

# 「40周年記念講演会」

(第239回ガスクロマトグラフィー研究会)

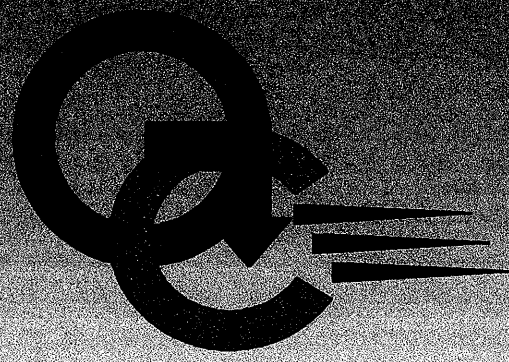
於； 北トピア， 東京

2000年 6月 7日

日本分析化学会  
ガスクロマトグラフィー研究懇談会

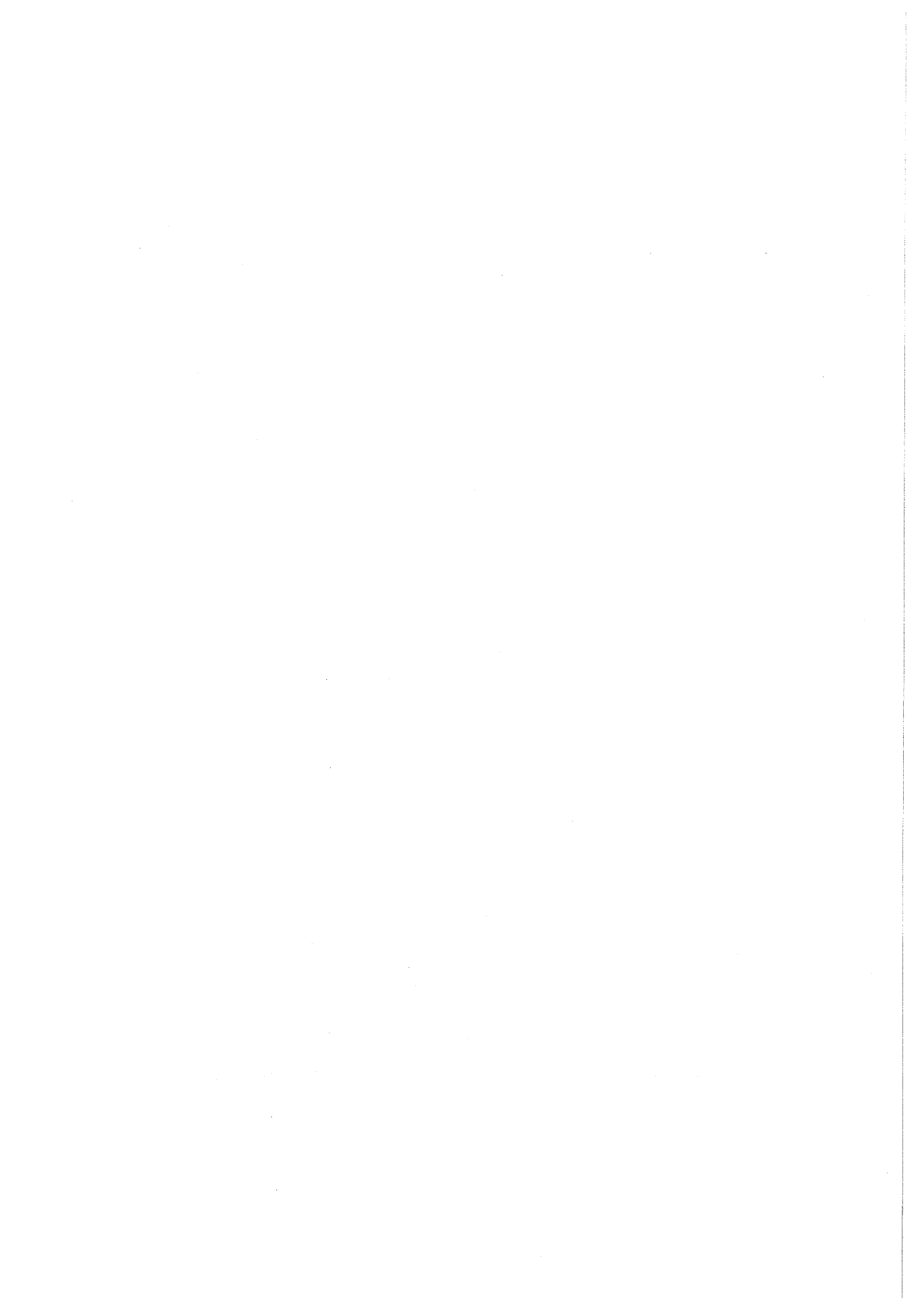


日本分析化学会  
ガスクロマトグラフィー研究会  
(日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究会)



2000年6月7日  
北トピア

日本分析化学会  
ガスクロマトグラフィー研究懇談会



40周年記念講演会 (第239回ガスクロマトグラフィー研究会)

主催 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会  
 協賛 イオンクロマトグラフィー・フローインジェクション分析・  
 電気泳動分析・液体クロマトグラフィー研究懇談会  
 後援 日本分析機器工業界  
 期日 2000年6月7日(水) 13時30分～20時  
 会場 北トピア7階第一研修室  
 [東京都北区王子1-11-1, 03-5390-1100]  
 交通: JR京浜東北線「王子」駅下車徒歩2分]

目 次

プログラム		
表彰者(社)		
祝辞		
I 記念講演		
1. GCによる環境分析の変遷, 歴史と未来	(横浜国立大学名誉教授) 加藤龍夫	1
2. GC/MS法による定量分析の実用化と発展	(成蹊大名誉教授) 飯田芳男	15
II 受賞講演		
1. 大気中および排ガス中の揮発性有機化合物の分析	(国立公衆衛生院) 渡辺征夫	21
2. 多目的パイロライザーと金属キャピラリーカラムの開発	(フロンティア・ラボ) 渡辺忠一	41
3. GCによる有機スズ化合物の高感度・迅速分析	(東京都立衛生研究所) 竹内正博	59
III 広告 (ア行順)		
	株式会社イースティールラボラトリ	75
	財団法人化学物質評価研究機構	77
	関東化学株式会社	78
	株式会社クロマトテック	80
	サーモクエスト株式会社	81
	ジーエルサイエンス株式会社	82
	シグマ・アルドリッチ・ジャパン株式会社	83
	株式会社島津製作所	85
	ジャスコインターナショナル株式会社	87
	電気化学計器株式会社	88
	東京化成工業株式会社	89
	日本サーモエレクトロニクス株式会社	90
	日本電子株式会社	91
	日本分析工業株式会社	92
	株式会社パーキンエルマー・ジャパン	93
	株式会社日立サイエンスシステムズ	94
	フロンティア・ラボ株式会社	95
	株式会社ユネックス	96
	横河アナリティカルシステムズ株式会社	97
	ヤマト分析工業株式会社	98
IV 会員名簿		99
V 資料		





## 祝 辞

荒木 峻

ガスクロマトグラフィー研究懇談会の設立40周年を衷心からお喜び申し上げます。設立当時の世話人の一人として、喜びこれに勝るものはありません。

小生の記憶が明確でないので、「日本分析化学会創立30周年記念誌（1983）；（社）日本分析化学会」で確かめると、当懇談会は昭和33年（1958）、6月20日の理事会で承認され、同年中に3回開催しています。今回が239回ですから、年5～6回は開催してきた勘定になり、よく続いてきました。その果たしてきた役割は、計り知れないものがあります。1977年の第100回の際に、会の解散を提案した一人として、感慨無量・慚愧にたえません。

今後のさらなる活動に期待して、ご挨拶と致します。

（本会 名誉委員長）



## I 記念講演

1. GCによる環境分析の変遷, 歴史と未来  
(横浜国立大学名誉教授) 加藤龍夫
2. GC/MS法による定量分析の実用化と発展  
(成蹊大名誉教授) 飯田芳男



## GCによる環境分析の変遷－歴史と未来

横浜国立大学名誉教授 加藤龍夫

はじめに

昭和34年にGC法による大気分析に着手して以来、東京都立大学、富山大学、横浜国立大学と一貫して分析方法の開発とそれによる環境研究に従事して、平成7年定年退職する迄36年間、そしてその後5年になります。その間、世界は大きく変動し、日本も幾度か浮沈し、公害事件は環境問題に拡大して社会の最重要課題となりました。今この長い経過を振り返って見て感無量のものがあります。技術の変遷を概説するに当たって環境分析の草分け当時の状況を述べて置きたい。現在中堅の研究者が未だ生まれていない頃の歴史として参考になるかとも思うからです。昭和30年代初め日本は敗戦の混乱も終わり経済の復興に邁進し始めた時期でした。当時のエネルギーは石炭で、東京ガスも東京電力も真っ黒い煤煙を吐き出して都内はスモッグに覆われ、工場廃水は全て垂れ流しで墨田川は悪臭を放つドブ川と化していました。高度成長は未だで自動車問題もこれからでした。偶々失業した私は公害防止の研究をしようと決心して、日本の機器分析化学の創始者である荒木峻先生の教室に拾われて、GCによる大気汚染分析を始めました。この時次のような考えでした。今まで化学分析は水の扱いを基調にしたものでした。それは気体を直接分析できる技術がなかったためで、GCの発明はその障害を除きガスはガスとして分析する道が開け、当然大気汚染はGC分析が主流とならねばならない。また燃料と原料が石炭から石油に変わって来れば、煤煙、亜硫酸ガスからガソリンに、工場も無機化合物から有機化合物汚染に変化するだろう。と言った次第で大気や水中の低濃度の成分をGC分析に掛けることが出来る迄採取濃縮する方法の確立が先決になりました。この時鈴木伸先生が米国から帰国されてロサンゼルスでの光化学スモッグ事件を聞きました。日本もやがて同様の被害が起こる、その時分析技術の用意がなければ日本の恥辱になるだろうと当面の目標としました。研究方針の筋道は次の順序で実行しました。当時カラムは銅またはステンレスのパイプで熱伝導度セル検出器、分離も感度も今とは比較になりません。ppb あるいはそれ以下の試料をppm 以上に濃縮するのが絶対条件でした。それ故従来の水或は溶媒による捕集は原則使えず液体酸素低温とGCカラムによる方法を基本としました。水素炎イオン化検出器とエレクトロンキャプチャー検出器及びキャピラリーカラムの導

入は分析性能を飛躍的に向上させました。吸着カラムのTenax GCは高沸点成分の捕集を容易にしました。昭和45年GC/MSを導入して以来急速に成果が拡大し、大気は勿論、水質も食品も生体その他環境試料に対し、pptの数百成分が誰もが簡単に分析できる状況になりました。もはやどう言う方法で分析したかと問うこともありません。しかし、環境を守る目標で40年間夏休みなど一日も取らないで研究に従事して来た一員として途中の経過は記録して置きたい気持ちがあります。勿論GC環境研究の功績は私の研究室だけのものではありません。しかし相当の期間大気分析の技術開発で先端を切って来ました関係で、大気研究を中心にその目ぼしい資料を年代を追って示すことにします。なお昭和46年以後は正確には花井義道との共同研究となります。このことは環境基礎研究論文集として約百編上下巻にまとめてあります。

#### 初期の熱伝導度セル検出器から高感度イオン化検出器までの経緯

1960年分析化学討論会における「ガスクロマトグラフィーによる大気分析」が一連の研究の最初である。ついで1961年クロマトグラフィー討論会で「低温濃縮による大気捕集法の検討」を発表した。ここで液体酸素-硅藻土充填剤の組み合わせが酸素を捕捉せずエタン、エチレンから上の炭化水素を100%捕捉する最適の条件と定めた。すでにロサンゼルスで低温捕集の報告がされていたが、これは実験室内で屋外の大気を吸引する装置で日本の実情に適さないので、どこでも採取可能な野外調査用に改良した。都市大気のフィールドデータ、主として自動車排気ガスだが、これらをまとめて「ガスクロマトグラフィーによる大気汚染成分の分析」(1962分析化学)とした。ついで沸点150度以上の炭化水素に対してGCカラム捕集による「高沸点大気汚染成分のガスクロマトグラフィーによる分析」(1963分析化学)を報告。これらによって低沸点高沸点の有機成分を網羅することが出来た。ついで汚染質は反応性の高いものが問題になるので、これらは反応により固定し分解してGCに掛ける方法を開発し、硫化水素には酢酸鉛を用い「空気および排ガス中の硫化水素のガスクロマトグラフ」とした。簡易方法として「活性炭吸着濃縮による都市大気中自動車排気ガス測定法」(1966分析化学)を示した。関連する技術では「反応性ガスのガスクロマトグラフィー」(1963分析化学)、「ガスクロマトグラフ法によるオゾンの分析」(1968日本化学会)がある。自然常在成分の変化も環境研究に必要であり、メタンについて液体酸素-アルミナで100 mlを採取濃縮し全国各地を調査し1.28 ppmを確定した(1969分析

化学)。昭和38年に水素炎イオン化検出器が発明されてGC大気分析が一層容易になった。感度が数百倍となり、従来10 l から1 m<sup>2</sup>の試料濃縮を要したのが1~10 l で充分となった。しかし利点はそれだけでなく炭酸ガスと水の妨害の難題をなくしたことである。ついでエレクトロンキャプチャー検出器が紹介されたので、自作して自動車排気ガスから亜硝酸メチル、硝酸メチルを検出した(1965大気汚染の全分析第8報、日本化学会)。無極性の新しいカラム充填剤にTenax GCが市販になり水の影響を除くとともに吸着管として採用して高沸点成分の採取に優れた性能を示した。この期間GC大気分析の一通りの手法が定められた。

### GC/MS技術の導入による進歩

GC法は分離分析を基本とし他成分の同時分析に威力を発揮する反面、定性同定の面で難点があった。それに対しては極性の異なる二種のカラムによる位置の比較か流出ピークを分取してMSに掛けるかするのだが、実際成果は期待できなかった。水素炎では燃えてなくなって仕舞うし、フィールド試料では繰り返し実験が出来ない。この困難を一挙に解消したのがRyhage型セパレータを備えたGC/MSであった。当時島津製作所三条工場で試験稼働中だった装置の性能を知って長年の苦悩が氷解する思いがした。時恰かも昭和45年全国に公害が頂点に達した時点で、汚染の複雑化が進めばそれに対抗して解決の技術が出てくる関係があるように見えた。GC/MSに関しては、汚染原因の解明、光化学スモッグ研究、悪臭防止技術、塩素化合物追求それぞれの項目に成果が挙げられた。

汚染原因の解明： 昭和45年1月東京都下水道水に異臭事件が起こった。被害は朝霞浄水場から配水された百万世帯に及んだ。この時の原因調査にGC/MSが用いられたのであるが、これが環境調査に世界最初のGC/MS適用例となった(1971朝霞浄水場異臭水分析試験報告書、日本環境衛生センター)。その結果、利根川上流で放出されたシクロヘキシルアミンが塩素殺菌に際しシクロヘキシルクロライドに変化したためと分かったが直接の原因水を欠き責任を問うことにならなかった。また水道殺菌水からこれも世界初でトリハロメタンを検出しているが秘密文書扱いで発表に至らなかった。同じ年糸魚川市で悪臭公害があり工場廃水と河川水からクロロプレン、塩化ビニルを含む多数の塩素化合物を定量し直ちに原因解明ができた(1971糸魚川・青海地域環境調査報告書、糸魚川市)。これは数年後防止対策をして被害は解消し、

正確な調査が問題解決に有効なことを実証した。昭和48年以来市原市のコンビナート大気調査を実施することになった。20工場70成分10数年に亘って継続した。当時は勿論今もかかる報告は聞かない。各工場からは特有の汚染質が認められ、例えばコンビナートの臭気としてシクロオクタジエンを発見した。また当然大量のエチレンを確認し、漏洩などあり得ないとの反論に対し、エチレン／アセチレン比率により工場と自動車の寄与率を決定した。市は毎年この調査を基に指導して同地域の防災に役立った（1979石油化学コンビナートの大気汚染質の分析調査、横国大環境研紀要）。

光化学スモッグ研究： 昭和45年は全く多難な年となった。光化学スモッグが発生して杉並の高校で女子生徒が倒れ重症となった。予想していた事態が遂に起こった訳である。直ちに現場に急行したところ櫛の落ち葉が地面が見えない程降り積もっていて、凄い汚染に見舞われたことが明らかであった。大気を濃縮採取して、以前と異なりトルエンが異常に高いことが特徴だった。実は数年前から車の燃料の改質ガソリン化が進行していて芳香族の比率が50%を越えていた。被害が発生している現場の空気を採取すれば原因は解る信念で、発明した真空びんを用意して駆け付けるのだが間に合わない。一度発生した学校に濃縮機を設置して2年間頑張ったが二度と起こらない。その中排気ガス規制が効を奏して炭化水素濃度が減少し、3年で光化学スモッグは終焉した。この間大気試料二千数百検体、後に濃度分布を統計処理して高濃度発生確率が1/5000になったことを検証した。ちなみに当時GC環境調査を行った機関は他にはなかった。実際の大気を分析せず、外国文献だけで日本に関係ないオレフィンを実験してただオキシダントしか知らない観念論が横行したことになる。

研究室ではフィールドと平行して光化学実験は成果を挙げ、芳香族炭化水素の光化学反応で多数の有毒成分が生成する事実を発見した（1974光化学スモッグ被害原因物質の解明、1976芳香族炭化水素の光化学反応に関する研究、紀要）。都市大気中トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンの比率は高く、反応速度もオレフィン類に匹敵した。とくに生成物のニトロフェノール類は症状が類似し、アクロレインは催涙性で符合した。この結果、東京都が心因説を多数決で決めたのに対し、神奈川県と自動車研究所は芳香族混入を減らすよう通産省に提言した。この研究ではSIM法が初めて大気分析に実施され素晴らしい威力を発揮した（1979大気中アルデヒドとカルボン酸のGC-MS-SIM分析、紀要）。

悪臭防止技術： 悪臭は感覚被害で公害訴え件数が多く、計測困難で大気汚染と

別項目となっていた。低濃度かつ不安定で炭化水素と同様には扱えない。しかし、計測出来ないで法制化は困難とあって悪臭分析の確立は至上命令となった。この時悪臭はメルカプタン等硫黄化合物、アミン類、脂肪酸類であった。硫黄化合物はすでに通産局の依頼で製紙工場周辺大気から初めてのデータを得ていたが（1974大気中悪臭硫黄化合物測定法の設定、紀要）、後二者は工夫を要する。これに対してはビーズ反応管捕集を発明し解決した。これは反応試薬として、アミンにはシュウ酸、脂肪酸には水酸化ストロンチウムを塗布したガラスビーズを充填したガラス管を用いて大気を吸引捕集し分解後GC分析するものである（1977低級脂肪酸の環境大気分析、1978シュウ酸ビーズ法によるトリメチルアミン分析法の設定、紀要）。こうして法制化のために全国各地の製紙地区、魚腸骨処理地区の実態調査に回った。昭和46年悪臭防止法が成立したが、この時初めてGC分析が公式に取り上げられたことになる。「悪臭発生源に関する分析結果の解析手法」（1983紀要）でアルデヒド、脂肪酸、硫黄化合物、窒素化合物について濃度と臭気強度の関係式を解析してGC測定の優位性を確実にした。

塩素化合物追求： 有機塩素化合物は化学技術が生んだ最大の汚染物質で今後も長く災厄であり続けるであろう。エレクトロンキャプチャー検出器に次いでGC/MSによってコントロールの道が開かれた。初期の研究は「有機塩素化合物の環境拡散に関する調査研究」（1976紀要）に記録した。工場排水、地下水、大気でGC/MSによる全成分確定ついでSIMによる目的成分の追求が基本方法となった。地下水では富山県福岡町でトリクレンを含む塩素系溶剤6成分を確認し、29地点の分布調査で汚染源工場の井戸を特定できた。これは1974年のことでシリコンバレーで問題にされるより2年前であった。水質汚染としてのトリハロメタン類、塩素系溶剤類の追求はその後精力的に継続された。「水道水中の発ガン性有機塩素化合物の全国調査」（1977紀要）、「相模川および多摩川水系における揮発性有機汚染の分析調査」（1978紀要）、「首都圏と周辺の水道水中ハロカーボン類の地域分布」（1984紀要）などである。後者では溶剤類の生産量と大気、水道水の濃度比率は良く相関しているが水道水のクロロホルムだけ千倍も高かった。「本邦湖沼中のハロカーボン類の動態に関する調査研究」（1985紀要）では全国74箇所での分析の結果昭和59年時点で汚染なしは九州南端大浪池と池田湖と鯉池の3箇所だけだった。また「震生湖における有機汚染質の起源」（1980紀要）で、孤立した水系で大気からの拡散が汚染原因となる機序が両者

の成分比率と溶解度により証明された。「東京都水系の有機ハロゲン化合物の汚染形態」(1989紀要)では69地点の濃度累積確率度数分布から数箇所の高濃度汚染源から拡散している状況が把握された。「揮発性有機汚染物質のGC法による水質定量法」(1976紀要)では極低濃度でも分配率が成立することを確かめ、真空びん曝気で千倍濃縮の方法を設定した。しかし塩素化合物についてはECDの精度向上もあって試料30 mlを窒素ガスで平衡させその0.1 ml導入する簡易方法でppt からppb の普通の環境試料の分析には充分であった。水質分析ではその他「水中有機物のTENAX-GC吸着濃縮によるガスクロマトグラフ分析」(1981紀要)で高沸点成分に適用が図られた。

#### 自動測定、連続分析および連続採取法の開発

GC法は元来成分分析手法であるから連続測定には新しい機能を加える必要があった。こうして大気、水試料の分析に平行して連続分析化が進められた。「大気要素の自動分析化に関する基礎研究」(1981紀要)で初めて濃縮、コック切り替え、導入、GC分析を試み、「大気中低級炭化水素の自動分析法の確立」(1982紀要)で実用化に成功した。C<sub>2</sub> ~ C<sub>5</sub> 0.1 ppb までであった。更に「大気中芳香族炭化水素の自動分析法」(1983紀要)、「大気中ハロゲン化炭化水素の自動分析」(1984紀要)と試み、ハロゲン化合物のフロン、クロロホルム、トリクレン等6成分につき計365 検体を統計処理して環境汚染のメカニズム解明に必須技術となることを示した。p-ジクロルベンゼンは家庭殺菌防臭剤として普及し、昭和51年以来都市大気から測定してきたが、58年度環境庁の化学物質総点検調査の対象にもされたので、改めて連続測定を計画した。Tenax 管捕集、FID検出、1時間間隔の条件で4月~8月間、極めて安定して約2500検体のデータを得ることが出来た。これにより風速、気温、昼夜と汚染の相関が明らかにされた。関係諸機関で未だにこの技術の採用を聞かないのは、本気で環境汚染に立ち向かう姿勢がないとしか思えない。

「大気中微量有機成分のGC/MS-SIMによる連続自動分析」(1984紀要)、「大気中のギ酸と酢酸のGC/MS-SIMによる連続自動測定1985紀要」、「大気中芳香族化合物の連続測定手法による解析」(1987紀要)は環境研究の一頂点をなす技術と考える。自動採取、Tenax 濃縮、GC分離、最も選択性の優れたSIM検出、自動データ処理のシステムにより、1時間間隔で同時記録された。ベンズアルデヒド、アセトフェノン、フェノール、クレゾール類、ニトロクレゾール類の場合定量限界は



0.01ppb であった。これらは光化学反応成分であって、トルエン等原料芳香族と同時記録で日射、風、温度と相関関係にある大気中反応機構の把握が可能になった。例えば通常大気で500 検体の中央値でトルエン4.63ppb に対しフェノール0.16、ベンズアルデヒド0.66で、また日照時間が長い時特に反応成分の濃度の割合が高いことが確認された。今日スモッグ事件が起こったら犯人を逃すことはないだろう。

#### その他関連技術の考案

新しい検出器および目的に応じた技術の開発があった。

亜酸化窒素について： 亜酸化窒素は土壌および海中のバクテリアの作用で生成する大気常在成分で、人為発生は全くないので、これを観測することで汚染質について気象等の変動要因を除く目的に利用出来る興味があった。その測定に「大気中亜酸化窒素の存在状態」（1977紀要）で低温濃縮－熱伝導度セル方式、「大気中亜酸化窒素のGC/MSによる測定」（1979紀要）で濃縮なしでSIM方式、「四重極質量分析計を用いた大気中亜酸化窒素の自動分析」（1983紀要）では2 ml自動ガスサンプラー、 $m/z$  30 で千倍濃度の共存炭酸ガスの妨害なく6 分間隔で自動分析が可能となった。この技術はあらゆる任意ガスの選択的、高感度の計測に利用出来る。

シアン化水素について： 「熱イオン化検出器を用いた大気中シアン化水素のGC分析」で排気ガスは直接、大気試料は1 l 低温吸着濃縮で0.1 ppb 定量限界で分析した。環境では道路周辺が最も高く、鋳物工場、清掃工場付近が次、非汚染地区で1 ppb 前後であった。

アルキル鉛について： 自動車の排気ガス規制によってかつての鉛公害は解消したが、有鉛ガソリンはある訳で、これに対して「ガスクロマトグラフ－原子吸光接続方式によるアルキル鉛の分析」（1974紀要）で有効な方法を開発した。検出器はマルチチャンネル原子吸光フレイム光高度計である。これによりメチルからエチルまで5種アルキル鉛が計測され、石油9社それぞれに異なる成分比率であった。ただし排気ガス中と大気中には認められなかった。

緑青について： 環境中に曝される銅はかつては炭酸銅で被覆されていたが、大気汚染によって硫酸塩および塩化物に代わって来た。釣り鐘や屋根ついて「緑青成分分析による大気汚染解析」（1983紀要）が可能と思いついた。イオンクロマトグラフを用いるが炭酸ガスにはGC分析を適用する。数 mg の緑青を採取し、クロロプロピ

オン酸で分解、炭酸ガスはラネーNiメタン還元-FIDにより、また塩素、硝酸、硫酸はイオンクロマトで分析、この時分解試薬は妨害を考慮して選択した。神奈川県下約百地点の結果では自然緑青は存在せず、炭酸の残存が最大48%の阿夫利神社で全平均は6.5%に過ぎなかった。塩化物と硫酸塩はほぼ同率で、自動車排気ガスと焼却場の塩酸汚染が注目された。

一酸化炭素について： ガソリン車の一酸化炭素はかつての健康被害を起こす量から激減しているが依然代表成分には変わらない。市街地の汚染状況を知るのに最適であるので、「市街地における自動車排気ガスの分布」（1977紀要）と「中央高速道路周辺の汚染解析」（1980紀要）の2回実施している。分布調査では地点数、検体数ともに多数となる必要から採取測定が簡易である工夫を要する。一酸化炭素はメタン還元-FIDで充分だが、後者ではさらにケミルミネッセンス法によるNO<sub>x</sub>計、低沸点HCに低温濃縮、高沸点HCにTenax吸着濃縮、有毒成分にGC/MS-SIM法を併用した。これらはフィールドで標準的手法とされる。それぞれ地点が418と200、検体数が2508と975と膨大で、1検体の測定時間は5分とした。かかる高密度調査で得られた新しい知見は排気ガス都市汚染は一様でなく10数メートルごと縞々構造をなしていることである。実態に対応しない分析法は意味をなさないことが分かった。

多環芳香族化合物について： 最も高沸点の対象に対しては従来製の口紙採取した成分を抽出してGC分析すればよく、技術上特別工夫を要するものでないが、他のガス成分と同時分析で課題となる。「環境大気中多環芳香族化合物および有機塩素化合物の発生原因に関する研究」（1991紀要）ではガラス口紙と活性炭口紙のホルダーと活性炭、Florisil、Chromosorbのガス捕集管を併用して全成分分析を図った。多環芳香族の定量はマスクロマトグラムにより、フェナントレンからペリレンまで7成分、0.01pptから0.01ppbが測定された。とくに成分比率の解析によって各種発生源の寄与を明らかにした。これら技術の進歩を利用すれば大半の汚染の解明が期待出来る。

#### 農薬汚染に対する適用

昭和40年代後半で公害による汚染と被害は収束して、以後は環境汚染の時代となった。農薬は明らかに毒物であるが、有用物として消費され日本全土に汚染と被害が広がった。実は昭和の末期には農薬は最重要の大気汚染となったのである。水銀農薬に

始まり農業は生態系破壊と農家の人命に被害を与え続けていて、車と共に最大の目標と考えて来たが研究室の力を割く余力がなかった。昭和60年になって漸く環境分析技術の基盤も確立して機会が訪れた。それまで農業の抑制が出来なかったのは被害者が使用者であり生計に結びついていたので、また自然保護がすんなり通る程一般の意識が高くなく、政財界は環境など何処吹く風で、且つ研究者は農村に対し無知だったなどの事情による。しかし、事態は少しずつ変化して住域が農地に接近し利害がない被害者が出たり、税金を使う松枯れ空中散布が効果なく、食品の安全性が世論にもなって来た。この状況で大気汚染こそ農業抑止の鍵となると考えた次第である。何故なら農業が蒸発して生活環境で大気汚染を形成する実態は一般常識になかったし、知らないものを明らかにして行政当局は文句の付けようがない。しかも当研究室は最新機器十数台何処の研究機関にも引けをとらない。そして、新前橋周辺環境大気汚染調査に始まって全国各地、10年に亙る調査が実施された。報告の中で農業研究で進められた技術上の成果について説明する。方法は時間変化は定点における自動分析、分布はバッグ採取、あるいは現場でTenax 吸着管採取、試料は10 l(1~20 l)、検出器はFPD、ECD、GC/MS-SIMと従来確立して来た方法が各対象に応じて駆使された。先ず「農業による大気汚染-基礎実験と実態調査-」(1985紀要)でDDVP、TPN、クロルピクリン、PCNB、スミチオンが測定された。この時農業は散布された後に土壌、植物葉から蒸発して気温と風向により長時間大気汚染を形成する機構が確認された。またビニールハウス地域は環境ホルモンのフタル酸エステルが大気に広く拡散しているのを認めた。「野菜単作農業地帯の大気中農業汚染」(1986紀要)では一村 15 km<sup>2</sup> 全域キャベツ用土壌殺菌剤PCNBで汚染された濃度分布図を作るに成功した。3台の車に分かれて50検体採取し、0.03~12.7ppb が1件も測定ミスなしが環境分析技術の精度を示すと考える。「スミチオンの空中散布による大気汚染」(1986紀要)では自動連続採取装置を発明し1週間現場で無人稼働出来た。1および2時間間隔で各20分20 lに設定し、検出限界0.001 ppb で、昼高く夜低くまた散布地方向の風で高い、温度と風向との極めて良い相関関係が証明された。この装置は全く自由に採取条件を設定可能で環境研究の質を飛躍的に向上させた。これら結果が報道されて散布は中止になった。注目すべき一連の研究に「水田における空中散布農業の大気汚染」(1988紀要)がある。栃木県今市市、日光市、茨城県八郷町、埼玉県富士見町、山形県高畑町、白鷹町、川西町、福島県福島町、宮城県仙台市、新潟県巻町、

神奈川県厚木市、伊勢原市、秋田県十文字町、群馬県館林市で水田の大気汚染が観測された。この中検体数の多いMEP (87 点) とBPMC (167点) の濃度累積確率分布を求めると直線が得られ散布後数日間の汚染状況を知ることが出来る。これを被害アンケート結果自覚症状 30 %と対比すると 2 ppbが毒性限界と算定された。更に精密な実験を計画すれば環境毒性値を決める方法ともなり得る。

農業被害は住宅内の大気汚染へ拡大する。早くに米国で起こったことだが詰まらぬことは直に真似する。白蟻対策が法制化されて国中に被害が蔓延した。代表例として「白蟻防除剤クロルデンの住宅汚染」(1990紀要)で健康障害を訴える住宅居室から6種成分の長期に亙る高濃度汚染が記録された。十年後この団地ではガンが多発、奇形児2例が起こっている。平成3年度「家庭用殺虫剤等の室内における挙動調査報告書」(東京都生活文化局)は市販品総てについて総合調査となった。ここで自動採取装置の活用で長時間に亙る汚染実態が把握出来た。使用後半日空中散布下より百倍の酷い汚染であった。塩素系が禁止になり燐系に代わり、ガン、奇形の後は喘息、アトピーの激化に繋がったのも不思議ではなかった。今や災害は工場排煙から自動車道路汚染ついで住居農業汚染に移った。これは完全に消費型環境問題であって分析技術もそれに即応する研究が必要である。

食品の農業汚染は何時までも継続している。それが輸入食品の奨励によって単なる残留農業にポストハーベスト農業が加わった。安全と抑止の目的もあって膨大な件数の調査を実施した。ただ、大気と違って試料分析に特別の検討を必要としない。人が勝手に添加したものの抽出データを如何扱うかと言った課題が残る。平成元年以来小麦粉、米、レモン、バナナ、コーヒー、ジャガイモ等で検出した成分のみ示すに止める。すなわち、MEP、2,4-D、OPP、TBZ、DP、スプラサイド、ダイアジノン、キャプタン、マラソン、クロルピリホス、MBC、イプシロン、イマザイル、ベノミル、クロロプロファムなど。これらは環境研究と言うより犯罪調査に近い。1つ挙げれば「輸入農産物の残留農業の調査」(1989紀要)がある。分析法を作っても実用、ここでは環境悪化を防止しなければ片手落ちである。だから個々の調査にも誠実に対処して来た訳である。

#### ゴミ処理とダイオキシン防止技術

ゴミ焼却場の飛灰に塩素化ダイオキシンおよび塩素化ジベンゾフランが含まれるこ

とを1977年オランダの Olie らが発見し、日本では1983年立川涼教授が飛灰から分析した。当研究室は1984年にダイオキシン発生のメカニズムの解明と防止法の確立を目標として研究に着手した。ゴミは環境問題であるが、ゴミ処理工程でのダイオキシンは副成廃棄物だから公害事象として技術的解決が可能と判断したからである。このため実験効率上煩雑で時間の掛かる同位体分離を止め塩素数グループ別分析とした。まず実際の炉で塩化水素濃度の影響から始めたが、間もなくダイオキシンは焼却炉内ではなく電気集塵機内で発生していることを突き止め、集塵機の運転特性、電流、温度、時間、HCl濃度等影響を見た結果、温度の影響が最も大きい事実を発見した。電気集塵機は300度で運転し、この温度が塩素化合物生成の最適の条件だった。解って見ればコロブスの卵、炉内は800度で酸化反応と脱塩素化反応が進み、集塵機内は300度で塩素化反応が進むのは有機化学の常識であった。すなわち集塵機を200度以下で運転すればダイオキシンの発生を抑止出来ることを明らかにした。また炉内は均一ではなく炉灰、飛灰に含まれるダイオキシンは今度は500度の加熱処理によって分解、無毒化することを示した。以上は「ごみ焼却炉における塩化水素濃度とPCDDs、PCDFs生成料の関係について」（1985紀要）、「ごみ焼却施設における塩素化合物の生成過程に関する調査研究」（1986紀要）および「都市ごみ焼却施設の塩素化合物抑制技術」（1988紀要）に詳細に示した。更にダイオキシンとその他塩素化合物の生成は比例関係が成り立つことから、ダイオキシンの監視に塩素化ベンゼンを連続測定することを提案し、これら3点をダイオキシン対策の基本とした。ただ日本の奇怪な現象が起こる。昭和61年の学会で電気集塵機原因説を世界で初めて発表したのに厚生省はこれを無視、ガイドライン委員会では京都大学の平岡教授らはこれら提案を拒否して炉の燃焼性改善を固執し国の対策を十年遅らせた。その後、低温集塵、灰の加熱処理の方向となって来たが未だに経緯の説明もない。また、監視も一件百円で連続測定も可能なのに、数十万円掛けて年一回のダイオキシン分析を義務付けるなど環境測定の常軌を逸している。この数十年分析技術の進歩は素晴らしいが、これを活用する側の欠陥があるように思える。ダイオキシンは元より水、空気、食品、住宅、環境ホルモン、医薬、放射能に対する国民の不安を解消するのが環境研究の役割であろう。

#### GCによる環境分析の未来

環境研究の未来と言う視点で考察して見たいと思います。何事も未来を予測するこ

とは難しい。だから私が若しも尚現役ならばこうしたいと言う希望であります。

抑々環境は大気、水系、土壌と生物ですから、これら試料の採取導入技術が先決になりましたが、これからも依然その必要があります。環境試料は微量で多成分で変動する性質は変わりませんから、一応の技術は達成したとしてまだまだ発展は続くでしょう。

環境汚染を完全に把握するには、時間変動と地域変化と成分構成の3つの要素を知る必要があります。理想としては連続測定、分布作図、全成分分析となります。ここでGCのようなクロマトグラフィーは成分構成を求める手法でそれは基本として、連続には装置の考案、分布には多数点採取を可能にする簡易操作の工夫を加える必要性が起こります。それら大気分析の幾つかの経過は示した通りですが、今後も環境分析全体にそうした面の考案が求められるでしょう。

次に環境汚染質を見た場合、有機物、金属、イオンに大別出来ます。そして有機物にはGCからGC/MSへ、金属には原子吸光から発光分光分析へ機器の発展が対応しますが、イオンはイオンクロマトでやや性能が劣りますので、その分野で改善が期待されます。要は分析には相手があることで今はこの3者に対し同等に同時に扱えるような技術があつて良いでしょう。全分析のシステム化が目標となります。研究機関としては少なくとも3種機器は整備する必要があります。

また環境分析には試料採取、分析およびデータ処理解析が伴います。これは密接に関連しますが、とくにこれからは解析技術の整備が望まれます。1つ挙げれば、GCやイオンクロマトの場合成分比率が容易に求められるが、この真の利用が出来ていません。私どもは対数濃度折れ線グラフ表示法を考案して精密な解析技術として汚染源決定に成果を挙げて来ました。例えば酸性雨試料を取ればイオン8成分の対数濃度表示からディーゼル車排気何%の寄与率が算定出来ます。怪しげな原因憶測が入り込む余地がありません。それ故簡単にコンピュータ処理が出来るソフトがあるといい。また地図上に汚染等高線図が忽ち描けるなども有難いと思います。

私どもが開発した技術ですでに相当の問題の処理が可能です。ですから大気のみならず水系、土壌に亘って調査事例の集積を図りたい。技術水準はかつての千倍も向上したのに比べてその割りに調査による知識の増え方が少ないと感じます。人的被害がないと問題にしないでは研究にはなりません。現時点で農薬、洗剤、環境ホルモンの徹底調査が必要です。それしかこれらを抑制する手段がないからです。環境庁がやら

なければ大学でも県でも民間でも各専門に扱う機関があってもいいと思います。例えばスタッフ百人程の農薬環境研究所等々です。この位規模でないと環境破壊の現実に対応出来ません。

