

# ガスクロマトグラフ質量分析計における ヘリウムガスの供給不足への対策



企業レポート

閑念 弘樹\*

Measures against helium gas supply shortage in GC-MS systems

Key Words : helium gas supply shortage, GC-MS

## はじめに

ガスクロマトグラフ質量分析計 (Gas Chromatograph Mass Spectrometer: GC-MS) は、定性能力に優れているため、環境、電子/半導体、化学、医薬、食品、生命科学など、さまざまな分野で微量成分の測定に用いられている。ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS 法) とは、GC (ガスクロマトグラフィー) と MS (質量分析) を組み合わせた分析手法である。GC/MS 法では、測定試料を GC 部で化合物ごとに分離、MS 部でそれらをイオン化し、質量電荷比ごとに分離し検出する。MS 部のイオン源では大きいエネルギー (70eV) を持つ電子を試料に当てることで試料に含まれる化合物をイオン化させる。この時に化合物由来の分子イオンに加えて、構造の弱い部分が開裂した様々な質量を持つフラグメントイオンが生成される。これらイオンの存在パターンをマススペクトルとして取得する。得られるマススペクトルは化合物ごとに特異的であり、ライブラリ検索で未知化合物の同定が可能である。また特定のイオンのピーク面積を用いて化合物の定量も可能である。GC-MS で用いるキャリアガスは試料との反応性が乏しい不活性ガスが望ましく、一般的にヘリウム (He)、窒素 (N<sub>2</sub>)、水素 (H<sub>2</sub>) などが用いられる。中でもヘリウムは、高いカラム効率が得られる線速度の範囲が広く、ま

たイオン化エネルギーが高いことからイオン化されにくくノイズが増えにくい特長を持つため、幅広い分析で使用されている。

ヘリウムガスは天然ガスの採掘の際に副産物として生産される。そのためヘリウムの産出国は限られており、日本はヘリウムを全量輸入している。近年、COVID-19 による天然ガスの需要変動、主な産出国である米国でのヘリウムの含有量の少ないシェールガスへの移行、ロシア-ウクライナの戦争とそれに伴う各国の経済制裁、アメリカ-中国の貿易摩擦などの影響により、ヘリウムの供給不足が深刻化している<sup>1),2)</sup>。昨今のヘリウム供給不足に対して、弊社ではお客様のニーズに応じて、He 消費量を削減する、代替キャリアガスを使用する、という2つのアプローチを提案している。

本稿では、弊社の GC-MS システムにおけるヘリウムガスの供給不足に対する対策として、He 消費量の削減、代替キャリアガスの使用について紹介する。

## ヘリウムの消費量を削減する

代替キャリアガスでの運用が困難なケースとして、定量下限で感度に余裕がない場合が挙げられる。水素、窒素をキャリアガスとして用いた場合、基本的に感度が低下する。目安としてヘリウム利用時で要求される定量下限値で S/N=50~100 以上ないと代替キャリアガスの運用は難しい。またシステムが代替キャリアに対応しておらず一部の前処理装置やオプション製品が使用できないためヘリウムでの分析を推奨しているケースもある。以上の理由から弊社では必要最小限のヘリウムの消費量で分析するための機能を提案している。

分析中のキャリアガス削減機能として、キャリアガスセーブモードがある。このモードでは分析中に



\* Hiroki KANNEN

1990年5月生まれ  
大阪大学大学院工学研究科 環境エネルギー工学専攻 博士後期課程 (2022年)  
現在、株式会社島津製作所  
ライフサイエンス事業統括部  
MSビジネスユニット 主任 工学博士  
専門/電気電子工学  
TEL : 075-823-1334  
FAX : 075-811-8187  
E-mail : h-kannen@shimadzu.co.jp



