

ユーザーベネフィット

- ◆ 溶液に含まれる微量のAr、O₂、N₂を定量することができます。
- ◆ 検量線作成から実試料測定まで、オートインジェクタでの測定が可能です。
- ◆ 大気を代替標準ガスとして使用することで、低コストで分析が可能です。

■はじめに

溶液中に溶存するガス量は、溶液の機能性を左右したり、他の溶解成分の安定性や反応性に影響を与える場合があります。一般的に溶液中に溶存するガス量は微量であるため、その分析にはバリア放電イオン化検出器 (BID) が有効です。溶液中に含まれる酸素や窒素は大気中に高濃度で存在するためにヘッドスペース法では測定することができず、液体を直接分析する必要がありますが、検量線の作成が困難でした。アプリケーションニュース (01-00182-JP) では大気を標準ガスとして用いた、酸素、窒素の簡易検量線作成を紹介しており、この手法を用いて検量線を作成し、有機溶媒や水中のアルゴン、酸素、窒素の定量を行いました。

■分析条件

分析条件を表1、2に示しました。インサート (P/N : 221-41444-01) には石英ウール (P/N : 201-47616-01) を上から20 mmの位置に約20 mg詰めたものを使用しました。オートインジェクタ用シリンジには0.5 μL容積のプランジャインニードルシリンジ (P/N : 227-35002-01) を使用しました。

表1 GC分析条件

Model	: Nexis GC-2030 / AOC-30i
Injection Temp.	: 250 °C
Injection Mode	: スプリット
Split Ratio	: 1 : 25
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 線速度 50 cm/sec
Purge gas	: 20 mL/min
Column	: SH-Rt™-Msieve 5A (30 m × 0.32 mm I.D., 20 μm) 2.5 mパーティクルトラップ付き
Column Temp.	: 35 °C
Detector	: BID-2030
Detector Temp.	: 300 °C
Detector Gas.	: 50 mL/min
Filter Time Constant	: 50 msec*1

*1 環境設定のBIDをダブルクリックしフィルタ時定数を変更します。

表2 オートインジェクタ分析条件

	検量線作成時	サンプル測定時
Injection Volume	: 表3参照	0.5 μL
ポンピング回数	: 0	5
注入前溶媒洗浄回数	: 2	0
注入後溶媒洗浄回数	: 0	0
注入前試料洗浄回数	: 0	2
洗浄溶媒種	: 水	

■検量線作成

オートインジェクタに空のバイアルをセットし、洗浄溶媒に水を用いて、検量線を作成しました。検量線は、0.05、0.1、0.25、0.5 μLと注入量を変えて大気を測定して作成しました。

表3にシリンジの注入量と各化合物の導入量との関係を示しました。大気の濃度には、Ar : 0.0934 %、O₂ : 20.9 %、N₂ : 78.1 %を用いました。図1にAr、O₂、N₂の検量線を示します。各検量線ともに原点通過とし、良好な直線性が得られました。

表3 シリンジの注入量 (μL) とガスの導入量 (nL) の関係

シリンジ注入量 (μL)	0.05	0.1	0.25	0.5
Ar (nL)	0.467	0.934	2.34	4.67
O ₂ (nL)	10.5	20.9	52.4	105
N ₂ (nL)	39.0	78.1	195	390

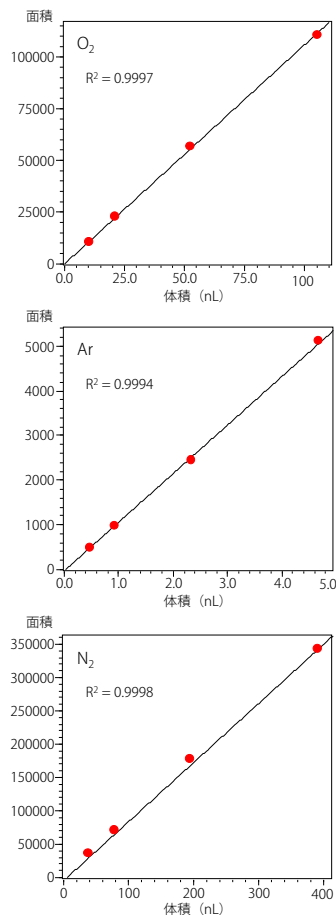


図1 各種検量線

■ 実試料の定量値の算出

実試料としてヘキサン、トルエン、エタノール、アセトン、水を用いて、溶液中に含まれるAr、O₂、N₂の定量を行いました。測定溶液種を変更する際は300℃で30分のコンディショニングを行いました。カラムに溶液が溜まると対象成分の保持が弱くなり溶出時間が早くなるためです。図2に各溶液のクロマトグラムの比較を示します。また、図1の検量線を用いて算出した定量結果を表4(a)(b)(c)に示します。水は検量線範囲外だったため、参考数値として表示しています。ヘキサン、トルエン、エタノール、アセトンは良好な再現性が得られましたが、水は再現性が10%を超える結果となりました。

図3にアセトン連続測定時のN₂のクロマトグラムを、図4にコンディショニング後のアセトンのN₂のクロマトグラムを示します。アセトン連続測定時にはN₂のピーク形状が崩れていくことが確認されましたが面積再現性は良好でした。また、カラムの焼き出しをすることでピーク形状が改善されることが確認できましたが、カラムの状態によっては保持時間がずれることがあります。

