SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

GC　Nexis™ GC-2030

# 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

内山 新士

## ユーザーベネフィット

- ◆ 希釈操作が不要で、酸素と窒素の低濃度域の簡易的な多点検量線を作成できます。
- ◆ 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。
- ◆ オートインジェクタが使用できるので、注入精度の高い測定が可能です。

## ■はじめに

大気中に高濃度が存在する酸素、窒素を分析する場合、大気混入の影響をできる限り防ぐ必要があります。特に低濃度の検量線を作成する場合は、標準ガスボンベを準備し、サンプル導入時に大気が混入しないようにする必要があります。一般的にはガスサンプラを用い、導入ラインを標準ガスで十分なパージを行ってから測定を行うため、大量の標準ガスを消費します。また、検量線は、多点検量線が望ましいですが、濃度の異なる複数の標準ガスボンベを準備するのはコストが非常にかかります。自分で希釈することも可能ですが、大気混入をなるべく避けて希釈するのは非常に困難です。

大気には酸素が約21 %、窒素が約78 %含まれ、その濃度は比較的安定していると言われています。酸素、窒素の定量に、大気を簡易的な標準ガスとして使うとコストが下がります。本アプリケーションニュースでは、大気を代替標準ガスとして使用し、注入量を変化させることで希釈操作をすることなく低濃度の酸素、窒素の簡易多点検量線作成を検討した結果をご紹介します。

## ■分析条件

分析条件を表1に示しました。オートインジェクタ用シリンジにはプランジャインニードルシリンジ 0.5 µL（P/N：227-35002-01）及びXtra Life マイクロシリンジ 10 µL（P/N：227-35400-01）を使用しました。

表1　GC分析条件

| | |
|---|---|
| Model | : Nexis GC-2030 / AOC-30i |
| Injection Temp. | : 250 ℃ |
| 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 *1 | : SH-Msieve 5A (30 m × 0.32 mm I.D.、30 µm) *2<br>2.5 mパーティクルトラップ付き |
| Column Temp. | : 35 ℃ |
| Detector | : BID-2030 |
| Detector Temp. | : 300 ℃ |
| Detector Gas. | : 50 mL/min |
| Injector Setting | : ポンピング回数　0回 |
| | : 注入前溶媒洗浄回数　2回 |
| | : 注入前試料洗浄回数　0回 |
| | : 洗浄溶媒種　水 |

*1　P/N：227-36303-01 (5 m, 0.25 mm ID) を1.5 mに切断して使用
*2　P/N：227-36611-02

## ■シリンジ注入時の大気混入の確認

シリンジ注入時の大気混入を確認するために、図1に示すようにオートインジェクタのプランジャ固定ローレットネジを緩め、プランジャホルダを外し、シリンジの抜き差しのみでの大気混入確認を行いました。図2にシリンジの個体差を確認するため、7本のシリンジを用いた時の大気混入確認試験の結果を示します。ほとんどのシリンジではブランクは確認されませんでしたが、若干の大気混入が確認されたシリンジがありました。図3に注入時の若干の大気混入が確認されたシリンジの結果と、0.05 µLの大気を注入した結果の比較クロマトを示します。大気の混入は非常に微量でした。

