



ポストカラム反応GCを用いた 有機混合標準ガスの濃度値付け範囲の簡易な拡張方法

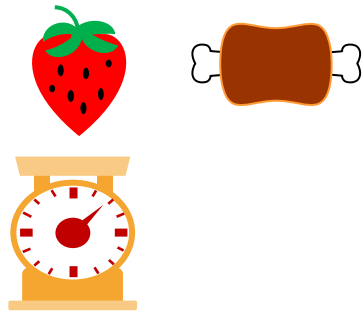
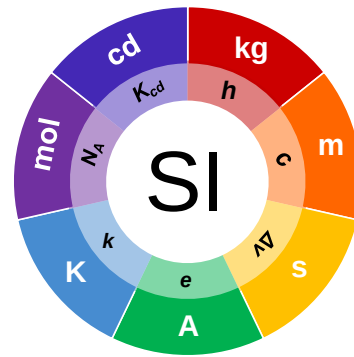
○佐々木 智啓¹・渡邊 卓朗²・芳村 智孝¹・鳴上 翔士¹
堀場エステック¹・産総研²

管理No.	RD40000093		
発行日	2025年1月24日		
発信者	株式会社堀場エステック 開発本部 Vapor Product開発部 システム開発チーム		
承認	確認	作成	
瀧尻	大場	佐々木	

目次

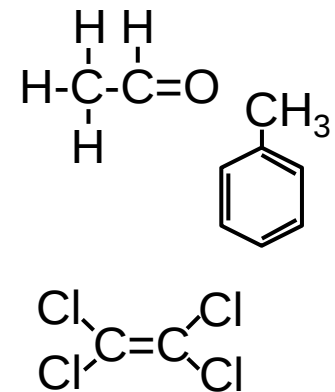
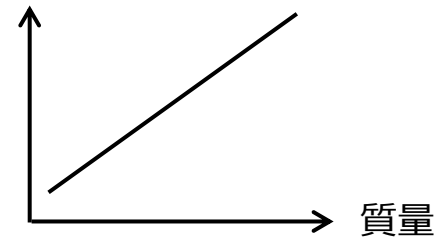
- 化学物質の定量における課題
- 課題の解決方法
- ポストカラム反応GCを用いた有機混合標準ガスの濃度値付け範囲の簡易な拡張方法

化学物質の定量における課題



計量対象物により
質量と電気シグナルの関係性は変化しない

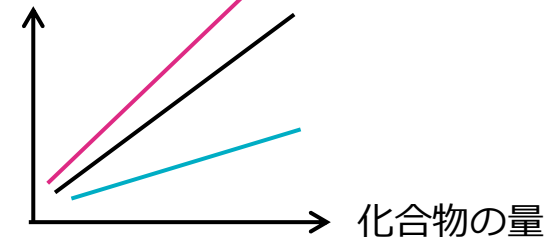
電気シグナル



課題

化合物の場合、同じ濃度 or 同じ導入量でも
物質ごとに反応性・特性が異なるため
物質ごとに電気シグナル（感度）が変化する

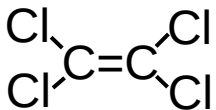
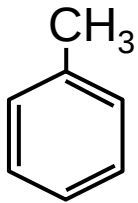
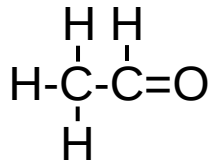
電気シグナル



化合物の数(mol)を観測する手段はない（何molかを数える手段がない）
⇒ 代替手段としてイオン化・吸光・発光等の手法で電気シグナルに変換するため
標準物質の濃度と1対1の対応で濃度を知る必要がある

化学物質の定量における課題と解決方法（手法）

- 濃度・量を電気シグナルに変換する際、化合物により感度が変わる
⇒ 検出対象が1つの物質であれば、同じ土俵で検出できる



ここがポイント

量を **損なうことなく**
同じ物質に変換できれば、感度は揃う

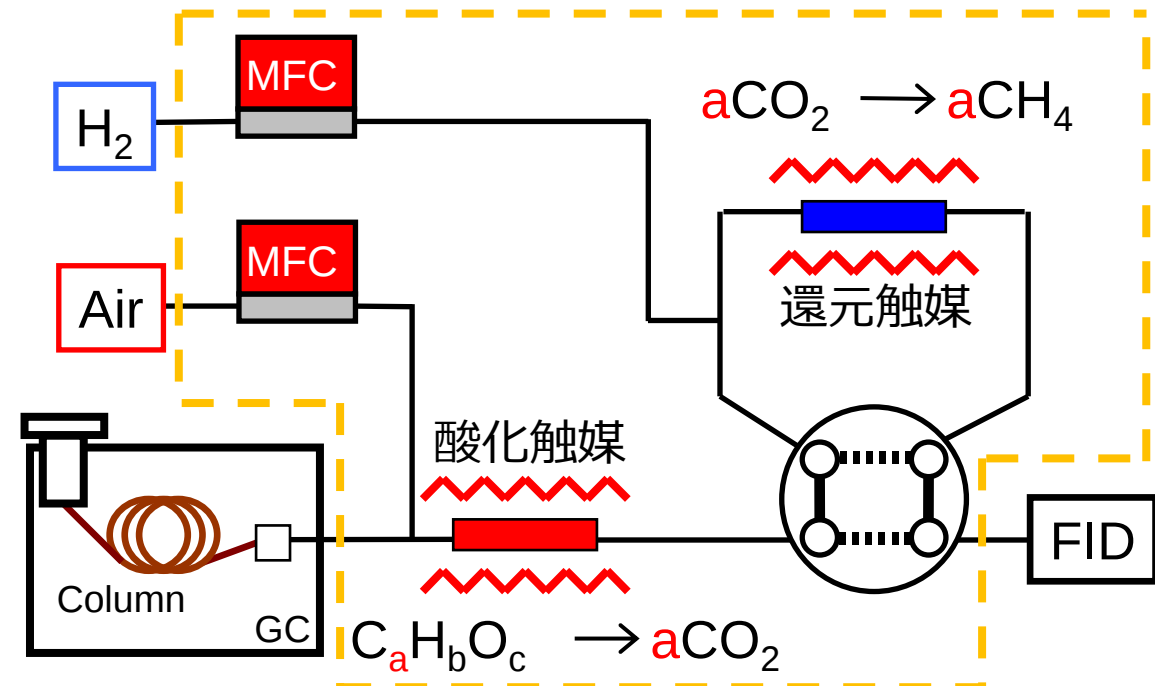
固有の特性を持つ

化学物質の定量における課題の解決方法（装置）



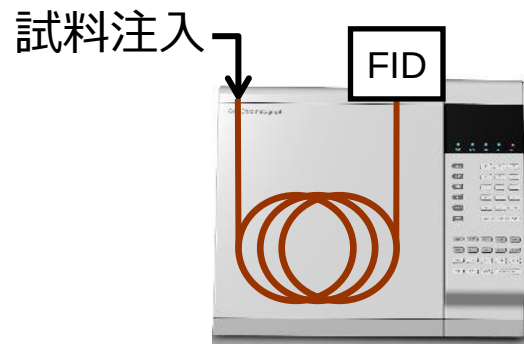
※ガスクロマトグラフは付属していません。

- 製品名 ポストカラム反応装置
Post-Column Reaction Unit
- 製品型式 TE-1100
- 適用化合物 $C_aH_bO_cN_dX_e(X=Cl, Br)S_fP_g$
から構成される有機化合物
- 原理・フロー

