

第242回ガスクロマトグラフィー研究会
〈特別講演会〉

ガスクロマトグラフィーの先端技術

2000年12月1日(金)

薬業健保会館

日本分析化学会

ガスクロマトグラフィー研究懇談会

目 次

〈基調講演〉

ガスクロマトグラフィーの最先端	(都立大学院工) 保母敏行	1
-----------------	---------------	---

〈主題講演〉

最近のキャピラリーカラムについて	(ジーエルサイエンス株) 奥野正彦	15
------------------	-------------------	----

イオントラップ型 GC-MS によるダイオキシンの迅速分析	(株)荏原製作所 剣持由起夫	25
-------------------------------	----------------	----

〈技術講演〉

ハイフネイティッド技術1: GC-MS/MS 分析の有効性	(株)日立サイエンスシステムズ 望月康平	37
-------------------------------	----------------------	----

ハイフネイティッド技術2: マルチディメンジョナル GC の実際	(横河アナリティカルシステムズ株) 落合伸夫	47
----------------------------------	------------------------	----

高速化技術: 高速化の手法とポイント	(株)島津製作所 小森享一	63
--------------------	---------------	----

モバイル技術: ポータブルGC-MSとは	(インフロン株) 奥田泰資	75
----------------------	---------------	----

周辺技術1: 固相抽出-大量注入/GC-MS による自動オンライン分析	(ジーエルサイエンス株) 重黒木 明	83
-------------------------------------	--------------------	----

周辺技術2: ダイオキシン前駆体自動分析	(東亜ディーケーケー株) 前田恒昭	93
----------------------	-------------------	----

周辺技術3: マイクロジェット・クライオトラップの開発	(フロンティアラボ株) 穂坂明彦	103
-----------------------------	------------------	-----

周辺技術4: SOL-GEL 技術の新展開	(エスジーイー・ジャパン株) 江崎達哉	115
-----------------------	---------------------	-----

ガスクロマトグラフィーの最先端

東京都立大学大学院工学研究科

保母 敏行

1. はじめに

最近、環境ホルモン、室内大気汚染、地下水汚染等々の話題がつきないが、これらの問題に関する情報源としてガスクロマトグラフィー（GC）による分析データは重要性を増している。

例をあげると平成5年には表1に見るように水道法、公害対策基本法の大幅改正があったが。その中で、GCを使って定量することになっている物質数が目に付く。また、ダイオキシン類、即ち排ガス及び排水中のポリクロロジフェニルジオキシン類（PCDDs）、ポリクロロジフェニルフラン類（PCDFs）及びポリクロロビフェニル類（PCBs）の測定法に関するJISが出来たが、最終的にはキャピラリーGCと二重収束質量分析法とを結合した手法が使われることになっている。

図1は排ガス中のダイオキシン類を捕集し、他の共存成分から分離してGCにかけるまでの手順を示している。質量分析計を検出器として使い、4塩化物と5塩化物について測定した結果の1例が図2に示されている。

これらの例のほか、水中のトリハロメタン、大気中、水中の揮発性有機化合物、アルデヒド類など多くの成分の測定にGCは活躍している。

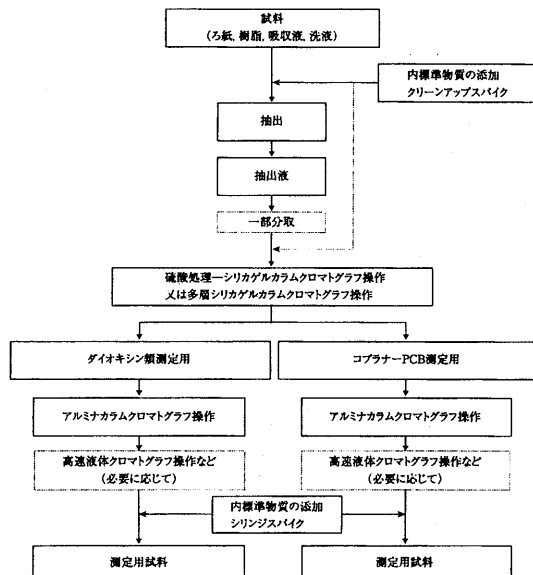


図1 ダイオキシン類の分析法

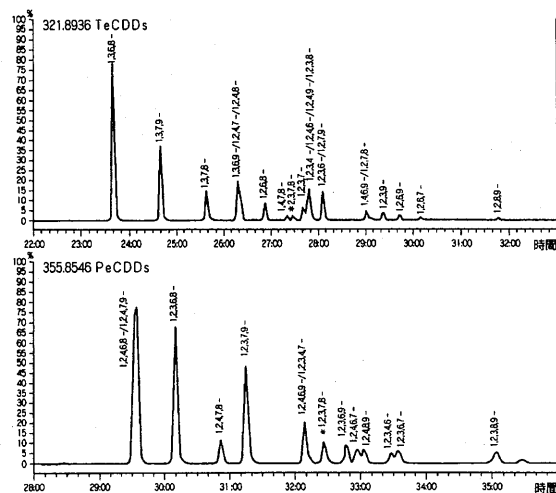


図2 ダイオキシンの4及び5塩化物分離例

が先行し、装置が追いついていなかった部分や、メーカーが実用化に力を入れず普及しなかった装置もある。例えば、1980年代に議論されたが、実際の装置として普及していなかった高速GCや、カラムスイッチングの技術、クライオフォーカス、などである。技術の進歩と共に、分析の高速化のための恒温槽の温度制御や、電子化されたキャリアガスの流量制御などが具体化して実際の使用に供されるようになってきている。GCの恒温槽昇温速度をみると、現在では100°C/分は特別ではない。一方、GC/MSのように新しいコンセプトのもとに装置開発が進み、手軽に利用できるようになってきた技術も有る。質量分析計はいまやGCの一般的な検出器として利用されている。また、市場の要求が装置の普及と性能改善に貢献した例もあり、ほとんどが研究用ではなくルーチン分析に用いられている点は異常な観もあるが、高分解能GC/MSの保有・稼働台数は世界一である。新しい装置の普及と共に市場から消えた装置も有る。例えばLC/GCは、LC/MSの普及に伴い、需要が低下し、市販の装置は姿を消した。

ここで、全ての進歩について概観することは困難であるので、分野毎にいくつかのトピックスを紹介する。詳細は各論に譲る。研究の方向は高分解能、高速、高感度、高選択性で、このあたりについては新しいコンセプトは提案されていない。技術革新が激しい現在の状況で将来について述べることはなかなか困難である。しかし、必要性が高まれば、ポケットに入るGCやノートPCのようなGC/MSが実現するであろう。

2. 試料処理の進歩

この分野では、対象とする試料処理の多様性に対応するために様々な方法が試みられてきた。GCのための試料処理は、溶解、希釈、抽出、精製、濃縮といった処理操作が多い。近年の試料処理で話題となり、普及した技術としてはマイクロ固相抽出 (SPME) があげられる (図3)。

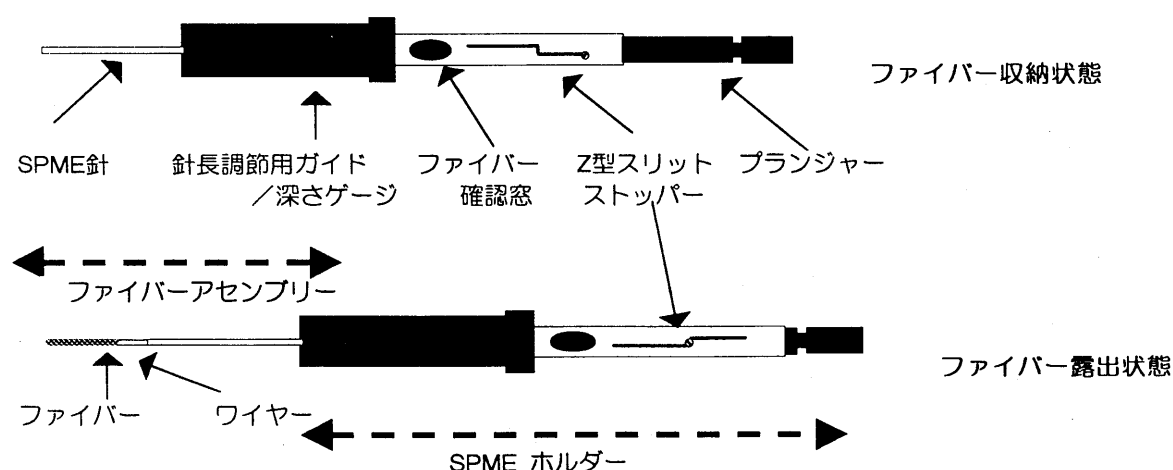


図3. SPMEユニット

古典的な溶媒抽出にキャピラリーカラムの固定相液相を用い、抽出と同時に濃縮を行ない、既存のGCの試料注入口に直接導入して回収するといった簡易化が特長である。SPMEでは液相の量が限られているので、表面積を拡大し、抽出量を飛躍的に増加させたステーパー（石英製スターラーの表面に抽出用の液相をコーティング、専用の過熱回収装置によりGCに導入する）が開発された。

固相抽出は、大量の試料を処理し、非常に少量の溶媒で回収を行なうことができるので、GCの試料処理法として非常に有効である。この方法を自動化し、GCに自動的に試料を注入する装置が開発され、水質の自動分析で効果をあげているが、一般への普及は今一つといったところである。試料処理の問題点としては、試料間のクロスコンタミネーションの問題があり、SPEを自動化した場合には運用上注意が必要な部分である。

試料処理方法ではないが、大気汚染防止法の改正と環境基準項目の追加と共に、内面を不活性化したステンレス容器による試料採取法が普及した。従来のガラス製真空びんに比較して、気密性や保存性の良さ、対象とできる成分の多いことなどが特長である。吸着法を用いた試料採取も作業環境から発生源、一般環境への利用と用途が拡大し、保存性、吸着剤自身の清浄化、装置内部の汚染などの問題に改良が加えられた。これらの器具を使った試料採取では、GCへの導入に特別の試料導入系が必要である。吸着法の問題点は、一回の試料採取で一回しか分析できない点である。この問題を解決するため、GCに導入する際にスプリットして排出していた部分を回収し、複数回の分析を可能とした装置が開発された。

3. 試料導入法の進歩

GCに試料を導入するための重要なインターフェースについては、原理として大きな変化はみられない。しかし、検出器の高感度化には多大な開発費が必要であるが、大量試料導入は比較的開発が容易で、しかも効果が大きいことから、高感度化の一つの方法として定着しつつある。大量試料導入の問題点は、試料注入口やカラム内に目的成分以外が大量に導入され、汚染が残りやすいことである。大量の溶媒を注入するには、効果的な溶媒除去が必要となり、PTV注入口の利用やアトカラム濃縮などによる効果的な方法が紹介されている（図4参照）。

直接の試料導入ではないが、オートサンプラーの普及は目覚しく、試料をシリンジで注入するのは学生ぐらいといった観がある。オートサンプラーの普及により、注入速度の制御が可能となり、再現性の良い注入が可能となった。

水質基準の改定と共にパージトラップ装置の普及をみた。ヘッドスペース装置は、容器を振動させて平衡時間を短縮したり、試料導入量の増加などの改良が加えられた。ダイナミックヘッドスペース法によるヘッドスペースガスの全量導入の方法も、装置が市販され試料導入方式の選択の幅を広げた。

揮発性成分の効果的な試料導入にはクライオフォーカスの技術が有効である。液体窒素

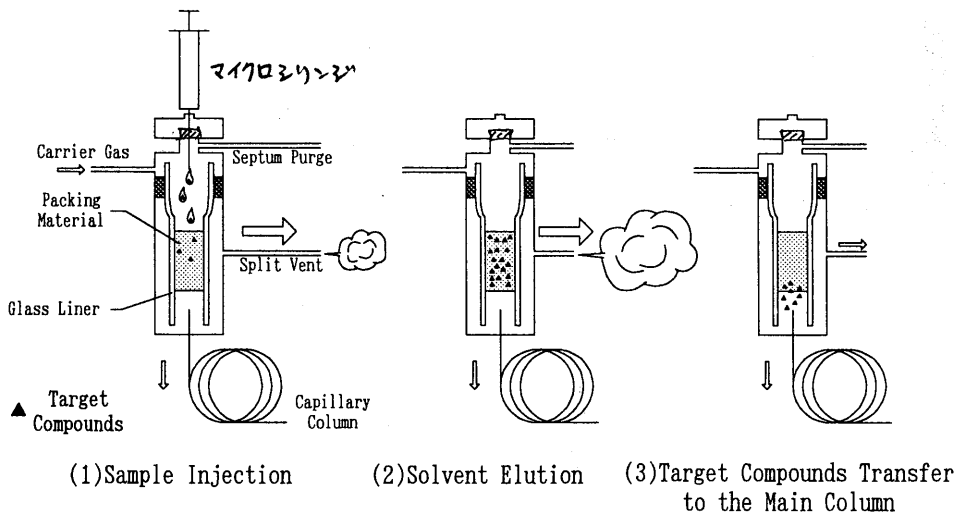


図4、PTVによる溶媒除去と大量試料導入の概念図

「ガスクロマトグラフィーによる農薬分析」p77

を用いる方法はパージトラップ装置とセットで用いられている。この技術は、一般的に利用可能であり、加熱回収装置や熱分解装置の試料導入系にも利用されている(図5)。

4. 分離技術の進歩

1) カラム

分離の分野では、カラム固定相(液相)の進歩とカラム形状、使用方法などが挙げられる。カラム固定相については、化学結合が一般的となった後、高温での安定性の増加、ブリーディングの減少、液相膜厚の厚膜化などが一つの方向である。近年ゾルゲル法により固定相を合成する方法が開発され、実用化の道を探っている(図6)。

カラム形状については、高速GCのための内径 $100\mu\text{m}$ のカラムが一般化した。また、ハニーコーンカラムのようなマルチパスをもったキャピラリーなどの実用化が進められている。不活性化技術の開発により、熔融石英と同様にステンレス鋼やニッケル製のカラムが実用化された。熔融石英製のキャピラリーカラムの外皮も、ポリイミドの他にアルミの外皮が実用化されている。カラムの進歩については次の講演で詳しく紹介されるのでこちらを参照頂きたい。

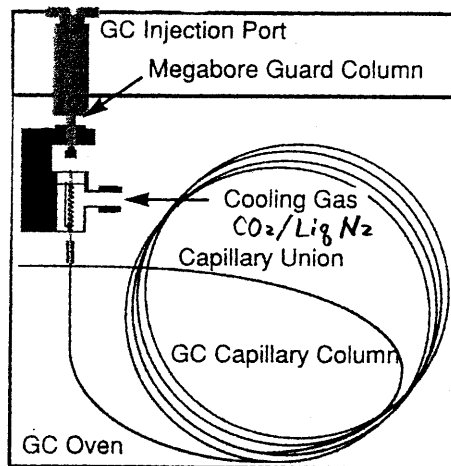
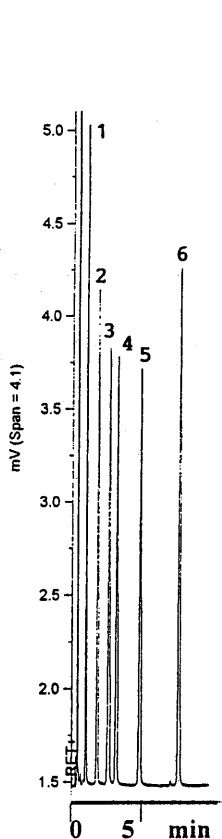
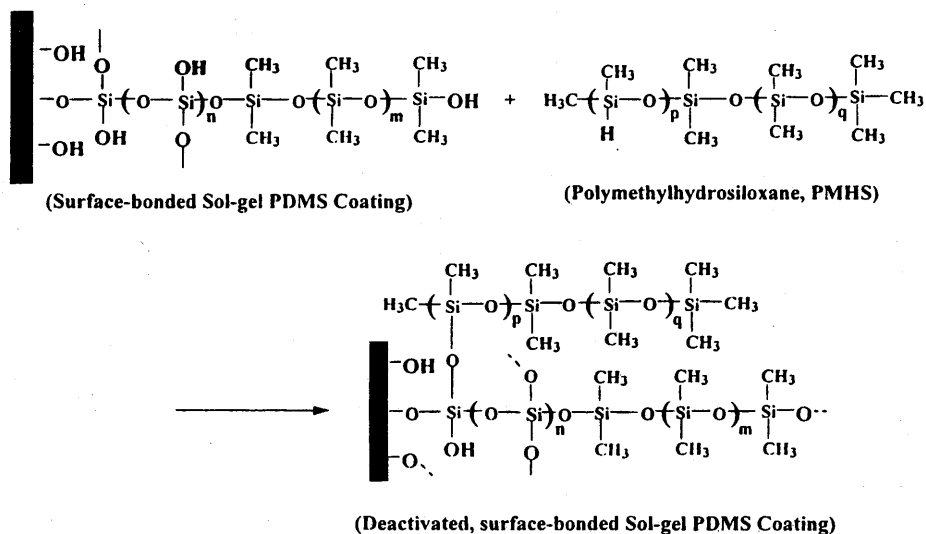
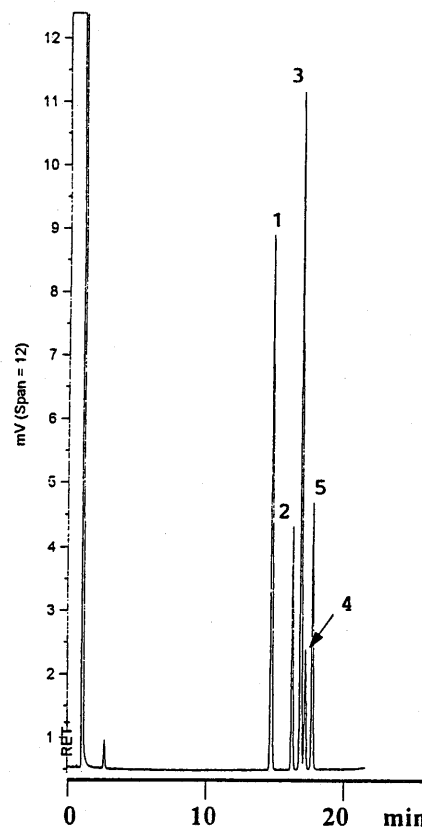


図5. カラム高温槽内に設置したクライオフォーカスの例
「SIS社カタログより」



GC separation of free fatty acids on a sol-gel-coated PDMS column. Conditions: column, 10-m \times 250- μ m-i.d. fused silica capillary column; stationary phase, hydroxy-terminated PDMS; carrier gas, helium; injection, split (100:1, 300 $^{\circ}$ C); detector, FID, 300 $^{\circ}$ C. Temperature programming: from 40 $^{\circ}$ C at 6 $^{\circ}$ C min $^{-1}$. Peaks: (1) propanoic acid, (2) butyric acid, (3) isovaleric acid, (4) *n*-valeric acid, (5) *n*-caproic acid, and (6) ethylhexanoic acid.



Gas chromatographic separation of dimethylphenol isomers on a sol-gel-coated PDMS column. Conditions: column, 10-m \times 250- μ m-i.d. fused silica capillary column; stationary phase, hydroxy-terminated PDMS; carrier gas, helium; injection, split (100:1, 300 $^{\circ}$ C); detector, FID, 300 $^{\circ}$ C. Temperature programming: from 40 $^{\circ}$ C at 6 $^{\circ}$ C min $^{-1}$. Peaks: (1) 2,6-dimethylphenol, (2) 2,5-dimethylphenol, (3) 3,5-dimethylphenol, (4) 2,3-dimethylphenol, and (5) 3,4-dimethylphenol.

図6、ゾルゲル法によるカラム固定相の作成と不活性化、クロマトグラムの例

「D.Wwang, S.L.Chong, A.Malik, Anal.Chem.,1997,69,4566-4576」

2) 分析時間の短縮

分析時間の短縮という一つの目標を達成する技術として、カラムスイッチングがある。この技術は古く、プロセスGCでは多用されているが、ラボ用のGCではあまり一般的ではない。一時、ドイツのジーメンス社がデュアルオープン・デュアルカラム方式のGCを日本に紹介したが一般化しなかった。カラムスイッチングのための部品類は、SGE社、クロモパック社（現バリアン社、取り扱いはGLサイエンス社）などが供給していたが、一般的なユーザーが自分で装置として完成しなければならず、なかなか普及しなかった。近年、ダイオキシンの簡易な分離や複雑な試料から目的となる成分を取り出す方法として注目され、SGE社の他に新たにゲステル社（取り扱いはアジレント社）が加わり普及しつつある。しかし、サポートできる技術者と使いこなせるユーザーの組み合わせが成功の鍵であることには変わりがない。

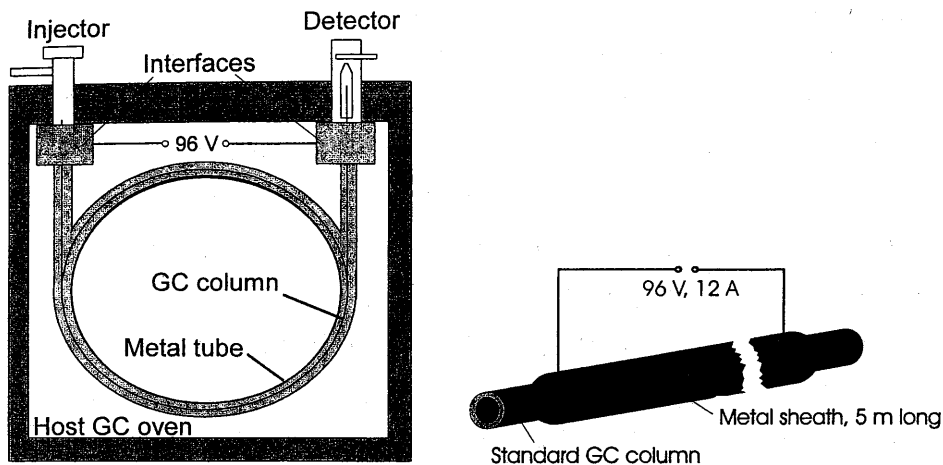
高速化のもう一つの方法は、分離の高速化である。これには2つの方法が提案されている。一つは一秒間にいくつピークを出すかといった高速化であり、これにはカラムの直接加熱のような特別な装置が必要となる（図7）。もう一つの方法は、従来の分離を維持したままで分析時間を1/10程度に短縮するものである。こちらは、内径100 μm のカラムや、250 μm の短いカラムを用いて、30 $^{\circ}\text{C}$ から50 $^{\circ}\text{C}$ /分程度の昇温分析を行なう。GCに特別なものは必要なく、比較的手軽に高速化を達成できる技術である（図8）。今後の理解と普及が期待されるが、いずれもキャリアガスに水素を用いることで最高の性能を発揮する。わが国ではGCのキャリアガスとして水素を使うことには非常に抵抗があり、メーカーも使用を勧めていない。一部のメーカーは危険なので使用しないよう注意までしている。このような状況では、せつかくの技術を十分に活かすことができない。

分離時間の短縮ではないが、キャリアガスの流量、圧力を電子制御できるようになったことで、分離の調節に一つの要素を加えることができるようになった。また、カラムを変えても溶出時間を一定にすることも可能となった。このような積極的な制御方式は今後もしろいろな分野に使われるであろう。

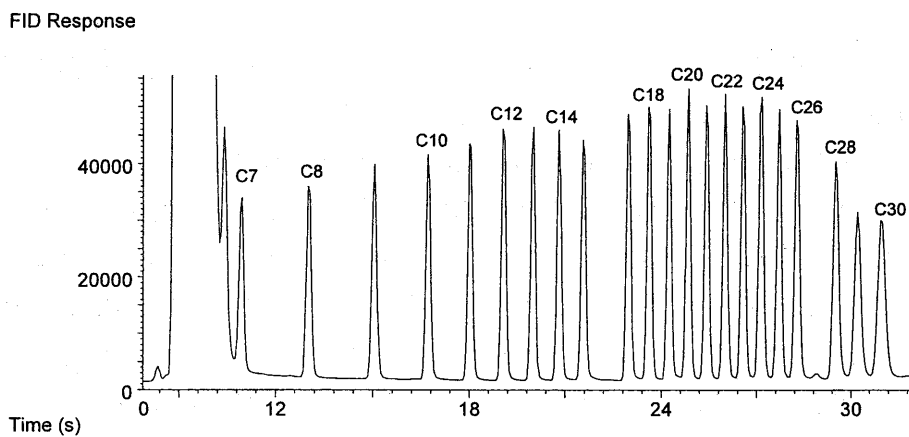
5. 検出器の進歩

検出器の種類はあまり増加していない。選択性検出器では、FPDの検出方法として、パルス点灯を行なう技術が開発され、選択性の向上に寄与した（図9）。放射線源を用いないECDと放電型PIDの双方を切り替えて使える検出器が開発された（図10、表2）。これらの検出器は、使用範囲が限られており、普及しているとはいえない。エレクトリックノーズのようなおおいに選択性を持たせた検出器とGCの組合せも試みられているが、日本へは紹介されていない。

汎用の検出器としては、キャピラリーカラムに適したTCDの小型化があげられる。また、単独の検出器として市販されていないが、表面弾性波（SAW）の原理を用いた検出器がポータブルGCに装備された（図11）。総じて、キャピラリーカラムや高速GCに適す



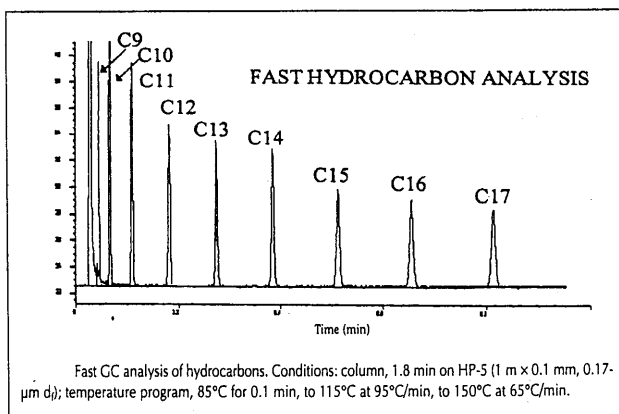
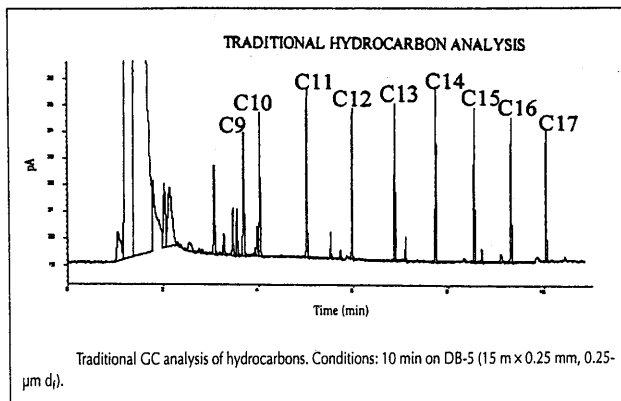
Set-up of a resistive heated column.



EZ Flash GC-FID chromatogram of C7-C30 *n*-alkanes; split injection, 1:40, temperature programme: 50°C (6 s)-790°/min-300°C.

図7、カラムを直接加熱する方式の高速GCとクロマトグラム为例

「J.Dalluge, R.Ou-Aisa, J.J.Vreuls, U.A.Th.Brinkmann, J.R.Veraart, HRC,1999,22,459-464」



Retention Time and Resolution Comparisons for Hydrocarbon Analysis on the 5-m EZFlash, 1-m Fast, and 15-m Conventional Columns

	Retention time (min)			Resolution		
	5 m	1 m	15 m	5 m	1 m	15 m
C ₉	0.040	0.046	3.102	4.67	4.87	8.40
C ₉ -C ₁₀	0.054	0.067	4.073	2.33	5.08	23.82
C ₁₀ -C ₁₁	0.068	0.109	5.063	2.93	8.38	27.81
C ₁₁ -C ₁₂	0.083	0.181	6.018	2.93	11.40	28.08
C ₁₂ -C ₁₃	0.097	0.274	6.924	2.80	12.37	26.97
C ₁₃ -C ₁₄	0.110	0.384	7.780	2.60	12.67	26.55
C ₁₄ -C ₁₅	0.122	0.512	8.590	2.40	12.39	24.74
C ₁₅ -C ₁₆	0.133	0.654	9.358	2.27	11.31	23.87
C ₁₆ -C ₁₇	0.144	0.812	10.086	2.13	11.02	22.17

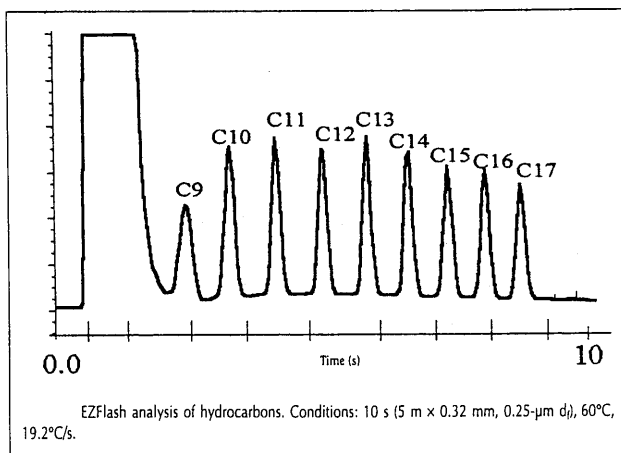
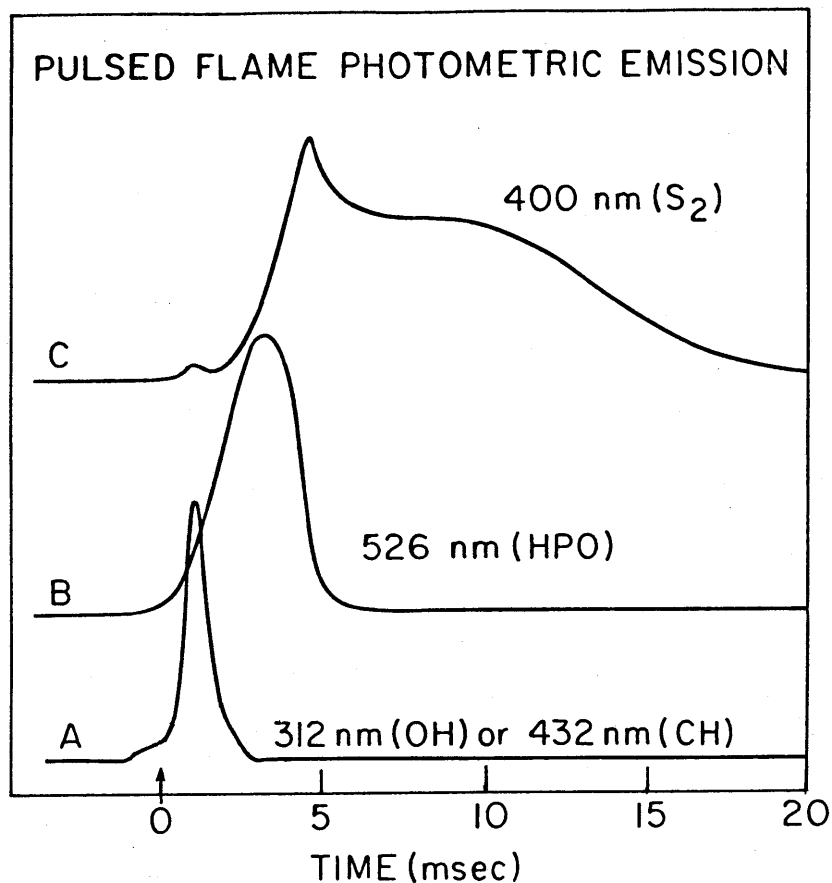


図8、通常のGCと2つのタイプの高速度GCによる分離例

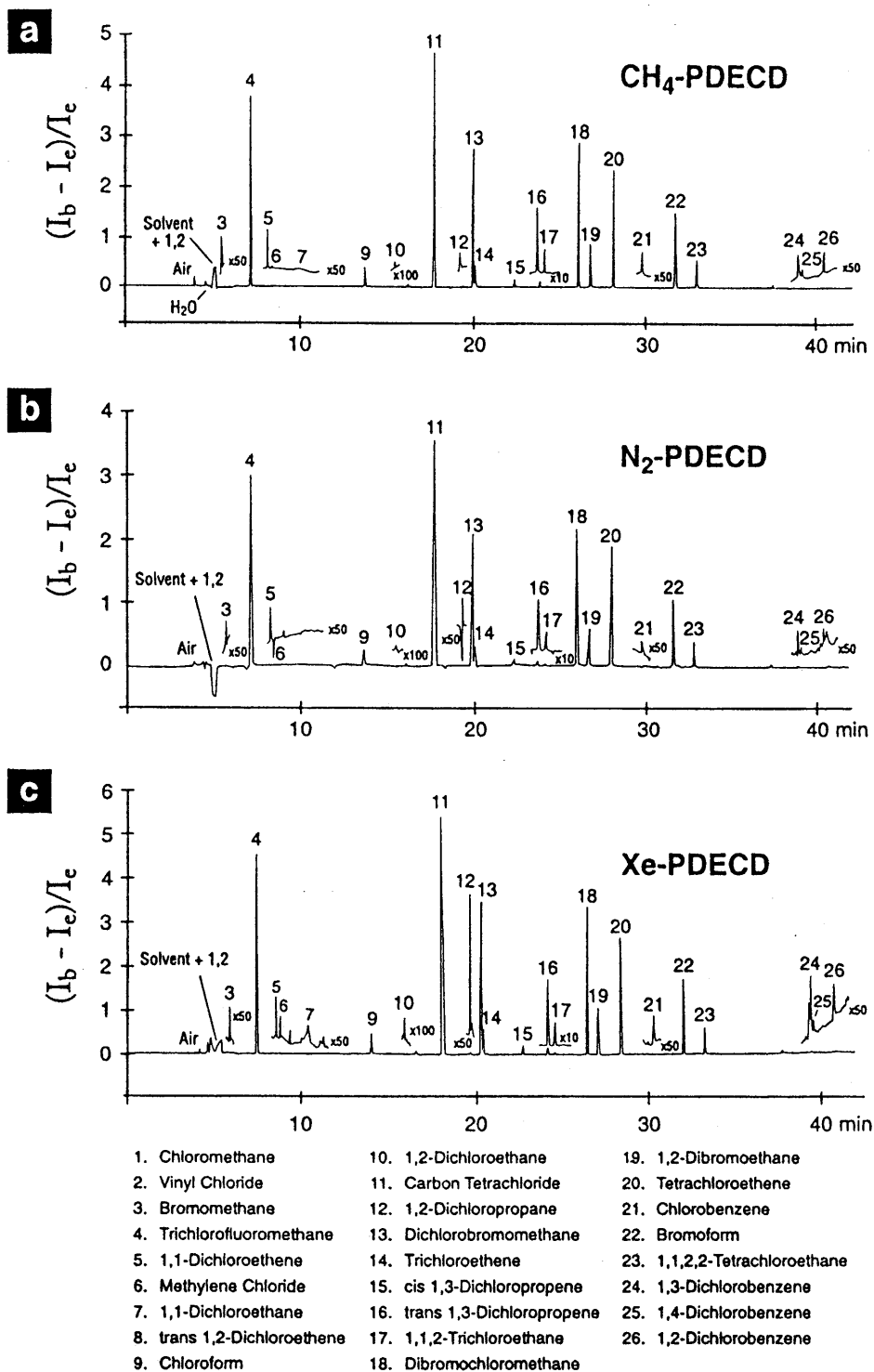
「G.L.Reed, K.Clark-Baker, H.M.McNair, J.Chromatogra.Sci., 1999,37,300-305



The added dimension of time. Pulsed flame photometric emission through a monochromator, versus time. (A) Emission from a pulsed flame of H_2 /air at 312nm (OH^* emission), or from cyclohexane seeded in the flame at 432nm (CH^* emission). (B) Emission from dimethyl methylphosphonate (DMP) in cyclohexane seeded in H_2 /air flame at 526nm (HPO^* emission). (C) Emission from dimethylsulfoxide in cyclohexane seeded in H_2 /air flame at 400nm (S_2^* emission). Combustion is a complex chain of parallel and consecutive chemical reactions and thus the formation of electronically excited species can be delayed in time. This time delay can be grossly different for different chemical species as is demonstrated above.

