

Application News

温室効果ガスCH₄、CO₂、N₂Oの一斉分析

真保 恵美子、内山 新士

ユーザーベネフィット

- ◆ 主な温室効果ガスであるメタン(CH₄)、二酸化炭素(CO₂)、一酸化二窒素(N₂O)を、BID検出器を用いて一斉分析できます。
- ◆ 放射線源の扱いで手続きを要するECDを使用しません。
- ◆ BIDとFIDを接続し同時に分析することで、簡単な装置構成で高感度にCH₄、CO₂、N₂Oを一斉分析できます。

■はじめに

昨今、地球温暖化対策として温室効果ガスの削減が世界的に求められています。二酸化炭素の排出を実質ゼロにする「カーボンニュートラル」の実現に向け、環境分野での革新的な研究・開発が各国で進んでいます。

主な温室効果ガスには、メタン(CH₄)、二酸化炭素(CO₂)、一酸化二窒素(N₂O)、フロンがあります。排出量が最も多いのはCO₂ですが、温室効果の大きさで考えると、CH₄はCO₂の25倍、N₂Oは298倍にもなります。

N₂Oの分析には一般的にECDを使用しますが、他の温室効果ガスに対しては感度がないため、一斉分析ができません。バリア放電イオン化検出器(BID)を用いると、ヘリウムとネオンを除くほとんどの化合物を、高感度に検出することができます。本アプリケーションニュースでは、ガスクロマトグラフNexis GC-2030を用いて、CH₄、CO₂、N₂Oを一斉分析した例をご紹介します。

■分析条件

本稿では、分析対象成分や濃度に合わせて、3通りの分析を行いました。各分析条件を表1に、その違いをまとめたものを表2に示します。ガス導入にはガスサンプラMGS-2030を使用しました。サンプルガスは注入口SPL-2030を介して、カラムに導入されます。

表1 分析条件

Model	: Nexis GC-2030
Gas Sampler	: MGS-2030 + 1 mL Loop
Injection Unit	: SPL-2030スプリット分析用インサート
Detector	: ①②BID-2030 ③BID-2030、FID-2030 (カラム差込み長さ BID: 70 mm、FID: 69 mm)
Column	: MICROPACKED ST 2 m×1 mm I.D.(P/N: MP-01) (流量計算用に 250 m×0.50 mm I.D., df=10 μm と入力)
Inj. Temp.	: 100 °C
Inj. Mode	: ①スプリット(1:4) ②③スプリットレス*1
Sampling Time	: (②③のみ) 1min
Carrier Gas	: He, カラム流量一定モード(9 mL/min)
Purge Flow	: 0 mL/min
Column Temp.	: 35 °C (2min) → (5 °C/min) → 60 °C → (40 °C/min) → 200 °C → (25 °C/min) → 250 °C → (15 °C/min) → 275 °C (3min)
BID Temp.	: 280 °C
Discharge Gas	: He, 50 mL/min
FID Temp.	: (③のみ) 280 °C
Makeup Gas	: (③のみ) He, 24 mL/min
H ₂ Flow	: (③のみ) 32 mL/min
Air Flow	: (③のみ) 200 mL/min

*1 スプリットレス用インサートでも分析可能ですが、本稿ではスプリット用インサート(P/N:227-35007-01)を使用して分析しました。

表2 分析条件①~③の違い

	検出器	注入モード
①	BID	スプリット
②	BID	スプリットレス
③	BID+FID	スプリットレス

■大気中の温室効果ガス分析

①BIDのスプリット分析

大気中には、CO₂が約410 ppm、CH₄が約1.8 ppm、N₂Oが約0.32 ppm含まれています。表1に示した分析条件で大気を測定し、得られたクロマトグラムを図1に示しました。温室効果ガスであるCH₄、CO₂、N₂Oを分離検出することができました。CH₄は、大気中濃度約1.14 ppmのクリプトン(Kr)と隣接していますが分離は可能でした。このときのCH₄とKrの分離度は0.95となりました。