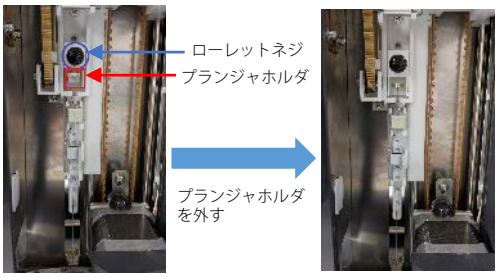


図1　ローレットネジとプランジャホルダの位置

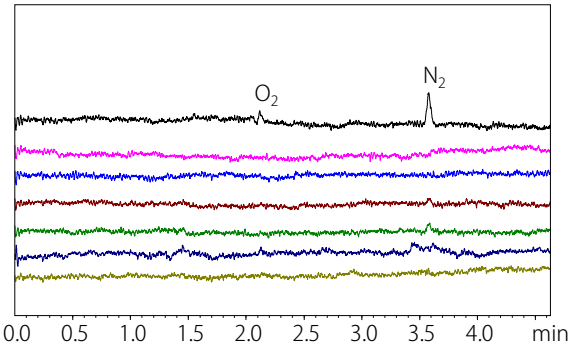


図2　7本のシリンジ注入時の大気混入確認

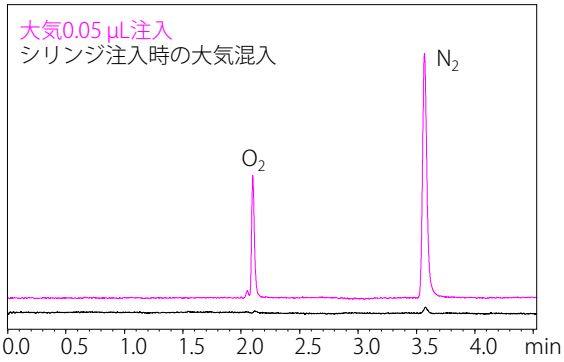


図3　7本のシリンジで注入時に大気混入が見られた時のクロマトグラムと大気0.05 µL注入時のクロマトグラムの比較

## ■セプタムパージ流量の検討

注入時の大気の混入は、ゼロにすることは困難ですが、セプタムパージ流量を増加することで大気混入を減らすことができました。図4にパージ流量を変化させたときの、大気の混入確認試験の結果を示します。通常使用する3 mL/minでは酸素、窒素のピークが見られましたが、セプタムパージ流量を増やすことで酸素、窒素のピークが減ることを確認できました。

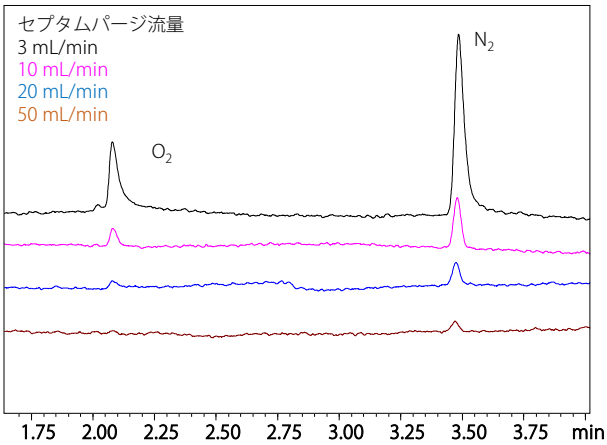


図4　セプタムパージ流量と注入時の大気混入の関係

## ■オートインジェクタ条件検討

液体注入用のマイクロシリンジを水洗浄することで密封性を向上させ、簡易的なガスタイトシリンジとして使える可能性があります。オートインジェクタの洗浄瓶に水を入れた瓶と、空瓶で試料注入前洗浄を行い、サンプル瓶には空のバイアルをセットし、空気の注入量を変化させて直線性を確認しました。図5は水洗浄有で大気を0.5 µL注入時の酸素のレスポンスファクタ（RF：単位量当たりの面積値）を1とした時のRFの変化を、水洗浄の有無で比較したものです。シリンジを水洗浄した場合、0.05 µL以上ではRFは大きく変化しませんでしたが、水洗浄無ではRFが一定になりませんでした。試料注入前の水洗浄で、プランジャの外側に水の層を作ることで、ガスの通過防止ができ、正確な量の空気を注入できると考えられます。また、シリンジ先端の水が注入口に導入されても、この水に含まれる大気成分は微量であるために、検量線には影響がありませんでした。

