

Agilent 5977B GC/MS による 微量無機ガスの分析



Authors

太田 瀬 亮

亀田 洋

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

超高感度イオン源（HES）を搭載した Agilent 5977B GC/MSD システムを用いて、ppm レベル以下の微量無機ガスをターゲットとした分析条件の検討を行いました。およそ 1ppm の H₂、O₂、N₂、CH₄、CO、CO₂ を 10 分以内に同時分析する条件を確立し、良好な再現性、安定性が得られる結果となりました。

Key word：超高感度イオン源, HES, 微量無機ガス, GC/MS, SHINCARBON

1. はじめに

微量無機ガスの分析にはGCが用いられることが多く、TCDやPDHIDなどといった検出器が使用されます。¹⁾ 一般に分析においてはカラム分離を行い、2次元データとしてクロマトグラムを得るため、ピーク同士が重なってしまった場合や主成分に対象ピークがかぶってしまった場合には定量が困難になる場合があります。

一方で質量分析計を用いたGC/MSは対象化合物の m/z を検出するため、異なる m/z を持つ化合物であればピークが重なった場合でも検出が可能になります。特に、 H_2 中や N_2 中などといった無機ガス中の微量無機ガスを分析する場合や O_2 とArを分離したい場合などはGC/MSを用いることで複雑な流路を形成したり、オープン冷却を使用したりする必要がなくなります。

本アプリケーションノートではppm以下の濃度レベルをターゲットとして、超高感度イオン源 (HES) を搭載したGC/MSにより、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 を一斉に分析した例を紹介します。

2. システム構成

本システムの概略図を図1に示しました。また、分析条件は下記のとおりです。

装置：Agilent 5977B GC/MSD (HES)
サンプルループサイズ：1.0 mL
バルブオープン温度：50 °C
キャリアガス：ヘリウム (He)
カラム：MICROPACKED ST (SHINCARBON, 2 m, 1.0 mm)
カラムヘッド圧：40 psi (初期流量10 mL/min)
流量：1.5 mL/min (MS), 10.0 mL/min (Vent)
オープン温度：40 °C (2min) - 30 °C/min - 150 °C (3 min)
トランスファーライン温度：200 °C
イオン源温度：200 °C
四重極温度：150 °C
イオン化電圧：18, 70 eV
(Heの影響を軽減するため通常は18eVで操作)
取り込みモード：SIM (m/z : 2, 16, 28, 32, 40, 44)

メインカラムの流量がおよそ10 mL/minと一般的なGC/MSシステムに使用されるカラム流量と比較すると非常に高流量の為、全量をMSに導入するのは難しくなります。そのため、本システムにおいてはキャピラリー・フロー・テクノロジー (CFT) デバイスを用いて、MSの直前で約10:1にスプリットを行う構成としました。メインカラム流量とスプリット比率を調整することにより、更に低濃度を分析するシステムを構築することも可能となります。

3. 結果

本システムにより標準ガス (1ppm H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 in He) を分析して得られたSIMクロマトグラムの重ね書きを図2に示しました。また、それぞれのピークを拡大したクロマトグラムを図3に示します。本システムで使用したカラムは H_2 から CO_2 までを一度に溶出させることが可能でした。 H_2 についてはppmレベル、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 については10ppbレベルの検出が可能であることが判りました。なお、今回使用した標準ガスにArが含まれていないため、 m/z : 40のクロマトグラムは割愛しております。Arがサンプル中に含まれる場合も、本システムで検出が可能となります。

また、同標準ガスを用いて50回連続分析を行い再現性のテストを行いました。SIMクロマトグラムの重ね書きを図4に示しました。また、面積値の相対標準偏差 (RSD) の計算結果を表1に示しました。システムとして安定的に分析が可能であることが確認できました。