図9、パルス点灯型 FPD による発光パターンと発光時間の違い

[A.Amirav, S.Cheskis, 18thISCC, abstract]



Chromatograms of 26 halogenated compounds obtained with (a) CH₃-PDECD, (b) N₂-PDECD, and (c) Xe-PDECD. Detector temperature, 150 °C; column, DB-1, 60 m × 0.25 mm, 1.0 μm; column temperature, 35 (10 min) to 200 °C at 4 °C/min, hold 2 min; sample, 60 pg each component in detector.

図10、イオン化ガスの違いによる放電型ECDのクロマトグラム例

「H.Cai, W.E.Wentworth, S.D.Stearns, Anal.Chem.,1996,68,1233-1244」

表 2 放電型 ECD と放射線源 ECD 検出器の感度の比較

「H.Cai, W.E.Wentworth, S.D.Stearns, Anal.Chem., 1996, 68, 1233-1244」

compounds	relative response			MDQ (pg, s/n = 2)		
	PDECD	⁶³ Ni-ECD	ratio	PDECD	⁶³ Ni-ECD	ratio
carbon tetrachloride	10000	10000	1.0	0.006	0.019	0.31
dibromochloromethane	7600	5200	1.5	0.009	0.037	0.24
dichlorobromomethane	5900	4900	1.2	0.008	0.025	0.32
trichlorofluoromethane	5300	5500	1.0	0.007	0.017	0.41
tetrachloroethene	5000	4000	1.3	0.009	0.024	0.38
bromoform	4500	2500	1.8	0.013	0.053	0.25
1,2-dibromoethane	1900	1000	1.9	0.021	0.091	0.23
1,1,2,2-tetrachloroethane	990	590	1.7	0.036	0.16	0.23
chloroform	660	470	1.4	0.036	0.10	0.36
trichloroethene	570	380	1.5	0.037	0.11	0.34
cis-1,3-dichloropropene	170	120	1.4	0.12	0.58	0.21
trans-1,3-dichloropropene	130	64	2.0	0.15	0.94	0.16
1,1,2-trichloroethane	50	30	1.7	0.47	2.2	0.21
1,3-dichlorobenzene	13	24	0.5	1.9	0.19	10
chlorobenzene	13	45	0.3	2.1	0.45	4.7
1,2-dichlorobenzene	12	25	0.5	1.9	0.11	17
1,1-dichloroethene	7.2	6.7	1.1	1.3	4.3	0.31
1,2-dichloropropane	6.8	43	0.2	0.61	0.28	2.2
bromomethane	6.8	35	0.2	1.5	7.1	0.21
1,4-dichlorobenzene	4.8	10	0.5	6.1	0.24	25
1,2-dichloroethane	1.2	0.8	1.6	14	46	0.30
methylene chloride	1.0	0.6	1.5	12	40	0.30
1,1-dichloroethane	0.3	0.3	1.1	28	106	0.26
trans-1,2-dichloroethene	positive ^a	0.7		positive ^a	37	

^a An ionization peak was observed.

Minimum Detectable Quantity (MDQ)

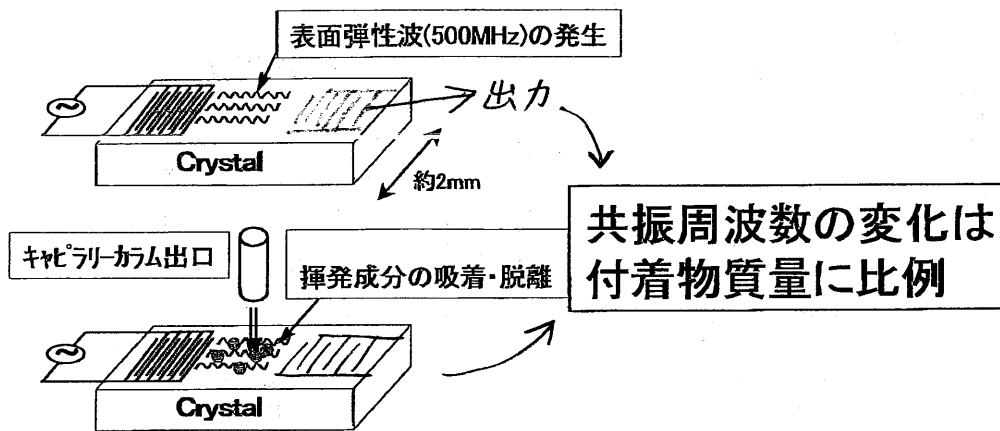


図 1 1. GC に用いた表面弾性波検出器の測定原理概念図「バブコック日立資料より」

る細かい改良が行なわれており、検出器の高速応答、小型化などがこの分野の将来の方向を示している。

GC/MS の分野では、アプリケーションの増加と共にイオントラップ型の一台の MS で MS/MS を行なう技術が普及し始めている。また、イオントラップ型の MS では勝手に起きていたトラップ内のイオン化を積極的に利用して化学イオン化 (CI) を行なう方法もメーカーの努力により利用

され始めた (図 1 2)。

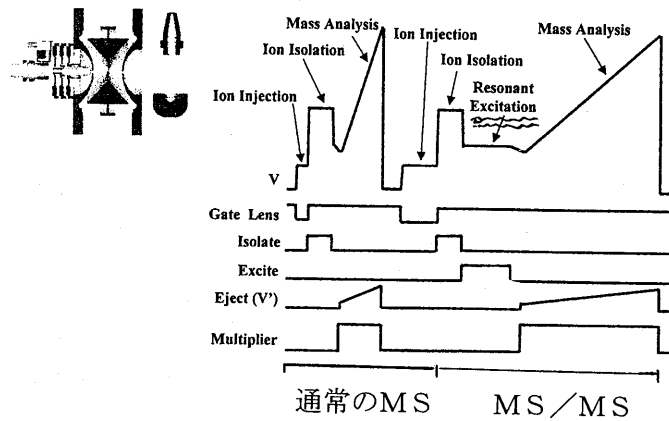


図 1 2. イオンとラップ型MSによる MS/MS のプロセス
「サーモクエスト社カタログより」

この他TOFMSとの結合により高速分離・検出を実現する装置も市販され始めた (図 1 3)。四重極型MSは徐々に質量範囲の上限を拡大しつつある。

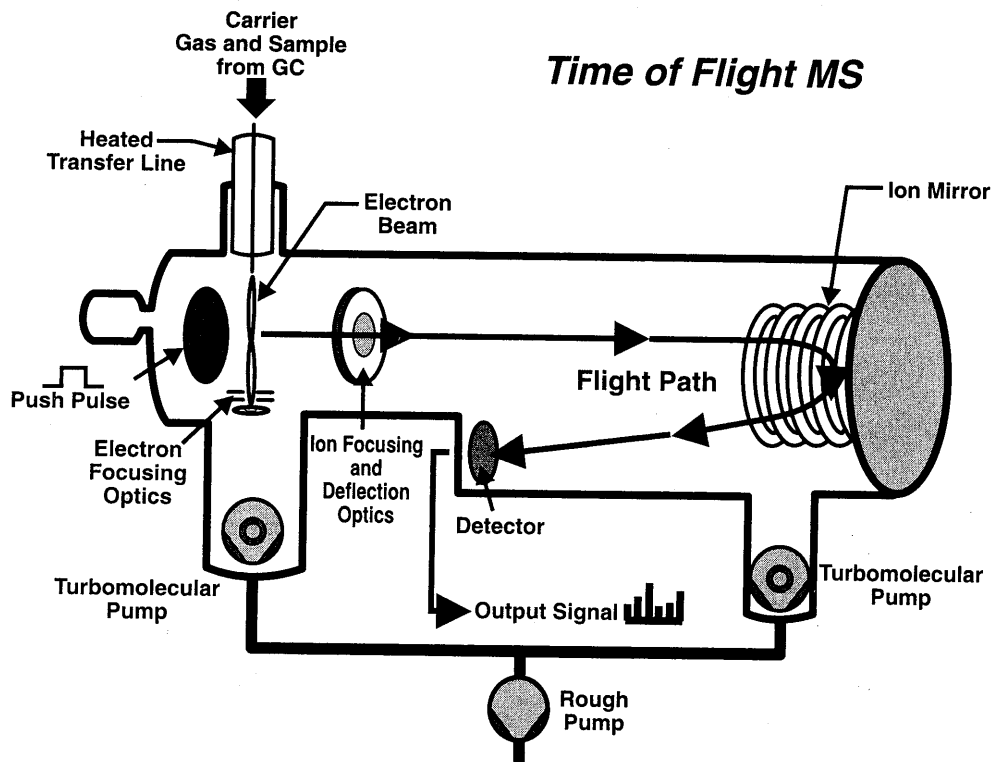


図 1 3. GC/TOFMSの装置概念図 [Leco社カタログより]

この分野では、ユーザーの参加や研究者による独自開発はなかなか困難であり、メーカー主導になりがちな分野である。

6. 装置の進歩

汎用のGCと、単機能でハイスループットを目指した小型・省スペース型のGCに2分され始めている。いずれも高速昇温が可能で、今後は分析時間の短縮のための降温時間の短縮にも力が注がれている。流量制御は電子化され、FIDの点火や装置の状態判断など、高度な制御が備わりつつある。コンピューターの進歩と普及はGCの制御にも影響を与えており、データ処理装置のLAN対応は必須条件となりつつある。これに加えて、リモートコンピューティングによる遠隔操作の機能まで加わり、オペレーターはオートサンプラーのトレーに試料を載せるだけといった運用が始まろうとしている。

これらの進展は、一見すると変化に乏しいように見えるが、得られるデータの信頼性、繰り返し分析時間の短縮、オートサンプラーによる24時間運転、自己診断機能によるロスタイムの減少など、装置自身に期待される機能が大きく変化してきている。装置の進化によりブラックボックス化が著しく進むことが懸念される場所である。

7. 利用分野の拡大

フィールド分析の要求から、ポータブルGCが増加している。この分野では、GCを意識させない専用分析装置としての利用が多い。例えば、土壌汚染の分析ではPIDを用いたポータブルGCが、工場内の漏洩検知ではTCDを用いたマイクロGCやSAWを用いたポータブルGCが用いられる。FIDを装備したポータブルGCは水素を使用しなければならないが、TCDより感度が必要な場合の漏洩検知に用いられる。

このような専用機化が一般的なフィールド分析の分野で、ポータブルGC/MSは唯一汎用性の高い分析機器である。現場でも実験室と同じ品質の分析を可能とする装置として今後の普及が期待される。

8. まとめ

アプリケーションの進展は、あまりにも分野が広く、まとめが困難である。GCに関する研究のレビューはAnal. Chem.が2年毎にまとめており、参考にされたい。

分析技術とこれを実現する装置は、分析の要求に沿って開発され、一般に提供される。困難な要求は無視され勝ちであるが、需要が伴えばそれなりの進展が期待される場所である。今後の予測は困難であるが、ユーザーがブラックボックスとして利用するだけでなく、積極的な参加と問題点の提示をおこない、研究・開発が一層活性化することを期待したい。

なお、本稿を記すにあたり、東亜ディーケーケー（株）前田恒昭氏に多くの情報を頂いた。ここに感謝の意を表する。

最近のキャピラリーカラムについて

ジーエルサイエンス株式会社

奥野 正彦

はじめに

最近のキャピラリーカラムについて述べる前に歴史を大まかに振り返ってみたい。

1952年に James と Martin(1,2)によってガスクロマトグラフィーが始まって幾年もたないうちに Golay(3,4)によってオープンチューブカラムの概念が発表された。Golayは理論的考察からキャピラリーカラムの有用性を打ち出したが、当時は製造技術が追いつかず、また、素材の問題、特許の問題などが絡み合って発展はみられなかった。その間にパックドカラムが大きな発展をみた。液相の増加、担体の不活性化など分配型の発展が大きかった。Desty ら(5)によってガラスキャピラリーチューブの製造法が発表されると、ステンレス製に比べて素材の不活性さから多くのキャピラリーカラムが制作されたが、その脆さのために今ひとつ扱いにくく、また液相の塗れの難しさから幅広い分野での採用には至らなかった。

1979年に Dandeneau ら(6)によってポリイミドを外殻にコーティングしたフューズドシリカカラムが発表されると、その柔軟性に優れた扱い易さと、不活性さから広い分野にわたって注目されたが、WCOTカラムのため、液相が流れやすいこと、フューズドシリカの表面特性のために、塗れる液相に限られるなどの欠点があった。その欠点を Grob らが液相の化学結合、またはクロスリンキングという技術を使って固定化することに成功し、この問題を解決した。この技術の導入により、カラムの最高使用温度の上昇、ブリードレベルの低下、活性サンプルへの対応の広がりなど。キャピラリーカラムの進歩の礎となった。

1980年代初めのキャピラリーカラムは分配型カラムが主で、希ガス、低級炭化水素など、石油業界の分析要求に対して応えていなかったが、1983年に Chrompack がアルミナPLOTカラムを発売し、吸着剤型カラムの先鞭をつけた。しかしこのカラムはキャリアガスに水分を混ぜるなどしてアルミナの活性を抑えることをしなければならず、その取り扱いの難しさとカラム-to-カラムの再現性を得ることが難しく、一部では認められたが広く普及するまでにはいたらなかった。高温での使用の要求に対しては、ポリイミドの代わりにアルミニウムを外殻に使用したものが SGE や Quadrex から出され、400℃以上まで用いることができたが、昇温分析を繰り返すと素材の熱膨張率の違いから非常に折れやすくポリイミドカラムに置き換えることはなかった。ポリイミド自体も改良が進められ、350℃、370℃、400℃付近まで使えるものが出てきた。それでも、折れることは変わりなく、フューズドシリカ(FS)の不活性さとステンレスの丈夫さを兼ね備えたカラムをうたって、フロンティア・ラボのウルトラアロイ(ULTRA ALLOY)カラムが発売され、フューズドシリカカラムでは巻けない小さな巻径で巻くこともできて、どんなオープンサイズにも対応できることから大口径カラムなどにも発展を見せている。FSカラムでは内径が0.7mm以上になると巻径が30cm以上にもなり実用的でない。

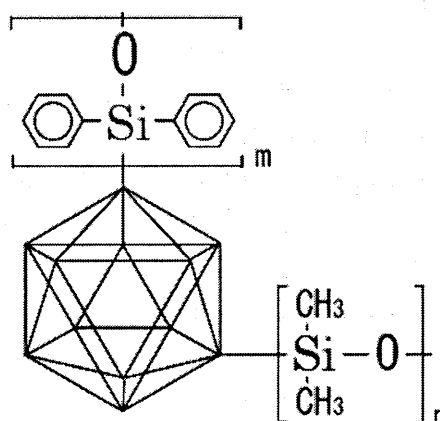
1996年以降では、Chrompackより *in-situ* 合成法を用いた PoraBOND、CarboBOND カラムが出され、従来の PLOTカラムとは異なり、高温使用が可能なカラムが出されている。また、CP-LOWOX のような3層の PLOTカラムも発売されており、新たな適用範囲が広がっている。

ここでは以上の歴史をふまえて、液相の進歩、PLOTの広がり、高速GCへの適用について最近のキャピラリーカラムについて語ってみたい。

液相の進歩

キャピラリーカラムの液相としては主にポリシロキサン系統とポリエチレングリコール系統に分けられる。ポリシロキサン系統は、メチル、フェニル、シアノプロピル、トリフルオロプロピルなどの置換基の違いによって選択性を変えている。ポリエチレングリコール系ではWAXとFFAPがある。パックドカラムでは多くの液相があったが、キャピラリーカラムでは分離能の高さと塗れにくさからその数は限られているが、最近ではコンピューターモデルを用いて新しい液相（固定相）の設計を行うこともなされている。

標準的な液相から若干はずれたものとして、SGEのHT-8がある。この液相は8%フェニル（相当）カルボラン-シロキサン構造を持つもので、現在日本国内ではPCBの全成分分離できるものとして注目されている。パックドカラムの時代のデキシル400GCに相当するカルボラン構造を持っており、高温使用に耐えるものである。5%フェニルメチルポリシロキサン系の液相に押されてなかなか広がらなかったが、応用分野を絞って脚光を浴びてきた。他に5%フェニル（相当）カルボラン-シロキサン構造のHT-5もある(7)。



キャピラリーカラムの新しい液相としてはシクロデキストリンと、”ms”タイプの液相を挙げることができる。シクロデキストリンは光学異性体の分離に用いられており、ベースに1701などのポリシロキサン系液相を用いてその上にβ-シクリデキストリンを塗っている。分離の形態としては、シクロデキストリンの穴の中に目的成分の入り方によって分離する機構となる。

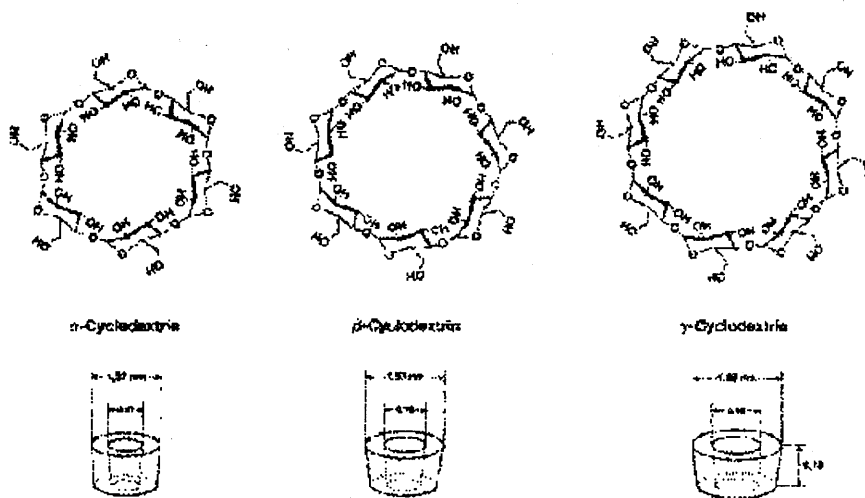
光学異性体の分離については1960年代半ばから Gil-Av(8)らのアミノ酸とジペプチド誘導体についての研究があるが、キラルな固定相の光学的選択性と熱安定性を高めることに努力がなされた。この分野での画期的な仕事は、Frankら(9)による光学活性のあるポリシロキサン液相の導入（例：Chirasil-VAI）と、Konigら(10)による似

たような光学活性なジアミド液相の XE-60-L-valine-(S)-及び(R)- α -phenylethylamideがあげられる。

これらの液相はメチルポリシロキサンにキラルセクターとなる物質を結合させて熱安定性を高めているが、光学選択性には制限があった。

シクロデキストリンを用いた光学異性体の最初のGC分析が1983年に Koscielskiら(11)によって報告されたが、パックドカラムでの分析であったため、十分な効率が得られなかったにもかかわらず、 α -pinene、 β -pinene や cis-, trans-pinane に対して著しく高い選択係数(α 値)を示した(12)。

シクロデキストリンをGLCで用いた場合の”トポロジカル”な選択性については既に Smolkova-Keulemansova(13,14)の基礎的な研究があり、”ホスト-ゲスト相互作用”が示されていた。

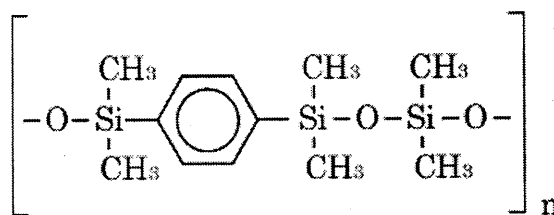


キャピラリーカラムへの応用は Szejtli ら(15,16)によって per-O-methylated cyclodextrins について報告された。メチル化シクロデキストリンは融点が比較的高く、GLC用としてはあまり適していなかった。

Schurig ら(17)は、per-O-methylated β -cyclodextrin の融点を下げるために、OV-1701などのポリシロキサンに少量溶かしてコーティングすることで、広い温度範囲で使用できること、様々な化合物に対して光学活性分析が適用できるなどの利点をもたらしたが、キラルセクターを希釈することになるので、ノンキラルなマトリックスでの分離度が若干落ちることを招いた。

シクロデキストリンはメチル化やアシル化がし易いことから、様々な誘導体が合成され、液相として供されてきているが、均一な、再現性のある誘導体の合成が難しいのも現状である。また、不動化したシクロデキストリンカラムが Chrompack より販売されており、今後のさらなる発展が期待される分野である。

” m s ” タイプの液相は従来のポリシロキサン型の液相とは異なり、—Si—O結合の中にフェニル基を一部取り込んだシルフェニレン構造を持つことを特徴とする。ポリシロキサン結合よりも耐熱性が高く、よりブリードの低いカラムが可能となる。



PLOTカラムについて

最近のPLOTカラムについて、Zhenghua Ji らの総説(18)があり、この総説を中心に紹介したい。PLOTカラムとはPorous-Layer open-tubular(PLOT)キャピラリーカラムの略であり、主に気固クロマトグラフィー(GSC)で利用される。PLOTカラムは従来のパックドカラムと比較して、より高分離能、高速分離であり、カラムの再生も容易である。また、適用範囲も広がっており、ガス分析からテトラデカン程度までの低沸点化合物、炭化水素のような無極性の化合物から水のような強極性の化合物、硫化水素のような活性ガスまで適用可能となっている。表1に代表的なPLOTカラムとそのメーカーを示す。

アルミナ

アルミナPLOTカラムは1983年にChrompackによって導入され、1990年代に入ってJ&W、Hewlett-Packard(HP)、Restek、Supelcoが相次いで参入した。これらのアルミナPLOTカラムは塩化カリウム(KCl)、硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)などで活性を抑えており、その塩の種類によって選択性が異なっている。

モレキュラーシーブ、ゼオライト

酸素、窒素、一酸化炭素、メタンの分析で有用なモレキュラーシーブは、1980年から1990年代初めに実用化された。

活性炭、カーボンモレキュラーシーブ、グラファイトカーボン

活性炭はGCの始まりの頃から用いられており、ガス分析に威力を発揮した。

シリカゲル

ChrompackがシリカPLOTを1997年に発表し、Astec(GasPro)が似たようなシリカ相のPLOTカラムを出していたが現在はJ&Wから供給されている。

ポーラスポリマー

表-1. 入手可能なPLOTカラムとその製造者

製造元	製品名	固定相	膜厚 (μm)	内径 (mm)	長さ (m)
Alltech	At-Alumina	Aluminum oxide	----	0.53	30
Alltech	At-Mole Sieve	Molecular sieve 5A	----	0.53	30
Chrompack	CP-Al ₂ O ₃ PLOT	Aluminum oxide deactivated by KCl or Na ₂ SO ₄	4-10	0.25,0.32,0.53	10-50
Chrompack	CP-SilicaPLOT	Silica gel	4	0.32,0.53	15,30
Chrompack	CP-PoraPLOT Q, S, U, CP-PoraBOND Q, U	Porous polymer, DVB-base copolymer	8-20	0.25,0.32,0.53	10-50
Chrompack	CP-CarboPLOT P7 CP-CarboBOND	Carbon sieve	25	0.53	10,25
Chrompack	CP-Molsieve 5A	Molecular sieve 5A	10-50	0.32,0.53	10-50
Chrompack	CP-Lowox	Not specified			
Agilent	HP-Al ₂ O ₃ PLOT "KCl", "S", "M"	Aluminum oxide deactivated with different salts	5-25 10-50	0.25,0.32,0.53 0.32,0.53	10-50 15,30
Agilent	HP-Molsieve 5A	Molecular sieve 5A	10-50	0.32,0.53	15-30
Agilent	HP-PLOT Q	Porous polymer, DVB-base copolymer	----	0.32,0.53	15-50
J&W	GS-Alumina, GS-Alumina/KCl	Aluminum oxide deactivated with different salts	----	0.32,0.53	30
J&W	GS-Molsieve	Molecular sieve 5A	----	0.53	10
J&W	GS-Q	Porous DVB polymer	1.5-3	0.32,0.53	30
J&W	GS-CarbonPLOT	Carbon	----	0.32,0.45,0.53	15-60
J&W	GS-GasPro	Not Specified	----	0.32	5-60
Quadrex	PLT-5A	Molecular sieve 5A	----	0.53	15,30
Restek	Rt-Alumina PLOT	Aluminum oxide deactivated with different salts	----	0.32,0.53	10-50
Restek	Rt-Msieve, 5A, 13X	Molecular sieve 5A	----	0.32,0.53	5-30
Restek	Rt-Q, S PLOT	Porous polymer DVB-base copolymer	----	0.32,0.53	15,30
Supelco	Alumina PLOT Alumina-KCl PLOT	Aluminum oxide	----	0.32,0.53	30
Supelco	MolSieve 5A	Molecular sieve 5A	----	0.32,0.53	30
Supelco	Supel-Q PLOT	Porous DVB polymer	----	0.32,0.53	30
Supelco	Carboxen-10xx PLOT, CLOT	Carbon sieve or Carbon	----	0.32,0.53	15,30,60

表-2. PLOTカラムの化合物に対する耐性

化合物	Aluminum oxide	Molecular sieve	Porous polymer	Carbon sieve	Silica
Carbon monooxide	a,b				
Carbon dioxide	a,b	a,b			
Water	a,b	a,b		b,c	b,c
Hydrogen sulfide	f	f	c	c,f	
Carbonyl sulfide	f	f		c,f	
Carbon disulfide	f	f	c	c,f	c
Thiol	f	f	c	c,f	
Alcohol-ketone and other solvent	f	a,b,f	d	b,f	
Hydrocarbons C2 and higher		d,e,f		d,e	
Hydrocarbons C6 and higher		d,e,f	e	e,f	e
Hydrocarbons C10 and higher	e	e,f	e	f	e
Hydrochloride acid	f	f	a,b,c	f	f
Halids	c	f		c,f	

- a: 強くまたは部分的に吸着される。徐々にカラムを傷める。
 b: 保持時間が短くなる。コンディショニングで改善することもある。
 c: 不可逆吸着を起こすことがある。微量分析には向かない。
 d: 定量性に問題が出る場合がある。
 e: 使えないことはないが勧めない。
 f: 使用は避けるべきである。

ポーラスポリマータイプのPLOTカラムには DVB 単体ポリマーと DVB をベースとした共重合体のものがある。DVB 単体ポリマーカラムとしては GS-Q(J&W)、Hayesep Q があり、DVB-Styrene 共重合体は Q タイプ、DVB-Pyridine 共重合体の S タイプ、DVB-Ethylene glycol dimethylacrylate 共重合体の U タイプがある。製品として GS-Q、PoraPLOT Q、S、U、PoraBOND Q、HP-Q などがある。

PLOTカラムにおける溶質の溶出順は基本的にはGLCと同様に分析対象物質の沸点や炭素数に従う。例外はアルミナPLOTカラムで、アルケンとアルキンは同炭素数のアルカンの後ろに溶出する。基本的には分析対象物質の保持は吸着剤の活性サイトへ吸脱着によって行われる。PLOTカラムの選択性は吸着剤と分析対象物質との3種類の相互作用に分けられる。モレキュラーシーブのような分子の大きさによるもの、アルミナのような強い双極子相互作用によるもの、ポーラスポリマーのような分極化選択性によるものである。

PLOTカラムのコーティング法は (i) *in-situ* ポリマー化法、(ii) ダイナミックコーティング、(iii) スタティックコーティングがある。(i) ではまずモノマー溶液、触媒および溶媒をチューブ内に満たし、溶液を追い出してから、一定時間で反応させ、カラム内にポアを持った層を形成させる。反応後に残った溶液とモノマーをガスでページして追い出すか、別の溶媒で洗い流してガスで乾燥させる。(ii) は Dijkstra と DeGoey (19) が始めた方法で、アルミナPLOTや MolsievePLOT の製造に主に用いられる。スラリー溶液を高圧でチューブ内に送り込み、チューブ内が満たされると一定の速さで溶液を押し出して層を形成させるものである。(iii) はモレキュラーシーブ、シリカPLOT、ポーラスポリマーPLOTの製作に用いられる。チューブ内を希薄溶液で満たし、真空引きしてある程度湿った状態で層を残す。ダイナミック法もスタティック法も懸濁溶液の作り方で膜厚等性能に大きく影響する。

コーティング技術の進歩により、0.25 mm、0.32 mm、0.53 mmの内径で100 mまでのPLOTカラムが入手でき、アルミナPLOTカラムでは内径100ミクロン長さ30 mのものも入手できる。このカラムでは1 mあたり5000段の理論段数が得られている (ペンタン、100°C)。

PLOTカラムの問題点についていくつか挙げる。PLOTカラムの中にはWCOTカラムと比較して、低効率であったり、試料負荷量が小さいなどの欠点を持つものがある。また、初期のPLOTカラムでは固定相の固定化に問題があって、微粒子が剥がれることがあった。カラム効率の面では、アルミナPLOTや GasPro カラムはWCOTカラムと比較して遜色ないが、ポーラスポリマーPLOT、シリカPLOT、カーボンPLOT、モレキュラーシーブPLOTは効率が落ちる。大部分のPLOTカラムは特定のサンプル (ガス、低級炭化水素など) に対するその選択性によってこの効率の悪さを補っている。PLOTカラムはWCOTカラムやパックドカラムと比較して試料負荷量が1%程度しかないという報告がある(20,21)。この試料負荷量に対する問題も選択性の改善で克服されている。例えば、アルミナPLOTでは不活性化に用いる塩の種類を変えることで選択性に変化を持たせており、ポーラスポリマー

表-3. PLOTカラムの適用例

固定相	使用温度範囲 (°C)	適用
Aluminum oxide modified with deactivation agents Al ₂ O ₃ / KCl / Na ₂ SO ₄ / "S" / "M"	-50 to 200	C1からC10までの低級炭化水素 ハロゲン化炭化水素のC1からC2成分 異性体分離に良い
Divinylbenzene base porous copolymers Q type DVB-styrene copolymer or DVB homopolymer S type DVB-vinyl pyridine U type DVB-ethylene glycol dimethyl acrylate	-50 to 310, Q type -50 to 250, S type -50 to 190, U type	C1からC10の低級炭化水素 C1からC2のハロゲン化炭化水素 揮発性酸素化合物系溶媒 (アルコール、ケトン、 アルデヒド、エステル、エーテル、チオール、 アミン、無機ガスなど) 極性化合物、無狂匂性化合物ともに良い分離を示す。
Carbon sieve or Carbon	-50 to 350 (carbon) -50 to 150 (carbon sieve)	無機ガス、C1からC5までの低級炭化水素 fixed gas からのC2異性体の分離によい。
Molecular sieve, Zeolite, 5A, 13X and others	-50 to 350	酸素、窒素、希ガス、一酸化炭素、SF ₆ 、 C1からC3の炭化水素、 C1からC10のパラフィン
Porous silica with / without surface modification	-50 to 250	C1からC10の低級炭化水素 (GasuPro) C1からC4の低級炭化水素 (Silica PLOT) C1からC2のハロゲン化炭化水素 無機ガス、揮発性酸素化合物溶媒

PLOTではDVBとスチレン、ピリジン、アクリレートを共重合させることでカラムの選択性を調節し、分離の最適化をはかっている。炭化水素以外のサンプル、たとえば硫黄系のガス、低級アミン類、窒素酸化物、アルケン、ハロカーボン類、水。揮発性の酸に対して不活性であることが微量分析を可能にすること、分析の再現性を高めることと結びついている。活性サンプルを注入することにより、カラム内の吸着剤が不活性化され、そのために保持時間が短くなったり、何回か分析している内にピーク面積の再現性がとれないということが起きる。これらは固定相の物理的性質に起因するため、カラムの種類を選択には注意せねばならない。PLOTカラムはパックドカラムと比べれば概ね保持時間の再現性、ピーク面積の再現性には優れている。しかしメーカー毎に同じ固定相のカラムであっても微妙に選択性などはずれているので、カラムのメーカーを変えようとする時には注意が必要である。吸着剤粒子の固定化については最近は大きな発展があり、初期の頃のような粒子の剥離を心配することはなくなった。クロムパック、アジレント、J&Wなどで化学結合型のPLOTカラムを出している。

PLOTカラムの歴史は従来のパックドカラムの技術を追いかけてきたものであり、その長いパックドカラムの歴史から、アプリケーション分野は確立されている。その点から今後の発展に対する問題点も見えてくる。第一に性能の改善、第二は高速GCへの対応、第三にアプリケーションの拡大が今後の方向になるだろう。

高速GCとキャピラリーカラム

分析時間を短縮させるには、(i) 温度を上げる（高速昇温法など(22,23)）、(ii) カラム長さを短くする、(iii) キャリヤーガスの線速度を速くするなどあげられるが、このような方法の場合、 $1/10 \sim 1/100$ の時間短縮が期待できる代わりに分離が犠牲になることが多い。分離を犠牲にせずに高速化を図る方法として、マイクロボアキャピラリーカラムの応用(24)があげられる。現在では内径0.1mmまたはそれ以下のカラムも市販されている。カラムの内径を細くすることで、より短いカラムで効率の良い分析を行うことができる。しかし内径を細くすることで、微量分析に困難さを生じ、試料負荷量も限られてくる(Max. ca 5ng)。また、高い入口圧が必要(> 250kPa)など、特別なGC仕様が要求される。内径を0.15mmにすると、高い理論段数(6600/m)のまま必要な入口圧を下げることができ(12kPa)、膜厚を厚くすることで試料負荷量の改善もできる。また何より特別な仕様のGCが必要ない。

分析の高速化には検出器の追従性(応答速度)も見逃せない問題点であるが、TOF-MSを用いて分離を犠牲にしたままでも、成分の同定ができる利点を生かした高速化もある。MSの真空を利用して、短いカラムで迅速分析を行う方法をChrompackが提案している(特許申請中)。従来MSにメガボアカラムなどを接続するときには、真空度を落とさないために抵抗として0.25mmの素管をインターフェースとカラムの

間に入れていたが、この場合だとキャリアガスの線速度の速さも、MSの真空引きによる利点も生かせない。抵抗管を注入口とカラムの間にいれることにより、真空の利点を生かして分析時間の短縮、高感度分析、低い溶出温度、低カラムブリード、膜厚・高キャパシティーカラムを利用できる、一般的な注入口で対応できるなどがあげられ、今後の応用が期待される。

フューズドシリカキャピラリーカラム以後、5種類の液相で90%以上のGC分析が可能になったと言われており、今後は高速化、より選択性を高めること、極微量分析への対応をメーカーとして行わなければならない。

引用文献

- (1) James, A.T.: Martin, A.J.P. : *Biochem. J.*, **50**(1952), p.679.
- (2) James, A.T.: Martin, A.J.P. : *Analyst*, **77**(1952), p.915.
- (3) Golay, M.J.E. : *Gas Chromatography 1958 Amsterdam Symposium*, Butterworths, London,1958, p.36.
- (4) Golay, M.J.E. : *Gas Chromatography 1960 Edinburgh Symposium*, Butterworths, London,1960, p.139.
- (5) Desty, D.H.,Haresnip, J.N. and Whyman, B.H.F, *Anal. Chem.*, **32** (1960), p.302.
- (6) Dandenuau, R., Zerenner, E., *HRC & CC.*, **2**(1979),p.351.
- (7) SGE Chromatography Products カタログ, 2000 / 01 p.57.
- (8) Gil-Av, E., Feibush, B. and Charles-Sigler, R. : in A.B. Littlwood, *Gas Chromatography 1966*, Institute of Petroleum, London (1967), p.227.
- (9) Frank, H., Nicholson, G.J. and Bayer, E. : *J.Chromatogr.Sci.*, **15**(1977), p.174.
- (10) Konig, W.A., Benecke, I. and Siecers, S. : *J.Chromatogr.*, **217**(1981), p.7.
- (11) Koscielski, T., Sybilska, D. and Jurczak, J. : *J.Chromatogr.*, **280**(1983), p.1.
- (12) Koscielski, T., Sybilska, D. Belniak, S. and Jurczak, J. : *Chromatographia*, **21**(1986), p.413.
- (13) Smolkova, E., Kralova, H., Krysl, S. and Feltl, L. : *J.Chromatogr.*,**241**(1982), p.
- (14) Smolkova-Keulemansova, E., *J.Chromatogr.*, **251**(1982), p.17.
- (15) Juvancz, Z., Alexander, G. and Szejtli, J. : *HRC & CC.*, **10**(1987), p.105.
- (16) Alexander, G., Juvancz, Z. and Szejtli, J. : *HRC & CC.*, **11**(1988), p.110.
- (17) Schurig, V. and Nowotny, H.P., *J.Chromatogr.*, **441**(1988), p.155.
- (18) Ji, Zhenghua, Majors, R.E. and Guthrie, E.J : *J.Chromatogr. A*, **842**(1999), p.115-142.
- (19) Dijkstra, G., DeGoey, J. : *Gas Chromatography 1958*, Butterworths, London, 1958, p.56.
- (20) Ji, Z., Chang, I. : *HRC & CC.***19**(1996), p32.
- (21) Ji, Z. : *Hewlett-Packard Company Application Note*, 228-263, 1994.