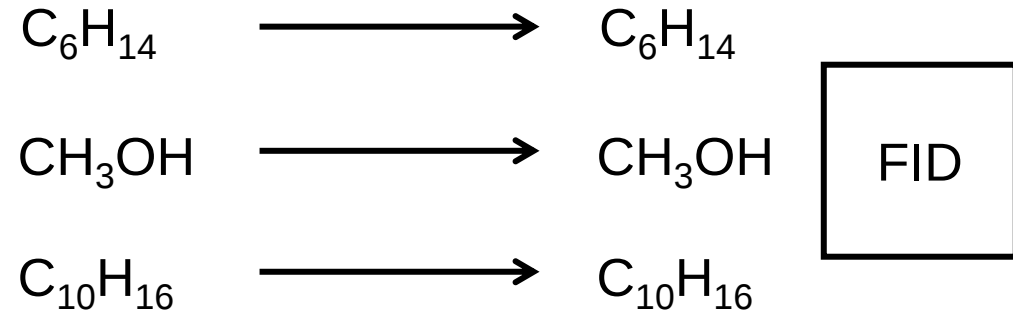


GC-FID(従来法)とポストカラム反応GC-FIDの違い

■従来方法 GC-FID

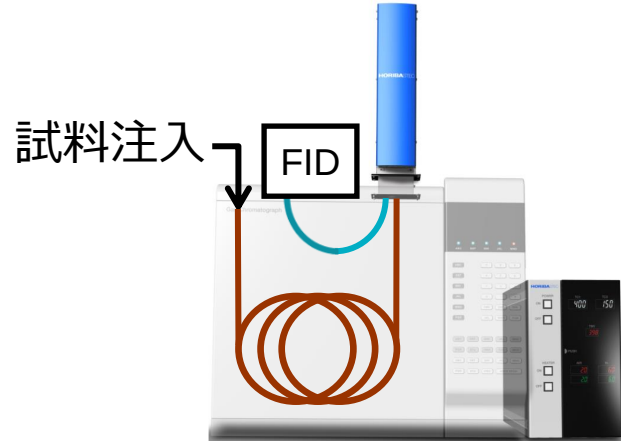


カラム
出口

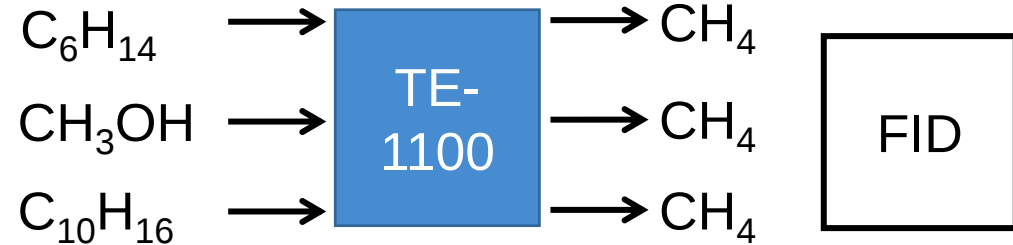


物質ごとに電気シグナル（感度）が変化

■ポストカラム反応GC-FID



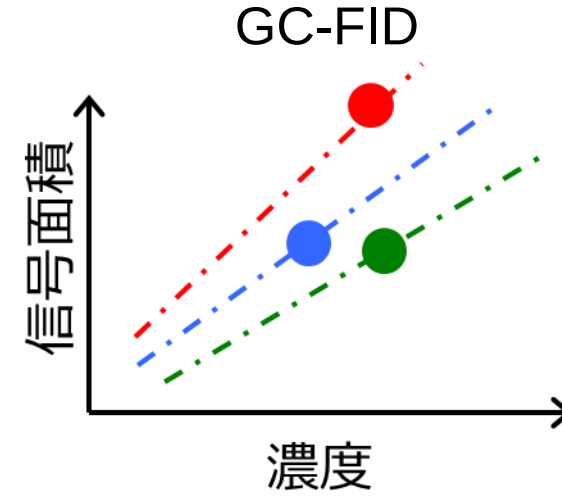
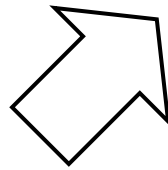
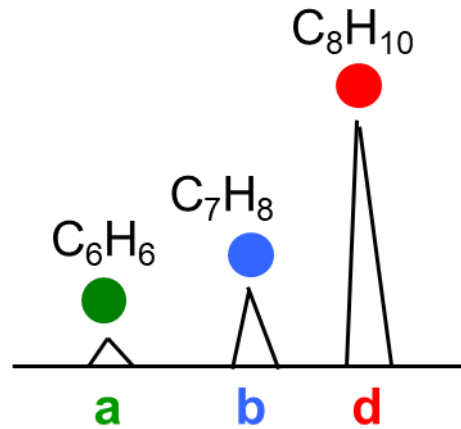
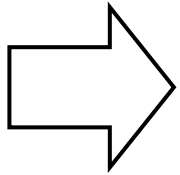
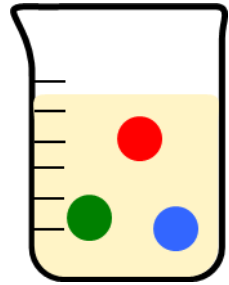
カラム
出口



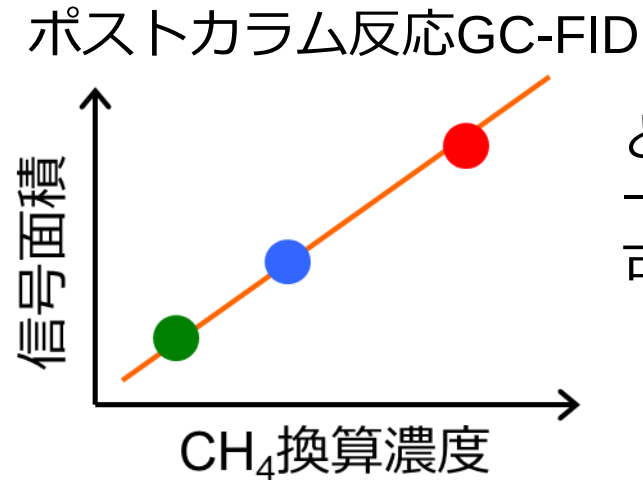
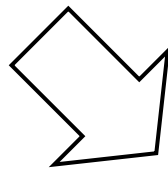
量を損なうことなく
同じ物質（メタン）へ変換

ここがポイント

GC-FID(従来法)とポストカラム反応GC-FIDの違い



それぞれの物質に対する標準物質、検量線が必要



どの物質を用いても一つの検量線で定量可能

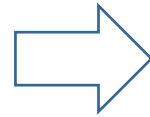
ここがポイント

今回の報告内容（有機混合ガスの定量における課題）

■ 低濃度の標準ガスで検量線を引き、高濃度の試料ガスを定量する

標準ガス（**低**濃度）

ベンゼン	6 $\mu\text{mol/mol}$
トルエン	7 $\mu\text{mol/mol}$
エチルベンゼン	8 $\mu\text{mol/mol}$
<i>o</i> -キシレン	8 $\mu\text{mol/mol}$
<i>m</i> -キシレン	8 $\mu\text{mol/mol}$
<i>p</i> -キシレン	8 $\mu\text{mol/mol}$



試料ガス（**高**濃度）

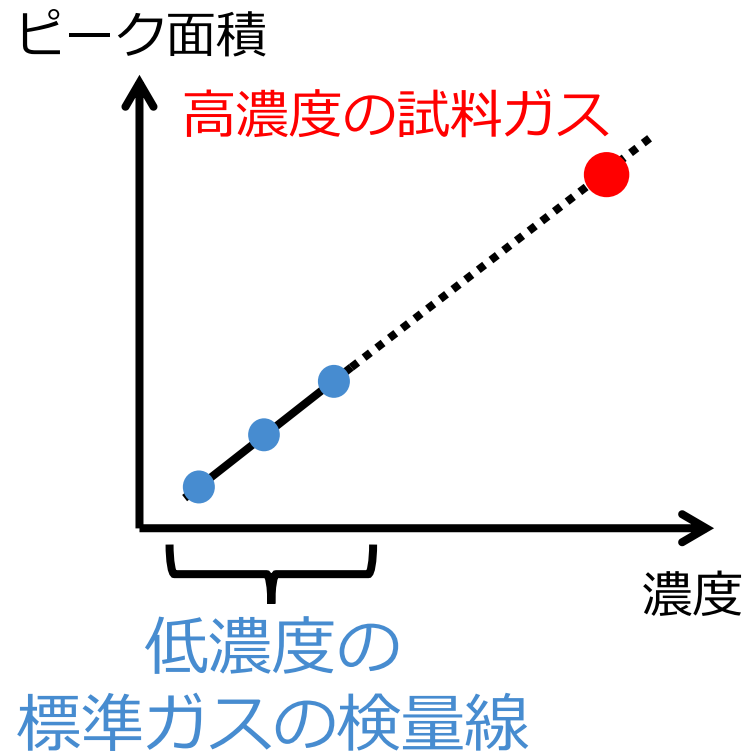
プロパン	約300 $\mu\text{mol/mol}$
ブタン	約400 $\mu\text{mol/mol}$
ペンタン	約500 $\mu\text{mol/mol}$
ヘキサン	約600 $\mu\text{mol/mol}$

