド



節約メソッド設定値 (GC)

GC MS

気化室: LVI2 気化室温度制御ポート: INJ2

カラムオーブン温度(O): 40.0 °C

気化室温度(M): 25.0 °C

① 注入モード(D): **スプリット**

サンプリング時間(S): 4.00 分

キャリアガス: He 一次圧: 500-900

② 制御モード(N): **圧力**

② 圧力(P): 30.0 kPa

全流量(T): 6.5 mL/分

カラム流量(F): 0.76 mL/分

線速度(L): 31.4 cm/秒

② パージ流量(U): 2.0 mL/分

② スプリット比(R): 5.0

気化室詳細(A)...

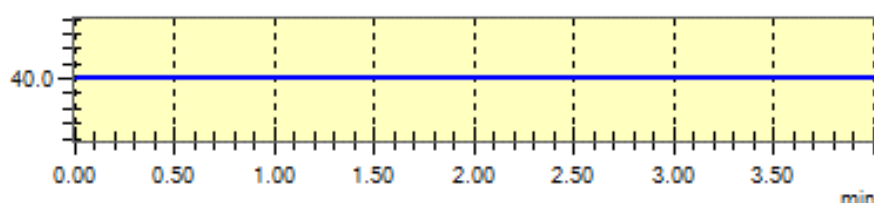
高压注入

スプリット固定

スプリット比プログラム

キャリアガスセーブ

ファン動作温度



プログラム(G): カラムオーブン温度

	レート	温度	ホールド時間
0	-	40.0	4.00
1	0.00	0.0	0.00
2	0.00	0.0	0.00
3	0.00	0.0	0.00

合計時間: 4.00 分

カラム

名前: VF-5ms 膜厚: 0.25 um

長さ: 30.0 m 内径: 0.25 mm ID 設定(E)...

※メソッドがGCに読み込まれた際にGC側でのスプリット比設定値が“-1”となりますが、実測値は5に近い値となります。

ヘリウムガスの節約方法

- ガス節約メソッドを作成する。

セプタムパージ流量を **2 mL/min**

ガス圧力を **30 kPa**

スプリット比を **1:5** に



全流量が **6 mL/min**に

通常は約24mL/minなので
1/4の節約になる。

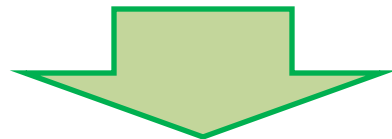
シャットダウンメソッドの運用例

アイスティサイエンスでの運用例

- ・ 7m³のガスボンベを2台のGCMSで使用

[シャットダウンメソッドを運用していない時期]

ボンベ1本を消費するのに、2～3ヶ月



[シャットダウンメソッドの運用を開始してから]

