

第55回日本水環境学会年会
(3-J-11-3)

ニードル内にキャピラリーカラムを装着した 濃縮法による河川水中カビ臭分析の検討

アイスティサイエンス ○佐々野僚一、浅井智紀
大阪大学院工 新川翔也、古野正浩
和歌山県工業技術センター 増田剛、大崎秀介



Beyond your Imagination

AiSTI SCIENCE

目的

ニードル内にキャピラリーカラムを装着（ニードルカラム）した新しい気体試料の濃縮法（**ニードルカラム法**）を開発した。

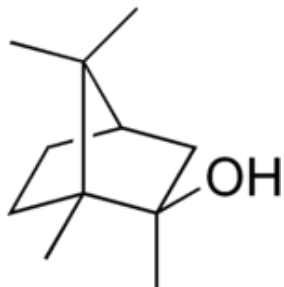
このニードルカラム法を用いて河川水中のカビ臭分析への応用を目的とした。ニードルカラムをサンプル瓶に挿入し、一定量の気相を吸引することで目的物質であるカビ臭（2-MIB、ジェオスミン）をキャピラリーカラム内面の液相に吸着させ、そのままニードルをGC注入口に挿入し、カビ臭を液相から加熱脱着させて、GC-MSで測定した。

2-MIB

(C₁₁H₂₀O)

MW. 168.28

b.p. 208 °C

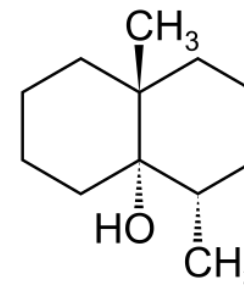


ジェオスミン

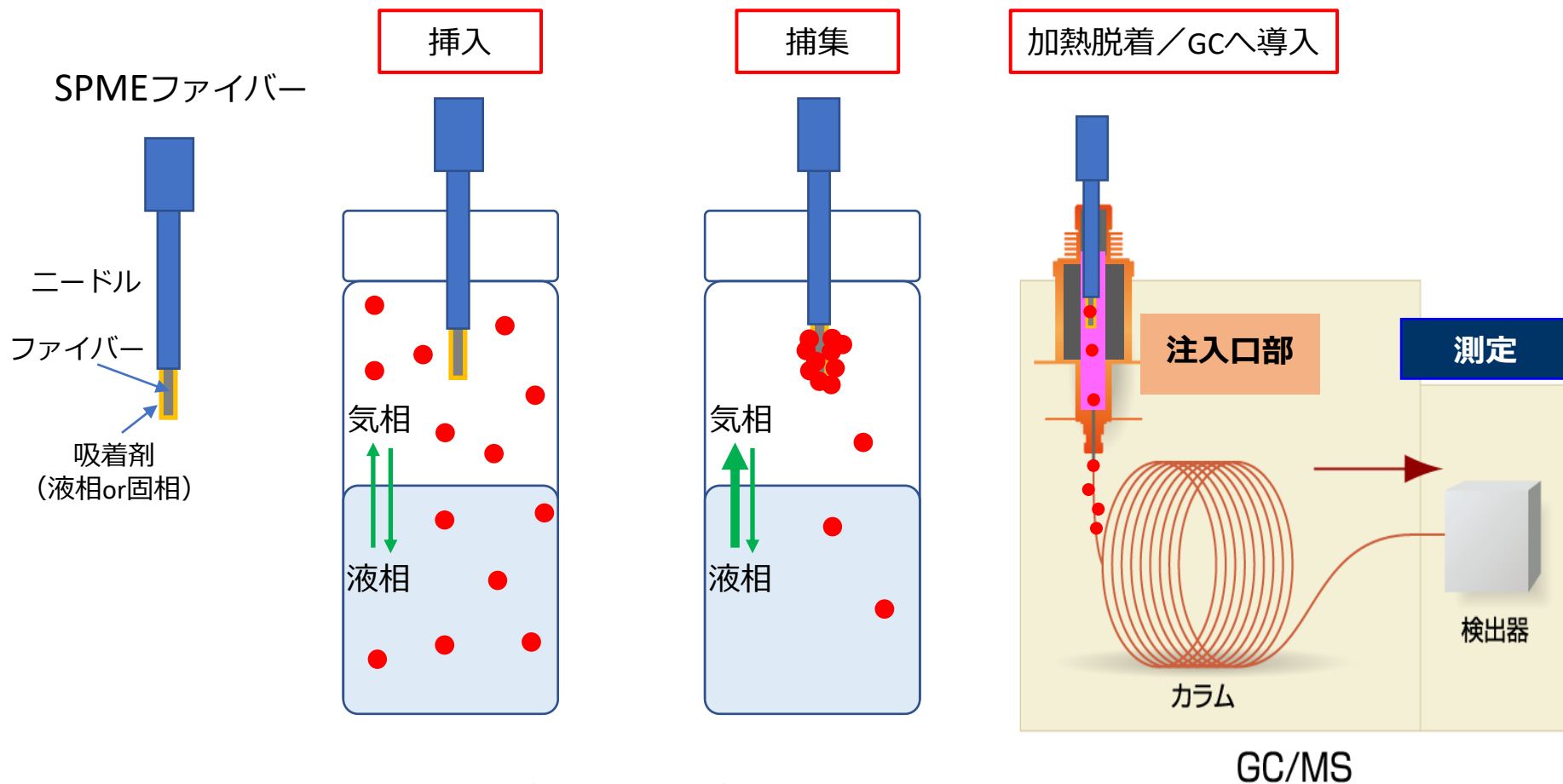
(C₁₂H₂₂O)

