

ガスクロマトグラフィー研究会 座談会話題

(独)産業技術総合研究所
渡邊 卓朗

座談会での話題について

- キャリヤガスとして水素を用いるときは、検出器との組み合わせと安全面の問題を注意すればよい？
- 窒素ガスはFIDに反応しない？

落ち着いて考えれば予想可能であったが、
すっかり失念してしまったケースを紹介

- キャリヤガスとして水素を用いるときは、検出器との組み合わせと安全面の問題を注意すればよい？
- 窒素ガスはFIDに応答しない？

キャリアガスとして用いる水素の利点・問題点

- 利点

- ヘリウムと比較すると安価
 - 水素発生器による供給も可能
- 広い最適流速域をもつ
- 最適線速度がヘリウムよりも速いので、分析時間が短い

- 問題点

- 可燃性気体であるため、漏洩時に安全性の面で問題有り
- ヘリウムと比較すると、組み合わせ可能な検出器の種類が限定される

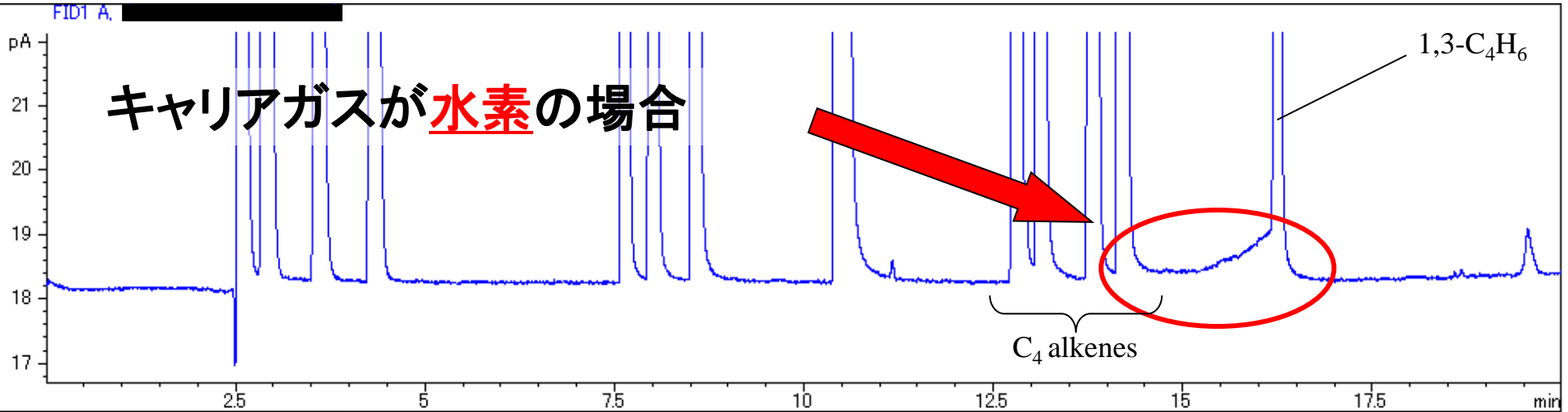
他にも問題点があるのではないか？

検討した事例における、分析等の条件

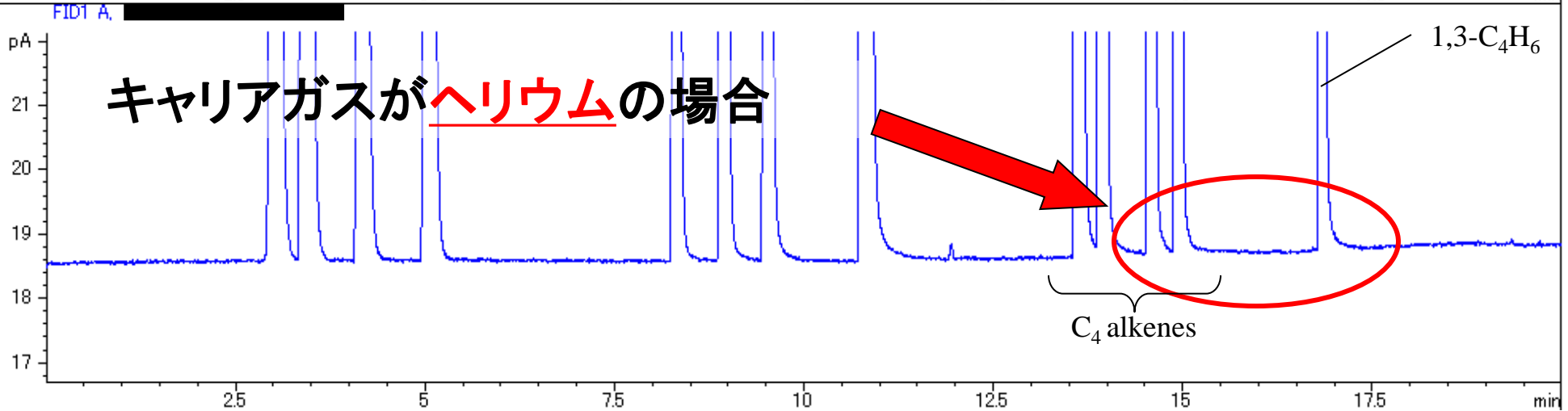
- 試料: 某社製炭化水素類13種混合ガス(各1 ppm)
- ガスクロマトグラフ: Agilent 6890 GC-FID
- 使用カラム
 - HP-AL/M (50 m × 0.32 mm × 8 μm, Agilent)
- キャリヤガス(どちらかを使用)
 - ヘリウム (99.9999%) 2.3 mL/min
 - 水素 (99.99995%) 3 mL/min
- ガスクロマトグラフオーブン温度
 - 60 °C (hold 2 min) to 120 °C @ 5 °C/min to 200 °C (hold 2 min) @ 20 °C/min
- FID検出器のガスの流量
 - 燃焼用水素: 検出器到達時の総流量が43 mL/minになるように設定
 - 助燃用空気: 450 mL/min
 - メイクアップガス(ヘリウム): 検出器到達時の総流量が45 mL/minになるように設定