ボンベ1本を消費するのに、4～5ヶ月



ヘリウムの供給不足問題への対策

現状、ヘリウムの安定供給は目途が立っていない…

ガスクロマトグラフなどの分析機器を扱う研究機関などは、ヘリウム不足への対策を迫られる

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



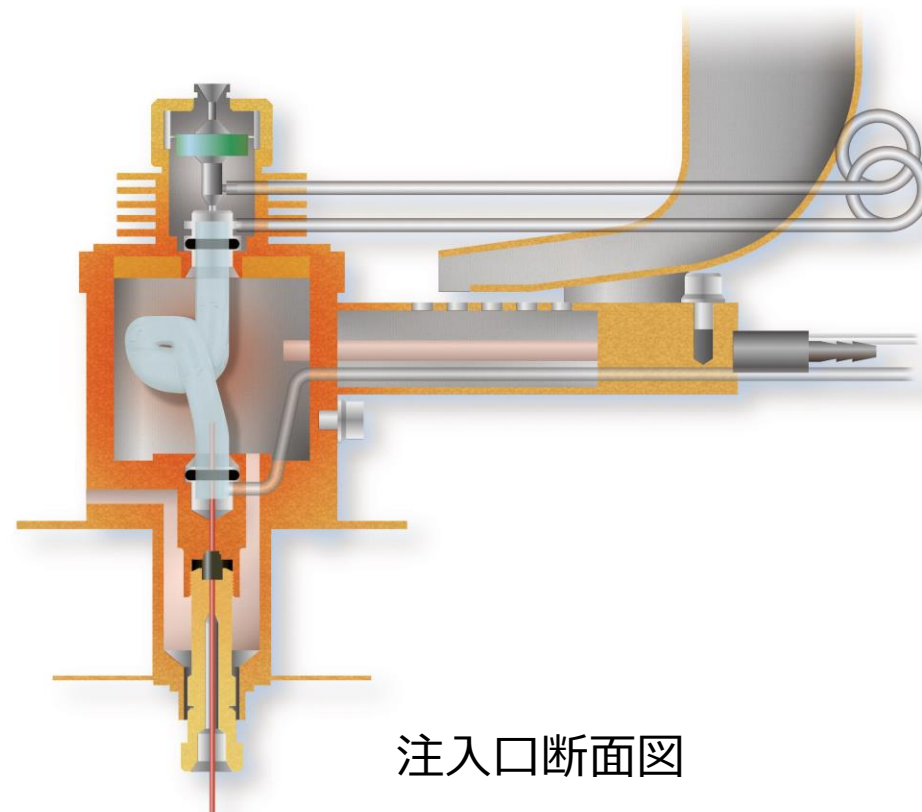
- ・ 水素ガスや窒素ガスなどの代替キャリアガスを使用

ガスの特性の違いを考慮する必要がある

2. 大量注入口装置 LVI-S250

大量注入口装置 LVI-S250

GC大量注入口装置 LVI-S250

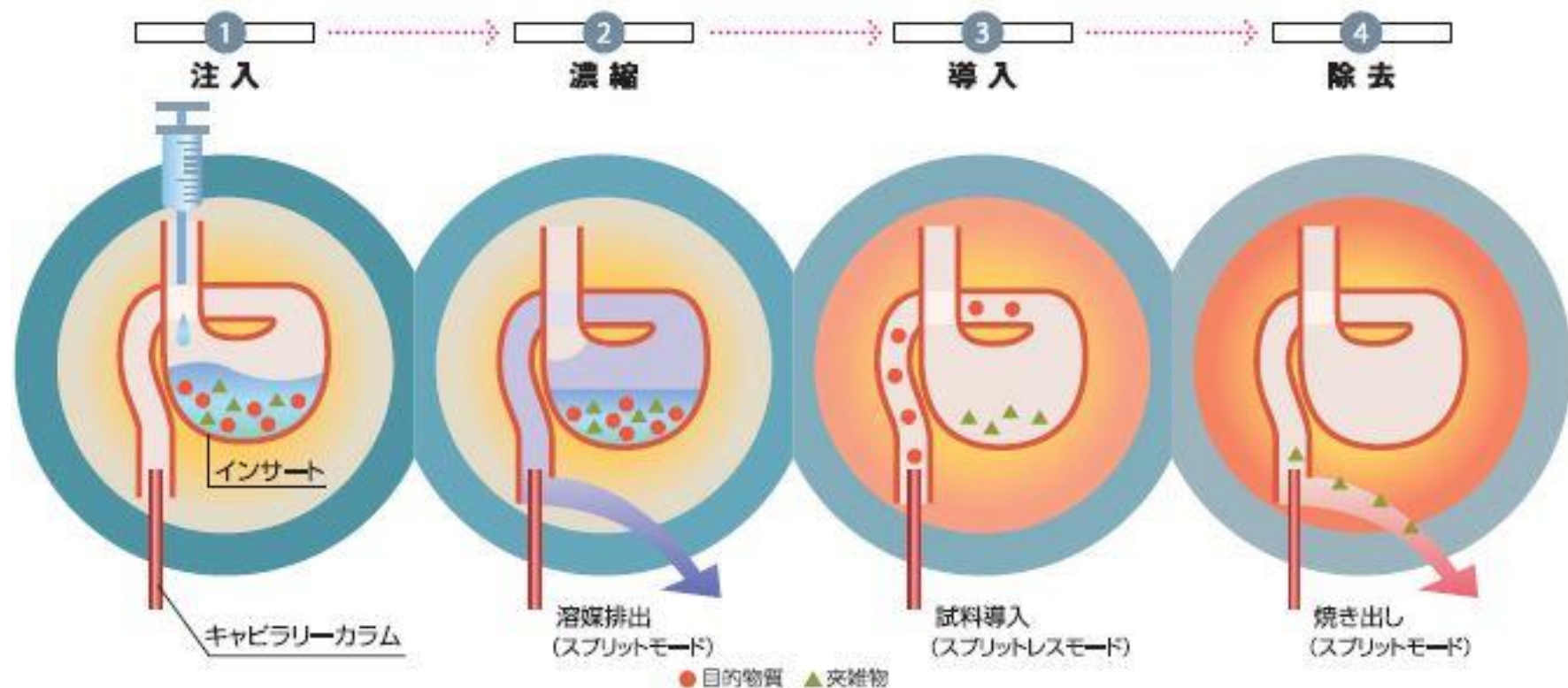


大量注入法について

大量注入口装置 LVI-S250



- ・ 最大200 μL まで注入可能
- ・ スパイラルインサートを使用し、インサート内で濃縮操作が可能



低温で溶出液を大量注入。
液体で保持。

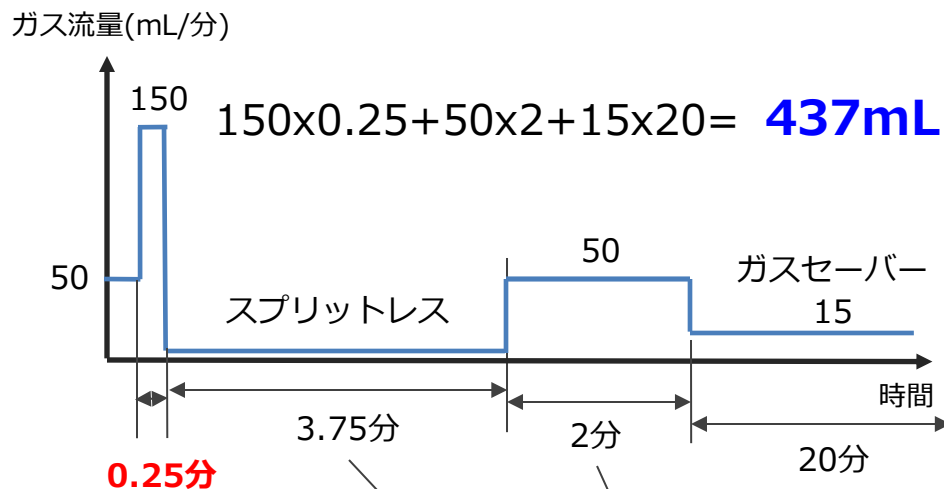
低温で溶媒をスプリット除去。インサート内で濃縮。

スプリット弁を閉じ、昇温。目的物質をカラムに導入。

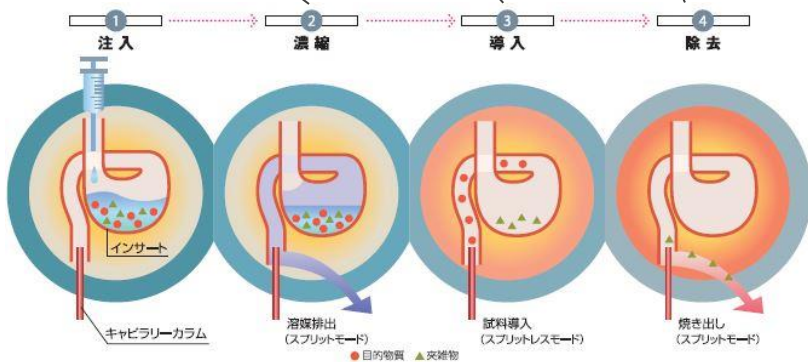
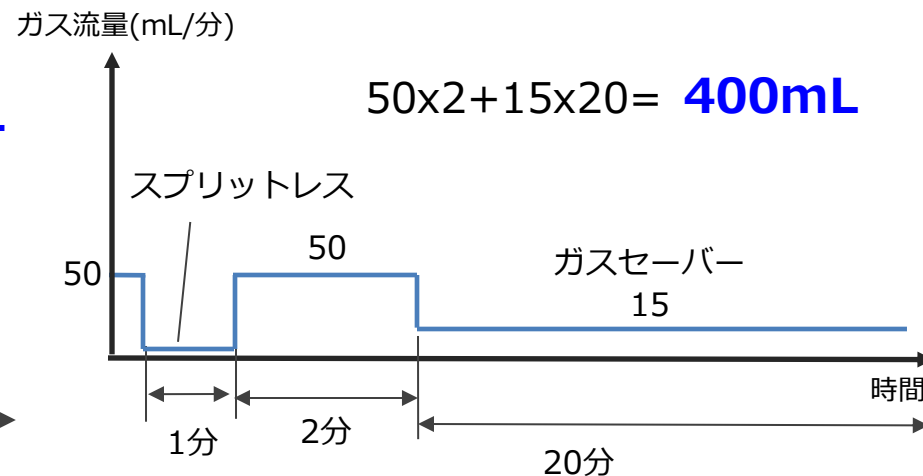
高温で夾雑物質をスプリット除去。