- (22) Ehrmann, E.U., Dharmasema, H.P., Carney, K. and Overton, E.B. : J.chromatogr.Sci., **34**(1996), p.533.
- (23) Grall, A., Leonard, C. and Sacks, R.: Anal.Chem., **72**(2000), p.591.
- (24) Van Es, A. : High-Speed Narrow Bore Capillary Gas Chromatography, Huthig Buch Verlag: Heidelberg, Germany, 1992.

イオントラップ型 GC-MS によるダイオキシンの迅速分析

株式会社荏原製作所_環境開発センター_応用技術部_剣持 由起夫, 堤 かおり
神奈川県藤沢市本藤沢 4-2-1 / Fax:0466-82-2859 / E-mail:kemmochiL0043@erc.ebara.co.jp

1. はじめに

「ダイオキシン」とは、ジベンゾ-*p*-ジオキシン或いはジベンゾフランに 1-8 個の塩素原子が結合した 210 種の異性体の総称である。環境中で分解し難いこと、及び動物実験において非常に少量の投与量でも累積効果により極端に強い毒性を示すことから、ダイオキシンの環境中への排出・拡散は社会的に大きな関心を集めている。排出実態の調査を進める上で、1)高コスト(1 検体約 20 万円)なため検体数が制限される、2)時間がかかる(依頼から報告まで 1~2 ヶ月)ためフィードバックが遅い、3)設備・人材に投資が必要なため測定機関が限定される、という分析法の問題点が指摘されている。ダイオキシン排出実態の調査は、環境プラントメーカーの責務でもある。しかし上記に述べた理由から、従来からある分析法でダイオキシン排出実態のきめこまかな調査を行なうことは非常に難しい。そこで、イオントラップ型質量分析計を用いた MS/MS 法によるダイオキシン迅速分析法を開発した。既に 200 検体を越すクロスチェックを行ない、従来法との間で非常に高い相関性が得られている。イオントラップ型 GC-MS の利点、分析法の詳細及びクロスチェックの結果について報告する。

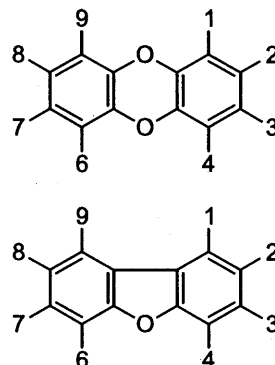


図1. ダイオキシンの構造

2. 検体数(標本数)と測定精度

検体数と測定精度の関係について述べる前に、まず言葉の定義をする。「測定精度」をサンプリングした標本数 n の平均値 \bar{x} から母集団の平均値 μ を推定する際の誤差であると定義し、同一試料を複数回繰り返し分析した際の結果のばらつきである「分析精度」と区別する。

環境プラント排出物中に含まれるダイオキシン濃度は、一様では無い。例えば都市ごみ焼却場集じん灰中に含まれるダイオキシン量は、炉の運転状況、灰の排出状況、ごみ質等の影響によりばらついている。このような状況でダイオキシン排出の真の実態を把握するには、検体数を増やすことが必須である。計算上、ばらつきが正規分布に従っていて且つ $RSD=50\%$ であると仮定する。 $n=1$ の測定では、ばらつきが全く無い超高精度の分析法が存在したとしても、測定精度が $RSD=50\%$ を下回ることは不可能である。一方分析精度が $RSD=25\%$ であっても、68 回測定を行なうとばらつきが収束するので、 $\pm 25\%$ 以内の精度で平均値を求めることが可能になる。別の言い方をすれば、「測定対象のばらつきが大きい場合、分析精度(高)／標本数(少)の組み合わせ

わせよりも分析精度(低)／標本数(多)の方が測定精度が高くなる。」。測定対象が RSD=50%の場合、RSD=10%の分析法による月 1 回測定で得られる測定精度は、RSD=25%の分析法による週 1 回測定で得られる測定精度とほぼ同等である。迅速分析法の開発に当たっては、分析精度と併せてスループット、すなわち単位時間当たりに分析可能な検体数を考慮した。

ダイオキシン排出実態を調査する上で、分析法のスループットは非常に重要な要素である。環境庁の調査によると、50kg~200kg/時の小型焼却施設は全国に約 16,000、さらに 50kg/時以下のものは推計で約 24,000 あると見られている。これに加え、全国に約 2,000 在る市町村の設置する一般廃棄物最終処分場に搬入される廃棄物及び全国に約 3,000 在る産業廃棄物最終処分場周辺環境の監視を行なうとなると、測定検体数は膨大な量になるからである。

これら施設の監視に際し大切なことは、安全であるか否かの迅速な判断である。ダイオキシン濃度が人体及び環境にとって無害なレベルであると判明すれば、細かい数字はさほど重要では無い。例えば緊急事態が生じた場合、基準値を 40pg-TEQ/g とすると、4pg と 4.1pg を厳密に区別することよりも、40pg 以上であるか否かを迅速に判断することの方がはるかに重要である。定量下限値が低い分析法も、もちろん重要である。しかし環境関連施設の管理及び安全性の迅速な判定という観点からは、定量下限値(0.1pg/g)／分析時間(1 ヶ月)の組み合わせと定量下限値(10pg/g)／分析時間(1 日)の分析法を比較した場合、後者の方が実用性が高い。本分析法の開発を開始した時点では、日本国内におけるダイオキシンに対する環境基準が存在していなかった。そこでドイツにおける土壌に対する指針値¹を参考にし、40pg-TEQ/g (乾)を測定対象濃度として設定した。

スループットを考慮し、迅速法に用いる分析手法を検討した。現在ダイオキシン分析の事実上の標準として世界中で用いられている二重収束型質量分析計を用いると分析操作が煩雑になり、多段階の試料精製操作が必要となるため、スループットの向上が困難である。ELISA 法に代表されるイムノアッセイ及び CALUX 法に代表されるバイオアッセイは、高スループットが期待できる。しかし False Positive 及び False Negative により測定値の信頼性が十分で無く、法規制対応を念頭に入れた監視手法として用いるにはリスクが大きい。ダイオキシンの構造に含まれる塩素の数が多いうことに注目し、負化学イオン化(N-CI)法の検討も行なった。しかし数 pg レベルの感度しか得られなかったため、開発を断念した。1)ダイオキシン排出実態調査に必要十分なスループットが得られること、2)調査に要求される感度(2378-T4CDD で 0.5pg 程度)及び迅速性(分析作業に 3 日間程度)が得られること、の二つの観点から、イオントラップ型質量分析計を用いて MS/MS 測定を行なう手法が最適であると判断した。

3. ダイオキシン迅速分析における MS/MS 法の利点

MS/MS とは、質量分離／質量同定(MaSS separation/MaSS identification)を意味する用語である。通常の質量分析計では、電子イオン化法(EI)等によって生じたイオン

を磁場・電場で質量電荷比(m/z)に応じて分離し、検出器に取り込んでスペクトルとして記録する。イオントラップ-MS/MS 法では、EI 等で生じたイオンから目的成分(プリカーサイオン)を m/z に応じて分離しトラップ内に捕捉する。次にプリカーサイオンと中性原子または分子を非弾性衝突させることにより目的成分を解離し(CID; Collision-Induced Dissociation)、新たな m/z のイオン(プロダクトイオン)を生じさせる。そしてこの娘イオンを検出器に取り込み、スペクトルとして記録する。質量による分離操作が二段階存在するため、夾雑物の存在下で目的物質を直接分析することが可能になる。

混合物を分析する場合、GC カラムで各成分毎に分離した後質量分析計で個々の成分のスペクトルから選択的に目的物質を検出する手法が一般に用いられている。質量分析における選択性を向上させる手法として、二つのアプローチが考えられる(図 2.)。ひとつは、質量分解能の向上である。例として、4 塩素化ダイオキシン(T4CDD)と内部標準物質として用いられる ^{13}C ラベル化された 4 塩素化ジベンゾフラン(^{13}C -T4CDF)の分離を挙げる。T4CDD の $[\text{M}^+]$ イオンの質量数は 319.8965、 ^{13}C -T4CDF の $[\text{M}+4^+]$ イオンは 319.9359 である。分解能を 8,200 以上に保つと、質量スペクトル上で分離することが可能になる。これが質量分解能による選択性の向上であり、現行のダイオキシン分析に関する JIS 法ではこのアプローチが記載されている。

一方 MS/MS 法では、分解能とは全く異なったアプローチで高選択性を確保している。イオントラップ型のような低分解能(3,000 未満)の質量分析計では、319.8965 と 319.9359 を識別することが出来ない。しかし、T4CDD の $[\text{M}^+]$ と ^{13}C -T4CDF の $[\text{M}+4^+]$ を識別することは可能である。ダイオキシンは CID により、COCl フラグメントが外れることが知られている²。T4CDD の $[\text{M}^+]$ からは $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ (質量数 62.9638)が外れるので、m/z=256.9327 のプロダクトイオンが生じる。一方 ^{13}C -T4CDF の $[\text{M}+4^+]$ からは $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ (質量数 63.9671)或いは $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ (質量数 65.9642)が外れるので、m/z=255.9688 或いは 253.9717 のプロダクトイオンが生じる。これらのイオンは、低分解能質量分析計でも容易に識別可能である。

従来型の MS/MS 装置では、二つの四重極型質量分析計と CID を行なうためのコリジョンセルが直列に配置されていた。第 1 四重極でプリカーサイオンを分離し、コリジョンセルで CID によりプロダクトイオンを生成した後、第 2 四重極で選択的に識別する。このような質量分析計は装置構成が複雑なため高価であり、またメンテナンスが困難なため²、迅速分析には不適と判断した。一方イオントラップ型質量分析計を用いると、リング電極内で質量分離及び CID の両方を連続して行なうため、装置構成が非常に単純である。その結果メンテナンスが容易になり、操作性・実用性が大幅に向上した²⁻³。

ダイオキシン迅速分析に MS/MS 法を用いる利点は、次の三点に集約される。1)夾雑物存在下でも分析可能になるため、前処理の簡略化が期待できる、2)ダイオキシンに対する高選択性が確保される、3)装置のメンテナンスが容易で操作性が高いイオントラップ型質量分析計を用いることが可能になる。

■ : ^{13}C labelled T4CDF

□ : T4CDD

質量分析計の分解能のみにより ^{13}C labelled T4CDFとT4CDDを完全分離するには8,200以上の分解能が必要である

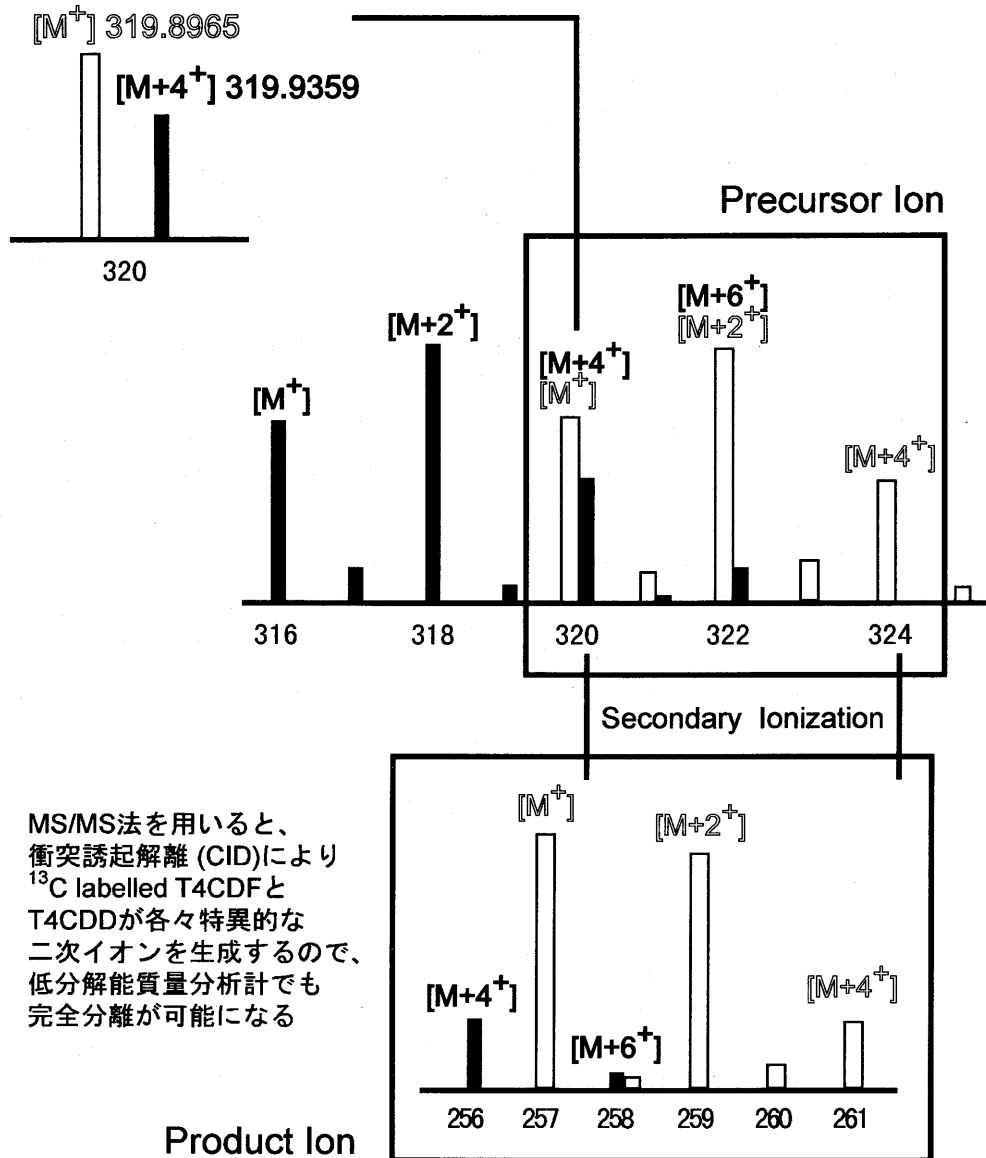


図2. Tandem Mass SpectrometryによるT4CDDと ^{13}C labelled T4CDFの完全分離

4. 抽出条件の最適化

従来のダイオキシン分析法において、分析作業全体の中で抽出時間の占める割合は極めて大きい(図3.)。そのため、MS/MS法だけでは迅速化に限界がある。ここでは、抽出時間を短縮して迅速化を図る手法について簡単に述べる。

短時間で効率良く抽出する手法として、高速溶媒抽出法(ASE)⁴が知られている。一方、試料中の炭素含有率が増加すると、ソックスレ使用時におけるダイオキシンの抽出効率が低下することが知られている⁵。しかし、炭素含有率とASEによる抽出率の関係については報告が無かった。そこでまずASEを用いて、ダイオキシンを抽出する際に炭素含有率が抽出効率に与える影響を調べた。その結果活性炭噴霧された集じん灰のような吸着力の強い試料の場合、ASEを用いてもダイオキシンの抽出が困難であることが分かった。結果を詳細に解析し、炭素含有率が高い試料でも迅速に測定する手法を開発した。

模擬試料として、活性炭噴霧された都市ごみ焼却場の集じん灰を用いた。実験に先立ちソックスレを用いた従来法によりダイオキシンを分析したところ、6ng-TEQ/gであった。また、炭素含有率は6%であった。活性炭未噴霧時における集じん灰中未燃炭素含有率が1%以下であったことから、含有されている炭素分のほぼ全てが活性炭であると考えられる。添加回収試験には、C.I.L社の¹³Cラベル化された2378塩素置換ダイオキシン17種混合品；EDF-4067を用いた。

集じん灰を風乾・粉碎し、秤量後¹³Cラベル化されたダイオキシンを添加して33mL容量のステンレス製抽出セル中で2日間馴致させた。無水硫酸ナトリウムを適宜混合し抽出セル内の集じん灰を分散させた後、ASE法でダイオキシンを抽出した。条件は次のとおりである；前加熱=7分間、溶媒=トルエン、圧力=2,000psi、温度=195°C、抽出時間=20分間。同一条件で抽出を二回行い、抽出液を合わせ、ダイオキシンを測定した。

集じん灰と無水硫酸ナトリウムの混合比(wt/wt)を1:2~1:14の間で変化させ、添加した¹³Cラベル化ダイオキシンの回収率の変化を調べた。図4.に示すとおり、4及び5塩素化体は無水硫酸ナトリウム添加率が低い場合でも良好な抽出効率を得られた。しかし6塩素化ジベンゾフランの一部及び7-8塩素化体に関しては、添加率が低いと抽出効率が極端に低くなった。添加率が低いということはつまり、抽出セル内で試料が分散されていないということである。活性炭噴霧された集じん灰をASEで高効率に抽出するには、試料の分散が重要であることが分かった。

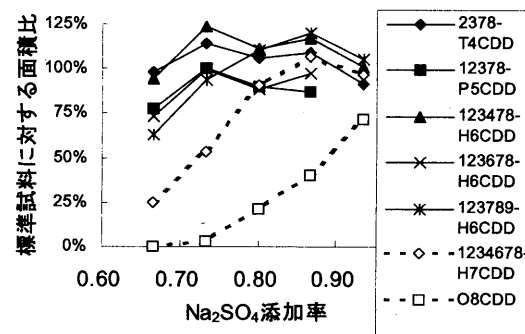
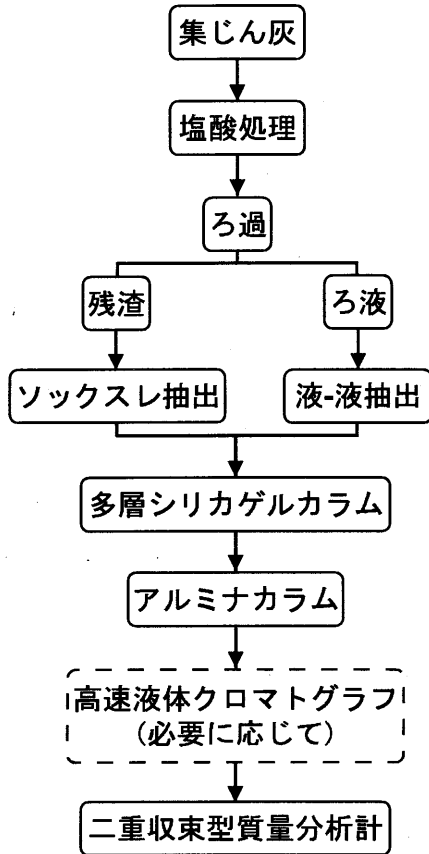
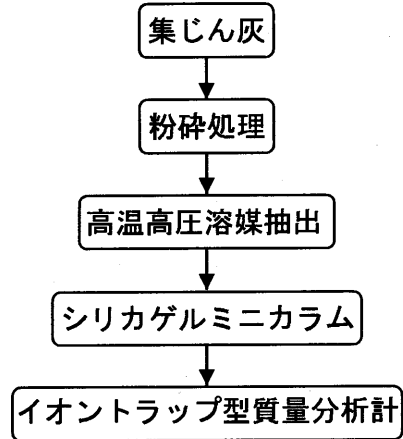


図4. 無水硫酸ナトリウム添加率と¹³Cラベル化ダイオキシン回収率の関係

従来法(所要6作業日)



迅速法(所要1作業日)



ポイント1：抽出法

- ・集じん灰中に含まれるアルカリ塩類，未燃炭素等による影響を排除するため，従来法では塩酸処理，ソックスレ抽出等作業時間の長い操作を行っていた。迅速法では粉碎法を工夫し、高温高压溶媒法による短時間抽出を実現した。

ポイント2：検出装置

- ・従来法は質量分析計の分解能のみによりダイオキシン類を分離していた。そのため高分解能の二重収束型質量分析計が必要となり、性能維持・管理のため、前処理により夾雑物を排除する必要があった。迅速法では汚れに強いイオントラップ型GC-MSを採用したため、前処理が簡略化され、分析作業時間を大幅に短縮することが可能になった。

図3. 従来法と迅速法の比較

次に、試料中ダイオキシンを全量抽出するのに必要な時間を調べた。ソックスレを用いて活性炭に吸着したダイオキシンを回収するには、数十時間の連続抽出が必要とされている。ASE では、最適混合比 1:14 を用いれば、3 回の繰り返し抽出によりダイオキシンの全量が抽出されることが確認された(図 5.)。

抽出作業がダイオキシン分析の中で占める時間は大きい。ASE 法と混合粉碎法を組み合わせることにより、高回収率を維持しながら抽出作業が迅速化されることが示された。

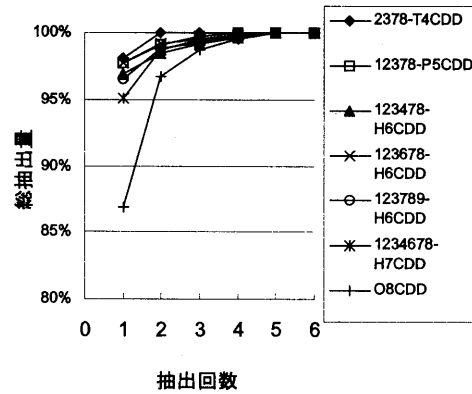


図 5. 抽出回数とダイオキシン回収率

5. MS/MS 条件

3. ダイオキシン迅速分析における MS/MS 法の利点で述べたとおり、MS/MS 法を用いてダイオキシンに対する選択性を向上させるためにはプリカーサイオンとプロダクトイオンの選択が重要である。表 1. に最適質量数を示す。

表 1. 最適質量数

	Native		¹³ C labelled	
	Precursor	Product	Precursor	Product
T4CDF	303.9 - 305.9	240.9 - 242.9	315.9 - 317.9	252.0 - 254.0
P5CDF	337.9 - 339.9	274.9 - 276.9	349.9 - 351.9	285.9 - 287.9
H6CDF	373.8 - 375.8	308.9 - 310.9	385.9 - 387.9	319.9 - 321.9
H7CDF	407.8 - 409.8	344.8 - 346.8	419.8 - 421.8	355.9 - 357.9
O8CDF	441.7 - 443.7	378.8 - 380.8	453.8 - 455.8	389.8 - 391.8
T4CDD	319.9 - 321.9	256.9 - 258.9	331.9 - 333.9	267.9 - 269.9
P5CDD	353.9 - 355.9	290.9 - 292.9	365.9 - 367.9	301.9 - 303.9
H6CDD	389.8 - 391.8	324.9 - 326.9	401.9 - 403.9	335.9 - 337.9
H7CDD	423.8 - 425.8	360.8 - 362.8	435.8 - 437.8	371.9 - 373.8
O8CDD	457.7 - 459.7	394.8 - 396.8	469.8 - 471.8	405.8 - 407.8

また、質量数以外の MS/MS 条件は次の通りである。

- ・ Precursor isolation time : 16 ms
- ・ q value : 0.45
- ・ Excitation voltage : 1.5 - 2.0 V
- ・ Excitation time : 30 ms

6. クロスチェック結果

測定例を示す。二重収束型質量分析計を用いた従来のダイオキシン分析法及びイオントラップ型質量分析計による MS/MS 法を用いた迅速法のそれぞれで同一の土壤試料を分析し、結果を比較した(表 2.)。低濃度(十数 pg-TEQ/g)から高濃度(数千 pg-TEQ/g)まで、幅広い範囲で従来法との間で高い相関性があることが見てとれる。

表 2.従来法との比較

Isomers	低濃度 [pg-TEQ/g]		高濃度 [ng-TEQ/g]		
	従来法	迅速法	従来法 1	従来法 2	迅速法
2378-T4CDD	2.2	2.0	0.003	0.011	< 0.005
12378-P5CDD	1.9	2.6	0.003	0.001	< 0.005
123478-H6CDD	0.15	0.14	0.001	< 0.001	< 0.005
123678-H6CDD	0.30	0.30	0.001	< 0.001	< 0.005
123789-H6CDD	0.20	0.10	0.001	< 0.001	< 0.005
1234678-H7CDD	0.08	0.14	0.001	0.001	< 0.005
O8CDD	0.010	0.009	0.001	0.000	< 0.005
2378-T4CDF	0.44	0.90	2.1	2.2	1.4
12378-P5CDF	0.29	0.42	0.75	0.40	0.43
23478-P5CDF	3.7	3.2	4.2	3.5	4.2
123478-H6CDF	0.67	0.63	0.73	0.63	0.54
123678-H6CDF	0.9	1.2	0.16	0.13	0.12
123789-H6CDF	0.06	0.20	0.02	0.06	0.06
234678-H6CDF	1.10	0.90	0.08	0.01	0.1
1234678-H7CDF	0.20	0.21	0.02	0.03	0.01
1234789-H7CDF	0.0	N/A	0.006	0.008	0.01
O8CDF	0.006	0.015	0.005	0.003	< 0.005
Total TEQ	12	13	8.1	7.0	7.0

現在までに 252 検体の集じん灰、排水、汚泥及び土壤試料を用いて、イオントラップ型質量分析計を用いた迅速法と高分解能質量分析計と用いた従来法との間でクロスチェックを行なった。バックグラウンド以上のダイオキシンが検出された 76 検体についてイオントラップ法で求めた総 TEQ 値と従来法で求めた値の差(100 分率)を求め、統計処理して信頼区間を計算した。

<95%の信頼区間> ±28.9%

測定対象となる試料の種類に関わらず、従来法と迅速法の間、非常に高い相関性があることが分かった。

7. イオントラップ型質量分析計の安定性

前項では、イオントラップ型質量分析計を用いた迅速法と二重収束型質量分析計を用いた従来法との間に高い相関性があることを示した。本項では、イオントラップ型

質量分析計の信頼性について述べる。ダイオキシン分析では、ダイオキシンの各塩素置換体と内標準物質の相対感度に基づいて定量を行なう。装置が安定であれば、相対感度のばらつきが小さいはずである。そこで、ダイオキシンと内標準物質の相対感度係数(RRF)の変動について調べた。検液として、ウェリントン社の EPA method1613 標準溶液(5 濃度)を用いた。構成成分は表 3.のとおりである。

表 3. EPA method1613 標準溶液の構成成分

	1 [ng/mL]	2 [ng/mL]	3 [ng/mL]	4 [ng/mL]	5 [ng/mL]
4 塩素化物	0.5	2	10	40	200
5-7 塩素化物	2.5	10	50	200	1,000
8 塩素化物	5.0	20	100	400	2,000
¹³ C labelled 内標準物質	20	20	20	20	20

標準溶液を各濃度において 1 μ L ずつ 3 回繰り返し注入し、ダイオキシンと内標準物質の面積比から検量線を求めた。検量線の傾き及び 6 ヶ月間にわたる RRF の変動を表 4.に示す。

表 4. 6 ヶ月間にわたる相対感度係数の変動

	検量線の傾き	標準誤差	r ²	RRF の変動係数
2378-T4CDF	0.937	0.004	0.999	8.1%
12378-P5CDF	0.890	0.006	0.998	4.1%
23478-P5CDF	0.948	0.011	0.999	4.5%
123478-H6CDF	0.997	0.028	0.998	6.6%
123678-H6CDF	0.983	0.009	0.999	6.6%
123789-H6CDF	1.035	0.008	1.000	6.2%
234678-H6CDF	1.046	0.010	0.999	6.6%
1234678-H7CDF	1.067	0.008	0.999	7.7%
1234789-H7CDF	1.103	0.004	1.000	6.4%
O8CDF	0.983	0.014	0.999	7.3%
2378-T4CDD	1.106	0.013	0.995	7.5%
12378-P5CDD	0.898	0.011	0.999	7.2%
123478-H6CDD	0.847	0.006	0.999	6.4%
123678-H6CDD	0.832	0.004	0.999	6.5%
123789-H6CDD	0.877	0.009	0.999	6.1%
1234678-H7CDD	1.095	0.004	0.999	5.0%
O8CDD	1.059	0.013	0.997	7.7%

表 4.は、実際にルーチン分析で稼動してる装置で測定した結果である。この装置では、最大 120 検体/月のペースで実試料が分析されている。したがってこの結果は、

実際の使用状況を加味したものと言える。まず注目したいのが、ダイナミックレンジの広さである。イオントラップ型質量分析計では、トラップ内に大過剰のイオンが導入されるとスペース・チャージ現象(詳細後述)によりパフォーマンスが低下する。そのため一般には、検量線の直線範囲が狭いと言われている。しかし表 4. に示したとおり、17 種類の 2378 塩素置換ダイオキシン全てについて 4 桁のオーダーで直線性があることが分かった。特筆すべき事項は、長期間実用に用いた場合の安定性である。2378-T4CDF の最小注入量は、0.5pg である。この量を各回 3 回ずつ半年にわたって注入しても、RRF のばらつきは 10%以内に収まっている。イオントラップ型質量分析計はトラップ内にイオンを蓄積するため、通常の四重極型質量分析計と比較すると一般に感度が高い。この結果から、単に高感度だけでなく、低濃度領域における安定性も十分であることが分かった。一方、高濃度領域における安定性も低濃度の場合と同様に重要である。O8CDD の最大注入量は、2,000pg である。この量を各回 3 回ずつ半年にわたって注入しても、RRF のばらつきは 10%以内に収まっている。これより、ng オーダーの試料が注入されてもスペース・チャージによるパフォーマンスの低下が全く生じていないことが分かった。

8. 実用上の留意点 - スペース・チャージ現象とその対策 -

通常のイオントラップ型質量分析計では、高周波電場を用いてイオンを閉じ込める方式のトラップが採用されている。高周波周波数/電圧を走査し、不安定になってトラップから追い出されたイオンを順次検出してスペクトルを得る。夾雑物はトラップ内の空間から追い出されるので、選択性が高い。しかし大過剰の夾雑物がトラップ内に導入されると、電場の安定性が損なわれ、パフォーマンスが極端に低下する。これは、「スペース・チャージ」と呼ばれる現象である。

最近のイオントラップ型質量分析計はスペース・チャージが生じないよう工夫が施されているが、それでも強引に大量のイオンをトラップ内に導入するとパフォーマンスの低下が観察される。図 6. は、意図的にスペース・チャージを生じさせたものである。試料は、汚泥抽出物である。右が通常の濃縮率で測定した場合、左は通常の 5 倍の濃縮率で測定したものである。同一試料であるにも関わらず、濃縮率により全く異なるクロマトグラムが得られる。ここでは、23478-P5CDF(図 6. 下クロマトグラム右のピーク)のエリア面積に注目したい。焼却由来のダイオキシンの中で、23478-P5CDF は総 TEQ 値の中でもっとも大きな割合を占める⁶。言い換えれば、もっとも精確に測定しなければならない異性体である。濃縮率を 5 倍に上げると、注入量 1 μ L 中に含まれる試料量も 5 倍になる。夾雑物の影響が無ければ、エリア面積は表 3. に示す検量線の傾きに従うので、5 倍になる。しかし上図で示すとおり、通常濃縮の場合で 10,571、5 倍濃縮後は 287 と、逆にエリア面積が小さくなっている。これが、スペース・チャージによるパフォーマンスの低下である。

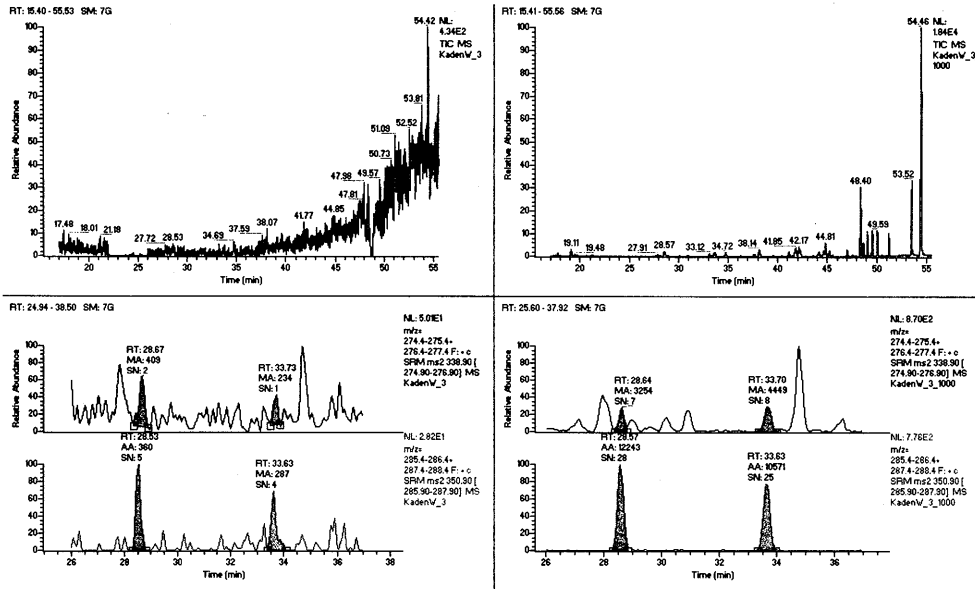


図 6. スペース・チャージによるパフォーマンスの低下

次に、スペース・チャージ防止策について述べる。表 5.に、検出下限値とダイオキシン特別措置法に基づく規制値(要監視項目)との関係を示した。ここで言う検出下限値とは、ダイオキシン分析に関する JIS 法の中で記載された計算方法に基づき、質量分析における検出下限値の 2 分の 1 を TEQ 値として総和したものである。表から分かる通り、イオントラップ-MS/MS 法では極端に濃縮倍率を上げなくとも規制値を満足する測定が可能である。したがって第一の防止策は、「不必要に濃縮倍率を上げないこと」である。

表 5. 検出下限値と規制値の関係

試料名	排水	排ガス	土壌	集じん灰
採取量	10 L	2 Nm ³	10 g	1 g
最終液量	100 μL	200 μL	200 μL	200 μL
注入量	1 μL	1 μL	1 μL	1 μL
4-5 塩素化物の検出下限	0.2 pg	0.2 pg	0.2 pg	0.5 pg
6 塩素化物の検出下限	0.6 pg	0.6 pg	0.6 pg	1.5 pg
7-8 塩素化物の検出下限	1 pg	1 pg	1 pg	2.5 pg
検出下限値	2.2 pg/L	22 pg/Nm ³	4.4 pg/g	150 pg/g
規制値(要監視項目)	10 pg/L	100 pg/Nm ³	(250 pg/g)	3,000 pg/g

もうひとつの防止策は、試料のクリーンアップである。つまり図 6.で示したスペース・チャージ現象は、夾雑物イオンに由来するものである。そこで精製操作により夾

雑物の量を減らせば、スペース・チャージを確実に防止することが可能になる。

9. 結論

環境中に放出されるダイオキシンの動態調査には、迅速且つスループットの高い分析法が必要である。イオントラップ型 GC-MS によるダイオキシン分析法は迅速且つ高スループットであり、ダイオキシン実態調査及び環境関連施設の監視・安全性管理に適している。MS/MS 法により、高選択性が確保された。ダイナミックレンジはサブ pg から数 ng まで 4 桁以上あり、数ヶ月の間使用しても相対感度係数のばらつきが少なく、安定して使用可能なことが実証された。イオントラップ法の障害とされていたスペース・チャージ現象は、サンプル調製により容易に防止可能なことが分かった。実試料を用いて従来法とクロスチェックを行なった結果、TEQ 値が非常に良く一致した。これはデータの連続性、つまり今後イオントラップ型 GC-MS で求めたデータと従来法による過去のデータを直接比較可能なことを意味する。今回開発したイオントラップ型 GC-MS によるダイオキシン迅速分析法がダイオキシン調査に適した実用的な手法であることが分かった。

1. Shulz D., 1993. PCDD/PCDF-German Policy and Measures to Protect Man and the Environment. Chemosphere, Vol.27, Nos.1-3, pp501-507,
2. Plomly J.B., Mercer R.S. and March R.E., 1995. Optimization of the quadrupole ion storage mass spectrometer for the tandem mass spectrometric analysis of dioxins and furans. Organohalogen Compounds 23, pp7-12.
3. Leonards P.E.G., Brinkman U.A. and Cofino W.P., 1996. The use of gas chromatography with ion-trap MS/MS detection for the determination of planar PCBs in biota and sediment. Chemosphere 32, pp2381-2387.
4. Knowles D.E., Richter B.E., Ezzell J. and Hfler F. 1995. Extraction of Chlorinated Compounds by Accelerated Solvent Extraction (ASE). Organohalogen Compounds 23, pp13-18.
5. Finkel J.M., James R.H., Baughman K.W., Pau J.C., Knoll J.E. and Midgett M.R., 1989. Efficiency of Dioxin Recovery from Fly Ash Samples during Extraction and Cleanup Process. Chemosphere 19, Nos. 1-6, pp67-74.
6. Oser H., Thanner R. and Grother H.-H., 1998. Continuous Monitoring of Ultratrace Products of Incomplete Combustion during Incineration with a Novel Mobile Jet-REMPI Device. Chemosphere 37, Nos. 9-12, pp2361-2374.