予測と言う点で考えることがあります。化学分析は手段であって対象があり当然目的があります。環境分析の目的は環境汚染の防止です。従ってその効果がない調査なり研究なり技術開発は何の意味もありません。正式には分析技術－調査研究－原因解明－防止対策と一連の役割分担があるのですが、環境問題自体が性悪説に属する面がありますので、そう簡単には行きません。例えば何か生産技術ならば発明はすぐに真似されて利益にもなるのですが、環境技術は行政に左右されて目的、必要性だけから進歩の予測しがたい事情が介在します。しばしば遭遇しましたが原因解明を妨げる意向があれば科学的対応は困難です。昭和40年代半ば環境法成立の時国は前向きでしたが、昭和末年ダイオキシンの時は後ろ向きで、担当者の人の問題と思います。だから日本は立派に公害は解決したのに、環境はまだ未解決なのです。環境の研究は、このような制約の中で成果を挙げるのが大切な課題となります。

未来と言う大袈裟なことではなく、今やりたいことを思い付くまま列記してみます。全土水域の洗剤汚染分布調査、硫酸ミストの道路汚染、栽培野菜の農薬と栄養価と味の調査、塩素化合物等の人体蓄積と犯罪との相関関係、塩素化ベンゼンの大気調査、火山ガス分析による有珠山火山活動の予知、自然大気中硝酸とアンモニアの起源の研究、亜酸化窒素指標による環境良否の判定技術、カゲロウの雌雄変移の原因汚染質の特定、土壌生態系に対する農薬の影響、環境における塩素系溶剤の動態などです。そして明らかな環境破壊であるゴルフ場とかいんちき食品とか犯罪摘発などしないで良い社会が早く来ることを願って止みません。とりわけ環境研究には研究者と行政の協力態勢が大切と考える次第です。





# GC/MS法による定量分析の実用化と発展

成蹊大学(名誉) 飯田 芳男

## 1. はじめに

ガスクロマトグラフィー(GC法)と質量分析法(MS法)とは分離能力と同定能力において互いに相補性があり、両者を結合して一体化した分析法の出現が早くから望まれ、GC法の創始後数年を経ずしてGC/MS法の試みがなされた。当初はMS法は定性分析にのみ使われていたが、GC法ではカラム等の進歩、MS法ではインターフェイスの開発、感度、安定性などコンピュータ(COM)の利用とともに著しく発展し、現在ではGC/MS法は有機分析の最も有力な武器の一つとして未知物質の同定や極微量物質の定量に活躍している。GC専用の高感度・高選択性検出器も種々開発され、コストや操作性の点では個々の定量はGC単独の方が多と思われるが、高分解能による質量選択性あるいは超高感度性などから、わが国の公定法でもようやくGC/MS法が採用されるようになった。ここでは主に定量分析法としてのGC/MS法について概観する。

## 2. MS, GC, GC/MS法の歴史

表1に創始期を主にしたMS, GC, GC/MS各方法の年譜をまとめた。MS法の始まりは古く1910~20年代に遡る。GCは1900年のDayや1906年のTswettによるクロマトグラフィーの始まりから遅れること約30年、1931年に気-固、1947年に気-液クロマトグラフィーが報告され、GC法の始まりとなった。同定には早い段階からMS法が利用されたが直結した装置としては1957~59年で、当初は試料の一部をスプリットしてMS(飛行時間型)に導入している。1958年にはキャピラリーカラムがGolayによって報告され、1960年代はGCとMSとのインターフェイスの開発が種々試みられ、1970年代にガラスジェット-セパレータ付きのGC/MSが作られた。一方、キャピラリーカラムの進歩普及はセパレータなしの直結GC/MSを可能にし、また四重極MSの研究が進み1970年代初期に市販された。現在ではGC法の殆どがキャピラリーカラムであり、これを各種方式のMSと結合したGC/MSが市販されている。わが国では1990年代半ばから公定法として、農薬、揮発性有機塩素化合物、ダイオキシン類の定量などに利用されるようになった。

## 3. GC/MS法による定量分析

### 3.1 電子イオン化(EI)法

1942-43年頃からMS単独で炭化水素混合物の定量が行われたが、測定に時間をかけ慎重に行った場合には精度もよく、石油化学工業の発展に貢献をした。

1970年代になるとガラスジェットセパレータが用いられてGC/MSが実用化時代に入り、コンピュータが必ず付属して膨大な情報が記憶・処理できるようになりまたキャピラリーカラムの発展と相まって1980年代にはほぼ完成域に入り、多くの分野で利用されるようになった。しかし、GCにおけるFIDほど安定でなく、また真空技術が必要なことなど保守管理も面倒で定量よりは定性に使われることが多かった。四重極型は操作が簡便でありかなり普及しているが、ほぼ同様な状況であると思われる。しかし、残留農薬やダイオキシン類のように極低濃度でかつ多成分同時定量の場合にはGC法では定量困難なことも多く、ようやくGC/MS法が脚光を浴びることとなった(4.参照)。

### 3.2 化学イオン化(CI)法

わが国では分子量の決定や構造解析にEI法と併用されることが多い。EI法より多少精度が悪いが使い方によっては極めて選択性がよく、内標準を用いることによって相対標準偏差5~10%でpgレベルの定量ができる、わが国では定量的な利用は殆ど利用されていない。また、負イオンを利用する化学イオン化(NCI)法は電子親和力の大きい化合物に対してfg~pgレベルの検出ができ、選択性も優れている場合が多いので生化学分野などで定量に使われている。

ここでは演者らによって検討された、試薬(溶媒)中の不純物、PCBの塩素数別定量など(正イオンCI, PCI)、多環芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、塩素系農薬、ダイオキシンなど(負イオンCI, NCI)の定量について具体例を紹介する。

## 4. ダイオキシン類の定量

ここ10年来ダイオキシン問題が注目を浴び、大気・排ガス・土壌・母乳等その測定件数は民間の分析機関だけでも膨大な数に達する。今のところGC/MS法でしか信頼できる方法がなく、ダイオキシン分析専用のGC/MSはわが国全体で150台以上が毎日フル稼働しているといわれている。ここでは測定上の問題点と測定精度について紹介する。最近では所間精度もかなりよくなり、我々の学会や国立環境研で標準試料が作られ、認証値も決定されて販売されるに至っている。

## 5. おわりに

以上GC/MS法について概観したが、今後超小型GCなどGC法の更なる発展、イオントラップMS/MS、TOF/MSなどとの結合なども盛んに利用されるであろう。この研究懇談会が中心になってこの分野が益々発展されることを期待してやまない。

表1 創始期を主にしたMS, GC, GC/MS各方法の発展小史

年	区分	事	項
1900	LC	Day: フーラー土カラムで原油成分を分離	
1906	LC	Tswett: チョーク粉末カラムで植物色素を分離	
1910	MS	Thomson: 平行な電場・磁場で質量の異なるイオンを分離	
1912	MS	Thomson, Aston: $^{20}\text{Ne}$ , $^{22}\text{Ne}$ を分離	
1918	MS	Dempster: 同位体存在比測定用装置を発表	
1919	MS	Aston: 直交電場・磁場を用いる装置を発表	
1931	GC	Schufftan: 気-固クロマトグラフィーの最初	
1933	MS	Bainbridge: 二重収束装置を発表	
1935	MS	Mattauch, Herzog: 二重収束装置(焦点: 同一平面)を発表	
1937	MS	Smith: 自記記録計付き装置発表	
1940	MS	Nier: セクター型磁場を用いる装置を発表	
1942	MS	Hipple et al.: 炭化水素混合物を分析	
	MS	MS装置市販	
1943	MS	Washburn et al.: $\text{C}_6$ までの炭化水素混合物を分析	
	MS	神原ら: $60^\circ$ 型装置を発表	
1947	MS	Nier: コレクター2個をもつ同位体存在比測定装置を発表	
	GC	Martin, James: 気-液クロマトグラフィーの最初	
1948	MS	神原: 試作装置でガス分析	
1951	MS	日立: RMA-1 MSを市販	
1953	MS	Nier, Johnson: 二重収束装置を発表	
	MS	CEC: 103A 輸入	
1954	GC	Ray: TCDを用いたGCの原型を発表; 炭化水素などを分析	
1955	MS	Wiley, McLaren: 飛行時間型装置を発表	
	MS	Paul: 四重極共振型装置を発表	
1956	GC	GC装置市販	
1957	GC/MS	Holmes: GCとMSを結合した装置を発表	
1958	GC	Golay: キャピラリーカラムを発表	
1959	GC/MS	Gohlke: GCとMS(飛行時間型)を結合した装置を発表	
1963	GC/MS	Dorsey, Hunt et al.: キャピラリーカラム直結装置を発表	
	MS	日立: RMU-6A 有機用装置を市販	
1964	GC/MS	Ryhage: ジェットセパレータ(金属2段)を発表	
1965	GC/MS	Watson, Biemann: 多孔質ガラスセパレータを発表	
	GC/MS	日立: RMU-6D 直結型装置を市販	
1966	MS	日本電子: JMS-01S二重収束装置を市販	
	MS	Munson, Field: 正イオン化学イオン化(PCI)法を発表	
1968	MS	Dougherty et al.: 負イオン化学イオン化(NCI)法を発表	
1969	GC/MS	日本電子: JMS-06 装置を市販	
1970	GC/MS	Biemann: コンピュータ(COM)付きGC/MSを発表	
	GC/MS	島津: LKB9000 GC/MS(ジェットセパレータ)を市販	
1973	GC/MS	FINNIGAN: 四重極型GC/MSを市販, 日本分光: GC/QMS3100市販	
	GC/MS	日本電子: 四重極型JMS-Q10 市販	
1976	GC/MS	HP: 5990卓上型GC/QMS 市販	
1978	GC/MS	日立: M70 COM付きGC/MS市販	
1979	GC/MS	島津: 6020 COM付きGC/MS市販	
	GC	Dendeneau et al.: 溶融シリカキャピラリーカラムを発表	
1982	GC/MS	J I S K0123 ガスクロマトグラフ質量分析通則の制定	
1994	GC/MS	J I S K0128 用水・排水中の農業試験方法の制定	
1995	GC/MS	J I S K0123 改正	
	GC/MS	J I S K0125 用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法の制定	
1999	GC/MS	J I S K0311 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法の制定	
	GC/MS	J I S K0312 排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法の制定	

# 日本分析化学会 分析値認証書

## 粉体標準物質 JSAC 0501 フライアッシュ ダイオキシン類分析用

### (1) PCDDs, PCDFs

	成分名	認証値 ng/g-dry	所間標準偏差	採用 データ 数 N	参考			
					毒性等価 係数 TEF	毒性当量 ng-TEQ/g-dry		
P C D D 異 性 体	2,3,7,8-Te-CDD	0.0507±0.0044	0.0080	15	1	0.0507±0.0044		
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.447 ±0.036	0.070	17	1	0.447 ±0.036		
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.154 ±0.095	0.184	17	0.1	0.1154±0.0095		
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.75 ±0.23	0.44	17	0.1	0.275 ±0.023		
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.81 ±0.18	0.34	16	0.1	0.181 ±0.018		
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	26.2 ±2.3	4.5	17	0.01	0.262 ±0.023		
	OCDD	41.6 ±3.2	6.2	17	0.0001	0.00416±0.00032		
P C D F 異 性 体	2,3,7,8-TeCDF	0.268 ±0.020	0.039	17	0.1	0.0268±0.0020		
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.608 ±0.061	0.117	17	0.05	0.0304±0.0030		
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.881 ±0.076	0.147	17	0.5	0.441 ±0.038		
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.35 ±0.14	0.27	17	0.1	0.135 ±0.014		
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.53 ±0.13	0.26	17	0.1	0.153 ±0.013		
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.172 ±0.028	0.051	15	0.1	0.0172±0.0028		
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	3.37 ±0.27	0.53	17	0.1	0.337 ±0.027		
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9.06 ±0.79	1.52	17	0.01	0.0906±0.0079		
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.70 ±0.22	0.42	17	0.01	0.0170±0.0022		
	OCDF	6.72 ±0.49	0.95	17	0.0001	0.000672± 0.000049		
					TEQ 合計	2.58±0.18 所間標準偏差 0.34		
P C D D 同 族 体	TeCDDs	6.32 ±0.65	1.25	17	/			
	PeCDDs	15.4 ±1.6	3.2	17				
	HxCDDs	35.2 ±3.6	6.9	17				
	HpCDDs	45.1 ±3.9	7.5	17				
	OCDD	41.6 ±3.2	6.2	17				
	合計(PCDDs)	143 ±12	22					
P C D F 同 族 体	TeCDFs	8.23 ±0.79	1.52	17			/	
	PeCDFs	11.4 ±1.1	2.2	17				
	HxCDFs	19.2 ±1.7	3.3	17				
	HpCDFs	17.7 ±1.3	2.5	17				
	OCDF	6.72 ±0.49	0.95	17				
	合計(PCDFs)	63.2 ±4.9	9.4					
PCDDs+PCDFs		206 ±16	30		/			

(2) コプラナーPCB

成分名	認証値 ng/g-dry	所間 標準偏差	採用 データ 数 N	参考	
				毒性等価 係数 TEF	毒性当量 ng-TEQ/g-dry
3,4,4',5-TeCB (#81)	0.131 ± 0.009	0.015	14	0.0001	(1.31 ± 0.09)x10 <sup>-5</sup>
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.178 ± 0.018	0.031	14	0.0001	(1.78 ± 0.18)x10 <sup>-5</sup>
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.226 ± 0.014	0.03	16	0.1	0.0226 ± 0.0014
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.187 ± 0.017	0.032	16	0.01	0.00187 ± 0.00017
2,3,4,4',5-PeCB (#123)	0.0270 ± 0.0031	0.0046	11	0.0001	(2.70 ± 0.31)x10 <sup>-6</sup>
2',3',4,4',5-PeCB (#118)	0.106 ± 0.018	0.029	12	0.0001	(1.06 ± 0.18)x10 <sup>-5</sup>
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.117 ± 0.031	0.051	13	0.0001	(1.17 ± 0.31)x10 <sup>-5</sup>
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.0457 ± 0.0074	0.0116	12	0.0005	(2.29 ± 0.37)x10 <sup>-5</sup>
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.0703 ± 0.0098	0.0162	13	0.00001	(7.03 ± 0.98)x10 <sup>-7</sup>
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.198 ± 0.047	0.088	16	0.0005	(9.9 ± 0.24)x10 <sup>-5</sup>
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.0884 ± 0.0084	0.0152	15	0.0005	(4.42 ± 0.42)x10 <sup>-5</sup>
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.178 ± 0.013	0.025	16	0.0001	(1.78 ± 0.13)x10 <sup>-5</sup>
				TEQ 合計	0.0243 ± 0.0015 所間標準偏差 0.0029

ダイオキシン類 TEQ 合計	2.61 ± 0.18 所間標準偏差 0.33
-------------------	-------------------------------

生産及び頒布機関 社団法人 日本分析化学会

認証責任者 社団法人 日本分析化学会  
分析信頼性委員会  
委員長 二瓶好正



作業委員会：フライアッシュ(ダイオキシン類)標準物質小委員会

委員長	飯田 芳男	成蹊大学名誉教授
委員	浅田 正三	財団法人日本品質保証機構
委員	井垣 浩侑	財団法人東レ科学振興会
委員	石橋 耀一	鋼管計測株式会社
委員	柿田 和俊	株式会社日鐵テクノリサーチ
委員	田中 弘一	株式会社環境技術研究所
委員	鶴田 暁	環境テクノス株式会社
委員	坂田 衛	社団法人日本分析化学会
委員	小野 昭紘	社団法人日本分析化学会

2000年2月, 東京



## II 受賞講演

1. 大気中および排ガス中の揮発性有機化合物の分析  
(国立公衆衛生院) 渡辺征夫
2. 多目的パイロライザーと金属キャピラリーカラムの開発  
(フロンティア・ラボ) 渡辺忠一
3. GCによる有機スズ化合物の高感度・迅速分析  
(東京都立衛生研究所) 竹内正博





## 大気中および排ガス中の揮発性有機化合物の分析

- ガス分析法の発展の視点から -

国立公衆衛生院 渡辺征夫

### I 概説

揮発性有機化合物 (VOC) は, 便宜的には蒸気圧が常温で0.13kPa以上 (約1300ppm相当する) と定義付けされているが, 通常はそれほど厳密な規定の基に使用されているとは思われない。VOCに対する用語として, “永久ガス (沸点が常温以下)” があり, メタンやエタンはVOCというよりもむしろ永久ガスといえるが, ここではそれらを含め, 常温下で主にガスの状態で検出される有機化合物類と考えて用いる。

本稿では, ガス (VOC) 分析法の発展の概括をし, ついて著者個人の約30年間におよぶ研究のトピックスについて述べる。なお, ここで前段のガス分析の歴史に関する記述は“大気環境学会編; 「日本の大気汚染史」” の原稿を基にしている。

#### 1. 試料の分類分け

本稿では, 主に環境汚染に関連した試料の分析について考察している。それらは, それらが存在する空間や試料の種類から, いくつかに分類でき, 幾分異なった対応が必要となる。

##### [環境大気]

###### 都市大気

道路端や工場周辺など局所的に高濃度になっている場所もあるが, 全般に濃度は均一化している。しかし, 都市全体の汚染状況を常時把握するとなると, 多大の費用と労力が必要となる。環境庁やWHO/UNEPなどでは, 都市を住宅, 商業, 工業などの地域に分類して, 汚染の激しい地域ほど測定局を密に配置するように提言している。

VOCの調査に当たっては, 可能な限り他の汚染物質との合わせて測定することが重要である。常時監視局などを利用すると, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, SPMなどのデータも得られるので便利である。それにより, 発生源の特定, あるいは調査測定の間がその地域の汚染にひどい時に当たるのかどうかの評価--などを知ることができる。

###### 広域気団

これは, さらに地方規模 (たとえば, 関東・中部地域) と大陸規模 (たとえば, 北東アジア) といったものに分類できる。前者は, 地上に配置されている常時監視局のデータを自治体や国 (西欧の場合) の枠を越えて集約できることが多いが, 後者は, それだけでは不十分で地上局ばかりでなく, 海上や上空の大気を船舶や航空機で測定することが不可欠となる。

このような場合には, 極めて厳密な精度管理が必要となる。これは, 濃度自身が低いこともあり, たいへんな作業となる。

##### [室内空気 (労働・作業環境を含む)]

空間的な分布に偏りがあり, それらが短時間で変動する特徴がある。

工場などの作業空間では, 著しい高濃度の出現もあり, 測定においては, 空間的には局所と全体, 時間的には15分から24時間に対応できる方法が求められる。また, その空間の換気率や活動量に配慮することも必要である。

##### [排ガス (煙道ガス)]

排ガスには, 特定な施設の有害ガスを排出するためのダクトからのガスを指す場合もあるが, 分析の際に特に問題となるのは, 燃焼過程から排出されるガ

スであり、本稿で単に“排ガス”といった場合はそれを指す。その排ガスも自動車排ガスと炉ガスとに大別される。

排ガス中のVOCの測定には、様々な要因が関与し、厳密な濃度の確定には多くの困難が伴う。排ガスの特性を整理すると、①高温である(150-400°C)、②圧が変動している時には大気との均衡を取りにくい、③多量の水分(10-60%)を含む、④濃度変動が激しい施設もある、⑤凝縮性粒子など測定の妨害となる共存物が多い、⑥激しく流れている---などで、いずれも測定を困難にする要因となる。

## 2. 一般的なガス状揮発性化合物の分析

### 2.1 分析の目的

- a. 生産管理；石油化学，香料生産（製品の純度や質の検定）
- b. 健康管理；生産現場の屋内環境の管理，暴露量の評価
- c. 環境汚染；汚染物の発生源調査（固定・移動，自然）  
屋内環境調査（一般住宅，地下街，車内）  
環境大気調査（沿道汚染，都市大気，広域大気，地球環境）

### 2.2 対象化合物

- a. 健康影響；プライオリティー調査表  
(ベンゼンやトリクレンといった特定の化合物)
- b. 発生源調査；健康影響などから基準が定められた化合物。
- c. 広域汚染調査；光化学スモッグ調査(炭化水素類など種々の化合物)
- d. 地球環境調査；天然由来の化合物の発生量，酸性雨の発生機序，  
温室効果ガスの環境中の寿命，対流圏オゾンの生成。  
(メタン，モノクロメタン，モノプロモタン，ジメチルフライトなど)

## 3. GC分析前史

ここでは、ガス分析全般に範囲を広げて、著者らがGCを用いたガス分析をはじめの頃までの研究の発展を、国内を中心に概説する。

### 3.1 黎明期

ガス分析の端緒は、18世紀中頃の空気やその他の気体の性状を単離、解析したことに始まる。酸素や窒素が発見されたのは、1772年のことであった。この頃のガス分析の手法は、特定の吸収剤に対象試料を接触させて、その時の体積変化や吸収剤の重量変化から、それに含まれる成分量を推定する方法であった。これらの方法は、様々な吸収剤の開発により、19世紀に入ると、ヘルペル法やオルザット法として体系化され、試料ガス中の主要成分の分析に広く用いられるようになった。

ガス分析の次の進展は、重量分析、容量分析、比色分析などを有機的に活用し、吸収液に試料ガスを通して、特定の成分と吸収液との沈殿反応、吸収、発色から、沈殿生成量、容積変化、発色の度合いなどを計測し、試料ガス中の目的成分の量が定量をするものである。この方法は、化学工業の主生成物や副生成物の確認などの比較的高濃度の反応性の高い対象に用いられた。これらの方法も、時を経るに従い、有機化学や無機化学の発展と相まって、多様な進展を示すようになる。欧州がこのような状態の時に、日本は、はじめて近代技術に接触したわけである。

日本におけるガス分析法の黎明期については、多くの書籍<sup>1)</sup>で概略は触れられているが、全体をまとめたものは見当たらない。ここでは、独自に各種の資料に当たり、調べた内容について述べる。

ガス分析において、記念すべき本が明治25(1892)年に発刊されている。この本は、Emmerich(エムリヒ)とTrillich(トリリヒ)の衛生検査法を基本に、Elsner(エルスナ)を参考に、丹波敬三(東京帝国大学名誉教授)と小山哉(海軍薬剤大監)により編集、翻訳、校閲により「衛生試験法」として刊行<sup>1)</sup>され、大正10(1922)年までに、明治28, 29, 32, 34, 38, 40, 42,

45年，大正5, 10年と増補改正を重ねている。以後も，大正13, 14年，昭和2, 4, 9, 13と版を重ねており，瓦斯分析を含めた衛生試験についての戦前の代表的な書籍であったことをうかがわせる。

大正10年(1921)の増補版(昭和13年版より)を基に，ガス分析に関わる内容を紹介すると，空気は第1編としてまとめられているが，この中で，気象学的試験法(気温，気圧，気湿，降水，気道(風の意味)，天候)の第1章につづけて，第2章「空気ノ衛生的試験法」で，第1節；理化学試験法(温度，気圧，気湿など)，第2節；化学試験法(秤量，感想，蒸発，しき灼，ろ過，蒸留，浸出，測容，顕微鏡写真，計算法)，第3節；空気ノ科学的試験法(酸素，窒素，オゾン，過酸化水素，炭酸，酸化炭素(一酸化炭素のこと)，工業的瓦斯(硫化水素，亜硫酸，硫酸，クロール，塩酸，窒素ノ酸化物，アンモニア，水銀，砒化水素，自余ノ稀有夾雑物)，塵埃ノ定量法，第4節；空気ノ衛生的鑑定ノ標準…などの内容が記載され，上下巻，全ページ；1380ページ中で，83ページを占めている。

この書籍の内容は，日本薬学会が中心となり，1933年(昭和8年)にまとめられた衛生試験法<sup>6)</sup>に影響を与えながら，そちらに収束していく。また，この本の編者の1人が軍関係(海軍薬劑大監)であったように，軍との関連が深かったことが見て取れる。

それは，大正7年(1918)に陸軍省医務局長であった鶴田禎次郎氏により現場の衛生兵のために「野戦衛生材料使用上ノ注意(医第391号)」が編纂<sup>3)</sup>され，その中で，初期医療，救急医療，滅菌，滅虫などと共に，毒瓦斯試験嚢として，瓦斯捕集瓶や各種試験紙の記述でも知ることができる。また，毒瓦斯中毒治療劑，防毒覆面用中和劑など，ガス分析や特定のガス成分の除去や反応についての記載がある。1917年に欧州を主な戦場とした第一次世界大戦が終了したが，その戦争で大規模に毒瓦斯が利用された直後であるだけに，瓦斯分析がより切実なものとして捉えられていたものと推察される。

軍関係の資料は，戦後，ほとんど処分されて残っているものは少ないが，戦前に中国東北部で行われたと言われる毒瓦斯の実験に見られるように，現在では想像できないほど，かつてはガス分析についての軍関係の研究は大きな比率を占めていたと推察される。

そんな中で，比較的学問的な視点から編纂されているのが，四方敬一著のガス分析を中心課題とした2冊の書籍<sup>4, 5)</sup>である。これらは，ガスの分析を使用器具の吟味を含め体系的にまとめられていて，約30種の個別のガス成分の分析法が示され，現在でも利用できる部分は多い。また，その14年後に松井明夫により学術書として，より完成度の高い書籍が著されている<sup>10)</sup>。本書を参考に，ガス分析に用いられた代表的な吸収液を表1に示す。この時代にVOC関係の分析が始まっているが，現在，我々が問題としているVOC分析とは異なり，高濃度の単純な組成の試料を対象としていた。

表1 主成分の分析に用いられる代表的な吸収液  
(ヘンペル法，オルザット法)

化合物	代表的な吸収液
酸素	アルカリ性ピロガロール溶液
二酸化炭素	水酸化カリウム溶液
一酸化炭素	アンモニア塩化第一銅溶液
メタン系炭化水素	硫酸第二水銀の硫酸溶液
アセチン系炭化水素	臭素水
ベンゼン系炭化水	発煙硫酸

\*現在でも，主成分の分析には有用な方法である。

### 3.2 発展期

1940年代に入ると，欧米では分析試薬や機器の開発が進み，吸光光度法が可能となる。この方法の初期には，色譜表のような対応濃度の標準色調と比較して濃度を知る方

法が用いられたが、次第に分光光度計、さらには蛍光光度法によって、吸光度や発光度の度合いから定量する方法に改良され、測定対象は広がり、感度や精度は向上した。なお、色譜表は現在でも簡易分析用として有用である。

この方法の1種として、吸収液の代わりに担体に反応試薬を塗布して変色層の長さから、即座に濃度を知る検知管法がある。この開発は、北川らの努力により1950年代初頭にほぼ完了し実用化され、現在でも簡易分析法として広く用いられている。

分光光度計を用いた吸光光度法は、日本では1950年代に次第に普及して、労働作業環境さらに環境大気へと応用範囲を拡大してくる。検知管法は、VOC分析をppmオーダーまで可能とした点で画期的で、現在でも作業環境などで用いられている。しかし、多くは現在ではGCなどの方法に置換わり利用されなくなった(表2)。しかし、今でも手分析法用に頼らざるを得ない開発途上国など用いられているものも有る(表3)。

表2 揮発有機物の代表的な比色分析法  
(吸収液・剤で捕集後に発色, 定量)

化合物	代表的な分析法*
アセチレン	銅アセチド法
アセトン類	サリチルアルデヒド法
アルコール類	クロモトローブ酸法
メチル系炭化水素	モリブデン酸塩法
ベンゼン系炭化水素	ブタン法
フェノール類	4-アミアンチピリン法
ハロゲン化炭化水素	アルカリピリジン法

\*現在では、ほとんどGC法で分析。

表3 現在でも利用されている分光光度法

化合物	代表的な分析法
全硫黄	アルセナゾ III 法
二酸化硫黄	パラロサニリン法
硫化水素	メレンブル法
窒素酸化物	ザルツマン法
アンモニア	インドフェノール法
シアン化水素	ピリジンピラゾロン法
オゾン	沃化カリウム法
塩化水素	チオアン酸第二水銀法

### 3.3 実用期

1960年代に入ると、日本では工業化が急速に進み、大気汚染問題が顕在化してくる。それに伴い、次節で述べるように調査研究体制も次第に整備されてきて、大気汚染の測定が系統的、持続的に取り組まれはじめる。1970年代前半までの時代は、本報告書が全体としてもっとも重点をおいている時期であるので、本章でも、詳細にその経過を追う。

研究を追うのにいろいろな方法があるが、膨大な研究の全体を効率的に集約するため、ここでは「分析化学」誌の別冊、進歩総説を中心にまとめた。

#### 3.3.1 進歩総説

「分析化学」誌の進歩総説が、「Analytical Chemistry」誌の「Reviews」号を参考にしながら、最初に編集されたのは1957年であった。その初回から大気汚染が取り上げられており、すでに当時、分析化学者がこの問題に深い関心を有していたことが分かる。しかし、そこで取り上げた研究内容のほとんどは外国での研究で、国内の研究は少なく、少ない国内誌の記事も外国の状況の紹介が主で独自の研究は少なかった。

以後、1973年まで大気汚染測定は9回取り上げられている。しかし、国内外における研究内容の進展に伴い、限られた人力と時間で従来の区分けのまま総説をまとめるのが、次第に困難となり、1975年以降は、より個別な主題で総説がまとめられるようになり、また、掲載スタイルもそれまでの別冊方式から、会報誌「ぶんせき」の各号に様々な主題のものが分散して掲載されるようになった。表4に、1981年までの大気汚染測定関連の進歩総説で参考とした論文・書籍に数の経過を、また表5に著者や掲載誌の一覧を示している。

表4 進歩総説の総文献数と日本語文献数

年	総文献数	日本語文献数	比率%
1957	109	22	20
1959	205	14	7
1961	219	5	2
1964	247	38	15
1966	223	40	18
1968	310	69	22
1970	343	93	27
1972	301	95	32
1973	190	47	25

我が国における研究の進展の概要をみるために、16年間の9編の進歩総説で参考としている文献の中に占める日本語の文献（書籍も含む）の数の推移を見た（表4）。著者により対象も幾分異なるので、正確な比較は困難であるが、最初の57年の総説では、小林等の検知管についての論文などで例外的に多くなったものの、1960年代半ばまでは、20%以下で、70年代に入って、30%を越えるほどになることが分かる。大気汚染としての総説は1973年で終わっているの、以後の進展を同様な尺度で比較できないが、より多くなっていることは、学会誌や啓蒙誌の活況からも推定される。

表5 「分析化学」および「ぶんせき」に掲載された進歩総説の一覧（1981年まで）

著者	表題	掲載号, 巻, ページ, 年*
新良宏一郎, 長谷川利雄	大気・水の汚染測定	6, 961-968, 1957.
新良宏一郎	大気汚染の測定	8, 974-978, 1959.
荒木峻, 加藤竜夫	大気汚染の分析	10, 133R-137R, 1961
長谷川利雄, 桜井謙一	大気汚染分析	13, 152R-161R, 1964.
荒木峻, 鈴木繁番, 村上徹朗, 中尾正三	工業ガス分析	14, 160R-167R, 1965.
多田治	大気汚染の測定	15, 110R-117R, 1966.
柳沢三郎, 橋本芳一 山本憲子	大気汚染の測定	17, 162R-172R, 1968
多田治	大気汚染の測定	19, 143R-150R, 1970.
柳沢三郎, 橋本芳一 及川紀久雄, 加藤龍夫 白井恒雄, 鈴木伸 堀内宣利, 山手昇	大気汚染の測定	21, 160R-167R, 1972.
綿抜邦彦, 並木博 山田栄子, 柳沢三郎, 橋本 芳一, 及川紀久雄, 松下秀 鶴, 白井恒雄, 鈴木伸, 堀 内宣利, 石黒辰吉, 山手昇	環境汚染の測定, 大気汚染	22, 178R-195R, 1973.
及川紀久雄, 山根靖弘 本間慎: 進歩総説,	環境試料中の金属の 分析; 大気,	ぶんせき, 1975(4), 234-238, 1975.
荻野博, 荒木峻	化学発光による大気 汚染ガス成分の分析	ぶんせき, 1975(12), 804-810, 1975.
杉前昭好	大気浮遊粒子状物質 の分析	ぶんせき, 1981(11), 801-806, 1981.

\*、誌名が明示されていない場合は、「分析化学」の別冊号を意味する。

進歩総説や「Analytical Chemistry」誌の「Reviews」で採用している項目は、大気汚染

測定法の具体的な内容を知る際に有用である。それらは、およそ表6のようになっている。

表6 総説の中で説明区分に用いている項目名

1. その期間の総説や成書	6. 化合物, 各論
2. 測定法や連続測定法全般	6.1 ガス状無機化合物
2.1 試料採取法	6.1.1 二酸化硫黄および関連硫黄化合物
2.1.1 ガス状化合物の採取法	6.1.2 窒素酸化物および関連窒素化合物
2.1.2 粒子状化合物の採取法	6.1.3 オゾン, オキシダントおよび関連酸化物
2.2 連即測定法	6.1.4 一酸化炭素, 二酸化炭素
3. 標準ガス調整法	6.1.5 無機ハロゲン化合物
4. 発生源	6.1.6 その他のガス状無機化合物
4.1 煙道排気	6.2 揮発性有機化合物
4.2 自動車排気	6.2.1 炭化水素
5. 現象	6.2.2 有機硫黄化合物
5.1 臭気	6.2.3 有機窒素化合物
5.2 光化学スモッグ	6.2.4 有機ハロゲン化合物
5.3 発癌物質	6.2.5 一般有機化合物
	6.3 粒子状物質
	6.3.1 粒径分布計測
	6.3.2 (重)金属成分
	6.3.3 非金属成分, その他の無機成分
	6.3.4 有機成分(多環芳香族炭化水素, 他)

### 3.3.2 揮発性有機物の分析

この時代にもっとも顕著な進展を示した対象である。特に、光化学スモッグが顕在化して微量な有機化合物の分析が不可欠になった時であり、注目を集めた。分析法全般の進展と大気中のVOCの分析法の発展を併せて述べる。

#### [GC法の進展]<sup>19)</sup>

GCの出現で始めて我々は大気中のppmレベルの揮発性汚染物を化合物ごとに測定できるようになった。ここでは、まず、国内外のGCの発展を概説する。

1952年にJamesとMartinの両氏によって、はじめてガスクロマトグラフィーという装置が考案された。これ以前に、すでにカラムクロマトグラフィーといった手法は開発されていたが、その利用範囲は限られており、1955年以降、GC装置が市販されるようになると、クロマトグラフィーの中でもっとも利用範囲の広い手法として、急速に関連技術が開発され、応用も拡大していった。

国内では、1956年の見本市に米国パーキンエルマー社製のGCが展示され、九州大学工学部と大日本セルロイド堺工場研究所に納入された。国産のGCは、同年2月島津製作所が丸善石油中温研究所の発注で作製している。翌年、同社はGC-1A型として、市販を開始している。また、翌年(1958年)に、日立製作所がKGL-1を市販したのを皮切りに、次々と市販装置の発表が相次ぎ、60年代初頭には、10社近くから販売される盛況となっている。

#### [VOC分析へのGC法の利用]

GCのこの分野での利用が、この頃から始まるが、詳細は第5章で述べる。

### 3.4 発展期

上述したように、1980年代でppbオーダーの汚染物の測定する技術はほぼ完成する。また、実用化には至らないまでも、90年代以降の装置開発の基盤となる種技術の開発もあった。80年までのJISに採用された自動測定法に用いられた分析手法を整理してみると、現在、実用化され普及した方法の原型のほとんどが、この頃に採用されていたことが分かる。

1980年代までに、J I Sで採用された汚染物質は、ガス状化合物では；一酸化炭素，二酸化炭素，二酸化硫黄，全硫黄酸化物，窒素酸化物，一酸化窒素，二硫化炭素，アンモニア，ふっ素化合物，塩素，塩化水素，臭素，ホスゲン，硫化水素，シアン化水素，オキシダント，ホルムアルデヒド，アクロレイン，炭化水素，フェノール類，ピリジン，ベンゼン，メルカプタン……など，また元素では；ヒ素，水銀，セレン，ベリリウム，バナジウム，ニッケル，クロム，マンガン，カドミウム……などであり，数種のV O C成分を含む多岐にわたる化合物や元素を対象としていることが分かる。

1975年以降になると，電子工学や精密加工などの技術的な発展を受けて，真空管からトランジスターや半導体への転換などが進み，装置は小型化し，その信頼性や耐久性は格段に高まった。同時に分析法自身の進展により，特にクロマトやスペクトルによる分離，定性，定量の精度と感度が格段に向上する。具体的には，F T I R，キャピラリーGC，GC・MS，H P L C，イオンクロマトグラフィーなどの手法が発達し，装置も開発されるようになってくる。しかし，これらが超微量の環境汚染物質の分析・解析に本格的に利用できるようになるのは，コンピュータ技術が確立する1980年代以降である。また，別の章で述べるように，コンピュータの発展は，テレメーターに代表されるようなモニタリングシステムの進展にも多大に貢献をすることになる。

さらに，90年代以降になると，1980年代のコンピュータ化は一層の進展を見せて，パーソナルコンピュータがさらに高性能化し，普及が進み，測定機器の多機能化，自動化は一段と進み，より微量な成分の測定が可能となる。それまでの前処理過程までも自動化することにより省力化ばかりでなく分析の精度も一層たかくなった。また機器の利用が一段と進み，ほとんどの物質を電気化学的な方法やスペクトル解析で測定できる時代となった。

### 3.5 周辺技術の発展（各論）

1950年代以降のGCの周辺の技術発展を主な項目にまとめると以下のように整理できる。

#### 3.5.1 標準ガス調製

この期間のもっとも大きな進歩は，O'Keefe Ortman(1966)によるパーミューショチューブ法の開発と応用の進展で，日本でも1960年代の末には導入され，利用上の問題が検討され，70年代になると市販され始める。なお，この頃にこれ以外に用いられた標準ガス調製法は，質量比混合法，流量比混合法，拡散セル法，電解法などであった。

#### 4.2 試料採取法

大気汚染分析では，試料採取は成分分析と同程度に主要なプロセスであり，様々な手法の開発と応用事例がガス分析が始められた当初から研究されている。ここでは，50年代以降の主要な流れについて述べる。

〔使用機材の検討〕； 採取に用いる容器（バッグやビン），チューブ，フィルターなどの測定対象物質に対する影響の調査。特に，60年代に入ってから普及し始めた，パイレックス（ハリオ）ガラスやテフロンやマイラー（Mylar）などの比較的不活性なプラスチック材料についての試験が行われている。それらは，当初は，高価で一般的ではなかったが，次第に安価になり普及が進んだ。

〔フィルター捕集法〕； また，従来の吸収液を用いる方法以外に，試薬を含浸したフィルターで選択的に汚染物を採取して分析する手法が一般化した。この手法は，現場までのパプラーや試薬類の運搬の手間を低減化できるばかりでなく，後のパッシブサンプラー開発の基礎となった。