標準ガスと試料ガスの濃度差が大きい時には不確かさが大きくなる

※濃度はメタン換算濃度

有機混合ガスの定量における課題

■ 定量時に大幅な外挿になるため誤差が大きくなる



標準ガスに対して
試料ガスの濃度が大幅に高いと
外挿になってしまい、不確かさが大きくなる

備考

ガスの希釈方法

- ・ 質量比混合法

大型の天秤が必要, 高度な技術力必要

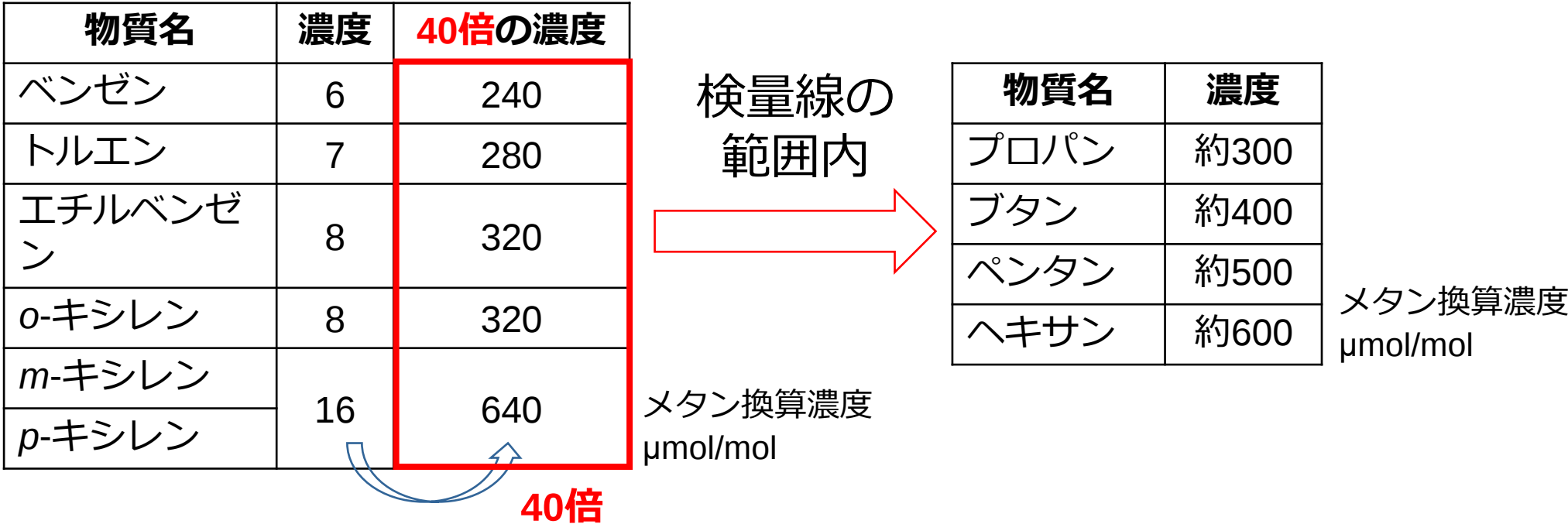
- ・ 流量比混合法

各原料ガス用に校正された流量計が必要

一般ユーザーは導入が難しい

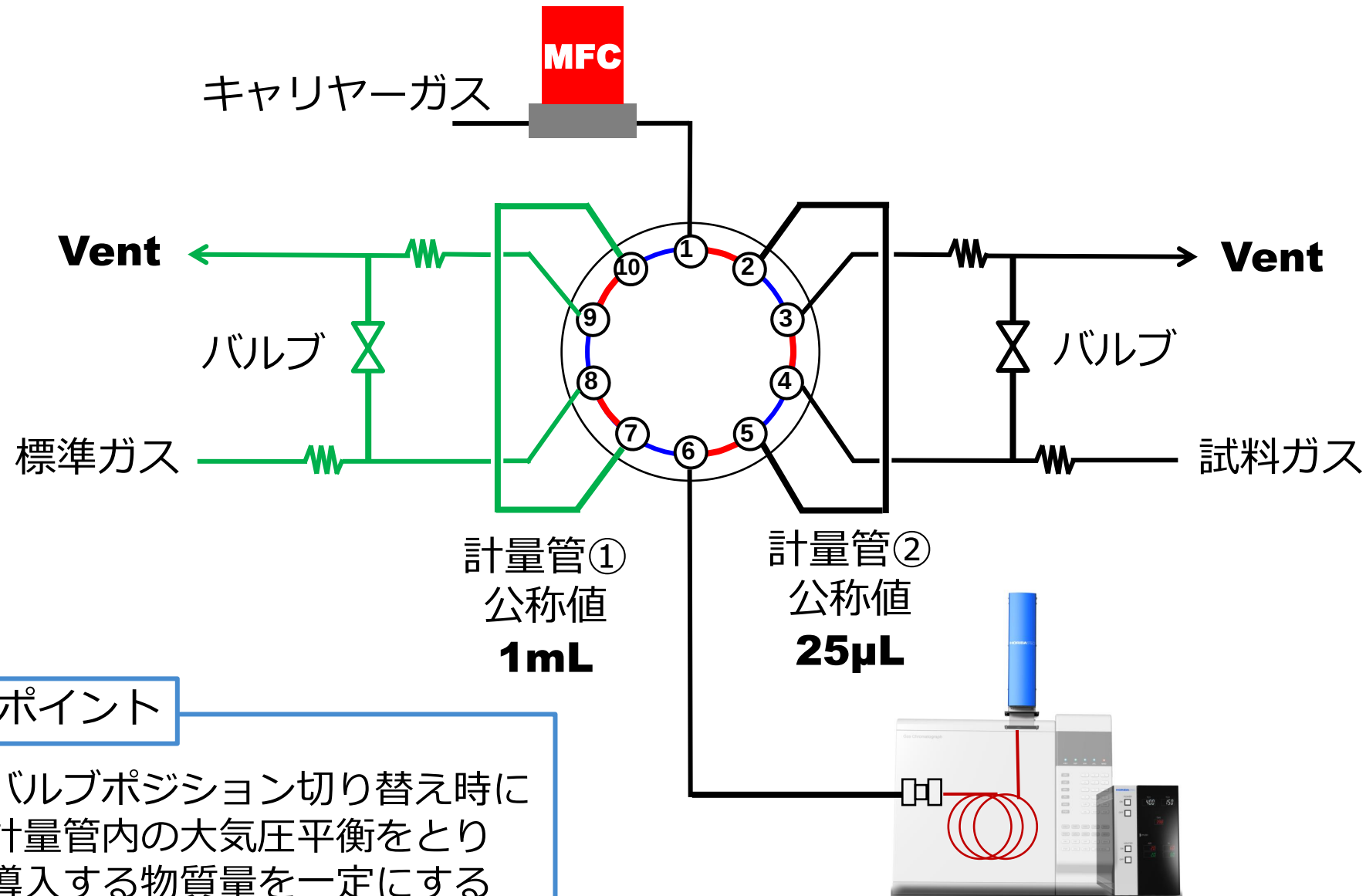
課題の解決方法

- 濃度比に応じて計量管の体積を変える
 - 計量管内の炭素数を考慮し、外挿にならないようにする



濃度の異なる標準ガスを準備することは困難なため
計量管の体積比を 40:1 にして導入する物質質量(mol)を調整

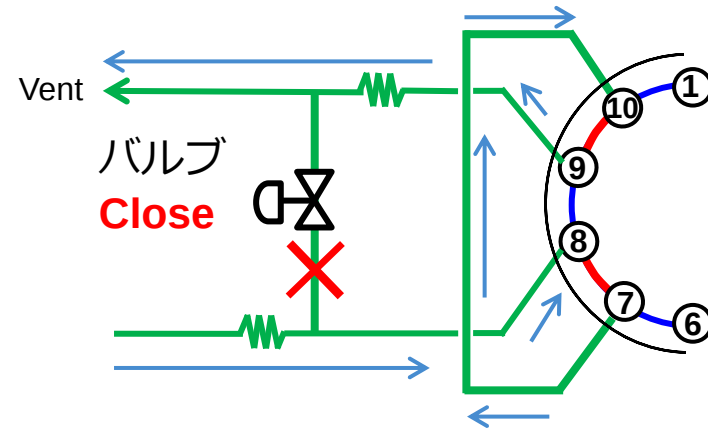
新規値付け方法



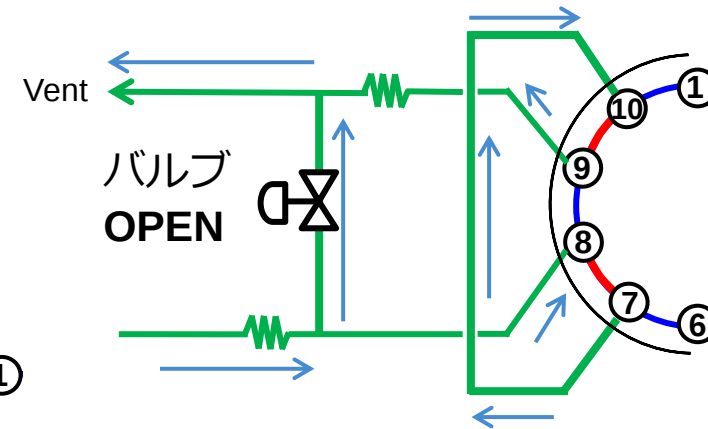
大気が逆流しないようにするための工夫点

①ガスサンプリング時

計量管の内圧は大気圧より高い