大量注入におけるガス使用量について

大量注入のガス量



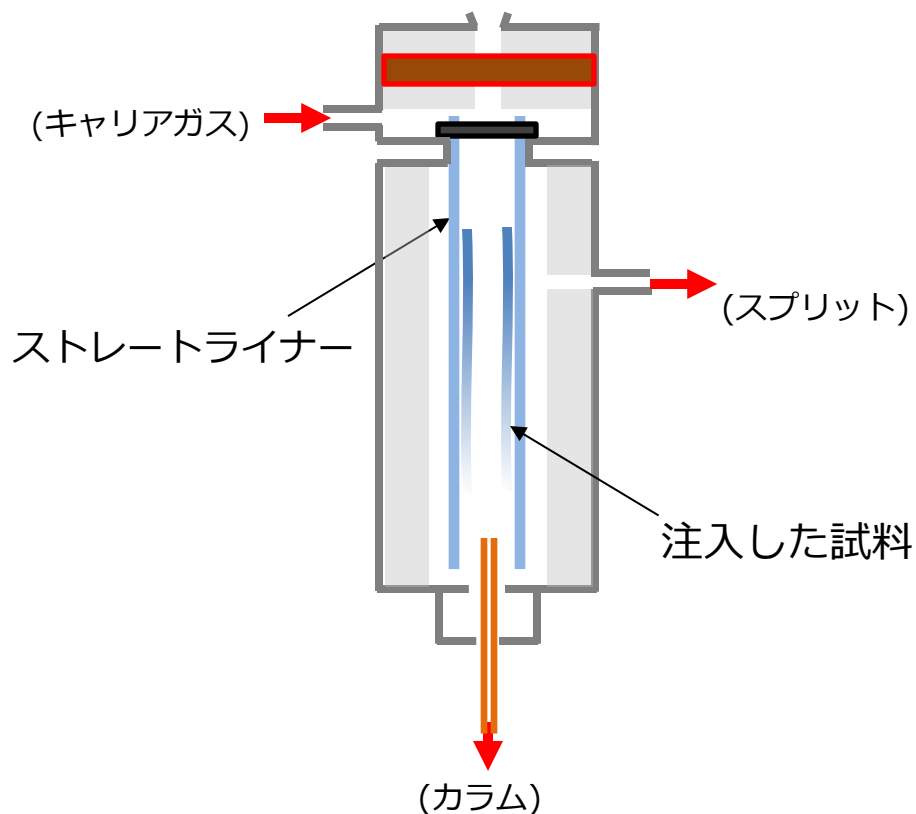
スプリットレス注入のガス量



- ・ 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

他社注入口での大量注入法との比較

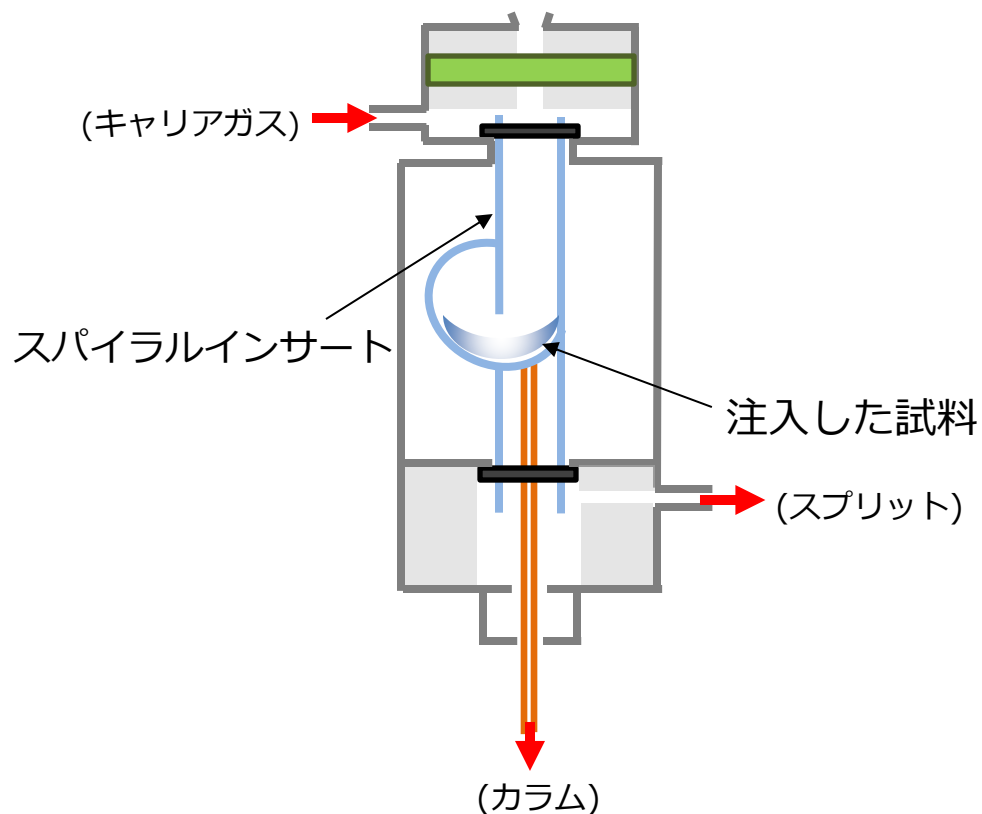
他社注入口



- 注入した試料はライナー壁面に付着し、注入速度に合わせて溶媒をスプリットパージ

➡ 注入口内部が汚染されるリスクがある

LVI-S250



- 注入した試料はスパイラルインサートで受け止められ、インサート内に溜まった状態で溶媒をスプリットパージ

➡ 注入口の汚染リスクが少ない

大量注入法のメリット

①熱分解しやすい成分の分解抑制

✓ 大量注入法

注入時に注入口温度を低温に保ったまま試料を注入するので、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

✓ ホットスプリットレス注入法

高温に保った注入口へ試料を注入するため、熱に弱い成分の分解が起こる場合がある

②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

✓ 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

✓ ホットスプリットレス注入法

注入速度などが遅い場合、ディスクリミネーションを起こすことがある

3. 水素ガスキャリアでの分析

水素ガス使用の注意点

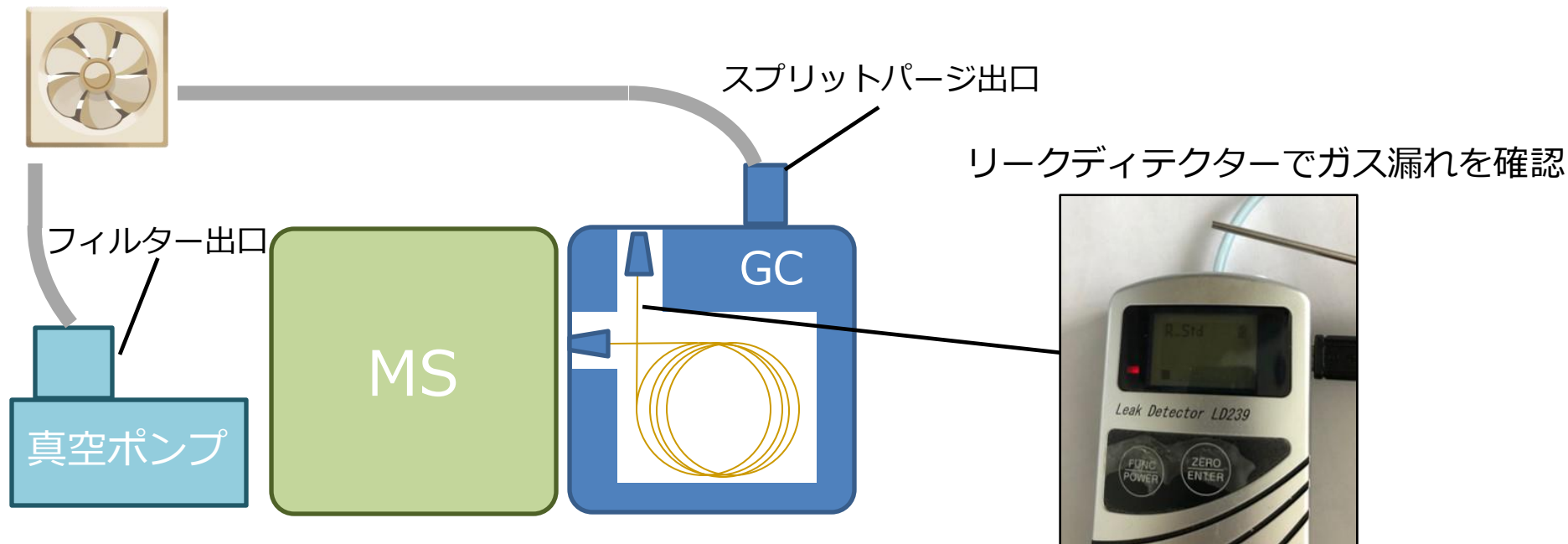
水素ガスの特性

- ・ ガス密度 0.052 kg/m^3 (20°C , 0.1 MPa)
- ・ 比重 0.0695 (空気=1)
- ・ 可燃性, 引火性ガス
- ・ 拡散率が大きい気体
- ・ 無色, 無味, 無臭の気体