キャリアガスの違いによるクロマトグラムへの影響

キャリアガスが水素の場合



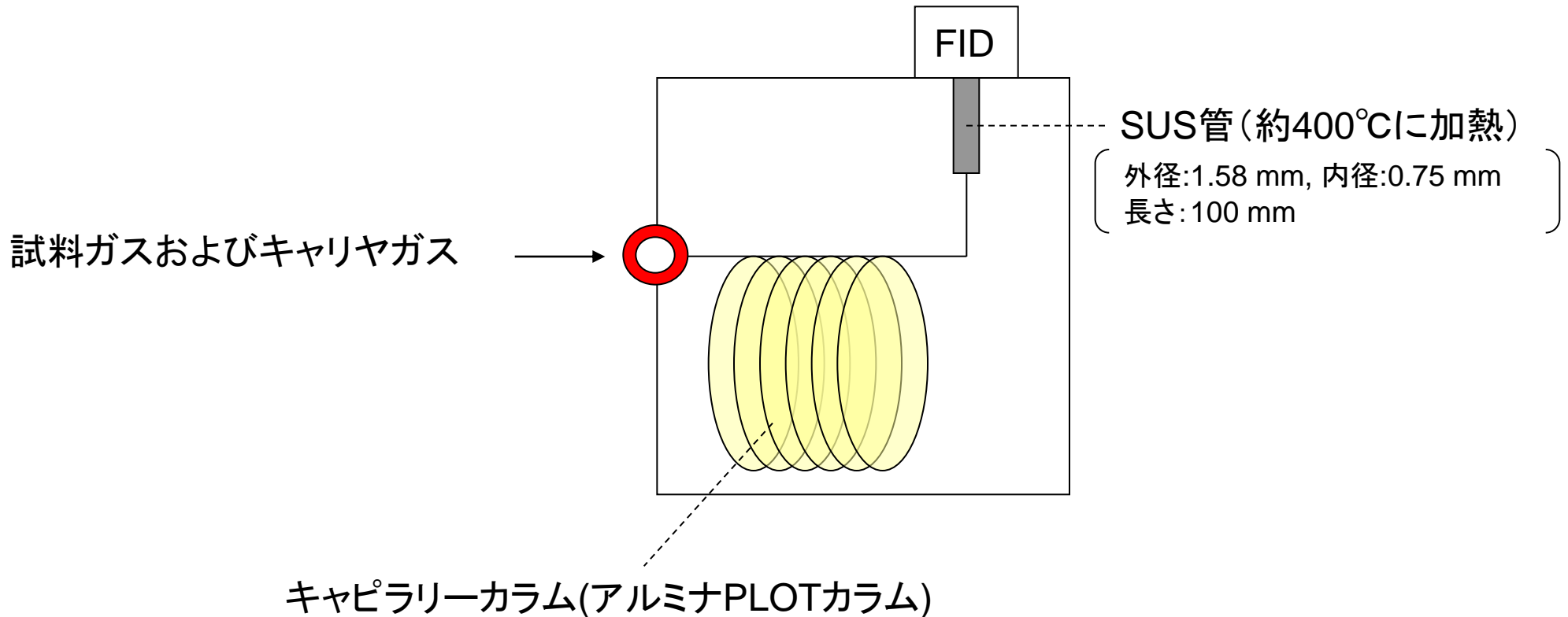
キャリアガスがヘリウムの場合



キャリアガスが水素のときは、分離カラム内で還元反応が進行した

カラムとFIDの間にSUS管を追加

概略図



保持時間が遅れる、ピークが広がる、だけだと考えられるが...

キャリアガスの種類とSUS管の有無による、炭素原子1個当たりのピーク感度比の比較

キャリアガス	He, 2.3 mL/min	H ₂ , 3.0 mL/min	
SUS管の有無	SUS管無し (通常のGC-FID)		SUS管有り
$I_{\text{Ethylene}} / I_{\text{Ethane}}$	1.001(2)	1.001(1)	1.000(1)
$I_{\text{Acetylene}} / I_{\text{Ethane}}$	1.248(5)	1.250(4)	0.998(1)
$I_{\text{Propylene}} / I_{\text{Propane}}$	0.990(3)	0.989(1)	0.996(1)
$I_{1,3\text{-Butadiene}} / I_{n\text{-Butane}}$	0.976(4)	カラム内で還元反応進行、数値化不可	

()内の数字は、 $n=5$ における測定標準偏差で、数字の最後の桁に対応する試料は市販の炭化水素混合ガスを使用し、各成分の濃度値は製造者による分析値を使用

- 一部の化学種において、アルミナカラム内で還元反応が進行
- 条件によっては、SUS管の表面でも還元反応が進行する可能性を示唆

キャリアガスとして水素を使用する場合、不飽和炭化水素など二重結合、三重結合を有する化合物が還元される可能性について、考慮しなければならない

- キャリヤガスとして水素を用いるときは、検出器との組み合わせと安全面の問題を注意すればよい？
- 窒素ガスはFIDに応答しない？

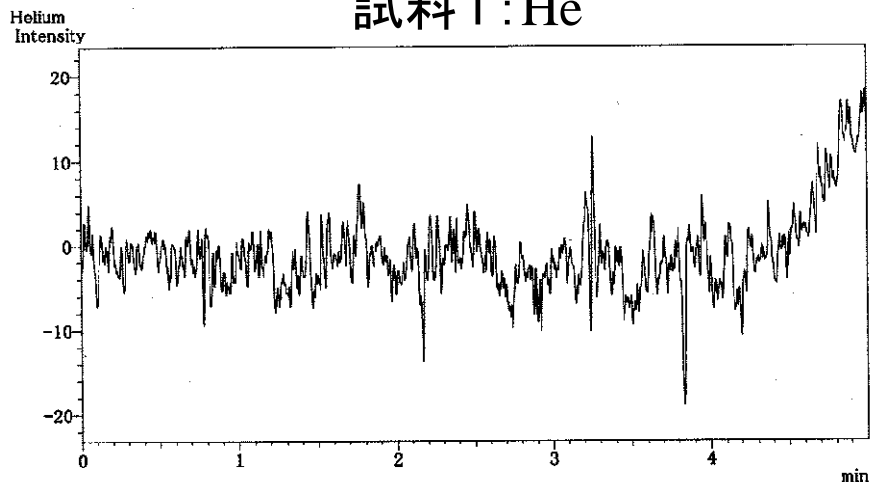
事の発端

- メタンに関するアプリケーション
 - 多成分混合標準ガスを用いた検量線の作成
 - 保持時間の短い成分(メタン)の検量線作成の際、作成失敗してしまうケースがしばしば発生
 - メタン標準ガス調製時における原料の評価
 - 希釈ガス(窒素)をGC-FIDで測定した際、ある種の測定条件を満たすと、大きなピークを確認
 - しばしばメタンの保持時間と同じような時間で観測されるため、メタン由来のものと誤認