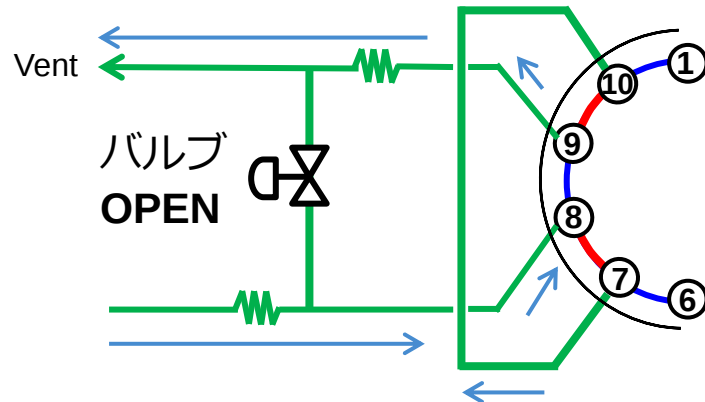


②大気圧平衡時



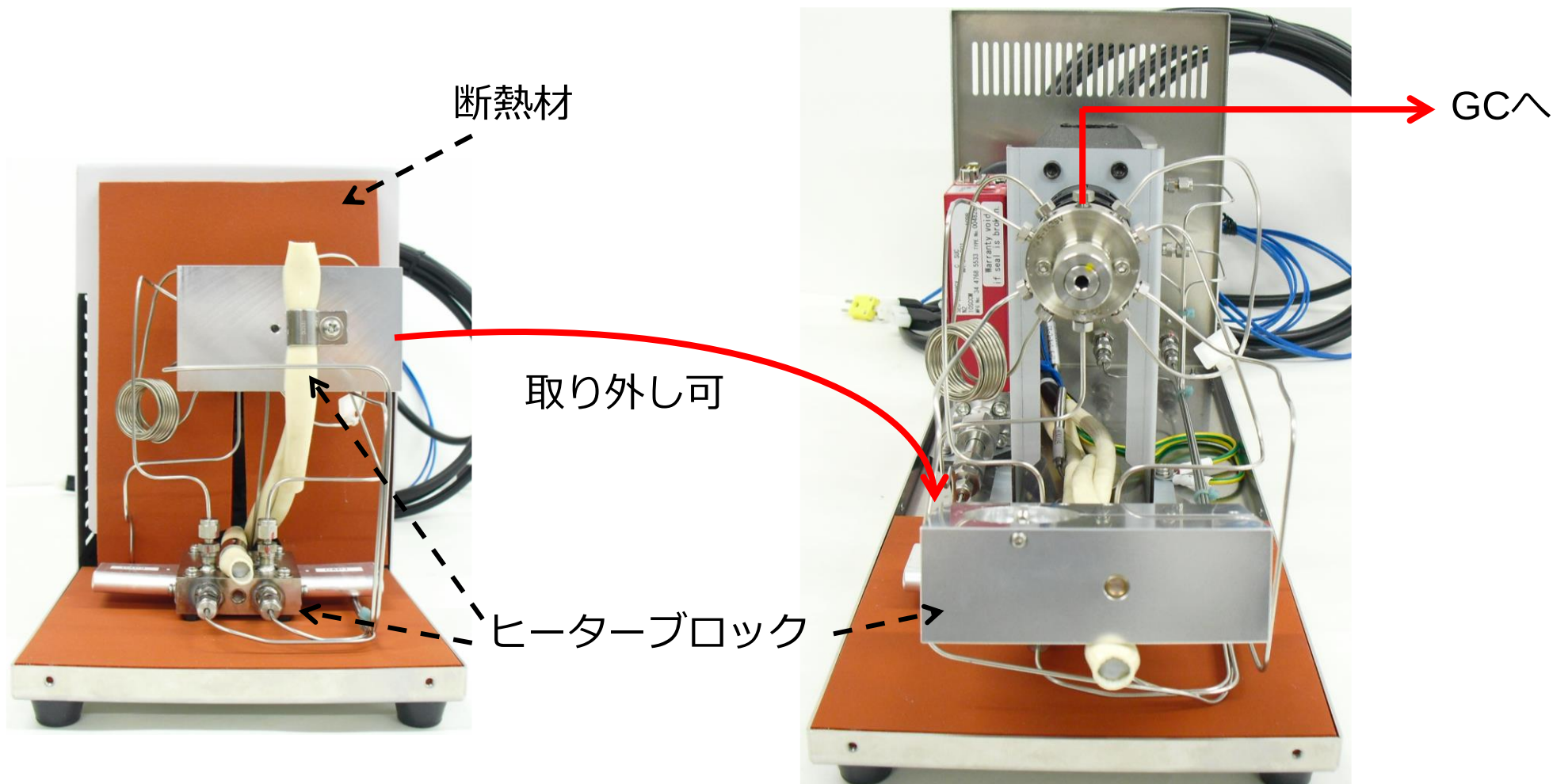
③分析時

流路が赤から青に切り替わる



実際の装置（ガスサンプリングユニット）

- 配管・バルブ加熱ができるため高沸点・吸着性化合物にも対応可能



分析条件

- ガスクロマトグラフ 6890N
- カラム HP-AL/KCL 長さ30 m, 内径0.53 mm, 膜厚15 μ m
- キャリヤーガス He (5 mL/min)
- オーブン 条件A
40 °C(0.5 min)→20 °C/min→180 °C(27.5 min)
条件B
40 °C(0.5 min)→10 °C/min→150 °C(3.5 min)
- 標準物質校正システム (TE-1000)
酸化触媒 Pd, Air: 2.0 mL/min (0 °C, 101.3 kPa)
還元触媒 Ni, H₂: 6.0 mL/min (0 °C, 101.3 kPa)
触媒部400 °C, バルブ部150 °C
- FID 300 °C
H₂: 40 mL/min, Air: 400 mL/min
Makeup (N₂): 25 mL/min
- 水素発生器 OPGU-7200