MW. 182.30

b.p. 270 °C

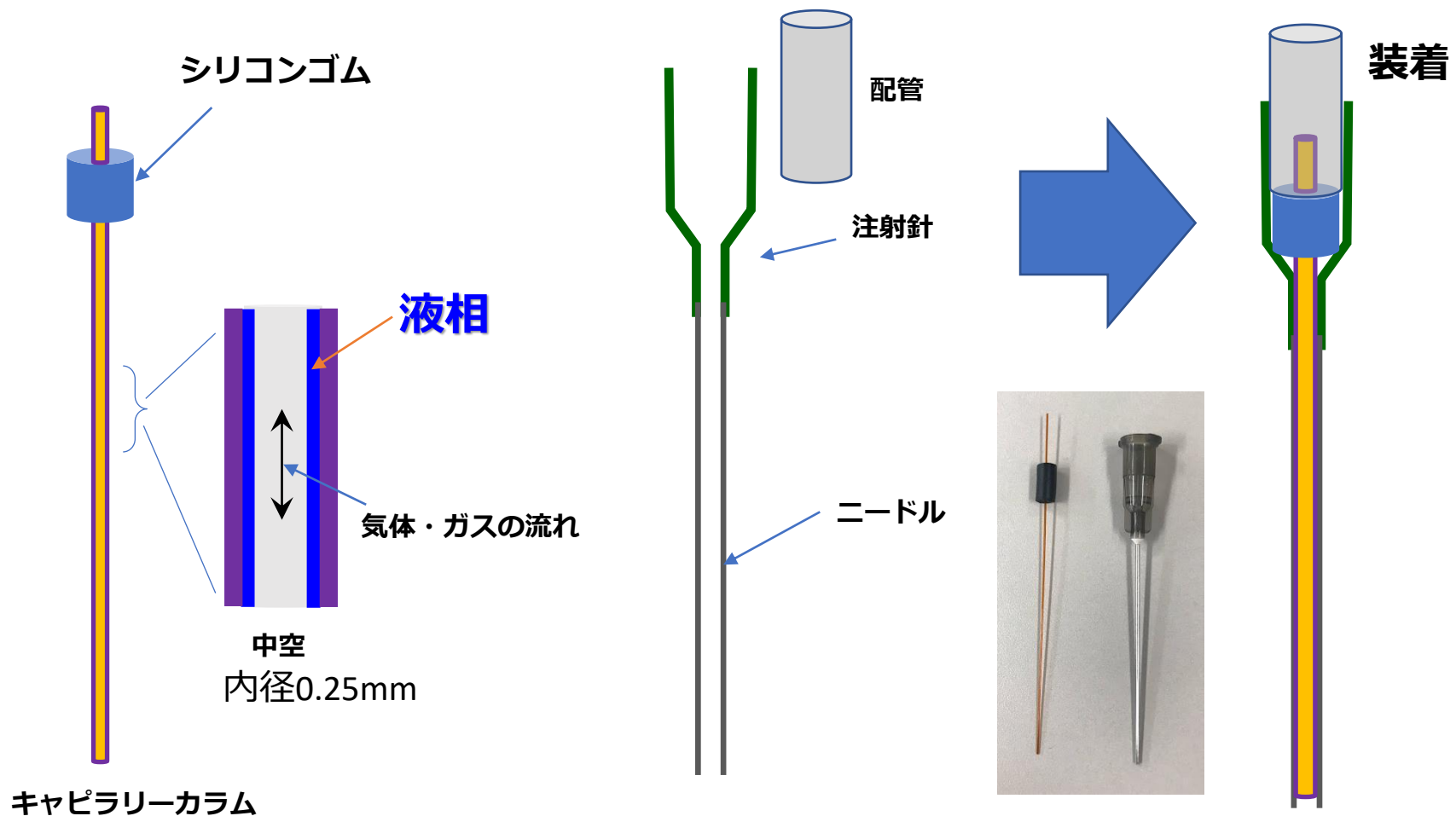


SPMEの濃縮（捕集）原理

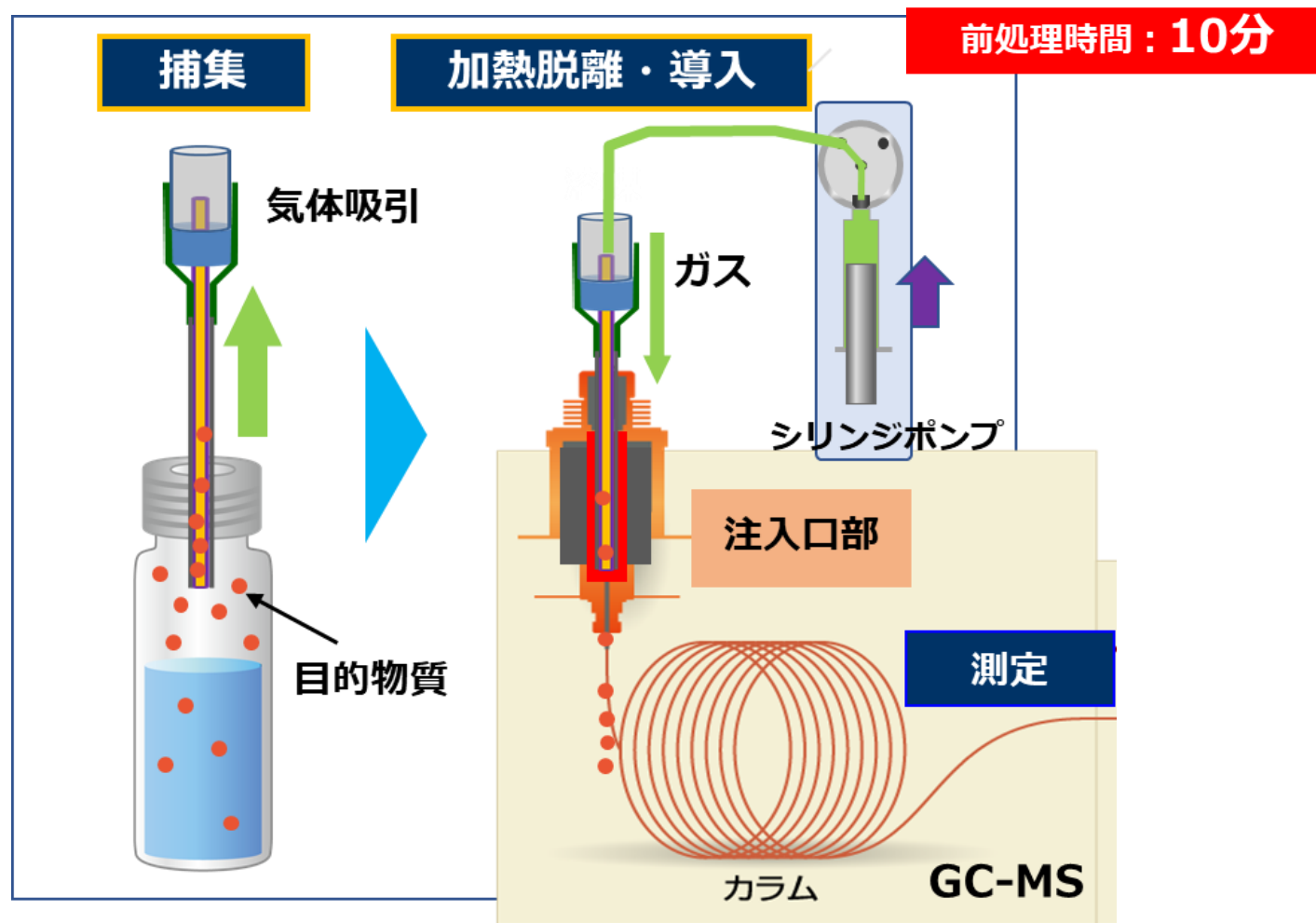


- 気相空間に対してファイバーの表面積が小さいためサンプリング（捕集）に時間がかかる。

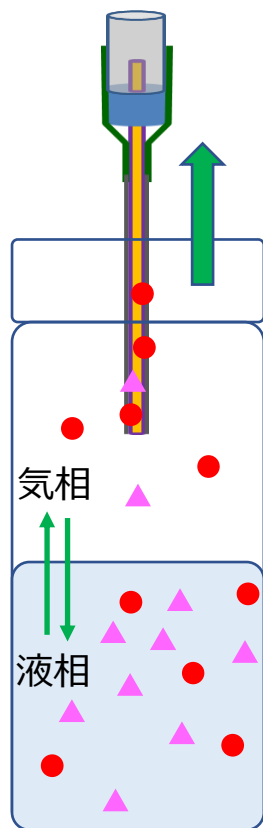
ニードルカラムの構成



本システムの構想



ニードルカラム法について



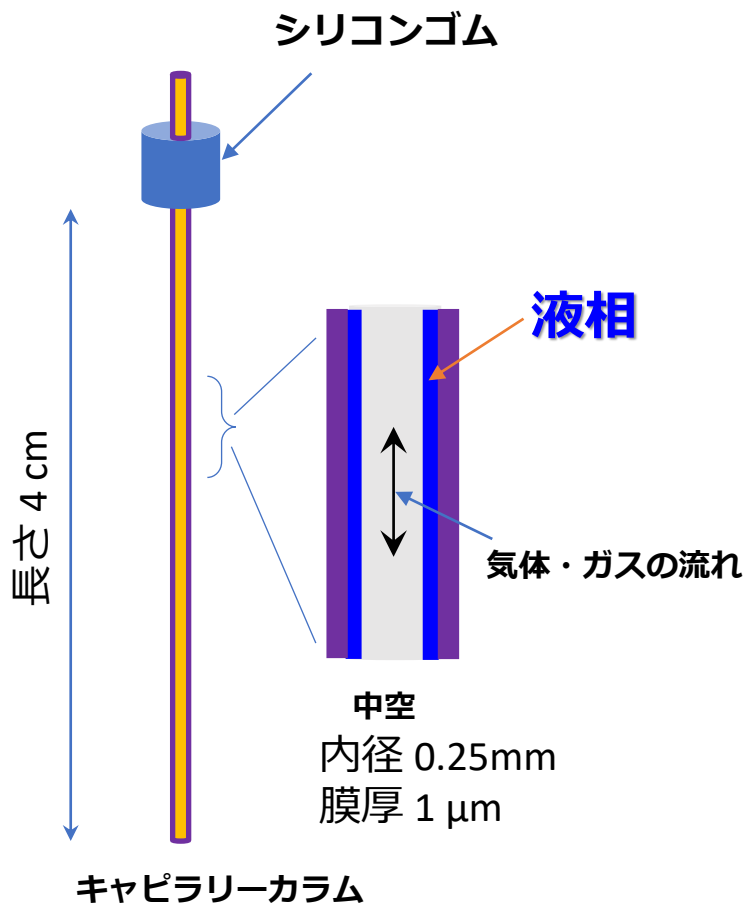
【メリット】

- サンプル時間が短い
- ハイスループット
- 高い定量性
- オンサイトサンプリング
- 誘導体化が可能

【デメリット】

- 低濃度の低沸点成分が難しい?
- 保持容量が小さい

ニードルカラムについて



試料気体がニードルカラム内を通る時間

空間容積： $(0.25/2)^2 \times 3.14 \times 40 = 1.96 \mu\text{L}$

流速 $100 \mu\text{L/sec}$ (6mL/min) の場合、 0.02 秒

流速 $20 \mu\text{L/sec}$ (1.2mL/min) の場合、 0.1 秒

※空間内は無抵抗で圧力は大気圧として計算。

液相容積： $(0.25 \times 3.14 \times 40 \times 0.001) = 0.0314 \mu\text{L}$

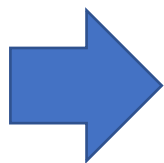
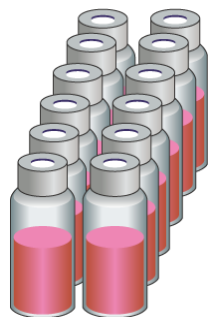
液相表面積： $(0.25 \times 3.14 \times 40) = 31.4 \text{ mm}^2$

