

## 溶液中の溶存水素及びメタンの分析

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、その分析には高感度な検出器が求められます。バリア放電イオン化検出器 (BID) は、ヘリウムとネオンを除くほとんどの化合物を熱伝導度検出器 (TCD) と比べて高感度に測定することができるために、水素炎イオン化検出器 (FID) で検出できない無機ガスを含んだサンプルの高感度分析に用いられます。

本稿では、BID-2030 を用いた水や有機溶媒中の水素及びメタンの分析について検討した結果を紹介します。

S. Uchiyama

### 測定サンプルの作製

測定する溶液には、水、ヘキサン、トルエンを、標準ガスには水素、メタンを用いました。5 mL 容積のガスタイトシリンジに標準ガスを 2 mL 採取し、別の 5 mL 容積のガスタイトシリンジに溶液を 2 mL 採取し、それぞれを接続しました。標準ガスが入ったガスタイトシリンジに溶液を移し、元に戻すといった一連の作業を 5 回繰り返して、溶液中にガスを溶解させました。(空気のコンタミが存在するために、飽和溶液になっているわけではありません)

### 分析条件

装置構成および分析条件を表 1 に示しました。検量線作成時は 100  $\mu$ L のガスタイトシリンジ (P/N: 005230) とルアーロック用交換針 (P/N: 039803) を用いてマニュアル注入で、溶液測定時はエラスティックシリンジ AOC (P/N: 221-49548) を用いてオートサンプラでサンプルを注入しました。

表 1 装置構成および測定条件

Model	: Nexis™ GC-2030 / AOC-20i Plus
Injection Volume	: 0.5 $\mu$ L (オートサンプラ: 溶液測定時) 100 $\mu$ L (マニュアル注入: 検量線作成時)
Injection Temp.	: 250 $^{\circ}$ C
Injection Mode	: スプリット
Split Ratio	: 1 : 5
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 線速度 50 cm/sec
Purge gas	: 3.0 mL/min
Column	: SH-Rt™-Msieve 5A (30 m $\times$ 0.53 mm I.D., 50 $\mu$ m) 2.5 m パーティクルトラップ付き
Column Temp.	: 40 $^{\circ}$ C
Detector	: BID-2030
Detector Temp.	: 300 $^{\circ}$ C
Detector Gas.	: 50 mL/min

### 検量線の作成

水素、メタンの標準ガスを室内空気希釈し、10、50、100、500、1000、5000 ppm (v/v) の気体試料を調製しました。100  $\mu$ L 容量のガスタイトシリンジを用いて、それぞれ 100  $\mu$ L をガスクロマトグラフ (GC) に注入して検量線を作成しました。図 1、2 にそれぞれの検量線を示します。

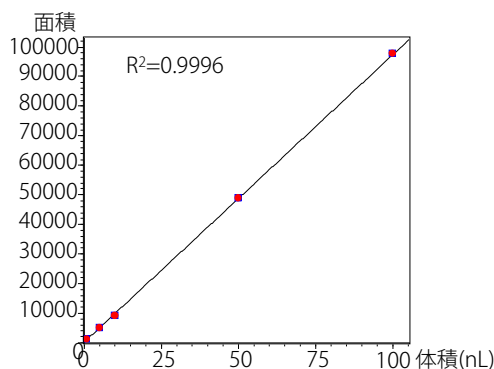


図 1 水素の検量線 (1、5、10、50、100 nL)

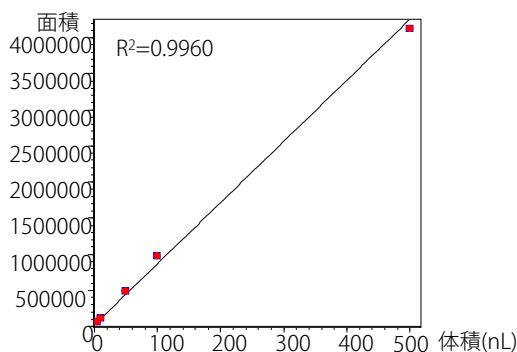


図 2 メタンの検量線 (5、10、50、100、500 nL)

### 再現性及び定量値の算出

水素、メタンを溶解させた水、ヘキサン、トルエンを用いて再現性 (n=5) 及び定量値の算出を行いました。測定溶液を変更する際は、250  $^{\circ}$ C で 30 分のエージングを行いました。図 3 に各種溶液に溶解させた水素のクロマトグラムを、図 4 に各種溶液に溶解させたメタンのクロマトグラムを示します。また、各種溶液における水素、メタンの面積値の再現性を表 2 に、図 1、2 の検量線を用いて算出した定量結果を表 3 に示します。