アルカン用

BTX用



JASIS2025 (9月)
新型水素発生機 展示予定

標準ガスと試料ガス（すべて窒素バランス）

■ 試料ガス 25 μ Lの計量管で測定

プロパン(C3)	(90~110) vol ppm(μ mol/mol)
ブタン(C4)	(90~110) vol ppm(μ mol/mol)
ペンタン (C5)	(90~110) vol ppm(μ mol/mol)
ヘキサン (C6)	(90~110) vol ppm(μ mol/mol)

定量対象ガス

■ 標準ガス(BTEX, AIST/NMIJ) 1mLの計量管で測定

ベンゼン	(1.0272 $\pm$ 0.0083) μ mol/mol (k=1)
トルエン	(1.0358 $\pm$ 0.0079) μ mol/mol (k=1)
エチルベンゼン	(1.0251 $\pm$ 0.0075) μ mol/mol (k=1)
<i>o</i> -キシレン	(1.0019 $\pm$ 0.0074) μ mol/mol (k=1)
<i>m</i> -キシレン	(1.0189 $\pm$ 0.0075) μ mol/mol (k=1)
<i>p</i> -キシレン	(1.0046 $\pm$ 0.0074) μ mol/mol (k=1)

検量線作成用 標準ガス

■ 標準ガス(C₂H₆, AIST/NMIJ) 1mLの計量管で測定

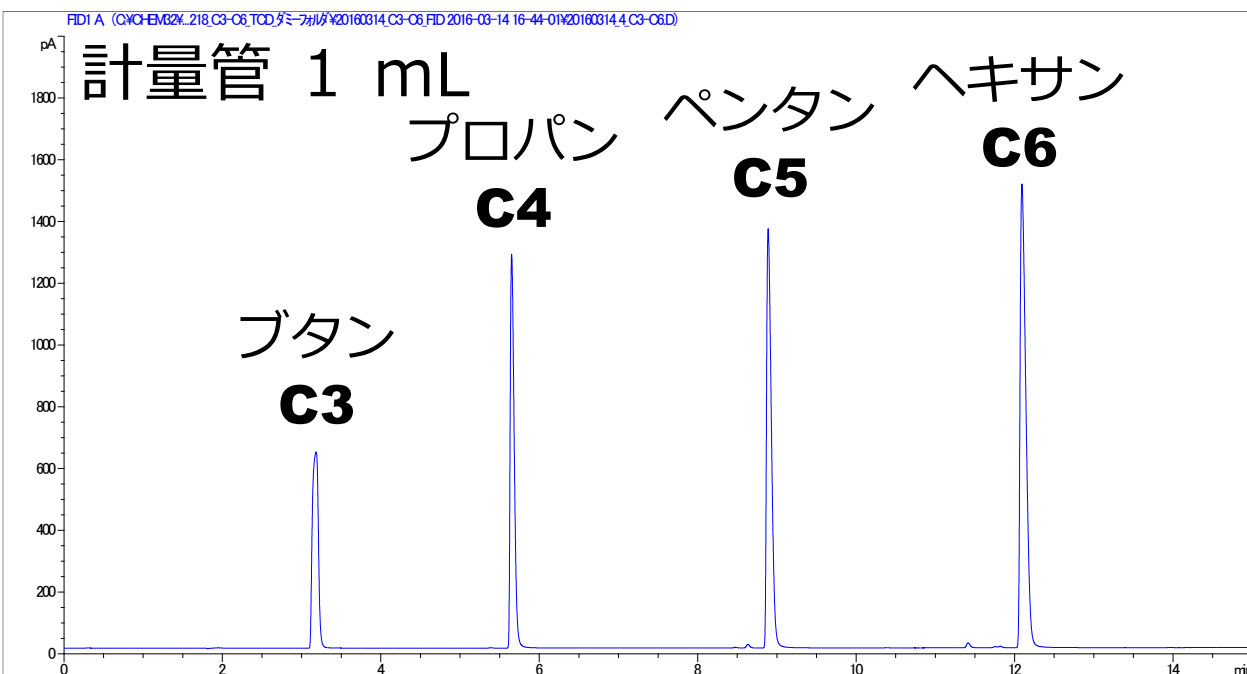
エタン(C ₂)	(1033.6 $\pm$ 2.393) μ mol/mol (k=1)
----------------------	--

バリデーション用 標準ガス

実験手順

- ① 計量管間の**精確な**体積比を計測(条件A)
- ② 標準ガス(BTEX, AIST/NMIJ)で検量線作成(条件B)
- ③ 試料ガスに濃度値付け
- ④ 試料ガスの濃度値を体積比倍
- ⑤ 試料ガスで検量線を取得し、
標準ガス(C₂H₆, AIST/NMIJ)でバリデーション (条件A)