GC/MS/MS 分析の有効性

(株) 日立サイエンスシステムズ

テクノリサーチセンタ 望月 康平

1、はじめに

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) は、環境、食品、化学材料、医薬品等の分野で幅広く利用されている。近年は、特に環境、健康に対する関心の高まりから、外因性内分泌攪乱物質のような極微量の成分分析でのニーズが増加してきている。測定対象は、水道水のような夾雑物の少ない系から、生体抽出物のような夾雑物の多い系に広がってきている。このため、各種の抽出、濃縮を行う前処理法が提供されている。GC/MS 本体の機能についても、多成分系での定性精度の向上と高選択性を持つマススペクトロメトリ/マススペクトロメトリ法 (MS/MS 法) が注目されてきている。

GC/MS/MS 装置は、高い性能を有する反面、高価であったため、一般的な分析への活用例は少なかった。3次元質量分析装置 (3DQMS) は、単一の MS で MS/MS 機能を持つため、ルーチン的な分析分野での活用が期待されている。

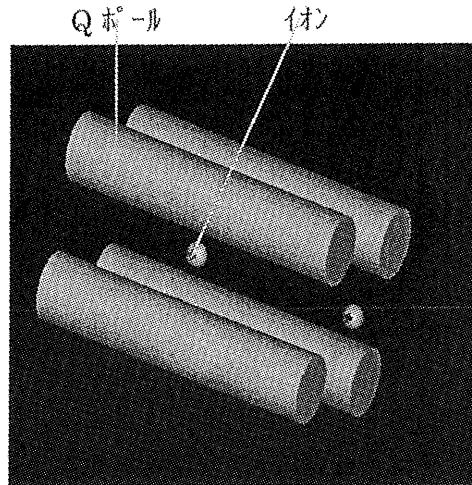
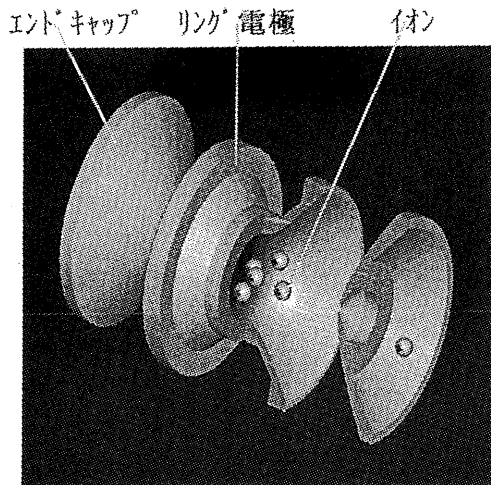
ここでは、3DQMS による MS/MS 分析について紹介する。

2、測定原理

2-1 3DQ/MS の特徴

GC/MS として普及している四重極質量分析計 (QMS) では、四重極 (Qポール) 内に形成される高周波電界により、特定のイオンのみが電極内を通過して検出器に到達する。マススペクトルはこの電界を掃引させることで検出している。

一方 3DQMS は、回転双曲面を持つドーナツ型のリング電極とそれを挟む 2 個のエンドキャップより構成されている。内面は、断面が四重極質量分析計の断面と類似の形状をした回転体であり、内部の空間に四重極電界を形成する。イオンはこの電界の作用により内部に捕らえられる。捕らえられたイオンは、電界のパラメータを変化させることでトラップ空間から脱し、検出器で検出され、マススペクトルとして記録される。検出するイオン量は単位時間あたりのイオン量と蓄積時間の関数となり、高感度化が図れる。また、蓄積したイオンについて、高周波の成分のパラメータを変化させることで、MS 内のイオンをコントロールできる。MS/MS 測定では、この技術が使われる。



3DQMS :
 回転双曲面のリング電極と、それを左右に挟むエンドキャップ電極からなり、イオンをこの空間に一定時間閉じ込め、その後、質量スペクトルを得る。

QMS :
 4本の双曲線柱が平行に並んだ四重極に直流と交流の電圧をかけて双曲電界を発生させ、イオンを目的質量数毎に通過。

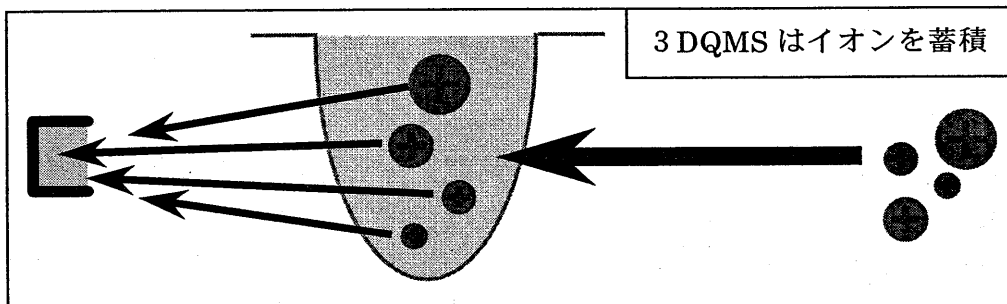
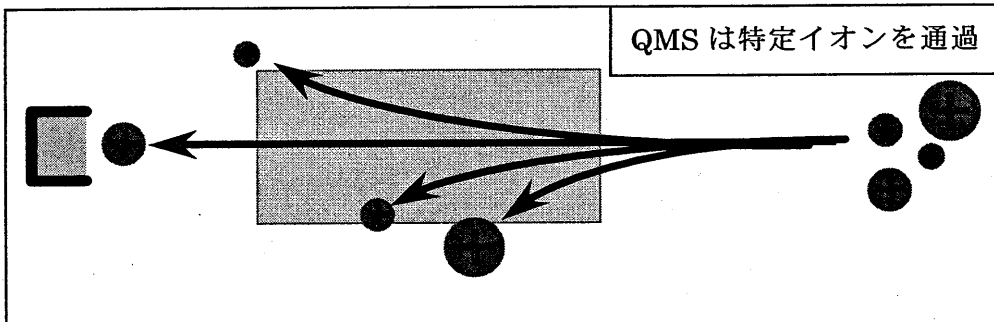


図1、3DQMSとQMSの比較

2-2 MS/MS 測定原理

MS/MS は、マススペクトル中の特定イオン（プリカーサイオン）を選択し、外部よりエネルギーを加えて解裂させ、生成したイオン（プロダクトイオン）のスペクトルを検出する手法である。特定のイオンに由来するスペクトルを検出することから、分子構造に関する情報が得られる。特定の構造に由来する情報となるため、夾雑物の影響を除去した選択性の高いデータが得られる。

図2に QMS による MS/MS の原理を示す。第1MSで特定イオンが選択され、衝突室で He ガスと衝突し解裂する。解裂したイオンは第2MSで質量分散されてスペクトルとして検出される。

3DQMS の場合は、これらの手順を1つのMSで行う。(図3)

- (1) 生成したイオンをMS内に蓄積する。
- (2) プリカーサイオン以外のイオンを排除する。
- (3) プリカーサイオンに共鳴する電界を重畳して He ガスとの衝突を誘起し、解裂を行う。
- (4) 解裂後のプロダクトイオンを検出する。

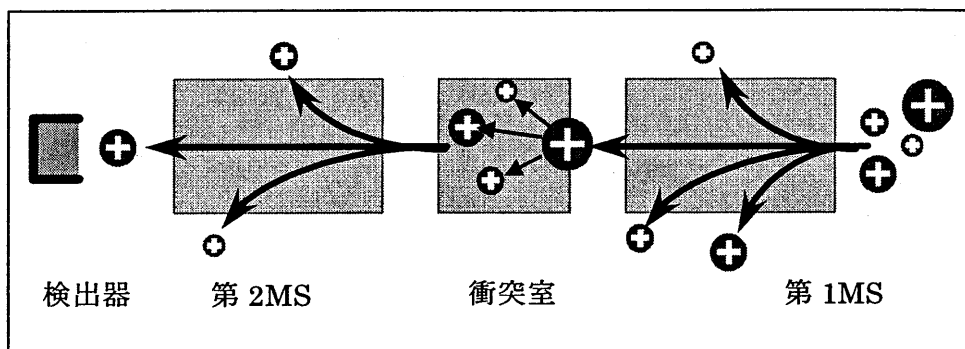


図2 QMS による MS/MS の原理

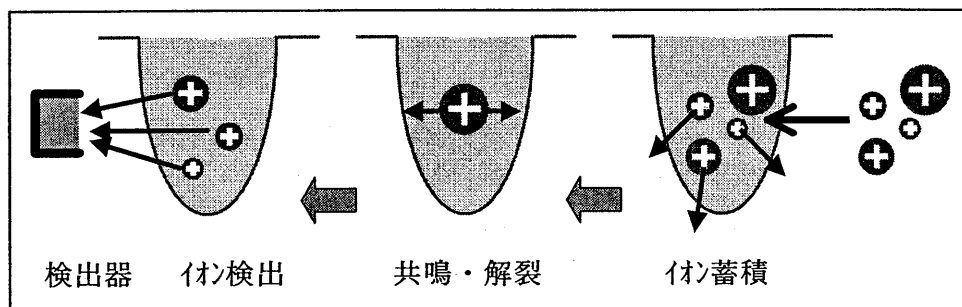


図3 3DQMS による MS/MS の原理

3 DQMS における MS/MS 測定 の各段階 での スペクトル を 図 4 に 示す。

3 DQMS を 用いる メリット と して は、

- (1) プリカーサイオン量を蓄積時間によりコントロールできるため、微量成分の分析が可能。
- (2) イオンの選択範囲に自由度があり、単一イオンやイオン群（同位体等）としての選択も出来る。
- (3) プロダクトイオンの収率が高く、高感度の測定が可能。

などがあげられる。

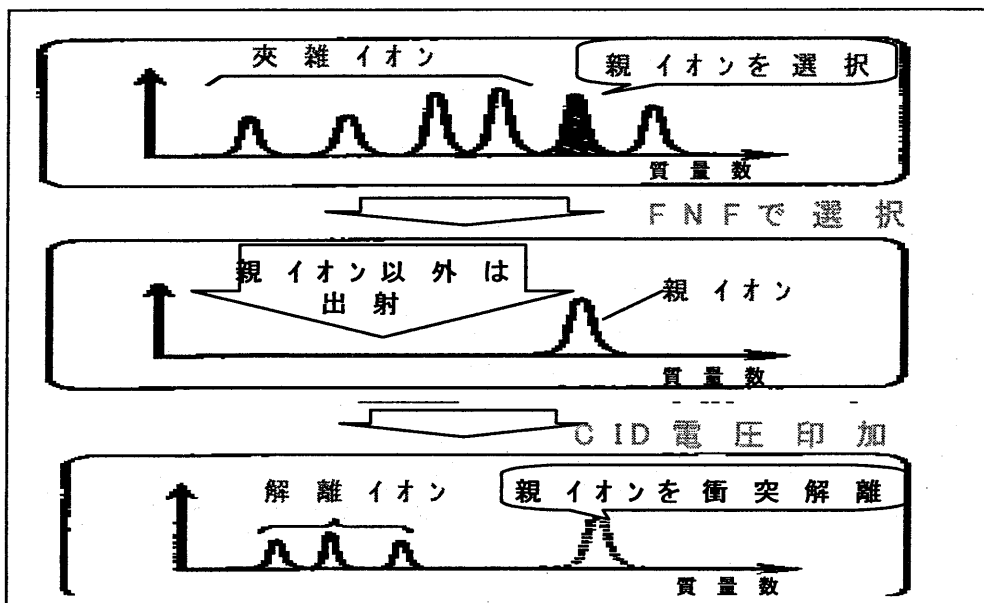


図 4 スペクトル上で見る MS/MS 手順

(4) GC/MS/MS 測定例

3-1 オクタフロロナフタレンの分析例

図 5 にオクタフロロナフタレンの GC/MS/MS 分析例を示す。上段は通常の MS スペクトルで、分子イオン $m/z272$ およびフラグメントイオン $m/z222,241$ 等が検出されている。中段は分子イオン領域のみ残り、他のフラグメントイオンを排除したスペクトルを示す。この状態で $m/z272$ のみに共鳴する高周波を重畳し衝突解離した結果が下段である。 $m/z253$ (M-F)⁺、 $m/z241$ (M-CF)⁺、 $m/z222$ (M-CF₂)⁺ が検出された。これらのイオンが分子イオン由来のイオンであることが示されている。

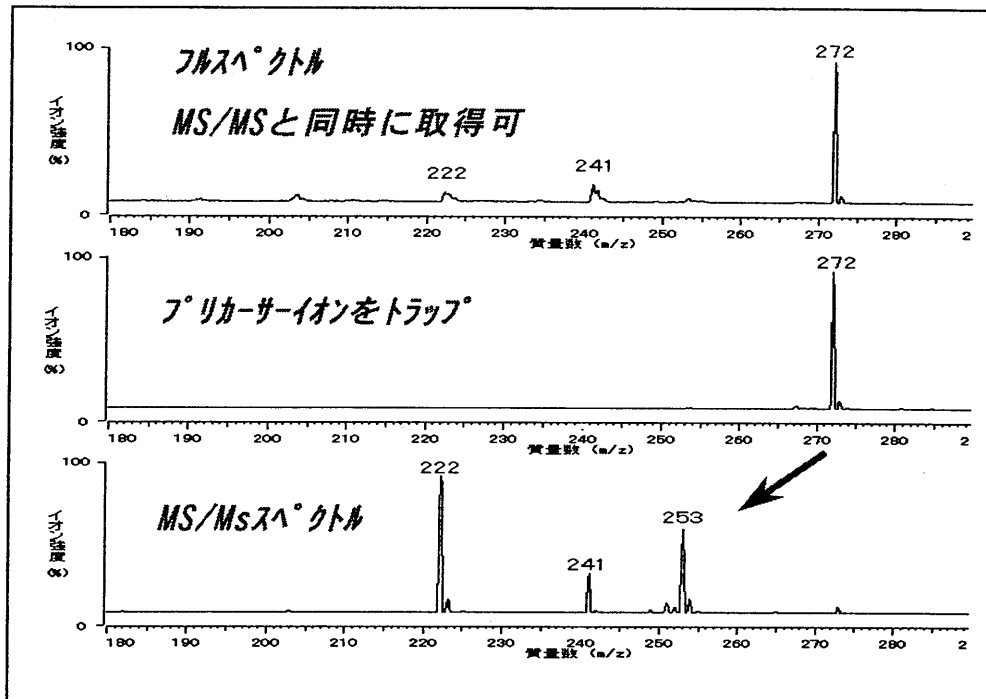


図5 オクタフルオロナフタレンの分析例

3-2 シベルメトリンの分析例

アブラムシ等の駆除に使われるピレスロイド系殺虫剤であり、野菜・果物等の残留農薬として指定されているシベルメトリン（図6）の分析例を図7に示す。マススペクトル（上段）としては分子イオンは検出されず、多くのフラグメントイオンが検出されている。このような場合は、データ検索ソフトによる同定が有効である。しかし、夾雑物が存在する場合は、存在するイオンの由来が問題となる。MS/MSでは、分子構造に基づいた解裂の状況を判断する情報が得られる。中段は、 $m/z181$ をプリカーサーとしたプロダクトイオンのスペクトルである。 $m/z181$ (C_3H_9O)⁺を残して衝突解離を行い、得たスペクトルで $m/z152$ (C_3H_9O-CHO)⁺がプロダクトイオンとして検出されている。一方下段は、塩素2個を含むフラグメントイオンである $m/z163$ をプリカーサーイオンとしたスペクトルで、塩素1つが外れたプロダクトイオンが検出されている。この結果は、上段のマススペクトル中のフラグメントイオン $m/z127,129$ の同位体パターンとも一致しており、分子構造に関する重要な情報が得られている。

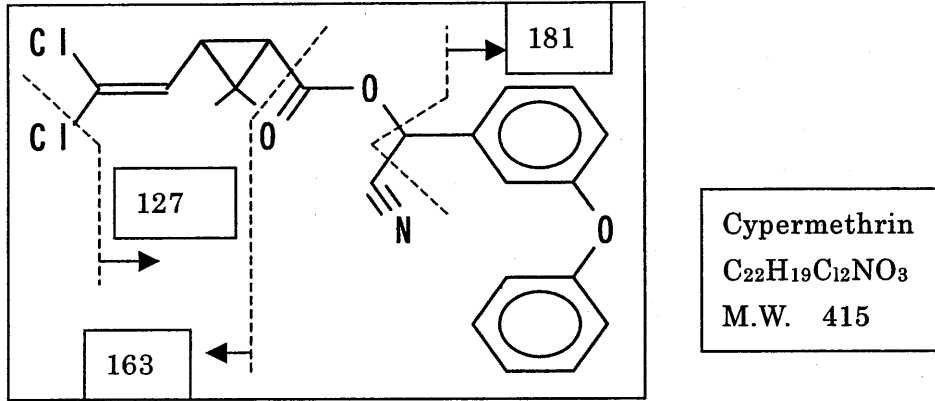


図6 シペルメトリンの分子構造

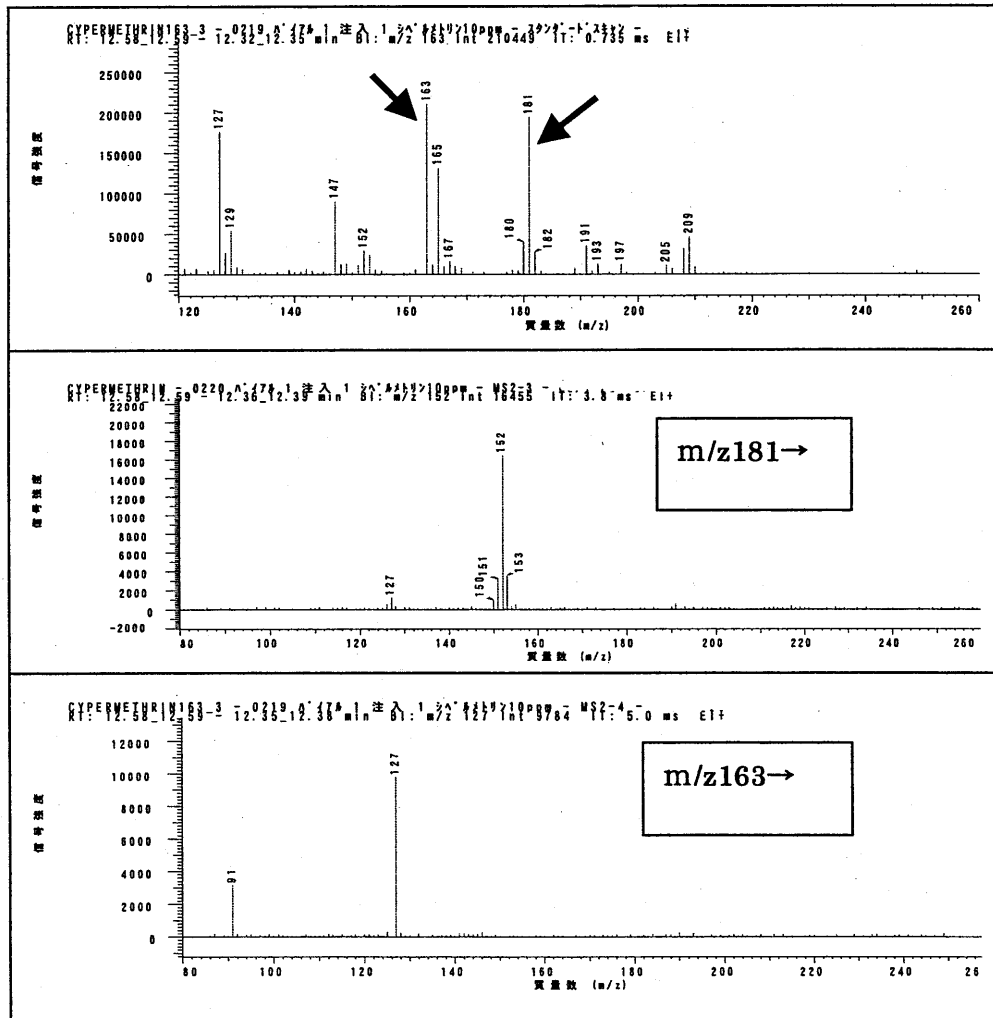


図7 シペルメトリンのMS/MS スペクトル

3-3 シマジンの分析例

水質基準の対象成分であり、家庭用にも用いられている除草剤、シマジン(図8)の測定例を図9に示す。分子イオン $m/z201$ をプリカーサとして得られたスペクトルを下段に示す。プロダクトイオンとして、 $m/z186$ ($M-CH_3$)⁺、 $m/z172$ ($M-C_2H_5$)⁺、 $m/z138$ ($M-C_2H_5-Cl$)⁺等が検出されている。アルキル鎖およびClの解離が明確に示され、重要な構造情報が得られている。

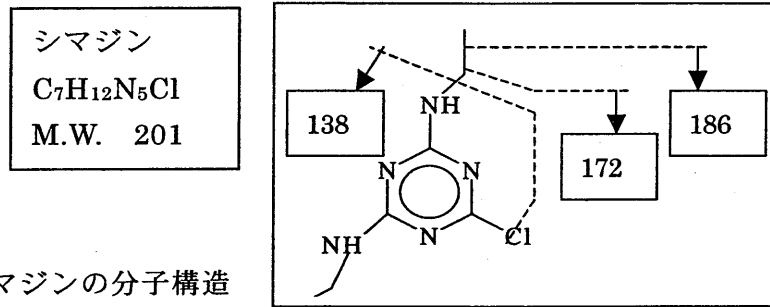


図8 シマジンの分子構造

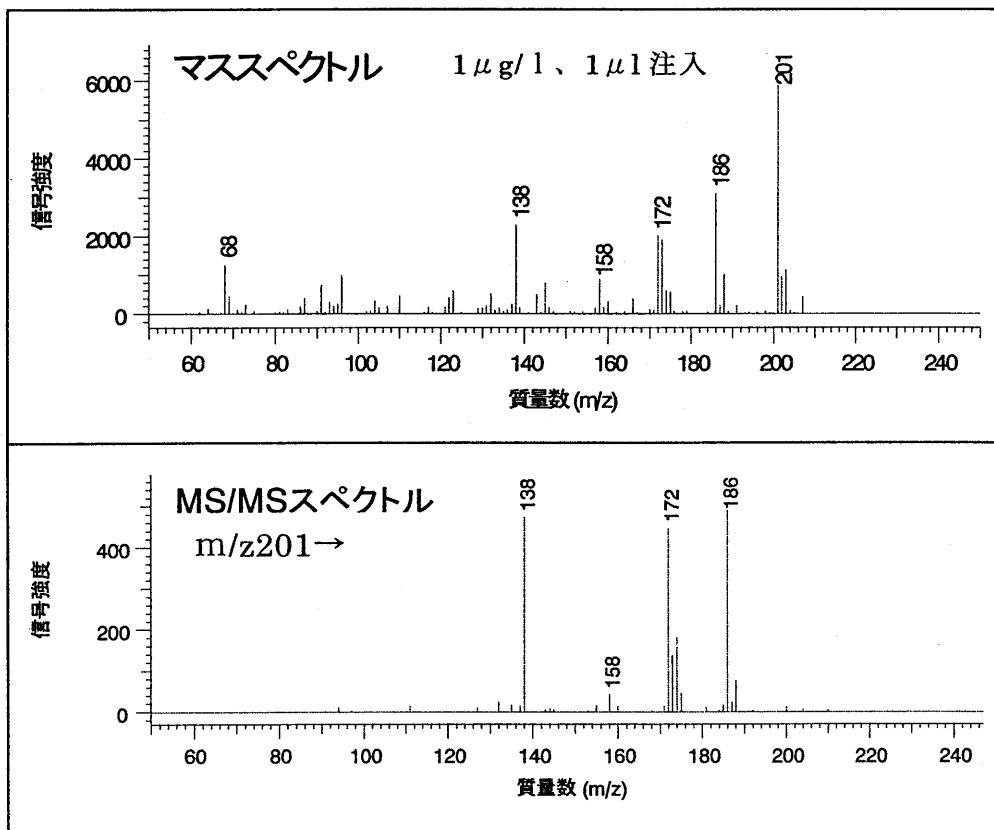


図9 シマジンのMS/MSスペクトル

3-4 ベンゾフェノンのMS/MS定量分析例

医薬品原料、紫外線吸収剤として使用されるベンゾフェノン（図10）
10 μ g/l、1 μ l 注入時の測定例を図12に示す。測定条件は図11に示す。
マススペクトルでは、分子イオン m/z 182 が明確に検出されている。 m/z 182
によるマスクロマトグラムは良好な S/N 比で得られているが、ベンゾフェ
ノン以外の夾雑物ピークも検出されている。（上図） m/z 182 をプリカー
サとして得られた MS/MS スペクトルでは、プロダクトイオン m/z 152
（M-CH₂O）⁺が検出され、それを用いたクロマトグラムは良好な S/N 比
が得られ、夾雑物による影響も除去されている。（下図）

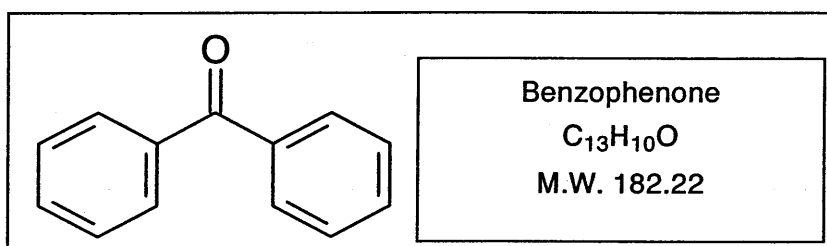


図10 ベンゾフェノンの分子構造

測定条件

カラム：DB-5MS(30m×0.25mmID, Film 0.25 μ m)
オープン温度：50 $^{\circ}$ C(1min)~30 $^{\circ}$ C/min~230 $^{\circ}$ C(3min)
注入口温度：230 $^{\circ}$ C
カラム流量：2.0 ml/min
トランスファーライン温度：230 $^{\circ}$ C
注入法：スプリットレス 注入量：1.0 μ l

イオン化法：EI
検出器：高感度検出器
質量範囲： m/z 100~200

図11 ベンゾフェノン測定条件

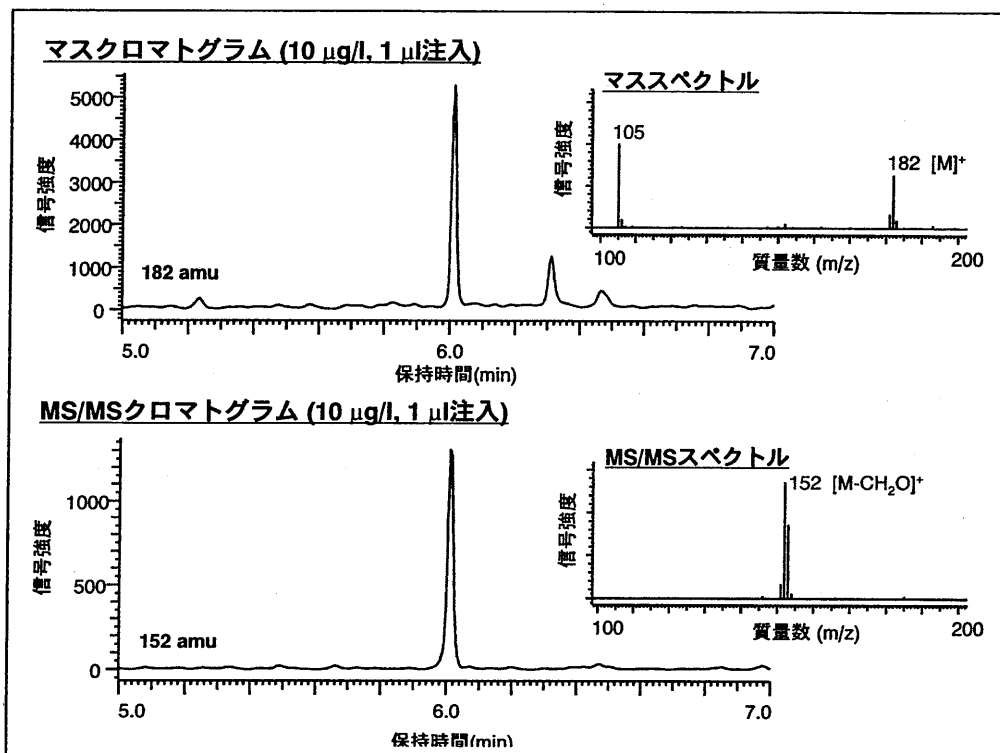


図 12 ベンゾフェノンの MS/MS 測定例

プロダクトイオン $m/z152$ を用いて、定量性を検討したところ、絶対注入量で 10pg から 100ng まで、良好な直線性が得られ、十分な定量性があることが示された。(図 12)

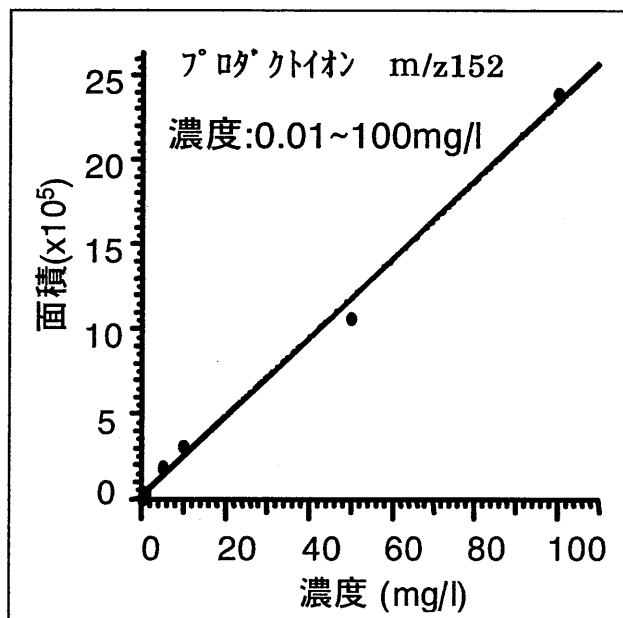


図 12 ベンゾフェノン・プロダクトイオンによる検量線

(5) まとめ

GC/MS を用いた環境関連物質の分析では、多成分の正確な定性、定量分析が望まれている。MS/MS法はこのような分析での有効性が期待されている分析手法である。コンパクトなシステムでMS/MS機能を実現するGC/3DQMS を用いて、各種試料を測定し、良好な結果を得た。定量性についても 10pg 以下の微量から 100ng まで、 10^4 以上のダイナミックレンジでの直線性も確認でき、実用性が示された。今後は、更に夾雑成分の多い系での応用例を蓄積していく。

マルチディメンジョナル GC の実際

横河アナリティカルシステムズ株式会社

落合伸夫

1. はじめに

一般にマルチディメンジョナル(MD)GC と言えば、「複数の GC カラムを用い、最初の GC で分離した特定成分を選択的に次の GC カラムに移す手法」のことを指し¹⁾、実際には 2 種類のカラムによるシステムが主流となっている。MDGC は比較的 GC の初期(1960 年代)から登場し、充填カラムと回転バルブを組み合わせたシステムが無機ガスや低級炭化水素の分析等に適用されていたが、1968 年に Deans²⁾による回転バルブを用いない流路切り替え方式“バルブレスフロースイッチングまたはニューマティックスイッチング”が開発されるとキャピラリーGC への適用が容易になり大きく進歩した。1980 年にフューズドシリカキャピラリーカラムが登場し、ラボ分析においてキャピラリーGC が主流となると、GC 分析の対象が“より微量成分”、“より複雑な組成の試料”となり、MDGC の必要性もまた高まり、Deans 方式を発展させた手法による応用が盛んに行われることとなった。

ここではキャピラリーカラムと電子的なガスフロー制御によるバルブレスフロースイッチングによる比較的新しい MDGC 装置とその応用例を紹介する。

2. MDGC の機能

MDGC の機能は主にフォアフラッシング、バックフラッシング、ハートカッティングの 3 つに大別され、これら 3 つを単独、あるいは複合させて使用する。フォアフラッシングは、最初のカラム(プレカラム)から最初に溶出してくる溶媒成分のみをカットして系外へ排出する方法、バックフラッシングは、プレカラムで分離された目的成分をメインカラムに導入した後、目的成分以降の成分をプレカラムで逆向きに溶出させ系外に排出する方法、ハートカッティングは、プレカラムで分離された成分群のうち特定のフラクションのみを次のカラム(メインカラム)に導入し、他の成分は系外に排出する方法である。