※SPMEのファイバー (長さ 10mm , 膜厚 $100\mu\text{m}$) の場合

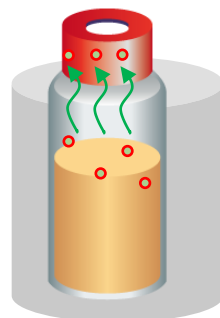
液相容積： $(0.25 \times 3.14 \times 10 \times 0.1) = 0.785 \mu\text{L}$ (25倍)

液相表面積： $(0.25 \times 3.14 \times 10) = 7.8\text{mm}^2$ (1/4倍)

全体の工程



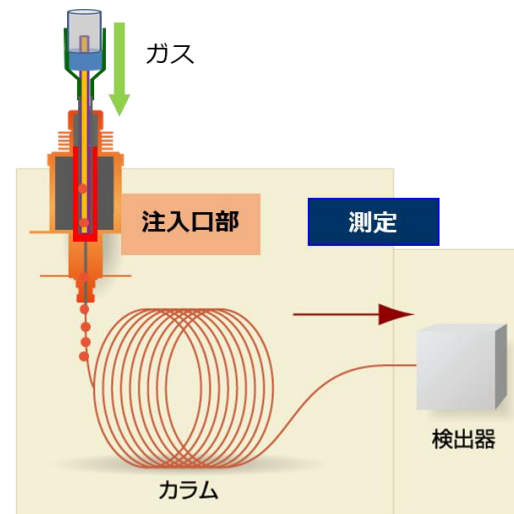
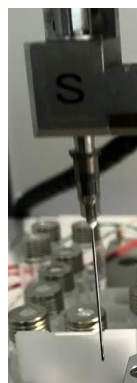
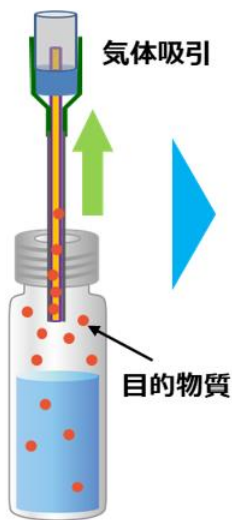
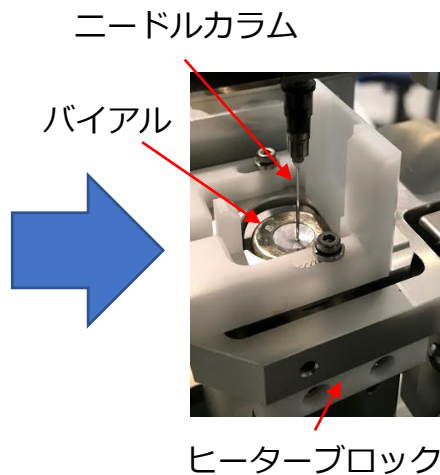
加温



① トレーに試料バイアルを置く
(これ以降の操作は全自動)

② バイアルをヒーター
ブロックで加温

③ ミキサーで攪拌して液相と
気相を混ぜる



④ ニードルカラムに気相を吸引する。

⑤ ニードルカラムを注入口へ挿入し加熱脱着。

測定条件

SPE-GC Interface SPL-F100 (AiSTI Science)

Needl Column DB-5 df;1μm, i.d. 0.25 X 40mm

PTV Injector LVI-S250 (AiSTI Science)

Insert Type Spiral Insert

Injector Temp. 240°C

GC-MS TQ8040 (Shimadzu)

Inlet Mode Splitless, 1 min

Flow Mode Constant Flow, 1 ml/min

Pre-Column 0.25mm i.d. x 0.5m

Column Vf-5ms, 0.25mm i.d. x 30m, df;0.25μm

Oven Temp. 50°C(2min)-10°C/min-120°C-20°C/min-170°C-
40°C/min-280°C(2min)