〔吸着捕集法〕； GC法の発展に伴い，そのための試料採取法として，活性炭などの吸着剤をもちいて大気中の汚染物（主に有機化合物）を捕集し，GCで分析する方法が様々検討されている。特に，60年代以降，吸着能力が高くかつ捕集成分の熱脱離が可能であり，さらに均一な質で品質が安定したいくつかのポーラスポリマーが開発され，格段に成分捕集の信頼性と応用は進んだ。

〔現場用の小型携帯型採取装置〕； 大気汚染問題の一般化に伴い，現場採取の需要は格段に増加し，様々に工夫されたサンプラーが開発され，市販されるようになった。同時に，ガス流量の制御（マスフロー）や計測（連続記録），ポンプ（小型化，ダイヤフロム

ポンプの高性能化、メタルベローズポンプ)などの進展があった。

〔連続採取装置〕；シーケンシャルサンプラーとも称され、60年代に普及した電磁弁や小型のタイマーを利用した方式が実用化している。この頃の一般的な方式としては、吸収液を入れたバブラー12本あるいは24本を予め装置に取り付けて、毎時、あるいは2時間ごとに流路を開閉しながら、1日間の試料を得るものである。これをバッグや採取ビンに利用することも行われている。この流れは、現在のVOCの連続採取・分析に引き継がれている。

#### 4. 環境大気中の揮発性有機化合物の分析の歴史<sup>20)</sup>

VOCのGC分析は、まず石油化学産業から本格的に開始されたが、すでに、1958年に米国では、自動車排ガス中の炭化水素(C2-C5)の分析にGCを利用さらに試験的に空気の分析もしている。すなわち、米国のEggertsen and Nelsonは、空気(5-10L)中のC2-C5の炭化水素類を、液体酸素冷却トラップで濃縮して分離(25ft \* 1/4" Cu tube, 40% Dimethyl sulfolane on crushed fire brick (20-30mesh), 検出器; TCDで検出に成功した<sup>19)</sup>。人間は、大気中に雑多な有機物が存在していることをはじめて認識した。

翌年(1959)、Farringtonら<sup>20)</sup>が検出器をIonization gage detector (Ryce and Bryce 1957)に変えて、空気中のC2-C6を、さらにR.E.Neligan<sup>21)</sup>がC2-Tolueneを、そして1962年にBellarら<sup>22)</sup>は検出器にFIDを用いることで、冷媒を用いることなく捕集Loop(1.2 mL)で、空気中のC2-C4を検出限界; 1ppbで分析をしている。しかし、それらの分析が安定して利用でき実際の大气レベルが推定できるほどのデータの蓄積ができてくるのは、1960年代半ば以降である<sup>23)</sup>。

我国の学会誌で初めて空気中の揮発性有機物(VOC)のクロマトグラムが発表されたのは、1962年のことであった。すなわち、荒木峻と加藤龍夫は、液体窒素で大気100Lを捕集トラップ(ガラス製U字管(15cm\*10mmO.D.)に10gケイソウ土耐火レンガ粉末を充填)し、検出器をTCDとしてC2-C6の炭化水素類の分析に成功している<sup>24)</sup>。

著者らがGCを用いて大気中のVOC分析を始めたのは、1969年であった。そのころから、光化学スモッグの発生が危惧されるようになり、濃縮法や分離・定量にカリフォルニア大学のStephens教授の援助を得て開始した<sup>25)</sup>。

以後、東京都や大阪市などの自治体でもGCによるVOC分析が開始されたが、国内での測定は事例といったものが多く、空気の汚染物が各所でGCを用いて頻繁に分析されるといったことは少なかった。

このころの研究の重点は、分析手法では;より広範囲な分析対象(C2-C6鎖状炭化水素~芳香族炭化水素)、自動化、簡易化、また対象試料では;都市大気から屋内環境(一般住宅、地下街、車内)や広域大気(山岳、大洋、上空)と広がっていった。

これらの研究の流れは、非メタン炭化水素計の開発に引き継がれ、これが普及してくると、むしろGCによる大気分析事例は少なくなっていく。その低迷した期間は、1990年代の半ばのベンゼンなどの揮発性炭化水素の環境基準の制定まで続くことになった。

#### 参考文献

##### 〔ガス分析の黎明期の書籍〕

1. 衛生試験法 上巻(前編), 下巻(後編): Emmerich (エムリヒ) & Trillich (トリリヒ); 小山哉 訳編; 丹波敬三校閲., 丸善, 初版; 明治25(1892)年, 改訂増補; 1895, 1899, 1901, 1903, 1907, 1909, 1912, 1916, 1921, 1924, 1925, 1927, 1929, 1934, 1938.
2. 瓦斯及其副産物工業: 栗原鑑司, 丸善, 1916.
3. 野戦衛生材料使用上ノ注意(医第391号), 鶴田禎次郎編(陸軍省医務局長), 陸軍省, 1918(大正7年9月)
4. 気体分析化学: 四方敬一, 山海堂, 1932
5. 気体製法化学: 四方敬一, 山海堂, 1932
6. 衛生試験法 日本薬学会協定: 日本薬学会編, 日本薬報社, 1933
7. 衛生試験法: 日本薬学会編, 南江堂, 訂正増補版. 1947, 1952, 1955, 1959, 1963



8. 衛生化学 増訂第8版：柿沼三郎，増訂第8版：池口慶三，南江堂，1938
9. 工業有害瓦斯予防の実際：氏岡正行，南山堂，1940
10. 瓦斯分析法：松井明夫，丸善，1946
11. 衛生化学及検査法 上巻：三雲隆三郎，広川書店，1949
12. 不完全気体・凝縮現象：木原太郎，武藤義夫，朝倉書店，1950
13. 衛生化学 上、下巻：柿沼三郎，医歯薬出版，1954
14. 衛生化学 1、2：川崎近太郎，南山堂，1955
15. 気体論：石原明，木原太郎，岩波書店，1955
16. 衛生試験法・注解：日本薬学会，金原出版，1956・，1956・57 追補(1958)；(1965)；(1968)；(1969)；(1973)；(1980)；(1980 追補(1983))；(1980 付 追補(1986))；(1990)；(1990 付・追補(1995))
17. ガス分析(分析化学講座 7・B)：水池敦，共立出版，1957

上記以外の参考文献

18. 日本分析化学史：日本分析化学会編。東京：東京化学同人，1981.10
19. わが国におけるガスクロマトグラフィーの歴史：斉藤壽，ガスクロマトグラフィー研究懇談会200回の歩み(1958-1995) P. 69-74，日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会，1995.
20. 空気中の揮発性有機化合物のGC分析の歴史：渡辺征夫，第212回ガスクロマトグラフィー研究会特別講演会要旨 P. 40-48，日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会，1996.
19. F.T.Eggertsen and F.M.Nelson; Gas chromatographic analysis of engine exhaust and atmosphere (Determination of C2 to C5 hydrocarbons), Anal. Chem., 30, 1040-1043 (1958).
20. P.S.Farrington, R.L.Pecsok, R.L.Meeker, and T.J.Olson; Detection of trace constituents by Gas Chromatography, Anal. Chem., 31, 1512-1516 (1959)
21. R.E.Neligan; Hydrocarbons in the Los Angeles Atmosphere, Archives of Environ Health, 5, 581-580 (1962)
22. T.Bellar, J.E.Sigsby, C.A.Clemons, A.P.Althsuller; Direct application of gas chromatography to atmospheric pollutants, Anal.Chem., 34, 763-765 (1962)
23. E.R.Stephens and F.R.Burleson; Analysis of the atmospheric for light hydrocarbons, J. Air Poll. Control. Assoc., 17,147-153 (1967)
24. 荒木峻，加藤龍夫；ガスクロマトグラフィーによる大気汚染成分の分析，分析化学，11，533-543 (1962)
25. 渡辺征夫；環境汚染分析法 8 (微量ガス，炭化水素)，大日本図書 (東京)，(1973)

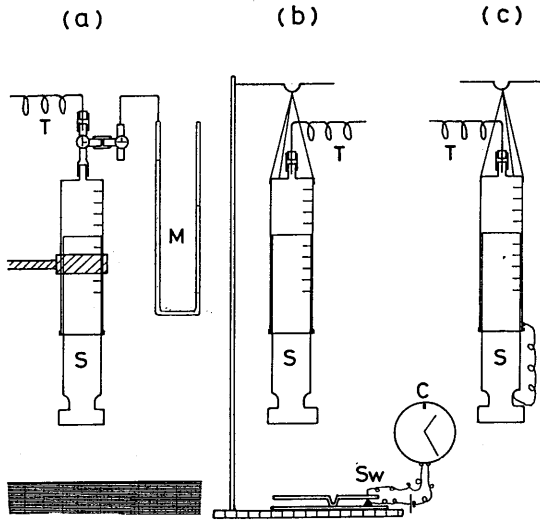
## 5. 個人としてのVOCのGC分析に関わる研究の経過

## 5. 個人としてのVOCのGC分析に関わる研究の経過

### 5.1 大気中のVOCの平均化サンプリング法

#### 5.1.1 シリンジ法---重力法

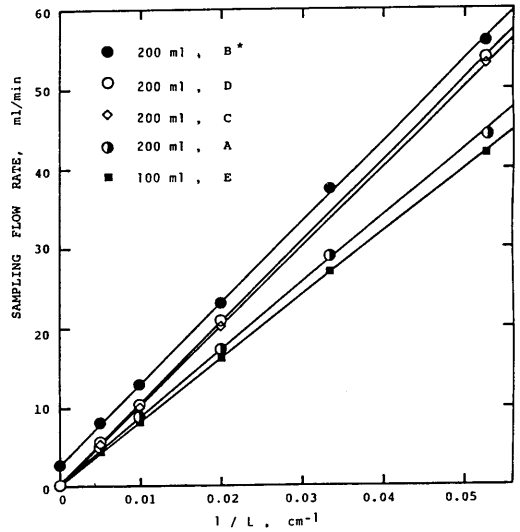
##### モーター法/自動導入・分析



C : ELECTRIC CLOCK      Sw : SWITCH  
M : WATER MANOMETER    T : TEFLOW TUBE  
S : SYRINGE

$$F = \pi \Delta p r^4 / 8 \mu L$$

F = flow (ml/sec)  
 $\Delta p$  = differential pressure (dyne/cm<sup>2</sup>)  
r = inside radius of the capillary (cm)  
 $\mu$  = viscosity of air (poise = dyne-sec/cm<sup>2</sup>)  
(183.7 micro poise at 25°C) (5)  
L = tube length (cm)



Teflon tube o.d. : 1 mm  
\* See Table 1

Fig. Sampling flow rate vs. 1/L

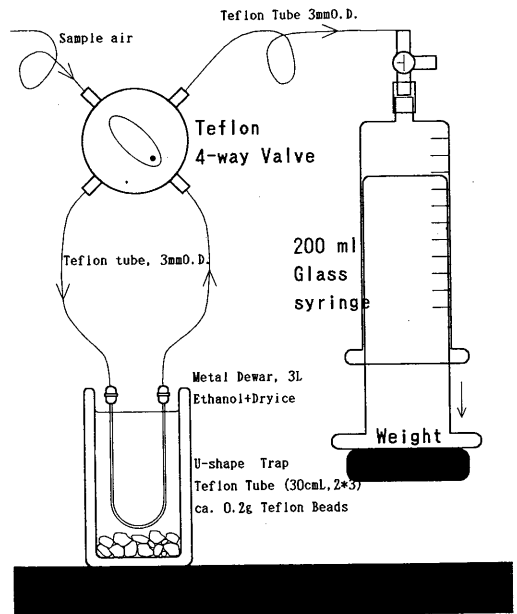


Fig. A simple collecting device for PANs.

## 5.1.2 採気ビン法

採取ビンで試料を取るときの問題点  
 平均的ではない、時間的なひどいゆがみがある。  
 これを平均化する試み；長い管の利用，密度の差の利用

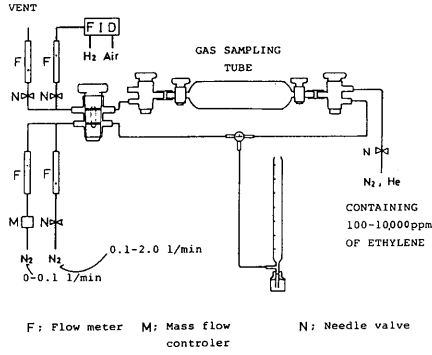


Fig. 1. Flow diagram

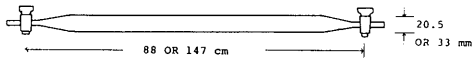


Fig. 2 Long tube for gas sampling

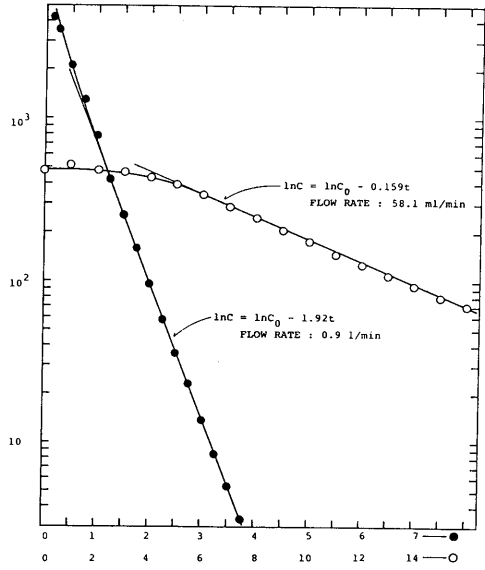


Fig. 3. Recorder reading vs. time  
 \* Common gas sampling tube

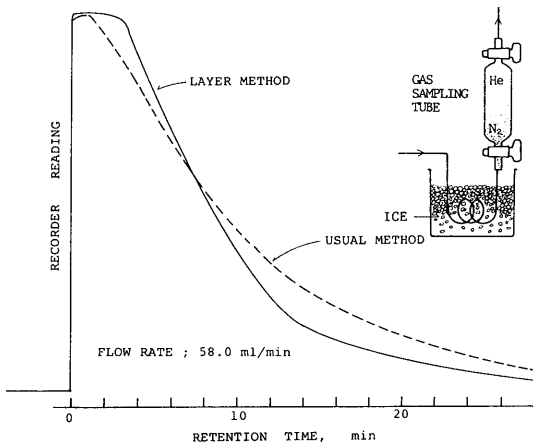


Fig. 4. Recorder reading vs. retention time  
 \* Common gas sampling tube

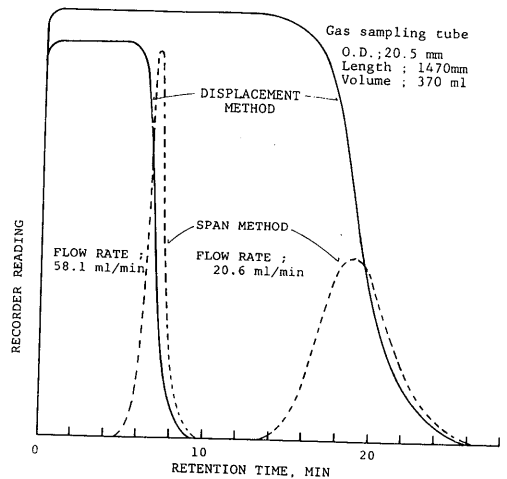


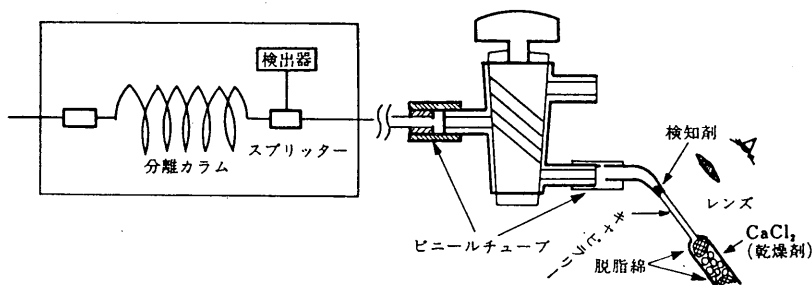
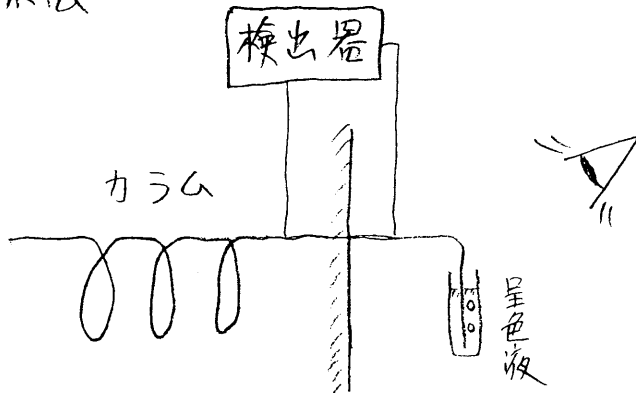
Fig. 2 Effluent curves

## 5.2 GCで分離したVOC成分の定性分析

### 5.2.1 臭気法

### 5.2.2 発色法； 発色液法， 検知管法

従来法



図： 検知管呈色法の装置（断面図）

表 各種有機溶媒蒸気によるベンゼン検知管の影響<sup>100)</sup>

有機溶媒蒸気名	化学式	変色	有機溶媒蒸気名	化学式	変色
アクリル酸メチル	$C_6H_4(CH_3)_2$	なし	ジエチルアミン	$(C_2H_5)_2N$	なし
アセトン	$(CH_3)_2CO$	なし	トリクロロエチレン	$CHCl-CCl_2$	なし
アニリン	$C_6H_5NH_2$	なし	ナフタリン	$C_{10}H_8$	淡橙
エーテル	$(C_2H_5)_2O$	黄	ニトロベンゼン	$C_6H_5NO_2$	なし
キシレン	$C_6H_4(CH_3)_2$	赤茶	二硫化炭素	$CS_2$	なし
クロロベンゼン	$C_6H_5Cl$	赤茶	ニッケルカルボニル	$Ni(CO)_4$	なし
クロロホルム	$CHCl_3$	なし	ピペリジン	$C_5H_{11}N$	暗赤茶
酢酸	$CH_3COOH$	なし	ピニジン	$C_5H_9N$	暗赤茶
酢酸エチル	$CH_3COOC_2H_5$	なし	フェノール	$C_6H_5OH$	紅樺
四塩化炭素	$CCl_4$	なし	フルフラール	$C_4H_8O-CHO$	なし
ノルマルヘキサン	$n-C_6H_{14}$	なし	メタノール	$CH_3OH$	なし
チオフエン	$C_4H_4S$	橙赤	メチルエチルケトン	$CH_3COC_2H_5$	なし
シクロヘキサン	$C_6H_{12}$	暗赤茶	メチルクロライド	$CH_3Cl$	なし

5.2.3 ピーク消去法； 検知管法

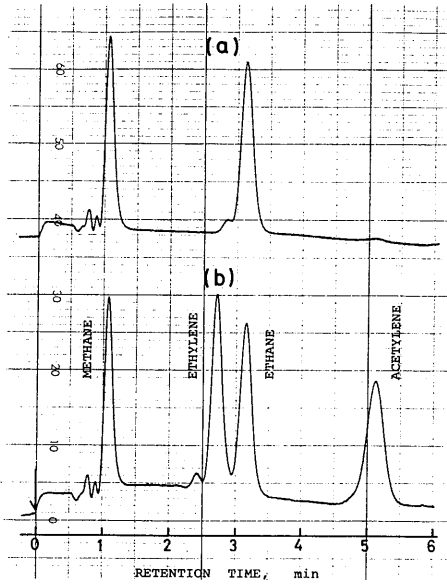


Fig. Gas chromatograms  
(a) ; Through ethylene detector tube  
(b) ; Original

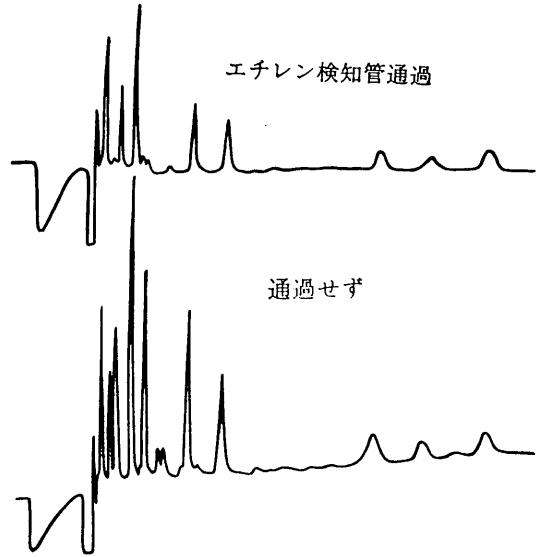


図 ピーク消去法によるピークの同定—(Ⅲ), エチレン検知管 (分析条件は 4.6.2.(1)に同じ)

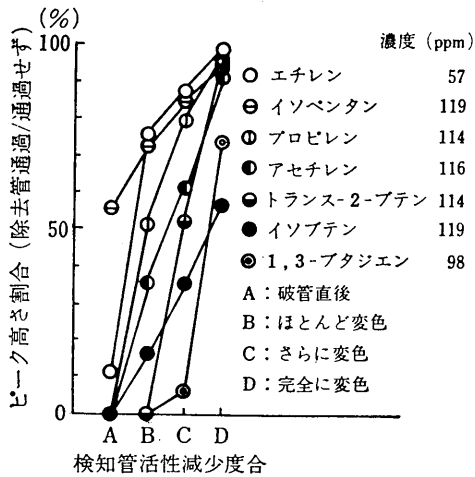


図 エチレン検知管の活性と除去率

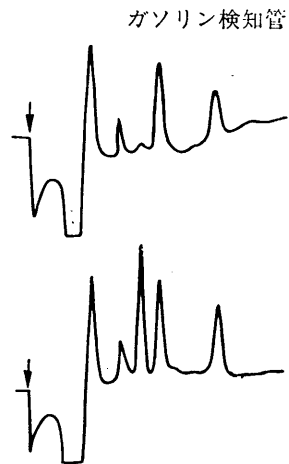


図 ピーク消去法によるピークの同定—(Ⅳ), ガソリン検知管 (分析条件は 4.6.2.(1)に同じ)

5.2.4 スペクトル併用法 ; GC/IR法, GC/MS法

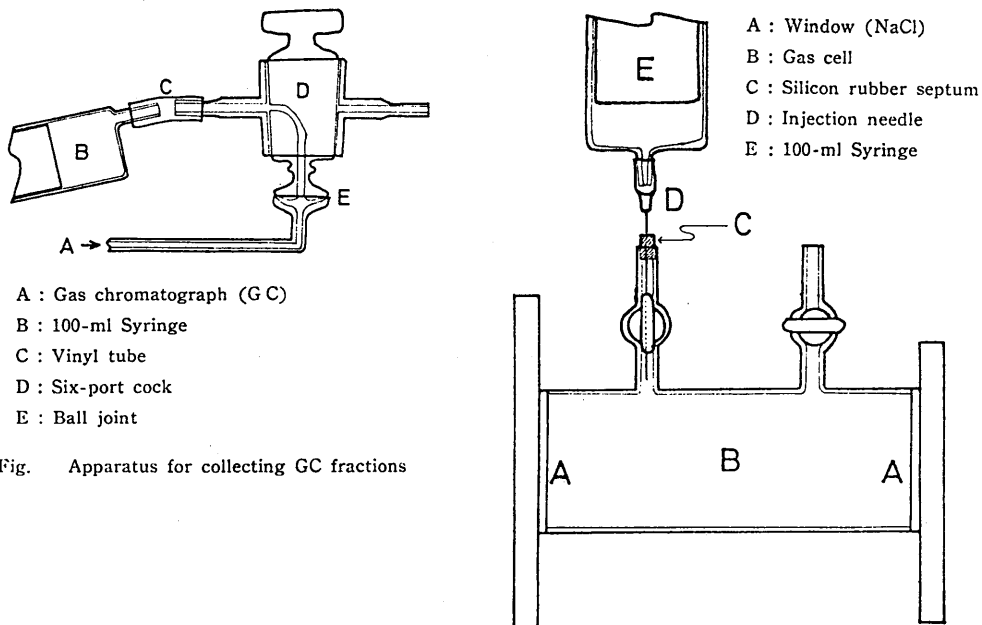
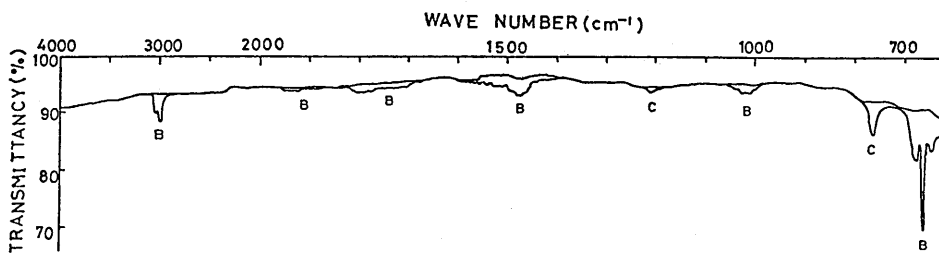
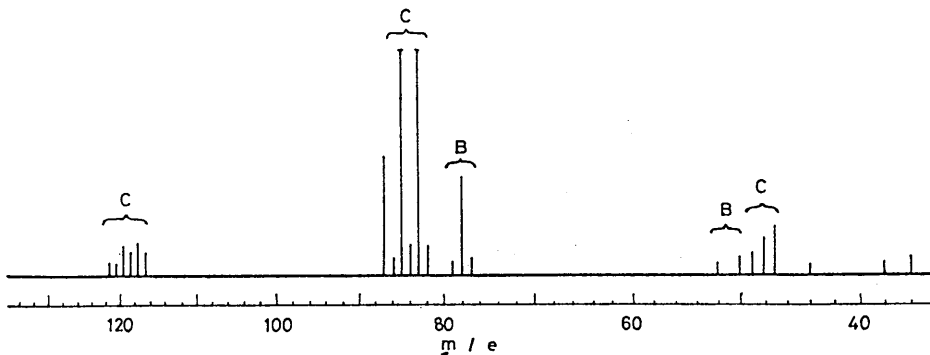


Fig. Apparatus for collecting GC fractions



B : Benzene      C : Chloroform

Fig. Infrared Spectrum of Effluent Gas (Fig. 2, Peak 3) from a Gas Chromatograph.



B : Benzene      C : Chloroform  
 Vacuum,  $1 \times 10^{-5}$  torr      Ionizing current,  $300 \mu\text{A}$   
 Accel. volt., 3kV      Ionizing energy, 27eV  
 Chamber temp., 320°C      E.M. Sens, 1.2kV

Fig. Mass Spectrum of Effluent Gas (Fig. 3, Peak 6) from a Gas Chromatograph

### 5.3 大気中および排ガス中のVOCの自動分析

#### 5.3.1 自動サンプリング

##### 5.3.1.1 採気ビン/機械的方法

協力； 四賀製作所

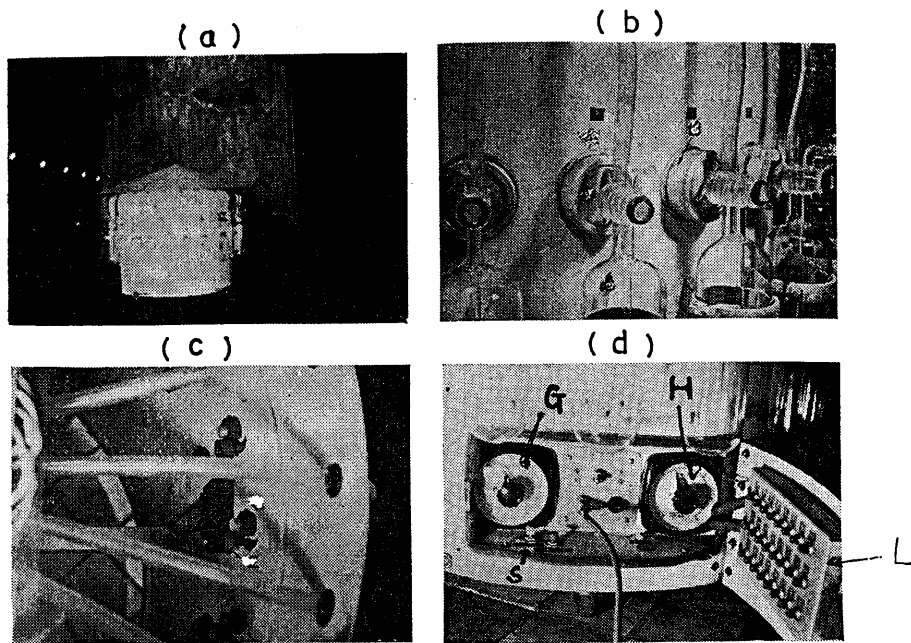


図 大気自動サンプリング装置

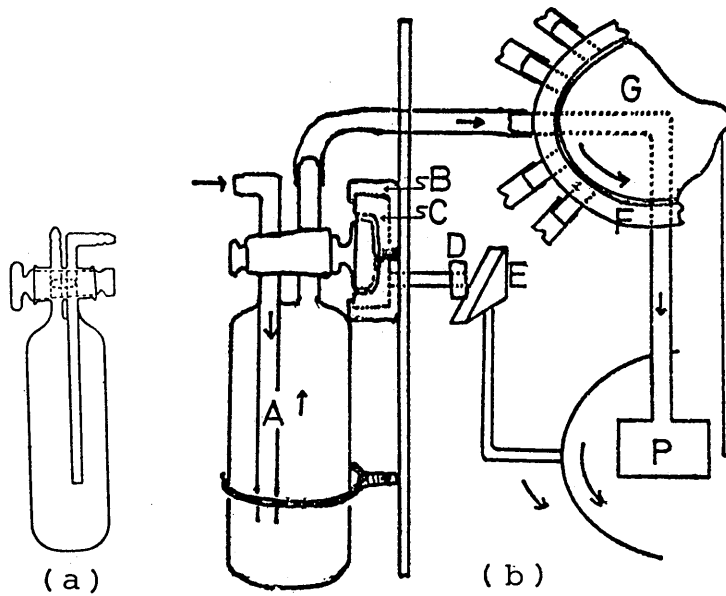


Fig. Schematic diagram of auto-sampler

5.3.1.2 電磁弁方式

協力； 日本分析工業

電気化学計器 (DKK)

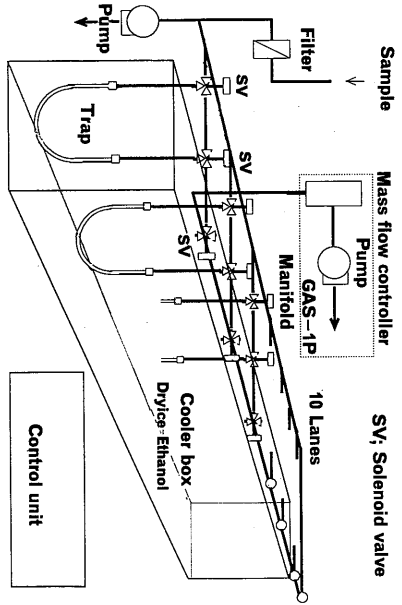


Fig. Flow diagram of auto gas sampling instrument for PANs.

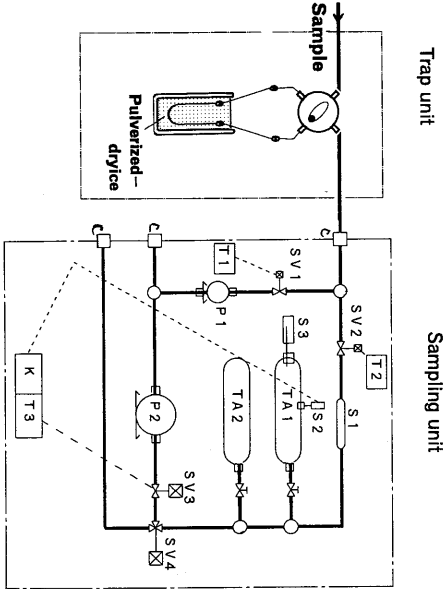


Fig.

Flow diagram of semi-auto gas sampling instrument for PANs. C; Connector, K; Controller, P1; Pump for sample line purge, P2; Evacuation pump, S1; Thermal mass flow controller, S2; Pressure sensor, S3; Temp. sensor, SV1-SV4; Solenoid valve, T1-T3; Timer, TR1-TR2; Trap in Dewar bottle, TA1-TA2; Suction tank, V4; 4-way valve.

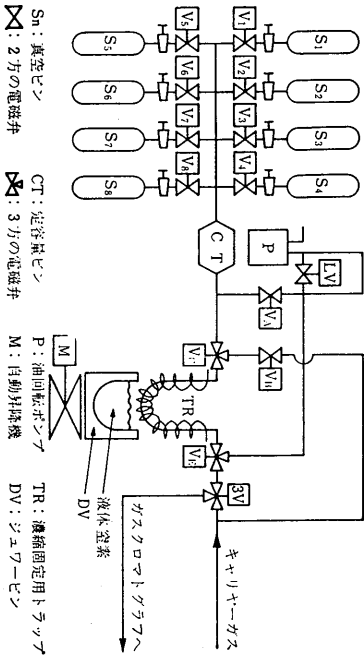
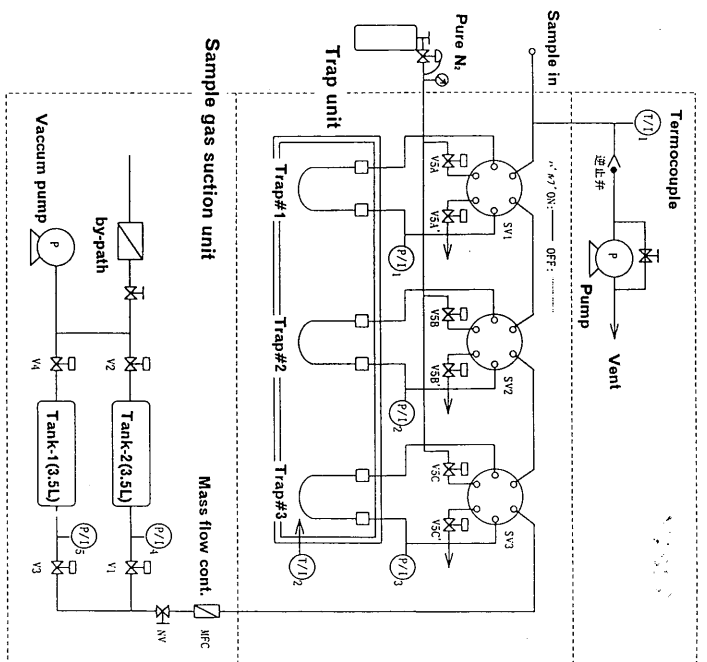


図 自動ガス濃縮・加熱・導入装置

SN: 真空セン  
 S1-S8: 2 方の電磁弁  
 CT: 定容基セン  
 M: 3 方の電磁弁  
 P: 抽気ポンプ  
 TR: 濃縮用定容量トラップ  
 DV: シェルバーセン  
 T: 温度セン  
 V1-V8: 電磁弁  
 V: 2 方の電磁弁  
 V: 3 方の電磁弁  
 V: 4 方の電磁弁  
 V: 5 方の電磁弁  
 V: 6 方の電磁弁  
 V: 7 方の電磁弁  
 V: 8 方の電磁弁  
 P: 抽気ポンプ  
 TR: 濃縮用定容量トラップ  
 DV: シェルバーセン  
 T: 温度セン  
 V1-V8: 電磁弁  
 V: 2 方の電磁弁  
 V: 3 方の電磁弁  
 V: 4 方の電磁弁  
 V: 5 方の電磁弁  
 V: 6 方の電磁弁  
 V: 7 方の電磁弁  
 V: 8 方の電磁弁

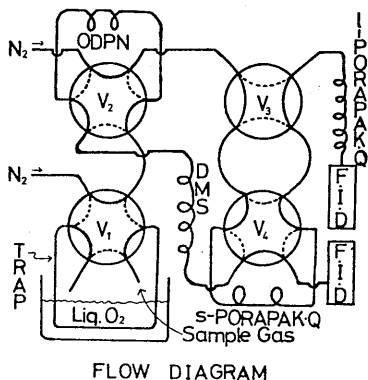


5.3.2 自動導入・分析装置

5.3.2.1 電磁弁，機械的方式

5.3.2.2 電子冷却濃縮，加熱導入，自動GC分析

協力； 電気化学計器 (DKK)



分析種類(検体)	ODPN	S-PORAPAK-Q	L-PORAPAK-Q	DMS
液相	49-Diethylpropionerle 10%			Diethylsulfolane 10%
担体	Unipore C 30-60	50-80	80-100	C22, 40-60
管径(φmm, 0.0)	SUS 1.05m	SUS 0.5m	SUS 7.2m	SUS 10.8m
管長(φmm)	室温(30)	160	160	0
分析速度			28 ml/min	35 ml/min
検出器	F·I·D Air 0.52/min, He 60ml/min, 200°C			

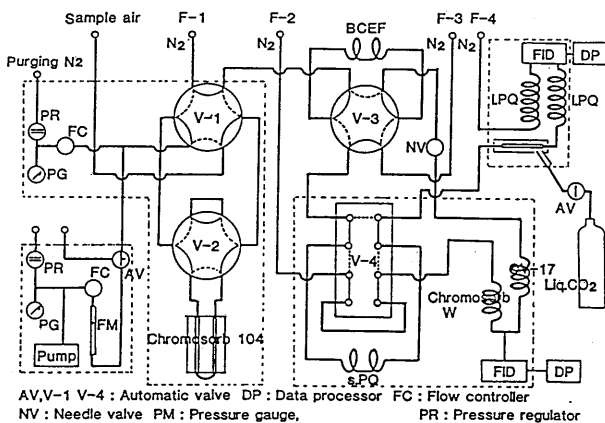
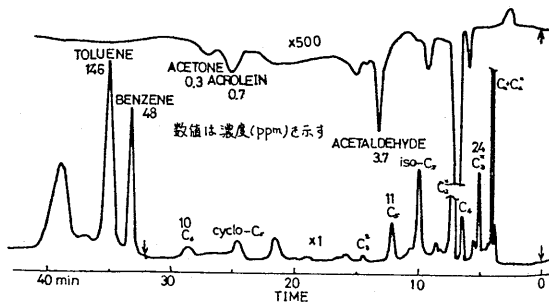


Figure Schematic for automated sampling and analysis.