3. 装置

MDGC の要点は、最初のカラム(プレカラム)から特定のピークを二番目のカラム(メインカラム)へ導入するカラムスイッチングにある。カラムスイッチングの方式は、回転バルブを用いた方式と流体を用いた方式に大別される。回転バルブによる方式は原理が簡単なため操作性が良く、多流量が要求される充填カラムと少流量で使用するキャピラリーカラムを接続できる点等が利点としてあげられるが、耐熱性の問題、デッドボリュームにおける分離能の低下、バルブ内壁への成分吸着等が指摘されてきた(現在では回転バルブの改良に伴ないこれらの問題もかなり解消されてきている)。図 1 に回転バルブを用いた例を示した³⁾⁴⁾。

流体を用いた方式とは、圧力差によって流路を切り替えるもので Deans²⁾によって考案された。図2に流体を用いた例を示した⁴⁾⁵⁾。

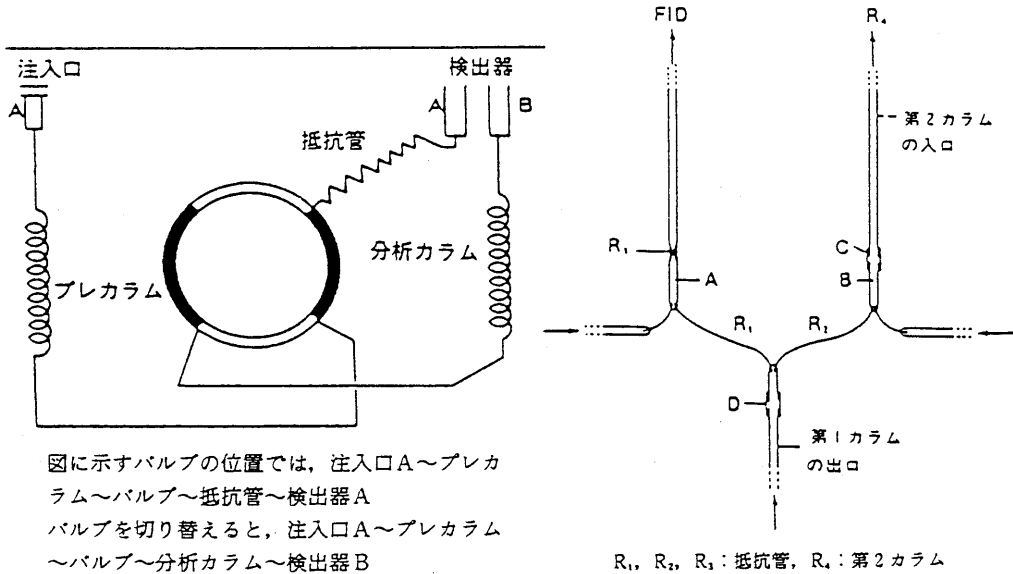


図1 回転バルブを使った方式

図2 流体を用いた方式

プレカラムの出口は抵抗管 R_1, R_2 で分岐されそれぞれ FID とメインカラムに接続されている。分岐された A, B への流路の切替えはそれぞれ独立したガスフローの圧力バランスにより調整される。キャピラリーカラムではキャリアガス流量が極めて少ないため、流量そのものではなくカラムを抵抗体と考えて圧力で制御するため、キャピラリーカラムによる MDGC にも好都合な方式である。また、この方式では流路内のデッドボリュームを最小限にし、かつ不活性な流路を実現できるため、市販の MDGC ではほとんどの装置が Deans 式あるいはそれを改良したものを採用している。しかし、市販の装置においても実際の使用時には圧力バランスに関する十分な検討が必要であった。例えばメインカラムの検出器に真空系の質量分析計(MS)を使用し、プレカラムの GC オープン温度を広範囲で昇温中に複数回のハートカッティングを行う場合などは、条件が限定された最適化が求められた。

一方、1990 年代に入ると電子式圧力コントローラーと電子式マスフローコントローラーにより GC システムのすべてのガスフローを電子的に制御する技術⁶⁾が実用化された。これによりガスフローの設定が正確かつ容易になるとともに、その設定値を測定中にさえも(再現性をもって)経時的に変化させることが可能となった。この技術はすぐに MDGC にも適用され⁷⁾、従来機械式の圧力調整器やマスフローコントローラーを使用していた部分に置き換えられ、Deans 式によ

るカラムスイッチング部の圧力およびガスフローを常にモニターし、制御することが可能になった。このシステムによれば前述した例のような場合でも高い再現性のある測定が可能である。

MDGC ではハートカットで得た画分を極めて狭いバンドに再収束させる機能も重要で、通常オンラインの MDGC ではオープン初期温度を十分下げてメインカラムの先端にフォーカシングするか、メインカラムの手前に液体窒素等の冷媒を用いるクラオフォーカシング部を設置し、空カラムまたはメインカラム(メチルシリコン系)にクライオフォーカシングした後、急速加熱を行いメインカラムに導入する。

電子的なガスフロー、圧力制御システムによる Deans 式のカラムスイッチング部、プレカラムのモニター検出器(FID)、クライオフォーカス部をもつ Gerstel 社(ドイツ)の MDGC システム(MCS)のフローダイアグラムを図3に示した。また、このカラムスイッチング部に使用する極めてデッドボリュームの小さい5方スイッチングデバイス、スイッチングの原理を図4、5、6に示した。

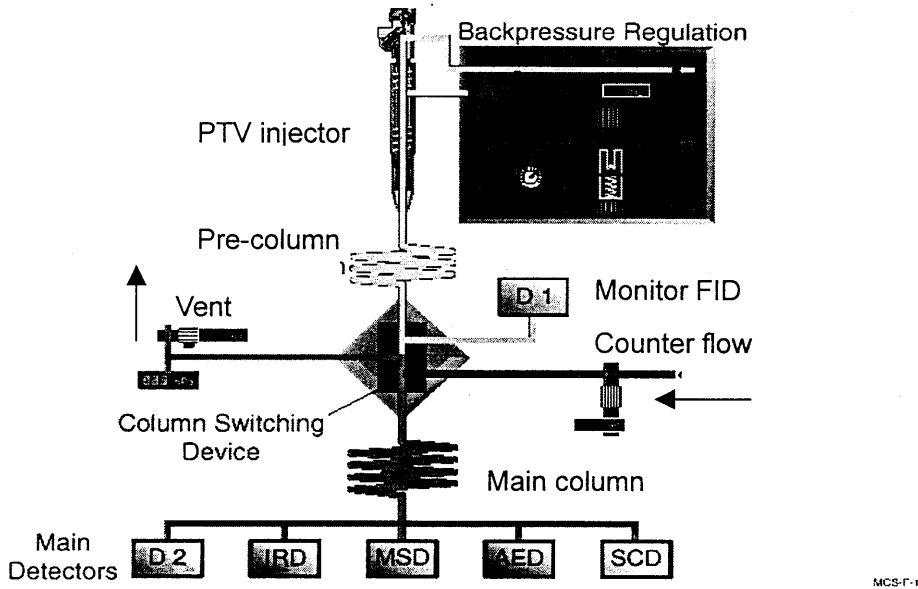


図3 Gerstel MDGC システム (MCS) のフローダイアグラム

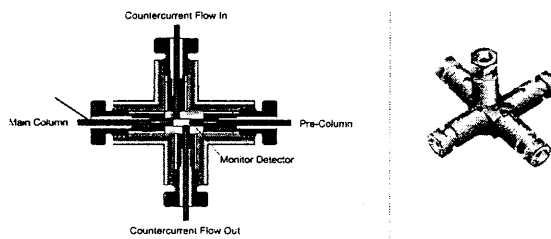


図4 Gerstel 5方スイッチングデバイス

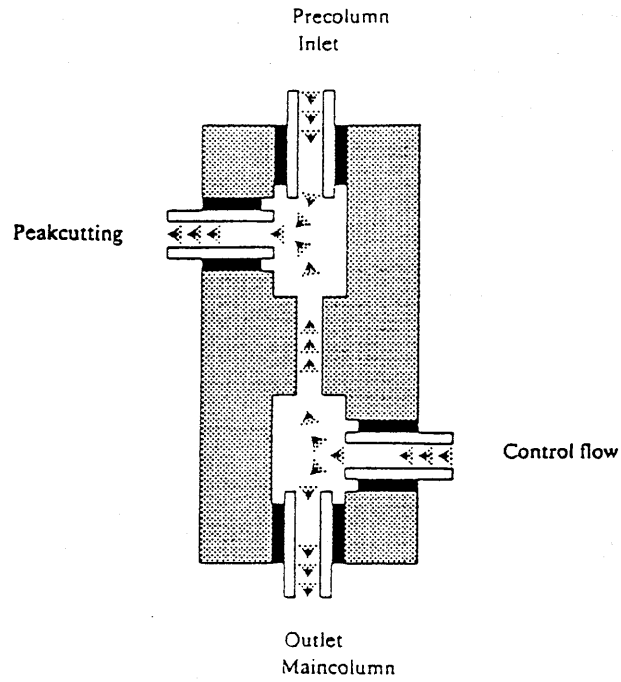


図 5 Gerstel MDGC システムにおけるスイッチングの原理

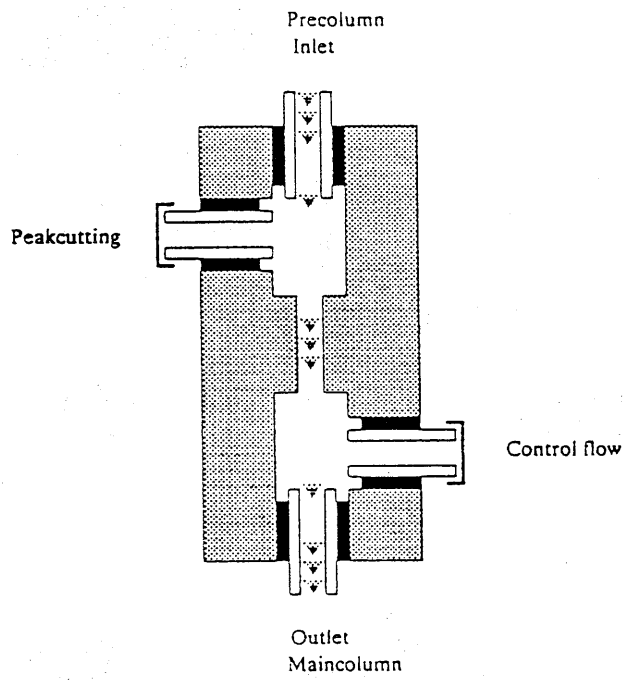


図 6 Gerstel MDGC システムにおけるスイッチングの原理
(ハートカッティング)

プリカラムから溶出する成分の一部(通常数十～百分の1程度)は常にモニターFIDへ導かれ、ハートカッティングを行わない時は、電子式マスフローコントローラーから供給されるカウンターフローがプリカラムから溶出される成分すべてをベントラインへ排出し、かつメインカラムのキャリアガスとなる(図5)。この時ベントラインのプロポーションバルブが圧力センサーに応答し、スイッチングデバイス内の圧力を常に制御する。ハートカッティング時はカウンターフローの供給が止まり、プリカラムのキャリアガスが目的の画分と共にメインカラムに導かれる(図6)。カウンターフロー流量、スイッチングデバイス内圧力、ハートカッティングのタイムプログラムはGC条件等と同様にワークステーションのソフトウェアからコントロールされる。図7にハートカッティングのタイムプログラム例を示した。これは、プレカラムの保持時間 10.50～11.30分、12.80～13.50分、13.90～14.70分の三個所をハートカットするメソッドでCut1のON/OFFがカウンターフローのON/OFFを示している。

The screenshot shows a software window titled "Cuts" with a table of cut parameters and control options for Cut 1 and Cut 2. The table includes columns for Time, Cut 1, Rate, Pressure, Cut 2, Rate, and Pressure. The data is as follows:

Time	Cut 1	Rate	Pressure	Cut 2	Rate	Pressure
Initial 0.00	ON	--	92.5	OFF	--	--
10.50	OFF	--	--			
11.30	ON	--	92.5			
12.80	OFF	--	--			
13.50	ON	--	92.5			
13.90	OFF	--	--			
14.70	ON	--	92.5			
Final 100.00	ON	--	120.0	OFF	--	--

Below the table, there are control buttons: Run (120.00), Apply, OK, Cancel, Add, Replace, and Delete. Above the table, there are settings for Cut 1 and Cut 2, including manual control (man.), Rate (0.0 kPa/min), and Pressure (0.0 kPa) with ON/OFF checkboxes.

図7 Gerstel MCS MDGC システムのソフトウェア

このシステムによるプレカラムとメインカラムの保持時間の再現性を評価するため、軽油中のブチルベンゼン、ビフェニル、フェナンスレン、ピレンをハートカットした。プレカラム(微極性カラム)におけるノルマルアルカンの保持時間の繰り返し精度(RSD, n=5)は、平均 0.053 分(マニュアル注入)で、メインカラム(極性カラム)における上記4成分の保持時間の繰り返し精度は、0.010～0.040分であった。図8, 9にプレカラムとメインカラムのクロマトグラム(n=5)を示した。

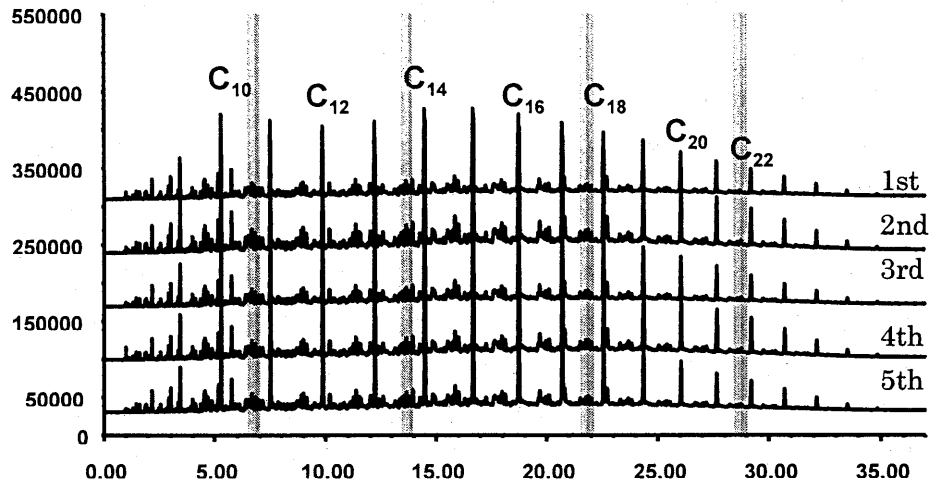


図8 軽油の分析例 (プレカラム、FID)

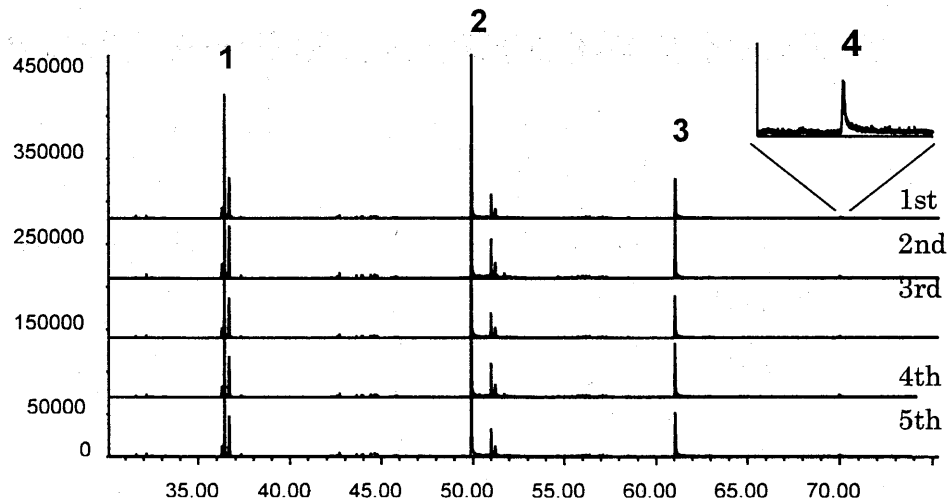


図9 軽油中の芳香族化合物 (メインカラム、MS)

1. Butylbenzene (m/z 91), 2. Biphenyl (m/z 154),
3. Phenanthrene (m/z 178), 4. Pyrene (m/z 202)

分析条件

GC1

プレカラム : HP-5ms
長さ : 30m 内径 : 0.25mm 膜厚 : 0.25 μ m
キャリアガス : He 3.14ml/min (43.2cm/sec) at 50 $^{\circ}$ C (233.5kPa 定圧モード)
注入口温度 : 300 $^{\circ}$ C
試料注入 : 1 μ l, Split 1/200
オープン温度 : 50 $^{\circ}$ C \sim 6 $^{\circ}$ C/min \sim 300 $^{\circ}$ C (hold)
検出器 : FID

GC 2

メインカラム : HP-INNOWax
長さ : 30m 内径 : 0.25mm 膜厚 : 0.25 μ m
キャリアガス : He 1.0ml/min (37.7cm/sec) at 150 $^{\circ}$ C (92.5kPa 定圧モード)
オープン温度 : 50 $^{\circ}$ C(hold)~6 $^{\circ}$ C/min~250 $^{\circ}$ C(hold)
検出器 : MS
イオン化室温度 : 230 $^{\circ}$ C 四重極温度 : 150 $^{\circ}$ C
イオン化法 : EI, イオン化電圧 : 70eV
Scan range : m/z 60~350 2.56scan/sec

MCS

Counter flow : 10ml/min
Counter flow pressure : 92.5kPa
CTS Temp. : 50 $^{\circ}$ C(hold)~25 $^{\circ}$ C/sec~-150 $^{\circ}$ C(3.5min)~10 $^{\circ}$ C/sec~270 $^{\circ}$ C(4min)
CTS Column : 空カラム

4. 応用

4. 1 主成分によって隠された微量成分の分析⁸⁾⁹⁾

溶媒ピークや主成分と一緒に、あるいは“すそ”に溶出する微量成分分析の例として、エチルベンゼン中の不純物キシレンの分析例を図10~12に示した。プレカラム(非極性カラム)の分析では、エチルベンゼンのすそに m, p-キシレンを確認することはできるが分離は不十分である(図10)。そこでプレカラムから溶出するエチルベンゼンのみをベントラインへ排出し、その他すべての成分をメインカラム(極性カラム)に移した。メインカラムのオープン初期温度を下げることによる再フォーカシング(凝縮)では十分な分離は得られなかったが(図11)、クライオフォーカス部にて再フォーカシングさせた場合は、良好なピーク形状と十分な分離が得られ正確な定量が可能になった(図12)。

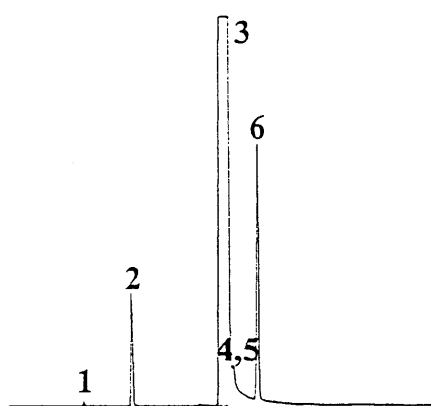


図10 エチルベンゼン中の
キシレンの分析 (プレカラム)

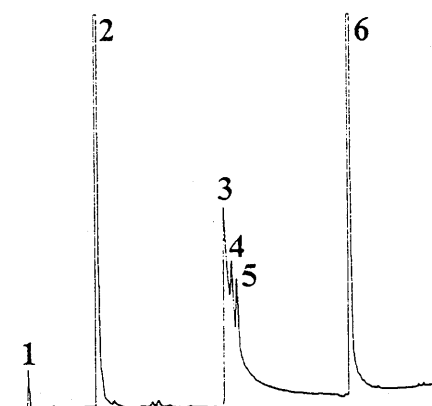


図11 メインカラム
(クライオフォーカス無し)

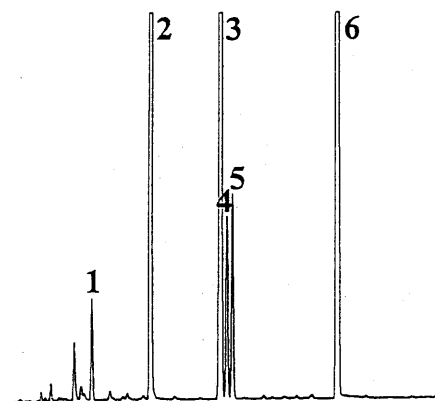


図 1 2 エチルベンゼン中のキシレンの分析 (メインカラム、クライオフォーカス)
1.Benzen, 2.Toluene, 3.Ethylbenzene, 4.m-xylene, 5.p-xylene, 6.Styrene

分析条件

GC1

プレカラム : Ultra-1
長さ : 25m 内径 : 0.32mm 膜厚 : 1.02 μ m
カラムヘッド圧 : 130kPa (定圧モード)
注入口温度 : 60°C ~ 12°C/sec ~ 260°C (PTV)
試料注入 : 1 μ l, cold split 1/40
オープン温度 : 70°C (hold)
検出器 : FID

GC2

メインカラム : CP-Wax
長さ : 30m 内径 : 0.32mm 膜厚 : 1.2 μ m
カラムヘッド圧 : 50kPa (定圧モード)
オープン温度 : 50°C (hold) ~ 3°C/min ~ 180°C (hold)
検出器 : FID

MCS

Counter flow : 10ml/min
Counter flow pressure : 50kPa
CTS Temp. : 200°C (hold) ~ 12°C/sec ~ 150°C (hold) ~ 12°C/sec ~ 200°C (hold)
CTS Column : 空カラム

メインカラムの検出器に MS を用いてアクリル酸モノマー、ダイマー中の不純物の定性を行った例を図 1 3 ~ 1 5 に示した。プレカラムには膜厚の厚い(1.05 μ m)の非極性カラムを用い、アクリル酸モノマー、ダイマーのみをベントラインへ排

出し、その他すべての成分を極性または非極性のメインカラムへ移行させた。極性のメインカラムではベンズアルデヒド、フェノール、フルフラール、カルボキシフランなど 13 成分が、非極性のメインカラムではさらにベンゾキノン、フェノチアジンが同定された。

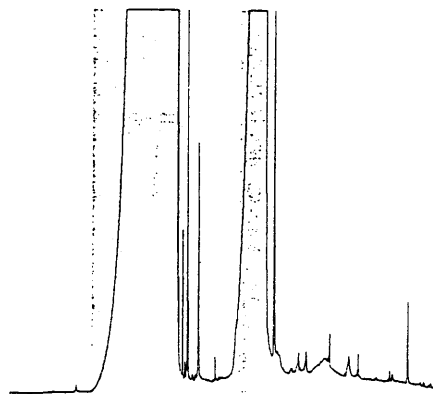


図 1 3 アクリル酸モノマー、ダイマー中の不純物分析 (プレカラム)

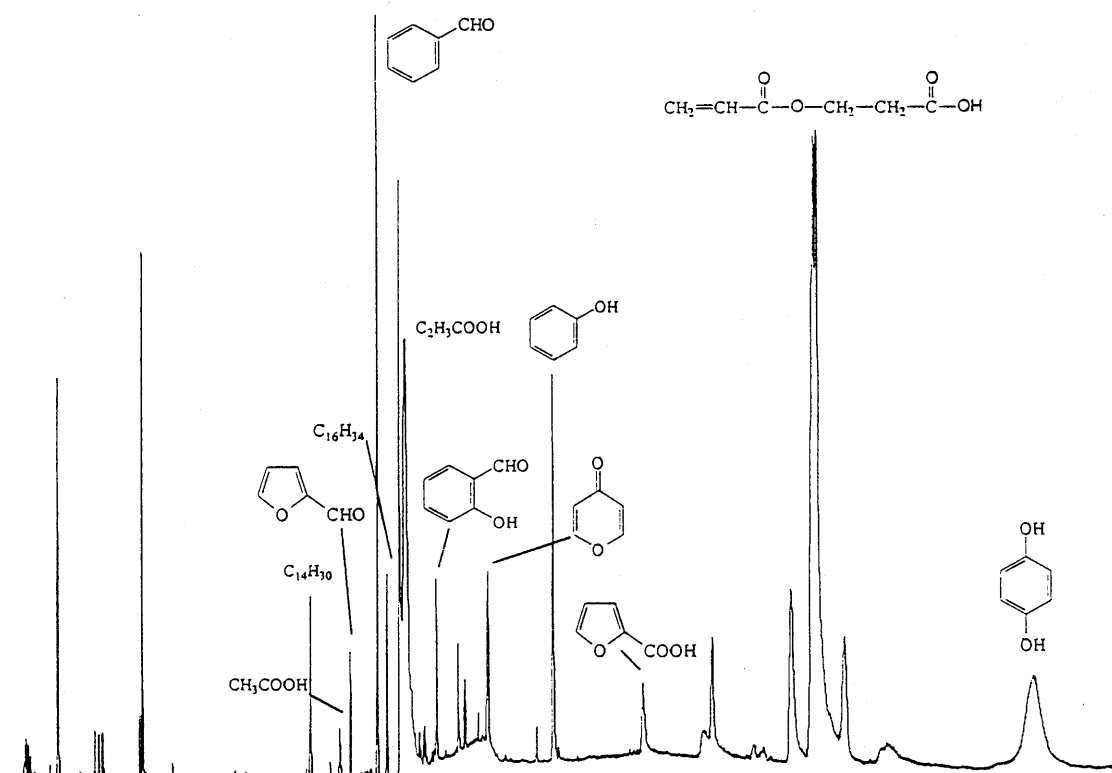


図 1 4 アクリル酸モノマー、ダイマー中の不純物分析 {メイン(極性)カラム}

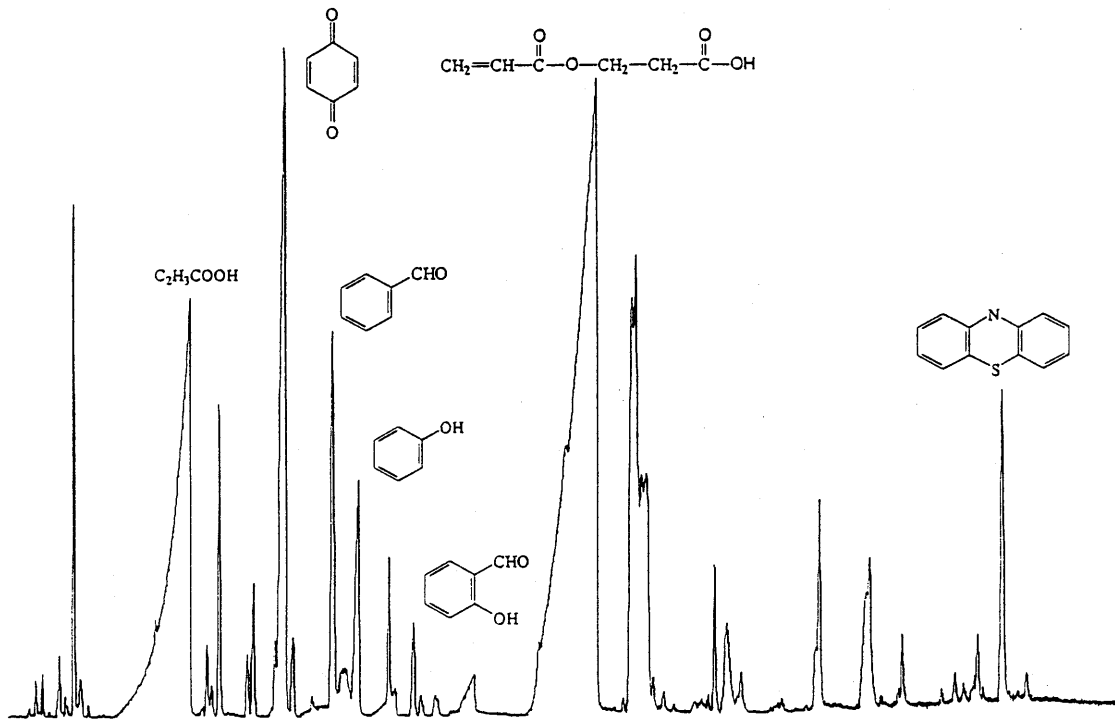


図15 アクリル酸モノマー、ダイマー中の不純物分析 {メイン(非極性)カラム}
分析条件

GC1

プレカラム : HP-1
長さ : 50m 内径 : 0.32mm 膜厚 : 1.05 μm
カラムヘッド圧 : 150kPa (定圧モード)
注入口温度 : 60°C ~ 12°C/sec ~ 280°C (PTV)
試料注入 : 1 μl, PTV cold split 1/20
オープン温度 : 50°C ~ 5°C/min ~ 130°C ~ 10°C/min ~ 280°C (hold)
検出器 : FID

GC2

メインカラム : Stabilwax
長さ : 60m 内径 : 0.25mm 膜厚 : 0.5 μm
SB-1
長さ : 60m 内径 : 0.25mm 膜厚 : 0.2 μm
カラムヘッド圧 : 45kPa (定圧モード)
オープン温度 : 50°C (hold) ~ 10°C/min ~ 180°C ~ 5°C/min ~ 220°C (hold)
50°C (hold) ~ 5°C/min ~ 150°C ~ 10°C/min ~ 280°C (hold)

検出器 : MS
イオン化室温度 : 230℃ 四重極温度 : 150℃
イオン化法 : EI, イオン化電圧 : 70eV
Scan range : m/z 30~350 2.20scan/sec

MCS

Counter flow : 10ml/min
Counter flow pressure : 45kPa
CTS Temp. : 280℃(hold)~12℃/sec~-150℃(hold)~12℃/sec~280℃(hold)
CTS Column : 空カラム

4. 2 大気中のオゾン前駆体物質の分析¹⁰⁾

光化学オキシダント生成防止のためには、大気中で進行する光化学反応の追跡が必要で、気象因子および窒素酸化物などとともにその前駆体物質と考えられる炭化水素類のリアルタイムモニタリングが求められている。

ppbv(volume/volume)レベルの炭化水素を測定するためには試料の濃縮が必要であるが、この時大気中の水分も同時に濃縮される。そのため、大量の水分が GC 分析での妨害とならないよう水分除去等の配慮が必要となる。オゾン前駆体物質の自動分析においてよく使用されているイオン交換膜による水分除去法では水分とともにアルコールなどの極性成分が失われてしまうことが知られている。ここでは、超揮発性の低級炭化水素(炭素数2)から比較的揮発性の低くなる有機溶剤系などの炭化水素とアルコールなどの極性成分を同時に自動分析した例を紹介する。図 16 に TDS(加熱脱着部)、CIS(昇温気化型注入口)、カラムスイッチング部(プレカラム 1 本、メインカラム 2 本)、モニター検出器(TCD)、クライオフォーカス部、検出器(FID 2 ケ)から構成される Gerstel 社(ドイツ)大気モニタリングシステム(AMS)のフローダイアグラムを示した。試料はマルチベッドタイプの充填剤をもつ TDS と CIS に濃縮され、次いで流路が切り替わり(バックフラッシュ)、CIS は低温のまま TDS のみが加熱されて成分が CIS に移送される。最後に CIS を急速加熱し試料をプレカラムへ導入する。プレカラム(極性カラム)では、超揮発性の低級炭化水素と極性成分、比較的揮発性が低めの炭化水素が分離され、超揮発性の低級炭化水素はメインカラム 1 (PLOT カラム)へ、その他すべての成分はメインカラム 2 (極性カラム)の手前のクライオフォーカス部へ移される。クライオフォーカス部では、プレカラムから溶出される成分を再フォーカシングしつつ水分をベントラインへ排出する。水分の排出の終了とともにクライオフォーカス部は急速加熱されてメインカラム 2 の分析がスタートする。このシステムでは試料採取、試料導入、GC 分析の 1 サイクルにかかる時間は約 30 分である。図 17,18 実際大気試料のクロマトグラムを示した。

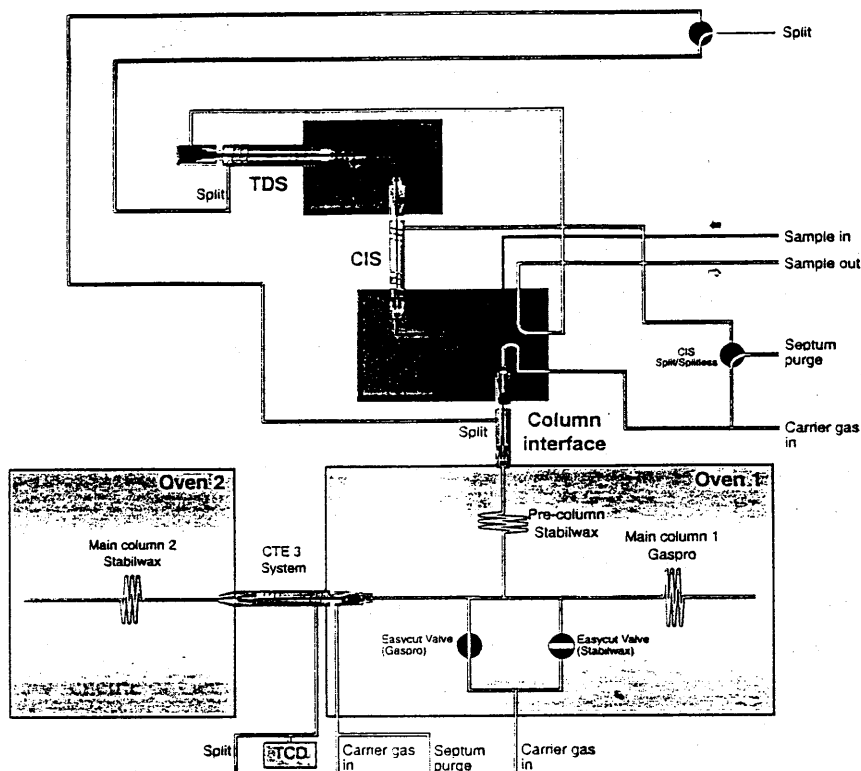


図 1 6 Gerstel 大気モニタリングシステム(AMS)のフローダイアグラム

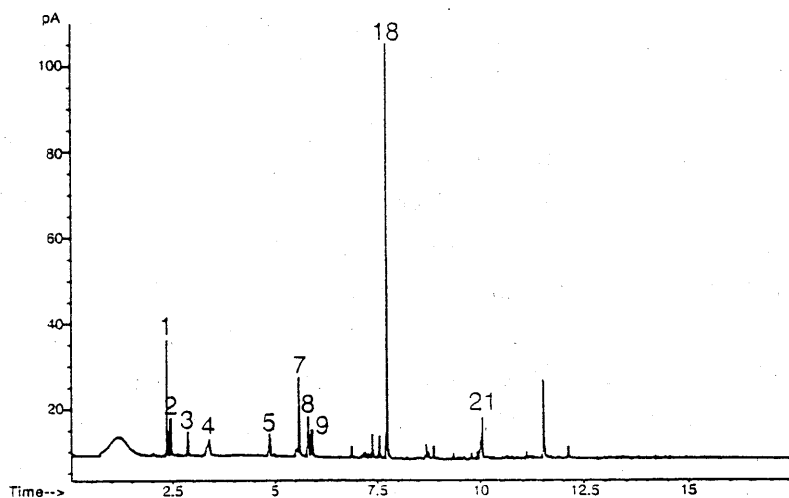


図 1 7 大気中のオゾン前駆体物質の分析 (メインカラム 1, PLOT カラム)
 1.Ethane, 2.Ethene, 3.Ethyne, 4.Propane, 5.Propene, 7.Chloromethane,
 8.n-Butane, 9.Vinylchloride, 18.Chloroethane, 21.Benzene

