

ユーザーベネフィット

- ◆ 水中に含まれる微量の酸素、窒素を定量することができます。
- ◆ 検量線作成から実試料測定まで、オートインジェクタでの測定が可能です。
- ◆ 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。

■はじめに

溶液中に溶存するガス量は、溶液の機能性を左右したり、他の溶解成分の安定性や反応性に影響を与える場合があります。最近ではファインバブルを用いることで、気泡中のガスを飽和濃度を超過して液体に溶かすことができるため、農産物の育成や、食品の鮮度保持といった用途に使われます。そのため水中溶存ガス量の測定に非常に関心が高まっています。既報アプリケーションニュース (01-00183) ではキャピラリカラムを用いた溶液中溶存ガスのスプリット分析例をご紹介しました。しかし水溶媒の再現性はあまり良くありませんでした。本アプリケーションニュースでは、水溶媒中の溶存ガスを再現性良く分析できるパックド用TCDを用いた、水中の酸素、窒素の定量をご紹介します。

■分析条件

分析条件を表1、2に示しました。シリンジはXtra Life マイクロシリンジ10μL (P/N : 227-35400-01) を使用しました。

表1 GC分析条件

Model	: Nexis GC-2030APT / AOC-30i
Injection Temp.	: 300 °C
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 50 mL/min
Column	: MS-5A 60/80 (4 m × 3 mm I.D.) リファレンスラインは直管で接続
Column Temp.	: 50 °C
Detector	: TCD
Detector Temp.	: 100 °C
Current	: 150 mA
Preamp*1	: ×10

\*1 環境設定でPTCDのブリアンプを変更します

表2 オートインジェクタ分析条件

	検量線作成時	サンプル測定時
Injection Volume	: 0.5μL	8μL
ポンピング回数	: 0	5
注入前溶媒洗浄回数	: 2	0
注入後溶媒洗浄回数	: 0	0
注入前試料洗浄回数	: 0	2
洗浄溶媒種	: 水	

■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、シリンジ注入のみでの大気混入確認を行いました。図2にシリンジ注入のみと、0.1μLの大気を注入した結果のクロマトグラム比較を示します。シリンジ注入のみでは大気の混入は確認されませんでした。

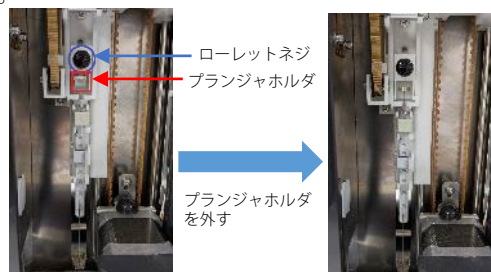


図1 ローレットネジとプランジャホルダの位置

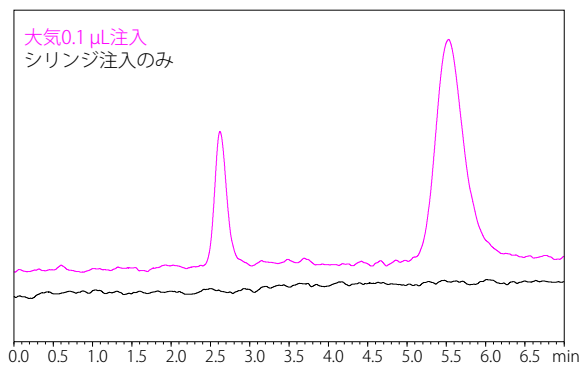


図2 シリンジ注入のみと大気0.1μL注入時のクロマトグラム比較

■実試料の測定

実試料には超純水(Milli-Q水、以下省略して水)を用いました。サンプルとして水そのもの、および、溶存酸素、窒素濃度を变化させたサンプルとして、ヘリウムガス及び窒素ガス約5 mL/minで約30分間パージした水(He/パージ水、N<sub>2</sub>/パージ水)を用い、水に含まれる酸素、窒素の分析を行いました。水サンプルは溶存酸素、窒素濃度が低いため8μL注入しました。

図3に各溶液の5回の連続測定時のクロマトグラムを示します。それぞれのサンプルにおいて、酸素、窒素のピークを確認することができました。また表3に各試料の連続分析時の測定結果を示します。水に関しては良好な再現性が得られ、パージした試料においては、経時的な濃度変化が見られました。これは大気中の酸素、窒素と気液分配が行われ、溶液中の溶存酸素、窒素の濃度が変化しているためだと考えられます。分析用のバイアルに試料を移したら、できるだけ速やかに分析することをお勧めします。