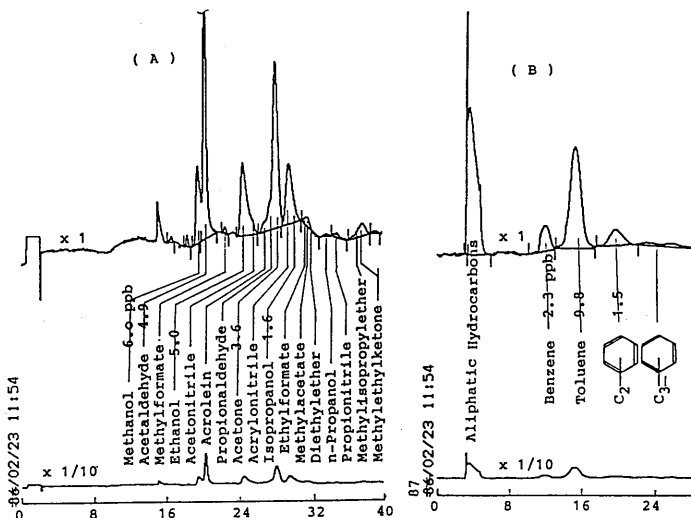


Figure Gas chromatograms of ambient air (1.38 l).

### 5.3.2.3 平均採取法/自動分析

協力； 電気化学計器 (DKK)

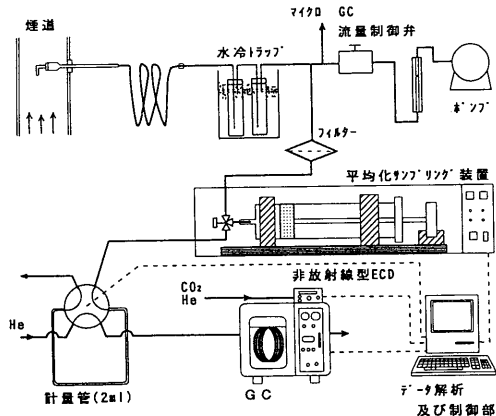


表1 GC分析条件

本体；	柳本GC2800型
分離カラム；	Ultra ALLOY-CW, 30m(0.8φ), 1.0um, 50℃
キャリアーガス；	He(42 mL/min)
検出器；	非放射線型ECD, 250℃
ディスタージョンガス；	He (90 ml/min)
ドレージングガス；	CO <sub>2</sub> (3 ml/min)

図1 排ガス試料採取装置および分析装置の概要

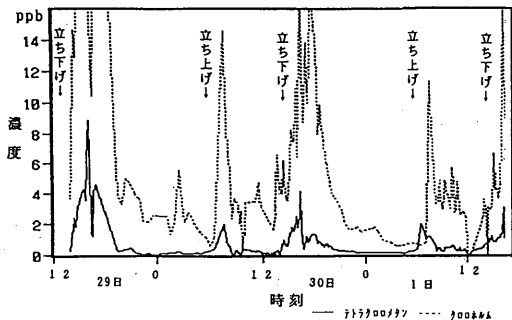


図2 排ガス中の低級ハロゲン化炭化水素類の濃度変動

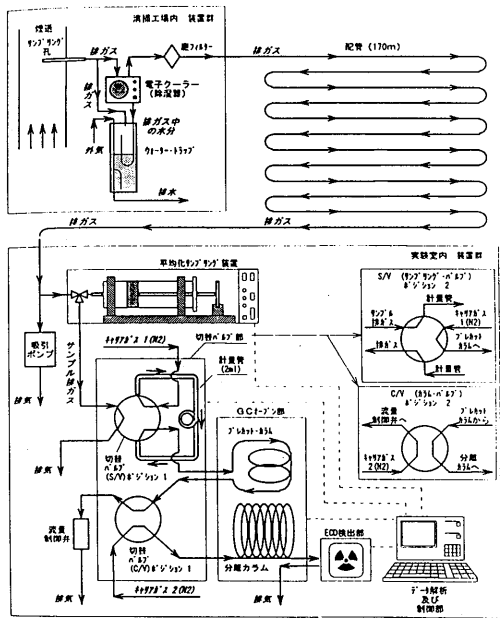


図1 排ガス試料平均化採取装置および分析装置の概要

フィルタ； [Polyethylene glycol(UA-CW), SUS 2m, 0.8mm, 膜厚:1um],  
分離カラム； [100% Dimethyl silicone(UA-1), SUS 30m, 0.8mm, 膜厚:2um],  
カラム温度； 35℃(4分) - 3℃(3分) - 50℃(3分) - 12℃(分) - 120℃,

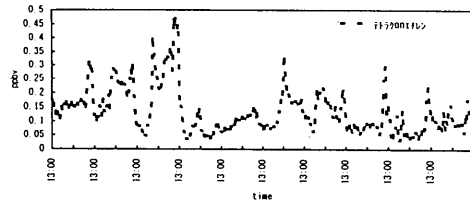
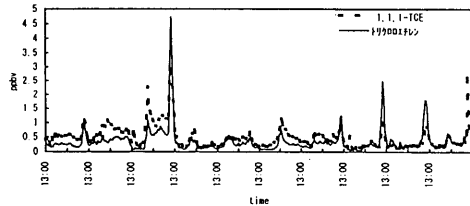
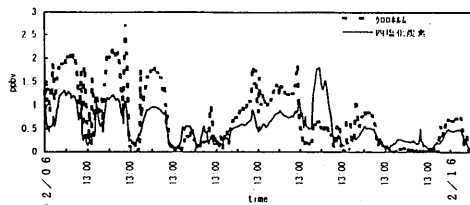


図2 排ガス中の低級ハロゲン化炭化水素類の連続測定

(1995/02/06-02/16)

Separation  
Science '95 (第3回分離科学関連研究懇話会発表会), 1995年6月

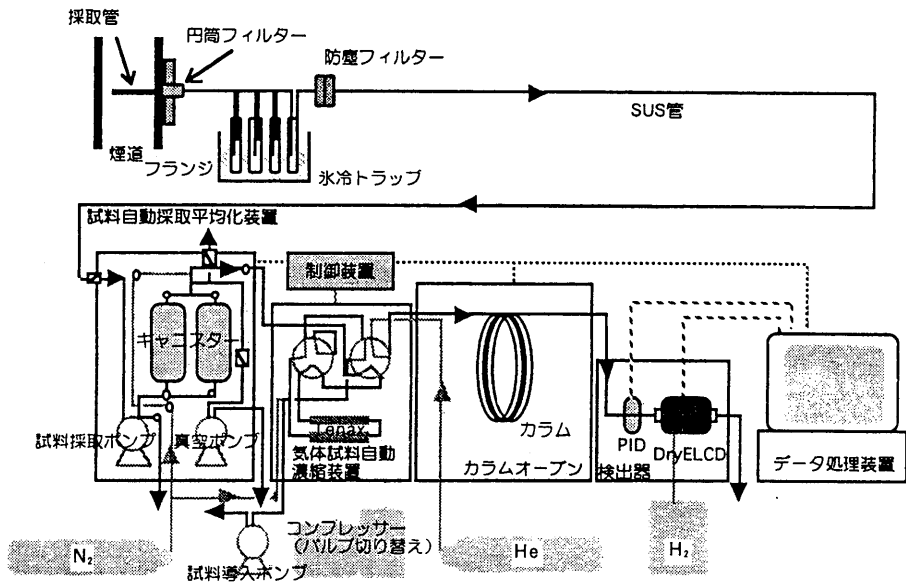


図7 濃縮導入方式による自動連続分析装置の全体図<sup>29)</sup>

5.3.2.4 大気汚染解析システム，協力；加トテック，ピエウス，電気化学計器  
 遠隔管理/大気総合監視局の構築  
 構成；大気自動分析装置（一般汚染物），気象要素  
 GC/FID/PID（VOC-1），GC/MS（VOC-2）

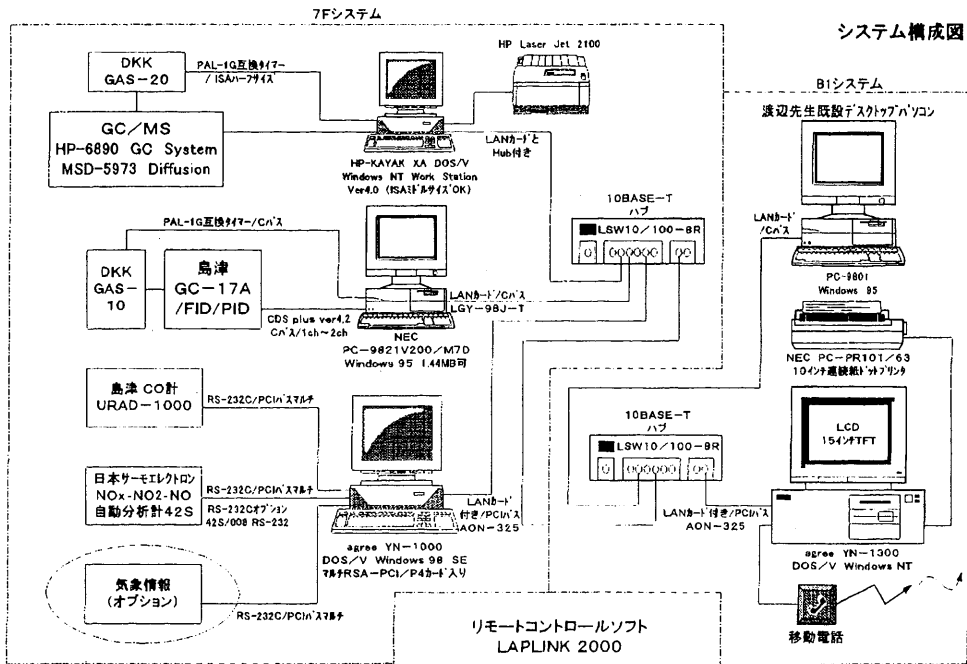


図 遠隔管理/大気及び排ガス総合監視局の概念図

5.3.2.5 移動型；小型・耐振動型GC，協力；テクノインターナショナル



## 『多目的パイロライザーと金属キャピラリーカラムの開発』

フロンティア・ラボ (株) 渡辺 忠一

この GC 研究懇談会とお付き合いは、私が日立製作所に在籍していた時から数えて、早 30 年を越えました。この間にいろいろな分野の諸先生方とお会いでき、人一倍叱咤激励を戴き続け、それらがその後の大きな糧となりました。今回は、最近の研究成果であるパイロライザーと金属キャピラリーカラムの開発と題してその紹介をさせていただきます。



## 『再現性に優れた Py-GC 法』への挑戦とさらなる展開

渡 辺 忠 一

### 1 はじめに

ガスクロマトグラフィー (GC) は 1957 年に Martin と James により発明され、分離分析の手段として使用されて、既に 40 年近くになる。その間にハードウェアとソフトウェアは、格段の進歩を遂げた。例えば現在では保持時間が秒単位の再現性で得られ、分離カラムにおいては、熔融シリカキャピラリーカラムから、最近では内壁を不活性化した実用的な金属キャピラリー分離カラムも使用できるようになった<sup>1)</sup>。

一方、熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) は GC とほぼ同等な歴史を持ち、それに用いられるパイロライザー (PY) は、いかなる形態の試料も取り扱うことができ、しかも試料は数百  $\mu\text{g}$  程度の微量で十分であり、高感度分析が可能である等の特長を持っている。このため Py-GC は、高分子材料の組成分析や微細構造の解析をはじめ、品質管理や鑑識等にも広く使用されている。しかし、Py-GC 法の主な問題点として、1) 装置間、装置状態、個人のノウハウによる結果の再現性と精度、2) パイログラム上の各ピークの同定法の困難さなどが報告されている<sup>2)</sup>。このため一般に Py-GC は再現性の乏しい方法であると考えられがちであった。しかし最近の改良された Py-GC 装置は、従来の PY と GC の単なる組み合わせではなく、これらに分離カラムを融和させて三位一体化した“Py-GC システム”として開発されている。この点については製品の保証項目に、パイログラムの再現性や分離カラムから検出器に至るシステム全体の不活性化が一例として挙げられる。

2 章以下の事柄は、筆者が前職ダウ・ケミカル社の御殿場研究所において 1988 年からの約 2 年間、“Pyrolysis-Gas Chromatography” and Its Further Development.

グラムデータベースを利用したポリマー分析”という日米欧のプロジェクトを推進したことに発端がある。また筆者らは現在まで、縦型式加熱炉型 PY の改良を重ね、幾つかの研究報告を発表しており、その開発段階において多段階 PY (以下ダブルショット・PY と示す) 等を考案した<sup>3)~7)</sup>。そこで今回は、1) 最初を選択したフィラメント型から、なぜ加熱炉型 PY に変更したか、2) いかにしてパイログラムの再現性を改良し、装置間と季節間の変動を最小としたか、3) なぜ二段階 PY から、更にダブルショット・PY を進展させたか、そして 4) その応用例としてダブルショット・PY の昇温機能を利用した発生ガス分析法について、以下順を追って述べる。

### 2 最初のフィラメント型から、縦型の加熱炉型 PY への変更

このプロジェクトの大前提は、“開発から 20 年以上も経過している PY は、少なくとも他の分析装置と同程度の再現性を与える”ことであった。従って筆者自身も最初からハードウェアそのものには、ほとんど興味がなかった。そのため PY は、ダウ・ケミカル全社の研究所・品質管理等の最多使用装置という理由で、CDS 社のフィラメント型を選択した。しかし、しばらく使用してみるとこの機種には 2・1 章に述べる問題があったため、別の装置を選ぶことにした。そこでキューリーポイント型や加熱炉型の PY を、ポリスチレンを標準試料として種々検討したが、スチレンのモノマー (S) に対するトリマー (SSS) ピークの相対面積の再現性は、フィラメント型と同様いずれも相対標準偏差 (RSD) で、10% 以上であった。この低い再現性がハードウェアに依存するとしても、最初からプロジェクトを放棄するわけにもいかず、極めて単純な構造で改造が可能である縦

型式加熱炉型 PY を選択した。以下これらの装置の特性と当時の問題点を簡単に記す。

## 2.1 フィラメント型及びキューリーポイント型 PY

フィラメント型の加熱方式は、フィラメントを内径約 3 mm、長さ 3 cm 程度のコイル状にして、ここに試料を入れた外径 1/8 インチの石英管を挿入、あるいは白金製の薄膜リボン上に試料を塗布して、直接通電するタイプである。これは一見スマートなデザインであるが、使用してみると、熱分解温度が試料形状とその位置、コイルの形状や巻き状態などで変化するため、パイログラムの再現性に問題があった。更に問題として、インターフェース流路材質による極性化合物の吸着、試料導入時の空気混入による酸化、試料挿入後のインターフェース部による試料加熱があった。これらの問題はすべて装置の基本的構成に関係しており、根本的な解決は難しいと判断した。次にキューリーポイント型 PY も検討したが、装置の改良には、試料の接触分解や分解室の保温による試料の変性など、フィラメント型と同様に多くの困難が予測されたため、結果的には加熱炉型 PY を検討することになった。

## 2.2 加熱炉型 PY

これには横型式と小型縦型式がある。横型式は一定温度に制御した加熱炉に試料ポートを手動で挿入して、熱分解生成物を分離カラムに導入するもので、世界中で古くから使用されてきた。しかしその構造からして、試料ポート部の大きな熱容量、死空間、PY 出口と GC 注入口間の冷却部分の問題などを避けられず、評価の対象外であった。一方、縦型式の加熱炉型 PY<sup>9)</sup>は、発明者の一人である名古屋大学、柘植教授曰く“それまで使用していた PY の横型を縦型にして、試料を入れたカップを、重力を利用して加熱炉の中心に自由落下させる瞬間熱分解方式です。これは極めて単純な構造のため、熱分解温度のゆらぎを著しく小さくできます。当然それに付随する試料カップのホルダー、自由落下前の試料カップの位置と保持法、熱分解管の形状等は工夫しました”とのことであった。そして彼らは数多くのポリマー分析へ自由落下法を適用し、その研究成果は国内外でも高く評価されていたため、かなり有望と思われた。しかし、経験者の間では、依然として“Py-GC は定性手段には使えるが、再現性のあるパイログラムは到底無理である”との意見が多勢を占めていた。しかし筆者らは、構造が極めて簡単であるため、ハードウェアの改良をしたとしても数か月以内で完了するであろうと安易に考えた。

表 1 縦型式加熱炉を用いた自由落下方式とスライド方式におけるパイログラム再現性<sup>9)</sup>

熱分解方式	S (%)	SSS (%)	RSV (%) (n=6)
自由落下方式	100	13.85	0.63
スライド方式 1*	100	11.75	2.4
スライド方式 2**	100	11.65	6.1

\*: スライド方式 1 及び 2: 図 4 の (b) において試料カップを試料 (A) 位置からそれぞれ 1 及び 2 秒で (B) の熱分解炉中心に手動で移動させた場合

\*\* : RSD (%) : スチレンモノマー (S) ピークに対するトリマー (SSS) ピークの相対面積比の相対標準偏差  
パイロライザー: ダブルショット・PY, 試料: ポリスチレン 30 µg, 熱分解温度: 550°C, キャリヤガス (He) : 1 ml/min, 150 kPa, スプリットベント流量: 50 ml/min, 分離カラム: Ultra ALLOY-1 (フロンティア・ラボ社製), シメチルポリシロキサン, 分離カラム長さ: 30 m, 内径: 0.25 mm, 膜厚: 0.25 µm, カラム恒温槽温度: 70°C→20°C/min→320°C (15 min)

この時点で縦型式が横型式 PY よりはるかに優れていることは、原理的に理解できたが、両者を比較できる装置がなかったため、データは未確認であった。最近、この測定が可能な装置を用いて、両者の比較結果を得たので表 1 に示す。用いた装置は、試料を熱分解炉に手動でスライドして導入できる緩慢な熱分解法と、自由落下による瞬間熱分解法が可能な図 4 の (b) に示す縦型式加熱炉型ダブルショット・PY で、ポリスチレンを試料として両者の再現性を比較した。表 1 から自由落下方式が手動スライド方式と比べて RSD が 4~10 倍優れており、試料は瞬間的に熱分解していることが分かる。

## 3 パイログラムの再現性の改良

### 3.1 当時の市販縦型 PY の問題点の明確化

最初に当時の縦型 PY を購入して、ポリスチレンのパイログラムを測定してみた。ポリスチレンの 550°C における SSS/S の比率は、少なくとも 10% 以上であればある程度の再現性のあるパイログラムを得ることができる、という目安がこの当時あった<sup>10)</sup>。しかし結果は、SSS/S の比率は数%で、SSS ピークもテリングを示し、再現性も 15% 程度であった。当然他の高分子材料についても満足すべきパイログラムが得られなかった。そこで経験者の助言によって、図 1 の (B), (C) のすき間にガラスウールを詰め、その周りを更にガラステープで巻いて保温した結果、比較的満足すべきパイログラムが得られるようになった。

更にこの問題を明確にするために、PY を GC に装着した状態で、GC 注入口までを含めた PY の温度分布を調べた。一般に熱分解炉から GC 注入口間は、大きな温度の谷間があってはならない。しかし、図 1 の実線に

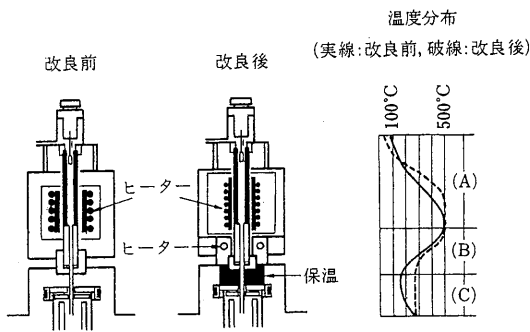


図1 1989年当時市販の加熱炉型パイロライザーの改良前後とその温度分布

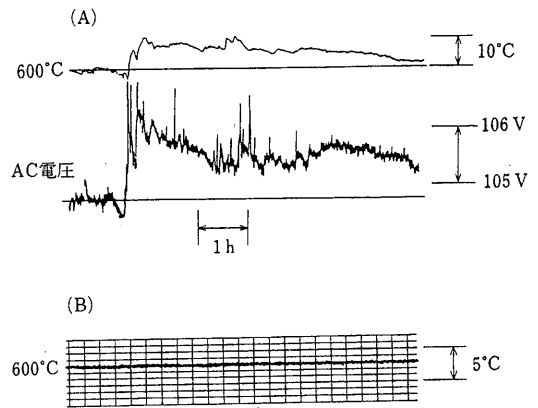
示すように、石英熱分解管の下部の温度分布は、熱分解炉と注入口の温度に大きく影響されていた。このような温度の谷間の存在は、流路中に高沸点成分やタール等の凝縮と蓄積によりフィルムが形成され、熱分解生成物との間で予期しない分配・吸着や接触分解などが懸念される。しかしこのフィルムの生成は実際のPy-GCでは避けられないため、ある程度の生成を前提にしつつ、パイログラムへの影響を抑えなければならない。

この当時のGCは、既に比例制御法による温度制御が一般的であったが、加熱炉型PYの温度制御は、加熱炉の断熱材による十分な保温と一定電圧の供給によってなされていた。そのために、当時かなり高額であった定電圧制御装置(100V $\pm$ 0.4%の制御)を購入して、測定することを余儀なくさせられた。

その後、パイログラムの再現性と熱分解温度、試料カップの大きさ、注入ロスプリッター構造等の関係を検討したが、依然として日間のばらつきも大きく、確たる解決法もなく、6か月間が経過した。そこで、思い切って温度制御法も含めた装置の大改造を分析機器メーカーに依頼したが、難色を示されたため、自分たちで基本から製作し直すことにした。

### 3-2 PYの改良と、装置間の再現性

図2の(A)は、定電圧制御による加熱炉の温度安定性を調査したものである。この図には、当時研究所付近の大容量装置の稼働により、定電圧制御装置でも制御不可能な電圧変動が生じ、加熱炉温度が10 $^{\circ}$ Cも変化することが示されている。そこで最終的にPY改良のキーポイントを1)加熱炉温度をいかに正確に、しかも一定温度で制御するか、2)熱分解成分を分離カラムに導入するまで、いかに温度の谷間を最小とする流路が形成できるかに絞った。まず、1)を達成するために、線状クロメ



(A)定電圧制御方式、(B)フィードバック制御方式

図2 定電圧及びフィードバック温度制御方式を用いた入力電圧変化による熱分解温度の安定性

ル・アルメル熱伝対の先端を平板にしてセンサーの感度を高め、それを試料カップの落下地点である石英分解管の外側に設置した。更に温度制御方式を、定電圧方式から自作フィードバック制御方式に変更した。また、2)を達成するために、装置全体の保温を抜本的に改良した熱分解装置を試作した。ここで、熱分解装置とGCの注入口を直結するインターフェース部にも、独立したフィードバック温度制御を導入し、温度の谷間を最小とする構造にした。

この改良で得られた温度制御状態を、図2の(B)に示した。熱分解温度は設定温度の $\pm 1^{\circ}$ C以内に制御され、しかも急激な入力電圧変動による温度変化をなくすることができた。その結果パイログラムの再現性も大きく改良された。表2に500 $^{\circ}$ Cにおける熱分解生成物のSSS/S%を示したが、16%から22%へ上昇し、相対ピーク面積の再現性は、5%から1%未満へ大きく改善された。こうして、プロジェクトを開始してから1年後に、ようやく信頼性のあるパイログラムが得られるようになった。

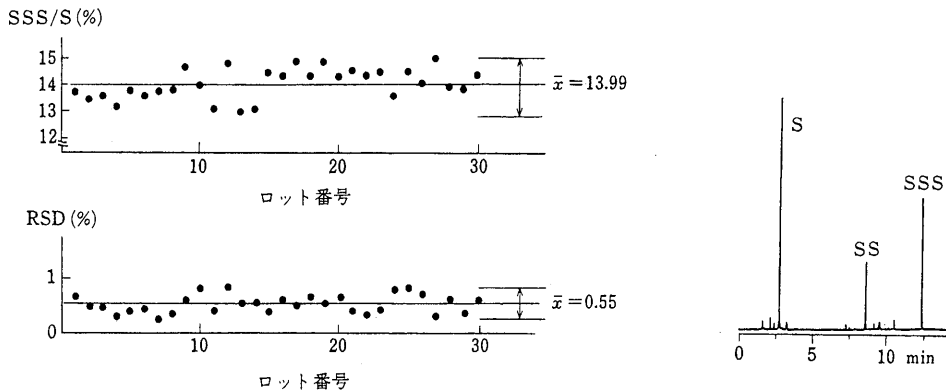
装置間の再現性については、この試作装置の製作台数

表2 パイロライザー改良前後におけるSSS/S%の変化と再現性の向上

	S(%)	SSS(%)	RSD(%) (n=5)
改良前*	100	16.47	4.75
改良後**	100	21.93	0.96

\*: 図1の改良前の装置で、(B)(C)の隙間をガラスワールで保温した状態で測定、\*\*: 図1の改良後の装置で測定  
分析条件——熱分解温度: 500 $^{\circ}$ C, 試料: ポリスチレン, 30  $\mu$ g, 他の条件は表1と同じ





(分析条件：表1と同じ)

図3 同一機種で連続した30台間のポリスチレンパイログラムの再現性とパイログラム例

が少ないため未確認であった。その後連続して供給したダブルショット・PYの30台の装置間のSSS/S%と、その再現性(RSD%)の結果とパイログラムを図3に示す。その再現性は手動によるサンプリングにもかかわらず、550°Cにおける熱分解生成物のSSS/S%は約14±1%で、平均のRSD値が0.55%と優れている。

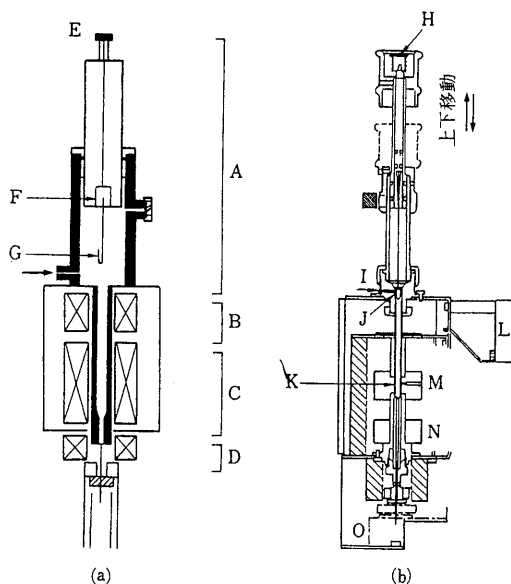
また現在、代表的な136種類のポリマーのパイログラムデータ集が出版されているが<sup>12)</sup>、このパイログラムの再現を約2年間にわたり3度繰り返して試験し、極めて良好な結果を得ている。こうしたPYの抜本的な改善によって、ようやくPy-GC法は従来の“名人芸”から、初心者にも“再現性ある手法”となった。

#### 4 瞬間PYから二段階PY、そしてダブルショット・PYの開発

##### 4.1 瞬間PYから二段階PYの開発

改良した瞬間PYを用いて、自社の各種ポリマー分析をしてみると、予想していたことではあるが、種々の添加剤、残留溶媒や未反応オリゴマー等に由来するピークが、構成ポリマーのパイログラム上に出現した。しかも各種ポリマー製品は、基本ポリマーが同一でも、添加剤の種類と濃度の組み合わせにより多くのグレードがあるため、パイログラムのデータ数は飛躍的に増大することになる。この数を最小とするためには、あらかじめソックスレー抽出等で添加剤等を除去することが考えられるが、時間を要するため、新たな方法の開発が次の課題となった。

そこで考案した方法は、あらかじめ揮発性成分を熱脱着させ、その後に基質ポリマーを熱分解させる二段階分析法であった。このPYの構造(図4(a))は、上下二



A: サンプラー部, B: 熱脱着炉, C: 熱分解炉, D: インターフェース部, E: 試料カップ落下用ボタン, F: 試料カップ保持用チャック, G: 試料カップ, H: 試料落下用ボタン, I: キャリヤーガス入り口, J: 試料保持位置, K: 試料落下位置, L: 冷却ファン, M: 熱脱着/熱分解炉 (~800°C), N: インターフェース加熱部 (~400°C), O: 注入口

図4 二段階パイロライザーの(a)及びダブルショットパイロライザーの構成(b)

つの熱脱着炉(B)と熱分解炉(C)からなる。試料は細いステンレス棒を溶接した白金製試料カップ(G)に入れ、それを手動で上下移動できるようにした。実際の試料分析においては、炉(B)を熱脱着温度、炉(C)を熱分解温度に設定し、最初に試料を炉(B)に移動して加熱し熱脱着させ、その後にカップを(A)位置に戻した後、揮発性

成分からなる熱脱着クロマトグラムを得る。その後、残りの基質ポリマーは、カップ保持用のチャック(F)を開くことにより、(A)位置のカップを炉(C)中心部に自由落下させて熱分解させ、そのパイログラムを得る。この手法によって、一つの試料から熱脱着と熱分解による2種類の異なる情報を得ることができた。結果的に、この手法はプロジェクトの最終目的であるパイログラムのデータベース化と高速検索化に大きな役割を果たし、筆者らはこれを二段階熱分解法と呼んだ。

以上のように、紆余曲折して2年数か月後に、ハードウェアが準備できた。更に並行して進めていたPCを用いたソフトウェアも目鼻がついてきた。しかし、最終目的のパイログラムのデータベース構築には、更に約1年間を要するため、社内ではこの時点でプロジェクトを一応終了させることになった。

そこで、筆者はその他の諸要因を鑑みて、US特許を取得した二段階熱分解法の使用許可を会社から頂き、1991年8月にPYを基軸とする現在のベンチャー会社を設立した。この時期は経済環境はあまり良くはなかったが、かえって山積した問題を整理しながら片付けるためには、良い環境でもあった。

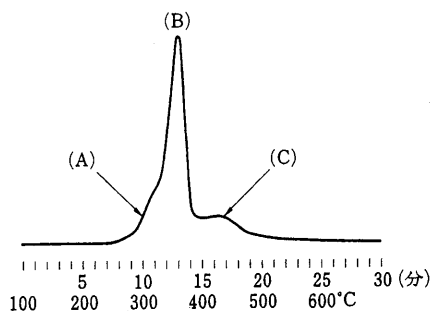
#### 4.2 二段階PYからダブルショット・PYの開発

会社設立後は、予定の1年間の開発期間を短縮すべく集約的に開発を行った。筆者の立場は、あくまでもユーザーの立場に立った姿勢をとるようにして、PY、GCと分離カラムを各々独立した手法とは考えず、“Py-GC-分離カラム”を三位一体化したシステムと考えた。

4.2.1 ダブルショット・PYの着想と開発 上述の二段階PYは、種々の実験結果から次の問題点が判明した。例えば高分子材料の可塑剤であるジオクチルフタル酸エステル等は、260°C、20分間の加熱によって、ほぼ100%の熱脱着が達成できる<sup>3)</sup>。しかし一度熱脱着したこれらの成分が、図4(a)の(C)の熱分解炉を通過する際に熱分解の可能性を生じることが分かった<sup>1)</sup>。これを避けるためには、熱脱着した化合物を過剰な高温雰囲気にはさらさず、分離カラムに導入することが必須条件である。そのために、上下二つの炉を一つにして、熱脱着あるいは熱分解法の手法に応じて、温度を迅速に変更可能なPYを試作した。この簡単な構成を図4(b)に示した。更に図4(a)の二段階方式では、試料の熱脱着炉への挿入時に、急激な加熱によって、目的化合物の熱分解、変質及び飛散を伴うことが懸念される。そこで試料を低温から所定の温度まで昇温させることで、この問題を解決した。更に、試料の加熱炉内への任意の出し入れ

と加熱炉の昇温機構とを組み合わせることによって、多段階の熱脱着あるいは熱分解が可能になることが考えられた。また、600°C程度の熱分解温度から200°C前後の熱脱着温度への冷却は、自然放熱では時間がかかり過ぎるため、圧縮空気を冷媒として炉に直接吹き付け、電磁弁によりON/OFF制御する強制冷却法を採用した。

4.2.2 PYを利用した発生ガス分析法 開発当初はPy-GCのみを思考していたため、昇温可能なPYを他の手法に応用する余裕もなかった。しかし試作装置を用いて各種試料を熱脱着・熱分解に適用してみると、何を基準に加熱条件を設定するかがあいまいであった。熱脱着条件を決める一方法は、ある温度において熱脱着工程を数回繰り返す、目的化合物の数回のピーク総面積から熱脱着効率を求めることである<sup>3)</sup>。しかしその結果から得た測定条件は、最適とは限らず、また検討時間も長い。別法としては熱重量分析計(TG)による重量減少曲線から、その熱脱着温度を求めることができる。しかし測定試料量において、TGでは約10mg、Py-GCでは数十から数百μgと50から100倍の違いがあるため、試料の熱伝導度を考慮に入れると、より実試料量に即した測定法が望まれる。そこで、この昇温可能なPYを利用して、熱脱着と熱分解の適正温度が決められないかと種々模索した結果、GCの分離概念から脱却することによって、解決の糸口を見つけることができた。その手法とは、PYと検出器間を、不活性処理のみのキャピラリー管で直結させ、試料の連続昇温加熱により放出された発生ガスを検出器に導き、その発生量を温度軸に対して連続的にプロットすることである。この一例を図5に示したが、これは微分TG曲線に相当し、発生ガス曲線の立ち上がり温度から熱脱着・熱分解温度が分かり、

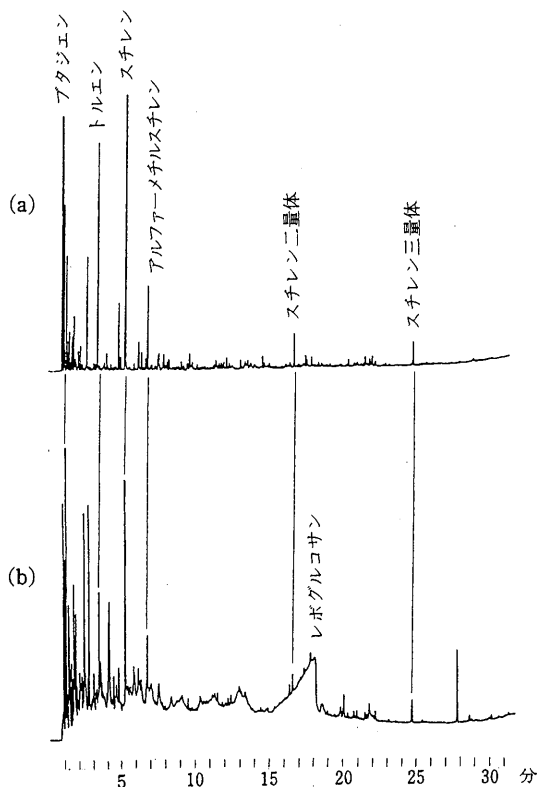


(発生ガス分析温度: 100°C→20°C/min→600°C), 恒温槽温度: 280°C, 不活性キャピラリー管: 1m (内径0.25mm), He: 5ml/min, スプリットベント流量: 50ml/min. ピークの(A), (B), (C)は、クラフト紙の連続加熱により発生したもの

図5 クラフト紙の発生ガス分析

そのピーク面積からおおよその構成割合が推定できる。実際には、内径0.15あるいは0.25 mmで、長さ30 cmから1 mの不活性金属キャピラリー管を、GC分離カラムの代わりにスプリット注入口に取り付け、その流量を5から20 ml/minとして約300°Cに加熱する。次いで図4(b)において、試料を室温に保った試料位置(J)から手で試料位置(K)に移動させ、例えば100°Cから600°Cまで5°C/minから20°C/min程度の一定速度で昇温する。試料の昇温加熱に伴う発生ガスは、キャピラリー管を瞬時に通過して、水素フレイムイオン化検出器(FID)等のGC検出器に導かれる。検出器が質量分析器(MS)の場合は、減圧を考慮して内径0.15 mm、長さ2.5 mのキャピラリー管を使用するとon-lineで塩化水素などの発生ガス温度とガス種が分かり、キャリアガスに空気をを用いれば、酸化雰囲気下における高分子材料の熱特性も測定可能である。この発生ガス分析法の主な特徴は次のように考えられる：1) 同一装置で発生ガス分析とPy-GCを行うため、発生ガス曲線から求めた温度がそのまま熱脱着法・熱分解法に適用できる、2) キャピラリー管はGC恒温槽中にあるため、冷却点の有無は考慮の必要がない、3) GCの各種検出器であるFID, MSや原子発光検出器(AED)などが使用できる。

**4・2・3 発生ガス分析法の紙分析への応用** この発生ガス分析法を紙の添加剤分析に応用した例を示す。紙にはその物理・化学的特性を高めるためポリマーサイズ剤や各種添加剤を加えてある。図6(b)は、クラフト紙を550°Cにおいて瞬間熱分解させ、生成物をキャピラリー分離カラムにより分析したパイログラムである。主成分であるレボグルコサンに加えて数百のピークが重なりあい、添加剤の定性は極めて困難である。そこで上述した発生ガス分析法を試みた。クラフト紙を100°Cから600°Cまで20°C/minで昇温したときの発生ガス曲線を図5に示す。図5のデータにおいて300°Cから約380°Cのピーク(B)は主成分であるセルロースの熱分解に伴うものであり、それ以外に前後のショルダーピーク(A), (C)が観測された。ここで発生ガス曲線の400°Cから500°Cに溶出するブロードなピーク(C)に着目した。まず試料を100°Cから380°Cまで加熱してピーク(A), (B)を除去し、その後の6分間にわたり溶出するピーク(C)を金属キャピラリー分離カラム先端にトラップ後、昇温分析した結果を図6(a)に示す。ピーク(C)のトラップ法は、分離カラムを注入口から約30 cmの所で、2 cmの輪径で3回巻いた先端部を液体窒素中に浸して行い、トラップ後に液体窒素から先端部を外して、



(a) 図5におけるピーク(C)留分のパイログラム、(b)550°Cにおける瞬間熱分解でのパイログラム  
 カラム温度：40°C→5°C/min→2240°C→15°C/min→330°C (15 min)、他の条件は表1と同じ

図6 クラフト紙の瞬間熱分解と図5の(C)成分の分析

昇温分析した。この結果、複雑なパイログラムは極めて単純化され、更にMSを併用することにより、ピーク(C)はサイズ剤として使用されているスチレン-ブタジエンゴム由来であることが判明した。

**4・2・4 発生ガス分析法の着想を妨げていた原因** 以上簡単に応用例を示したが発生ガス分析法と、高分解能キャピラリーGC法との組み合わせは、高分子材料のキャラクタリゼーションに有効である。しかしこの発生ガス分析法は目新しい方法ではなく、昇温可能な縦型式加熱炉型PYと、GC恒温槽に収納した不活性キャピラリー管と、GC検出器を利用したものすぎない。漠然とした考えから、この組み合わせを考えつくまで実に約5年を要した。この発想を妨げていたものは、1) 数百成分からなる多種多様な熱分解成分を、いかにして“高分離”するかということに集中しすぎていたこと、2) この当時はタールや高沸点物の汚染に強く、不活性で、400°Cでも使用可能な金属キャピラリー分離カラムを開発中であり、ある大きな壁にぶつかっていたことであ

る。これらは、すべてGCに関係しており、“高分離”という考えから容易に脱却できなかったことが、発生ガス分析法の発想を妨げた主原因である。しかし、もし発生ガスの開発当時筆者がTGを所有していたら、安易にそのデータに依存したかもしれず、結果として本考案に至ることはなかったのではないかと思う。また、分離カラムの詳細な言及は避けるが、その選択はPy-GCにおいて重要である。特に熱分解生成物中の高沸点成分による分離カラムの汚染度は、一般の液体試料分析と比べ大きく、分離カラムの選択がPy-GCを安定して長期間使用するためのポイントとなる。その材質には金属製と溶融シリカ製のキャピラリー分離カラムが利用できるが、前者は後者と比べて耐熱性が高い。また、カラム内表面積が10から20倍大きいため、尿中の代謝物分析で実証されたように耐汚染性に優れ<sup>15)</sup>、Py-GCでは特に有効と考えられる。

## 5 最後 に

ここで示したPYとそれを利用した発生ガス分析法は、種々の難問を解決する過程で生まれた副産物であるが、その根源は独創的な着想に基づく縦型加熱炉のPYにまでたどることができる。そして、これまでの勘と経験が主体であったノウハウの時代から、Py-GCを用いた新たな高分子分析<sup>11)12)</sup>が展開されるのではないかと考えられる。また、熱分解生成物は、筆者が現在まで経験した28年間におけるGC分析対象物の中で、最も手強い相手であることには間違いがないが、挑戦する相手としては申し分ない。

最後に本装置の開発に当たり、名古屋大学拓植 新教授をはじめとする多数の共同研究者の方々に大変お世話になりました。またダウケミカル日本(株)と新技術開発財団のご援助と諸先生方の暖かい励ましに感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 渡辺忠一, 橋本圭二, 神野清勝: ぶんせき, 1994, 441.
- 2) 宇佐見隆夫: 第2回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会講演予稿集, p. 24 (1993).
- 3) C. Watanabe, K. Teraishi, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Hashimoto: *J. High Resolut. Chromatogr.*, 14, 269 (1991).
- 4) H. Ohtani, S. Ueda, C. Watanabe, S. Tsuge, Y. Tsukahara: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 25, 1 (1993).
- 5) 渡辺忠一: 高分子, 43, 110 (1994).
- 6) 渡辺忠一, 森川正己, 寺石訓子: 第1回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会講演予稿集, p. 10 (1992).
- 7) 渡辺忠一, 佐藤訓孝, 森川正己: 第2回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会講演予稿集, p. 65 (1993).
- 8) S. Tsuge, T. Takeuchi: *Anal. Chem.*, 49, 348 (1977).
- 9) K. Sato, C. Watanabe, S. Tsuge, H. Ohtani: *Frontiers of Pyrolysis*, A-1 (1995).
- 10) S. Tsuge, H. Ohtani, H. Matsubara, M. Ohsawa: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 11, 181 (1987).
- 11) 渡辺忠一, 寺石訓子, 橋本圭二: 島津科学計測ジャーナル, 5, No. 1, 35 (1993).
- 12) 拓植 新, 大谷 肇: “高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー・基礎およびデータ集”, (1989), (テクノシステム).
- 13) 大谷 肇: ぶんせき, 1995, 747.
- 14) 大谷 肇: 分析化学, 45, 135 (1996).
- 15) 張 春花, 松本 勇, 寧 聡: 日本医用マススペクトル学会講演集, p. 193, (1995).