Trans. Line Temp. 260°C

MS Method SIM

捕集流量

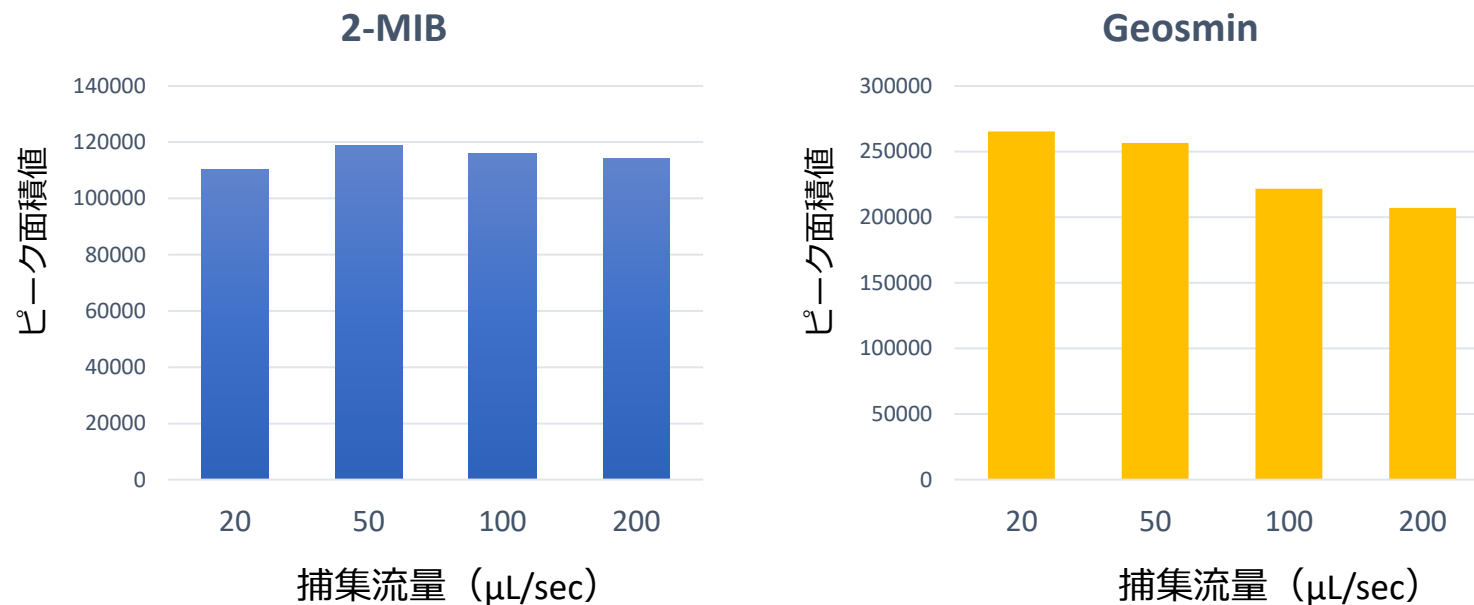
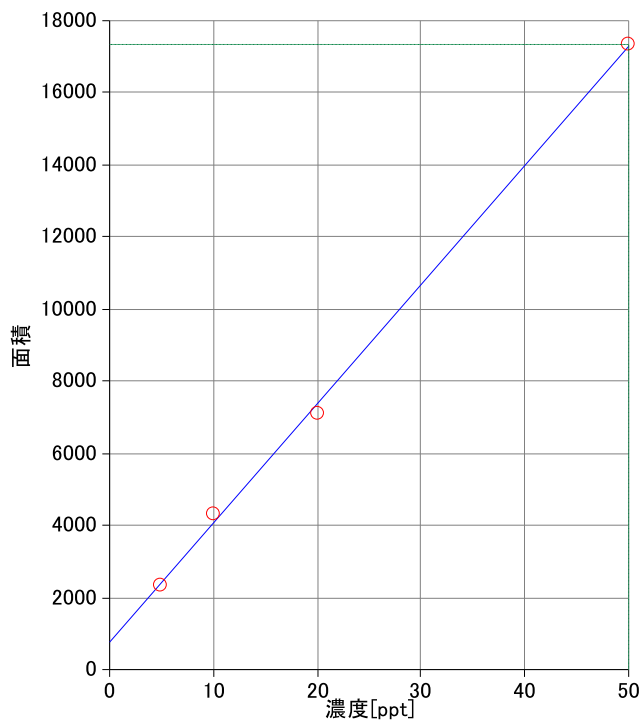