- ✓ 拡散率が高い気体のため、通常の使用量であれば室内に充満することはない。
- ✓ ガスが充満している状態でなければ、引火しても爆発を起こすことはない。
- ✓ ガスボンベの保管が心配な場合は、水素発生装置を使用できる。

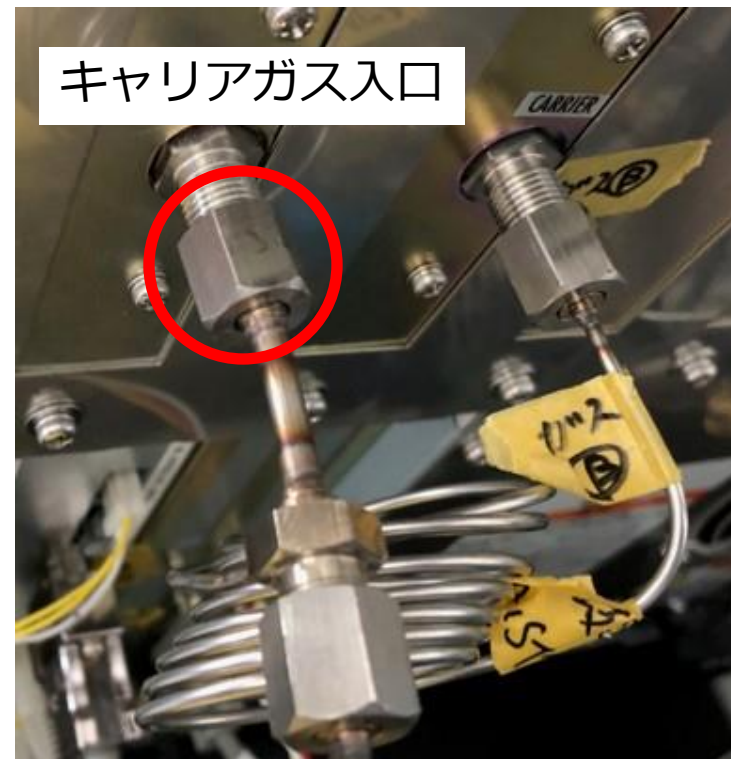
水素ガス使用時の安全対策

水素ガスを室外やドラフトに逃がすなどの安全対策



- ✓ スプリットパージや真空ポンプの出口から排出されるガスを室外やドラフトに排気。
- ✓ 日常点検として、リークディテクターなどでリークをチェック。

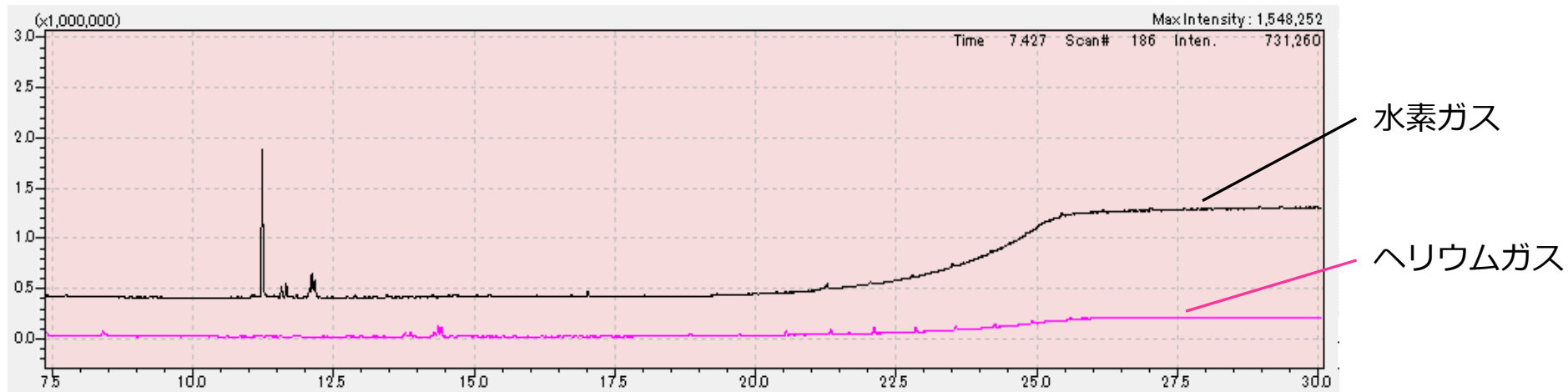
水素ガスへ置換する際の注意点



- ・ 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。
- ・ パージは数回開け閉めすればOK、時間がある場合はゆっくりと置換してもOK。

ベースラインの確認

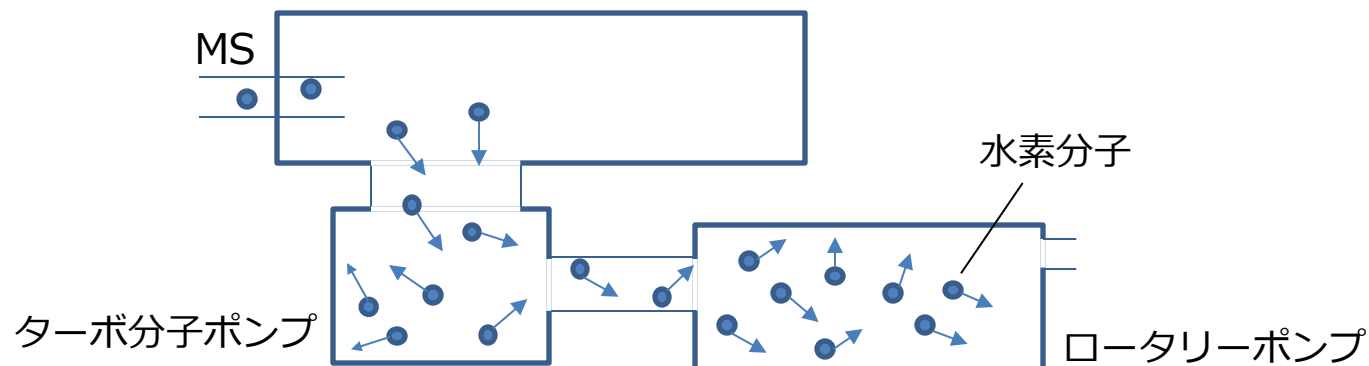
水素キャリアガスとヘリウムキャリアガスでのベースラインの比較



- ・ 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によりカバー！！

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

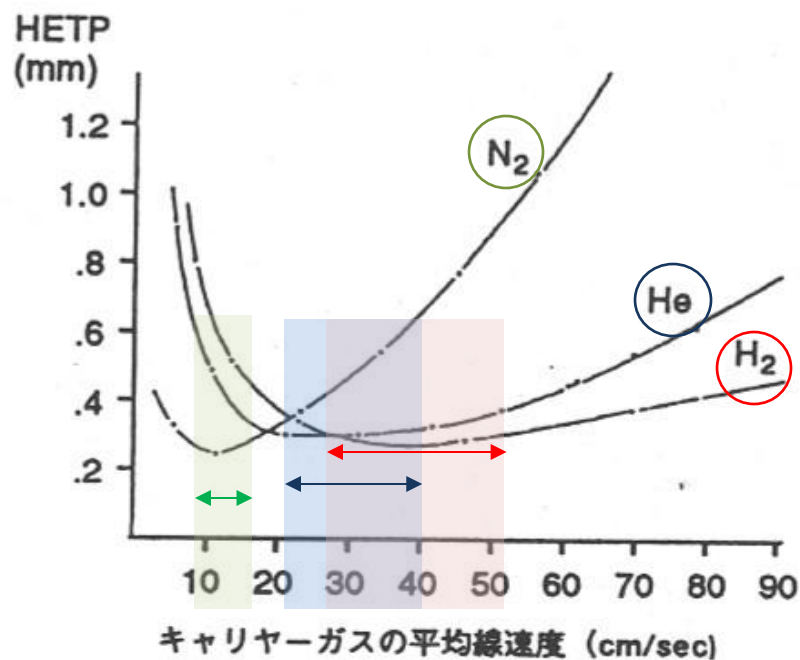


図2.1 カラムの分離効率へのキャリアガス線速度の影響
(キャリアガス種の違い)

