

高感度汎用検出器 PDHID の分析例

1. 大気中の水素の分析
2. メタノール溶媒中の二硫化炭素の分析
3. 水中のギ酸及び酢酸の分析



Authors

太田瀬 亮

中井 隆志

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

水素炎イオン化検出器(FID)での検出が不可能または困難な化合物（水素、二硫化炭素、ギ酸など）を高感度に検出するため、パルス放電ヘリウムイオン化検出器(PDHID)を用いた分析を行いました。PDHIDは、① FID以上の感度、② 原理的にヘリウム(He)とネオン(Ne)以外のすべての化合物を検出可能、③ 使用するガスはHeのみ、という利点を持ち、汎用的に高感度分析を行うことが可能です。

Key word：汎用検出器、PDHID、水素、二硫化炭素、ギ酸、酢酸、有機酸、電池、石油化学製品、発生ガス、異臭ガス、排気ガス、呼気ガス、食品、工業製品、電解液

はじめに

GCの検出器として、汎用的に使用されるものとして熱伝導度検出器 (TCD)、水素炎イオン化検出器 (FID) 等があり、有機化合物の分析を行う場合にはFIDが幅広く使用されます。しかしながら、FIDでは検出が不可能または困難な化合物も存在します。代表的な化合物として、無機ガス類やホルムアルデヒド、ギ酸、水、硫化水素、二硫化炭素、アンモニア等が挙げられます。¹⁾ これらの化合物を検出するには一般的にTCDが用いられますが、TCDは感度が低いため、感度を要求する分析には不向きです。

パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) は光イオン化型検出器の一種であり、原理的にはHeとNeを除くすべての化合物を検出可能な検出器であり、無機ガスの高感度分析の目的で広く使用されてきました。²⁾ 汎用検出器として広く使用されるFIDと異なり、検出器ガスとして水素を必要としないことも利点の一つです。

本アプリケーションノートでは、PDHIDの汎用性に着目し、FIDでは検出が不可能または困難な化合物である水素 (H₂)、二硫化炭素 (CS₂)、ギ酸を例にして、PDHIDとFIDの比較を行い、PDHIDの定量性の評価を行いました。

1. 大気中の水素の分析

1.1 分析条件

装置：Agilent 7890 GC

試料量：1 mL (ガスタイトシリンジ)

キャリアガス：ヘリウム (He)

注入口：スプリット/スプリットレス注入口

注入口温度：80 °C

注入モード：スプリット (1:2)

カラム：HP-PLOT Molesieve (30 m, 0.53 mm, 25 μm)
(p/n 19095P-MS6)

カラム流量：10 mL/min

オープン温度：30 °C (8 min)

※設置環境によってはオープンドライオが必要になる場合があります

PDHID温度：150 °C

PDHIDガス流量：30 mL/min (He)

FIDでは検出が不可能なH₂の分析を行いました。一般に、無機ガスの高感度分析を行う場合にはスプリット/スプリットレス注入口を利用せず、バルブ等を用いて全量注入を行います。また、TCDやPDHIDのような空気や水を検出する検出器では、サンプルラインにリークが生じないようにしますが、本条件ではGCとしての汎用性を重視し、GCで最もよく利用されるスプリット/スプリットレス注入口を用いました。サンプル量が限られる電池の発生ガス分析や呼気ガスの分析などに有用な条件となります。上記の条件にて、1ppm標準ガス (H₂, O₂, N₂, CH₄, CO/He)、室外大気をテドラーバッグに採取し、ガスタイトシリンジを用いて試料導入を行いました。