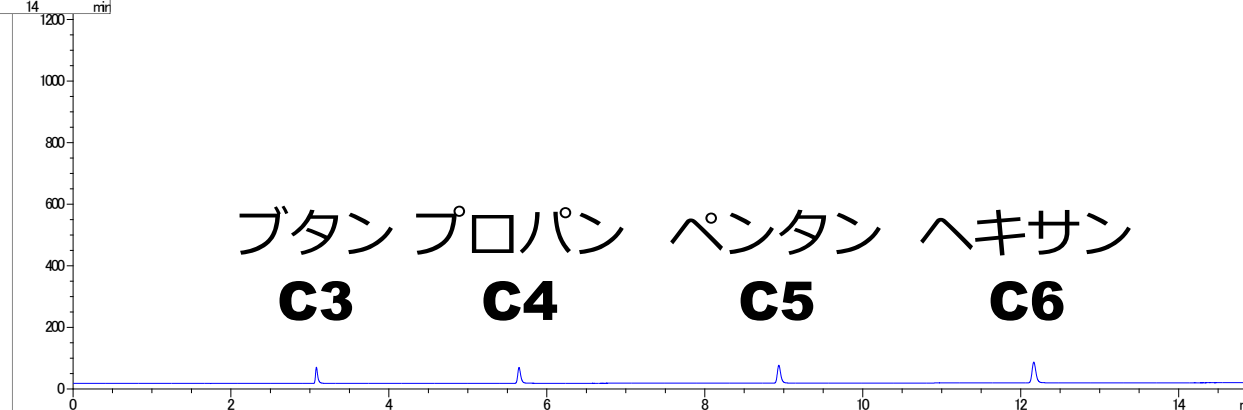
① 計量管間の精確な体積比を計測



測定回数：各6回

各物質の
面積比から
実際の計量管の
体積比を求める

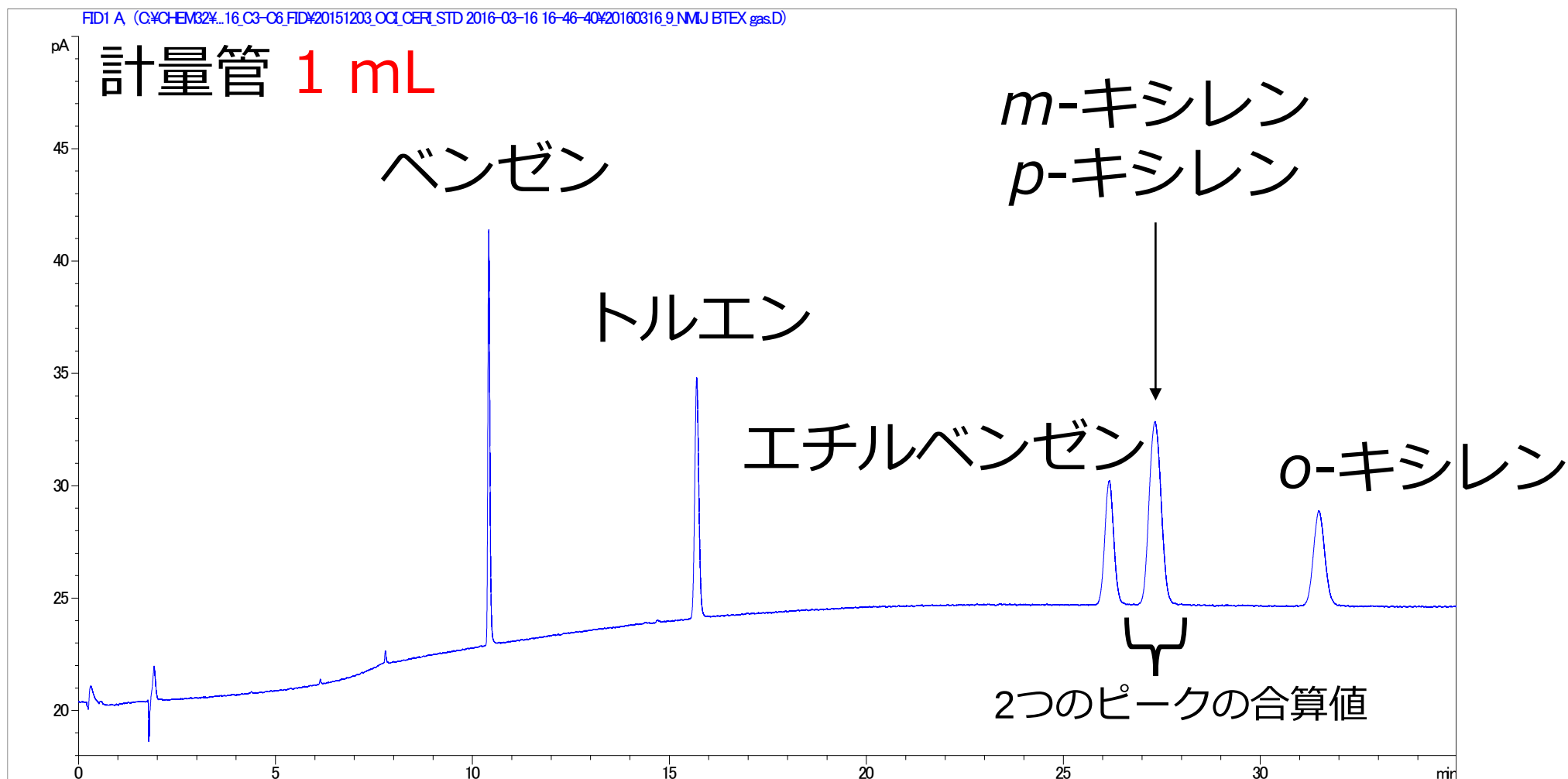
計量管 2 5 μ L



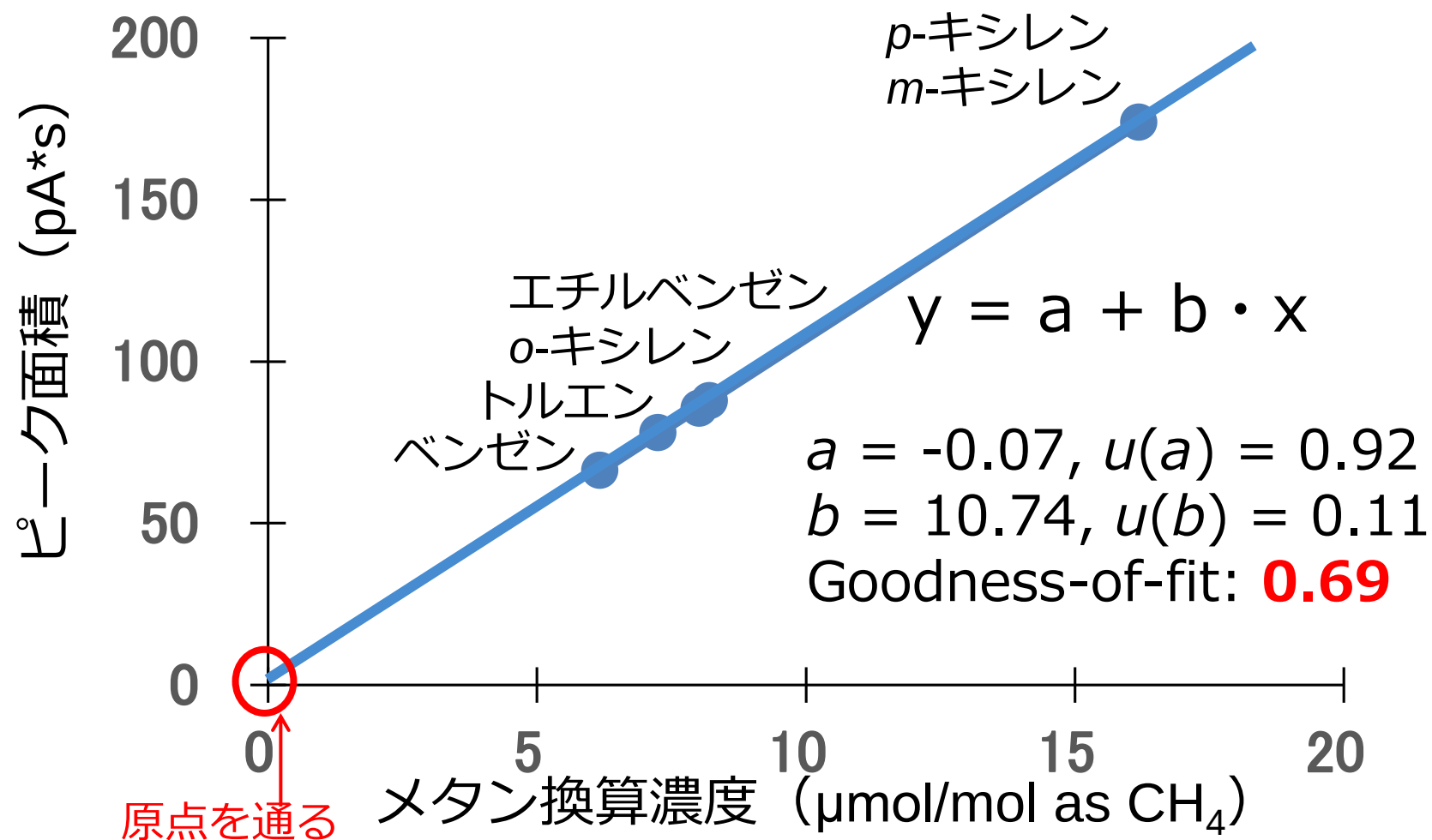
計量管の体積比：**32.70 $\pm$ 0.03** ($k=1$) 面積比より計算

② 標準ガス(BTEX, AIST/NMIJ)で検量線を作成

■ 標準ガス(BTEX, AIST/NMIJ)のクロマトグラム



② 標準ガス(BTEX, AIST/NMIJ)で検量線を作成



直線かつ原点（ゼロ）を通る ⇒ 反応効率が100%

濃度値付け結果

③ 試料ガスに濃度値付け

	メタン換算濃度	標準不確かさ (k=1)
	μmol/mol as CH ₄	μmol/mol as CH ₄
プロパン	9.51	0.03
ブタン	12.74	0.05
ペンタン	16.37	0.09
ヘキサン	21.71	0.14

25μLの計量管の面積値
から算出した定量結果

④ 試料ガスの濃度値を体積比倍

	メタン換算濃度	標準不確かさ (k=1)
	μmol/mol as CH ₄	μmol/mol as CH ₄
プロパン	311.2	1.07
ブタン	417.1	1.79
ペンタン	535.7	2.85
ヘキサン	710.5	4.52