(Heptadecane, 175 °C, WCOT column (OV-101, 0.4 μ m), 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)

- ・ 水素は最適な分離となる線速度の幅はヘリウムと同じくらい。

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

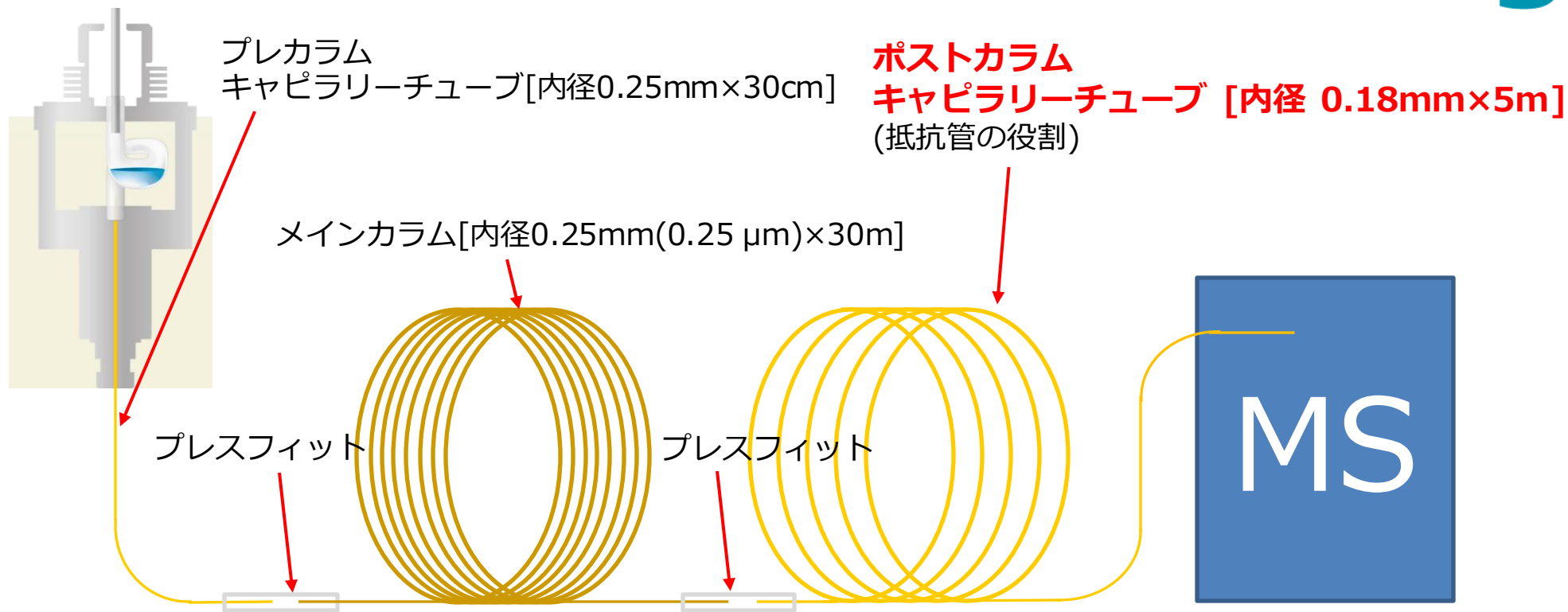
➡ 圧力は16kPaから85kPaに

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>

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	Original	Translation
	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	66.67	57.70 cm/sec
Holdup Time		30kPa → 50kPa 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



分析ソフトのインストール

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-ULTRA 1		0.11	17	0.2	325
4	Rx-5Si 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

分析条件

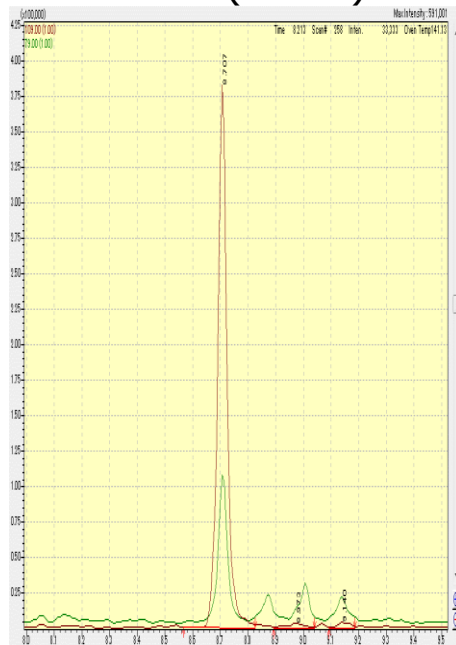
[分析条件]

測定装置	大量注入口装置 LVI-S250 [アイスティサイエンス]
注入方法	大量注入 (25 μ L)
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 μ m) $\times$ 30m] 不活性キャピラリーカラム [0.18mm $\times$ 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
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

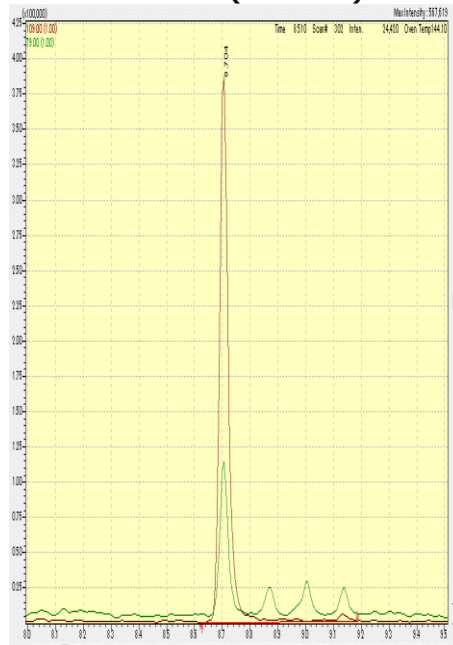
溶媒排出時間の検討

溶媒排出時間によるジクロロボス(低沸点成分)のピーク比較

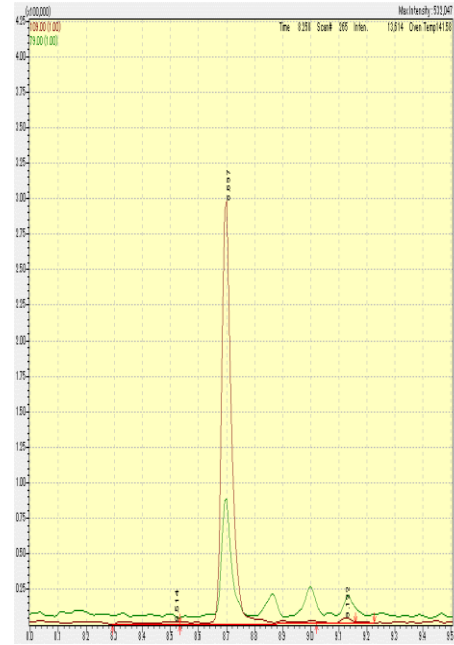
0.06分(3.6秒)