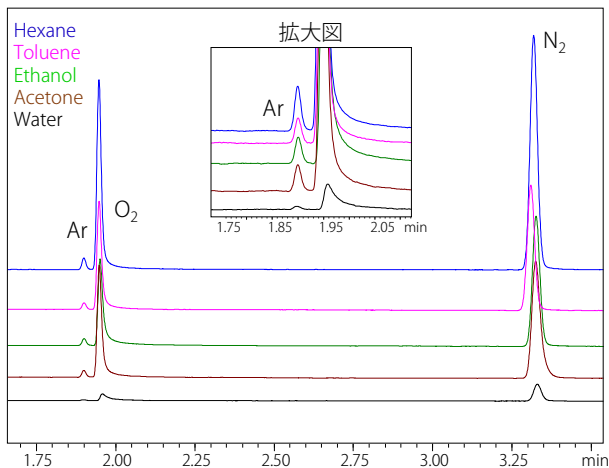


図2 各溶液のクロマトグラム比較

表 4(a) 各溶液のArの面積再現性及び定量値 (n=5)

溶液	water	Hexane	Toluene	Ethanol	Acetone
面積再現性 (%RSD)	-	0.72	0.87	1.38	3.26
体積 (nL)	-	1.85	1.03	1.08	1.10
定量値 (nL/μL)	-	3.69	2.05	2.17	2.21
定量値* ² (ng/μL)	-	6.04	3.35	3.54	3.61

表 4(b) 各溶液のO₂の面積再現性及び定量値 (n=5)

溶液	water	Hexane	Toluene	Ethanol	Acetone
面積再現性 (%RSD)	11.80	0.62	1.48	1.26	0.75
体積 (nL)	2.00* ³	37.53	22.51	21.45	23.92
定量値 (nL/μL)	3.99* ³	75.05	45.03	42.91	47.85
定量値* ² (ng/μL)	5.22* ³	98.22	58.93	56.15	62.62

表 4(c) 各溶液のN₂の面積再現性及び定量値 (n=5)

溶液	water	Hexane	Toluene	Ethanol	Acetone
面積再現性 (%RSD)	16.99	0.91	0.99	0.29	1.34
体積 (nL)	6.66* ³	88.04	46.53	48.81	51.46
定量値 (nL/μL)	13.32* ³	176.08	93.06	97.63	102.93
定量値* ² (ng/μL)	15.25* ³	201.63	106.56	111.80	117.86

*2 室温 (25℃) における理想気体として計算しました。
*3 検量線範囲外であるため参考値となります。

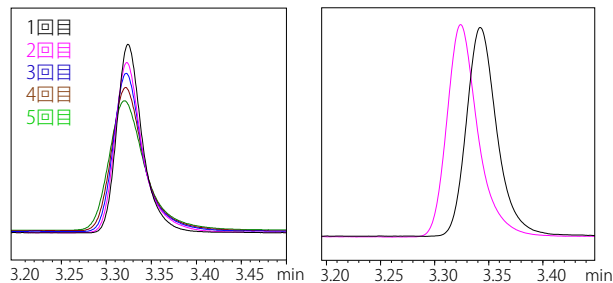


図3 アセトン連続測定時のN₂のクロマトグラム比較
図4 コンディショニング後のアセトン測定時のN₂のクロマトグラム

■ 酸素ピーク減少に対する対策

今回使用したSH-Rt-Msieve 5Aのカラムは非常に保持力が強いカラムですが、比較的沸点の溶媒は300℃のコンディショニングでカラムから追い出せます。しかしこのコンディショニングにより酸素ピークが減少する場合があります (カラムの状態による)。図5は、300℃、30分コンディショニング直後に大気を0.05 μL注入した時のクロマトグラムと、0.5 μLの大気を5回注入後、大気を0.05 μL注入した時のクロマトグラムの比較を示します。300℃、30分コンディショニング後には酸素のピークが減少してしまいましたが、0.5 μLの大気を5回注入後では酸素ピークが改善しました。300℃のコンディショニング後にこのような酸素ピークの減少が見られた場合には、コンディショニング後に大気を注入することで微量の酸素が検出されるようになります。

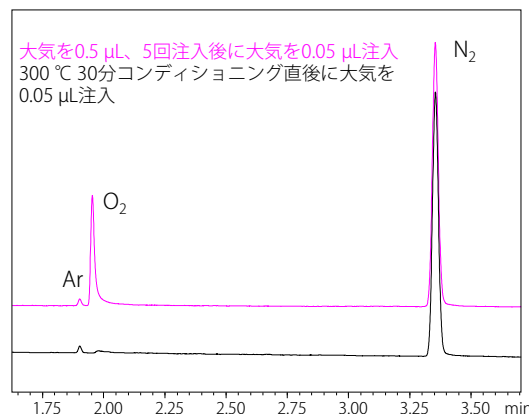


図5 大気0.05 μL注入時のクロマトグラム比較

■ まとめ

BIDを用いて溶液中のアルゴン、酸素、窒素の定量を行いました。0.5 μLのプランジヤインニードルシリンジを使うことで検量線の作成から、溶液の測定・定量が可能で、水試料の場合、他の有機溶媒と比べて面積値が小さく、再現性が悪い為に、正確な測定をすることは難しいと考えます。

Nexisは、株式会社 島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。
Rtは、Restek Corporationの米国およびその他の国における商標または登録商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00183-JP 初版発行：2021年6月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021