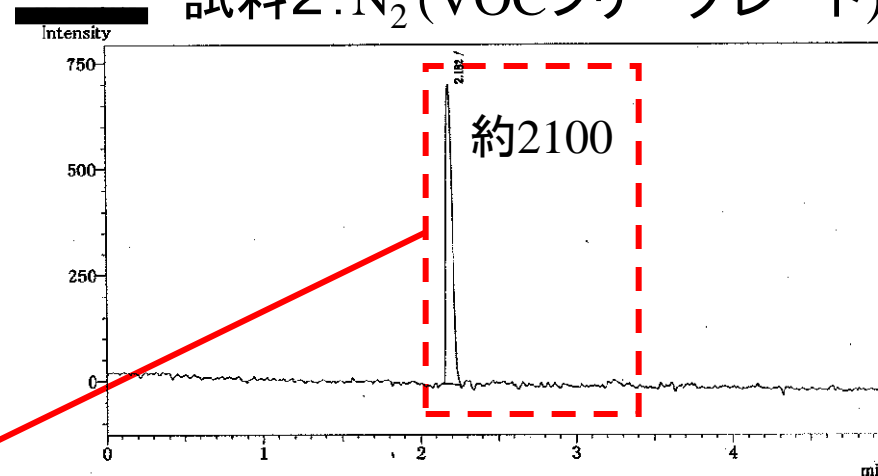
希釈ガス中のメタンの評価(1)

装置: キャピラリーGC-FID、キャリアガス: He

試料1: He



試料2: N₂ (VOCフリーグレード)



大雑把に計算すると、1.2 ppm

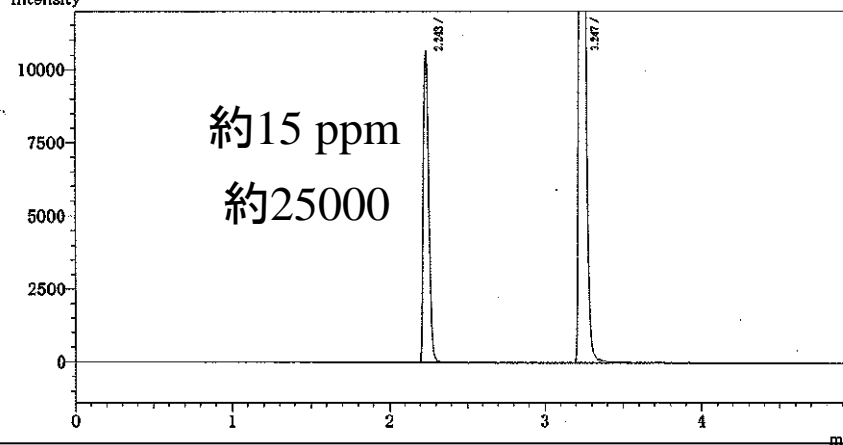
別ロットのボンベを含め5本測定
→ボンベ間差は観測されず



1 ppmのメタンが実際に含まれているのであれば、ボンベ間差が観測されるはず...

CH₄+C₃H₈/He standard
CH₄: 14.816ppm, C₃H₈: 15.830ppm

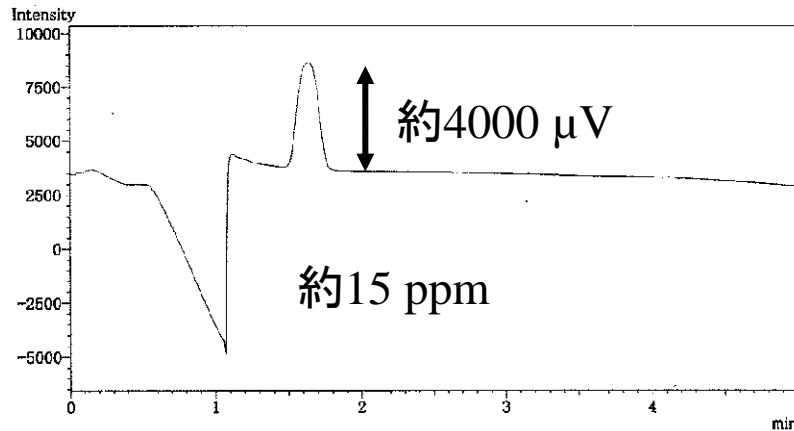
CH₄+C₃H₈/He (標準ガス)