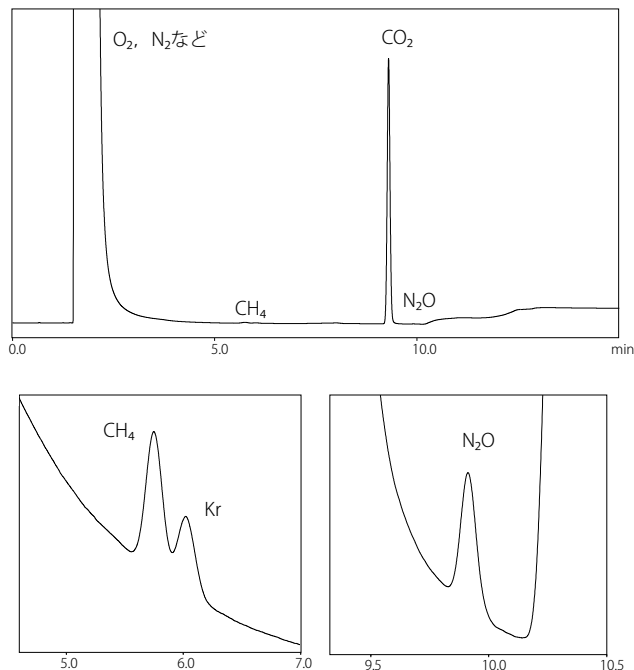


図1 大気分析結果クロマトグラム 上段:全体図 下段:拡大図
(CO₂:約410 ppm、CH₄:約1.8 ppm、N₂O:約0.32 ppm)

②BIDのsplitレス分析

N₂Oを高感度に検出したい場合には、splitレス分析により試料導入量を増やすことで、感度を上げることができます。図2に、①のsplit分析と比較したクロマトグラムを示しました。splitレス分析でもCH₄、CO₂、N₂Oを分離検出することができ、CH₄とN₂Oの面積値は①と比べて大きくなりました。O₂、N₂のベースラインやKrの影響により、CH₄とKrの分離度は0.76と低下しました。

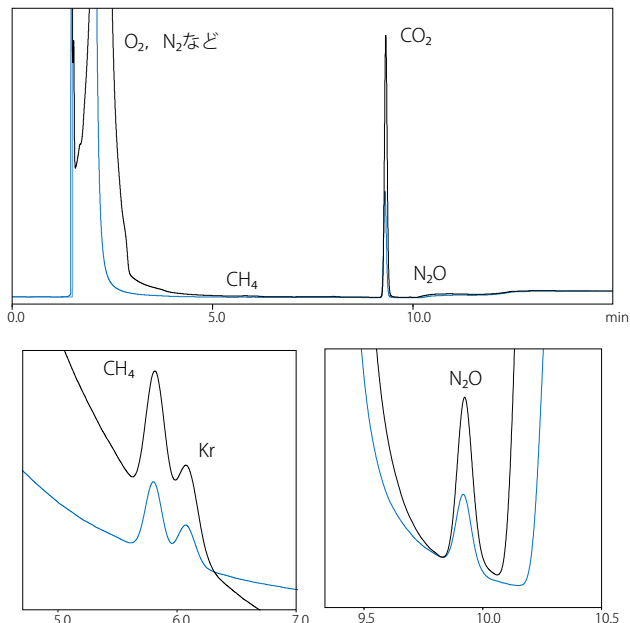


図2 大気分析結果クロマトグラム比較 上段：全体図 下段：拡大図
黒：splitレス、青：split

③BID-FID直列接続のsplitレス分析

②のsplitレス分析では感度が向上しますが、O₂、N₂のベースラインやKrの影響によりCH₄との分離度が低下するため、CH₄を精度良く分析するのが困難です。そこで、これらの化合物に感度の低いFIDをBIDの後に直列に繋ぎ、分析を行いました。

大気をsplitレスモードで分析し、得られたクロマトグラムを図3に示しました。CH₄はBIDで検出後にFIDで検出されるため、保持時間が少し遅れて検出されます。Krに感度があるBIDでは、溶出位置の近いKrとCH₄の分離が必要ですが、Krに感度の低いFIDでは、Krの影響を受けずにCH₄の選択的分析が可能でした。本手法により、3成分すべてを高感度に一斉分析することができます。