図 1. 捕集流量とピーク面積値の関係

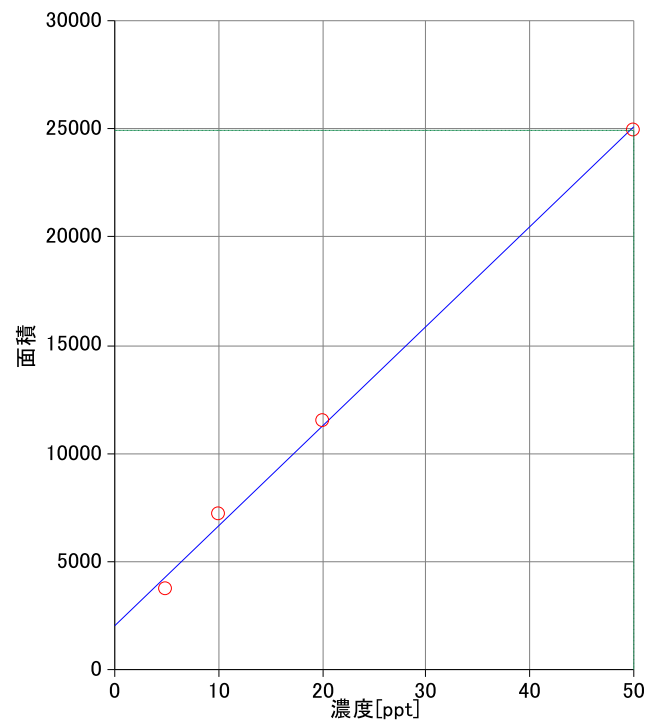
検量線

検量線:直線
面積(比率)= $330.74523 \cdot Q + 742.51385$
相関係数=0.9994695



2-MIB

検量線:直線
面積(比率)= $461.097744 \cdot Q + 2001.99795$
相関係数=0.9985578



Geosmin

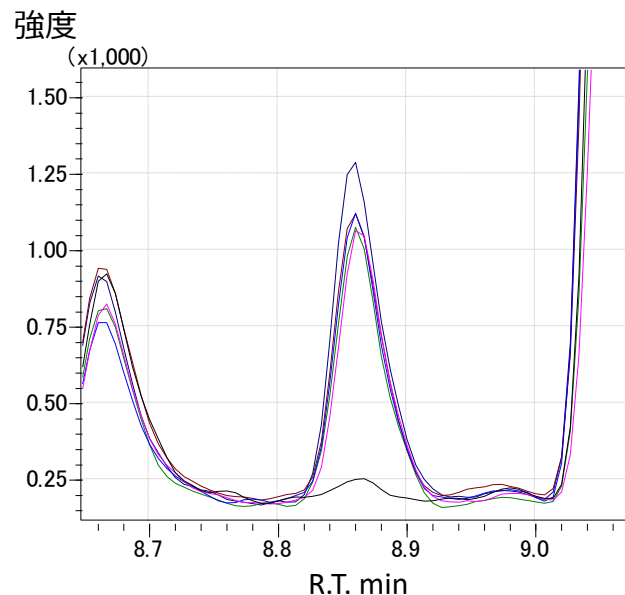
図2. 精製水に添加して得られた検量線

河川水中のカビ臭の分析_クロマトグラム

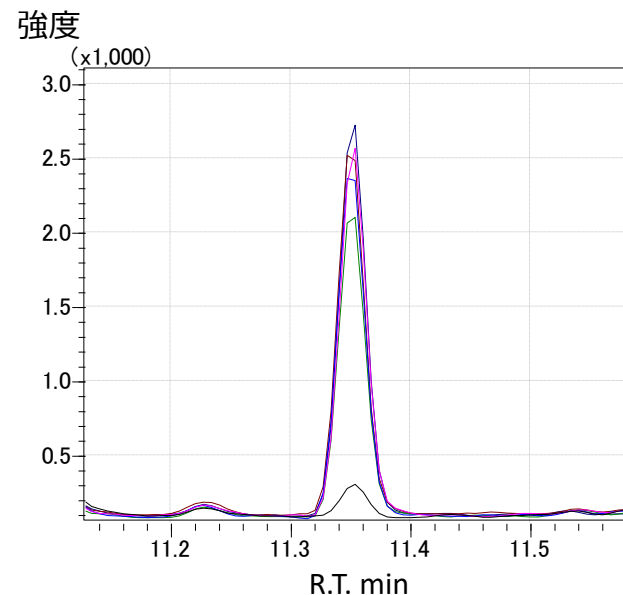
試料： 河川水
試料量： 10mL
NaCl添加： 3g

GC-MS (SIM)