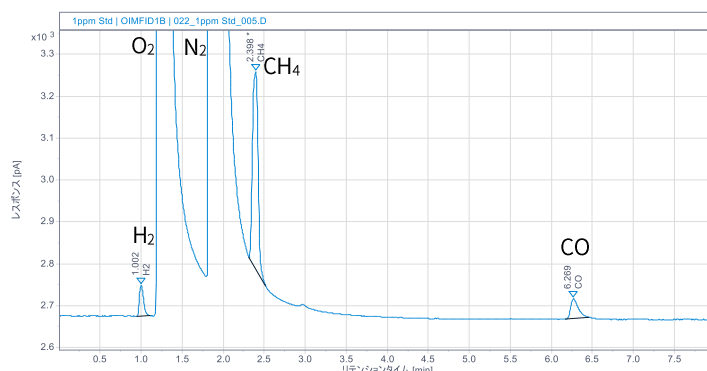


図1 テドラーバッグで採取した1ppm標準ガスのクロマトグラム

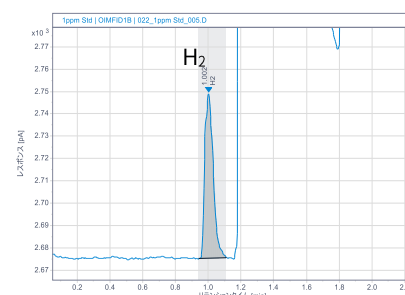


図2 図1のH₂付近の拡大図

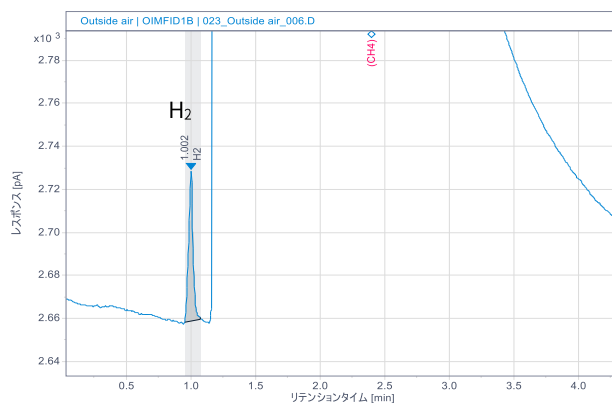


図3 大気を分析したクロマトグラム

1.2 分析結果

図1に1ppm標準ガスのクロマトグラムを示しました。なお、O₂とN₂については試料採取時における大気由来のピークとなります。また、図2に図1のH₂付近の拡大図を示しました。十分なS/Nで1ppmのH₂を検出できていることがわかります。一般的にTCDの定量下限は10ppmのため、スプリット/スプリットレス注入口とPDHIDを組み合わせたシステムでも、TCDより高感度にH₂を定量することが可能です。

図3には大気を分析した結果を示しました。1ppm標準ガスより作成した検量線から、大気中のH₂濃度は0.61ppmと算出されました。

2. メタノール溶媒中の二硫化炭素の分析

2.1 分析条件

<PDHID>

装置：Agilent 7890 GC
注入量：1 μ L
キャリアガス：ヘリウム (He)
注入口：スプリット/スプリットレス注入口
注入口温度：250 $^{\circ}$ C
注入モード：スプリット (1:10)
カラム：DB-FFAP (30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m)
(p/n 122-3232)
カラム流量：1.6 mL/min
オープン温度：40 $^{\circ}$ C (4 min) - 15 $^{\circ}$ C/min - 150 $^{\circ}$ C (2 min)
PDHID温度：250 $^{\circ}$ C
PDHIDガス流量：30 mL/min (He)

<FID>

装置：Agilent 7890 GC
注入量：1 μ L
キャリアガス：ヘリウム (He)
注入口：スプリット/スプリットレス注入口
注入口温度：250 $^{\circ}$ C
注入モード：スプリット (1:10)
カラム：DB-FFAP (30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m)
カラム流量：1.6 mL/min
オープン温度：40 $^{\circ}$ C (4 min) - 15 $^{\circ}$ C/min - 150 $^{\circ}$ C (2 min)
FID温度：300 $^{\circ}$ C
FID Air流量：400 mL/min
FID H₂流量：30 mL/min
FIDメークアップガス(N₂)流量：28.4 mL/min