渡辺忠一 (Chuichi WATANABE)

フロンティア・ラボ株式会社 (〒963-02 福島県郡山市大槻町大坪61-2)。福島工業高等専門学校卒。工学博士。<現在の研究テーマ>バイロライザーを用いるポリマーキャラクタリゼーション。<趣味>釣り, たしなむ程度のお酒。

## 高分子精密分析のためのガスクロマトグラフ周辺装置の開発

(フロンティア・ラボ 株式会社) わたなべ ちゅういち 渡辺 忠一

1. はじめに 溶媒に不溶性高分子化合物を含む多成分系高分子材料のキャラクタリゼーションには、化学分析法、赤外分光法、核磁気共鳴法を始め、多種多様な分析法が使用されている。中でも熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)は、試料物質の化学構造を反映した熱分解生成物を分離分析する手法であり、高分子材料の構造解析を行うのに、極めて簡便で実用的な分析手段である。ここでは、この Py-GC に注目して基礎研究を行い、高分子の精密分析に不可欠な、再現性が格段に優れた熱分解装置とその周辺装置を開発した。さらに従来から開発が渴望されていた、高沸点熱分解成分の分析が可能である、内表面を不活性化した超高温で使用可能な金属キャピラリーカラムを開発した。

2.1. 高精度昇温プログラミングが可能な熱分解装置とその周辺装置の開発と普及 1988年当時、種々の原理に基づいた熱分解装置が商品化されていたが、いずれも温度制御の安定性や流路の吸着活性などの諸点で、精密な高分子分析を行うには多くの問題点を有していた。本開発では、試料形態にかかわらず $\mu\text{g}$ オーダーの微量試料量で測定が可能であり、試料カップを室温に保持させた状態から炉心へと自由落下させて、試料の瞬間熱分解を行う小型縦形電気炉方式を採用して、それらの問題点を解決するための基礎研究を行った。その結果、精密な温度制御や熱分解生成物の凝縮を最小とするような装置設計を行うことにより、飛躍的に再現性に優れた熱分解装置(ダブルショット・パイロライザー)を開発した。さらに、この装置は従来の熱分解装置では識別できなかった、高分子試料中に存在する揮発性成分とポリマーの熱分解成分の双方を、異なる加熱温度を用いて個別に分析する二段式熱分解や高精度昇温プログラミングを利用した高感度な発生ガス分析を可能にした。また、発生ガス分析で得られる任意の温度区間の成分のみを、従来の切替えバルブを使用せずに、カラム入口における追加ガスの差圧を利用して、直接検出器や分離カラムに導入する選択的試料導入装置を開発した。これは切替えバルブの吸着活性やタール成分によるカラム汚染などの諸問題を抜本的に解決するものである。

2.2. 超高温までの使用が可能な不活性化した金属キャピラリーカラムの開発と普及 今日まで Py-GC におけるキャピラリーカラムの材質は、Golay によるキャピラリーカラムの発明の際に用いられた金属から、不活性化を追求してガラスそして熔融シリカ(FS)へと変遷してきたが、 $330^{\circ}\text{C}$ 以上の高温下で用いる場合、FS カラムはカラム外壁の被覆ポリマーの耐熱性に問題があるため、実用的な超高温分析用カラムが渴望されていた。そこで豊橋技科大の高山名誉教授の発案による金属キャピラリーカラムに対して、その内壁に傾斜多層膜法とその最表面への $\text{SiO}_2$ の化学結合処理などの改良を行い、 $400^{\circ}\text{C}$ を越える超高温まで使用可能な不活性化した金属キャピラリーカラム(Ultra ALLOY)を実用化した。例えばカーボラン・シロキサンポリマーを被覆した同カラムは、従来のFSキャピラリーカラムでは全く解析が不可能であった高沸点の環状高分子化合物や、モノマー単位が分子量700を越える変性ポリカーボネートなどの Py-GC によるキャラクタリゼーションに活用され、その威力を発揮している。このように、内表面を不活性化した金属キャピラリーカラムの開発によって、Py-GC による高分子分析の適用範囲を飛躍的に拡大することができた。

3. 結語 今回開発を行った熱分解装置や金属キャピラリーカラムを用いた Py-GC は、すでにゴム中の可塑剤の分析、ポリマー微量末端基の高感度定量と平均分子量の決定、ポリアミド被膜やエポキシ樹脂の未反応物の分析、加硫ゴム中の加硫促進剤の分析、一連の高分子添加剤の分析やキチンブレンド材料のキャラクタリゼーションなどに使用され、従来から行われてきた合成高分子分析の諸分野はもとより、法医学、木材化学あるいは地球外有機物の確認などの諸分野にも応用され始めている。この熱分解装置とその関連装置は、現在各種高分子を取扱う研究所や開発現場を中心に広く活用されている。これらの技術開発により、迅速で比較的安価な Py-GC の性能が飛躍的に向上し、高分子分析の高性能化の達成に大きく寄与することができた。

最後に、これらの研究成果は多くの方々のご指導とご協力の賜であり、皆様方に心から感謝致す次第であります。

## 次世代のダブルショット・パイロライザー(PY-2020D)の開発と製品化について

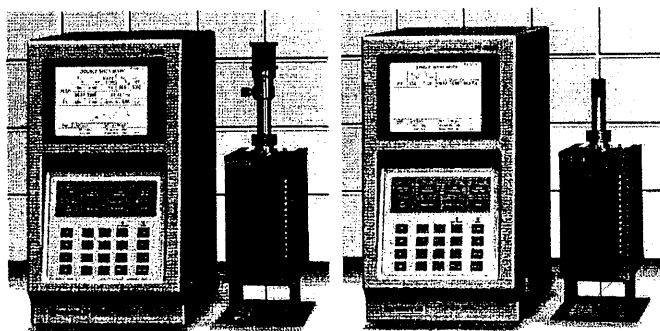
(フロンティア・ラボ株式会社) ○佐藤訓孝、渡辺忠一

熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)は、比較的簡単な装置で、三次元の網目構造をも含めたあらゆる形態の高分子の化学構造について、しばしば他の手法では得難い独特の情報を提供することから、近年研究開発を始めとして、品質管理分野にまで広く使用されるに至ってきている。弊社では、従来の熱分解装置の問題であったパイログラムの再現性について基礎的な研究開発を行い、1つの装置で3種類の分析(瞬間熱分解 GC/多段階熱脱着・熱分解 GC および発生ガス直接分析)が可能なダブルショット・パイロライザー(PY-2010D)を1992年に製品化した。そして現在まで、約 350 台が国内外で種々の分野に使用され、自由落下方式を利用した柘植らの発明である小型縦型熱分解炉を用いた PY-GC 法が、従来の熱分解法に比べ、究極的な熱分解法の一つであることが再認識された。そして弊社は、さらにより使い易い製品とすべく鋭意、研究開発を行い、選択的試料導入装置や空気中でも熱分解が可能な雰囲気ガス切換え装置などの各種周辺付属品を開発・製品化した。そしてこの度、多機能で高性能・高信頼性のダブルショット・パイロライザー(PY-2020D)と普及機のシングルショット・パイロライザー(PY-2020)を発表・製品化するに至った。

この新製品 PY-2020D は、その前機種である PY-2010D 熱分解装置の基本性能を大きく改善させ、さらに各種の周辺装置を併用することで、使い易さを極限まで追求した製品である。その一例としては、新開発の温度制御アルゴリズムと最高 100°C/min の急速加熱・冷却が可能な新型熱交換機構により、その温度制御を室温付近の 40°C から 800°C まで 1°C 以下の範囲で精密温度制御を可能とする事ができる。またこの製品は、発生ガスの任意温度画分を選択的にカラムに導入できる“選択的試料導入装置”と、分離カラムの入口を局所的に -196°C を長時間達成可能な、理想的な新規に開発したマイクロライオフォーカシング装置を併用することで、試料の連続昇温加熱に伴う発生ガスの任意温度画分を自動的に GC 分離カラムに導入・分析することができる世界初の“発生ガスの GC/MS 自動分析”を可能とした。

また、熱分解装置の温度制御装置に大型液晶画面を採用し、各ファンクションキーの操作を一画面で動作可能させることで、操作性を大幅に向上させ、さらに熱分解炉温度を実測値による校正機能の付加により、装置間の信頼性をより向上させることができた。その他、各部の加熱ヒーターと温度センサーの常時リアルタイムによる

異常診断機能、分析条件のファイル化と外部印字機能などを付加させた。また、質量分析計を検出器とした発生ガス MS 用データベースとその検索システムを開発し、最近 Py-GC において、GC 分析条件が変化しパイログラムの保持時間あるいは分析範囲が変化しても、高い精度で未知ポリマーのパイログラム検索による同定を可能とした。



ダブルショット・パイロライザー  
PY-2020D(高級機)

シングルショット・パイロライザー  
PY-2020S(普及機)

## PY-GC を用いたポリマーキャラクタリゼーションにおける 未知ポリマー高速検索アルゴリズムの検討

○渡辺 忠一<sup>1)</sup>、大谷 肇<sup>2)</sup>、柘植 新<sup>2)</sup>  
(<sup>1)</sup>フロンティア・ラボ、<sup>2)</sup>名大院工)

1. 緒論: 熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)は赤外分光法などと共に、高感度で迅速・簡便な高分子材料の分析法として、材料の研究開発や生産現場における品質管理を始め、鑑識などの分野にも広く利用されている。こうした実用的な材料分析においては、Py-GC 測定により観測されるデータを自動的に解析する検索システムの開発が求められている。そこで演者らは、再現性を画期的に向上させた小型縦型加熱炉のパイロライザー<sup>1)</sup>を用いた Py-GC 法により観測されるパイログラムを基に、未知のポリマー試料の自動識別を可能にする新しい高速検索法とデータベースを構築した。

パイログラム検索法とデータベース構築のための基本的な考え方: Py-GC を用いて得られる未知試料のパイログラムから、元のポリマー種を推定する手法としては、これまでに各ピークの保持時間を保持指標に変換してから検索する手法<sup>2)</sup>や、各ピークの保持時間とそのマススペクトルの双方から検索する手法<sup>3)</sup>等が報告されている。しかし、各ピークの保持時間情報を保持指標へ変換するための標準試料の測定が必要であり、一方後者はパイログラム上の各ピークを既存データベースと照合するために 10 数分の検索時間を要するという問題があるため、より実用的で、かつ迅速な検索法の開発が望まれている。そこで演者らは、未知試料のパイログラム検索において、カラムの種類や分析条件の変化によって検索結果が大きく影響されず、かつ高速検索が可能であるアルゴリズムの開発を目標とした。

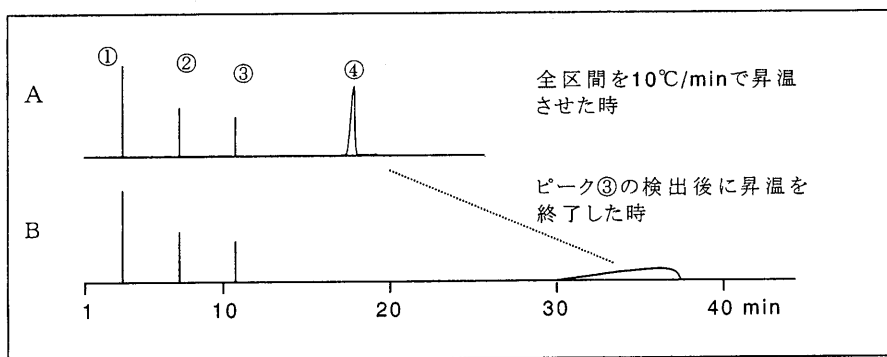
2. パイログラムの測定: ここでは、小型縦形電気炉を有するダブルショット・パイロライザー(フロンティア・ラボ社製、Py-2020D)を用いて得られる、600℃における各ポリマー試料の熱分解生成物を、GC 用金属キャピラリーカラム(長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 μm、固定相: 5%ジフェニルポリシロキサン、同社製、UA-5)を用いて分離し、GC/MS(HP社製、5972)を用いてパイログラムを得た。また用いた試料は、既刊の Py-GC によるパイログラムデータ集<sup>4)</sup>で使用されている 136 種類の代表的な各種の実用ポリマーである。

3. 新検索アルゴリズムとデータベース: 開発した検索アルゴリズムでは、高速検索を達成するために、パイログラム上の各ピークの保持時間情報は使用せず、MS スペクトルのみを利用した。さらにパイログラム上に観測される全てのピークの MS スペクトルを全て合算した“積分合算 MS スペクトル”を得て、これを基に検索を行うことにした。ここでは既知ポリマーのパイログラムに関して、この方法で得た“積分・合算 MS スペクトル”を当該ポリマーのパイログラムデータベース(Py-GC/MS DB)として登録し、次に未知試料のパイログラムから同様な手法で求めた“積分合算 MS スペクトル”を、このデータベースと比較して検索を行った。またパイログラムのパターンは GC カラムや GC 分析条件により、しばしば大きく変化するが、ここで検索時のこうした影響を最小限にとどめるため、パイログラムを適宜時間分割して、それぞれの分割区分について得られる複数の“積分合算 MS スペクトル”を、すべてデータベースとして収集する方策をとった。これらの方策により、パイログラムが見かけ上、かなり変化しても、検索ヒット率が高く、かつ高速検索が可能新たな手法を開発することができた。以下その詳細について説明する。

今回採用した MS スペクトル採取法の概念を図1を用いて概説する。従来は、各ピークの頂点における MS スペクトルを採取する方法が一般的であったのに対し、今回採用した積分 MS スペクトル法は、各ピークの立ち上がりから頂点を經由してベースラインにもどるピークの全区間の MS スペクトルを積分して採取するものである。もし、分析毎のパイログラム上で各ピークがほぼ同一の保持時間に溶出する場合には、ピーク頂における MS スペクトルのみを採用しても、スペクトルの絶対強度に大きな変化はないが、図1の A と B に示すピーク④のように、GC 分析条件が異なることによって、ピークの保持時間が大きく変化した場合は、ピーク幅の変動に伴うピーク高さの変化に伴って観測される MS スペクトルの絶対強度は大きく変動することになる。しかし積分スペクトル法を用いた場合は、パイログラム上の目的成分のピーク幅が変化しても、ほぼ同一の強度でスペクトルを得ることができる。この考えを、パイログラム上の全ピークに適用することにより、各ピークの保持時間が多少変動しても、結果として得られる合算 MS スペクトルに大きく影響しないアルゴリズムを開発した。しかしこの手法を用いても、図1の B に示すような分析結果の際に、クロマトグラムの採取を保持時間15分で打ち切ったり、カラムの昇温プログラムの最終到達温度が不十分であったりする場合には、得られる合算 MS スペクトルへの高沸点の熱分解生成物の寄与がなくなるため、検索ヒット率が極めて低くなるという問題が生じる。そこで、この問題に対応するために、標準ポリマーの各パイログラムについて、飽和炭化水素の炭素数相当で10まで、20まで、及び40までの3通りの保持時間範囲内でそれぞれ検出された全ピークについて、それぞれ求めた3種の“積分合算MSスペクトル”を全て内臓して、Py-GC/MS データベースを構築し、検索に柔軟性を持たせた。

4. 結論:この方法により構築した136種類の代表的な標準ポリマーについてのデータベースを用いれば、使用するカラムや分析条件の変化によってパイログラム上の各ピークの保持時間あるいは検出される化合物の沸点範囲が変化しても、かなりよい検索ヒット率で、しかも高速に未知ポリマーのパイログラムを検索することが可能であることがわかった。このPy-GCの手法は、汎用性ポリマーの品質管理や鑑識などの分野で、すぐれた実用分析法として広く活用されることが期待される。

図1: 同一試料の分析条件の変化に伴うパイログラム上の保持時間とピーク幅・高さの変動例



1) 渡辺、ぶんせき、1996、747、 2) 渡辺ら、分析化学会、91、1B09、 3) 永柳ら、熱分解 GC 研究会、1996、p11、 4) 柘植・大谷著、高分子の熱分解 GC 基礎およびデータ集、テクノシステム、1989



## 依頼講演

## 2C06M

## 金属キャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフィーの進歩と最近の応用展開

(フロンティア・ラボ) ○渡辺 忠一・森川 正己

1. GC用高分離能キャピラリーカラムは、石油化学や天然物化学を始めとして、研究開発から工場の品質管理に至るまで多くの分野で使用されている。この発明当時のキャピラリーカラムは、ステンレス製でゴーレイカラムという名称で知られていたが、金属表面の強い化学的活性と装置上の未開発のために広く普及するには至らなかった。その後ガラスを素材として、内壁面の不活性処理法ならびに固定相液体の架橋化と固定化法などが精力的に研究され、最終的にカラム外壁をポリイミドで被覆した熔融シリカ (FS) が開発された<sup>1)</sup>。このFSはキャピラリーカラムの素材として、当時究極の材質と考えられたが、その発明から20数年経過した現在、次の3点についてその改良が切望されてきている。それは、FSと同等以上の不活性さと高分離能を維持しながら、1:より耐熱性(熱衝撃性)に優れたカラム材質、2:試料中の難揮発物質に対し、汚染性に優れたカラム、さらに3:試料の負荷量が充てんカラムに近い特性を有するカラムである。そのような状況下で、演者らは、高山らの発案による金属製キャピラリーカラム<sup>2)</sup>に対して、その内壁に傾斜多層膜とその表面へのSiO<sub>2</sub>の化学処理などの改良を行ない、400℃を越える超高温まで使用可能な、高度に不活性化した金属キャピラリーカラムをUltra ALLOYキャピラリーカラムとして実用化した<sup>3)</sup>。そして、約10,000本がこの8年間で使用され続けた結果、金属キャピラリーカラムは上記三点の利点を有することが明確になった。以下それを利用した例と最近の応用展開について示す。

2. これらの特徴を有する金属キャピラリーカラムは、それまでFSカラムの最高使用温度の制限により分析が不可能であった高分子添加剤、例えば分子量が1,000を越えるIRGANOX 1010のなどの高温分析を可能とした。また、アルカリ共存下での反応熱分解法を用いる高分子化合物のキャラクタリゼーションにおいても、耐光性を向上させた変性ポリカーボネートの組成分析が高温分析により可能となった<sup>4)</sup>。さらに熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)では通常タールなどの高沸点成分の蓄積により、カラムの汚染が著しく寿命が短い<sup>5)</sup>が、金属キャピラリーカラムはその点でカラム内表面積の大きさに起因して約4倍優れた耐汚染性を有するため、Py-GCにおいて極めて実用性のあるカラムとして認識されてきている。さらに金属カラムは、FSカラムでは製作不可能な、内径0.8や1.2mmの大口徑カラムも製作可能である。このカラムは充てんカラムと同等な試料負荷量を有するため、20ml/min程度の流量下で使用することにより、測定化合物の官能基の情報が観測できる赤外分光検出器や簡易検出器の熱伝導度検出器などの組み合わせにおいても極めて有効である。

3. 最近演者らは、金属キャピラリーカラムを用いて、40℃のGC恒温槽内に位置したカラム入口側の局部を、ジェット流の液体チツンにより-196℃に冷却し、そこに高揮発性成分を完全にトラップさせ、さらにトラップ後の熱脱着は、GC恒温槽内の熱風を利用する画期的なマイクロジェット・クライオトラップ法を開発した。この方法においてはFSキャピラリーカラムも使用可能であるが、その急激な冷却と加熱の繰り返しにより、FSカラムは外壁ポリマーの急速な劣化により、分析中にカラムが不意に折れるなどの問題が生じたが、金属キャピラリーカラムは全く問題は生じなかった。

4. またこの金属パイプの不活性化技術は、ヘッドスペース装置とGCの流路間の接続パイプや熱重量分析と質量分析計との接続パイプにも広く応用され、従来分析不可能であった極性物質や高沸点成分などの分析を可能とした。またこの金属キャピラリーカラムは、NASA(USA)のスペースラブ内の室内汚染の管理にも使用されるなど、振動などに対して優れた耐衝撃性が有効に利用されている。

5. 以上示したように、金属表面の不活性化技術は、従来では全く困難であった分析機器の分野等にも大きく利用され始めている。

LCW9.08021

## 参考文献

- 1) R.D.Dandeneau, E.H.Zerener: HRC&CC, 1979, 2, 563
- 2) Y.Takayama, Y.Takeichi, S.Kawai: HRC&CC, 1988, 11, 732
- 3) C. Watanabe, M.Morikawa, K.Sato, Y.Takayama, R.R.Freeman: 14<sup>th</sup> Int. Symp. Cap, 1992, p95
- 4) 石田康行: 反応熱分解ガスクロマトグラフィーによる高分子材料および天然有機物のキャラクタリゼーション、名古屋大学 博士論文、1999、p55

- 1) 再現性に優れた Py-GC 法への挑戦とさなる展開、渡辺忠一：ぶんせき No9、747(1996)
- 2) US Patent、 No.5009591、 C.Watanabe
- 3) ダブルショット・パイロライザー 特願平 4-236182 (1997年2月特許成立)
- 4) 熱分解キャピラリーGC トータルシステムの開発とポリマーキャラクタリゼーションへのアプローチ、渡辺忠一、寺石訓子、橋本圭二：島津科学計測ジャーナル、15、 35 (1993)
- 5) Development of a new pyrolyzer for thermal desorption and/or pyrolysis gas chromatography of polymeric materials、 C. Watanabe、 K. Teraishi、 S. Tsuge、 H. Ohtani、 K. Hashimoto： J. of HRC、 14、 269 (1991)
- 6) Pyrolysis-gas chromatography for end group analysis of using stepwise pyrolysis combined with on-line methylation、 H.Ohtani、 polystyrene Macromonomers、 S. Ueda、 Y. Tsukahara、 C. Watanabe and S. Tsuge： J. Anal. Appl. Pyrolysis、 25、 1 (1993)
- 7) 熱分解キャピラリーGC による高分子分析システムの開発、渡辺忠一：高分子、43、110 (1994)
- 8) 特願平 8-178082
- 9) GC キャピラリーカラム、渡辺忠一、橋本圭二、神野清勝：ぶんせき、No6、 441 (1994)
- 10) Novel Stainless Steel (Ultra ALLOY) capillary column. Comparison with fused silica capillary column、 C. Watanabe、 M. Morikawa、 K. Sato、 Y. Takayama、 R. Freeman： 14th Int. Sympto. on capillary chromatography、 Baltimore、 USA (1992)
- 11) 大口径金属キャピラリーカラム、網雅子、渡辺忠一：Chromatography、 15、33 (1994)
- 12) US Patent No: 4、 872、 334
- 13) 熱分解キャピラリーGC のデータ処理とデータベース構築への試み、渡辺忠一、柘植 新、大谷肇、寺石訓子：日本分析化学会 40 年会、1B09 (1991)
- 14) 熱分解ガスクロマトグラフィーを用いるパイログラム再現性の検討(1)、佐藤訓孝、渡辺忠一、柘植 新、大谷肇：日本分析化学会 43 年会、1J12 (1994)
- 15) 熱分解ガスクロマトグラフィーを用いるパイログラム再現性の検討(2)、佐藤訓孝、渡辺忠一、柘植 新、大谷肇：日本分析化学会 44 年会、2C10 (1995)
- 16) 熱分解ガスクロマトグラフィーを用いるパイログラム再現性の検討(3)、佐藤訓孝、渡辺忠一、柘植 新、大谷肇：日本分析化学会 45 年会、1H16 (1996)
- 17) ダブルショット・パイロライザーを用いたポリマーの熱分解 GC と発生ガス分析への応用、渡辺忠一、佐藤訓孝、柘植 新、大谷肇：第 29 回熱測定討論会、3216A (1993)
- 18) 熱分解 GC における発生ガス分析の有効性について、佐藤訓孝、渡辺忠一、佐藤信之、酒井郁男：日本分析化学会 42 年会、1109 (1993)

- 19) ダブルショット・パイロライザーGC/MSD による発生ガス分析への応用、中村貞夫、山下暁、佐藤訓孝、渡辺忠一：日本分析化学会 42 年会、2I04 (1993)
- 20) ダブルショット・パイロライザーを用いた発生ガス分析法の有用性、佐藤訓孝、渡辺忠一、伊佐公男：第 30 回熱測定討論会、3A12 (1994)
- 21) Development of new double-shot pyrolyzer for evolved gas analysis. Desorption and/or pyrolysis GC of polymeric materials、C. Watanabe、K. Sato、H. Ohtani and S. Tsuge : P38 Pyrolysis 94'、Nagoya (1994)
- 22) Evolved gas analysis of ignition resistant polystyrene、K. Teraishi and C. Watanabe: P41、Pyrolysis 94'、Nagoya (1994)
- 23) Parameters affecting the pyrolysis of polymeric materials studied by a newly developed micro-furnace pyrolyzer for pyrolysis capillary gas chromatography (PY/GC)、C. Watanabe、K. Sato、H. Ohtani and S. Tsuge : Frontier of pyrolysis 95'、Colorado (1995)
- 24) Development of selective sample introduction device for evolved gas analysis of polymeric materials、C. Watanabe、K. Sato、H. Ohtani and S. Tsuge : P18、Pyrolysis 96'、Venice (1996)
- 25) ポリマー分析用の多目的熱分解装置の開発；佐藤訓孝、渡辺忠一、II-7、高分子分析討論会、1998
- 26) 熱分解ガスクロマトグラフィーに用いる新しい試料カップの試作と特性、佐藤訓孝、渡辺忠一、大谷肇、柘植 新、日本分析化学会、(1997)
- 27) 改良型ダブルショット・パイロライザーの冷却機構とその特性；佐藤訓孝、渡辺忠一、大谷肇、柘植 新；1H10、日本分析化学会 (1997)
- 28) Py-GC を用いた高分子材料の発生ガス分析のデータベース化の検討、穂坂明彦、渡辺忠一、大谷肇、柘植 新；高分子分析討論会、II-9、(1997)
- 29) Py-GC を用いた高分子材料の発生ガス分析のデータベース化の検討、渡辺忠一、穂坂明彦、大谷肇、柘植 新；II-9、高分子分析討論会 (1997)
- 30) マイクロクライオフォーカシング法を用いた Py-GC 法による高分子材料の分析穂坂明彦、佐藤訓孝、渡辺忠一、大谷肇、柘植 新；高分子分析討論会 (1998)
- 31) 熱分解ガスクロマトグラフィーにおける熱分解生成物の選択的試料導入装置の検討、穂坂明彦、佐藤訓孝、渡辺忠一、大谷肇、柘植 新；1H17 日本分析化学会 (1996)、
- 32) タンDEM縦型熱分解装置を用いた高分子熱分解の無害化に関する基礎研究、佐藤訓孝、穂坂明彦、渡辺忠一、大谷肇、柘植 新；高分子分析討論会 (1998)
- 33) 昇温加熱過程の発生ガス分析における任意温度画分の GC カラムへの自動試料導入装置の開発、佐藤訓孝、渡辺忠一、大谷肇、柘植 新；1F07、日本分析化学会 (1998)
- 34) Py-GC/MS を用いたパイログラムデータベースによる検索システムの開発、渡辺忠一、中村貞夫、大谷肇、柘植 新；1F08、日本分析化学会 (1998)

- 35) キャピラリーガスクロマトグラフィーに用いる新しいマイクロライオフォーカシングの開発、穂坂明彦、佐藤訓孝、渡辺忠一、大谷肇、柘植 新; 1H03、日本分析化学会(1998)
- 36) マイクロライオフォーカシングを用いるPy-GCによる高揮発性成分の分析; 穂坂明彦、佐藤訓孝、渡辺忠一、大谷肇、柘植 新; 1H04、日本分析化学会(1998)
- 37) 試料負荷量に対するカラム内径への影響; 森川正己、渡辺忠一、橋本圭二; 1H05、日本分析化学会(1998)
- 38) Py-GC を利用した熱分解生成物の分留分析法の検討; 渡辺忠一、佐藤訓孝、大谷肇、柘植 新; 3F07、日本分析化学会(1999)
- 39) Py-GC 用の簡易試料粉碎法の検討; 佐藤訓孝、渡辺忠一、3F08、日本分析化学会(1999)
- 40) Py-GC における小型気体濃縮/熱脱着共用カートリッジの検討; 橋本圭二、山本七重、渡辺忠一、佐藤訓孝; 1G03、日本分析化学会(1999)
- 41) キャピラリーGC で用いるマイクロジェット・クライオトラップの諸検討; 穂坂明彦、佐藤訓孝、渡辺忠一、大谷肇、柘植 新; 1G08、日本分析化学会(1999)
- 42) ステンレスキャピラリーカラムの試作 (1) 基本性能について、渡辺忠一、R.Freeman、橋本圭二: 1B13、日本分析化学会 40 年会 (1991)
- 43) ステンレスキャピラリーカラムの試作 (2) 高温における特性について、渡辺忠一、R.Freeman、橋本圭二、1B14 : 日本分析化学会 40 年会 (1991)
- 44) 金属キャピラリーカラムの特性、森川正己、佐藤訓孝、渡辺忠一、R.Freeman、高山雄二: 1I02、日本分析化学会 41 年会 (1992)
- 45) 高分子添加剤: Irganox 1010 の金属キャピラリーカラムによる分析、佐藤訓孝、森川正己、渡辺忠一、大谷肇、柘植新 : 1I03、日本日本分析化学会 41 年会 (1992)
- 46) 大口径金属キャピラリーカラムの特性、その1: 基本性能の検討、森川正己、渡辺忠一、橋本圭二: 日本分析化学会 42 年会、2I08 (1993)
- 47) 塩基性化合物—金属キャピラリーカラムの検討、森川正己、渡辺忠一、橋本圭二 : 日本分析化学会 43 年会、1J19 (1993)
- 48) 高温分析用金属キャピラリーカラムの検討、森川正己、渡辺忠一、橋本圭二 : 日本分析化学会 43 年会、1J18 (1993)
- 49) 内径 0.15mm 金属キャピラリーカラムの特性、森川正己、渡辺忠一、橋本圭二 : 日本分析化学会 43 年会、2C01 (1993)
- 50) 内径 1.2mm 金属キャピラリーカラムの特性、森川正己、渡辺忠一、橋本圭二 : 日本分析化学会 43 年会、1H15 (1993)
- 51) 渡辺: 第1回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会、p89 (1992)
- 52) 渡辺ら: 第2回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会、p65、p138 (1992)
- 53) 渡辺ら: 第3回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会、p82、p180、p182、p185、p193、p203

(1996)

- 54) 熱分解ガスクロマトグラフィーセミナー: 横河アナリティカルシステムズ、フロンティア・ラボ共催(1996)
- 55) Double-Shot pyrolyzer & Ultra ALLOY Column: Young-Inn Scientific Co.主催、Korea (1996)
- 56) 「メタルキヤピラリーカラムの製品化」: 財団法人 三和ベンチャー育英資金助成 (1992)
- 57) 「熱分解 GC を用いたポリマー化合物のデータベースとその検索システムの開発」: 財団法人 新技術開発財団助成 (1993)
- 58) 「ポリマー分析における熱脱着・熱分解法の開発および関連装置」: 社団法人 中小企業研究センター 技術開発奨励賞 (1997)
- 59) 【高分子精密分析のためのガスクロマトグラフ周辺装置の開発】で、1997年日本分析化学会技術功績賞受賞
- 60) 高分子材料分析システム 『サーマルアナリシスシステム 2020』にて、2000年工業技術院長賞受賞



## GCによる有機スズ化合物の高感度・迅速分析

都立衛生研究所 竹内正博

### 1. はじめに

1960年代中頃から世界的に使用され始めた有機スズ系船底塗料は当初その高機能性のみが注目され、海域汚染の問題については全く考えられることがなかった。有機スズ汚染に対する懸念は、1970年 Blaber 1)がイギリス沿岸においてヨーロッパチヂミボラ(アケギガイ科巻貝)の雌にペニスが発現しているのを見つけたことに端を発している。この情報をもとに、Smith 2)がアメリカ沿岸海域においてコジキムシロガイ(オリレムシロガイ科巻貝)を調査した結果、同様の現象を確認した。そして、この奇妙な現象がヨット係留場やマリナ周辺で多く見られたことから、船底塗料に使用されている防汚剤のトリブチルスズ(TBT)が原因物質であることを突き止め、インボセックスと名づけた。それ以来、インボセックスとTBT汚染に強い関心が向けられた。TBT汚染とインボセックスの関係について最初に系統的調査を行ったのはイギリス海洋研究所のBryanとGibbsらのグループである。Bryanら3)は、イギリス南西部沿岸におけるヨーロッパチヂミボラの減少がTBT系船底塗料に由来するインボセックスが原因であることを綿密な調査によって検証した。

このような汚染調査において海水中の有機スズの分析が不可欠であったことはいうまでもない。Bryanらは普及し始めたフレイムレス原子吸光分析を検討し、モニタリングを継続する上で最も重要な条件となる簡便・迅速性を配慮した方法を開発した4)。すなわち、海水1Lに塩酸5mlを添加後ヘキサン10mlで抽出し、ヘキサン相を1M水酸化ナトリウムで洗浄してからフレイムレス原子吸光法によってTBTを分析した。この方法は前処理が単純な液液抽出であるためTBTとDBT(ジブチルスズ)の分離に不完全さは残るが、操作が非常に簡便であったため、迅速なTBT調査が可能であった。その結果、Bryanら5)はヨーロッパチヂミボラのインボセックスが海水中TBT濃度0.5ng/L(Snとして)で起こることを短期間に実証した。

次に海水中のTBTの分析が必要となったのは、1970年代後半にフランスのアルカシオン湾で起きたカキ幼生の着生衰退と異常カキの発生であろう。カキ養殖はフランスの重要な産業であるためにこの現象は大きな社会問題となり、政府が調査に乗り出した。その結果、海水中のTBTが原因であることが判明し、25m以下の小型船に対するTBT系船底塗料の使用規制を行った。フランスの規制はイギリスおよびアメリカにも波及し小型船に対する使用規制と海域におけるTBT目標濃度の設定が広がることとなり、環境水中TBTの分析法開発が盛んになった。

一方、日本では魚介類の有機スズ汚染が食品衛生上の問題となり、1990年にTBTおよびTPT(トリフェニルスズ)化合物の使用が「化学物質の審査および製造等の規制に関する法律(化審法)」で規制されることとなった。これを契機に海域環境のモニタリングの必要性が高まり、日本でも分析法の開発が環境庁を中心に始まった。

以上のように、有機スズ汚染は船底塗料および養殖イクス用防汚塗料由来であるので、特別の場合を除けば調査対象は海域環境であり、試料は海水、河口水、魚介類に限定される。ここでは、特に海水に焦点を合わせて一般的分析法を紹介するとともに、著者らが検討している高感度・迅速

速分析法を紹介する。

## 2. 分析法概要

有機水銀、有機スズ、有機鉛等の有機機金属化合物は、従来から分析困難な化合物とされてきた。しかし、わが国では有機スズ汚染に対する環境動態調査の必要性から、1980年代後半から種々の機器分析法が検討され、特にGC(ガスクロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフ)を中心に迅速で高感度な分析法の開発が行われてきている。GCの利点は分離効率および分解能が高いことに加えて、高感度で選択性の高い検出器が用意されていることである。例えば、炎光光度検出器(FPD)、電子捕獲検出器(ECD)、原子発光検出器(AED)などの高感度・高選択性検出器やガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)、ガスクロマトグラフ-誘導結合プラズマ質量分析計(GC-ICP/MS)、ガスクロマトグラフ-原子吸光分析計(GC-AAS)などのハイフネート型GCが日常的に使用できるようになっている。最近ではHPLC(高速液体クロマトグラフィーまたは高速液体クロマトグラフ)とMS、ICP発光分光分析計(ICP/AES)、ICP-MS、AASとのオンライン結合も盛んになってきているが、GCの場合ほどは普及していない。したがって、現状では海水中有機スズの実用分析はGCに絞らざるを得ない。