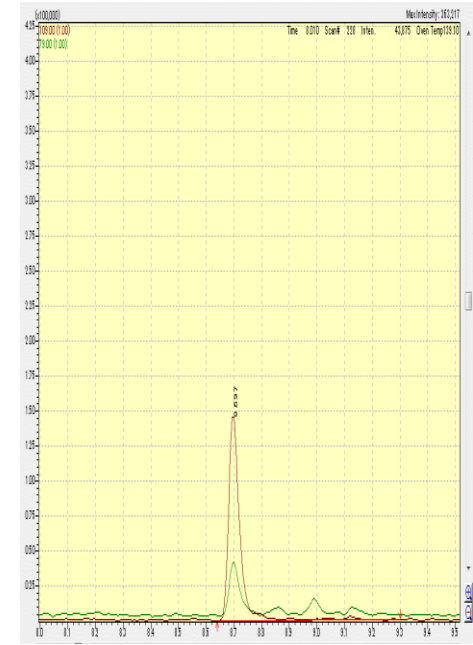
0.08分(4.8秒)



0.10分(6.0秒)



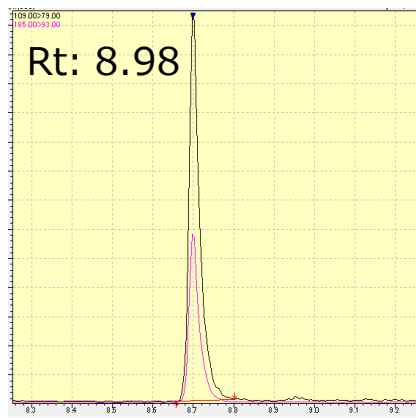
0.14分(8.4秒)



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

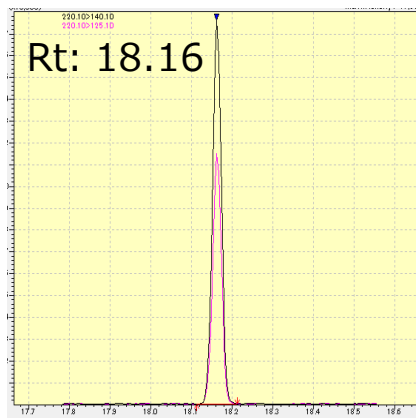
保持時間の修正

ジクロロボス

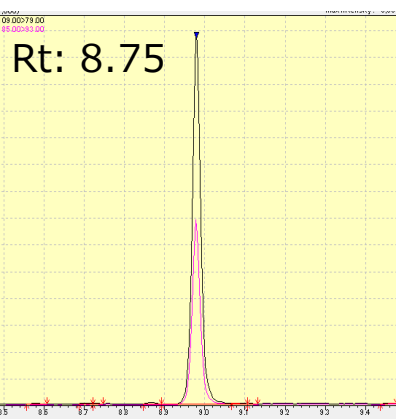
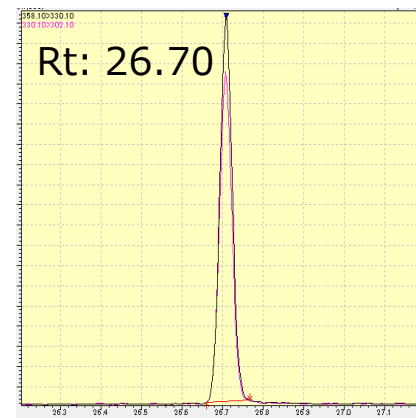


ヘリウム

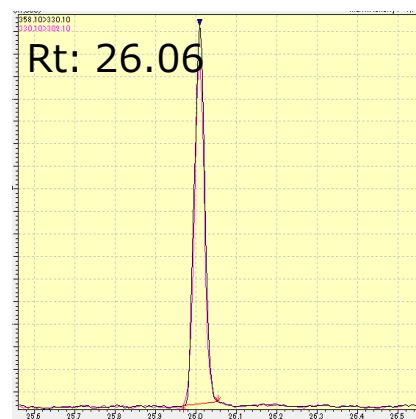
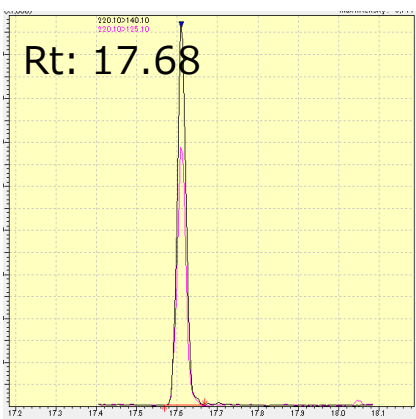
プロパノス



シニドンエチル



水素



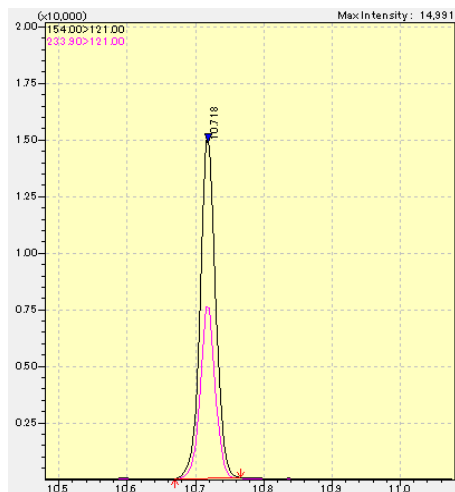
- ・水素とヘリウムの保持時間を比較すると、高沸点の成分では約0.7分のずれがあった
- ・n-アルカンによる修正機能を使用することで、保持時間の修正が可能であった

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

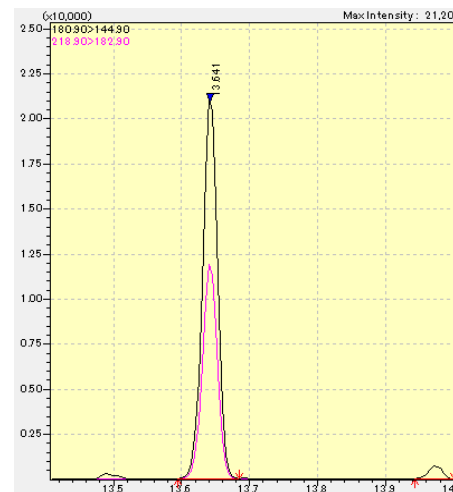
大量注入
(25 μ L注入)



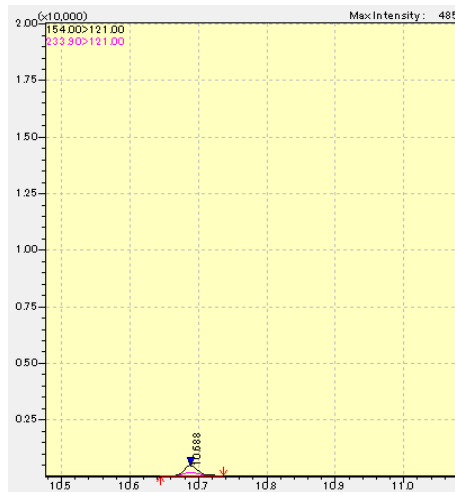
平均面積値(n=3)
24,216

alpha-BHC

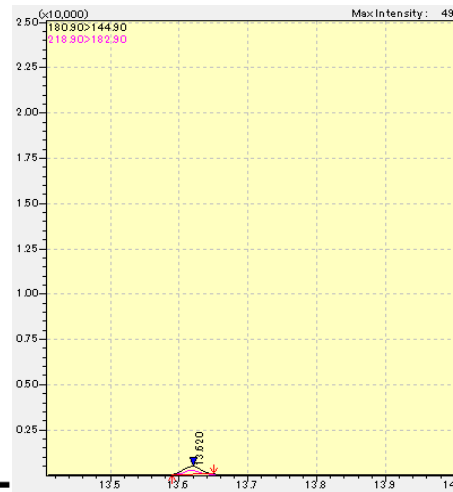
平均面積値(n=3)
33,294



スプリットレス注入
(1 μ L注入)