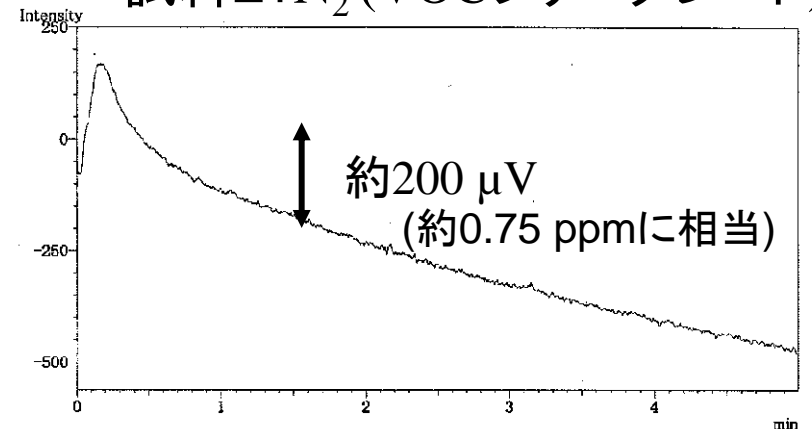
希釈ガス中のメタンの評価(2)

装置: パックドGC-FID、キャリアガス: N₂

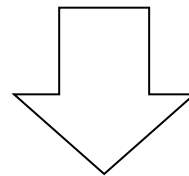
CH₄+C₃H₈/He(標準ガス)



試料2: N₂ (VOCフリーグレード)



キャリアガスとして窒素を用いたときの結果: N/D



どちらのGC-FID測定結果が正しいのか?

■ FID でメイクアップガスをヘリウムから窒素にすると感度が上がる？ ■

FID で最高の感度を得るには、適切なメイクアップガスの選択が重要です。FID ではヘリウム (He) より窒素を使用した方が、プラズマ中での化合物のイオン化がより効率的に行われるため高い感度が得られます。図に示すように、窒素を使用した場合、ヘリウムより約 20% 程度感度が向上します。 [S.N]