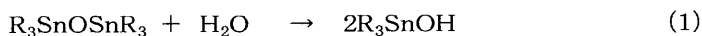
GCによる水試料中の有機スズ化合物の分析は塩酸酸性で溶媒抽出し、抽出液を濃縮してから試験溶液を調製するのが基本である。ただし、塩酸酸性下で塩化物として抽出される有機スズはイオン性が強く、そのままではカラム内に吸着されてしまうため、通常はGCで直接分析することはできない。したがって、これまでに誘導体化法として Grignard(グリニャール)試薬によるアルキル化が主として検討されている。しかし、グリニャール試薬によるアルキル化は非水溶液中での反応であるため、操作性に問題がある。そこで、水溶液中で直接誘導体化が可能なテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化や水素化ホウ素ナトリウムによる水素化も工夫されている。

一方、塩酸酸性下において抽出された塩化物は吸着性が強くカラムから溶出しにくいという難問があるが、ECDや負イオン化学イオン化(NICI)/MSなどの電子捕獲型の検出器に対する感度が極めて高く、FPDや電子衝撃イオン化(EI)/MSでアルキル化物や水素化物を分析する場合に比べて100倍以上の感度を有する。このため誘導体化法では大量試料と微量までの濃縮が必須条件であるのに対し、塩化物の直接分析(非誘導体化法)の場合は少量試料と適度の濃縮によって簡単に目的を達成することができる。そこで、カラム内吸着をなくして塩化物としてGC-ECDやGC-NICI/MSで高感度分析する方法も注目されている。

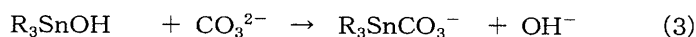
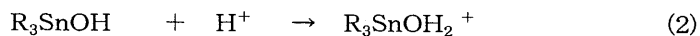
## 3. GC分析法

### 3.1 グリニャール試薬によるアルキル化

環境中の有機スズ化合物はイオンとして存在する比率が高い。例えば、ビストリブチルスズオキシド(TBTO)の場合、塗膜表面から溶出し海水中で次のように解離している6)。







(R=n-ブチル基)

これらの反応はpHに左右され、pH<7では $\text{R}_3\text{SnOH}_2^+$ と $\text{R}_3\text{SnCl}$ 、pH=8では $\text{R}_3\text{SnCl}$ 、 $\text{R}_3\text{SnOH}$ と $\text{R}_3\text{SnCO}_3^-$ 、そしてpH>10では $\text{R}_3\text{SnOH}$ と $\text{R}_3\text{SnCO}_3^-$ が共存する。したがって、通常の海水中には $\text{R}_3\text{SnCl}$ 、 $\text{R}_3\text{SnOH}$ および $\text{R}_3\text{SnCO}_3^-$ が共存する。そこで、海水中の有機スズを分析する場合は、まず同一の化学種に揃えて分析することが必要となる。通常、このような状態の海水に塩酸を加えると平衡が移動し、 $\text{R}_3\text{SnCl}$ が支配的になるので、これをトルエン、ベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム等の溶媒で抽出する。この際モノブチルスズ(MBT)やジブチルスズ(DBT)が存在すればそれらも同時に抽出される。ただし、MBTやDBTはTBTに比べてイオン性が強いので、抽出率はTBTに比べて低くなる。したがって、MBT、DBTも分析対象とする場合は、抽出率を上げるために抽出溶媒にトロポロン等の錯形成剤を0.05~0.3%程度添加する。得られた抽出液は水洗し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮する。この濃縮液にグリニャール試薬(臭化アルキルマグネシウム/ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン)を加えて、塩化ブチルスズをアルキル化する。アルキル化は通常メチル化、エチル化、プロピル化、ペンチル化、ヘキシル化等である。生成した誘導体をヘキサンで抽出し、必要ならばフロリジルカラムやSep-Pakなどの固相抽出カートリッジでクリーンアップしてGC分析にかける。グリニャール試薬によるアルキル化はGC-FPD、GC-EI/MS、GC-AED用の前処理として有効である。

ここで、環境庁水質保全局水質管理課が作成した外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル7に記載されているグリニャール法に基づく分析法(以下、環境庁推奨法という)を紹介しよう。図1で示すように、試料1Lに同位体標識したTBTおよびTPTまたは塩化トリペンチルスズを添加し、塩酸酸性下でヘキサン抽出して脱水・濃縮後臭化プロピルマグネシウム/テトラヒドロフラン溶液でプロピル化する。次に、プロピル誘導体を溶媒抽出し、フロリジミニカラムでクリーンアップ後、溶出液を濃縮し、テトラブチルスズを内標準物質として添加し、GC-FPDあるいは選択イオンモニタリング(SIM)モードによるGC-MSで分析する。本法はTBTとTPTを対象としたもので、サロゲート物質および内標準物質を加えることによって分析精度を高める工夫をしている。次に、環境庁推奨法における注意事項をいくつか説明しておこう。(\*1)最も基本的な問題として配慮しなければならないのは、有機スズが保存容器に吸着されやすいことである。したがって、試料採取後はできるだけ速やかに前処理操作を行う必要がある。(\*2)TBTとTPTは混合すると再分配反応を起こすので(再分配反応例: $\text{R}_3\text{SnCl} + \text{R}'_3\text{SnCl} \rightarrow \text{R}_2\text{R}'\text{SnCl} + \text{RR}'_2\text{SnCl}$ ; R=ブチル基, R'=フェニル基),

標準原液(100 $\mu\text{g/ml}$ )は別々に調製する。すなわち、トリプチルスズクロリド-d<sub>27</sub> およびトリフェニルスズクロリド-d<sub>15</sub>各 10mg を正確に秤り採り、ヘキサンでそれぞれ正確に 100ml とする。また、添加用サロゲート混合溶液は用事調製する。すなわち、標準原液各 1ml を分取し、ヘキサンで正確に 10ml として標準混合溶液(10 $\mu\text{g/ml}$ )とし、次いで標準混合溶液 1ml をアセトンで 100ml とし、添加用サロゲート混合溶液(0.1 $\mu\text{g/ml}$ )とする。(\*3)フロリジルカラムによるクリーンアップは妨害成分がなければ省略できる。(\*4)本法で目標とする所定の感度が得られない場合は、試験溶液の注入量を増加する。これによって見かけ上の感度増が達成できる場合があるが、抽出量を増やす場合は注意が必要である。例えば、ヘキサン 1 $\mu\text{l}$  が注入口で気化すると 300 $\mu\text{l}$  程度の蒸気雲を生成する。したがって、2 $\mu\text{l}$  注入で生成する蒸気雲は 600 $\mu\text{l}$  程度になる。また、シリンジの 2 $\mu\text{l}$  目盛りに合わせて試料を注入した場合、針先部分の試料までが注入されるので実際には 3 $\mu\text{l}$  近く注入されていることになる。したがって、注入量はインサート容量と針内溶液の気化の両方を考慮して決める必要がある。容量 1ml のインサートを使用する場合でも、通常は 1 $\mu\text{l}$  注入が基本であり、最新の超高速オートサンプラーによる注入は別として、注入量は増やせてもシリンジ目盛り 2 $\mu\text{l}$  までである。(\*5)カラムの昇温条件は、例えば次のように設定する。60 $^{\circ}\text{C}$ で 2分保持後 20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 130 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、次に 10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 210 $^{\circ}\text{C}$ 、5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 260 $^{\circ}\text{C}$ 、10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 300 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、2分間保持する。

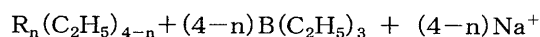
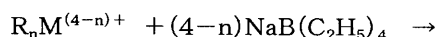
環境庁推奨法ではアルキル化としてプルピル化を採用しているが、それ以外にもヘキシル化、ペンチル化など種々のアルキル化が検討されている。以下に、それらの分析例を示す。(1)ヘキシル化:Greavesら8)は、塩酸酸性とした海水 2L に内標準として塩化トリペンチルスズを添加し、0.2%トロポロン含有ヘキサン各 40ml で3回抽出した。次に、抽出液を減圧下で 10ml に濃縮し、臭化ヘキシルマグネシウムでヘキシル化した。30 分後に過剰のグリニャール試薬を塩酸で分解し、得られた有機相を 1ml に濃縮後フロリジルカラムに負荷し、ヘキサンで溶出した。測定はGC-FPDとGC-MS(SIM)で行った。MSについてはメタンを試薬ガスとする正イオン化学イオン化法を用いた。MBT, DBT, TBTに対するFPD-GCとGC-MSの結果は良好に一致した。MBT, DBT, TBTの検出限界は両法とも 2ng/L程度であった。(2)ペンチル化:Gomez-Arizaら9)は、海水 1L に臭化水素酸 10ml を加え、0.07%トロポロン含有ペンタン 300ml で抽出した。得られた抽出液を濃縮後、グリニャール試薬でペンチル化した(40 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間)。過剰のグリニャール試薬を分解後、抽出液をフロリジルカラムに負荷しペンタンで溶出した。内標準としてジメチルジペンチルスズを添加し、0.5ml まで濃縮してFPD-GCで定量した結果、MBT, DBT, TBTおよびMPT, DPT, TPTについて、検出限界 19~55ng/Lを得た。(3)メチル化:Tolosaら 10)は、海水を塩酸でpH2とした後ミリポアフィルター(0.45 $\mu\text{m}$ マイクロガラス繊維)でろ過した。次に、0.05%トロポロン含有ヘキサン 30ml ずつで2回抽出し、ヘキサン相を合わせて脱水後ロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮液に塩化メチルマグネシウム試薬を加えてメチル化した。過剰のグリニャール試薬を水で分解後、メチル誘導体をヘキサン抽出し、3%含水アルミナカラムでクリーンアップしてFPD-GCおよびGC-MSで定量した。両法による海水中のTBTの検出限界は 0.5ng/Lであった。

ここで、グリニャール法による検出下限および定量下限を考えておこう。環境庁推奨法では目標

検出下限値としてGC-FPDの場合が 10ng/L, GC-MSの場合が 1ng/L に設定されている。定量下限については明確ではないが、通常は検出下限値の 3.3 倍に相当するので、GC-FPDの場合が 33ng/L, GC-MSの場合が 3.3ng/L となる。検出下限および定量下限は試料マトリックス、機器の感度、試薬の純度、算定法などの違いにより大きく異なるので、それぞれの分析例により異なった値となる。

### 3. 2 テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化

テトラエチルホウ酸ナトリウムによる水溶液中のエチル化は有機スズ化合物や有機鉛化合物に対して Ashby ら 11) が応用した方法で、反応は以下のように進行する。



R=メチルまたはブチル基, M=SnまたはPb, n=1~3

この方法はグリニャール試薬による誘導體化が非水溶液中の反応であるのに対し、水溶液中しかも海水中でも進行する。最近では、テトラエチルホウ酸ナトリウムが試薬として入手が比較的容易になったため、グリニャール試薬によるアルキル化に加えてエチル化の手法が普及し始めた。特に、本法は水溶液中での反応であるため誘導體化と抽出の両操作が同時にできるので、操作が非常に簡便である。

ここで、環境庁がまとめている化学物質分析法開発報告書 12) に記載されている方法(以下、環境庁化学物質分析法という)を紹介しよう。図2で示すように、対象物質はDBT, TBT, MPT, DP T, TPTの5種類で、水質試料 1L にサロゲート溶液 100 $\mu$ l, 塩化ナトリウム 30g を添加し、酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液(pH5) 2ml を加えた後、2%テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液 0.5ml を加えて 10 分間振とうし、エチル化する。次にヘキサン 100ml で抽出し、脱水濃縮後 Sep-Pak Florisil でクリーンアップしてGC-MS (SIM) で測定する。ここで、エチル化反応の留意点を取り上げておこう。(\*1) 標準原液は混合すると再分配反応により組成が変化するので、別々に調整する。(再分配反応例:  $RSnCl_3 + R_3SnCl \rightarrow 2R_2SnCl_2$ )。すなわち、ジブチルスズクロリド-d<sub>18</sub>, トリブチルスズクロリド-d<sub>27</sub>, モノブチルスズクロリド-d<sub>5</sub>, ジフェニルスズクロリド-d<sub>10</sub>, トリフェニルスズクロリド-d<sub>15</sub> 各 10mg を正確に秤り採り、ヘキサンでそれぞれ正確に 100ml とする。また、添加用混合標準溶液は用事調製する。すなわち、モノフェニルスズクロリド-d<sub>5</sub> については 5ml, その他については 1ml の標準原液を採取・混合し、ヘキサンで 10ml に調整する。次いで、混合溶液 1ml をアセトンで 100ml として、添加用サロゲート混合溶液とする。(\*2) 海水の場合は添加しない。(\*3) テトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化反応はpHに左右されるので、最適のpH5に調整しておくことが肝心である。(\*4) テトラエチルホウ酸ナトリウムは長時間空気に触れると自然発火するので、使用後は直ちに密閉する。(\*5) 2% テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液は非常に分解しやすいので、用事調製する。(\*6) 最終試験溶液

の濃縮過程でクデルナ・ダニッシュ(KD)濃縮装置を使用する。これは、特にDBT, TBT, MPTのエチル化体が揮散しやすいためであり、KD濃縮器の代わりにロータリーエバポレーターを使用する場合は水浴温度を35℃以下とし、また減圧にし過ぎないように注意する。(\*7)添加用混合標準溶液は用事調製する。以上、基本的留意事項をいくつか挙げたが、それ以外は操作上の問題は少ない。

エチル化法は非常に簡便であることに加え、最近普及し始めたマイクロ固相抽出法(SPME)が適用可能であるため、その点からも興味を持たれる。ここで、SPMEの応用も含めたエチル化法の分析例を二三紹介する。1)海水250mlにヘキサン1ml、テトラエチルホウ酸ナトリウム(20mg/ml)1mlを加えて2,000rpmで1時間攪拌し、エチル化と抽出を行う。分取したヘキサン相をGC-FPDにて分析する。MBT, DBT, TBTの検出限界は、それぞれ12.5, 6.02, 4.19ng/Lである。本法は簡便かつ迅速であり、回収率も91.6~102.6%と良好である(13)。2)水試料をテトラエチルホウ酸ナトリウムでエチル化し、ヘキサン抽出またはSPE(活性炭吸着、酢酸エチル溶出)を行う。抽出液を濃縮し、50 $\mu$ lをGC-EI/MSで分析する。水試料50mlを使用した場合の検出限界は0.3~1.5ng/Lであり、回収率も良好である(14)。3)水試料50mlに酢酸ナトリウム0.5gを添加し、プロピオン酸でpH5に調整後、0.3%テトラエチルホウ酸ナトリウム2mlを加え、5分間攪拌してエチル化する。次いで、ポリジメチルシロキサン膜を用いるSPMEにかけ(25℃, 45分)、終了後注入口(250℃)で熱脱着し、GC-AEDで分離定量する。MBT, DBT, TBTなどの検出下限はpg/mlレベルである。エチル化とSPMEの組み合わせは分析の迅速化に非常に有効である(15)。4)エチル化とSPMEを組み合わせた別の分析例を紹介する。海水5mlに0.2M酢酸ナトリウム/酢酸緩衝液2.5mlを添加してpH5に調整後、テトラエチルホウ酸ナトリウム100 $\mu$ lを加えてエチル化する。次いで、ポリジメチルシロキサン膜を用いて気相中でSPMEを行う。30分後にファイバーを取り出し、GC注入口で熱脱着する(270℃, 3分)。分析にはGC-MS(SIM)を使用する。SPMEで前処理することによって、少量試料による分析が可能になる(16)。5)TBT, TPTなどの有機スズ化合物とイルガロール1051の同時分析法を紹介する(17)。海水750mlにトリプロピルスズ75ngおよびクロルチオン200ngを内標準として添加し、酢酸緩衝液10mlを加えてpH5に調整する。初めに1%テトラエチルホウ酸ナトリウム1mlを加えてジクロロメタン25mlで2回抽出する。抽出液を合わせ、ヘキサン20mlを加えて50~500 $\mu$ lまで濃縮する。GC-EI/MS(SIM)とGC-FPDで有機スズを、GC-NPDでイルガロール1051を含むトリアジン系農薬を定量している。有機スズの検出下限は0.5~1.4ng/L(GC-MS)および0.6~1ng/L(GC-FPD)、トリアジン系農薬の検出下限は2.2ng/L(GC-NPD)である。

次に、環境庁化学物質分析法に基づくエチル化法の検出下限および定量下限を示す。測定はGC-MS(SIM)による。検出下限はDBT, TBT, MPT, DPT, TPTについて、それぞれ0.42, 0.31, 5.5, 0.25, 0.17ng/Lである。定量下限は検出下限の3.3倍に当たる濃度で、それぞれ1.4, 1, 18, 0.83, 0.57ng/Lが算定されている。

### 3.3 水素化ホウ素ナトリウムによる水素化

水素化ホウ素ナトリウムによる水素化はテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化の場合と同様に水溶液中での反応であるので、操作性の点では非常に良好である。しかし、水素化反応はき

よう雑物の影響を大きく受けることと、生成した水素化物が高い揮発性を有することから精製・濃縮過程で損失が多くなる欠点を有する。EU標準測定法計画(SMT)に基づいて行われた環境中のブチルスズ定量に関する共同実験(18)において、ブチルスズは金属イオン、フミン質、EDTAなどの影響を受けやすいと報告されている。水試料についてはこれらの妨害成分が多量に存在するので、これらの問題を解決する種々の工夫が試行されている。例えば、カラムインサートやカラム先端に水素化ホウ素ナトリウムを充填して、インサートやカラム先端での *in situ* 水素化や、試料注入前に適当な濃度の水素化ホウ素ナトリウム溶液を注入し、続いて試験溶液を注入してインサートあるいはカラム先端部で *in situ* 水素化する方法などが試みられている。分析例を次に示す。1) 海水 500ml を C<sub>18</sub> Sep-Pak カートリッジに通し、ジクロロメタン 25~30ml で溶出する。溶出液を 1ml まで濃縮後、その 5 $\mu$ l をGCに注入する。カラムにはワイドポアカラムを使用し、インサートには水素化ホウ素ナトリウム(100mg)を充填しておく。GCに注入された有機スズはインサート内で水素化物に還元される。検出にはAEDを使用する。検出限界は 0.12~80 ng/ml である(19)。2) 試料1Lに 0.6g の水素化ホウ素ナトリウムを加え、70°Cで反応後、生成した水素化物を流量 330ml/分でPorapak-N カートリッジに吸引する。ジクロロメタン 0.5ml で溶出後、窒素気流で 0.1ml まで濃縮し、その 4 $\mu$ l を DB-608(0.83 $\mu$ m)カラムを装着したGC-FPDで分析する。検出限界はMBT, DBT, TBTに対して 1.28, 0.39, 0.24ng/L である(20)。3) 海水に内標準として塩化トリプロピルスズを添加後、目的とするブチルスズ化合物を塩化物としてジクロロメタンで抽出する。抽出液を濃縮後、カラム先端を水素化ホウ素ナトリウムで処理したカラムで分析する。検出はオンライン結合AASで行う(21)。4) 先端部分を 4%水素化ホウ素ナトリウム溶液 10 $\mu$ l で処理したカラムを使用し、カラム先端で水素化物に還元する方法も検討されている(22)。5) pH2 に調整した海水試料 90ml に 3%水素化ホウ素ナトリウム溶液を添加し、生成した揮発性の水素化物を He で液体窒素冷却トラップ(3% SP-2100/Chromosorb GAWDMCS を充填したU字トラップ)に送り込む。次いで、トラップを加熱し、揮発性物質を PTFE 管(30cmx5mm)を経由してネブライザーに追い出し、ICP-MSで分析する。MBT, MPT, DBT, DPT, TBT, TPTの検出限界は 0.02, 0.03, 0.04, 0.3, 0.9, 1.3, 11ng/L である(23)。

### 3.4 非誘導体化法—ハロゲン化アルキルスズとしての直接分析

以上、3種類の誘導体化法について述べた。誘導体化法は有機スズ化合物を無極性化合物に変換してからGC分析する方法であり、現状におけるGC分析の適用範囲から考えれば極めて妥当である。しかし、誘導体化法は環境汚染調査への適応性を考えると必ずしも十分とはいえない。海水中の有機スズの調査には、比較的高濃度で推移する海域や港湾の有機スズ汚染調査と巻貝のインポセックスの例でも明らかなように非常に低濃度が問題となる生態系影響調査の2通りがある。誘導体化法は比較的高濃度の前者に対しては有効であるが、ng/L 以下のレベルを確実に把握する必要のある後者に対しては問題がある。すなわち、誘導体化法は定量下限が 1ng/L であり、それより低いレベルの調査には若干無理がある。誘導体化法の感度不足は大量試料の使用と最終試験溶液の 100 $\mu$ l 程度までの濃縮が不可欠であることから明らかである。誘導体化法は有機スズの塩化物が有する強極性を無極性化しGC分析を可能にしたといえるが、塩化物の持つ電子捕獲型検出器に対する高感度性を無効にしてしまっているともいえる。有機スズ塩化物はGC分析の限界

領域の化合物であり、工夫次第ではGC分析が可能である。

ここでは米国EPAが公定法として採用している海水中のTBT分析法(メソッド282.3)を紹介する。海水 100ml にメタノール 2ml を加え pH を 4.5 に調整した後、C<sub>18</sub> シリカカートリッジ(100mg)または 25mm オクタデシル PTFE ディスクでろ過し、酢酸エチル-塩酸溶液で溶出してGC-ECDで測定する(24,25)。図3に分析のフローチャートを示す。EPAメソッド 282.3 のマニュアルの中に検出下限および定量下限についての記載は無いが、本法は米国の有機スズ環境水質クライテリア(表1)に迅速に対応するための分析法として公定化されたので、以下に示す基準値の定量は確実にできると考えてよい。したがって、本法は塩化物に対するECDの感度を有効に利用するとともに、非誘導体化学法の簡便性を十分に活かした方法といえる。

一方、著者ら(26,27,28)は、ECD-GC以上に感度の高いGC-NICI/MSを検討し、TBTおよびTPTが迅速かつ高感度で分析できることを見出した。海水 200ml に塩酸 2ml およびメタノール-酢酸エチル(1:1)5mlを添加後、ヘキサン-ジエチルエーテル(3:1)各 30ml で3回抽出する。抽出液をフロリジルカラムに負荷し、1%酢酸含有ヘキサン-ジエチルエーテル(3:1)で溶出後、1ml まで濃縮する。定量はGC-NICI/MS(SIM)で行う。GCカラムはDB-1(15m x 0.25mm, 0.1~0.25 $\mu$ m,)を使用する。カラムは40°Cにおいて0.5mM HBr/メタノール 1 $\mu$ lを前注入する。海水中TBTおよびTPTの検出下限は0.1ng/L, 0.13ng/Lである。この方法は試料 200mlを使用し、最終的に 1ml まで濃縮する。したがって、操作は極めて簡便であり、問題は全くない。ただし、塩化物としてGCにそのまま注入した場合、カラム内吸着のためピークは出現しないか、テーリングする。そこで、あらかじめ 1mMのHBr/メタノールを 1 $\mu$ l ずつ5~6回でカラムに注入して前処理する。また、試料注入する前に1 $\mu$ lを前注入し、40°Cで約1分経過後試料を吸入する。この操作でTBTとTPTは吸着することなくカラムから出現する。ただし、カラム内で、ハロゲン交換がおり、TBT, TPTとも臭化物として検出される。

本法を用いて行った東京湾の海水の調査結果を示す。図5に示すように東京湾に4定点(①金沢八景, ②多摩川河口, ③荒川河口, ④江戸川河口)を設定し、毎年5月, 7月, 9月に各1回ずつ合計年3回サンプリングした。図6にTBTおよびTPTの経年変化を示す。経年変化を平均値で追跡すると、TBTは調査を開始した 1984 年から 1987 年まで増加傾向を示し一時は 30ng/L 近い濃度に達しているのがわかる。その後 1988 年および 1989 に著しく減少し、その後は増減を繰り返しながら、全体的には減少傾向を示している。ここ数年の平均値は 10ng/L 程度まで減少しているのがわかる。一方、TPTは 1987 年が 5ng/L, 1988 年が 7ng/L であったのが、1989 年に 18ng/L まで急上昇した。しかし、その後は急激に減少し、最近ではTPTは全く検出されなくなっている。

これらの汚染動向は化審法による有機スズ化合物に対する段階的規制を明確に反映している。すなわち、有機スズの規制はTBT化合物が 1988 年4月に8物質, 1989 年3月に5物質が指定化学物質の取り扱いを受け、1990 年1月にTBTOが第1種特定化学物質に指定された。TPT化合物については 1990 年1月に7物質が第2種特定化学物質に指定された。また、指定化学物質となっていたTBT化合物 13 種が 1990 年9月に第2種特定化学物質に格上げされ、規制が強化された。

#### 4 試料保存(安定性)

有機スズ化合物は保存容器に吸着されやすいので、試料採取後はできるだけ速やかに、通常は24時間以内に前処理することが原則である。しかし、やむをえず保存する場合には、分解、吸着、揮散などについて考慮しなければならない。また、通常の海水中で有機スズは約60%が塩化物として存在し、 $R_3Sn^+$ 、 $R_3SnOH_2^+$ 、 $R_3SnCO_3^-$ などのイオンとしても存在している6)。これらは保存中に容器壁に吸着されやすく、特にガラスやテフロンには低濃度でも $R_3Sn^+$ が吸着する。200 $\mu$ /ml、2,000 $\mu$ g/mlレベルでの保存を調べたところ、前者については47%、後者については20%吸着された37)。低濃度では更に吸着されるので、注意が必要である。例えば、TBT1 $\mu$ /mlをpH2でを保存した場合、暗所では10日間、自然光下では9日間、紫外線照射下では3日間でゼロになったという31)。また、保存瓶の材質について検討した結果によれば、ポリカーボネート製が吸着が最も少なかったという報告がある32)。したがって、試料採取、保存に際しては十分の注意が必要である。環境庁がまとめている化学物質分析法開発報告書12)においても、保存する場合はサロゲートを添加して冷暗所において4 $^{\circ}$ C以下で保存するとの注意事項が記載されている。

#### 参考文献

- 1) S. J. M. Blaber: *Proc. Malac. Soc. Lond.*, 39, pp231-233 (1970).
- 2) B. S. Smith: *Proc. Malac. Soc. Lond.*, 39, pp377-378 (1971).
- 3) G. W. Bryan, P. E. Gibbs, L. G. Hummerstone, G. E. Burt: *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 66, pp611-640 (1986).
- 4) G. W. Bryan, P. E. Gibbs, G. E. Burt, L. G. Hummerstone: *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 67, pp525-544 (1987).
- 5) P. E. Gibbs, G. W. Bryan, P. L. Pascoe, G. E. Burt: *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 68, pp715-731 (1988).
- 6) R. B. Laugli, H. E. Guard, W. M. Coleman: *Environ. Sci. Technol.*, 20, pp201-204 (1986).
- 7) 環境庁水質保全局水質管理課: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (1999)
- 8) J. Greaves, M. A. Unger: *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, 15, pp565-569 (1988).
- 9) J. L. Gomez-Ariza, E. Morales, M. Ruiz-Benitez: *Analyst*, 117, pp641-644 (1992).
- 10) I. Tolosa, J. Dachs, J. M. Bayona: *Mikrochim. Acta.*, 109, pp87-91 (1992).
- 11) J. Ashby, S. Clark, P. J. Craig: *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, pp735-736 (1988).
- 12) 環境庁環境保健部環境安全課: 平成9年度化学物質分析法開発調査報告書 (1998).
- 13) H. S. Choi, E. Y. Kwon, D. S. Lee: *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 14, pp234-238 (1993).
- 14) C. G. Arnold, M. Berg, S. R. Muller, U. Dommann, R. P. Schwarzenbach: *Anal. Chem.*, 70, pp3094-3101 (1998).
- 15) S. Tutschku, S. Mothes, R. Wennrich: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 354, pp587-591 (1996).
- 16) M. Guidotti, M. Vitali: *Ann. Chim. (Rome)*, 87, pp497-504 (1987).
- 17) I. Tolosa, J. W. Readman: *Anal. Chim. Acta.*, 335, pp267-274 (1996).

- 18) P. Quevauviller, M. Astruc, L. Ebdon, H. Muntau, W. Cofino, R. Morabito, B. Griepink: *Mikrochim.*, 123, pp163-173 (1996).
- 19) T. M. Dowling, P. C. Uden: *J. Chromatogr.* 644, pp153-160 (1993).
- 20) D. Sharron, K. Swami, R. L. Jansing: *J. A. O. A. C. Int.*, 78, pp1317-1321 (1995).
- 21) S. Clark, P. J. Craig: *Appl. Organometall. Chem.*, 1998, pp33-46 (1998).
- 22) S. Clark, J. Ashby, P. J. Craig: *Analyst*, 112, pp1781-1782 (1987).
- 23) 佐藤幸一, 郡 宗幸, 大河内春乃: 分析化学, pp575-582 (1996).
- 24) O. Evans, B. J. Jacobs, A. L. Cohen: *Analyst*, 116, pp15-19 (1991).
- 25) U. S. Environmental Protection Agency: Method 282.3; The Determination of Tributyltin Chloride in Marine and Fresh Waters by Liquid-Solid Extraction and Gas Chromatography (1989).
- 26) 竹内正博, 水石和子, 保母敏行: Separation Science '94 講演要旨集, pp93-94 (1994).
- 27) K. Mizuishi, M. Takeuchi, T. Hobo: *J. Chromatogr. A*, 800, pp267-273 (1998).
- 28) K. Mizuishi, M. Takeuchi, T. Hobo: *Analyst*, 123, pp329-335 (1998).
- 29) P. Bermejo-Barrera, R. M. Soto-Ferreiro, R. Dominguez-Gonzalez, M. Aboal-Somoza, A. Bermejo-Barrera, *Analisis*, 24, pp79-83 (1996).
- 30) R. J. Maguire, R. J. Tkacz: *J. Agric. Food Chem.*, 33, pp947-953 (1985).
- 31) D. T. Burns, M. Harriott, F. Glockling: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 327, pp701-703 (1987).
- 32) R. J. Carter: *Environ. Sci. Tech.*, 23, pp615-617 (1989).



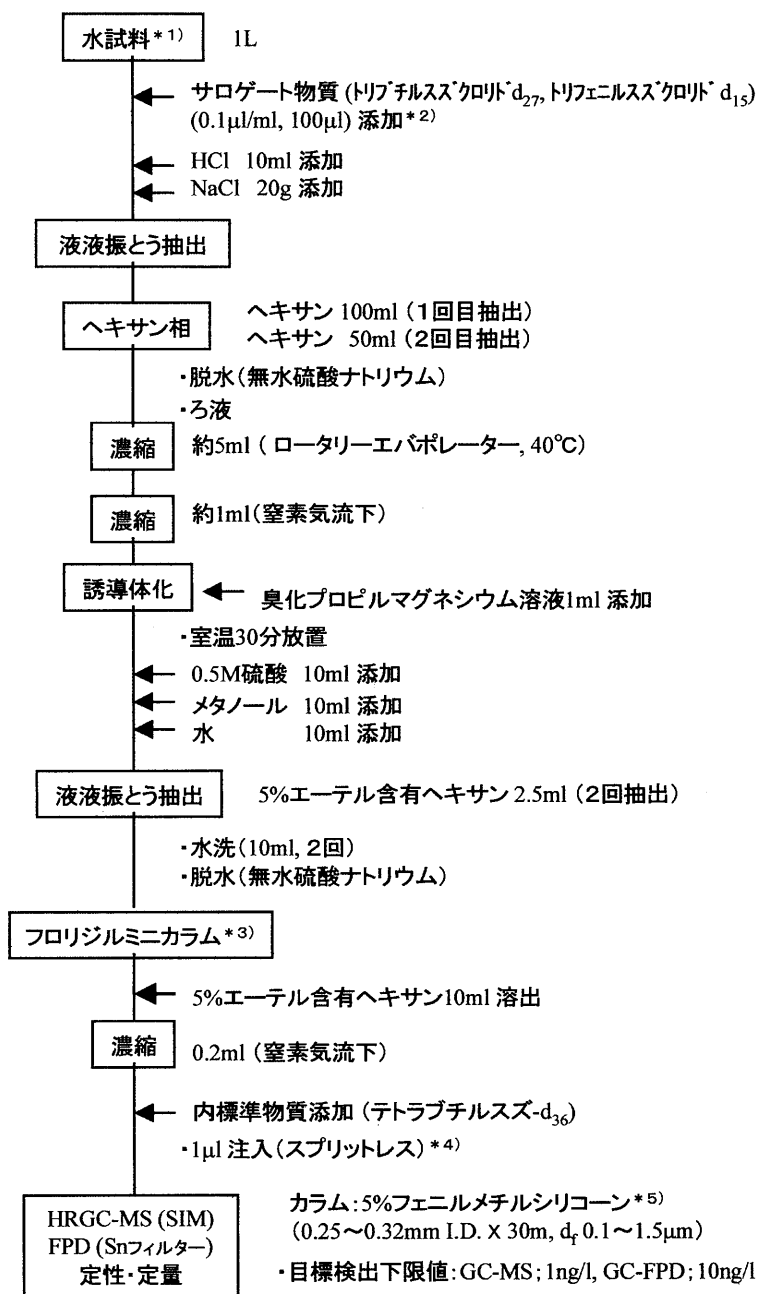


図1 グリニャール法による水質中有機スズの分析<sup>7)</sup>

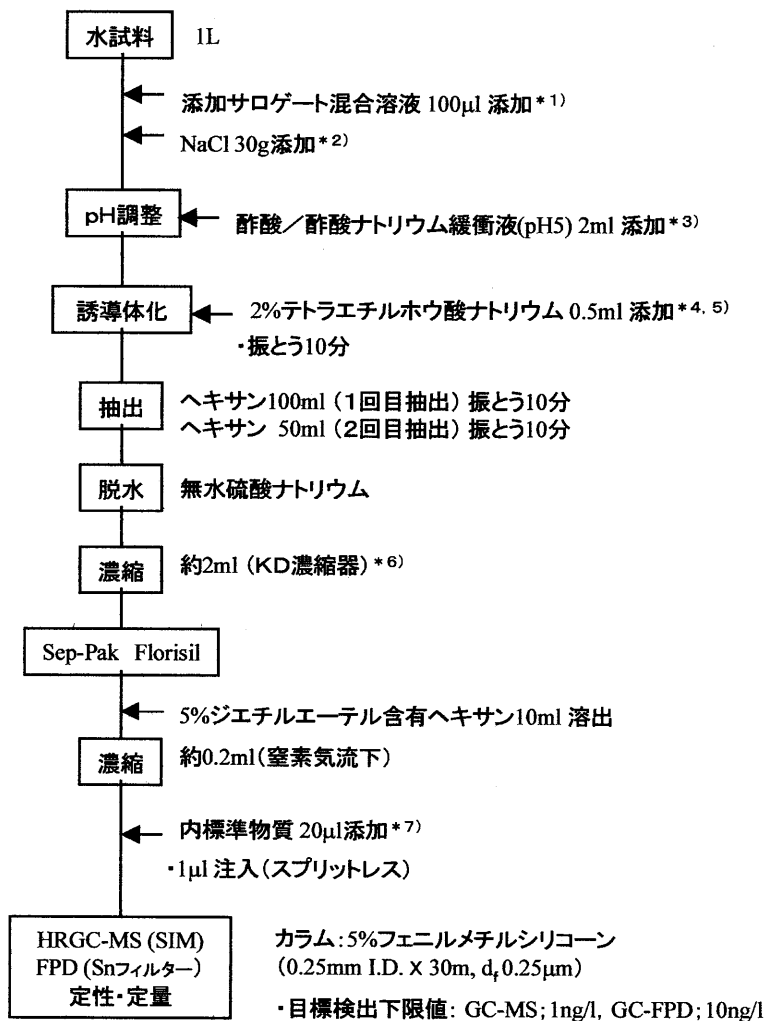


図2 エチル化法による水中有機スズの分析<sup>12)</sup>

表1 米国の有機スズ環境水質クライテリア

淡水の場合:	3年間に1度以上、4日間平均濃度が $0.0264\mu\text{g/L}$ を超えず、かつ1時間平均濃度が $0.149\mu\text{g/L}$ を超えない。
海水の場合:	3年間に1度以上、4日間平均濃度が $0.01\mu\text{g/L}$ を超えず、かつ1時間平均濃度が $0.266\mu\text{g/L}$ を超えない。

ただし、地域的に重要な生物種が非常に感受性が高い場合を除く。

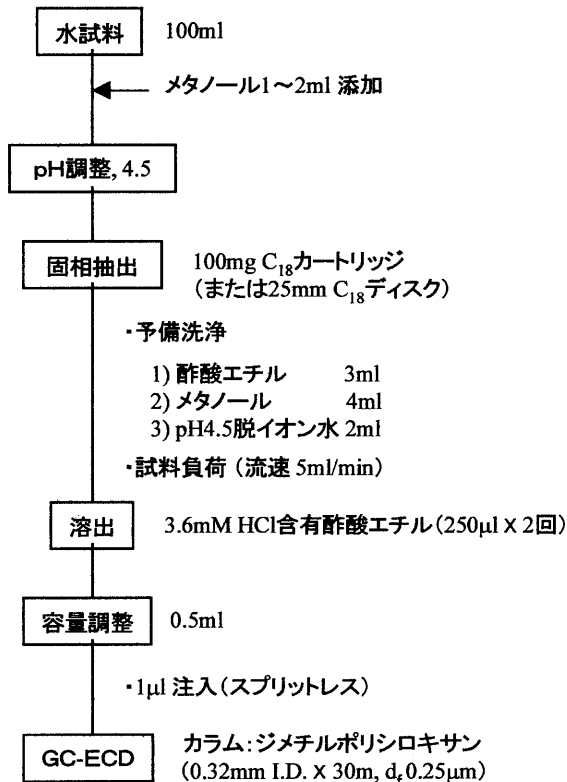


図3 非誘導体化法による海水中有機スズの分析<sup>24, 25)</sup>  
(EPAメソッド282.3: GC-ECDによる分析)