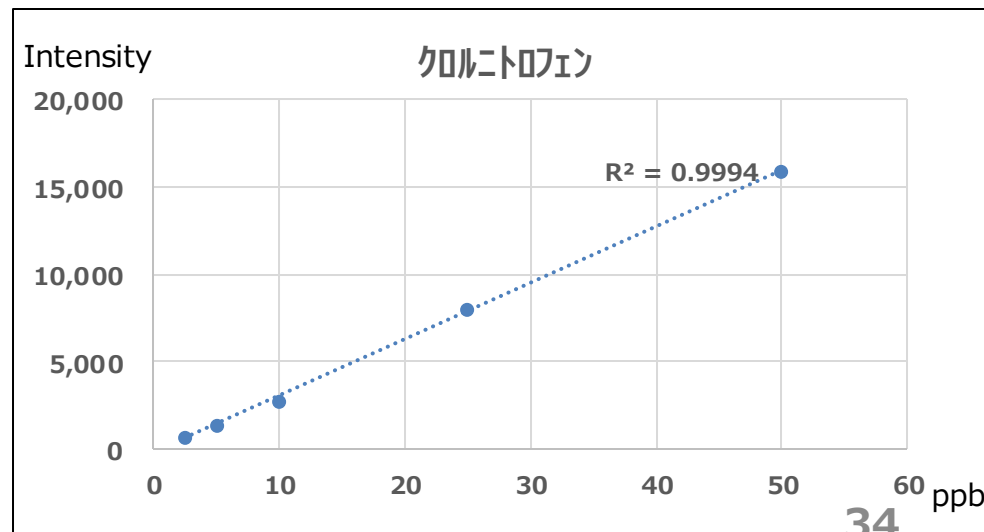
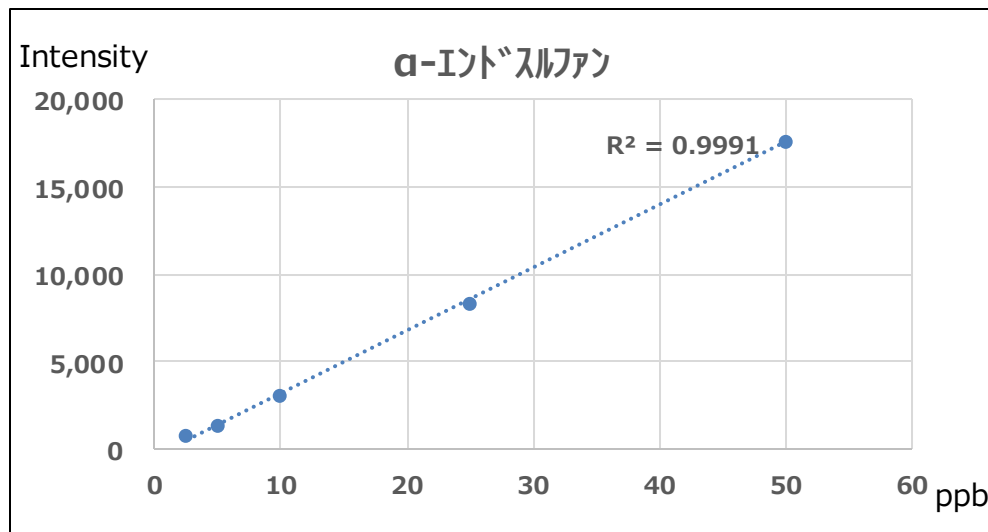
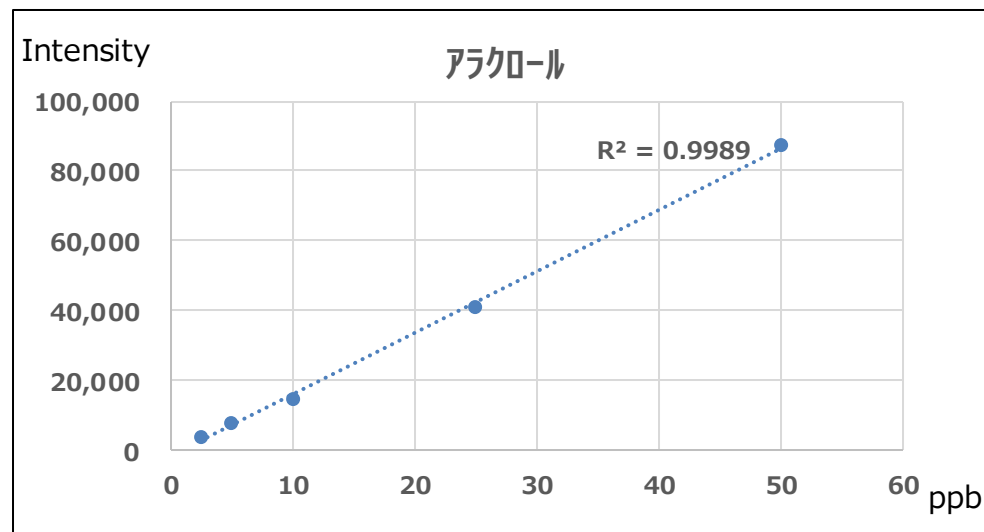
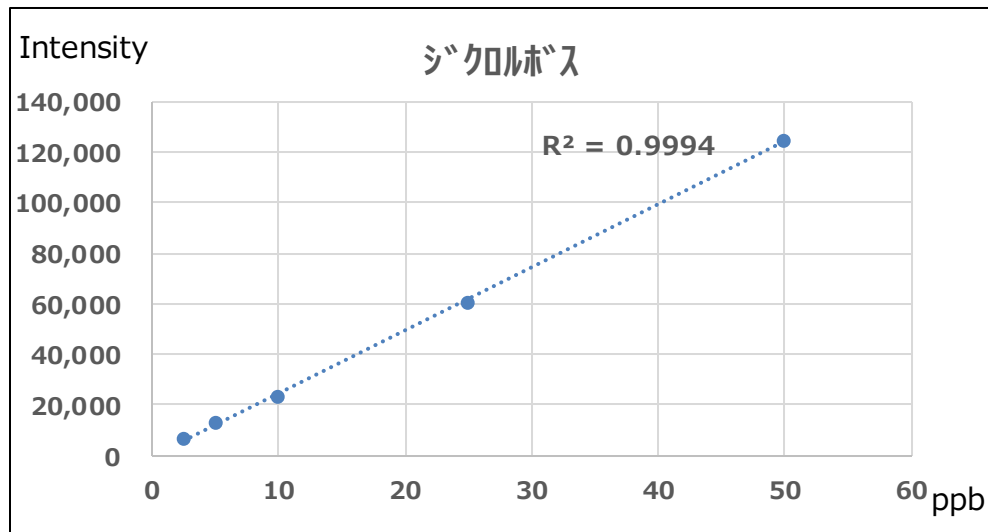
平均面積値(n=3)
617