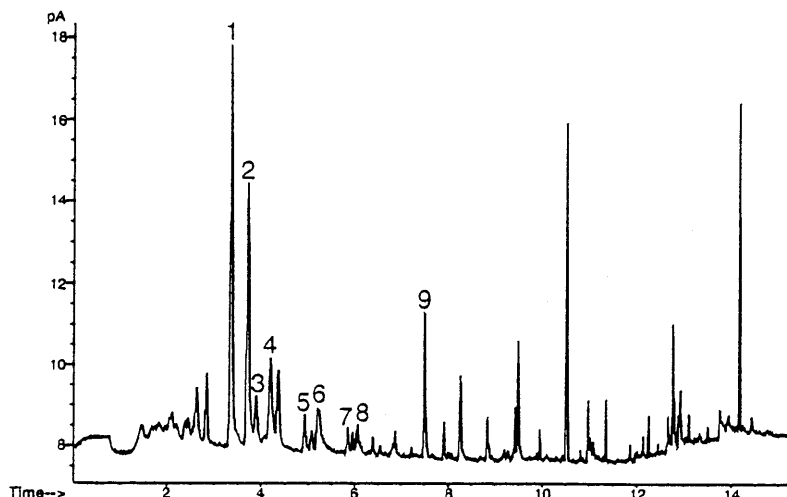


図18 大気中のオゾン前駆体物質の分析 (メインカラム2, 極性カラム)

- 1.Toluene, 2.1,2-Dichloroethane, 3.Butyl acetate, 4.i-Butanol,
5.Ethylbenzene, 6.n-Butanol, 7.Cumene, 8.o-Xylene, 9.Styrene

4. 3 香気成分分析¹¹⁾¹²⁾¹³⁾

精油、フレーバーなどは“複雑な組成を持つ”典型的な試料として MDGC による数多くの応用が行われてきた。香気成分の分析では、まず試料に存在する香気成分すべてを明らかにし、そして“その香気に何の成分が、どの程度寄与しているか”を明らかにすることが重要となる。

堀内らはゆでた中国グリの香気に寄与する成分の検索に、AEDA(Aroma Extract Dilution Analysis)、GC/Olfactometry (GC/O)、GC/原子発光検出器(AED)、GC/MS、MDGC/MS を駆使し 99 成分の香気成分を同定した¹¹⁾。AEDA では 46 成分を認め、FD factor (Flavor Dilution factor : FD の値が大きいほど閾値が低い) (FD)= 2^{11} の cis-isoeugenol と (FD)= 2^9 の guaiacol を GC/O と MDGC/MS により初めて同定した。また、特徴的な香りを有する含硫黄化合物、含窒素化合物をそれぞれ 11 成分、チアゾール類を 4 成分同定したが、このうちの 13 成分を MDGC/MS により初めて同定した。図19にゆでた中国グリのアロマグラムとガスクロマトグラムを示した。

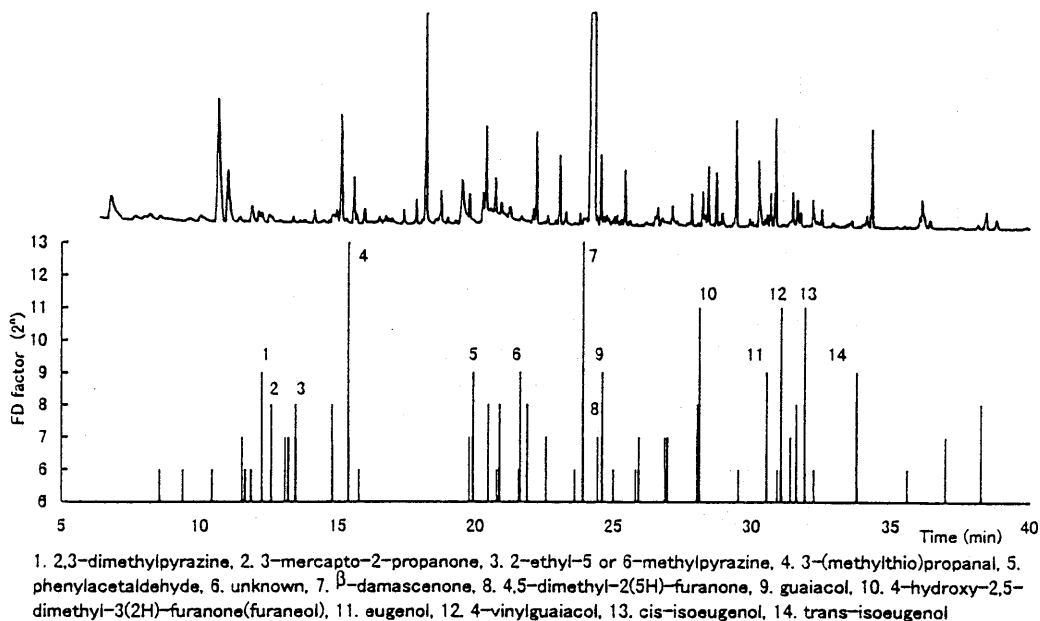


図 19 ゆでた中国グリの分析におけるアロマグラムとガスクロマトグラム

中原らは梅干しのトップノートに寄与する成分の検索に、ヘッドスペース(HS)法と PTV による濃縮を組み合わせた試料導入法、GC/O、MDGC/MS を駆使し 105 成分を同定した¹²⁾。このうち 19 成分をトップノートに重要な成分と認めるとともに、MDGC/MS により acetic acid に隠れた 1-octen-3-ol と benzaldehyde に隠れた Vitispirane の存在を明らかにした。

山上らはザクロの香気に寄与する成分の検索に、AEDA(Aroma Extract Dilution Analysis)、GC/Olfactometry (GC/O)、GC/MS、MDGC/MS を駆使し種子部から 75 成分、果皮部から 116 成分の香気成分を同定した¹³⁾。特に香気に寄与している成分(種子部 29 成分、果皮部 28 成分)のうち 2-methoxy-3-isopropylpyrazine など 6 成分を MDGC/MS により同定した。

4. 4 オフフレーバー分析¹⁴⁾

食品、飲料、オーラルケア製品など中のオフフレーバー分析では、その濃度が非常に低く(臭気閾値が低い)、かつ妨害となる共存成分が多いため、官能試験ではその存在が示唆されているにもかかわらず、GC あるいは GC/MS 分析において検出できないことがある。このような場合、GC/Olfactometry(GC/O)と MDGC を組み合わせた手法が有効である。シャンプー中のオフフレーバー分析の例を図 20、

21に示した。サンプル抽出液をプレカラム(非極性カラム)に導入し、匂い嗅ぎによりその存在が示唆された画分をメインカラム(極性カラム)へハートカットしたところ、難燃剤である2,6-ジブロモフェノールが検出され、製造過程におけるコンタミネーションが原因である事が判明した。

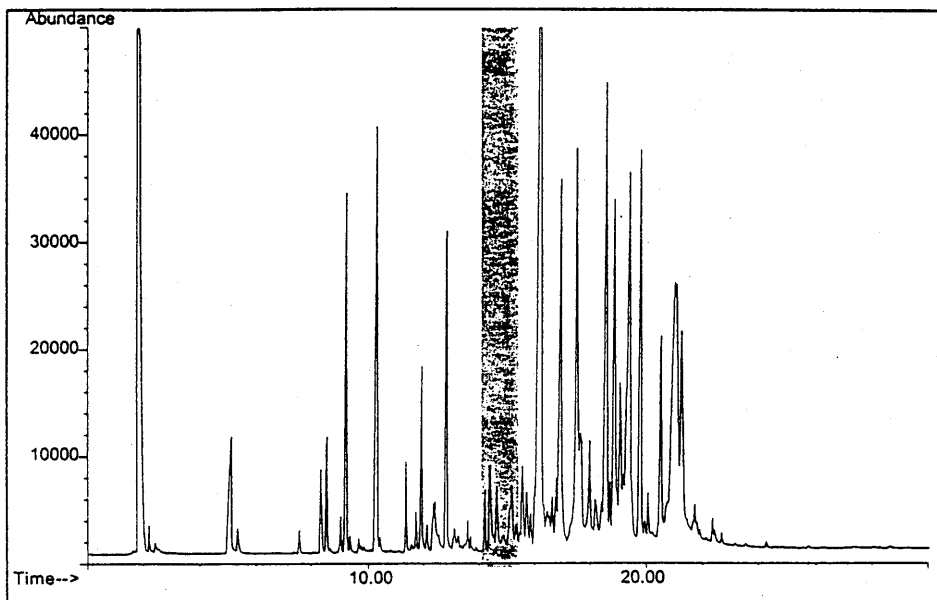


図21 シャンプー抽出液の分析(プレカラム)

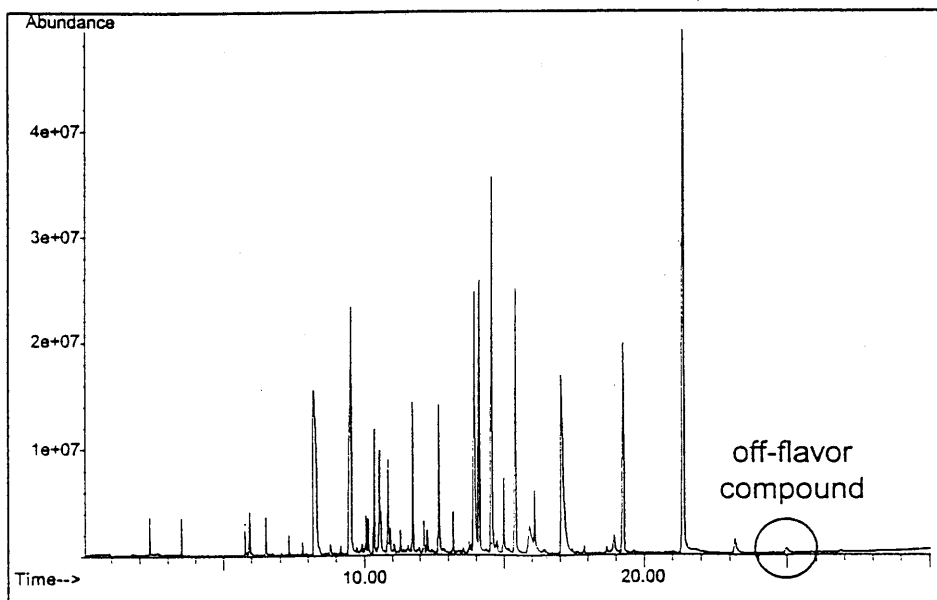


図22 シャンプー抽出液の分析(メインカラム)

参考文献

- 1) W. Bertsh : **Multidimensional Chromatography, technique and Applications**, Chromatographic Science Series, Vol. 50, Edited by H. J. Corters (1990)
- 2) D. R. Deans : *Chromatographia*, 1, 18 (1968)
- 3) W. Bertsh : *J. HRC &CC* 1,85 (1978)
- 4) 西村修 : *香料* 194, 258 (1997)
- 5) W. Bertsh : *J. HRC &CC* 1,187 (1978)
- 6) B.W. Hermann, L. M. Freed, M. Q. Thompson, R. J. Phillips, K. J. Klein and W. D. Snyder : *J. HRC&CC* 13, 361 (1990)
- 7) K. Macmanara, P. Brunerie, S. Keck and A. Hoffmann : *Developments in food Science* 29, *Food Science and Human Nutrition* 351 (1992)
- 8) A. Hoffmann, J. Staniewski, R. Bremer, F. Rogies and J. A. Rijks : *Proceed. of the 14th ISCC, Baltimore, MD USA* (1992)
- 9) A. Hoffmann, R. Bremer and J. A. Rijks : *Proceed. of the 15h ISCC, Riva del Garda Italy* (1993)
- 10) A. Hoffmann, R. Bremer, F. Rogies, D. Bremer, W. Waltke, A. Heiden and B. Rose : *Proceed. of the 23rd ISCC, Riva del Garda Italy* (2000)
- 11) 堀内政弘, 馬野克巳 : 第 44 回 香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会講演要旨集 16 (2000)
- 12) 中原一晃, 馬野克巳 : 第 44 回 香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会講演要旨集 4 (2000)
- 13) 山上敦, 馬野克巳 : 第 44 回 香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会講演要旨集 1 (2000)
- 14) A. Hoffmann, R. Bremer, N. Nawrot and J. Lippert : *Proceed. of the 20th ISCC, Riva del Garda Italy* (1998)

高速化の手法とポイント

島津製作所

分析機器事業部

小森亨一、日根 隆、和田豊仁

1. はじめに

生産プロセスを効率的に動かすため、また検査を迅速に大量に行うための分析の高速化は最近のおおきな潮流となってきました。

ガスクロマトグラフ分析における分析の高速化ということで、fastGC あるいは高速GC という言葉がよく使われるようになってきました。

高速 GC という言葉を、「短時間に必要な分析結果を出す」GC と広い意味で定義すると、高速 GC は、GC のハードウェア分析時間そのものを圧縮する方法、必要な部分だけ分析する方法など次の3つの方法に分類できます。

- ①基本的なハードウェアは従来と同じものを使用し、一部の性能を向上させて分析時間の短縮を実現するもの
 - ②昇温する部分の熱容量を極めて小さくして超高速昇温を可能にして、分析時間の短縮を実現するもの
 - ③バックフラッシュなどの手法を用いて、分析対象成分以外がカラムに入らないようにして分析時間の短縮を実現するもの
- 今回は、①についていくつかの例をご紹介します。

2. ナローポアキャピラリカラムによる高速分析

従来と同じ構成の GC を使用して分析時間を短縮する代表的なものは、0.05mm や 0.1mm という非常に小さな内径の 5~20m のカラム（ここではナローポアキャピラリカラムと呼びます）を使用する分析です。分析時間は、カラムの長さにほぼ比例しますが、良好な分離を保つためにはこのような小さな内径が必要になります。

ナローポアキャピラリカラムの分離性能を、表したものが次の表です。分配係数の成分について理論段数を計算してみました。

カラム内径(mm)	液相膜厚(μ)	k	Heff	Neff/m	カラム長さ	Neff
0.05	0.1	4.0000	0.1279	7819	10	78188
0.1	0.1	2.0000	0.3269	3059	10	30589
0.25	0.25	2.0000	0.8173	1224	30	36707
0.32	0.25	1.5625	1.1832	845	30	25355
0.53	1.5	5.6604	1.2520	799	30	23962

表 1

分配係数 K=500 の場合

内径 0.1mm のカラムの場合は、長さ 10m で内径 0.25mm 長さ 30m のカラムとほぼ同等の分離が得られること、内径 0.05mm 長さ 10m のカラムの場合は、さらに高い分離能力があることがわかります。カラムの分離性能は、「理論段数」または「理論段高さ」によって表されます。

理論段数

カラム効率を示すパラメータ。大きいほどカラム効率が良い。

理論段高さ(Height Equivalent to a Theoretical Plate, HETP)

カラム効率を示すパラメータ、カラム長さに依存しない。小さいほどカラム効率が良い。

理論段数、理論段高さは次の式で表されます。

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma}\right)^2 = \left(4 \times \frac{t_R}{W_b}\right)^2 = \left(2.355 \times \frac{t_R}{W_h}\right)^2 \quad (1)$$

$$H = \frac{L}{N} \quad (2)$$

N : 理論段数 H : 理論段高さ

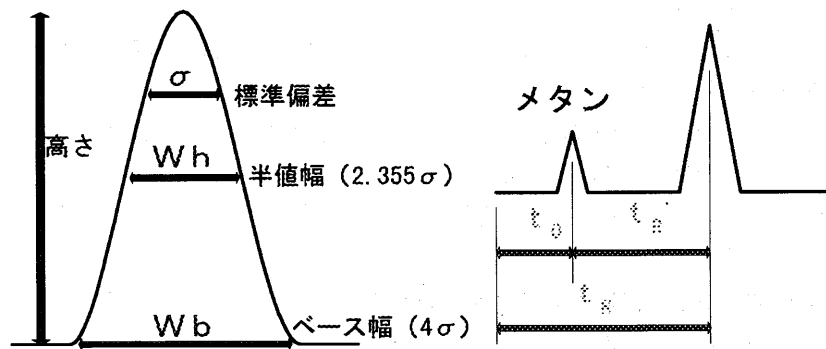


図 1

キャピラリカラムの場合は、理論段高さは、キャリアガスの線速度 u と以下のような関係にあります。

$$H = \frac{B}{u} + (C_g + C_l) \cdot u \quad (3)$$

$B : 2D_g$ D_g : 気相中の溶質分子の拡散係数

$$C_g = \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1+k)^2} \cdot \frac{r^2}{D_g} \quad \text{気相中の物質移動に対する抵抗の項} \quad (4)$$

k : 容量比 r : キャピラリカラムの内半径

$$C_l = \frac{2k}{3(1+k)^2} \cdot \frac{df^2}{D_l} \quad \text{液相中の物質移動に対する抵抗の項} \quad (5)$$

df : 液相の膜厚 D_l : 液相中の溶質分子の拡散係数

線速度と理論段高さの関係を模式的に表すと、下図のようになります。

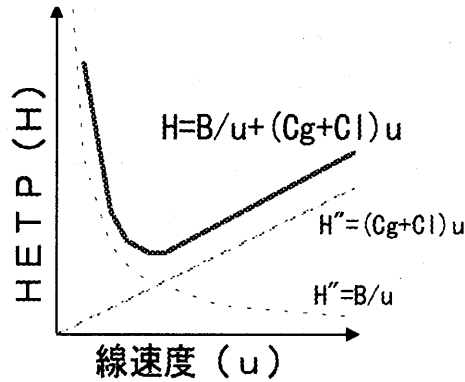


図 2

ある線速度で、HETP が最小、つまりカラムの分離効率がもっとも良くなっていることがわかります。HETP が最小となる線速度は、容量比が同じ場合、(3)式から、

$$u_{H_{\min}} = \sqrt{B/(Cg+Cl)} \quad (6)$$

となり、カラムの内径が小さくなるほど大きな線速度が必要となります。

従って、内径の小さなカラムの場合、必要な線速度を確保するために、より高い圧力をかけてやる必要があります。内径 0.1mm 長さ 10m 膜厚 0.1 μ のカラムをオープン温度 100 $^{\circ}$ C で使用する場合、40cm/s の線速度を確保するためには、約 330kPa のカラム入口圧が必要になります。

また、内径 0.1mm 長さ 10m 膜厚 0.1 μ のカラムの液相量は、内径 0.25mm 長さ 30m 膜厚 0.25 μ のカラムの液相量の約 5% しかありません。従って、液相が保持できる試料量が極めて少なくなります。内径 0.1mm 長さ 10m 膜厚 0.1 μ のカラムの場合、約 10ng 程度の試料しか保持できません。

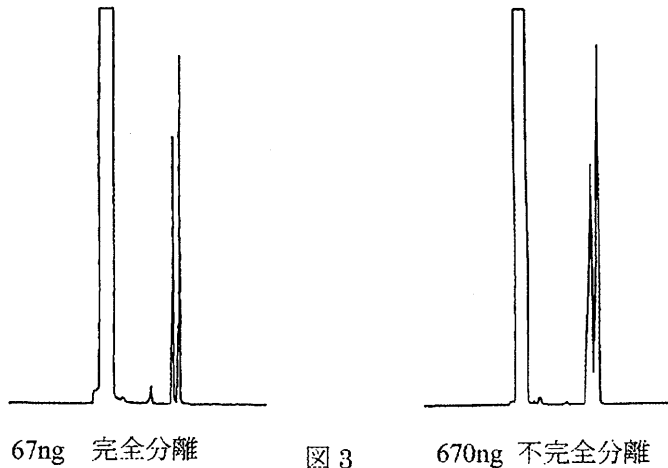


図 3

図3は、内径0.25mmのカラムを使用した場合ですが、試料量が保持できる限度を超えた場合、ピークがリーディングして分離を悪くしていることがわかります。

内径の小さなカラムの場合、このような分離の悪化を防ぐため、高いスプリット比が必要になることがあります。とくに各成分の濃度が高い混合物の場合は、注意が必要です。1%の濃度の試料を1 μ L注入した場合は、1:1000程度のスプリット比が必要です。カラム流量が0.5mL/minでも、全流量は、500mL/min必要となります。

前述の2種類のカラムを使用したとき、カラムの線速度を同じに設定した場合、液相に保持されない成分は、長さの比に従って、1/3の時間で流出してくることになります。さらに、昇温プログラムを図4のように1/3に圧縮したものにすると、保持温度に到達したときに流出する成分についても、流出時間は1/3になります。高速分析には、このような高速昇温プログラムに対応できるカラムオープンが必要です。

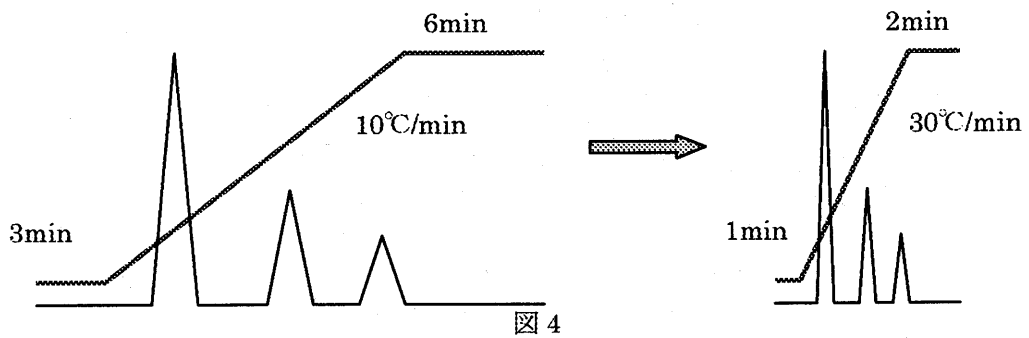


図4

データ処理装置も高速の応答が求められます。図5は、半値幅が約0.5sの高速ピークの一部を拡大したものです。40msのサンプリングと4msのサンプリングを比較すると、40msのサンプリングはピーク形状が滑らかでなく、0.001minの程度のリテンションタイム再現性を問題にする場合には、分解能が不足していることがわかります。

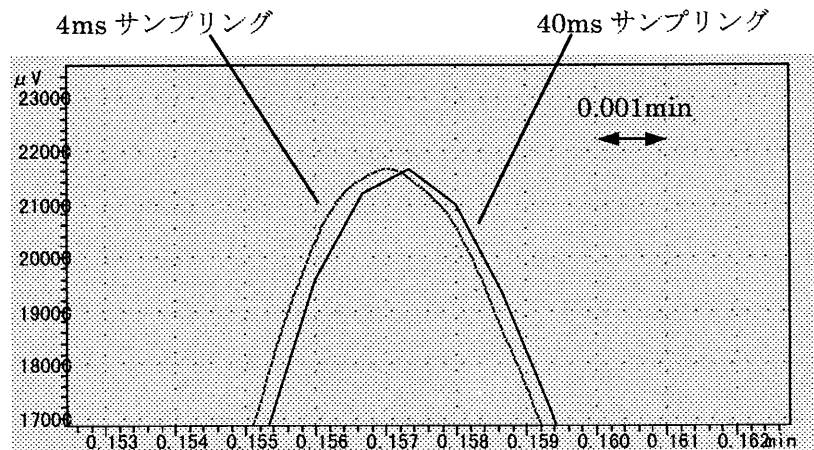


図5

試料気化室内での試料の広がりにも注意する必要があります。カラム入口圧 330kPa、気化室温度 250°Cでアセトン 1 μ L 注入した場合、インサート内での気化体積から計算すると、インサート内を流れるキャリアガスが 100mL/min なら、カラムへの移行時間は約 80ms です。移行時間がピーク幅に対して十分小さな値である必要があります。

以上をまとめると、ナローポアカラムによる高速分析を実現するためには、

- ①適正な線速度を確保するための高いカラム入口圧
- ②カラムのオーバーロードを防ぐための高いスプリット比
- ③高速昇温
- ④高速データ処理
- ⑤試料の迅速なカラムへの移行が必要となります。

オートインジェクタで 0.1~0.2 μ L の試料を再現性良く注入することで、カラムのオーバーロードを防いだり、カラムへの移行時間を短くすることもできます。

内径 0.05mm のカラムによる分析の具体例を以下に示します。図 6 は、有機溶剤の混合物の高速 TCD 分析です。

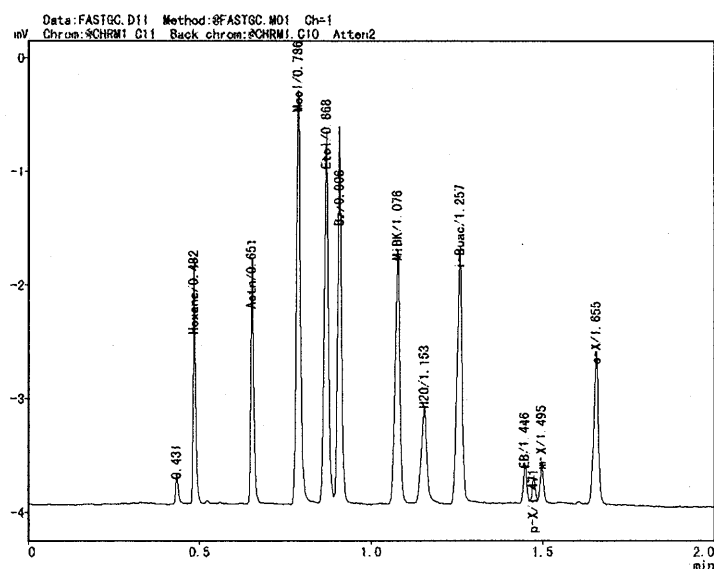


図 6

図 6 の分析条件

カラム : DB-WAX 0.05mm \times 10m 0.1 μ

カラムオープン温度 : 60°C \rightarrow 180°C(30°C/min)

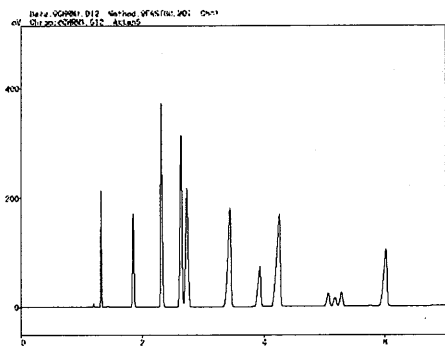
カラム入口圧 : 600kPa スプリット比 : 1/734 キャリアガス : 水素

検出器 : マイクロTCD

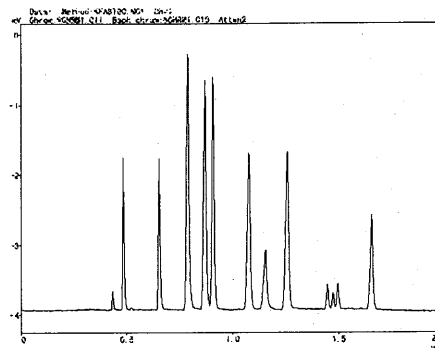
試料注入量 : 0.2mL

内径 0.53mm のカラムを使用した分析と比較してみました。

内径 0.53mm のカラムによる分析



内径 0.05mm のカラムによる分析



分析時間: 約6.5分 → 分析時間: 2分以内

図 7

内径 0.1mm のカラムを使用して、高速スプリットレス分析を行った例を以下に示します。図 8 が内径 0.25mm のカラムによる分析で、図 9 が内径 0.1mm のカラムによる高速分析です。スプリットレス分析は、通常濃度の低い試料に対して行われるため、過負荷にはなりにくく、この例では、内径 0.1mm のカラムでも一部のピークを除いて形状は良好です。

内径 0.25mm のカラムによるスプリットレス分析

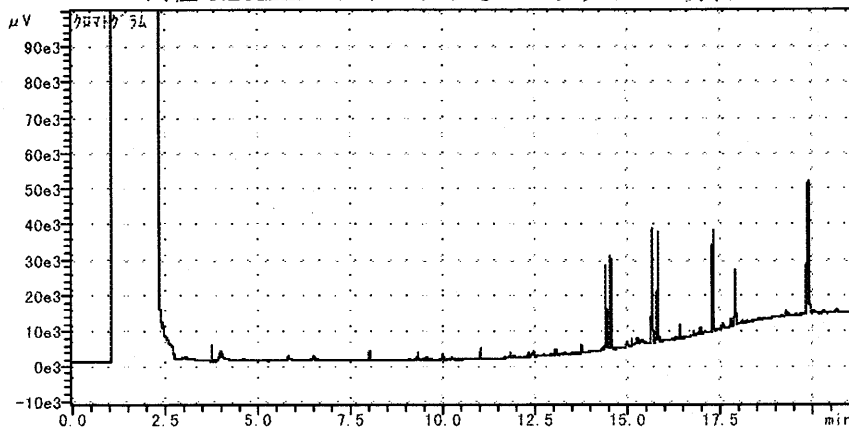


図 8

図8の分析条件

カラム:DB-1 0.25mm×30m 0.25 μ
カラムオープン温度:60°C(1min)→10°C/min→230°C(5min)
キャリアガス平均線速度:50cm/s
スプリットレス時間:1min (スプリット比:1:20)
試料気化室温度:250°C
検出器温度:250°C
試料注入量:1 μ L

内径0.1mmのカラムによるスプリットレス分析

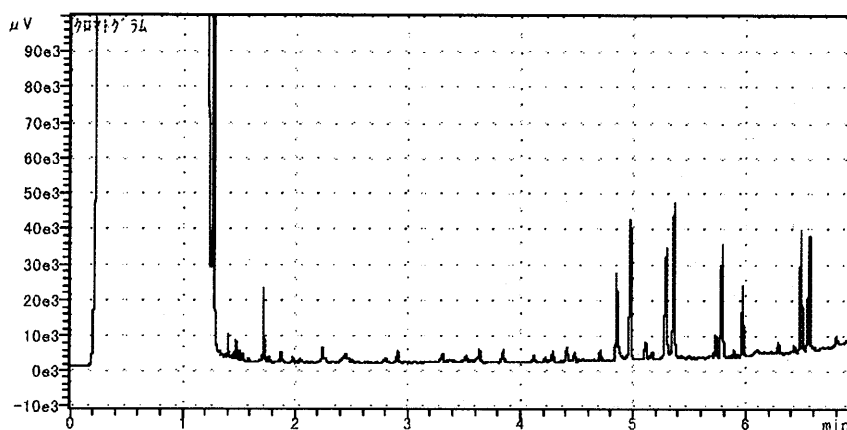


図9

図9の分析条件

カラム:DB-1 0.1mm×10m 0.1 μ
カラムオープン温度:35°C(1min)→30°C/min→230°C(5min)
キャリアガス平均線速度:70cm/s
スプリットレス時間:1min (スプリット比:1:500)
試料気化室温度:250°C
検出器温度:250°C
試料注入量:1 μ L

内径0.1mmのカラムの場合は、溶媒に近いピークのピーク形状の悪化を避けるため、キャリアガスの線速度を速くし、カラムオープンの初期温度を低く設定しています。

3. ショートキャピラリカラムによる高速分析

非常に短いキャピラリカラムを使用して、分析の高速化を実現することもできます。今回は、内径 0.25mm 長さ 6m 膜厚 0.25 μ m のカラムを使用しました。実効理論段数は、 $k=2$ の場合で 7300 段となります。高い分離能力はありませんが、蒸留 GC のように高分離を必要としない分析には、適しています。

図 10 がショートキャピラリカラムを使用したクロシンの高速蒸留 GC 分析です。

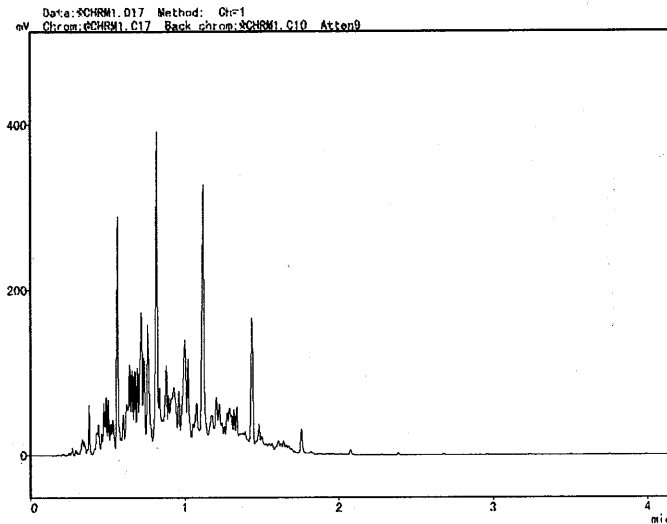


図 10

図 10 の分析条件

カラム: DB-1 0.25mm \times 6m 0.25 μ
オープン温度: 60°C(0.1min) \rightarrow 250°C 40°C/min
カラム入口圧: 40kPa(0.1min) \rightarrow 80kPa 8.6kPa/min
スプリット比: 1/26
キャリアガス: He
検出器: FID
試料注入量: 0.2 μ L

2min で分析が終了しています。この分析では、昇圧プログラムも併用しています。C6~C8 の標準試料を使用して通常の実験と比較した結果を図 11 に示します。1/3 以上の分析時間の短縮が実現できました。この例では、高速昇温によって分析時間を短くしていますが、どの程度まで分析時間を短縮できるかを検討した結果を図 12 に示します。分析時間は C18 までの分析で 2min 以内まで短縮することができました。

内径 0.53mm のカラムによる分析

内径 0.25mm 長さ 6m のカラムによる分析

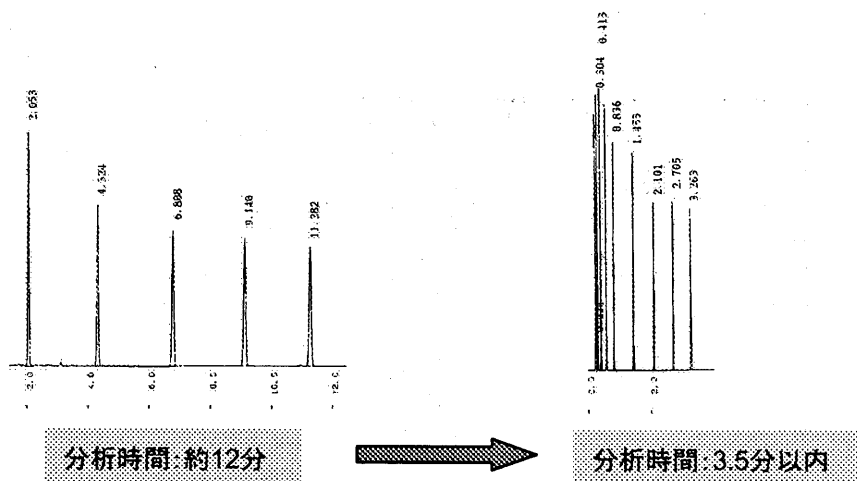


図 11

高速蒸留GC 標準試料(C6~C18)の分析

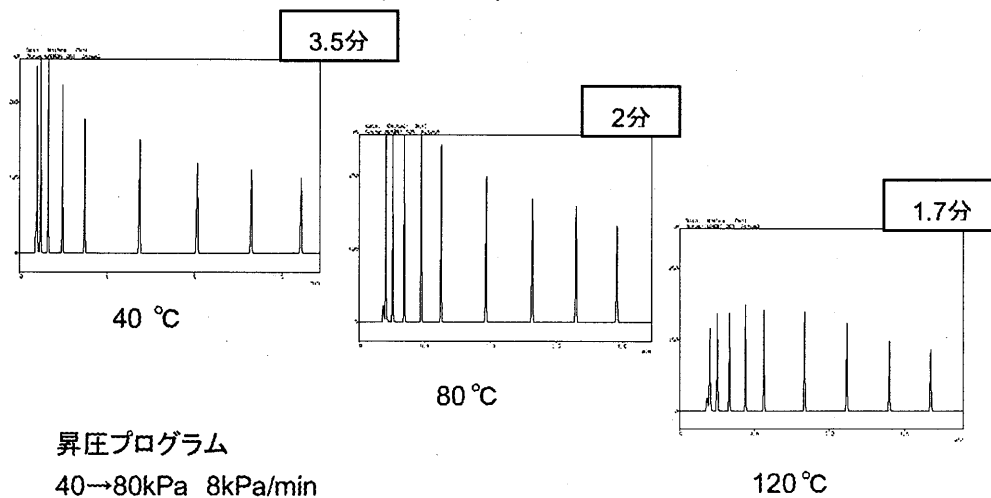


図 12

表 2 は、通常の分析と高速分析の蒸留性状の比較です。良好な相関が得られています。

	ワイドボアカラム	ショートカラム
溶出%	°C	°C
IBP	115.6	116.2
10	151.1	151.1
20	160.8	161.7
30	167.2	168.4
40	174.4	175.3
50	178.8	179.9
60	185.9	187.2
70	193.8	195.1
80	199.1	200.7
90	211.5	212.8
FBP	241.0	244.5