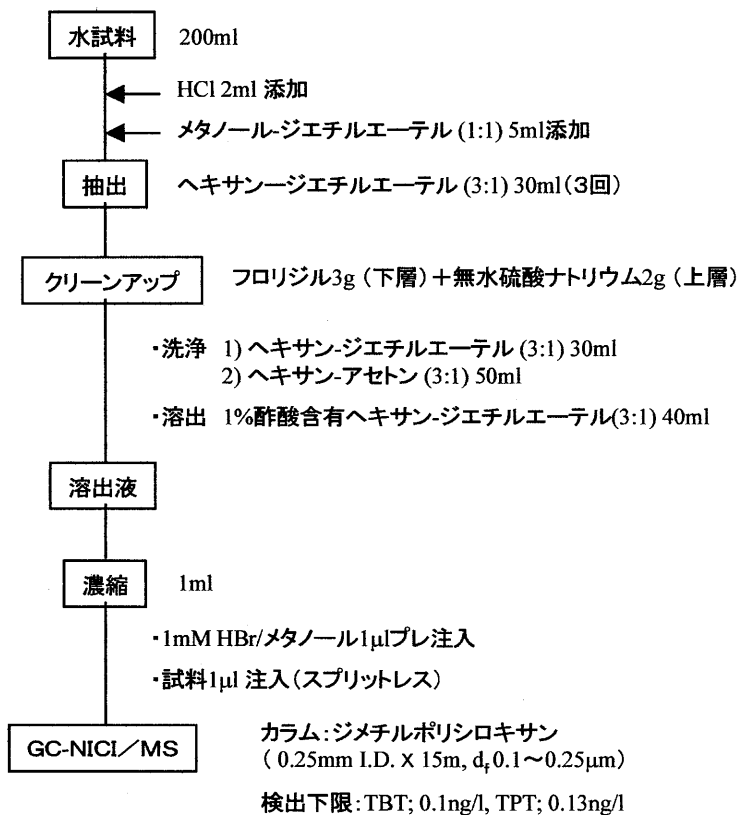


図4 非誘導体化法による水中有機スズの分析<sup>27)</sup>  
(GC-NICI/MSによる分析)

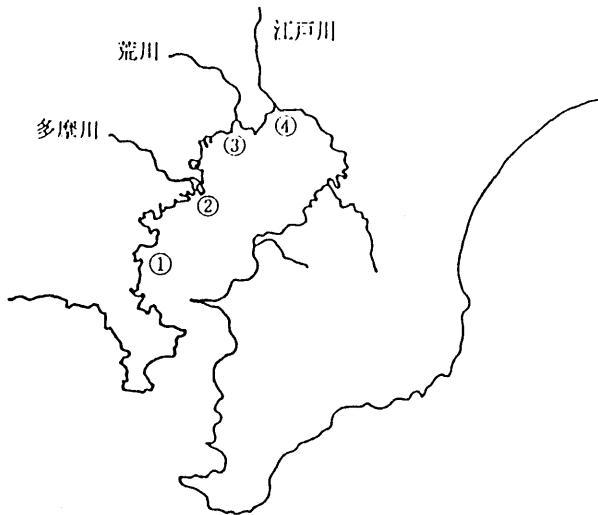


図5 東京湾観測地点  
 ①金沢八景, ②多摩川河口,  
 ③荒川河口, ④江戸川河口

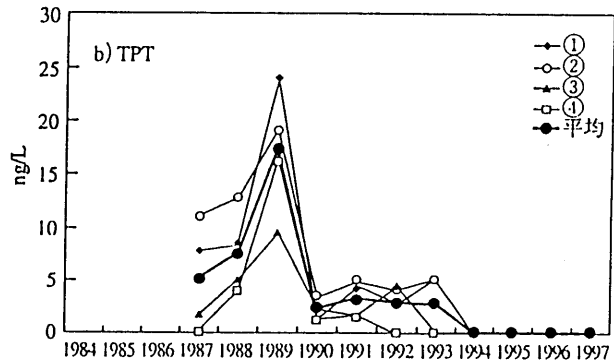
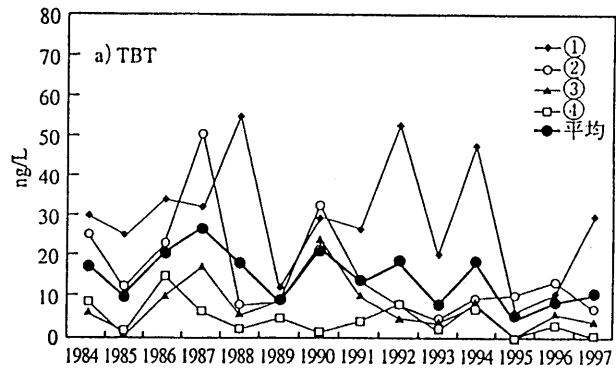


図6 東京湾海水中のTBTおよびTPTの経年変化



Ⅲ 広告 (ア行順)

株式会社イーエスチデーラボラトリ  
財団法人化学物質評価研究機構  
関東化学株式会社  
株式会社クロマトテック  
サーモクエスト株式会社  
ジーエルサイエンス株式会社  
シグマ・アルドリッチ・ジャパン株式会社  
株式会社島津製作所  
ジヤスコインターナショナル株式会社  
電気化学計器株式会社  
東京化成工業株式会社  
日本サーモエレクトロン株式会社  
日本電子株式会社  
日本分析工業株式会社  
株式会社パーキンエルマー・ジャパン  
株式会社日立サイエンスシステムズ  
フロンティア・ラボ株式会社  
株式会社ユニフレックス  
横河アナリティカルシステムズ株式会社  
ヤナコ分析工業株式会社



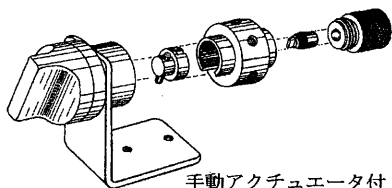


# VALCO と ESD は 25 年

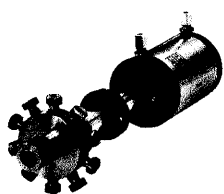
LC/GC用バルブ、継手、関連部品から検出器まで

## コニカルバルブ 究極の構造

温度=～350℃、 リーク=10<sup>-6</sup>～10<sup>-10</sup>cc-atm/sec  
耐圧=～68MPa



手動アクチュエータ付

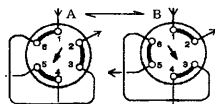


エアアクチュエータ付



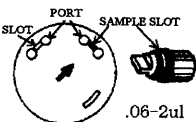
電動アクチュエータ付

## 2ポジション (3-14ポート)

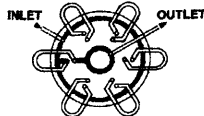


6port Sampling

内部容量型 (0.06-2ul)  
外部ループ不要



マルチポジション  
各種流路、4-16ポジション

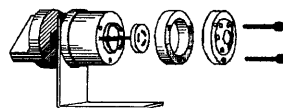
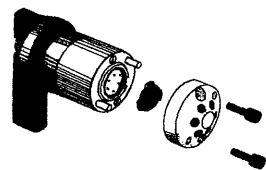


ST型6ポジション

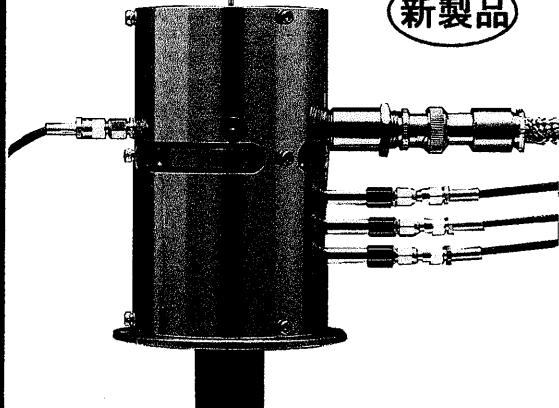
## ケミナートバルブ

Chemically Inert  
不活性材質の接液部

温度=～75℃  
耐圧=～35MPa



新製品



## パルス放電イオン化検出器

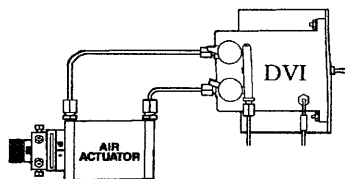
放射線源を用いないイオン化検出器  
ECD、HID、PIDとして使用可能

コントローラ、放電電源、He純化装置、接続部品など  
必要な機材が付属、GCに取付けるのみで使用可能。

## ラボオートメーションも パソコンやシーケンサでOK!

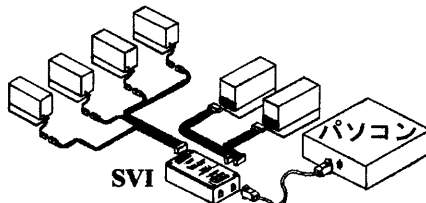
### Digital Valve Interface

エアアクチュエータ制御



### Serial Valve Interface

6台までの電動アクチュエータ制御



カタログ等はお近くの販売店または直接弊社へお申し付け下さい

輸入・発売元

イーエスディ ラボラトリ

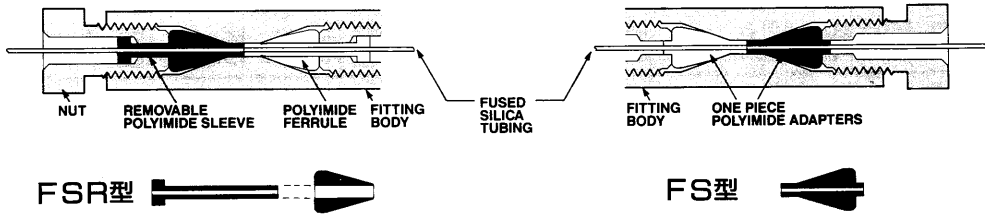
113 東京都文京区本郷 3-35-3

UCビル 8F

電話：03-3816-3911 FAX：03-3816-3080

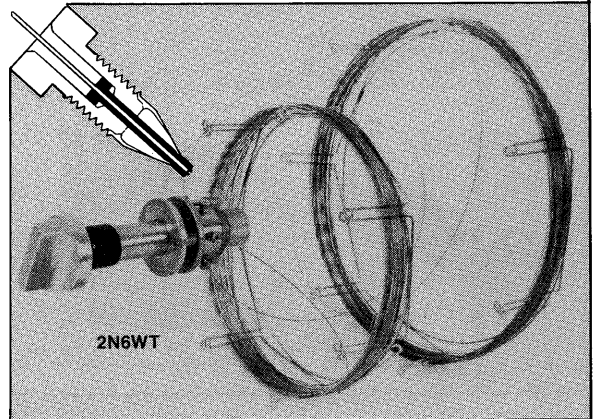
# Fused Silica Adapters

ガラスカラム、注目のマイクロカラム、  
細いチューブ等の接続用部品



材質はPolyimide/Graphite  
またはPAEK/PTFE

配管接続	シリカチューブ外径
1/32インチ	0.1 ~ 0.25mm
	0.25 ~ 0.4mm
	0.32 ~ 0.5mm
1/16インチ	0.1 ~ 0.2mm
	0.25 ~ 0.4mm
	0.32 ~ 0.5mm
	0.53 ~ 0.8mm
	≤ 1/32"
	≤ 1mm



## ケミナートバルブ (非金属)

4~6方 2ポジション、内部ボリューム、1/16"接続  
ステータ: PEAK      ロータ: PTFE/グラファイト  
流 路 径: 0.25 or 0.5mm

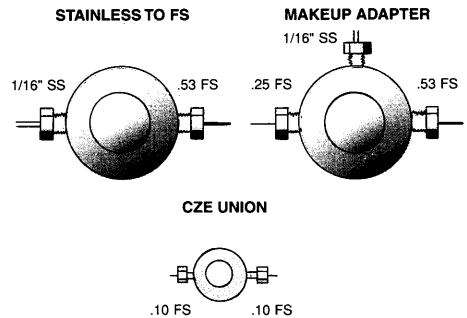
4~6方 2ポジション、マルチポジション、1/8 or 1/16"接続  
ステータ: CTFE、ロータ: PTFE/グラファイト  
流 路 径: 1.5 or 0.76mm

## フィッティング類

ナット、フェラル、ユニオン、ティー、クロス、  
プラグ、フィルタ、カラムエンドなど  
材質: PEAK, PTFE, CTFE, 金属  
接続: 1/32", 1/16", 1/8", 1/4", SWL型  
内径: 0.12, 0.25, 0.5, 0.76, 1, 1.5, 3mm

## マイクロボリュウコネクタ

用途: キャピラリGC, HPLC, CZE  
材質: PEAK/CTFE, 金属  
接続: 1/32", 1/16"  
内径: 0.12, 0.25mm

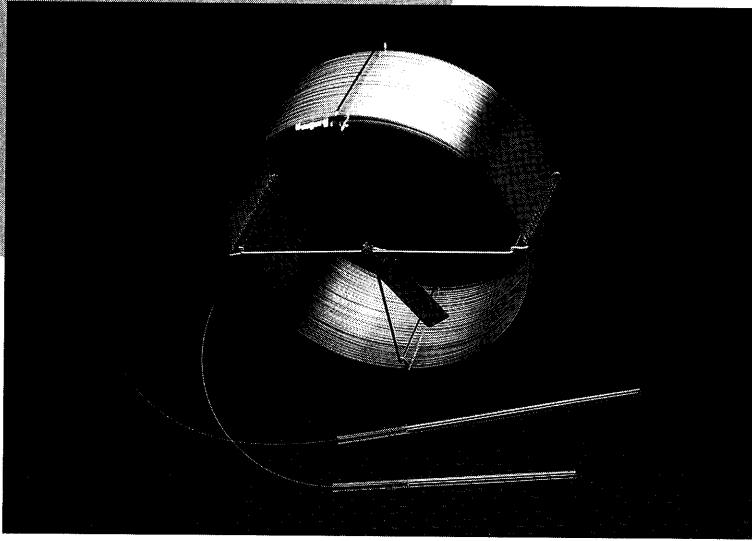


接液部はすべて樹脂

GLS

# G-column<sup>TM</sup>

## 大口径オープンチューブラーカラム



### ■特 徴

1. どんなGCにも装着できます
2. パックドカラムの手軽さでしかも高分離が可能です
3. 大口径なのでスプリットなしで5 $\mu$ l注入できます  
(ガスは1~2ml)

カラム名	固定相 (類似品)	組 織	MAX. Temp. (prog.)	極性	分析の対象
G-100	SE-30 OV-101 OV-1 SP-2100	Methyl Silicone	280 (320)	無	一般分析
G-205	SE-52 SE-54	5% Phenyl Methyl Silicone	310 (340)	微	一般分析
G-230	OV-61 DC-550	30% Phenyl Methyl Silicone	300 (330)	低	薬品、農薬等の微極性化合物
G-250	OV-17	50% Phenyl Methyl Silicone	300 (330)	中	ステロイド、薬剤、農薬、PCB等
G-300	PEG-20M	Polyethylene Glycol	220	強	極性化合物
G-450	DC-QF1	50% Trifluoropropyl Methyl Silicone	230 (250)	中	シートランス異性体分析
G-800		<i>l</i> -Valine-tert-butylamide modified Methyl Silicone	180 (190)		アミノ酸、医薬品の光学異性体の分離
G-950	ポラバックQ	ポリスチレン系ポラスポリマー	200 (230)		低沸点化合物

# CERI

財団法人 化学物質評価研究機構 東京事業所 クロマト技術課

(旧財団法人 化学品検査協会)

〒131-0032 東京都墨田区東向島4-1-1 TEL.03-3614-1101 FAX.03-3614-1109



WELLINGTON  
LABORATORIES

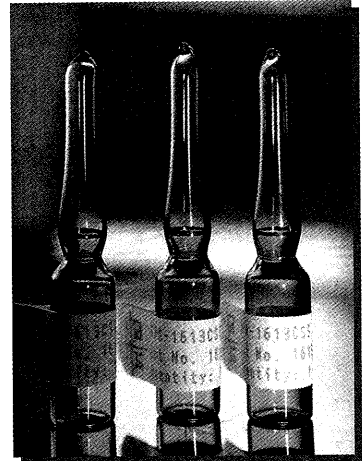
# ダイオキシン類・PCB 標準品

ダイオキシン類はゴミ焼却場で否意図的に生産され、大気を汚染しつつあります。

ダイオキシン類には発がん性、奇形等を発生させる強い毒性があり、国内では1日の最大許容摂取量が5pg/kgに設定されております。

またPCB(ポリ塩素化ビフェニル)は、第一種特定化学物質として使用・廃棄が厳しく制限されておりますが、現在でも環境中での残留汚染が問題となっております。

弊社では、ダイオキシン類、PCB等の他、多様な環境汚染物質標準品を取揃えております。



WELLINGTON LABORATORIES 社製

## Environmental Contaminant Standards

### EPA Method対応 PCDD&PCDF 混合標準液

EPA Method 1613, 8280, 8290, 23, 513  
Standard Solutions  
Mass Labeled Surrogates

### PCDD&PCDF 溶液

Native PCDD  
Native PCDF  
Radiolabeled & Mass Labeled  
PCDDs & PCDFs

### PCB 標準液

Mass Labeled PCB Standards  
Solution/Mixtures of Mass Labeled  
PCB Standards  
Native PCB Standard Solutions

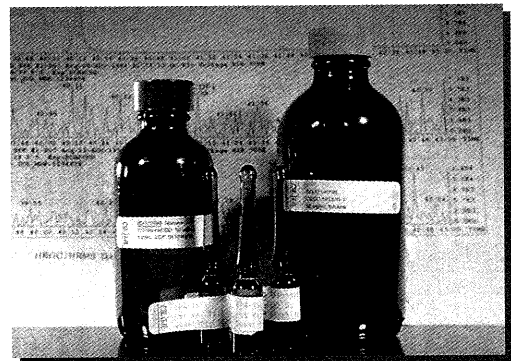
### 純度保証 リファレンスマテリアル

Reference Sediments DX-1 & DX-2  
Reference Fish Tissue CARP-1

WELLINGTON LABORATORIES 社製

## Specialty Chemicals

Cancer Research Products  
Alkylated DNA Standards



※上記以外のPCDDs, PCDFs, PCBs標準液も承ります。詳しくは、下記まで資料をご請求願います。



関東化学株式会社 試薬事業本部

〒103 東京都中央区日本橋本町3-11-5 03(3663)7631  
〒541 大阪市中央区瓦町2-5-1 06(222)2796  
〒812 福岡市博多区山王1-1-32 博多堀池ビル 092(414)9361

# 室内環境測定用 VOCs ; 45種混合標準液

建築施工法の発展や、空調設備の普及、省エネルギーの観点などから、近年気密性の高い住宅やオフィスビルが増加しています。室内空気中には様々な化学物質が存在し、これらの影響による化学物質過敏症(シックハウス、シックビル)が懸念されております。

このたび、室内空気からの暴露が懸念される**揮発性有機化学物質(45種)**を混合し、標準溶液を発売させて頂くこととなりました。室内環境の測定に是非ご活用頂けます様よろしくお願ひ申し上げます。

## 製品レンジ

製品番号	製品名	濃度	包装
44091-93	VOCs混合標準液(45種混合)	各1mg/ml <small>注)</small> 二硫化炭素溶液	10ml

### <混合組成>

- 脂肪族炭化水素類 : 13種 … n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、n-トリデカン、n-ヘキサデカン、n-ペンタデカン、2,4-ジメチルペンタン、n-テトラデカン
- 芳香族炭化水素類 : 11種 … ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、m-キシレン<sup>注)</sup>、p-キシレン<sup>注)</sup>、o-キシレン、スチレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン
- テルペン類 : 2種 … 2-ピネン、(R)-(+)-リモネン
- ハロゲン類 : 10種 … ジクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、p-ジクロロベンゼン、四塩化炭素、クロロジプロモメタン
- エステル類 : 2種 … 酢酸エチル、酢酸ブチル
- ケトン類 : 3種 … アセトン、2-ブタノン(メチルエチルケトン)
- アルコール類 : 2種 … エタノール、1-ブタノール
- アルデヒド類 : 2種 … 1-デカナール(カプリンアルデヒド)、1-ノナール(N-ノニルアルデヒド)

冷凍保存

注)m/p-キシレンは各0.5mg/ml、合計で1mg/mlになります。

## 包装・仕様…“高気密保存びん”を使用しています

溶媒や各種成分の揮発を抑えるため、発売以来皆様にご好評を頂いております「高気密保存びん(褐色:10ml)」を使用致しました。独自のネジ形状を有するガラスボトルとテフロン製二重キャップを採用。開封時の揮発を最低限にし、かつ長期の保存が可能です。ご使用後は、標準溶液等の保存容器として是非ご活用下さい。



関東化学株式会社 試薬事業本部

〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3-11-5 03(3663)7631  
 〒541-0048 大阪府中央区瓦町2-5-1 06(6222)2796  
 〒812-0015 福岡市博多区山王1-1-32 博多堀池ビル 092(414)9361

<< 関東化学インターネットホームページ <http://www.kanto.co.jp> >>

新世代のクロマトデータ処理装置

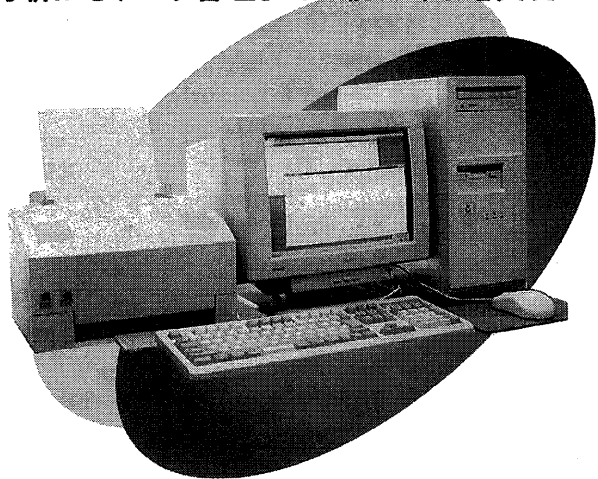
IASoft

Chromato Data System

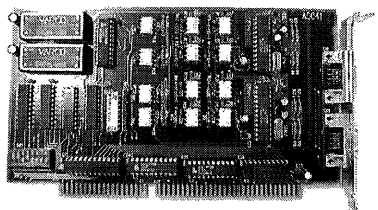
# CDS plus ver 4.3

Windows 版  
95/98/NT  
対応

**4チャンネル並行処理  
分析からデータ管理までの統合環境を実現！**



## 高い信頼性を誇るクロマトインターフェイス



CDSインターフェイス (ISAバス用)

弊社開発のクロマトインターフェイスは2チャンネルのADコンバーターとスタートスイッチ、LEDのインターフェイスを併えたパソコン本体に内蔵されるタイプの大変コンパクトな基板です。またノイズに強く、高い精度を誇ります。スキャナーやキャピラリーから液クロ、GPCにまで広い応用分野で使用できます。

- ※ DOS/V版、PC98版共にデスクトップおよびノートパソコンに接続可能です。
- ※ 4CHでご利用の場合は、クロマトインターフェイス 3-4CHが別途必要となります。
- ※ オプションとして、外部制御プログラムタイマー (PAL-1G互換コントローラー) と I/Oボードがございます。
- ※ PCIバス用インターフェイスにつきましては現在開発中でございます。
- ※ MS- Windows 95/98/NT、EXCELは米国マイクロソフト社の商標です。

●当製品へご質問は下記製造元または代理店へお気軽にお問い合わせください。

製造発売元 **有限会社 エル・エイソフト**

〒270-0157 千葉県流山市平和台4-36-24 中島ビル TEL 0471(59)2949 FAX 0471(58)8122

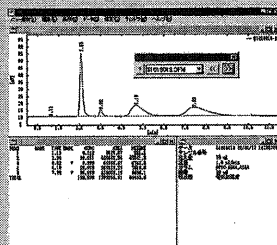
総代理店 **株式会社 クロマトテック**

〒114-0032 東京都北区中十条1-4-7 TEL 03(5993)9701(代) FAX 03(5993)9702

## 主な特徴と機能

### ◆視覚的で親しみやすい操作

操作は視覚的で親しみやすく覚えやすい設計です。数値入力部分はワードプロセッサ感覚で入力でき、メニューはマウスでもキーボードでも選択することができます。波形処理においてベースラインの変更がマウスで簡単に指定できます。



### ◆強力なレポート機能

マウス操作で用紙の上に切り貼りするようにデータをレイアウトできます。いくつもの波形を重ね合わせたり、別々に配置したり、計算値の表示方法、メモ、用紙サイズの指定などを自由に決定できます。

### ◆DDEアプリケーション間通信

DDE (Dynamic Data Exchange 動的データ交換) 機能をサポート。OSVデータ交換フォーマットにより、EXCELなどの表計算プログラムとデータ交換が可能です。日報の作成やグラフ作成処理が簡単にできます。

### ◆オンラインヘルプ機能

Windows 98から標準となったHTMLヘルプ形式を採用。検索機能により印刷されたマニュアルに比べ、説明の場所がすぐ見つかります。

### ◆重み付き検量線作成機能

直線検量線で、原点を使用しない検量線を作る場合、重み付き検量線を作成できます。

### ◆LANに対応

LANに接続することによりデータの集中管理を実現できます。



Finnigan LCQ<sup>®</sup> micro LC/MS<sup>®</sup>

Finnigan DELTA

Finnigan LCQ<sup>®</sup> micro LC/MS/MS

 **ThermoQuest**

IN THE COMPANY OF SCIENTISTS™

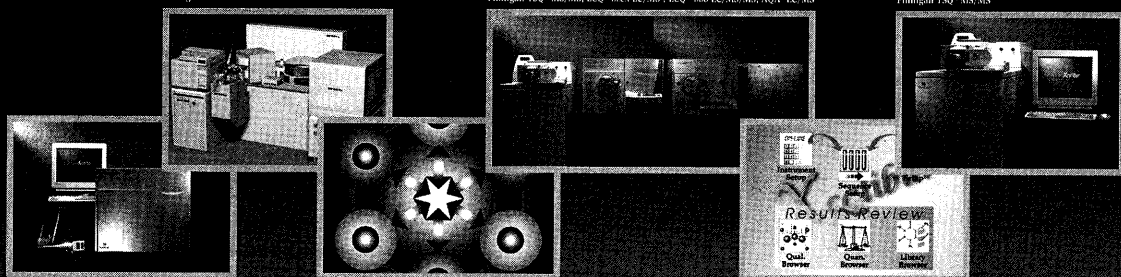
サーモクエスト株式会社は、  
高水準の技術力と経験豊富なサポートを提供します。

GC/MS LC/MS ICP-MS ISOTOPE-MS

Finnigan MAT 95

Finnigan TSQ MS/MS, LCQ<sup>®</sup> micro LC/MS, LCQ<sup>®</sup> micro LC/MS/MS, AQA LC/MS

Finnigan TSQ MS/MS



 **ThermoQuest**  
サーモクエスト株式会社

■東京本社 〒151-0061 東京都渋谷区初台2-5-8 西新宿豊国ビル TEL:03-3372-3001 FAX:03-3372-7051  
■大阪営業所 〒564-0063 大阪府吹田市江坂町2-3-1 江坂グランドビル4F TEL:06-6387-6681 FAX:06-6387-6641

ホームページアドレス : <http://www.thermoquest.com>

お手持ちのGC,GC/MSに満足していますか？

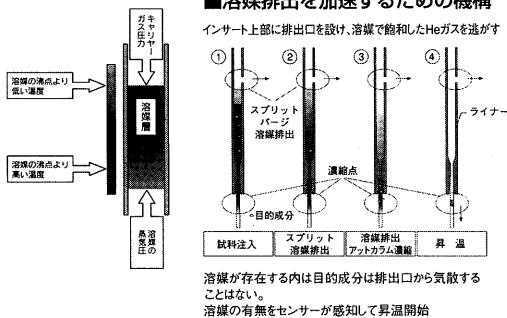
# 大量注入 **OPTIC** と 分析支援ロボット **FOCUS** が 未知なる潜在能力を引き出します！

## 画期的な大量注入法を実現した **OPTIC**

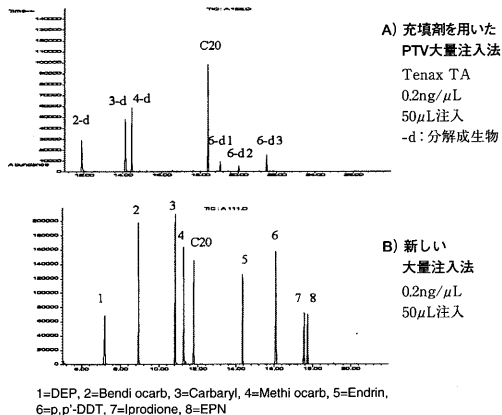
PTV注入口装置OPTICの温度・圧力精密制御能力を利用することにより、従来の充填剤法に代わる大量注入・GC/MS分析が可能となりました。内分泌攪乱物質の高感度分析に最適です！

### 新しい大量注入法のシステム

溶媒の蒸気圧を利用した充填剤を用いない新しい溶媒排出PTV大量注入法です。



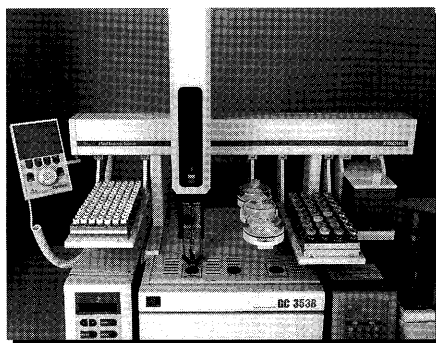
### 熱分解しやすい物質での充填法との比較



## オートサンプラーの枠を超えた 分析支援ロボット **FOCUS**

ヘッドスペース、SPME、パイアル内液一液抽出、etc の多種多様な前処理操作&GC導入ができます。

FOCUS を利用することで、大量注入の自動化が行えます。



## ジーエルサイエンス株式会社

本社 〒163-1130 東京都新宿区西新宿6丁目22番1号 新宿スクエアタワー30F  
(営業部代表) 電話 03(5323)6611 FAX 03(5323)6622  
ホームページ: <http://www.gls.co.jp/>

大阪支店 TEL06(6357)5060  
東北営業所 TEL024(533)2244  
筑波営業所 TEL0298(24)3281  
千葉営業所 TEL043(248)2441

北関東営業所 TEL048(667)1611  
武蔵営業所 TEL042(934)2121  
横浜営業所 TEL045(475)1144  
静岡営業所 TEL054(288)5252

名古屋営業所 TEL052(931)1761  
京都営業所 TEL075(256)0111  
広島営業所 TEL082(233)1101  
九州営業所 TEL092(291)5200



## 祝 ガスクロマトグラフィー研究懇談会 40 周年

スペルコは 2000 年で設立 36 年を迎えました。

# SUPELCO

1995 年 ISO 9001 認証取得



SPME 法 GC 導入

クロマトグラフィーの為の  
試料採取、精製、分離、定性定量  
世界標準高品位製品をお届けします

### 試料採取と精製関連製品

固体吸着/溶媒抽出法：ORBO チューブシリーズ

DNPH カートリッジ：LpDNPH、パッシブ型 DSD-DNPH

固体捕集/熱脱着法：Carbotrap 捕集管、各社対応捕集管

捕集剤：Carbopack、Carbosieve、Carboxen 吸着剤

Amberlite XAD-2、Supelpak-2

SPME：固相マイクロ抽出

SPE：各種固相抽出管、固相抽出ディスク、アクセサリ

P&T：各社対応トラップ管



### シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒103-0004 東京都中央区東日本橋 1-1-7 東日本橋スカイビル

TEL：03-5821-3191 FAX：03-5821-3578

〒532-0004 大阪市淀川区西宮原 2-7-38 新大阪西浦ビル

TEL：06-6397-5963 FAX：06-6397-4649

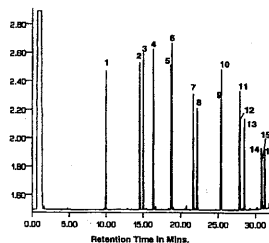
在庫照会・ご注文方法等はカスタマーサービスにお問い合わせ下さい

TEL：03-5821-3112 FAX：03-5821-3578

ホームページ URL <http://www.sigma-aldrich.com/japan>

# SUPELCO

試料採取、調製から分離、同定定量まで豊富な製品群です。



## GC カラム

一般用カラム、次世代カラム Meridian シリーズ、PLOT カラム、  
目的別専用試験済みキャピラリーGC カラムシリーズ

## HPLC カラム

Discovery シリーズ、SUPELCO SIL シリーズ、SUPELCO GEL シリーズ

## LC メディア

LC 充填剤、吸着剤、キャピラリー電気泳動カラム

## GC、LC 用各種アクセサリー

低ブリードセプタム、キャリアガス精製器、シリンジ、バイアル

## クロマトグラフィー用標準物質

単一物質、混合標準液、安定同位体

これらは製品群の一部です。



## シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒103-0004 東京都中央区東日本橋 1-1-7 東日本橋スカイビル

TEL : 03-5821-3191 FAX : 03-5821-3578

〒532-0004 大阪市淀川区西宮原 2-7-38 新大阪西浦ビル

TEL : 06-6397-5963 FAX : 06-6397-4649

在庫照会・ご注文方法等はカスタマーサービスにお問い合わせ下さい

TEL : 03-5821-3112 FAX : 03-5821-3578

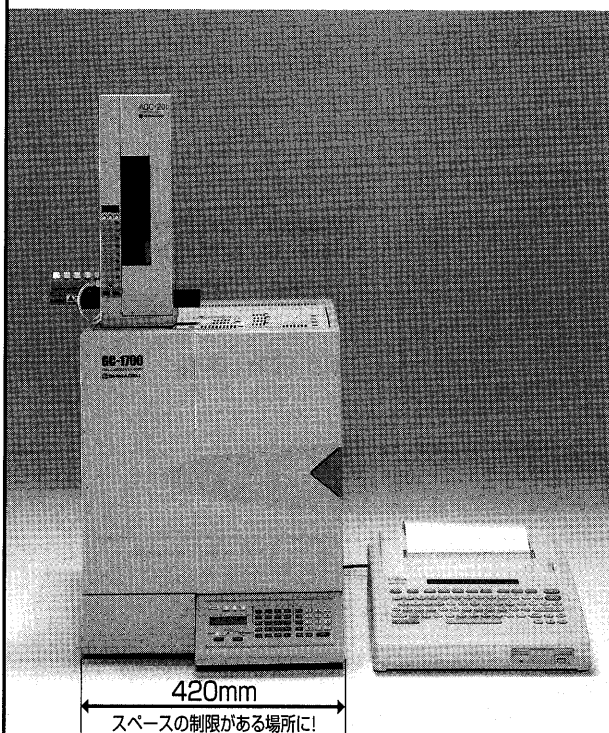
ホームページ URL <http://www.sigma-aldrich.com/japan>

# ルーチンワークに最適。

省スペースなのに、高性能。  
高性能なのに、低価格。

島津高性能キャピラリ ガスクロマトグラフ

## GC-1700



オートインジェクタ  
標準搭載で、  
特別キャンペーン価格!!

### Reliability

標準搭載のオートインジェクタは精度・信頼性アップの優れたもの。  
12サンプル対応、1 $\mu$ L以下注入可能。オプションで4mLバイアルも。

高い信頼性

### High throughput

試料気化室や検出器が追加可能。デュアルカラムシステムに  
拡張すれば2倍の試料処理速度で2台分の活躍。\*

高い試料処理能力

### High performance

市販のすべてのキャピラリカラムはもちろん、デュアルカラム  
にも対応の高性能ワイドオープン。温度制御の安定性も良好。

高性能

### Easy operation

キャリアガスも検出器ガスもデジタル制御で簡単設定。再設  
定性もOK。分析条件の変更もファイル切換えで10個まで設  
定可能。

簡単な操作

### Easy maintenance

C-R7A/8Aとの組み合わせで、GCの状態をモニタできます。  
ハードウェアの点検を自動的にに行い、プリンタに結果を出力。

簡単な日常点検

### Data management

データは、フロッピーディスクへ保存、あるいはPCに接続して  
データベース管理。使用環境に応じたシステムが構築可能。

最適なデータ管理

\*デュアルカラムシステムを構成するためには、フローコントローラ、試料気化室、検出器の追加が必要です。

⊕ 島津製作所

本社 京都市中京区西ノ京桑原町1

島津ホームページアドレス <http://www.shimadzu.co.jp>

分析機器事業部 (075) 823-1195  
お問合せはもよりの営業所へ

●東京 (03)3219-5685 ●大阪 (06)6373-6551 ●札幌 (011)205-5500  
●仙台 (022)221-6231 ●郡山 (0249)39-3790 ●つくば (0298)51-8515  
●大宮 (048)646-0081 ●横浜 (045)311-4615 ●静岡 (054)272-5600  
●名古屋 (052)565-7531 ●京都 (075)811-8151 ●神戸 (078)331-9665  
●岡山 (086)221-2511 ●高松 (087)834-3031 ●広島 (082)248-4312  
●福岡 (092)283-3334

島津分析コールセンター (お客様に対する電話相談窓口)  
東京 (03) 3219-1691 (東日本地区) 京都 (075) 813-1691 (西日本地区)

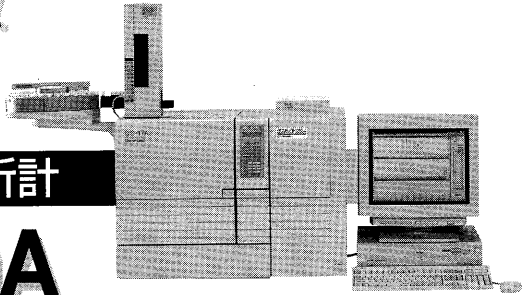
SHIMADZU

Solutions for Science  
since 1875

# 環境ホルモン分析には クラス最高の感度を

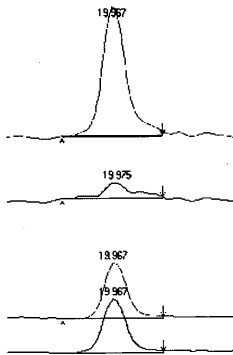
島津ガスクロマトグラフ質量分析計

## GCMS-QP5050A

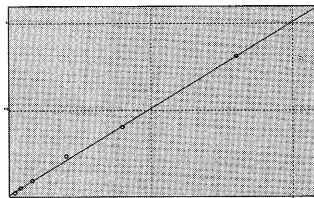


- 超高感度分析に
- GLP/GMP対応に
- 環境分析の精度管理に
- 独自の報告書作成に

### アプリケーションが凄まじい!



PCBの検量線  
(0.1~4pg/ $\mu$ L)



環境ホルモン物質の  
感度一例 (S/N=3)

$\alpha$ -BHC : 20fg

Ardrin : 60fg

p,p'-DDE : 60fg

fgへの挑戦が可能!