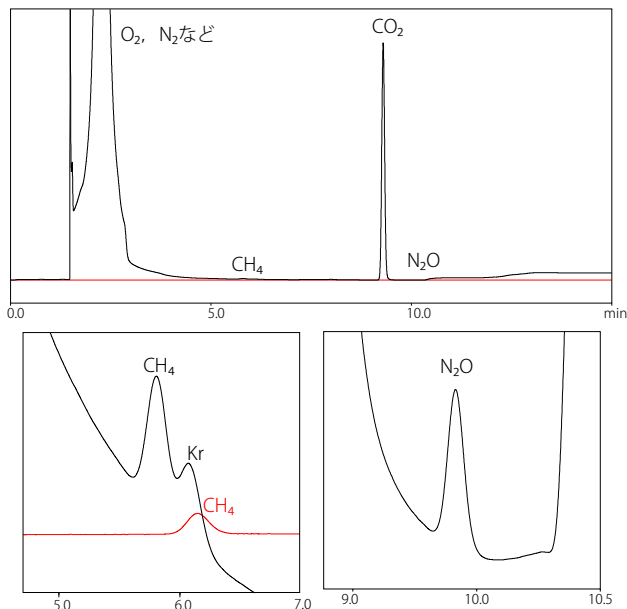


図3 大気分析クロマトグラム 上段：全体図 下段：拡大図
黒：BID、赤：FID

■BID-FID直列分析の接続方法

③のBID-FID直列分析時は、②の分析時の装置構成に加え、装置背面にあるBIDの排出口(VENT2)とFIDを、金属カラムを用いて接続しました。BID排出口と金属カラムを繋いだ様子を図4に示します。

金属カラムのBID排出口への差し込み長さは、図5に示すように10 mm程度としました。グラファイトフェルールとナットを使用してアダプタに取り付けました。

使用した部品一覧を表3、その組立図を図5に示しました。



図4 BID排出口と金属カラムを接続した様子

表3 BID-FID直列分析時の使用部品一覧

	部品名	P/N	備考
A	ゴムカラムパッキン	201-35184	50個入り
B	アダプタニップル, GN-C	221-32508	-
C	ワッシャ, WG	201-30050-84	10個入り
D	ナット, GF	201-30006	-
E	グラファイトフェルール, 0.8	221-32126-08	10個入り, GCカラムのSPL接続時と同様
F	キャピラリー接続ナット	221-16325-81	10個入り, GCカラムSPL接続時と同様
G	Ultra ALLOY 不活性化チューブ 5 m×0.53 mm I.D.	UADTM-5W	1 m程度にカット, 0.53 mm I.D.の金属チューブで代替可能

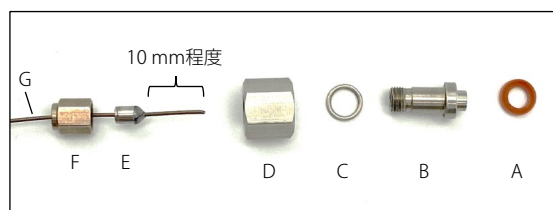


図5 BID排出口への金属カラム接続組立図

■直線性の確認

窒素(N₂)中のCH₄、CO₂、N₂Oを窒素(N₂)で希釈し、①BIDのスプリット分析、③BID-FID直列のスプリットレス分析を行い検量線を作成しました。検量線の範囲はCH₄：1-100ppm、CO₂：10-1000ppm、N₂O：0.1-10ppmです。BIDの検量線の結果を図6に、FIDの検量線の結果を図7に示します。①③の測定法において、各化合物で良好な直線性が得られました。