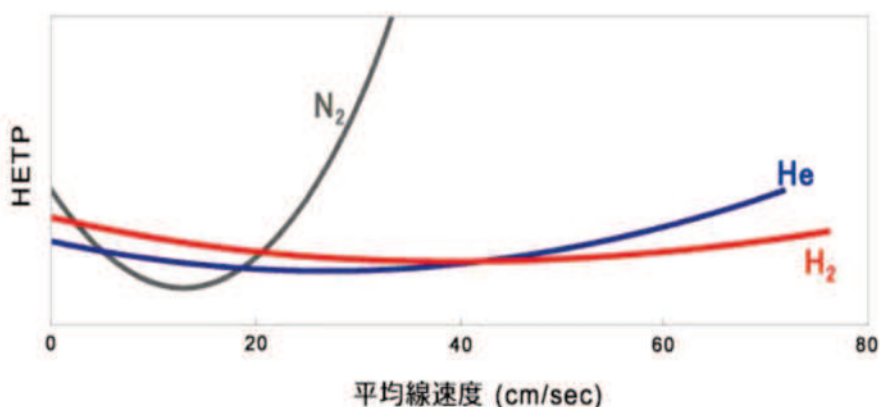


図1 各キャリアガスを用いた場合のHETPと平均線速度の関係

スプリット流量を最適化することでキャリアガスの全流量を下げるができる。分析時間：30分、スプリット比：100、キャリアガスセーブ機能：1分後にスプリット比10という条件において、キャリアガスの全流量を下げることでヘリウム消費量を約83%削減している<sup>3)</sup>。分析待機中のヘリウム削減のための機能であるエコロジーモード、シャットダウンメソッドでは、分析終了した後、自動的にHe消費量や消費電力を抑える装置待機状態に移行する。またオプション品のガスセレクタを搭載することで、ヘリウムと窒素ガスを自動で切り替えることができ、分析中のキャリアガスセーブ機能と合わせることで、スプリット/スプリットレス分析時にヘリウムの消費量を90%削減することができる。

#### 代替キャリアガスの使用時の感度とGC分離

代替キャリアガスでの分析時の影響として感度低下が挙げられる。水素や窒素はヘリウムと比べてイオン化効率が高く、スペクトル取得時のバックグラウンドノイズとして検出される。また窒素はヘリウムと比べて分子量が大きく、ターボ分子ポンプでの排気効率が下がるため、真空度が悪化し、測定試料由来のイオンの透過率が下がる。これらの要因から、感度の面では、ヘリウム>水素>窒素の順で有利になる。測定試料や分析条件にも依存するが、感度低下の目安として、ヘリウムを1とした場合、水素では0.5、窒素では0.1倍程度とされている<sup>4)</sup>。

またキャリアガスを代替する際の影響として、GCでの分離も考慮する必要がある。使用するキャリアガスと分析条件（線速度）の組み合わせにより

カラム効率が変わる。カラム効率 (Height Equivalent to a Theoretical Plate : HETP) は理論段高さで表現され、低いほどカラムの分離効率が良いことを示す。図1に各キャリアガスを用いた場合のHETPと平均線速度の関係を示す。線速度とはキャリアガスがカラムの中を進む速度である。一般的に線速度が大きい分析条件ではキャリアガスやサンプルがカラムを通過する速度が上がるため分析時間が短くなる。例えば水素をキャリアガスとして使用した場合、ヘリウムと比べて早い線速度でHETPが最小になり、これは短時間で分析が完了することを意味している。窒素をキャリアガスとして使用した場合、HETPの曲線勾配がきつく、GC分離が悪くなる傾向がある。