FIDでは検出が難しい二硫化炭素の分析を行いました。「1.1 分析条件」と同じ注入口を用いた装置構成のGC-PDHIDで分析が可能です。試料により適切なカラムを選択する必要がありますが、石油化学製品中、異臭ガス、排気ガス中などの硫化水素や硫化カルボニル、二酸化硫黄、二硫化炭素などの分析に有用な条件となります。上記の条件にて、二硫化炭素 (CS₂) 標準液 1, 10, 100 mg/L (溶媒：メタノール) を分析を行いました。

2.2 分析結果

図4に100 mg/L CS₂標準液をPDHID、及びFIDで分析したクロマトグラムを示しました。FID (上図) ではわずかにピークの痕跡が確認できる程度のピーク強度でしたが、PDHID (下図) ではCS₂の明らかなピークが確認されました。また、図5に1 mg/L CS₂標準液をPDHIDにより分析したクロマトグラムを示します。また、図6には1, 10, 100 mg/L標準液により作成したCS₂の検量線を示します。PDHIDでは、感度、直線性共に良好な結果であることが確認できました。

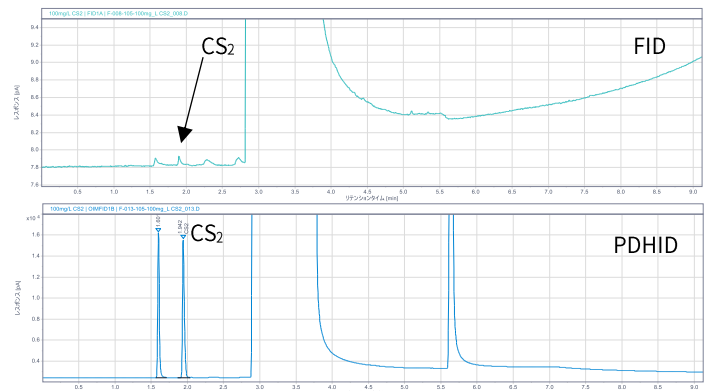


図4 100 mg/L CS₂標準液のクロマトグラム
(上段：FID、下段：PDHID)

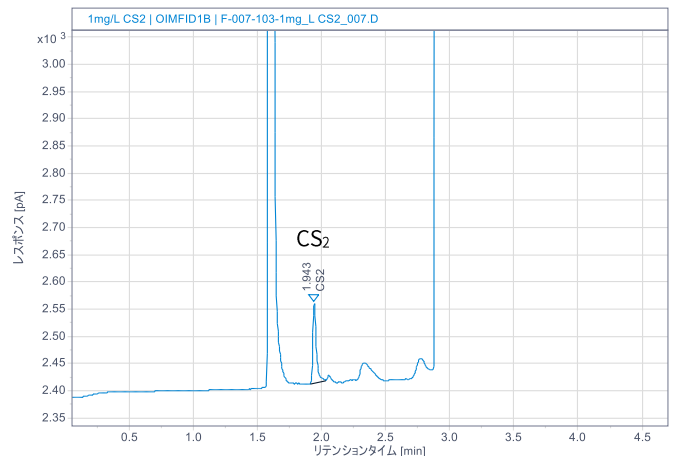


図5 1 mg/L CS₂標準液のクロマトグラム (PDHID)

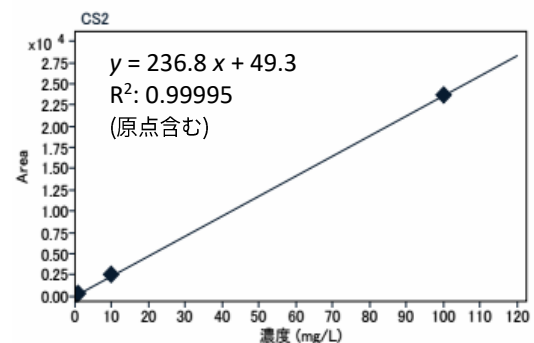


図6 CS₂の検量線 (PDHID)