### ソフトウェアが新しい!

GLP/GMP対応

#### QA/QC機能

スケジュール停止など

チェック用分岐スケジュール  
実行

実行分岐スケジュールなど

スケジュールと連動した  
QA/QC機能搭載

自由に報告書作成

#### レポートフォーマット ワードライクな編集機能

メソッド、クロマトグラム、  
マススペクトル、ピークテーブル、  
定量結果、検量線、ステータスログ、  
テキスト入力、グラフィック挿入他

項目・場所・サイズを  
自由に設定可能

精度管理や報告書作成を強力サポート!

島津のホームページでNewソフトウェアの詳細をご紹介します。  
ぜひアクセスしてください。 <http://www.shimadzu.co.jp>

LabSolutions シリーズ

Click here!

# 環境物質の定性・定量

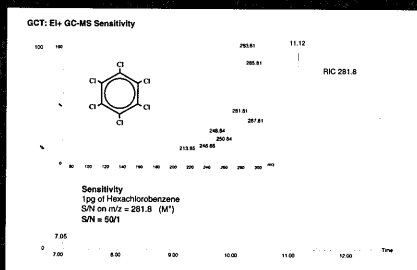
GC/HRMSの革命

飛行時間型

ガスクロマトグラフ質量分析計

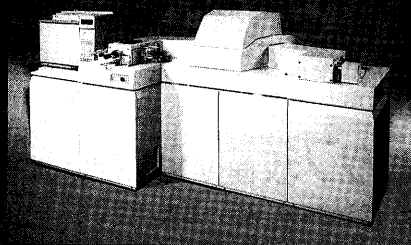
# GCT

- GC-Tof-MSにより  
高分解能測定が  
高感度・高精度で!
- SIMの感度で  
スペクトル測定が可能!



ダイオキシン分析のパートナー

二重収束質量分析装置 AutoSpec-Ultima



- 圧倒的な納入実績
- 長期にわたる分解能/感度の安定性
- 容易な操作・万全のアプリケーションサポート

日本総代理店

**JASCO**

JASCO INTERNATIONAL CO., LTD  
URL: <http://www.jasoint.co.jp/>

日本分光グループ

**ジャスコインタナショナル株式会社**

第二事業部: 〒192-0046 東京都八王子市明神町1-11-10 TEL 0426-43-3201  
大阪サービスセンター: 〒530-0028 大阪市北区万歳町4-12 (浪速ビル) TEL 06-6313-0937  
電子メール(e-mail): [sales2@jasoint.co.jp](mailto:sales2@jasoint.co.jp)

分析計総合メーカー

**DKK**

ISO9001認証取得



JQA-0971

財団法人 日本品質保証機構

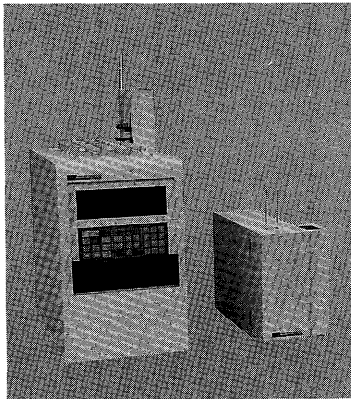


**定価400万円**

オートサンプリング標準装備

内部標準試料自動添加機構(オプション)

# これがないと始まらない。 水中「揮発性有機化合物」の分析。



- 排水、環境水、飲料水中の揮発性有機化合物を分析するシステムの試料導入装置です。1,1-ジクロロエチレンなどを気相に追い出し(パージ)、捕集(トラップ)してガスクロマトグラフへ送り込みます。
- 1サンプルごとに配管ラインを自動洗浄しているので汚れに強く、この1台で排水、環境水、飲料水の3分野に対応できます。また、組み合わせるガスクロマトグラフのメーカーを問いません。
- 試料を電子冷却、サーマルマスフローコントローラーでガスを安全供給、試料容器がパージ容器を兼ねる、自動ノズル洗浄など、優れた機能を備えています。
- 冷却用媒体として液化炭酸を使用しており、液体窒素を使用する方式に比べ、維持管理が経済的です。

## パージ&トラップ装置VOC-100型

パージ & トラップ / ガイミックヘッド / スペース法

(DKKのラボ用・携帯用分析計)

- ・気体試料自動濃縮装置
- ・イオンクロマトグラフ

・pH計、導電率計、DO計

- ・イオンメーター、イオン電極
- ・ハンディpH計ほか

(DKKの各種分析計)

- ・プロセス分析計各種
- ・石油製品用分析計各種
- ・環境用水質分析計各種

・上下水道用分析計各種

- ・排ガス用分析計各種
- ・発電プラント用分析計各種
- ・半導体製造工場用分析計各種

ホームページ [www.dkk.co.jp](http://www.dkk.co.jp)

豊かな地球と、ベストコミュニケーション—だからDKK。

**DKK 電気化学計器株式会社**

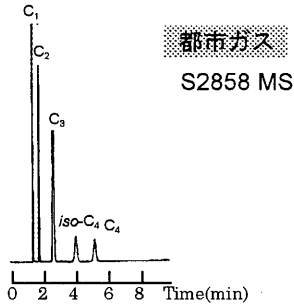
本社営業 〒180-0001 東京都武蔵野市吉祥寺北町4-13-14 ☎(0422)55-1321

大阪支社 〒530-0047 大阪市北区西天満3-6-28 オククス西天満ビル ☎(06)6312-9739

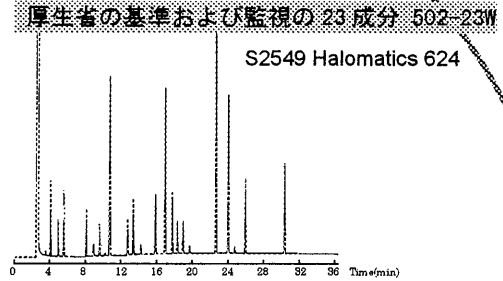
営業所 東北・千葉・静岡・名古屋・岡山・広島・四国・九州・長崎

# 東京化成のキャピラリーカラム

## 超厚膜 VTFカラム

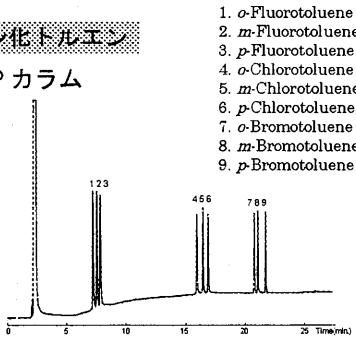


## 環境分析カラム VOC ダイオキシン

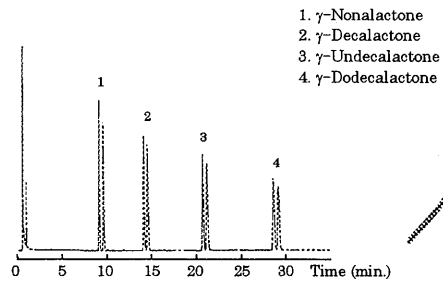


## モノハロゲン化トルエン

### S2650 OMP カラム



## $\gamma$ -Lactones S2614 CHIRALDEX G-TA



## OMP・DMNカラム

## 光学異性体用カラム

お客様のニーズに合わせてカラムをご提供します。  
低極性から強極性カラムまで  
一般分析用から特殊用途まで幅広く対応します。

■ 製品に関する情報はホームページでもご覧いただけます [www.tokyokasei.co.jp/chromato/](http://www.tokyokasei.co.jp/chromato/) ■



東京化成工業株式会社

■ クロマト事業部 ■ TEL: 03-3927-0193  
FAX: 03-3927-0226 E-mail: chromato@tokyokasei.co.jp

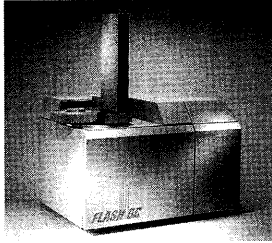
世界をネットするサーモエレクトロンの先端技術



数分周期で連続昇温分析

# 秒速ガスクロマトグラフ

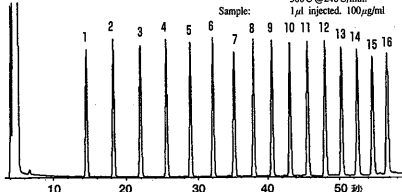
## 高速ガスクロマトグラフ Flash-2D-GC



従来のガスクロマトグラフで、1時間以上かかっていた昇温分析が、1/10から1/100の1、2分で分析できます。また、カラムも1~2分で冷却でき、3分から4分周期で連続自動分析ができますので、省エネ、コスト低減に最適です。超高速データ処理システムが付属しています。

### 分析例 EZ-Flash

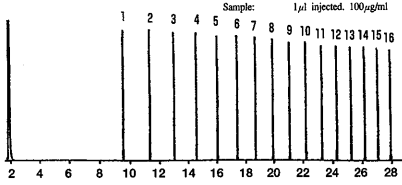
Column: 5m, 0.25mm, 0.25µm  
TDX-RTX-5  
Carrier Gas: Helium @2ml/min.  
Injector: 250C  
Detector: FID @300C  
Temp. Program: 40C (no hold) to 300C @340C/min.  
Sample: 1µl injected, 100µg/ml



1. Decane
2. Undecane
3. Dodecane
4. Tridecane
5. Tetradecane
6. Pentadecane
7. Hexadecane
8. Heptadecane
9. Octadecane
10. Nonadecane
11. Eicosane
12. Heneicosane
13. Docosane
14. Tricosane
15. Tetracosane
16. Pentacosane

### 従来のガスクロマトグラフ

Column: 30m, 0.25mm, 0.5µm  
RTX-5  
Carrier Gas: Hydrogen @ 1.5ml/min.  
Injector: 250C  
Detector: FID @330C  
Temp. Program: 40C (hold for 2min.) to 300C @10C/min. (hold 5min.)  
Sample: 1µl injected, 100µg/ml

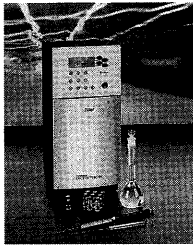


従来のガスクロマトグラフとの比較では分析時間が約1/30です。波形がごちゃごちなのはクロマトの半値幅が約0.5秒とものすごく早く、インテグレーターが追従してないためです。

## ガスクロマトグラフ 高速化ユニット EZ-Flash

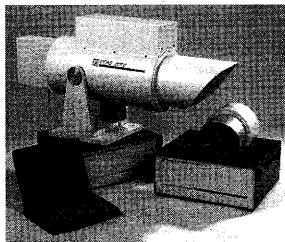
EZ-Flashはお手持ちの使い慣れた、米国製のガスクロマトグラフとインテグレーターに簡単に取り付けてFlash-2D-GCの分析スピードが得られる高速化ユニットです。

(日本製のガスクロマトグラフには対応していません。)



## オープンパス多成分計 MODEL 2000

テレスコープとミラー間に存在するガスの濃度が測定できます。サンプリングしないので吸着の強いガスでも精度良く測れます。また、1台で15成分以上測る事ができるので、1成分当たりのコストが安く、狭い場所でも設置でき、今まで設置できなかった場所に設置可能です。



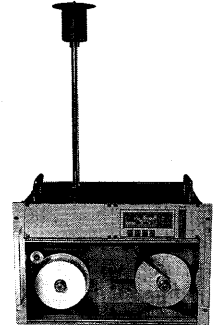
測定成分：NO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、HONO、NH<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、フェノール

### <営業品目>

- 超高感度 NO<sub>x</sub>計・NH<sub>3</sub>計・SO<sub>2</sub>計・CO計・CO<sub>2</sub>計
- 一般大気用 NO<sub>x</sub>計・SO<sub>2</sub>計・O<sub>3</sub>計・CO計・CO<sub>2</sub>計・HC<sub>λ</sub>計・N<sub>2</sub>O計
- 高濃度用 NO<sub>x</sub>計・SO<sub>2</sub>計
- 煙道排ガス用 CO計・CO<sub>2</sub>計・HC<sub>λ</sub>計・N<sub>2</sub>O計・NH<sub>3</sub>計
- オゾン標準ガス発生器

## ベータ線式ダスト計 FH62-C14

瞬時連続のデータが得られ、捕集したダストが一定量になるまでフィルタテープが移動しないため、1つのスポットに多くのダストを捕集でき、成分や粒径の分析が容易です。また、PM10、PM2.5等の分粒器が簡単に取り付けられます。簡易黒鉛センサーを取り付けられるので、同時に自動監視できます。



- 標準ガス希釈器、大気モニター校正器
- ベータ線式ダスト計
- 高速ガスクロマトグラフ・ガスクロマトグラフ高速化ユニット
- オープンパス多成分計
- シエルター (外置型、車載型)

## 日本サーモエレクトロン株式会社

本社 / 〒611-0041 京都府宇治市横島町一ノ坪151番地 TEL.(0774)21-2111 FAX.(0774)21-2240  
東京営業所 / 〒151-0053 東京都渋谷区代々木2-16-15 新橋オービル TEL.(03)3379-6551 FAX.(03)3379-6552

環境分析の新発見がここから!!

Web Site: <http://www.thermo.co.jp>  
E-mail: [sales@thermo.co.jp](mailto:sales@thermo.co.jp)



# 高感度・高性能卓上形GC/MS

## JMS-AM SUN 卓上形QMS

Automass・SUNは、独創的な機構を多彩に採用し、長時間安定して高感度分析ができるコストパフォーマンスに優れたシステムです。その最先端の技術を結集したハードに加えて、最新のオペレーションWindows98を採用し、マニュアル分析、自動分析をイーザオペレーションで実現できます。

- マスレンジ 4~1,000amu
- GC/MS感度 EIモード100Pg  
S/N $\geq$ 60 (メチルステアレートM<sup>+</sup>)
- 分解能 1,600 (半値幅、m/z614において)

### 多彩な付属システム

- TG/DTA-GC/MS
- バージ&トラップGC/MS
- ヘッドスペースGC/MS
- 有害大気汚染物質分析システム
- 半導体有機物分析システム
- SOA-MS

# ベンチトップ高分解能GC/MS

## JMS-GCmate 二重収束質量分析計

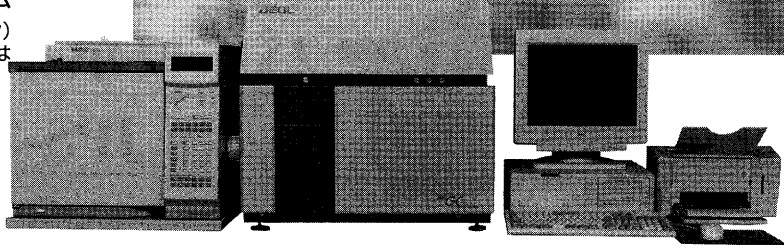
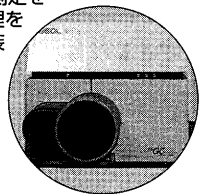
最新のOS(MS-Windows)を採用して、ビジュアルで高速・快適な操作環境を実現しています。すべてのオペレーションは、コンピュータコントロール化され、イオン源/分解能設定からチューニング・測定・プリントアウトまで全自動で行えます。マスクロマトグラムによる定量分析やSIM法による微量分析は当然、磁場形MSの特長を生かした精密質量測定やリンクドスキャン法(オプション)による測定も容易に行えます。

- マスレンジ : m/z1~1,000 (加速電圧2.5kV)  
m/z1~2,000 (加速電圧1.25kV)
- GC/MS感度 : EIモード30Pg  
S/N $\geq$ 10 (メチルステアレートM<sup>+</sup>)
- 分解能 : 500, 1,000, 3,000, 5,000

### JMS-FABmate AUTO EI FAB MS

#### 全自動直接導入質量分析システム

多数本の直接導入プローブ(オプション)を自動的にイオン源に脱着してEIまたはFABサンプル測定を行いデータ処理を繰り返し行う装置です。



お問い合わせは営業統括本部分析営業グループ ☎(042) 528-3281

# JEOL

Serving Advanced Technology

日本電子株式会社

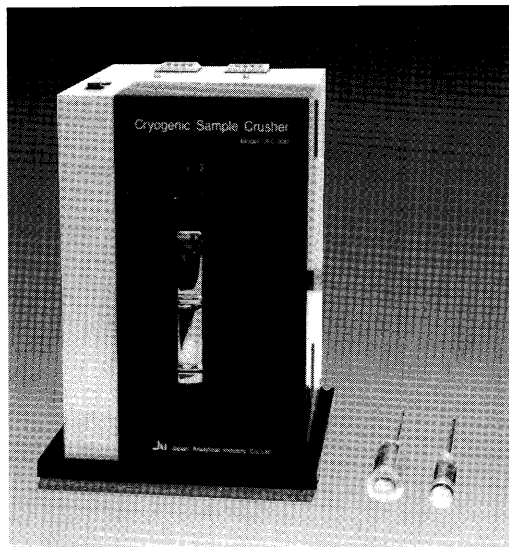
<http://www.jeol.co.jp/>

本社・昭島製作所 〒198-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 ☎(042)543-1111  
営業統括本部 〒198-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 ☎(042)542-2183  
札幌 (011) 726-9680・仙台 (022) 222-3324・茨城 (0298) 56-3220・東京 (042) 528-3211・横浜 (045) 474-2181  
名古屋 (052) 581-1406・大阪 (06) 6304-3941・広島 (062) 261-3790・高松 (087) 821-8487・福岡 (092) 411-2381

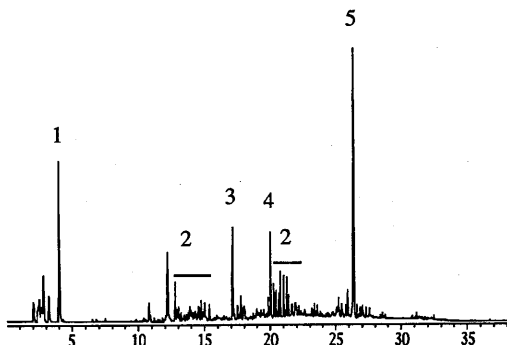
高分子化合物粉碎用

# 冷凍粉碎機

## JFC-300型



JFC-300型冷凍粉碎機



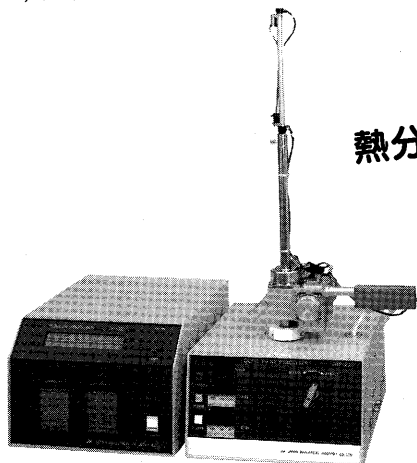
1 : Toluene 2 : Paraffin and olefine  
3 : n-C<sub>12</sub> 4 : n-C<sub>15</sub> 5 : BHT

粉碎条件：液体窒素中、1,200回/1分、10分間  
測定条件：80℃、30分間加熱  
P&T装置：JHS-100A  
カラム：DB-5, 0.25×30m

粉碎した加硫EPDM(ウエハボックス用  
シール材)のアウトガスクロマトグラム

- 1) プラスチック、ゴムなどのすべてのポリマーを液体窒素中で粉碎することができます。
- 2) 標準の試料容器では、PC、PEを除き一度に3gのポリマーを10分間で粉碎することができます。そのときの液体窒素の消費量は約300mlと経済的です。大容量試料容器(特別付属品)も準備されております。
- 3) 高分子添加剤分析とか、ポリマーのアウトガス分析用の試料前処理装置として最適です。
- 4) 微粉末化することによって、高分解能な固体NMRスペクトル測定ができるようになります。
- 5) 加硫ゴムでも本機でKBrと共に粉碎し錠剤化すると、IR測定が可能となります。

熱分解ガスクロの自動化なら  
国内でただひとつ



キューリーポイントパイロライザ用

## パイロオイルサンプル

## JPS-330型

——— 高分子分析の未来と取り組む! ———

**Jai** 日本分析工業株式会社

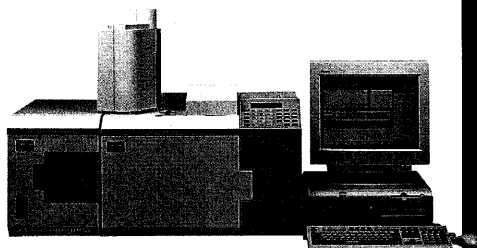
URL <http://www.jai.co.jp/> E-Mail: [sales-1@jai.co.jp](mailto:sales-1@jai.co.jp)

□ 本社・工場 〒190-1213 東京都西多摩群瑞穂町武蔵208 TEL: 042-557-2331 FAX: 042-557-1892  
□ 大阪営業所 〒532-0002 大阪市淀川区東三国5-13-8-303 TEL: 06-6393-8511 FAX: 06-6393-8525



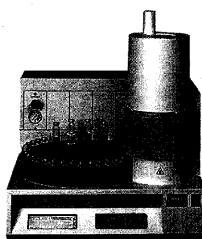
PerkinElmer™  
precisely.

### TurboMass ガスクロマトグラフ質量分析計



クラス最高の測定質量範囲2~1200 m/z  
EI/PCI/NCIモード対応の  
ワンランクアップのGC/MS分析

### HS40XL ヘッドスペースサンプラー



水質分析の標準  
ヘッドスペースサンプリング

## 大気・水・土壌

# 環境ホルモン物質の分析を支える

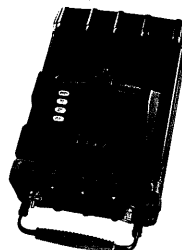
## パーキンエルマーの環境分析機器

### ATD400 サーマルデゾープションシステム



大気分析の標準  
チューブサンプリング

### Voyager ポータブルガスクロマトグラフ



3本のキャピラリーカラム分析  
標準内蔵

※仕様・外觀は予告なく変更することがあります。※詳細はお問い合わせ下さい。

パーキンエルマーの製造する分析機器およびシステムは、  
ISO9001の認証を受けた工場で開催・製造されています。



株式会社 パーキン エルマー ジャパン

横浜 〒220-0004 横浜市西区北幸2-8-4横浜西口K.Nビル 大阪 〒564-0051 大阪府吹田市豊津町5-3 九州 〒812-0013 福岡市博多区博多駅東1-12-6花村ビル  
TEL.(045)314-8381(代) FAX.(045)314-5142 TEL.(06)6386-6004(代) FAX.(06)6386-7009 TEL.(092)473-7001(代) FAX.(092)473-8353

新世紀にふさわしい

21世紀の時代、環境ホルモンや食品中の残留農薬分析など、分析技術に関するニーズはますます多様化し複雑さを増しています。日立では、これらの多様化した高度の分析技術にお応えするシステムとして、新世紀にふさわしい分析能力を誇る3DQMSシステムと、私たちの生命の源である水分析前処理装置として脚光を浴びている固相マイクロ抽出装置など、数々の新技術をラインアップして、

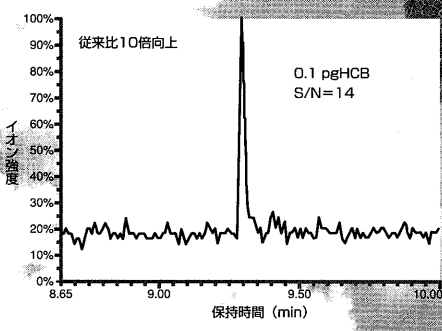
HITACHI

環境分析システム



GC/MSの誕生です。

高感度分析例



数々の新技術の搭載により、  
HCB<sup>1</sup>100fg  
S/N $\geq$ 10を達成。<sup>2</sup>  
\*1: HCB: ヘキサクロロベンゼン  
\*2: 高感度検出器(オプション)  
取り付け時

時代はpgオーダーからfgオーダーへ

M-9000形GC/3DQMSシステムでは、数々の新技術の搭載により感度を大幅アップいたしました。環境ホルモンなど微量成分の定性定量同時分析に適したシステムです。

pg(ピコグラム) $\dots 10^{-12}$ 、fg(フェムトグラム) $\dots 10^{-15}$

高感度

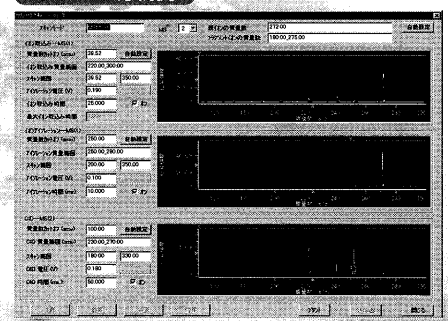
高選択性

MS/MSの搭載でS/Nの大幅な向上

夾雑イオンの除去や物質の構造解析に威力を発揮するMS/MSシステム。M-9000形GC/3DQMSシステムではMS/MSシステムの持つ魅力を100%引き出します。

夾雑イオンの除去や、未知試料の構造解析にはなくてはならないMS/MSシステム。M-9000形GC/3DQMSシステムは、環境中の微量成分の検出手段としてMS/MSシステムをラインアップしました。

MS/MS分析例



簡単操作

快適な操作環境を提供する  
データ処理システムの採用

信頼性や操作性の高さなど分析業界では圧倒的な支持を得ているOS、Windows NTを採用。M-9000形GC/3DQMSシステムでは、HPLC、LC/MS、GCで好評を頂いているデータ処理システムと共通化を図り、快適な操作環境を提供いたします。

\*Windows NTはMicrosoft社の登録商標です。

日立高性能GC/3DQMSシステム

M-9000

日製産業株式会社 本社 〒105-8717 東京都港区西新橋一丁目24番14号(日製産業ビル) 電話 ダイヤルイン (03) 3504-7211 FAX (03) 3504-7745

URL <http://www.nisseisg.co.jp/kagaku/>

事業所 北海道 (011) 221-7241 東北 (022) 264-2211 筑波 (0298) 23-7391 横浜 (045) 451-5151 新潟 (025) 241-3011 北陸 (076) 263-3480  
中部 (052) 583-5841 京都 (075) 241-1591 関西 (06) 6366-2551 四国 (0878) 62-3391 中国 (082) 221-4514 九州 (092) 721-3501

株式会社 日立製作所 計測器グループ 〒100-8220 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号(新丸ビル) 電話 (03) 3212-1111 (大代) FAX (03) 3212-1493

URL <http://www.hitachi.co.jp/Div/keisokuki>



信頼と満足が得られる  
製品やシステムをお届けします。



計測器グループ計測器工場は  
環境に優しい工場づくりを推進します。

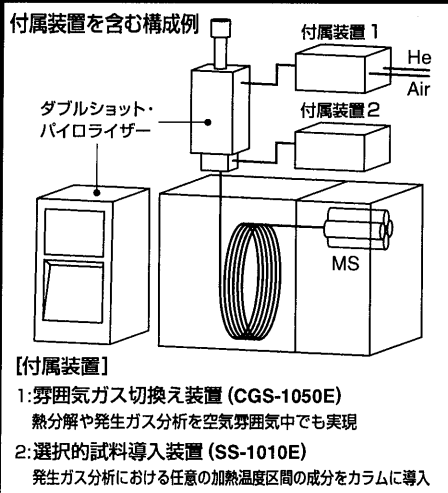
優れたものを追及するフロンティア・ラボから

# 未知高分子材料の分析に強力なコンビ

# 新発売

## 多機能／高性能・高信頼性のダブルショット・パイロライザー PY-2020D

- 1つの装置で3種類の分析: 瞬間熱分解GC / 多段階熱脱着・熱分解GC / 発生ガス直接分析
- 3つの優れた基本性能を保証: ハイログラムの再現性 / 高極性成分の溶出 / 高沸点成分の溶出
- 操作性に優れた温度制御器: 40~800°C (1°C毎設定) での昇温加熱・自動冷却制御 / 発生ガス分析などにおける各種付属装置の自動制御 / 温度校正機能など

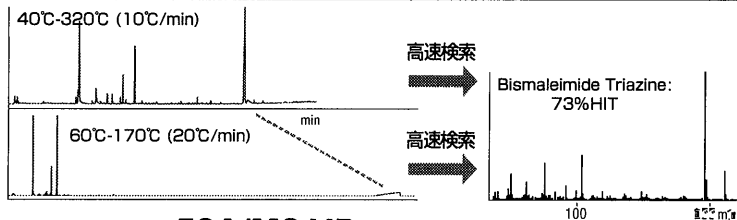


## 世界初”パイログラムと発生ガス分析用MSライブラリー”

■ 代表的な136種のポリマーを網羅 ■ 分析結果から瞬時にMSスペクトルを合成して高速検索

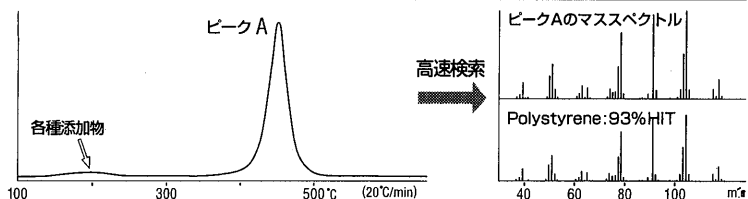
### ■ パイログラムの検索とそのライブラリー: PyChro/MS LIB

■ GC条件にほとんど左右されない画期的な”積算・合算アルゴリズム”の開発により、同一試料を用いた異なるGC条件のパイログラム(右図)でも高速検索が可能です。



### ■ 発生ガス分析用のライブラリー: EGA/MS LIB

■ 試料全体の情報を得ることができる簡便で高感度な簡易熱分析法です。



フロンティア・ラボ 株式会社

963-0201 福島県郡山市大槻町大坪 61-2

TEL: (024)961-3400 FAX: (024)961-3401 <http://www.frontier-lab.com/>

高性能の熱分解装置と金属キャピラリーカラムの開発・製品化に専念して、洗練された製品をお届けしています。

# キャピラリーGC分析が 変わります。

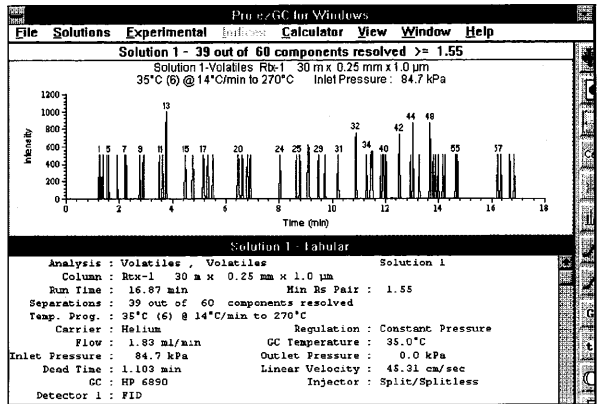


レステックの独自開発によるキャピラリーGCカラムと  
メソッド開発ソフトが貴方のラボ効率とデータ信頼性・  
安定性を飛躍的に改善します。

## Pro ezGC

### メソッド開発ソフトウェア

- 液相の種類と温度範囲を選択するだけで適切なカラム条件（膜厚、内径、長さ）および最適分離条件を瞬時に検索
- 分析時間と分離能を改善し、ラボ効率をアップ
- 簡単操作のWindows対応ソフト
- 各種ライブラリーが広範囲な応用をサポート
- 必要に応じて新規ライブラリーの作成も可能



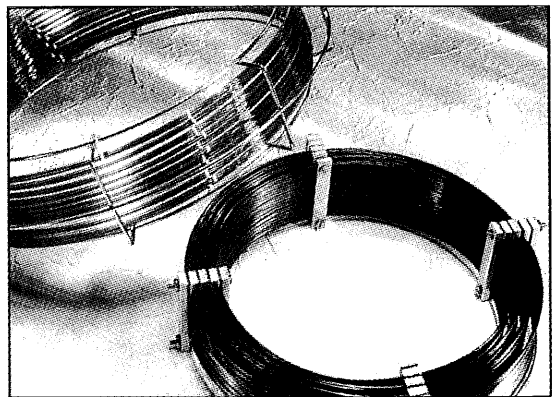
Pro ezGCによるEPA502.2の最適条件検索

## 世界中で最も評価の高い

### キャピラリーGCカラム

(フェーズドシリカ・シルコステール カラム)

- 厳密な品質管理と規格でカラム性能を保証
- ユニークなカラムデザインがカラム破損を防止、長寿命で均一な熱安定性を約束
- 独自のクロスボンド結合が低ブリードで耐久性を増強、かつ溶媒洗浄を可能
- あらゆるニーズに対応する豊富なラインナップ
- シルコステール カラムが使用温度範囲を広げ、アプリケーション領域を拡大



フェーズドシリカ キャピラリー カラム & シルコステール キャピラリー カラム

詳細は、下記営業部までお問い合わせください。

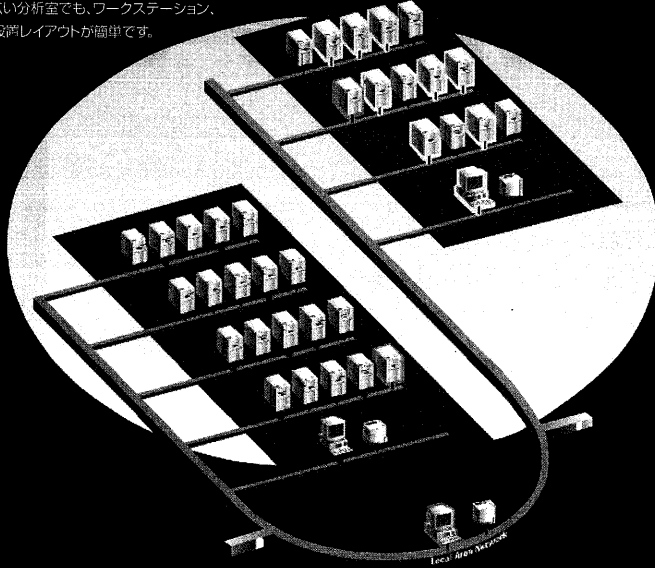


株式会社 ユニフレックス

本 社 〒113 東京都文京区本郷3-26-4 ドルミ本郷7 F  
TEL. 03-3816-1004 FAX. 03-3816-1392  
営業本部 〒277 千葉県柏市高田537-1  
TEL. 0471-47-3751 FAX. 0471-44-8242  
大阪営業所 〒533 大阪市東淀川区東中島1-17-18 新大阪ビル東館2 F  
TEL. 06-323-8344 FAX. 06-323-8257

mailto://www.uniflex.co.jp/  
uniflex

効率的なGCコントロールとデータ管理  
1つのネットワークセグメントに、3つのAgilent Cerity  
32台までのGCを接続できます。LAN接続により狭い  
ラボ、広い分析室でも、ワークステーション、  
GCの設置レイアウトが簡単です。



ネットワークデータシステム Agilent Cerity 発売記念  
Agilent 6850 GC 20%ディスカウント更新キャンペーン!



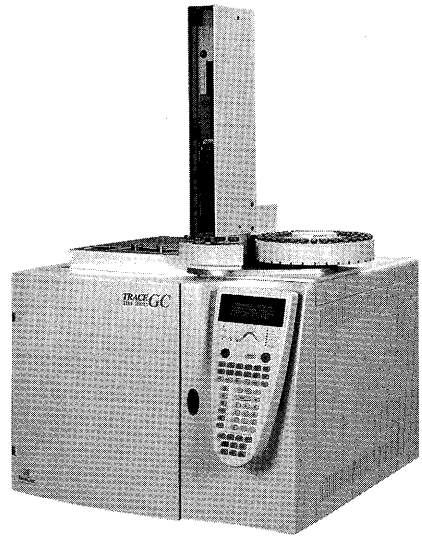
**Agilent Technologies**  
Innovating the HP Way

# 次世代に対応したグローバルなガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフ

## TRACE™ GC2000

- LVI法(大容量注入)による高感度分析の実現  
(最大250 $\mu$ Lまで注入可能)
- だれにでも簡単に交換可能なカセット式検出器を搭載
- ディスクリミネーションを排除したユニークな注入システム
- Airによる2次冷却機構(特許)を備えた真のコールドオン  
カラム注入口
- 再現性を追求した液体オートサンブラとの組合せによる  
生産性の向上
- ナローボアークラムによる高速分析が可能

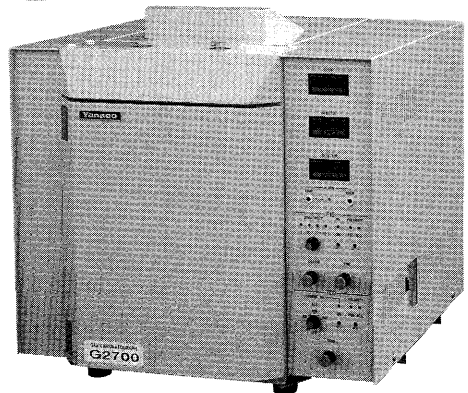


ガスクロマトグラフ

## G2700

### 簡単操作で高感度分析を実現!

- 熱伝導度型検出器(TCD)
- 水素炎イオン化検出器(FID)
- 炎光光度型検出器(FPD)
- アルカリ熱イオン化検出器(FTD)
- 非放射線源式電子捕獲型検出器(non RI-ECD)
- 非放射線源式ヘリウムイオン化検出器(non RI-HID)



Yanaco GROUP <http://www.yanaco.co.jp>

**ヤナコ分析工業株式会社**

〒612-8471 京都市伏見区下鳥羽長田町33  
TEL 075-622-3961 FAX 075-621-9531  
<http://www.yanaco.co.jp/bunseki>  
E-mail [yaic@yanaco.co.jp](mailto:yaic@yanaco.co.jp)

ヤナコ東部販売株式会社 ☎03-3847-1051  
東京・土浦・仙台  
ヤナコテクニカルサイエンス株式会社 ☎03-3847-1053  
東京・横浜  
ヤナコ中部販売株式会社 ☎052-411-3910  
名古屋・三重・静岡  
ヤナコ近畿販売株式会社 ☎06-6338-8901  
大阪・神戸・京都・富山  
ヤナコ西部販売株式会社 ☎092-611-9161  
福岡・広島・岡山・鹿児島



#### IV 会員名簿



資料

40周年記念講演会 [第239回ガスクロマトグラフィー研究会] 担当一覧

講演会の進行

受付； 田中、金子、水石

表彰式

司会； 秋山

挨拶（経過説明）； 竹内

名誉委員長挨拶及び表彰状授与； 荒木

授賞補助； 水石

記念撮影； 前田

講演会

座長 秋山； 加藤先生

代島； 飯田先生

斉藤； 渡辺征夫

栗田； 渡辺忠一

竹田； 竹内正博

祝賀パーティー

司会； 斉藤、前田

挨拶； 荒木、及川、加藤、飯田、竹田

予算担当； 金子

要旨集担当； 渡辺（征） （内表紙、巻頭言、講演、会員名簿、広告など）

記念品およびロゴマーク担当； 竹内 （テレホンカード、メモ帳）



「40周年記念 講演会 資料」

(第239回 ガスクロマトグラフィー研究懇談会) 非売品

---

2000年 6月 7日 初版第1刷

発行 日本分析化学会

ガスクロマトグラフィー研究懇談会

住所 〒141東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ304号

電話番号 TEL:03-5487-2790, FAX:03-3490-3572

---

I S B M ; \*\*\*\*\*