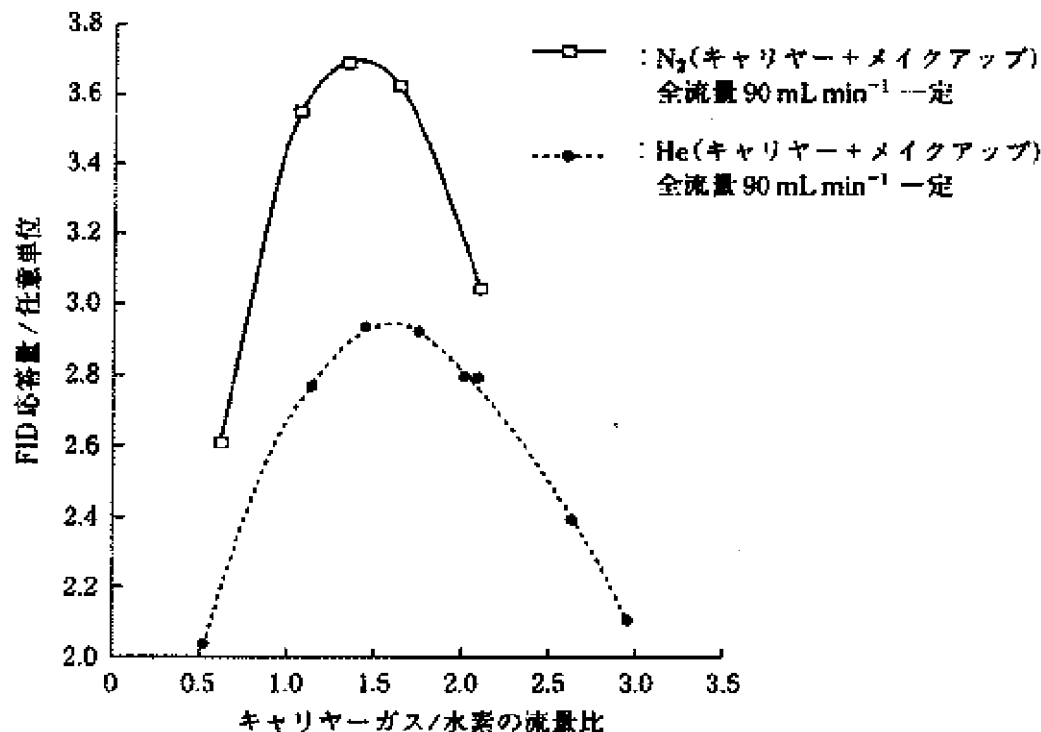
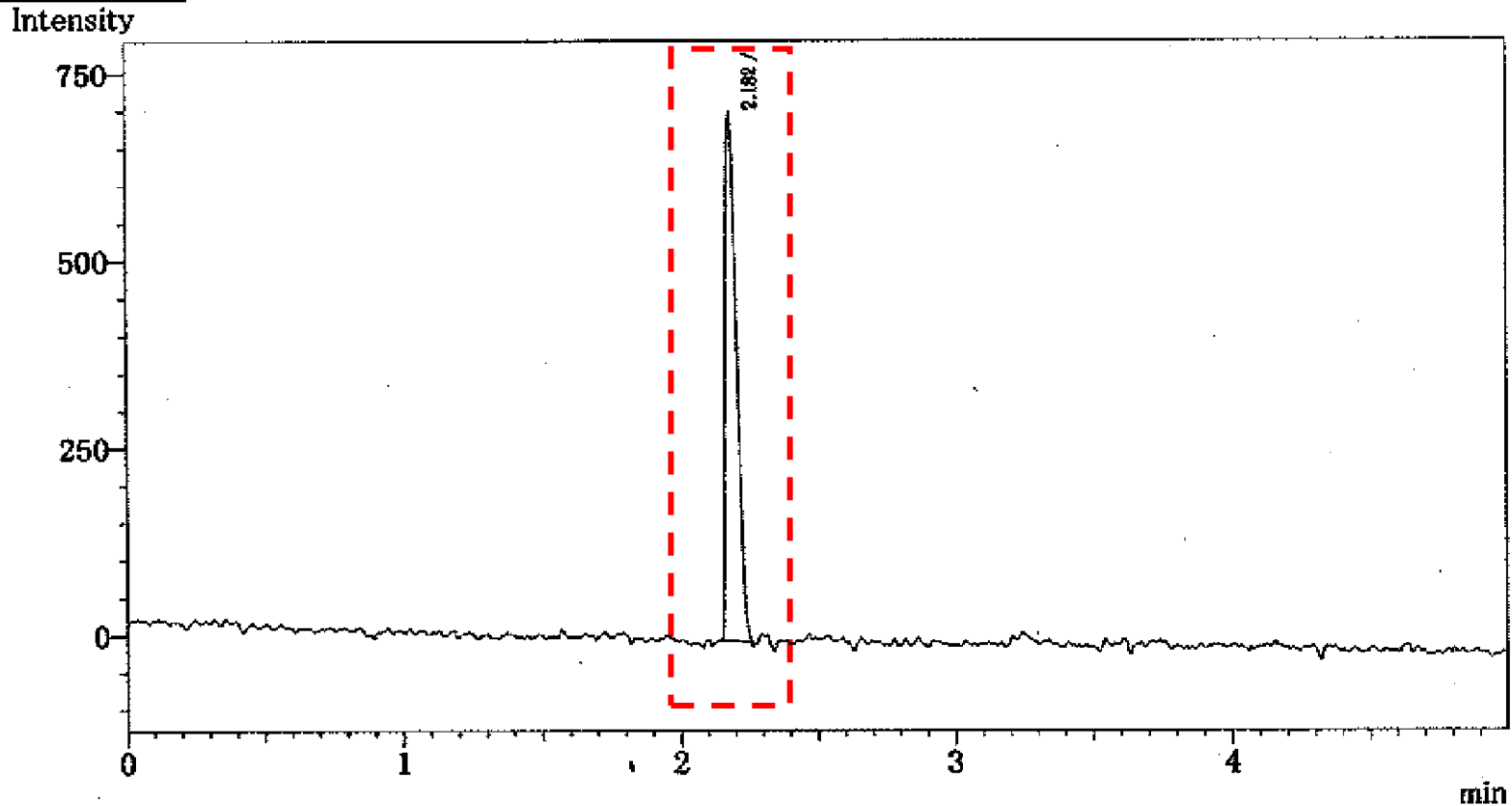


図 1 キャリヤーガスと水素の流量比と FID 応答量の関係

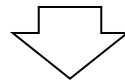
【参考文献】

K. J. Hyver, “キャピラリーガスクロマトグラフィー”, 第 3 版, 横河電機(株) (1990).

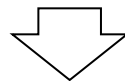
(日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編 ガスクロ自由自在Q&A 分離・検出編 p.123より引用)



キャリアガスとしてHeを使用時、この保持時間帯では、窒素濃度が相対的に高くなる



バックグラウンドノイズの感度も高くなり、窒素濃度の変化に応じたピークを形成



窒素を用いた補正、または窒素と測定対象成分を分離する分析条件も必要

ご清聴ありがとうございました