平均面積値(n=3)
623

検量線の例

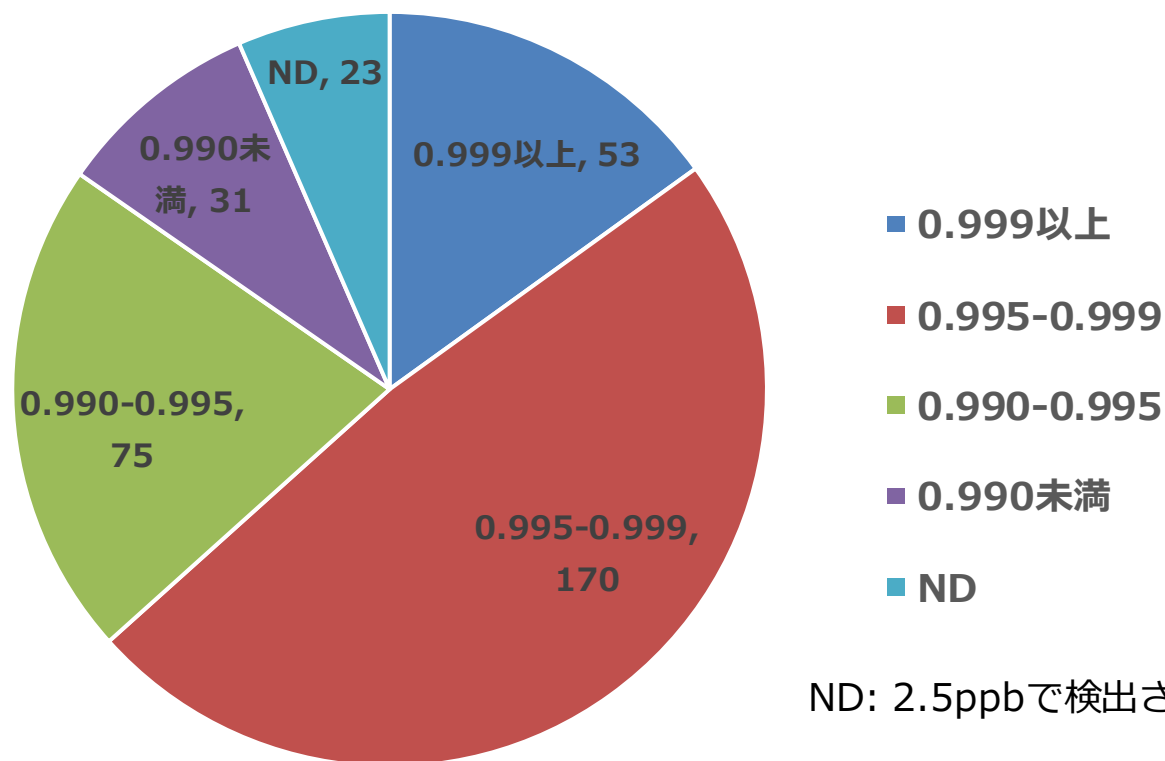
測定濃度: 2.5ppb, 5ppb, 10ppb, 25ppb, 50ppb (25uL注入, n=3)



直線性評価

測定成分数: 352成分

直線性結果の分布



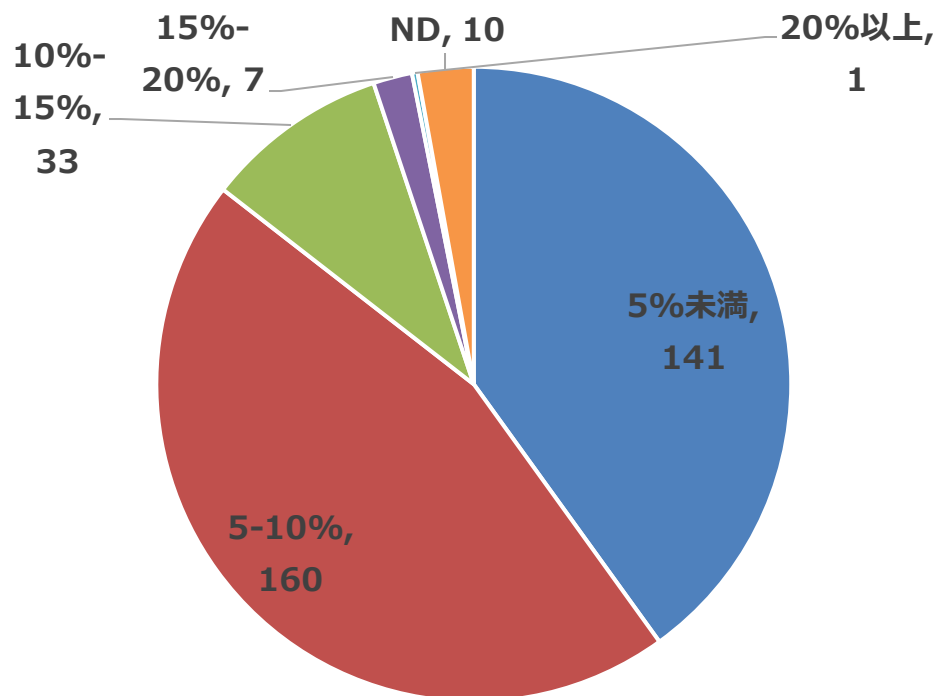
ND: 2.5ppbで検出されなかった成分

再現性評価

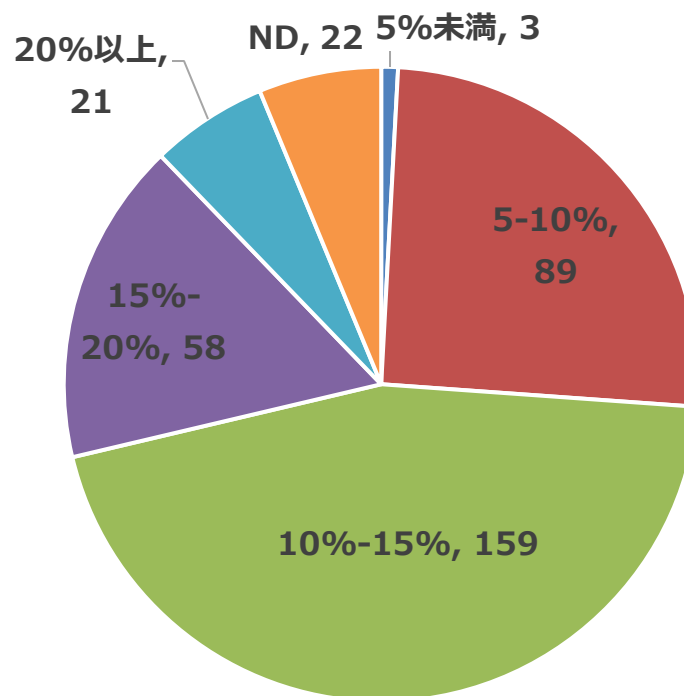
測定成分数: 352成分

測定濃度: 5ppb, 2.5ppb (n=5)

5ppb-25μL注入のRSD(%)分布



2.5ppb-25μL注入のRSD(%)分布



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

■ 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 36

まとめ(水素キャリア)

- 水素キャリアを使用し、メインカラム(内径0.25 mm[膜厚 0.25]×30 m) + ポストカラム(内径0.18 mm × 5 m)による圧力調整を行うことで、内径0.25 mmのカラムをそのまま分析に使用できた。
- ヘリウムと比較すると、保持時間やピーク分離については同等の結果が得られた。ベースラインの上昇や真空度の低下による感度低下については、大量注入を使用することで十分な測定感度の確保が可能であった。

ご清聴ありがとうございました。

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/>