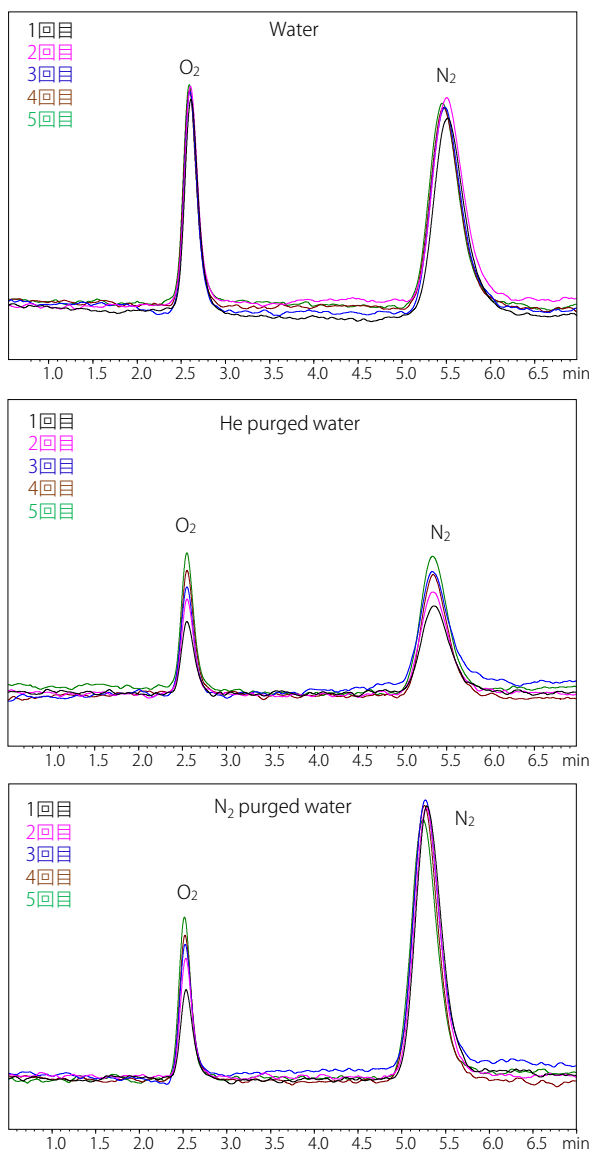


図3 各溶液の連続測定時のクロマトグラム  
水（上段）、Heパージ水（中段）、窒素パージ水（下段）

表3 各溶液の面積値及び水の再現性 (n=5)

	O <sub>2</sub>			N <sub>2</sub>		
	Water	He purged water	N <sub>2</sub> purged water	Water	He purged water	N <sub>2</sub> purged water
1	2,184	755	822	4,303	1,631	5,124
2	2,214	858	1,051	4,486	2,163	4,950
3	2,288	1,076	1,244	4,559	2,222	4,951
4	2,225	1,233	1,309	4,510	2,511	4,991
5	2,131	1,354	1,413	4,374	2,938	4,679
平均	2,208	—*2	—*2	4,446	—*2	—*2
%RSD	2.60	—*2	—*2	2.36	—*2	—*2

\*2 パージした水の平均面積値及び再現性は、大気との気液平衡により濃度が変化するため算出していません

## ■実試料の定量

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用することができます（アプリケーション01-00182参照）。洗浄瓶に水を入れ、空のバイアルを準備し、0.5μLの大気は分析することで検量線として使用しました。大気の濃度は、O<sub>2</sub>：20.9%、N<sub>2</sub>：78.1%を用い、0.5μL注入時の導入量は、O<sub>2</sub>：104.5nL、N<sub>2</sub>：390.5nLとなります。各溶液の1回目の測定に対して定量値を算出しました。図4に各溶液の1回目測定時のクロマトグラム比較を、表4に定量結果を示します。大気が飽和したときの水溶媒の溶解度は、化学便覧<sup>1)</sup>の溶解度から計算したところ、25℃における溶解度はO<sub>2</sub>：8.5 ng/μL、N<sub>2</sub>：14.3 ng/μLとなり、今回の測定結果は理論値と近い値を得ることができました。

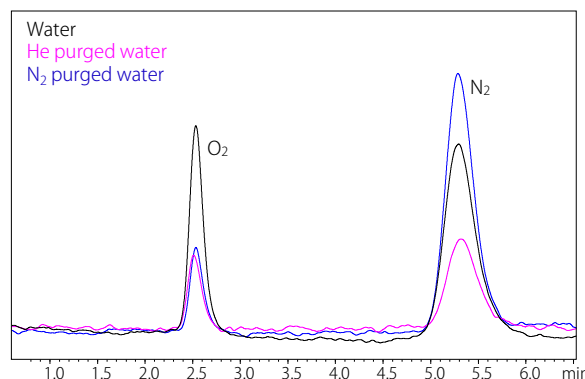


図4 各溶液1回目のクロマトグラム比較

表4 各溶液1回目のO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>の定量値

	O <sub>2</sub>			N <sub>2</sub>		
	Water	He purged water	N <sub>2</sub> purged water	Water	He purged water	N <sub>2</sub> purged water
体積 (nL)	51.9	17.9	19.5	101.9	38.6	121.3
定量値 (nL/μL)	6.5	2.2	2.4	12.7	4.8	15.2
定量値*3 (ng/μL)	8.5	2.9	3.2	15.0	5.5	17.4

\*3 室温 (25℃) における理想気体として計算しました。

## ■まとめ

パックドTCDを用いて水中の酸素、窒素の定量を行いました。大気を0.5 μL注入し検量線として用いることで定量が可能でした。8 μL注入することで溶液中の酸素、窒素のピークを確認することができ、再現良く測定することが可能です。また、理論値と近い値を得ることができました。

今回の方法では、昇温分析をしていないため、水がカラムに溜まります。カラムに水が溜まると対象成分の保持が弱くなり溶出時間が早くなったりピーク形状が悪化するため、定期的なカラムのコンディショニングを行ってください。

<参考文献>

1)日本化学会：化学便覧基礎編II改訂4版，丸善，762（1993）

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  
グローバルアプリケーション開発センター

01-00310-JP 初版発行：2022年2月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

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」、「®」を明記していません。

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。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。

<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員情報サービス Shim-Solutions Clubにご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。

新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022