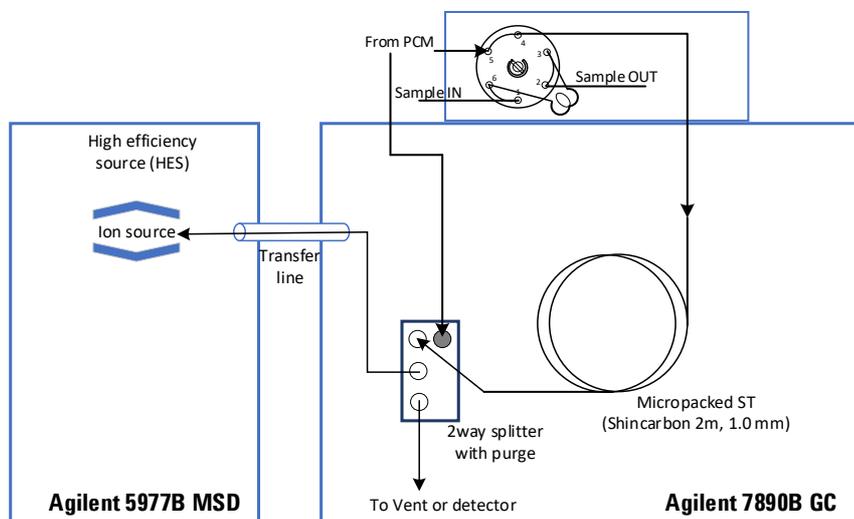


図1 システムの概略図

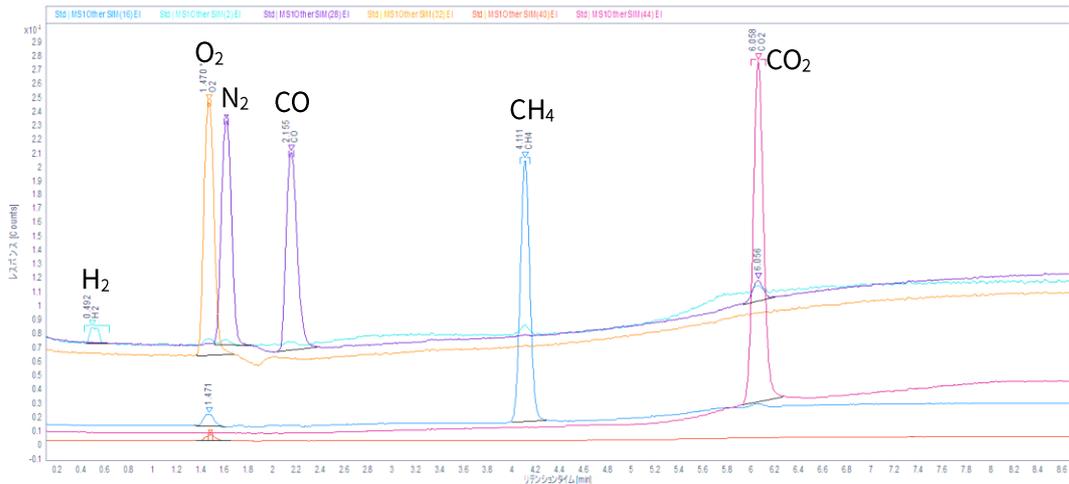


図2 1ppm 標準ガスの SIM クロマトグラム

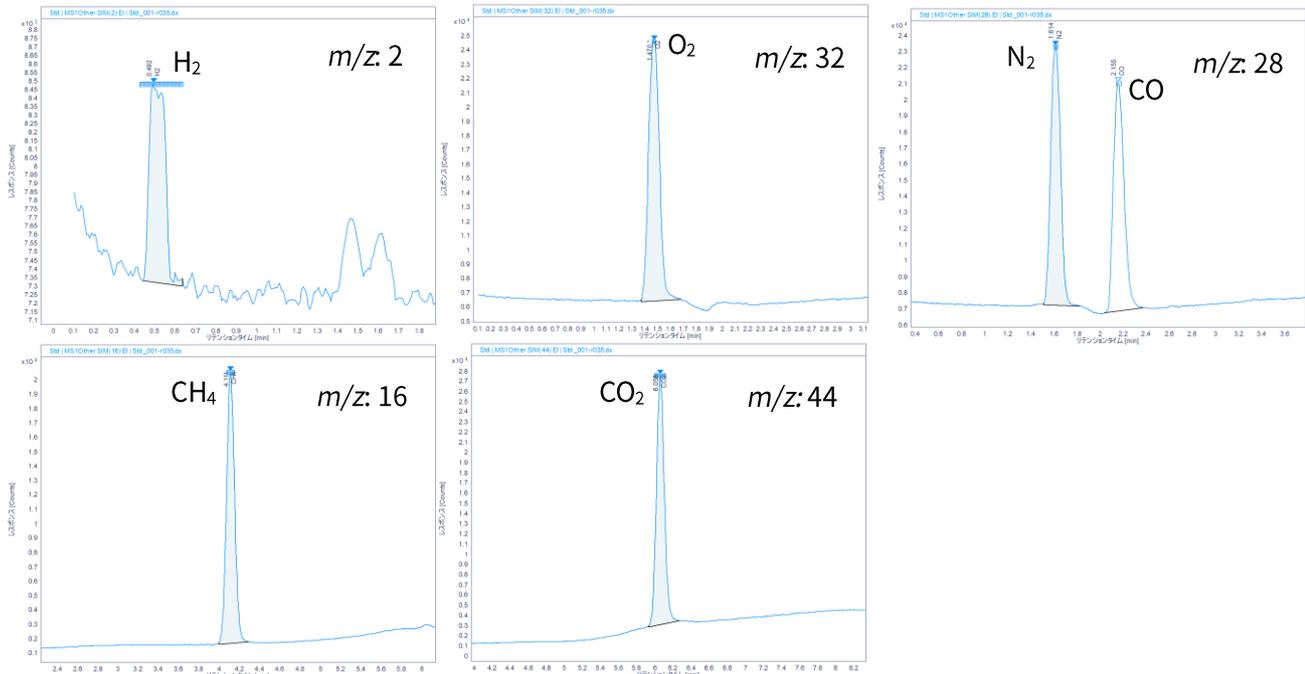


図3 1ppm 標準ガスの SIM クロマトグラムの拡大図

表1 1ppm 標準ガスの繰り返し再現性

化合物	% RSD (1ppm, n=50)
H ₂	4.72
O ₂	1.94
N ₂	2.40
CO	2.20
CH ₄	2.65
CO ₂	2.67

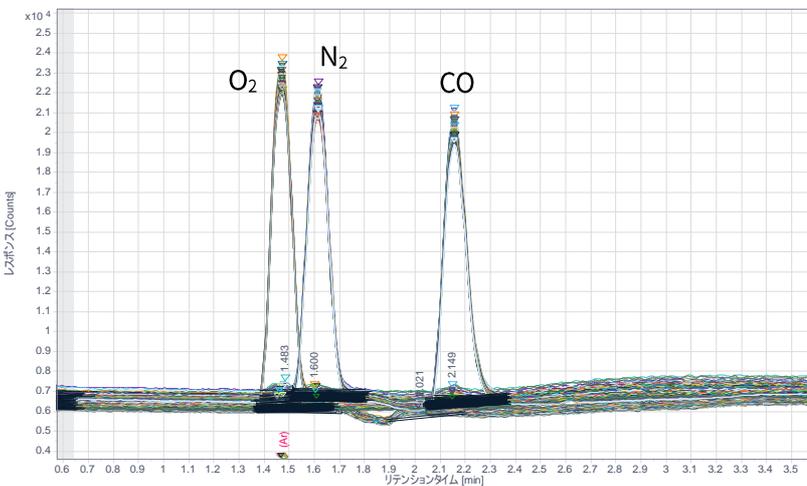


図4 1ppm 標準ガスの SIM クロマトグラムの重ね書き

次に高純度ガスのHe (99.9995%)、及びH₂ (99.9995%) 中の不純物としての無機ガスを分析したSIMクロマトグラムを図5に示しました。それぞれのガスより数10ppbのN₂、及びCO₂が検出されました。なお、H₂中不純物の分析についてはイオン化電圧を70 eVの条件で分析を行いました。主成分ガスの影響なく、対象成分が分離、検出できていることが確認できました。

なお、本測定値は1ppm標準ガスを用いた一点検量線により算出したものであり、サンプル中の不純物の濃度を必ずしも正確に反映しているとは限りません。

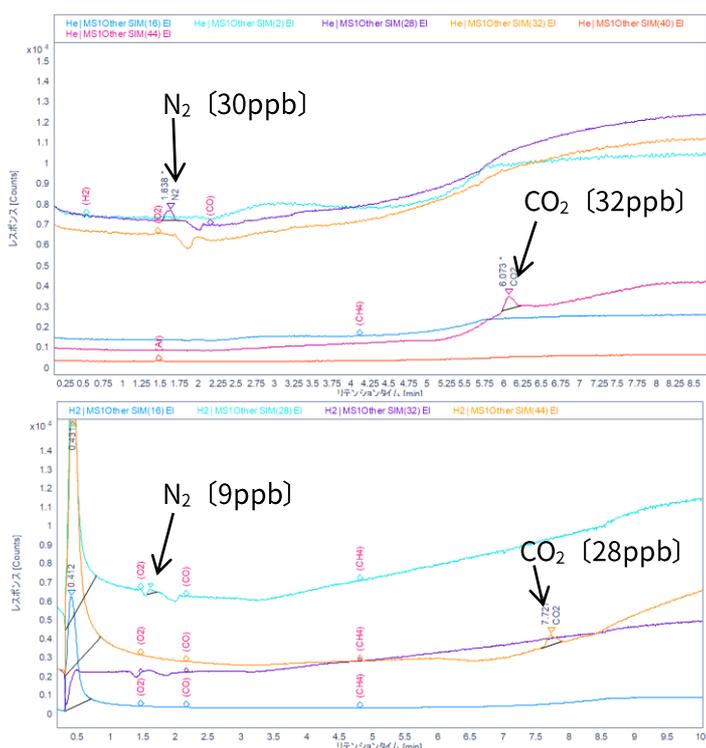


図5 He (上段) 及び H₂ (下段) の SIM クロマトグラム

4. まとめ

超高感度イオン源 (HES) を搭載したAgilent 5977B GC/MSDシステムによりppmレベル以下の微量無機ガスをターゲットとした分析条件の検討を行い、感度、再現性共に良好な結果が得られました。また、分析時間についても10分以内にCO₂までを分析できる結果となりました。

本システムでは昇温分析を行っているため、繰り返し分析を行うことにより微量のO₂がカラムに吸着してしまう可能性があります。そのため、ppm以下の微量のO₂をターゲットとする場合は本システムの分析条件が必ずしも適切とは限りません。また、分析対象ガス中に比較的沸点が高い成分が含まれている場合にはバックフラッシュ付きの仕様を推奨しております。詳細は弊社営業担当までご相談ください。

【参考文献】

1) 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-201707OS-001, 2017

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

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おりません。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. 2019

Printed in Japan, January 31, 2019

GC-MS-2019010S-001