表 2

4. パックドカラムによる高速分析

パックドカラムについても、どの程度までの高速化が可能か検討してみました。パックドカラムの場合も、高速昇温とカラム流量を増やすことで分析時間の短縮を試みました。図 13 は、ガラスパックドカラムを使用した酸混合物の分析結果です。

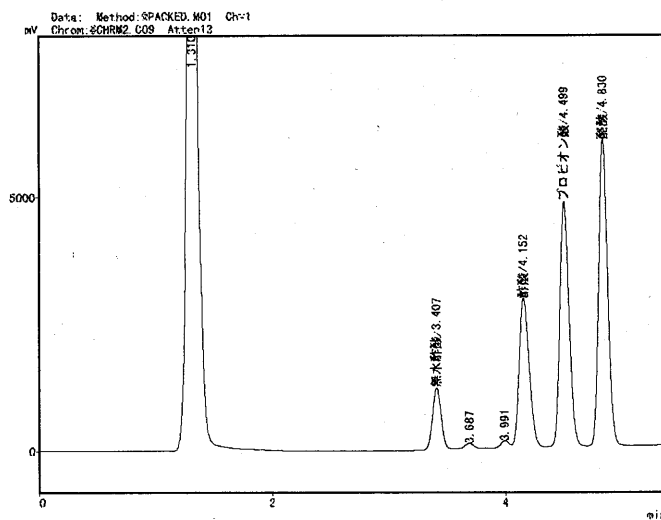


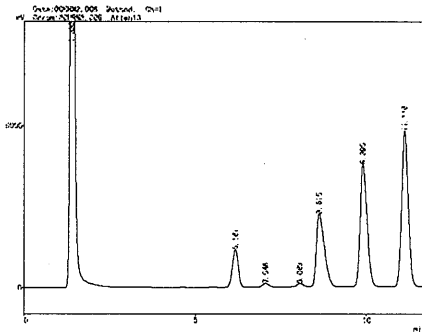
図 13

図 13 の分析条件

カラム: Thermon3000 on ShincarbonA 60/80 ガラスカラム 2.6mm × 1.5m
 オープン温度: 60°C(0.5min) → 260°C 40°C/min
 カラム流量: 20mL/min
 キャリアガス: He
 検出器: FID
 試料注入量: 0.2 μL

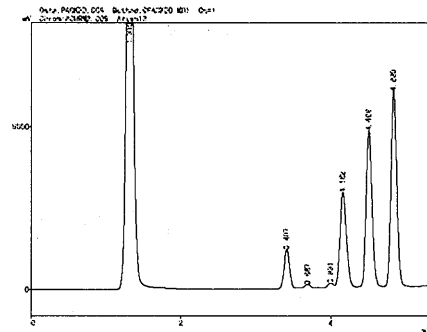
通常の分析と比較した結果が図 14 です。1/2 以上の分析時間の短縮が実現できました。

通常分析 (10°C/min 昇温)



分析時間: 約12分

高速分析 (40°C/min 昇温)



分析時間: 5分以内



図 14

パックドカラムの場合はカラムの熱容量が大きく、どの程度まで高速昇温が有効かが重要なポイントとなります。表 3 は、昇温速度を変えてリテンションタイムがどれくらい短くなるかを検討した結果です。40°C/min までは追従していていると思われるが、80°C/min になるとほとんど効果がなくなっています。

	10 °C/min	20 °C/min	30 °C/min	40 °C/min	60 °C/min	80 °C/min
無水酢酸	6.161	4.558	3.831	3.407	2.89	2.618
酢酸	8.615	5.932	4.792	4.152	3.408	3.039
プロピオン酸	9.895	6.587	5.243	4.499	3.668	3.282
酪酸	11.116	7.214	5.674	4.83	3.934	3.534

キャリアガス流量: 20mL/min の場合

表 3

図 15 は、無機ガスの高速分析例です。ガス分析ではカラムオープン温度は低く保ちますので、高速化のためには、流量を 80mL/min 程度まで増やしています。酸素、窒素、メタン、CO が約 1min で分析できています。

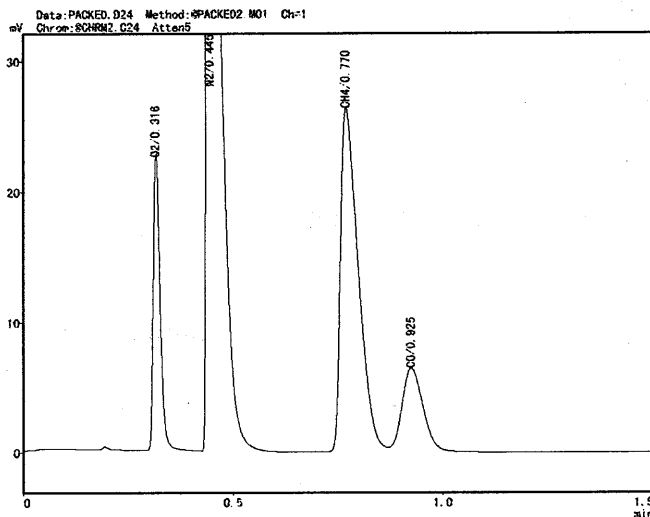


図 15

図 15 の分析条件

カラム : MS-13X 3mm×1m SUS
オープン温度 : 40℃
カラム流量 : 80mL/min
キャリアガス : He
検出器 : TCD
試料注入量 : 0.2mL

5. まとめ

以上ご紹介したデータは、ナローボアキャピラリカラムやショートキャピラリカラムの採用、通常の GC の圧力・流量の制御範囲の拡張や、データ処理システムの高速化などによって、従来に比べ数倍高速な GC 分析が実現できる可能性を示唆しています。クロマトグラフィーが時間軸に沿って分離するものである以上、一定の分析時間は原理的に避けられませんが、できる限り短時間で分析したいという要求は今後ますます強まっています。分析時間の短縮による生産性の向上は、当面の分析メーカーおよび分析者の大きな課題と言えます。

モバイル技術 ポータブル GC/MS とは

インフィコン株式会社

奥田 泰資

1. はじめに

近年、ノートパソコンや携帯電話に代表されるモバイル化の進歩には目を見張るものがある。より小さくより高機能にと、技術の進歩は留まらない。しかし、従来の使い勝手から考えると小さすぎては良くない。小さいなら小さいなりに画期的なユーザーインターフェイスが必要になってくる。例えば i-mode 等は良い例であろう。

同じように分析機器の小型化、ポータブル化においても、単純に小型化しただけでは、設置面積が小さくなったと言うだけである。ポータブル化ができて操作は従来通りでは、現場または屋外での作業においては煩雑な場合がある。そこでは画期的な利点を打ち出さなければならない。

2. ポータブル化とミニチュア化

ポータブル化と機器のミニチュア化とは別物である。確かにポータブルの機器を製作するにはミニチュア化技術はある程度必要だが、重要なのはポータブル化をするコンセプトとアセンブリの技術である。これについては、インフィコン社の HAPSITE™ ポータブル GC/MS を例に後述したい。

質量分析計 (MS) のミニチュア化についての書かれたもの¹⁾によれば、内径 2.5mm のイオントラップ型 MS や焦点距離 5cm の磁場型 MS が既に試作されていると紹介されている。大方の研究者は既存の真空容器、真空排気系を使用しているが、ターボポンプのミニチュア化を行ないシステム全体の小型化を図ろうとしている研究者もいることが紹介されている。

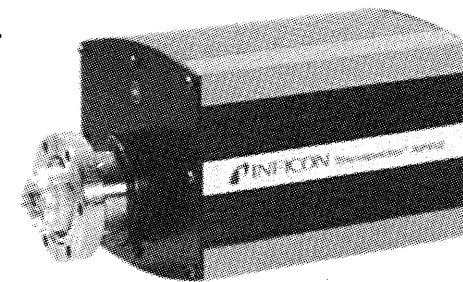
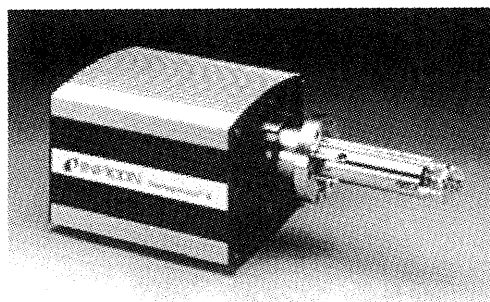
米国化学会のホームページ (下記のアドレス) で読むことができるので、ご興味をもたれた方は参考にされたい。

<http://pubs.acs.org/hotartcl/ac/99/apr/shrink.html>

ただ残念なことに、この記事では試料の前処理や試料の導入方法等については触れておらず、将来的な夢が書かれているのみである。

3. ミニチュア化の実例

ミニチュア化したものの具体例としてインフィコン社の長さ約 10mm の四重極マスフィルター (XPR) を紹介する。この XPR は半導体プロセスの PVD 残留ガスモニター用 MS として使用されている。従来製品は差動排気系 (ターボ分子ポンプと粗引きポンプ) を介して MS (通常、 $10E-03Pa$ のオーダーが必要) にガスを導入しなければならず、設置スペースも必要であった。これに対して XPR の利点はプロセス圧力が最大約 $1Pa(10mmTorr)$ の低真空環境下でも直接マスフィルターを装着できることである。これはミニチュア化したことにより、マスフィルター部のイオンが通る空間が、分子の平均自由行程 (mean free pass) より十分小さく、他の分子との衝突が起きにくいからである。これにより差動排気系が不要となり、設置スペースも小さくできるといった、省コスト、省スペースのメリットを得ることができる。



上図は、従来型の残留ガスモニター

下図は、XPR

4. ポータブル機器の役割

ノートパソコンでも DTP 作成や給与計算、財務管理のソフトウェアを動かすことはできるけれども画面の解像度や社外秘等の関係でデスクトップパソコンの方が優れている。これと同じことが分析機器にも言えるのではないだろうか。

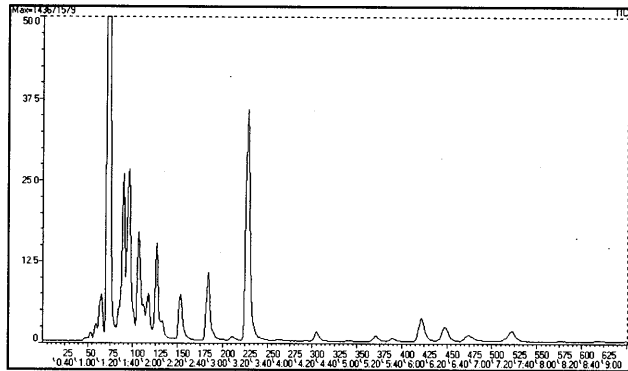
例を挙げれば、PCB やダイオキシンの測定は、ポータブルの機器で可能である。しかしそれらに供する試料の調整や、異性体間や共存成分との精密分離など、分析全体を考えると十分ではない。現場では、誰にでもできる最小の試料調整で測定できることが重要である。そしてその測定結果が、実験室での分析結果と大きく乖離していないことである。さらに付け加えるなら、PCB やダイオキシンは試料を持ちかえったとしてもその濃度は大きく変わることはない。しかし、排気ガス、発生ガス、土壌ガス、地下水中の揮発性有機化合物 (VOC) は試料の採取や輸送に問題があり、濃度が変化することが指摘されている。このような試料にこそ、ポータブル機器を使用して現場で測定することの意味があると考えられる。しかし現場分析や、従来のポータブル機器にも問題点があり、まとめると以下のようなことになる。

4-1 現場分析の困難さ、問題点

- ① 現場での作業者は必ずしも分析のエキスパートではない。
- ② 現場では、煩雑な作業はできない。
- ③ 溶剤等は大量に使用できない。前処理に限界がある。
- ④ 天候、気温の影響を受け易い。

4-2 従来のポータブル機器の問題点

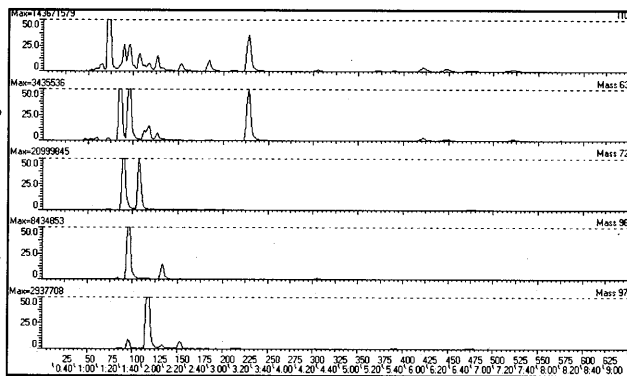
- ① 一人で持ち運べる機器は少ない。ポータブルと呼称されてはいても、実は移動することができる（トランスポータブル）という機器が多い。
- ② 定性できる機器が少ない。
- ③ 土壤汚染調査においては、従来から光イオン化検出器（PID）付ガスクロマトグラフが一般的に使用されている。不飽和塩素化有機化合物だけを測定するには十分であったが、近年飽和塩素化有機化合物や石油成分が対象となってきており、分離および選択性に問題が生じている。



上図は溶剤臭のする汚染地下水をGC/MSで測定したトータルイオンクロマトグラムだが、これだけでは定性は難しい。重なっている化合物については、定量も困難である。PIDガスクロでの結果も同様で、例として表示した。

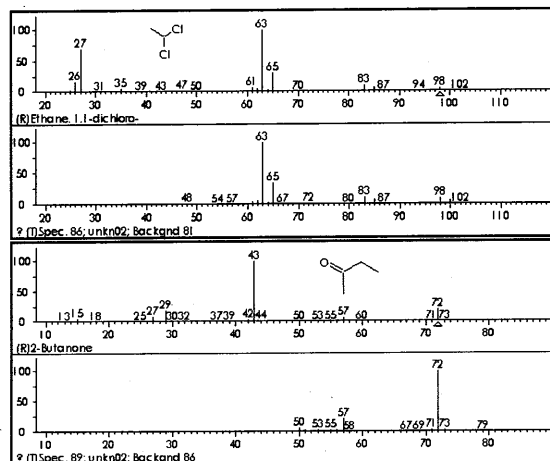
4-3 HAPSITE™が提供できる解決策

- ① 現場での作業は、RUN ボタンを押すだけでサンプリング、測定、定量まで行なえる。
- ② サンプルはVOCが対象でテドラーバッグから、または直接サンプリングする。地下水、土壌中のVOC分析は、専用のヘッドスペースサンプラーを使用し、JIS K0125 に準じた測定ができる。



上記例の化合物毎に特徴的なマスを抜き出したクロマトグラムで、重なっている化合物についても分離できている。定性の結果、有機溶剤および塩素系溶剤が多数混在していた。

- ③ 装置は全天候性仕様で、多少の雨でも使用できる。更に現場での作業で汚れた場合、装置全体を水洗いできる。
- ④ 重量 16 kg なので一人で十分持ち運べる。
- ⑤ 検出器は質量分析計を採用しており、未知物質の定性が可能である。NIST ライブラリが標準搭載。



上図は 1 分 43 秒のピークの前半と後半のスペクトルに NIST サーチをした結果の例である。

5. HAPSITE™ポータブル GC/MS が誕生した背景

分析機器のポータブル化は機能の絞込みと、「何を」「何処で」「どの様に」「どんな機器で」測定するかというコンセプトの明確化が特に重要である。こういったことをインフィコン社の HAPSITE™ポータブル GC/MS を例として検証してみたい。

1995 年当時の米国では、工場の煙突、ベントから大気への塩素系有機化合物の年間排出量に対し、莫大なペナルティ（排出許可料金）が科され、EPA Method 18（煙道排ガスの分析手法とガイダンス）の中で煙道排ガス中の揮発性有機有害大気汚染物質（VOHAPs）の測定で不確かな化合物を検出した場合、GC/MS 分析を薦めているにもかかわらず、大方の企業（工場）では従来通り FID 等の検出器で測定して、リテンションタイムから塩素系有機化合物と同定し、支払わなくても良いお金を払わされる場合や、サンプルの輸送に際し、濃度が変化したり、結果が出るまでに時間がかかり工場の運転管理に直接反映できないという問題があった。²⁾

このような背景から、

- 「何を」：VOHAPs を
- 「何処で」：各発生源で、および屋外で
- 「どの様に」：直接サンプリングして^{注)}
- 「どんな機器で」：GC/MS で

が設計され、HAPSITE™ポータブル GC/MS が作成された。具体的な仕様は後述する。

1995 年～1996 年にかけて、EPA Method 301（Method Validation procedure）に従ってフィールドテストを行い、



EMC Conditional Test Methods CTM-028 “Direct Interface GC/MS Performance-Based Method (10/28/97)”、および

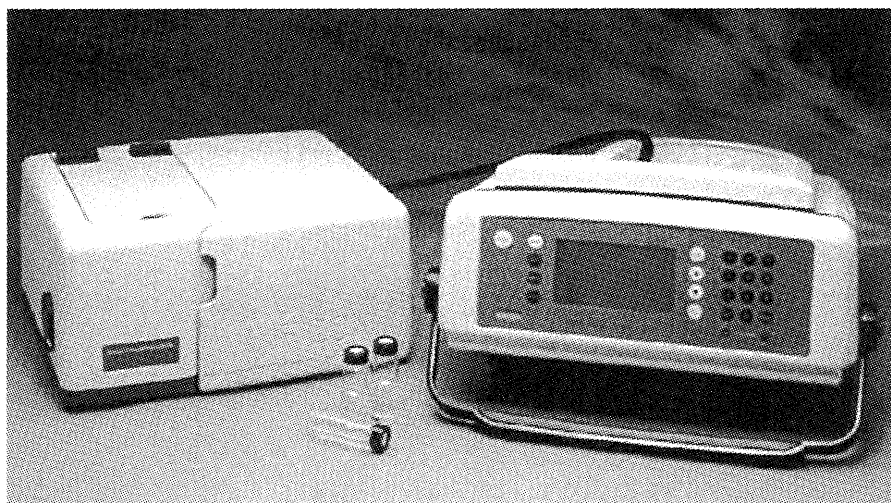
EMC Approved Alternatives ALT-017 “Determination of Gaseous Organic

Compounds by Direct Interface GC/MS (8-17-98)”の承認を得た。

1998年には、EPA Environmental Technology Verification (ETV) Program の Well-head monitoring – VOCs において、ヘッドスペースサンプラとの組み合わせで地下水中の VOC 測定の承認を得、アプリケーションを広げた。

注) 煙道から直接サンプリングするサンプラーは米国 Clean Air Engineering 社で開発された。

		UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Office of Research and Development Washington, D.C. 20460			
ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY VERIFICATION PROGRAM VERIFICATION STATEMENT					
TECHNOLOGY TYPE:		FIELD-PORTABLE GAS CHROMATOGRAPH/ MASS SPECTROMETER			
APPLICATION:		MEASUREMENT OF CHLORINATED VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN WATER			
TECHNOLOGY NAME:		HAPSITE with Headspace Sampling Accessory			
COMPANY ADDRESS:		Inficon, Inc. Two Technology Place East Syracuse, NY 13057			
PHONE:		(315) 434-1100			
PROGRAM DESCRIPTION					
<p>The U.S. Environmental Protection Agency (EPA) created the Environmental Technology Verification Program (ETV) to facilitate the deployment of innovative environmental technologies through performance verification and information dissemination. The goal of the ETV Program is to further environmental protection by substantially accelerating the acceptance and use of improved and cost-effective technologies. The ETV Program is intended to assist and inform those involved in the design, distribution, permitting, and purchase of environmental technologies.</p> <p>Under this program, in partnership with recognized testing organizations, and with the full participation of the technology developer, the EPA evaluates the performance of innovative technologies by developing demonstration plans, conducting field tests, collecting and analyzing the demonstration results, and preparing reports. The testing is conducted in accordance with rigorous quality assurance protocols to ensure that data of known and adequate quality are generated and that the results are defensible. The EPA National Exposure Research Laboratory, in cooperation with Sandia National Laboratories, the testing organization, evaluated field-portable systems for monitoring chlorinated volatile organic compounds (VOCs) in water. This verification statement provides a summary of the demonstration and results for the Inficon HAPSITE field-portable gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS) system.</p>					
DEMONSTRATION DESCRIPTION					
<p>The field demonstration of the HAPSITE portable GC/MS was held in September 1997. The demonstration was designed to assess the instrument's ability to detect and measure chlorinated volatile organic compounds in groundwater at two contaminated sites: the Department of Energy's Savannah River Site, near Aiken, South Carolina, and the McClellan Air Force Base, near Sacramento, California. Groundwater samples from each site were supplemented with performance evaluation (PE) samples of known composition. Both sample types were used to assess instrument accuracy, precision, sample throughput, and comparability to reference laboratory results. The primary target compounds at the Savannah River Site were trichloroethene and tetrachloroethene. At McClellan Air</p>					
EPA-VS-824-23		The accompanying notice is an integral part of this verification statement		November 1998	
iii					



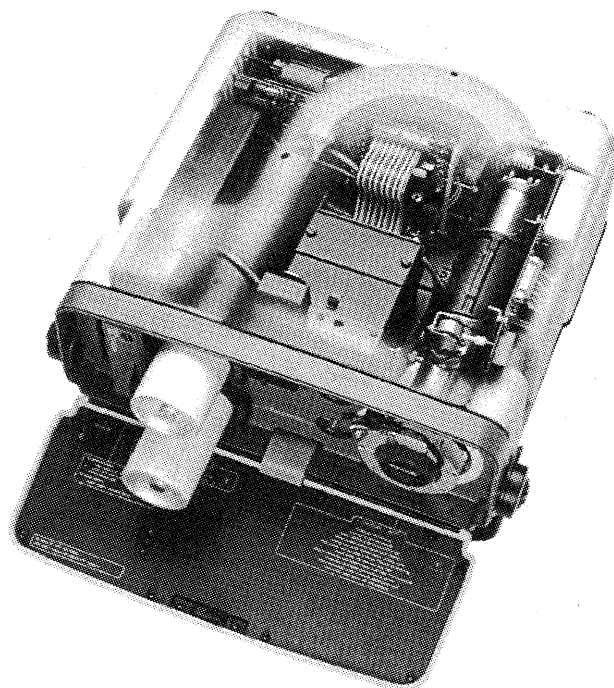
6. HAPSITE™ポータブル GC/MS の設計コンセプト

ポータブル化に必要な GC/MS の仕様を挙げ、具体的な案を表にまとめる。

項目	要求仕様	採用したもの	備考
対象試料	煩雑な前処理を必要としない	気体試料 (VOC) に限定	
サンプリング方法	サンプリングプローブを使用する	サンプリングポンプの内蔵	約 200 ml/min
カラムへの注入方法	個人差がでない方式	サンプルループ方式 内部標準ガスの自動添加	500 μ l
質量分析計	1 マス単位の分解能 質量範囲 : 1 - 300	自社の四重極 MS フィルタを使用	
MS の真空排気系	可動部分の無いもの 振動、衝撃に強いもの	Non-Evaporable Getter ポンプ	約 240hr SAES 社
GC/MS インターフェイス	キャリアガスを真空系に導入したくない	メンブレン方式 (ポリジメチルシロキサン)	カラムの液層と同じ
キャリアガス	NEG ポンプが吸着できるガス	高純度窒素	
キャリアガスの供給方式	ガスボンベを内蔵させる 外部ボンベも使用可	容量 5 リットル、700KPa のプッシュ缶	Scott 社
内部標準ガスの供給方式	ガスボンベを内蔵させる	容量 5 リットル、700KPa のプッシュ缶	Scott 社
GC カラム	高分離能 低ブリード	無極性キャピラリカラム 30m \times 0.32mmID \times 1 μ m	Supelco 社
電源	バッテリーを内蔵させる 交流電源も使用可	DC24V Ni-Cd バッテリー AC-DC コンバーター	Max 3hr
トータルの重量	一人で持ち運べる 20kg 以下	16 kg (バッテリー含む)	
筐体	衝撃に強い	強化プラスチック	
屋外使用で雨が降ったら	防滴対策	シールの工夫	
測定中および移動中の振動	防振対策	マウンティングの工夫	
測定中および移動中の衝撃	衝撃対策	マウンティングの工夫	

これらの項目で全てではないが、各々の項目が複雑に影響しあっているため、最大公約数的なものが採用された。

GC/MS 分析に必要なもの全てを、搭載した HAPSITE™ の外観図を下に示す。



7. これからの現場分析への提案

よく聞く質問として、「ポータブル機器は公定法に合致していない。」というのがあるが、公定法というのは市民権を得た機器（十分な普及がなされている）を基準に定められるため、新しいコンセプト、および新しい原理の機器は対象となりにくい、また公定法に合わせた機器にしてしまうと、ポータブル化は非常に難しくなってくる。

米国では、公定法とは別に、Data Quality Objectives (DQOs) という考えがあり、その測定結果を出した手法がベリフィケーションおよびバリデーションされたメソッドであれば、言い換えればトレースができれば、公定法であるなしに関らず採用される。これは、分析に掛かるコストを少なくしようというものである。

実験室で公定法に準拠した測定をしようとするれば、試料の管理、データの管理、機器の管理、建屋の管理、ユーティリティの管理と管理費だけでも積み重なって大きくなる。ポータブル機器の良いところは、この管理費を大幅に削減できるところで、必要なのは機器の管理だけである。実際に米国には実験室を持たない環境分析の会社もあり、業績を伸ばしている。興味のある方は、<http://www.fieldportable.com/> でご覧ください。

実験室の場合、試料の採取場所から離れているが故に、種々の証明を行わなければ、

測定結果の正当性を証明できない。ポータブル機器は試料採取場所＝測定場所のため、機器の証明（ブランク、検量線）を行うことでそれが証明できる。その場で結果を打ち出し、クライアントの承認のサインを貰えれば良いのである。報告書はそれを集めたものに表紙をつけるだけである。現場の測定は生データが重要である。

8. おわりに

現場分析というと土壌ガスや、地下水調査のような環境分析が想起されるが、過去に土壌、地下水を汚染させてしまった企業にとって情報を開示しないと言うのは無論のこと、規制物質だけを測定すれば良いと言う姿勢は企業イメージを損なうことになる。どんな化合物で汚染されていたかを把握し、汚染経路の解明に努め、例え規制物質で無くとも浄化対策を行おうとする積極的な姿勢、およびその情報開示が企業イメージの向上、評価に繋がるものと考える。

ポータブル MS、ポータブル GC だけでは、できる範囲は限られている。筆者の私見だが、ラボの GC が GC/MS に置き換わってきたように、現場分析も GC/MS の時代になるものと考える。

参考資料

- 1) The Incredible Shrinking Mass Spectrometers, Celia M. Henry, Analytical Chemistry News & Features, April 1, 1999; pp. 264A-268A
- 2) INFICON 社 HAPSITE™アプリケーションノート "Determination of VOHAPs in Stack Emissions and Vents with a Portable GC/MS"

ホームページは <http://www.hapsite.com/>

固相抽出-大量注入/GC-MSによる自動オンライン分析

ジーエルサイエンス (株) 重黒木 明

はじめに

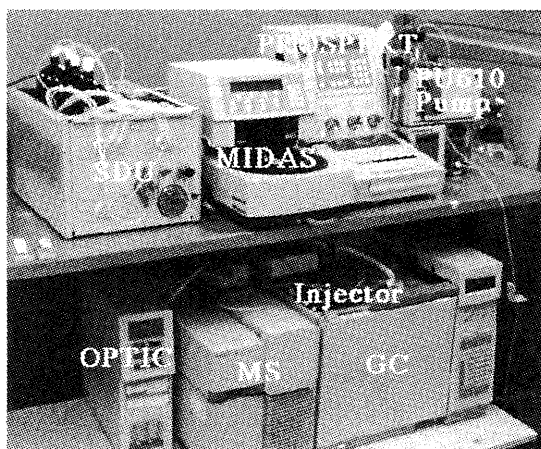
医薬、臨床、食品、環境分析と多くの分野で高感度微量分析が行われている。これらの要求に応えるために分析機器の高感度化、前処理を含む分析方法の最適化など、より効率的で確かな方法が求められている。分析機器の高感度化としてはガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) や液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) の利用がある。さらに、ダイオキシン分析に用いられる高分解能質量分析計 (HRMS) などでは数fgの検出が可能となっている。

一方、前処理法としてもちいられる固相抽出法 (SPE: Solid Phase Extraction) は、従来の液液抽出法に比べ少量の有機溶媒で操作出来ることから、環境にやさしく操作性、コストの面からも有利な方法である。現在用いられている固相には主にカートリッジ型とディスク型のものがある。一般的な固相抽出の操作では固相に濃縮し、クリーンアップを行った後、溶媒で抽出した試料をGCやHPLCに注入して分析が行われる。ここで、問題点の一つとして、従来から行われている固相抽出法は基本的に開放系で操作が行われているということがある。このため、前処理操作の過程でのコンタミネーションの危険を伴う。この問題を解決する方法の一つとして、オンラインSPE-HPLC法やオンラインSPE-GC/MS法の利用が考えられる。また、タンデム型四重極質量分析計を用いる事によりハイスループット分析を目的としたオンラインSPE-MS/MS法への可能性が考えられる。今回は、前処理から測定までをオンライン化するうえで演者らが得た知見を紹介する。

SPE-GC/MSシステム

システムの構成

- オートサンプラー
- オンラインSPE装置
- 昇温気化 (PTV) 注入口
- ガスクロマトグラフ質量分析計



1. オートサンプラー (MIDAS)

オートサンプラーとしてHPLC用のシリンジ計量注入方式のものを使用した。特徴としては、計量用シリンジ、計量用サンプルループを交換することにより注入量が1 μ lから最大10mlまで可能となることである。今回は1mlの計量シリンジと2mlのサンプルループを使用している。試料バイアルは10mlのものを使用し、24検体セットすることが出来る。

2. オンラインSPE装置 (PROSPEKT-2)

オンラインSPEシステムの流路図を図1に示す。基本動作としては、固相のコンディショニング、試料の負荷、クリーンアップ、試料の溶出となる。一般的な固相抽出の操作であれば溶出した試料は窒素気流を用いた濃縮、メスアップなどの操作を行った後、試料の一部 ($1\mu\text{l}$ ~数 $10\mu\text{l}$ 程度) がHPLC,GCへ導入される。これに対し、このシステムでは溶出された試料の全量が分析装置へ導入される。この時、HPLC装置へ試料を導入する場合には、溶出液としてHPLCの溶離液が用いられる。アイソクラティック分析の場合は溶出された試料はHPLCの分離カラムへ導入され、分離後検出器 (UV,MSなど)で検出される。グラジエント分析の場合には試料溶出後、プログラムに従いグラジエント溶出が行われる。また、GCへ導入する場合には、HPLCへ導入するほど容易ではなく、GC部分と接続するためにインターフェイスとしてPTV注入口などを用いる必要がある。

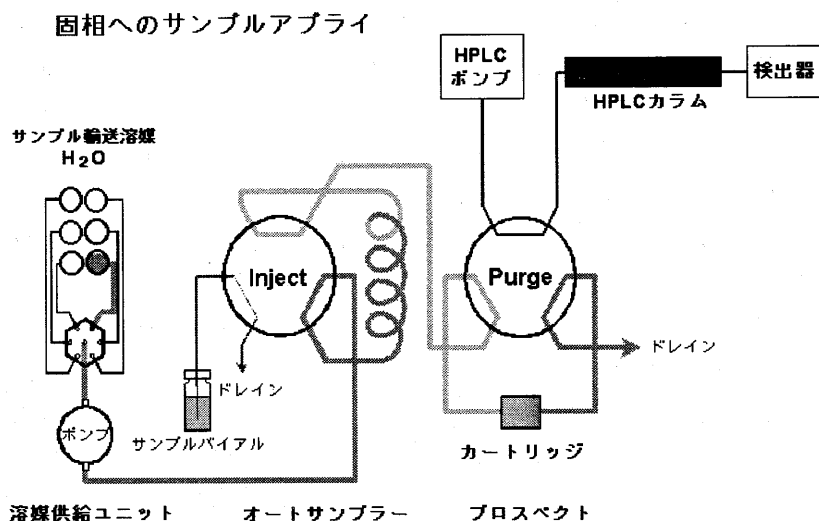


図1. オンラインSPEシステム流路

オンラインSPE装置で用いられる固相カートリッジを図2に示す。固相カートリッジは内径2mm x 長さ10mmで粒子径 $7\sim 30\mu\text{m}$ の充填剤がスラリー充填されている。

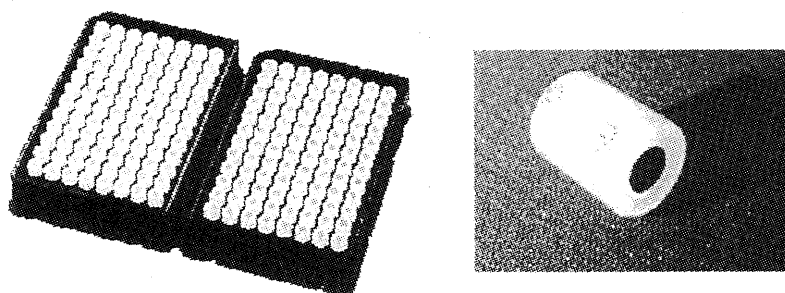


図2. 固相カートリッジ

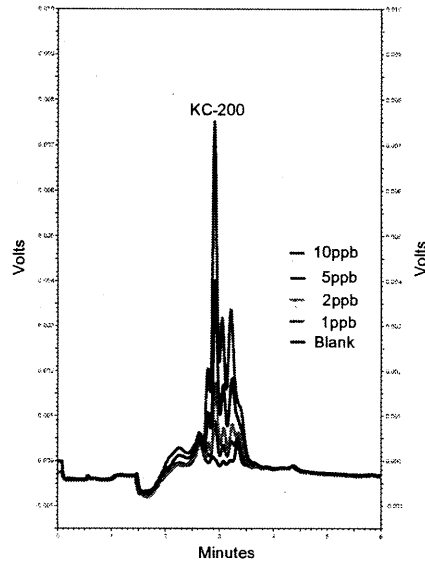


図3. 水のブランクと各濃度のKC-200標準品添加のクロマトグラム

オンラインSPE-HPLCを用いて水中のPCBを分析した例を図3に示す。データは精製水にKC-200を1~10ppb濃度で添加したものをSPE-HPLCで分析したクロマトグラムを重ねあわせている。図4に水中の農薬をSPE-HPLC法で分析したクロマトグラムを示す。