添加濃度： 10ppt



2-MIB ($m/z = 95$)



Geosmin ($m/z = 112$)

図3. 河川水（無添加）と河川水に添加（10ppt, n=5）して得られた定量イオンクロマトグラムの重ね描き

河川水中のカビ臭分析_添加回収試験と再現性

試料： 精製水, 河川水

試料量：10mL

NaCl添加：3g

GC-MS (SIM)

添加濃度：10ppt

ニードルカラム：DB-5 i.d.0.25mm X 4cm 膜厚1 μm

捕集量：2 mL

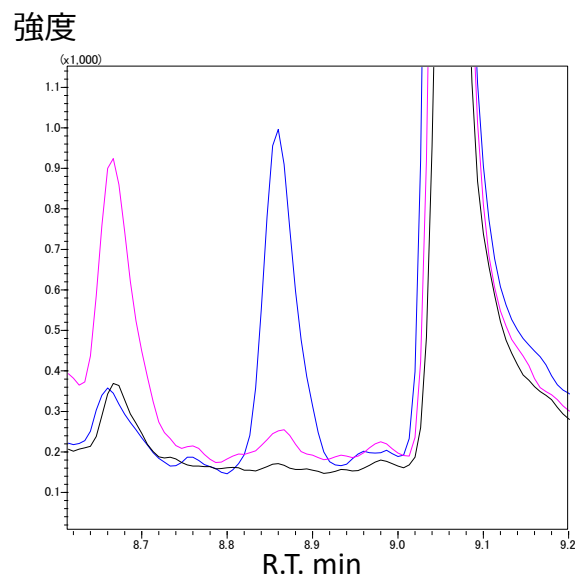
捕集流速：100 μL/sec

表1 本システムによる河川水中のカビ臭分析の添加回収試験と再現性

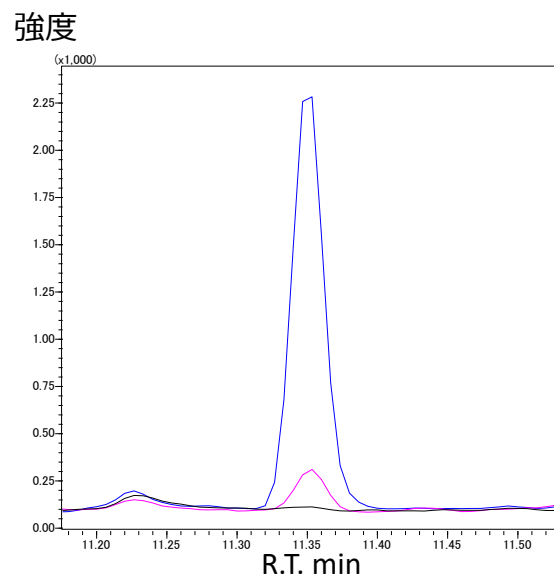
成分名	精製水	河川水								回収率
	添加, 10ppt	未知	添加, 10ppt							
	S1	U1	A1	A2	A3	A4	A5	Ave.	<i>RSD., %</i>	
2-MIB	2,321	241	2,251	2,546	2,548	2,411	3,089	2,569	12	100
Gesomin	3,652	368	4,024	3,824	4,061	3,322	4,266	3,899	9	97

※ピーク面積値

河川水中のカビ臭分析_ブランク評価



2-MIB ($m/z = 95$)



Geosmin ($m/z = 112$)

黒線：精製水ブランク（操作ブランク）

赤線：河川水

青線：精製水添加：10ppt

図4. 本システムを用いて得られた定量イオンクロマトグラムの重ね描き

まとめ

- ニードルカラムによる捕集流量を25, 50, 100, 200 μ L/secとして、最適条件を検討した結果、大きな違いはなく、100 μ L/secを最適とした。
- 本システムによる前処理時間は8分であった。
- 本システムを用いて河川水による添加回収試験(10ppt添加)を行った結果、精製水を基準とした回収率は2-MIBは100%とGeosminは97%であった。また、河川水(10ppt添加)で5回連続測定して得られたピーク面積値の再現性(RSD)はそれぞれ12%と9%であった。
- これらの結果からニードルカラム法によるカビ臭分析は迅速かつ簡易で有効であることが分かった。