3. 水中のギ酸及び酢酸の分析

3.1 分析条件

<PDHID>

装置：Agilent 7890 GC
 注入量：0.5 μ L
 キャリアガス：ヘリウム (He)
 注入口：スプリット/スプリットレス注入口
 注入口温度：250 $^{\circ}$ C
 注入モード：スプリット (1:5)
 カラム：DB-FFAP (30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m)
 カラム流量：1.6 mL/min
 オープン温度：80 $^{\circ}$ C (5 min) - 15 $^{\circ}$ C/min - 180 $^{\circ}$ C (3 min)
 PDHID温度：250 $^{\circ}$ C
 PDHIDガス流量：30 mL/min (He)

<FID>

装置：Agilent 7890 GC
 注入量：0.5 μ L
 キャリアガス：ヘリウム (He)
 注入口：スプリット/スプリットレス注入口
 注入口温度：250 $^{\circ}$ C
 注入モード：スプリット (1:5)
 カラム：DB-FFAP (30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m)
 カラム流量：1.6 mL/min
 オープン温度：80 $^{\circ}$ C (5 min) - 15 $^{\circ}$ C/min - 180 $^{\circ}$ C (3 min)
 FID温度：300 $^{\circ}$ C
 FID Air流量：400 mL/min
 FID H₂流量：30 mL/min
 FIDメークアップガス(N₂)流量：28.4 mL/min

FIDでは検出が難しいギ酸の分析を行いました。比較のため、FIDでも検出が容易な酢酸も分析しました。

「1.1 分析条件」と同じ装置構成のGC-PDHIDで分析が可能です。両条件共に、ギ酸および酢酸の注入口ライナの吸着を防ぐ目的で、0.5%リン酸アセトン溶液で処理を行ったスプリットライナ (P/N: 5190-2295) を使用しました。

有機酸は食品や工業製品、医薬品など様々な分野で使用されており、分析法や抽出方法を分析対象やマトリックスに応じて検討する必要があります。本分析条件は有機溶媒や水中の有機酸を直接分析する手法として有用となり、電池の電解液分析などにも応用が可能です。また、ガス中に不純物として含まれるギ酸、酢酸をはじめとする有機酸の分析にも応用が可能です。

上記の条件にて、ギ酸、酢酸の混合水溶液 1, 10, 100, 1000 mg/LをPDHID、FIDでそれぞれ分析を行いました。

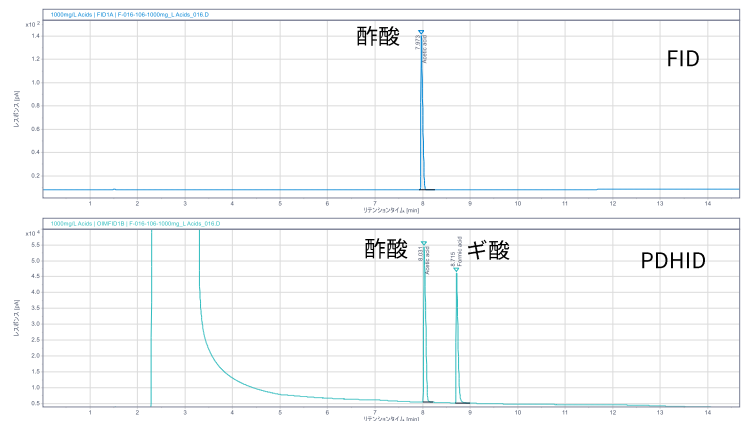


図7 1000 mg/Lギ酸、酢酸混合標準液のクロマトグラム (上段：FID、下段：PDHID)