32.70±0.03 倍

値付けされた
試料ガス濃度と不確かさ

⑤ 試料ガスで検量線を取得、標準ガス(C₂H₆, AIST/NMIJ)でバリデーション

■ バリデーション手順

A) 値付けされた濃度と面積値で検量線を作成

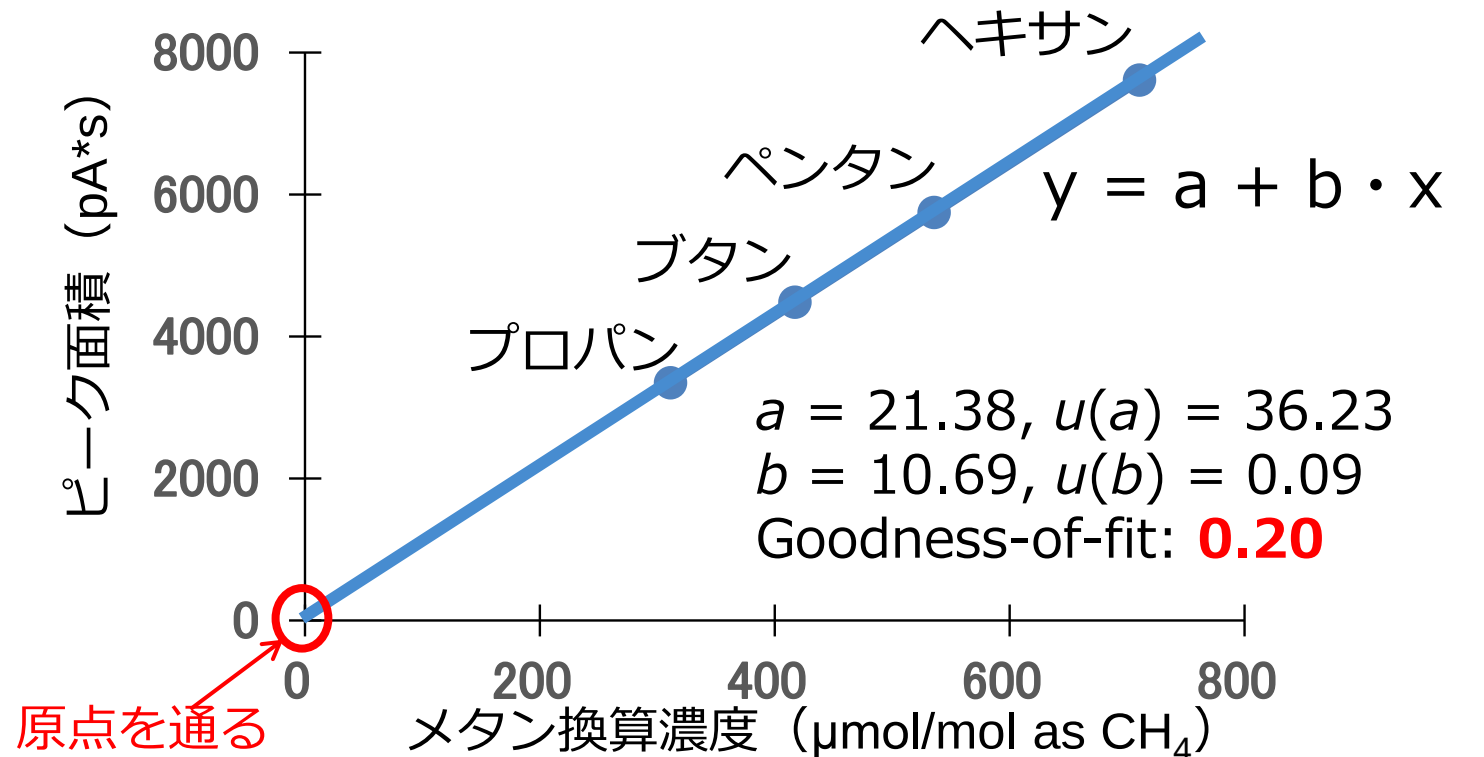
	メタン換算濃度	標準不確かさ ($k=1$)
	$\mu\text{mol/mol as CH}_4$	$\mu\text{mol/mol as CH}_4$
プロパン	311.2	1.07
ブタン	417.1	1.79
ペンタン	535.7	2.85
ヘキサン	710.5	4.52