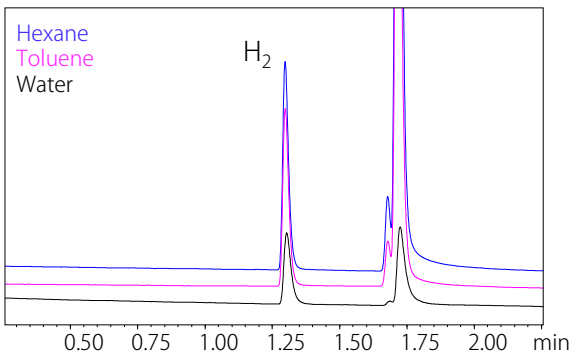


図3 各種溶液の水素のクロマトグラム比較

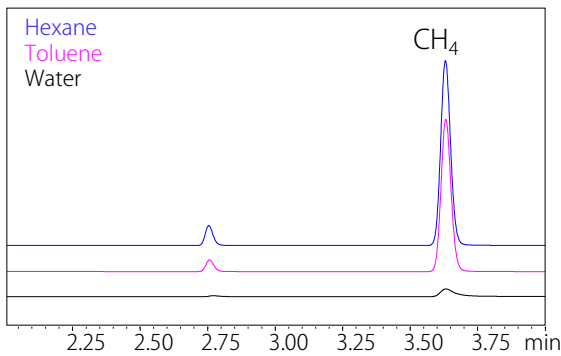


図4 各種溶液のメタンのクロマトグラム比較

表2 各種溶液に溶解したガスの面積値再現性 (n=5)

ガス	H <sub>2</sub>			CH <sub>4</sub>		
	Water	Hexane	Toluen	Water	Hexane	Toluen
1回目	8386	20298	17616	186609	2543172	2123315
2回目	8533	20406	17672	186681	2577628	2128268
3回目	8004	20164	17577	182122	2587543	2115112
4回目	7826	19902	17492	179120	2589999	2083115
5回目	7589	20014	17503	178591	2580997	2051647
平均	8068	20157	17572	182625	2575868	2100291
%RSD	4.84	1.01	0.43	2.14	0.74	1.54

表3 各種溶液に溶解したガスの定量値

ガス	H <sub>2</sub>			CH <sub>4</sub>		
	Water	Hexane	Toluene	Water	Hexane	Toluen
体積 (nL)	8.08	20.52	17.86	18.85	301.67	245.47
定量値 (nL/μL)	16.16	41.04	35.72	37.69	603.33	490.93
定量値*1 (ng/μL)	1.32	3.36	2.92	24.66	394.80	321.25

\*1 室温 (25℃) における理想気体として計算しました。

## ■ 分析時の試料保存性及びカラムに対する溶液の影響

水素を溶解させたヘキサン溶液の連続測定を行いました。図5はヘキサンに溶解させた水素の1回目の面積値を1とした時の、時間毎の面積比の変化を示します。時間経過と共に水素の面積値が減少していき、また、他の溶液でも同様の傾向が見られました。これはバイアル中に存在する大気中の気液分配が起こり、水素が抜けていくためだと考えられます。このため再現良く測定するためには、短いサイクルでの測定が有効であると考えます。次にメタンを溶解させたヘキサン溶液の連続測定を行いました。図6は測定回数毎のメタンの溶出時間の変化を示します。連続分析を重ねると溶液がカラム中に残留するため、メタンの溶出時間が早くなっていきます。また、他の溶液でも同様の傾向が見られました。溶液をカラムから追い出すために、250℃で30分エージングを行いました。その結果、メタンの溶出時間が改善しました。

これらの結果より、溶液中の水素、メタンを測定する際は短いサイクルでの測定及び、定期的なカラムのエージングが必要であると考えます。また、今回用いたSH-Rt™-Msieve 5Aのカラムは非常に保持が強いカラムであるために、注入した溶液はカラムに残留しやすくなります。カラム温度を上げることでカラムから追い出すことができる溶液もありますが、溶液種によってはカラムから追い出すことができないものもあります。その場合、再現性や分離の悪化が見られますので、カラムの先端の一部を切断すると改善する場合があります。(約50cm程度をカット、改善しないなら再カットを繰り返す)それでも改善しない場合はカラムの交換が必要になります。

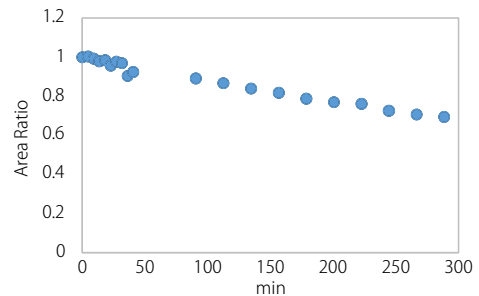


図5 経過時間による水素の面積変化

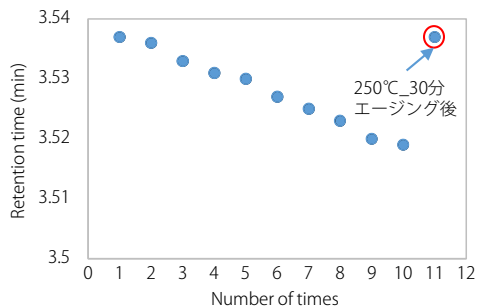


図6 測定回数によるメタンの保持時間変化

## ■ まとめ

BIDを用いて溶液中の水素、メタンの分析について検討を行いました。短いサイクルの測定や、定期的なカラムのエージングにより溶液中の水素、メタンの面積値の繰り返し再現性は良好でした。また水素、メタンは水よりも有機溶媒に溶解することがわかりました。

Nexisは、株式会社島津製作所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

初版発行：2020年8月

島津コールセンター ☎ 0120-131691  
(075) 813-1691

※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。  
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

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/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。