試料注入前の水洗浄を行い、大気を代替標準ガスとして酸素、窒素の検量線を作成時する場合、注入量は0.05 µL以上が良好でした。

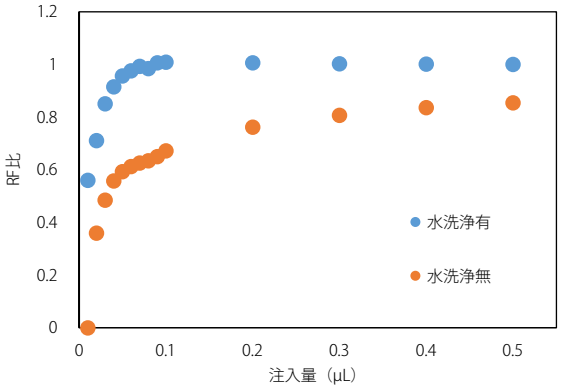


図5　注入量と酸素のレスポンスファクタの関係

## ■検量線作成

シリンジ①：プランジャインニードルシリンジ 0.5 µLと、シリンジ②：Xtra Life マイクロシリンジ 10 µLを用いて、注入量を変化させ検量線を作成しました。図6に酸素、窒素の検量線の結果を示します。両シリンジの検量線ともに良好な直線性が得られました。表2にシリンジ①、②を用いた時の、0.1-0.5 µL注入時面積値及び面積比を示します。シリンジ②の低容量では面積値が低く出ますが、0.5 µLで比較するとほぼ同様の値を得ることができています。このことから0.05 µLから8 µLの間で検量線を作成することができると考えられます。

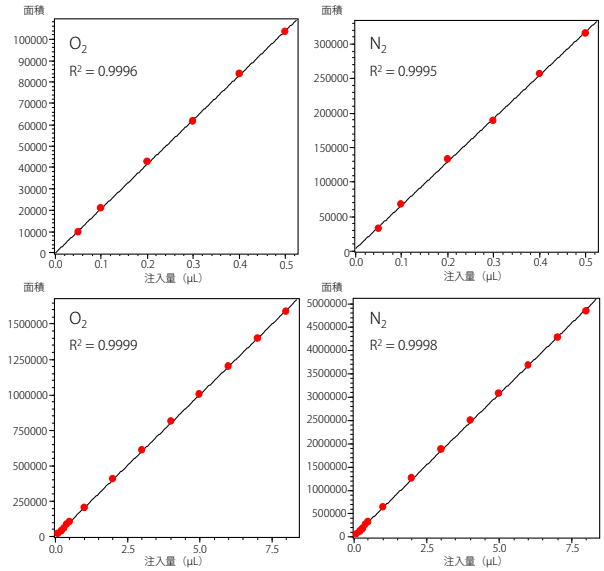


図6　酸素、窒素の検量線
（上段：シリンジ①　下段：シリンジ②）

表2　容量違いのシリンジにおける同容量の面積比較

| | 注入量（µL） | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $O_2$ | シリンジ① | 20791 | 42709 | 64830 | 85844 | 107281 |
| | シリンジ② | 19329 | 40101 | 61558 | 83675 | 103579 |
| | ①/② | 1.076 | 1.065 | 1.053 | 1.026 | 1.036 |
| $N_2$ | シリンジ① | 67242 | 133069 | 198763 | 264945 | 329871 |
| | シリンジ② | 59641 | 126356 | 189493 | 256188 | 315789 |
| | ①/② | 1.127 | 1.053 | 1.049 | 1.034 | 1.045 |

## ■まとめ

大気を代替標準試料として用い、注入量を変化させることで酸素、窒素の検量線を作成しました。0.05 µL～8 µLの間で良好な直線性が得られました。水による試料注入前洗浄を行い、プランジャ外側に水の層を作ることで、低容量の導入において良好な直線性を得ることができました。

この検量線作成手法は、ガス分析や液体試料の溶存ガス分析に活用できると考えられます。

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。

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/

初版発行：2021年 6月
01-00182A-JP　A改訂版発行：2023年 3月

島津コールセンター　0120-131691

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。
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。

© Shimadzu Corporation, 2021

アンケート

## 関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

Nexis™ GC-2030
ガスクロマトグラフ

AOC-30シリーズ
オートインジェクタ/オートサンプラ

## 関連分野

- 低分子医薬品
- 工業材料・マテリアル
- 環境
- 自動車
- 新エネルギー
- インフラストラクチャ
- バイオ医薬品
- 感染症研究（ワクチン・治療薬）
- 核酸・mRNA医薬品
- ライフサイエンス
- 食品・飲料
- 化粧品・パーソナルケア
- 石油・化学工業
- 電気・電子

- 価格お問い合わせ
- 製品お問い合わせ
- 技術お問い合わせ
- その他お問い合わせ