B) 作成した検量線を使用して標準ガス(C₂H₆, AIST/NMIJ)の濃度と不確かさを算出

C) 実験値と産総研で調製された標準ガスの濃度（調製値）が不確かさの範囲内で一致するか確認

試料ガスの検量線

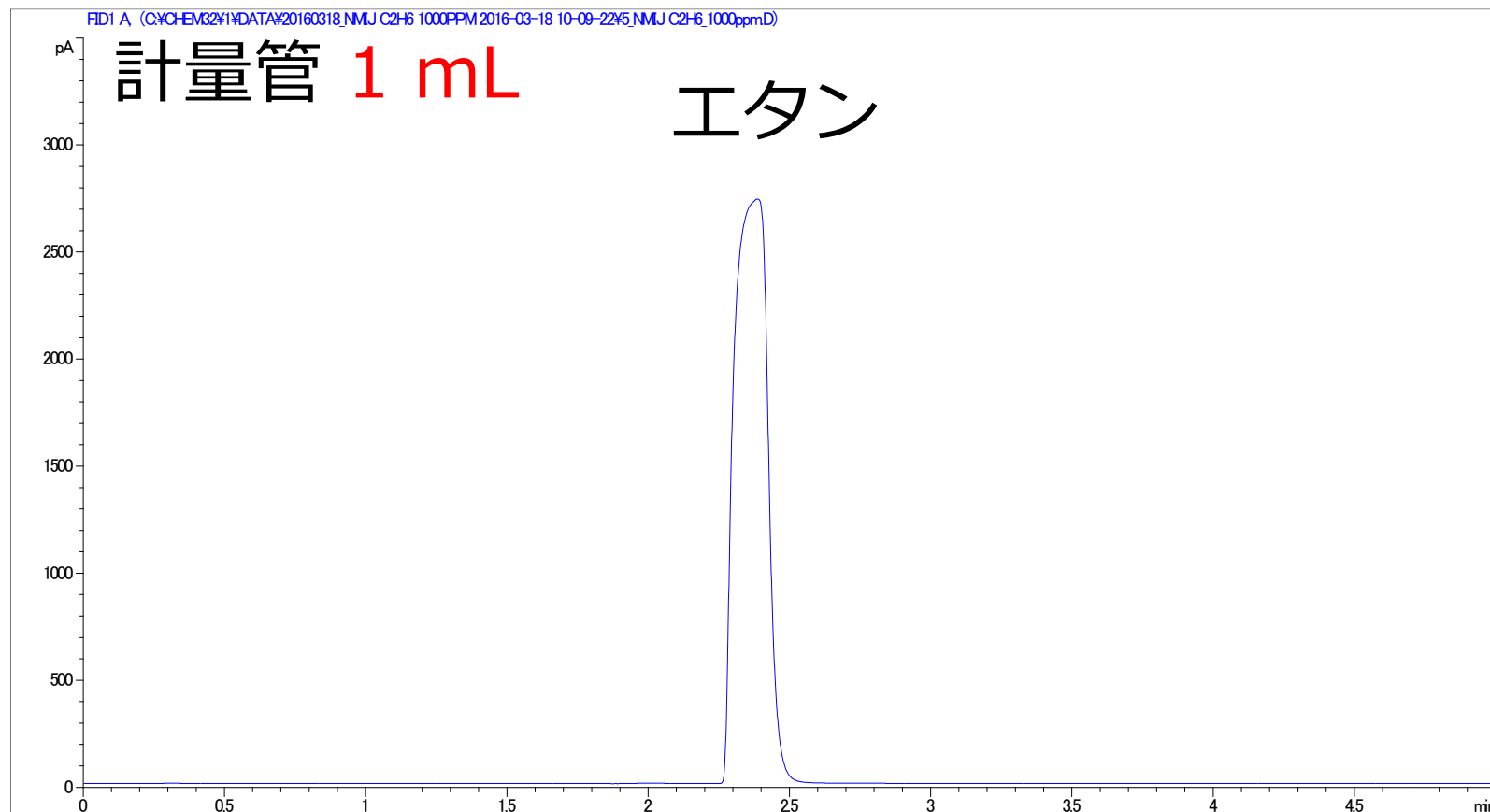
■ 実験で得られた濃度を使用し、検量線を作成



直線かつ原点（ゼロ）を通る ⇒ 反応効率が100 %

この検量線から標準ガスに値付けし、調製値と比較

標準ガス(C₂H₆, AIST/NMIJ)のクロマトグラム



バリデーション

■ ISO/IEC 17043記載のEn数を用いて検定

	濃度	標準不確かさ(k=1)
実験値	1048	8
調製値	1034	2

単位：μmol/mol

$$|E_n \text{ 数}| = \frac{LAB - REF}{\sqrt{U_{LAB}^2 + U_{REF}^2}}$$

LAB: 実験値の濃度
REF: 調製値の濃度
U_{LAB}: 実験値の濃度の拡張不確かさ (k=2)
U_{REF}: 調製値の濃度の拡張不確かさ (k=2)

| E_n数 | = **0.92**

E_n数が1.0未満 → 不確かさの範囲内で一致

結論

- 低濃度の標準ガスから高濃度の試料ガスに濃度と不確かさを付与
 - 計量管の体積比で32倍程度の濃度範囲に拡張
- 標準物質と異なる測定対象物質にSI-トレーサビリティ確保
 - 分析値の信頼性確保
 - 付与した特性値を他の物質へさらに拡張できた

その他の実施例

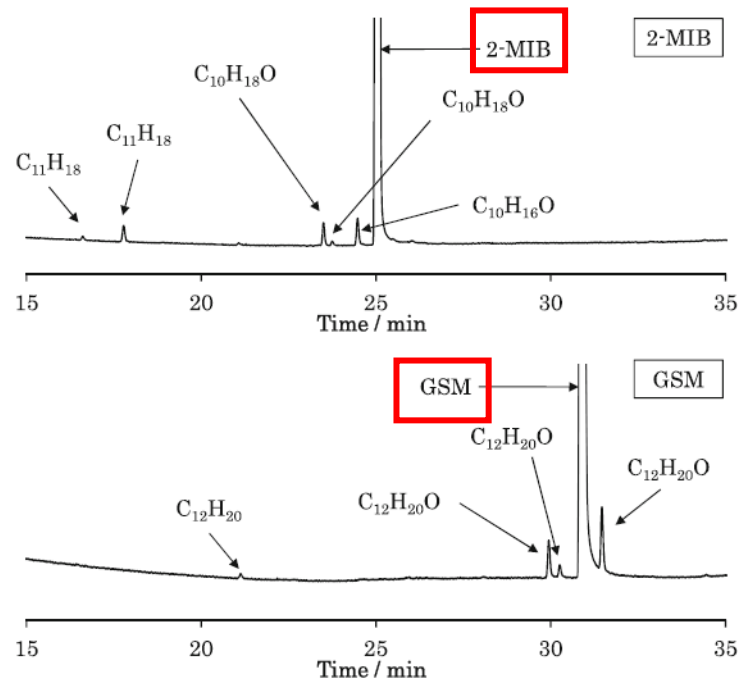
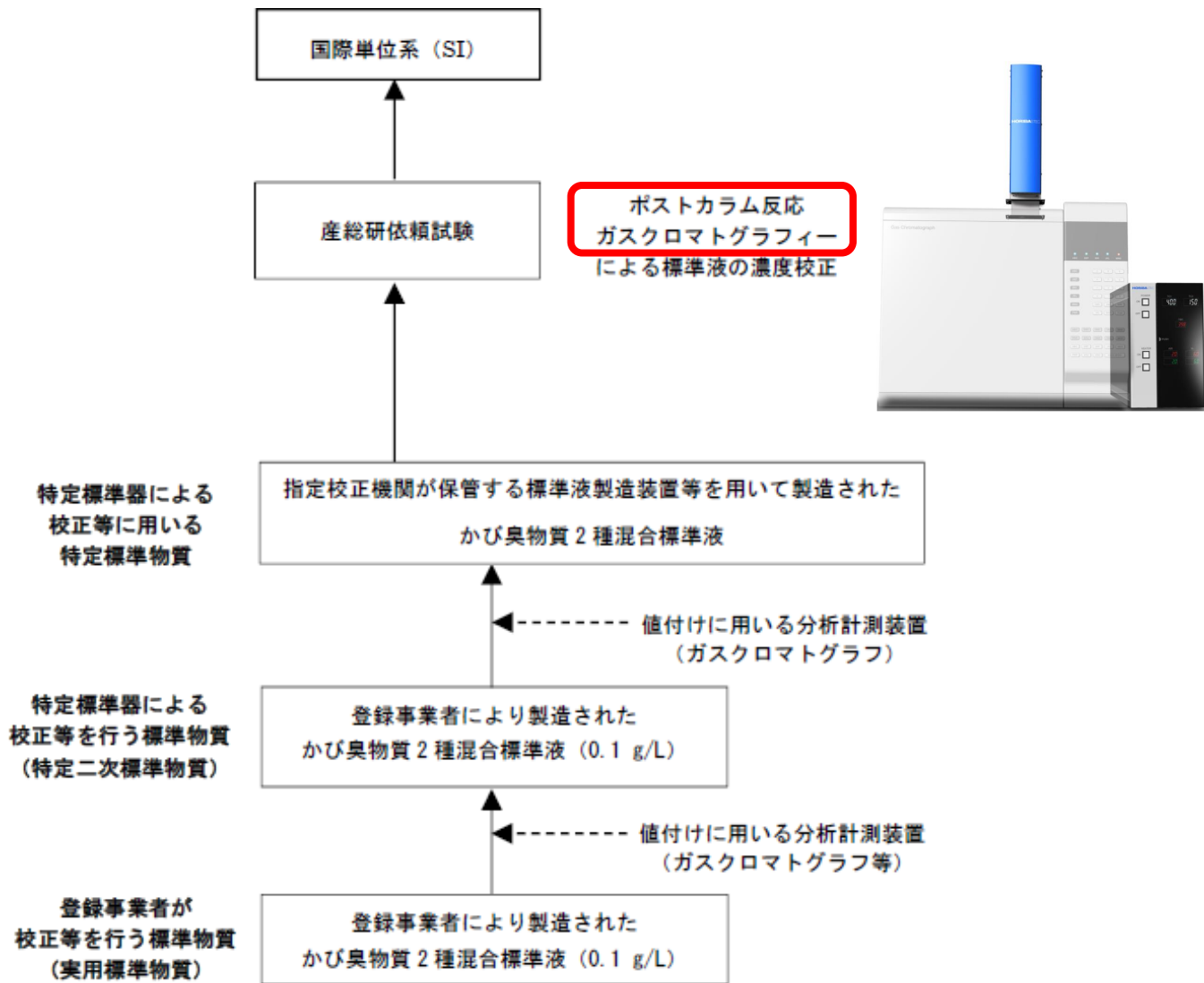


Fig. 1 Chromatograms of raw materials (2-MIB and GSM) obtained the post-column reaction GC

計量法のもとで供給される
標準液の濃度決定に実用化されている

経済産業省（平成30年7月公示）



Omoshiro-okashiku
Joy and Fun

おもしろ可笑

THANK YOU

Terima kasih 谢谢
Gracias
Tack ska du ha
Danke
Grazie
Σας ευχαριστώ πάρα πολύ
धन्यवाद
شُكْرًا
ขอบคุณครับ
Большое спасибо
Obbrigado
Cảm ơn
Merci
감사합니다
ありがとうございました
Dziękuję