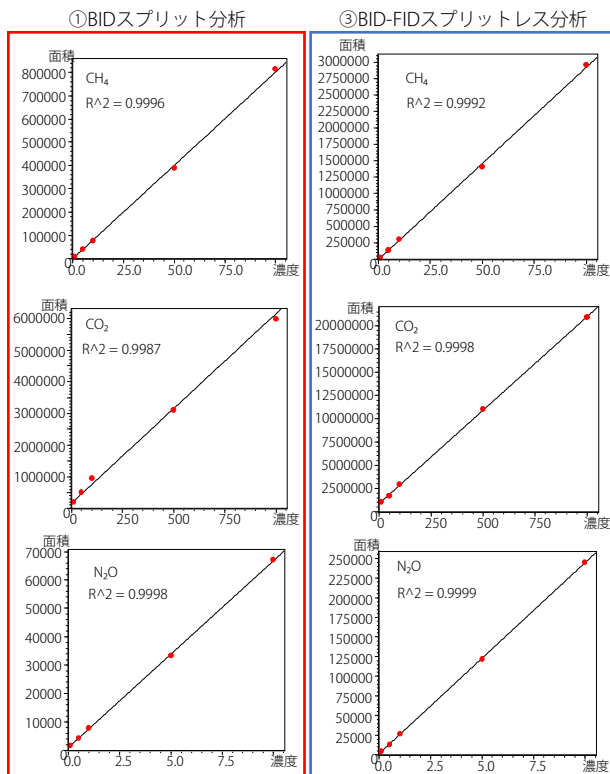


図6 BIDの検量線

左側：①BIDスプリット分析 右側：③BID-FIDスプリットレス分析
(CH₄:1, 5, 10, 50, 100 ppm CO₂ : 10, 50, 100, 500, 1000 ppm
N₂O : 0.1, 0.5, 1, 5, 10 ppm)

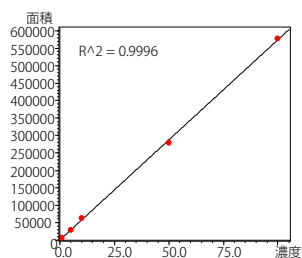


図7 FIDの検量線

③BID-FIDスプリットレス分析(CH₄:1,5,10,50,100ppm)

■大気の定量及び再現性

検量線の結果を用い大気を定量した結果を表4に示します。①BIDのスプリット分析、③BID-FID直列スプリットレス分析共に想定される定量値と近い値が得られました。CH₄に関しては、O₂、N₂のベースラインやKrの影響を受けない③FIDで、最も想定される値に近い値が得られました。

また、大気の5回連続分析を実施しました。面積再現性を表5、S/Nを表6に示します。いずれの測定法においても良好な再現性が得られ、S/N比は10以上が得られました。

表4 大気中の各化合物の定量値(ppm)

	CH ₄	CO ₂	N ₂ O
①	2.07	427	0.31
③BID	2.23	443	0.31
③FID	1.91	—	—

表5 大気中の各化合物の面積再現性%RSD(n=5)

	CH ₄	CO ₂	N ₂ O
①	1.34	0.28	0.95
③BID	0.69	0.23	1.37
③FID	0.42	—	—

表6 大気中の各化合物のS/N比

	CH ₄	CO ₂	N ₂ O
①	64	21438	20
③BID	94	40864	36
③FID	58	—	—

■まとめ

ガスクロマトグラフNexis GC-2030を用いて、主な温室効果ガスであるCH₄、CO₂、N₂Oの一齐分析ができました。N₂Oを高感度に分析するには、スプリットレス分析が有効でした。また、BIDとFIDを直列接続し同時に検出させることで、O₂、N₂のベースラインやKrの影響を受けることなく、CH₄、CO₂、N₂Oのすべての化合物を一齐に高感度分析できました。

標準ガスを分析したところ、良好な直線性が得られ、大気中のCH₄、CO₂、N₂Oについて想定される値に近い定量値を得ることができました。

本稿でご紹介したすべての分析は、簡単な装置構成で実施でき、かつECD検出器を使用する必要がありません。各分析の特徴および注意点を表7にまとめました。分析対象成分や濃度に応じて、各分析条件をご参照ください。

表7 分析条件①～③の特徴および注意点

	特徴	注意点
①	BIDのみで 温室効果ガス3種の一齐分析が可能	—
②	BIDのみで N ₂ Oの高感度分析が可能	CH ₄ とKrが近接
③	温室効果ガス3種の 高感度一齐分析が可能	BIDとFIDの直列接続が必要

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。

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：2022年 7月
01-00363A-JP A改訂版発行：2023年 5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。
本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。