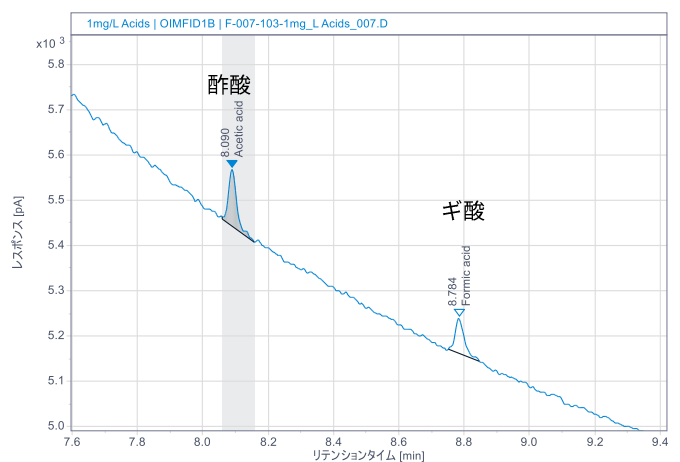


図8 1 mg/L ギ酸、酢酸混合標準液のクロマトグラム (PDHID)

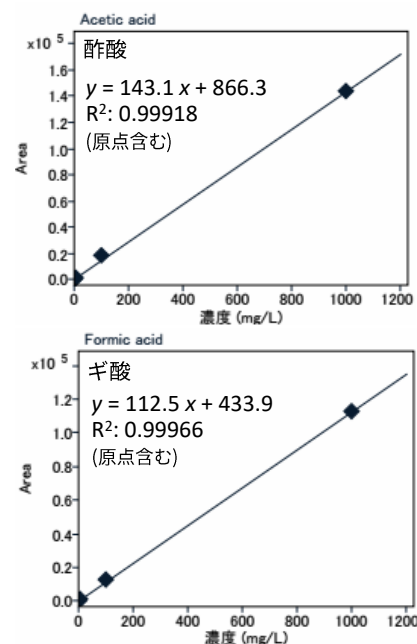


図9 ギ酸、酢酸の検量線 (PDHID)

3.2 分析結果

図7に1000 mg/Lギ酸、酢酸混合標準液をPDHID、及びFIDで分析したクロマトグラムを示しました。C-H結合を持つ酢酸については両検出器で検出出来ていますが、FIDではギ酸を検出出来ていないことが分かります。図8には1 mg/Lギ酸、酢酸混合標準液をPDHIDにより分析したクロマトグラムを示します。また、図9には1, 10, 100, 1000 mg/L標準液により作成した検量線を示します。PDHIDでは、感度、直線性共に良好な結果であることが確認できました。

4. まとめ

無機ガス類やホルムアルデヒド、ギ酸、水、硫化水素、二硫化炭素、アンモニア等のように構造にC-H結合を持たない化合物の検出は、FIDでは困難です。そのため、TCDを利用したり、TCDの定量下限以下の低濃度域の分析には、質量分析計（MS）や化学発光検出器などを利用したりします。³⁾ 汎用的かつ高感度に幅広い化合物の検出を行う場合、PDHIDは非常に有用な手段となりえます。

本アプリケーションノートでは水素、二硫化炭素、ギ酸を検討しましたが、その他の化合物においてもFIDと同等以上の感度で検出、定量することが可能です。

5. 参考

- 1) アジレント・テクノロジー, 技術のヒント! 水素炎イオン化検出器 (FID) - 検出器情報, Access Agilent 2011年1月号
- 2) アジレント・テクノロジー, パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) を用いた無機ガス及び低級炭化水素の分析, アプリケーションノート GC-2017070S-001, 2017
- 3) アジレント・テクノロジー, デュアルプラズマ化学発光硫黄検出器による ASTM D5623 に準拠した軽油中の硫黄化合物の検出, アプリケーションノート 5991-6577JAJP

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2021

Printed in Japan, January 31, 2021

DE44218.390787037

GC-2021010S-001