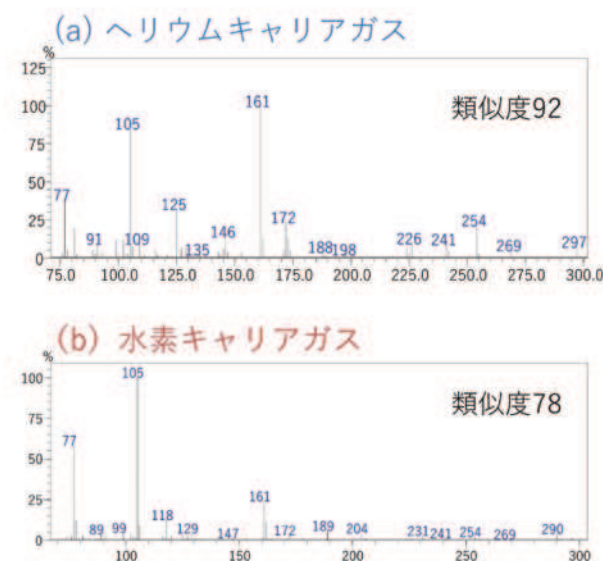


図2 (a) ヘリウム、(b) 水素キャリアガスでのイソキサチオンオキソンのマススペクトル



### 水素キャリアガス運用のポイント

水素はヘリウムと比較して入手しやすく、安価であり、線速度に対する分離性能も維持でき、安全面に留意して使用すれば、ランニングコストも大幅に削減することが可能である。水素を使用する場合の分析の注意点として、特定の化合物との反応が挙げられる。ヘリウムと水素をキャリアガスとして使用した分析において、スペクトルのパターンが異なる例として、図2にイソキサチオンオキシソンのマススペクトルを示している。既存のマススペクトルライブラリは使用できるが、化合物によってはライブラリ検索の類似度が10~20ほど下がる可能性がある。厳密な同定を行う際は、標準試料を測定しマススペクトルや定量・確認イオン、保持時間を確認することを推奨する。

### 窒素キャリアガス運用のポイント

窒素は、安価で安全なガスである一方で、キャピラリー GC で使用される場合、ヘリウムと同条件で分析すると分離能力が低下する場合が多い。近接するピークがない場合はヘリウムと同条件でキャリアガスを窒素へ変更することが可能であるが、近接する成分が多く、ある程度の分離が必要な場合は、窒素での分析における条件検討が必要である。また窒素キャリアガスでの分析では分離の良い線速度が低いため、分離を重視すると分析時間が長くなる。また分離の良い線速度の領域が狭いため、線速度が変化する条件には適してない。例えば定圧制御や定流量制御で昇温分析の場合、カラム線速度は変化する。最適な分離を得ることができる線速度域が狭い窒素

キャリアガスでの分析では定線速度制御が効果的である。窒素使用時のマススペクトルパターンは、ヘリウムとほぼ同等のマススペクトルが得られる傾向にある。

### おわりに

現在ヘリウムの産出国は限られている。海外からの輸入に頼る日本では度々ヘリウムの供給不足に陥っており、ここ数年で終息する問題ではないと考えている。また GC-MS を含めた分析市場は年々拡大しており、ヘリウムや代替キャリアガスを用いた分析の需要はさらに伸びていくと見込まれている。弊社としては、今後代替キャリアガスのアプリケーションを拡充するとともに、代替キャリアガスに対応した新しいハードウェアを開発しており、さらなるヘリウム供給不足への対策を講じる予定である。

### 参考文献

- 1) 大沼倫晃：ヘリウムガスの動向と取扱いについて、環境と測定技術, Vol.46, No. 8, pp.3-8 (2019)
- 2) 大家泉：ヘリウム需給の見通し, 高圧力の科学と技術, Vol. 22, No. 3 (2012)
- 3) 分析中の消費量を削減する  
[https://www.an.shimadzu.co.jp/service-support/technical-support/analysis-basics/gcms/eco/save-helium-gas/index.html#save\\_gas1](https://www.an.shimadzu.co.jp/service-support/technical-support/analysis-basics/gcms/eco/save-helium-gas/index.html#save_gas1)
- 4) 平松良朗：代替ガスを用いた分析技術の紹介—ガスクロマトグラフ質量分析計—, 低温工学, Vol. 56, No. 3 (2021)