各農薬の濃度は、Oxine-Cu(0.04mg/l),Asulam(0.2mg/l),Thiuram(0.006mg/l),MCP(0.005mg/l),Iprodione(0.3mg/l),Bensulide(0.1mg/l)である。またPCB,農薬ともに水試料5mlを濃縮している。

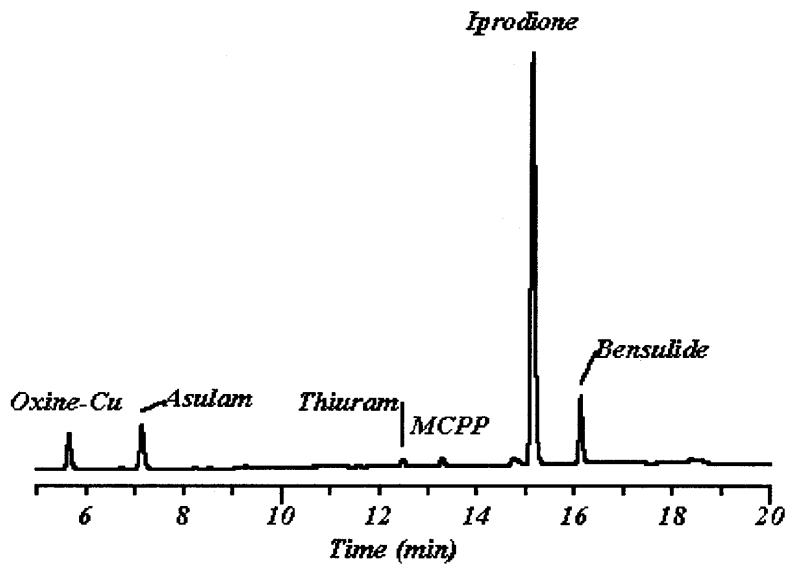


図4. 水中農薬のSPE-HPLC分析例

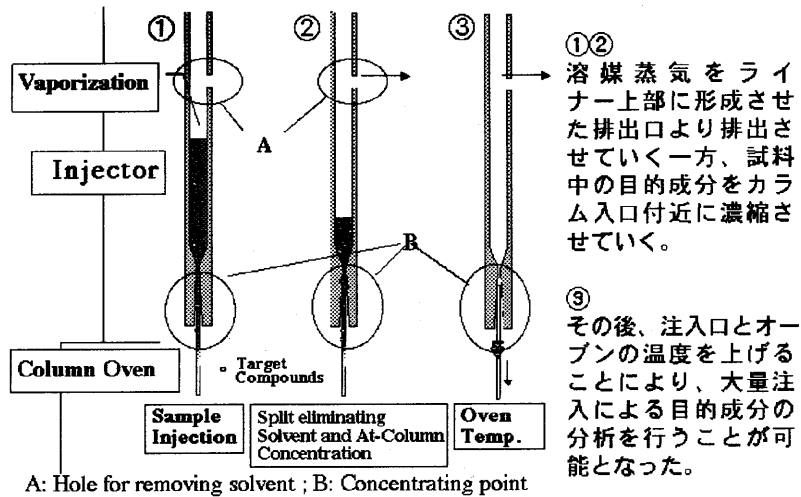


図5. アトカラム濃縮大量注入法

3. 昇温気化 (PTV : Programmed Temperature Vaporizing) 注入口¹⁾⁻³⁾

PTV注入口は温度プログラムを組むことにより注入口気化室 (インサート部) を昇温する機能を持っている。この昇温機能を利用して針先でのディスクリミネーションを防ぐコールドスプリットレス注入などが可能である。また、インサート部にガラスウールや充填剤を詰めたり専用のライナー (アトカラム濃縮ライナー) を用いる事で大量注入が可能となる。アトカラム濃縮ライナーを用いた大量注入の原理を図5に示す。この大量注入法を利用して、オンラインSPE装置から溶出された試料を濃縮し溶媒を除去した後、GC/MS装置に導入される。オンラインSPE-GC/MS法を用いて水中の農薬を分析した時のPTV とGC/MS部の分析条件を図6に示す。

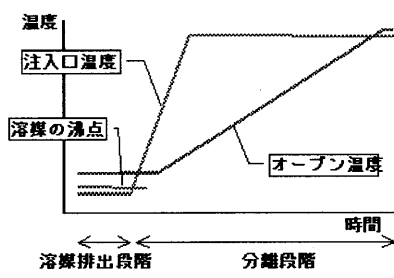


Fig. 1 GC条件の概念図

Acetone b.p. 63 °C at 25kPa

Table Operating conditions of GC/MS and Opric 2-200

Gas Chromatograph	HP 6890
Mass Spectrometer	HP 5973
Pre-column	Deactivated silica capillary tube 0.53mm ϕ 0.3m
Column	NB-5 0.25mm I.d. \times 30m, 0.25 μ m
Oven Temp	73 °C (2min) - 15 °C/min - 200 °C - 4 °C/min - 240 °C - 15 °C/min - 280 °C (3min)
Interface Temp	200 °C
MS Source Temp	230 °C
MS Quad Temp	150 °C
Method	SIM
Injector	Optic 2-200 (At-column Liner)
Injection Method	Large Volume Method
Vent Time	AUTO
Initial Temp	60 °C
Ramp rate	2 °C/s
Final Temp	260 °C
Split open Time	0 min
Purge pressure	25 kPa
Transfer Time	1 min
Initial pressure	50 kPa
Final pressure	150 kPa
Solvent threshold	15

図6. PTV とGC/MSの分析条件

SPE-GC/MSシステムの流路図を図7に示す。操作の流れとしては、コンディショニングを行った固相に、オートサンプラーの検量管（2ml）に充たされた試料が導入され濃縮される。濃縮後、クリーンアップ、窒素ガスによる固相の乾燥を行いアセトンで溶出される。

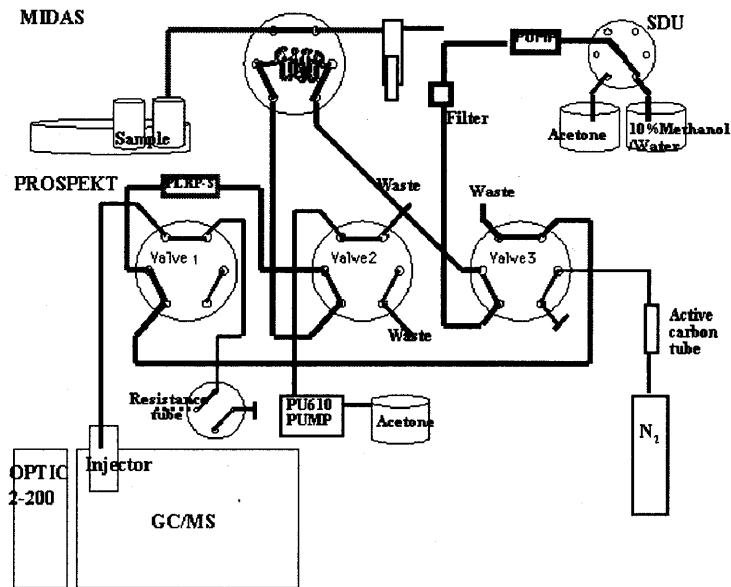


図7. SPE-GC/MSシステム流路図

溶出された試料は内径0.25mmの不活性処理を施した熔融シリカキャピラリーを用いてインターフェイス部へ導入される。注入口を用いたインターフェイス部を図8に示す。

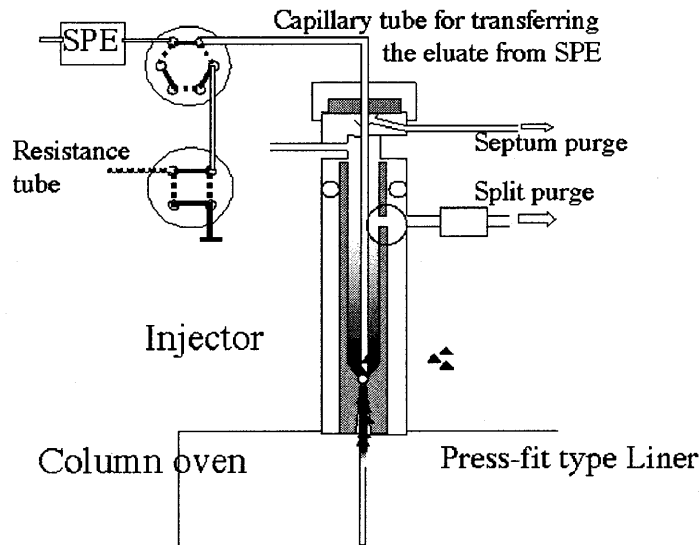


図8. インターフェイス部

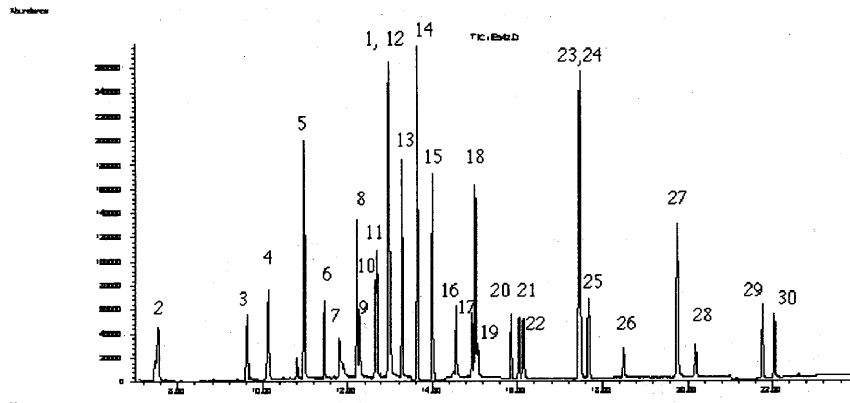


Fig. GC/MS total ion chromatogram of 1 mg/l pesticides spiked to the purified water, obtained employing this on-line system.

- 1 Phenanthrene-d10 2. Dichlorvos 3. Etridiazole 4. Chloroneb 5. Fenobucarb 6. Benfluralin
 7. Pencycuron 8. Carbofuran 9. Simazine 10. Diazinon 11. Propyzamide 12. Chlorothalonil
 13. Iprobenfos 14. Terbucarb 15. Tolclofos-methyl 16. Fenitrothion 17. Chlorpyrifos
 18. Thiobencarb 19. Cyanazine 20. Fendimethalin 21. Isoprothiolane 22. Methyldymron
 23. Flutranil 24. Napropamide 25. Isoprothiolane 26. Isoxathion 27. Mepronil 28. Chlorimrofen
 29. Pyridaphenthion 30. EPN

図9. オンラインSPE-GC/MS法を用いた精製水農薬添加試料の分析⁴⁾

水試料に添加した農薬をオンラインSPE-GC/MS法で分析したクロマトグラムを図9に示す。また、回収率と再現性の結果を表1に示す。従来の試験法では200 mlの水を固相に通液し、クリーンアップ後、溶出した試料を1ml にメスアップしたものから1 μ lをGC/MSへ注入している。注入法は主にスプリットレス注入法が用いられているため、高圧注入を用いても数 μ lの注入が限界となる。一方、オンラインSPE-GC/MS法では2mlの試料を濃縮し、溶出液30 μ l全量をGC/MSへ導入しているため、単純に計算すると数倍から10倍程度感度的に有利になる。

表1. 回収率と相対標準偏差

Table Recoveries and RSD(%) obtained using this on-line system. The sample was 1mg/l pesticides spiked to the purified water.

#	Compound	Peak Area R.S.D.	Internal standard method R.S.D.	Rec.	#	Compound	Peak Area R.S.D.	Internal standard method R.S.D.	Rec.
1	Phenanthrene-d10	5.45	1.5	85.81	16	Fenitrothion	8.91	4.52	89.85
2	Dichlorvos	3.01	4.82	87.82	17	Chlorpyrifos	7.21	2.20	82.07
3	Etridiazole	3.98	3.02	95.80	18	Thiobencarb	6.28	2.21	98.94
4	Chloroneb	3.45	2.49	90.69	19	Cyanazine	4.02	4.67	82.22
5	Fenobucarb	2.97	4.94	90.21	20	Fendimethalin	8.53	3.51	77.63
6	Benfluralin	16.48	12.98	55.02	21	Isoprothiolane	6.37	4.33	81.19
7	Pencycuron	4.31	7.58	101.81	22	Methyldymron	5.46	10.59	84.95
8	Carbofuran	3.61	4.45	90.28	23	Flutranil	6.14	3.90	89.76
9	Simazine	3.30	4.50	87.37	24	Napropamide	4.77	2.31	96.09
10	Diazinon	5.19	3.08	93.14	25	Isoprothiolane	5.12	3.12	86.28
11	Propyzamide	4.43	3.44	81.64	26	Isoxathion	8.41	4.57	109.34
12	Chlorothalonil	2.77	4.46	75.64	27	Mepronil	6.31	3.16	99.74
13	Iprobenfos	5.59	3.52	105.43	28	Chlorimrofen	8.93	3.84	83.79
14	Terbucarb	4.85	3.55	99.26	29	Pyridaphenthion	5.91	2.49	107.95
15	Tolclofos-methyl	5.89	1.80	96.08	30	EPN	8.19	3.71	87.67

従来のマニュアル法

試料水 200 ml

固相 ← アセトン 5 ml
精製水 5 ml

洗浄 精製水 10 ml

乾燥 (吸引、遠心分離)

溶出 (アセトン 3 ml)

濃縮 (窒素気流)

定容 (1 ml)

1 μ l 注入 GC/MS測定

データ解析

オンライン SPE-GC/MS法

試料水 2 ml (10ml set)

SPE/GC/MSオンラインシステム

データ解析

図10. 分析操作の比較

オンラインSPE-GC/MS法と従来法の分析操作の比較を図10に示す。また、オンラインSPE-GC/MS法の利点の一つとして分析が密閉系で行われるために外部からのコンタミネーションを受けにくいということが考えられる。外部からのコンタミネーションの例として、ガラス器具を実験室内に2時間放置した場合と手で触れた場合の分析例を図11、図12にそれぞれ示す。分析方法としてはガラス器具を合成石英製のチャンバー内に入れた後、チャンバーを加熱し、脱着した有機物を捕集、GC-MS分析している。

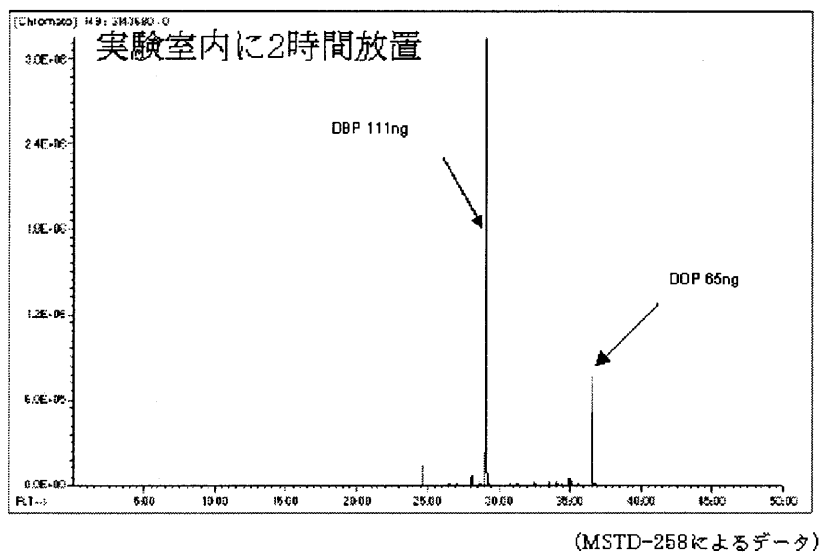


図11. 作業環境からのガラス器具への汚染

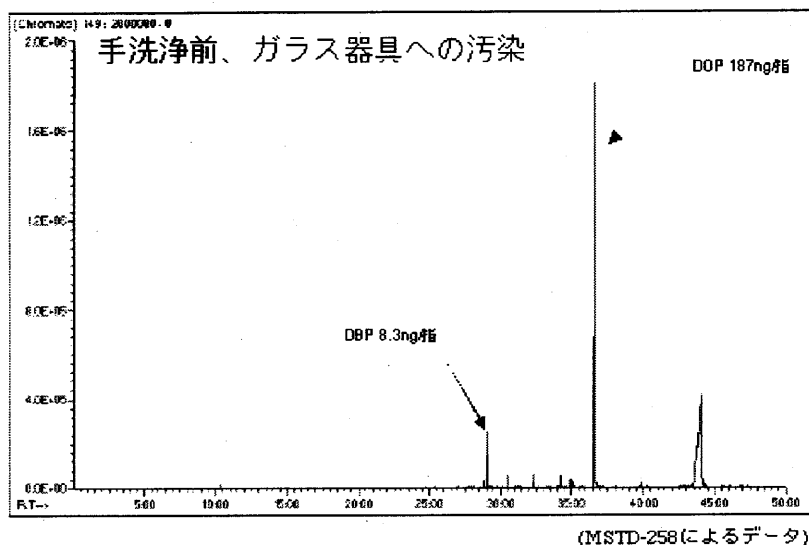


図12. 手によるガラス器具の汚染

医薬、臨床分野ではハイスループットを目的とした96WELL-PLATE (図13) と呼ばれるプレート型の固相が用いられる。この固相は8 x 12の独立した固相から構成されており、ロボット型の前処理装置と組み合わせる事により平行処理を行うことで96もの検体を1時間以内に処理する事が可能となる。処理された試料はGC/MS, LC/MSなどへ導入され分析される。

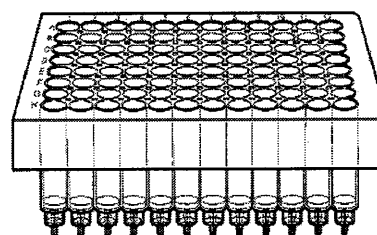


図13. 96WELL-PLATE

この時、分析時間が重要な問題となる。分析に時間がかかるようでは、クロマトグラフィーが律速となり目的であるハイスループットを達成出来ない。そこで、タンデム型質量分析計 (MS/MS) の利用が考えられる。

4. タンデム質量分析計

図14にタンデム型四重極質量分析計 Kodiak 1200 を真上から見た写真を示す。質量分析部は、プレフィルターにヘキサポールを配し2台の四重極マスアナライザーを半円形の四重極衝突室で連結した構造となっている。検出器部は、正負イオンの検出が行える高性能コンバージョンダイノードを採用している。直接導入プローブを使用した試料導入 (DIP) や、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) ・大気圧化学イオン化 (APCI) などのインターフェイスを用いたGC-MS/MS, LC-MS/MSとして使用することが出来る。

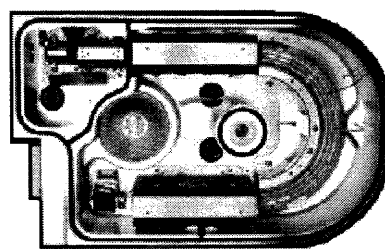


図14. Kodiak 1200

次に、かぜ薬をクロロホルムに溶解した試料をDIP分析した分析例を紹介する。この分析では、かぜ薬試料のフルスキャン（30-300）のフラグメントイオンの中からm/z 194をプリカーサイオンに選んでいる。（図15）m/z194から得られたプロダクトイオンスキャンを図16に示す。検出器としてMS/MSを使用することでGC,LCを介することなくSPE-MS/MS分析を行うことが可能となる。

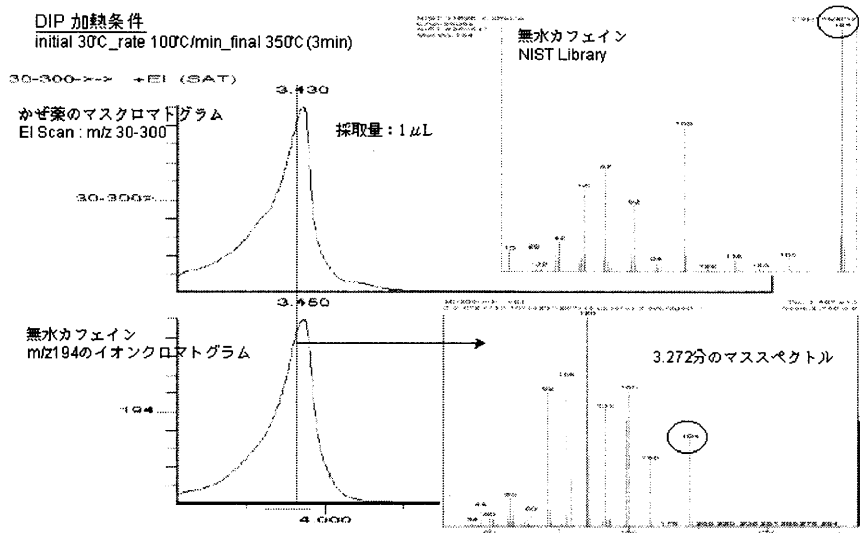


図15. かぜ薬のDIP分析によるフルスキャンのフラグメント

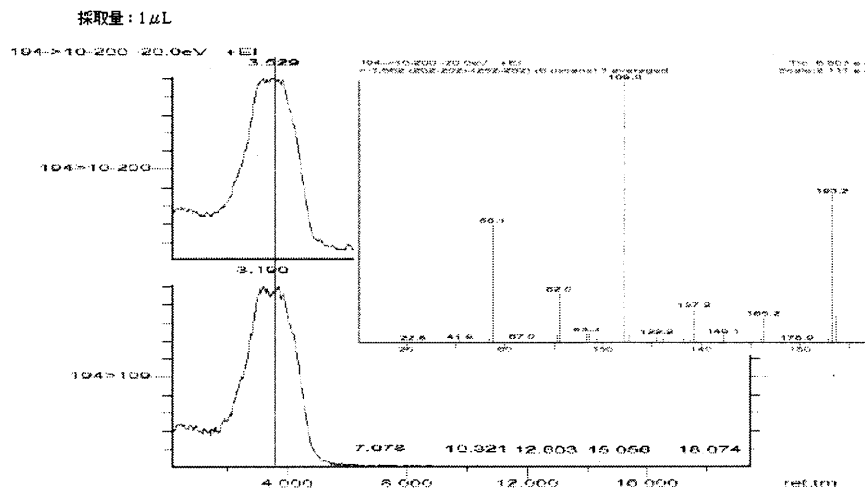


図16. 無水カフェインのプロダクトイオンスキャン

まとめ

前処理から測定までをオンライン自動化する事により、外部からのコンタミネーションや光、空気などによる分解、人為的な誤差を排除することが可能となる。また、溶媒の使用量、ガラス器具の洗浄に要する労力、時間なども節約出来るため作業環境の改善、経費の節約にもつながる。さらに、LC-MS,MS/MSなどを利用して、多検体をより迅速に、より正確に分析する事が求められると考えられる。

参考文献

- 1)佐々野 ほか, Separation Sciences'98講演要旨終,1998,p91-92
- 2)佐々野,第21回農薬残留分析研究会講演資料集,1998,p50-56
- 3)佐々野,第22回農薬残留分析研究会講演資料集,1999,p50-60
- 4)R.Sasano,T.Hamada,M.Kurano,M.Furuno,J.Chromatogr.A,896(2000)41

ダイオキシン前駆体自動分析

東亜ディーケーケー
前田恒昭

1. はじめに

ごみ焼却施設の煙突から排出されるダイオキシン類の濃度を制御し、低減することが社会的急務となっている。しかし、現在のダイオキシン類の測定は多大な人手と時間及び費用がかかることが指摘されている。現在、分析機関の数が増加しているとはいえ、実験室に持ち帰り測定を行って結果を得るまでには一ヶ月以上かかる。ダイオキシンの測定で難しいことは極めて微量で毒性を有していること、異性体の数が多いこと、構造により毒性が異なり、また、ダイオキシンと構造が似ているジベンゾフランやコプラナーPCB もそれなりの毒性があることである。さらに、試料によっては共存する他の物質が多いこともあげられる。これら異性体を分離し、同時に高感度で測定するには試料の前処理が必要である。また、分離と検出にも高分解能な GC/MS を用い高感度で検出する方法が必要である。ダイオキシン分析では複雑な試料処理と高度な分析を行い、得られた濃度に毒性に応じた係数をかけて TEQ (2,3,7,8-テトラクロロジベンゾダイオキシン等価の毒性量) として評価しなければならない。従って、ダイオキシンの発生や環境への拡散実態を把握するために多数の分析を継続して行うことは非常に困難である。現在の分析はこのような困難さを考慮して1年1回の測定が求められているが、十分な頻度とはいえない。

発生源対策として、厚生省の新ガイドラインではごみ焼却時の運転管理や設備面で効果的な対策をとるよう定めている。実際に燃焼管理のために測定し管理指標とされている項目は酸素濃度と一酸化炭素濃度で、安定な燃焼を目指したものである。しかし、発生源としての問題は煙道から環境にどの程度放出されたかである。実際の問題は、煙道から放出されるまでの間でダイオキシンが再生成してくるという点であり、これについては様々な管理指標を定め再生成を抑制している。これらは焼却炉の設計基準と運転管理基準を示したものである。これらの対策は燃焼管理である。発生源からの排出監視に必要なことは、排出口で直接連続監視を行うことであるが、ダイオキシンについては有効な方法が提案されていない。さらに、ごみ焼却ではこれに試料採取の困難さが加わり装置や分析法開発を困難にしている。現在のところ、次善の策としてダイオキシン生成に関わる前駆物質を代替指標として測定する方法が提案されており、この方法について現在の状況を以下に示す。

2. 代替指標について

環境汚染問題では、汚染物質を直接測定することが原則であるが、直接測定が困難であったり観測対象が環境の状態のように数値化が困難である場合にしばしば代替指標が用いられている。代表的なものは COD (化学的酸素要求量) や BOD (生物的酸素要求量)、視程

(visibility)、トリハロメタン生成能などである。これらは環境の汚染を示す指標として有効に機能している。この他に光化学オゾン生成を予測・防止するためにオゾン前駆物質としての炭化水素類の測定が代表的である。この手法では炭化水素の成分毎にオゾン生成の係数を掛け、合計してオゾンの生成量を求める。これを自動車の排出ガスに適用して走行時のオゾン生成の基準を定めることができる。また、環境大気中の成分を測定することでその日に生成するオゾン濃度の予測に利用できる。これらの代替物質や前駆物質の測定から汚染状況をつかみ汚染の予測や低減に利用するには、目的とする成分または汚染状態との関連付けが重要である。

今回紹介するダイオキシン代替物質としてのダイオキシン前駆体は、研究者によりいろいろな成分や成分群と測定法が提案されているが決定的なものはない。この理由としては、

- ・ダイオキシンの生成過程が複雑である
 - ・原料が限定できない
 - ・燃焼条件や焼却方式、燃焼後の処理過程が限定できない
 - ・ダイオキシンの異性体が多い（ダイオキシン 75 種類、ジベンゾフラン 135 種類）
 - ・生成するダイオキシンの濃度が極めて低い（ pg/m^3 のオーダー、濃度としては ppt 以下）
 - ・TEQ との相関関係が必要である（毒性があるとされている成分数は PCB を含めて 29）
- 等である

3、ごみ焼却でのダイオキシン生成と前駆物質の関係

ごみ焼却のシステムはいろいろな形式があるが、概略図 1 に示すようなシステムである。排出までのダイオキシン生成過程を概観すると図 2 のようになる¹⁾。原料の

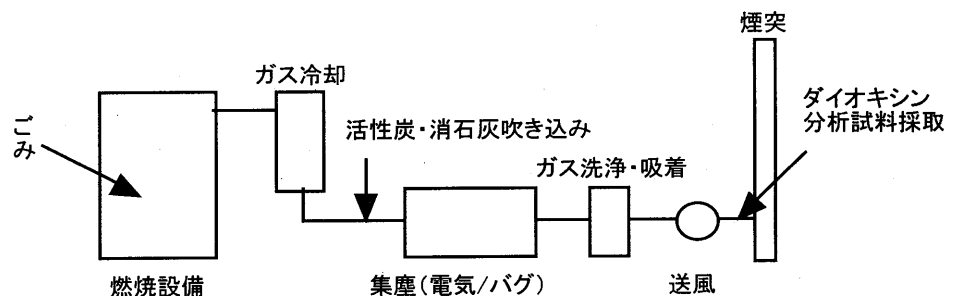


図 1、ごみ焼却設備の概略図

ごみが燃焼する過程で様々な有機物が蒸気として発生し、これと原料中の塩素が燃焼後に煙道まで移動する過程でごみに含まれる金属類を触媒として反応する。この過程を経て様々なダイオキシンが生成してくる。原料以外の成分は全て前駆物質としてみなされる。現在提案されている対象成分群と測定方法は表 1 のようになる。概略の濃度としては、第 1 段階の前駆物質が ppm、直前の物質で ppb、ダイオキシンが ppt といったレベルになる。従って、ダイオキシンに近づくにつれて濃度が低くなり測定も難しくなるが、相関は高くなる。また、TEQ との関連をつけることが、単一の成分との関連ではよい相関が得られない一つの理由であるし、直前の前駆物質が特定できたとしてもなかなか関連付けが困難な理由である。こ

れについては、ある程度まとまった成分群との関連付けのほうが相関関係が高くなるので、クロロベンゼンやクロロフェノールでは単独の成分ではなくクロロベンゼン類やクロロフェノール類としてまとめて関連付けを行う方法が提案されている。

表1、ダイオキシン前駆体測定技術

試料	測定対象物質								
	有機ハロゲン				クロロベンゼン類			クロロフェノール類	
試料処理	難揮発性	揮発性	揮発性	揮発性	揮発性	揮発性		揮発性	揮発性
	溶媒捕集	吸着捕集	吸着捕集	吸着捕集	吸着捕集	吸着捕集		直接導入	直接導入
	溶媒抽出(トルエン)・濃縮	溶媒抽出(トルエン)	加熱回収	加熱回収	加熱回収	加熱回収	溶媒抽出	大気圧イオン化	大気圧イオン化
分離		硝酸洗浄、溶媒除去	ドライバージ	GCによる分離	GCによる分離	GCによる分離	GCによる分離		
	燃焼して塩化水素	燃焼して塩化水素	還元して塩化水素	還元して塩化水素			レーザー励起	レーザー励起	
検出	溶媒吸収後電量測定	溶媒吸収後電量測定	溶媒吸収して電気電導度検出	溶媒吸収して電気電導度検出	非放射線源 ECD	四重極型MS	飛行時間型MS	飛行時間型MS	イオントラップ型MS
			自動分析	自動分析	自動分析	自動分析		自動分析	自動分析

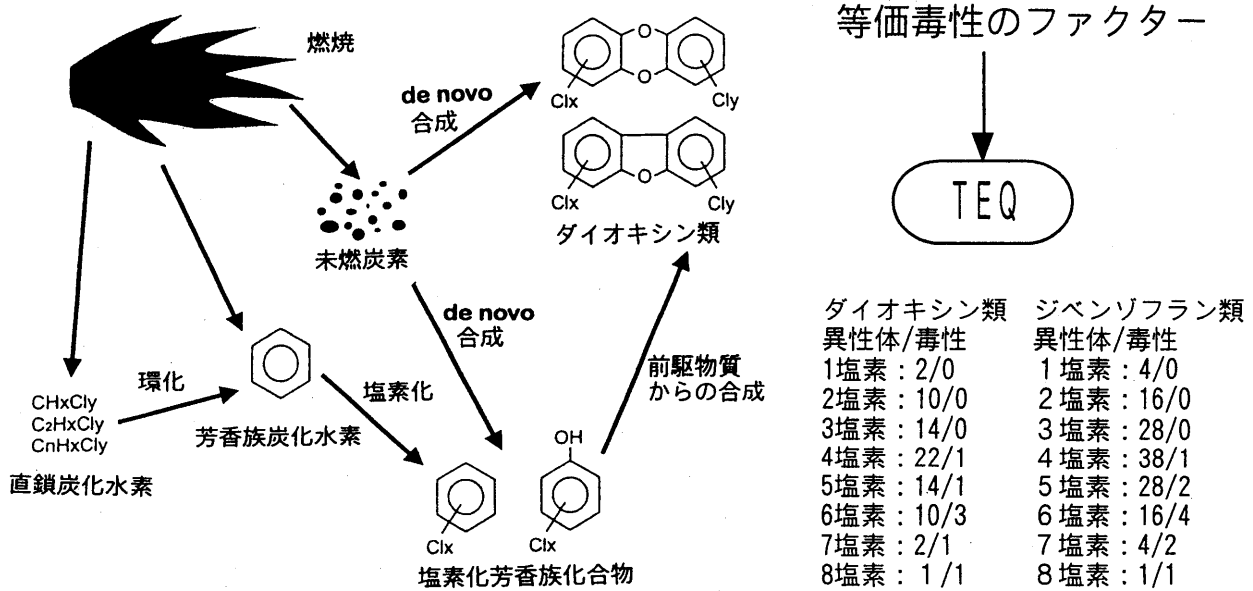


図2、燃焼に伴うダイオキシン類の生成機構¹⁾

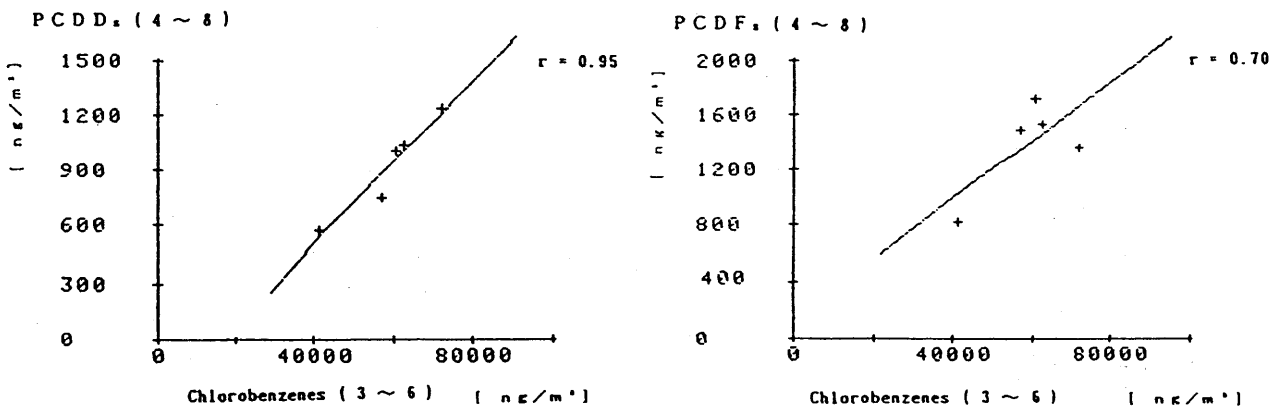


図3、ダイオキシン類:PCDDs(塩素数4~8)、ジベンゾフラン類:PCDFs(塩素数4~8)とクロロベンゼン類(塩素数3~6)の濃度相関²⁾

我が国では 1986 年に横浜国立大学の花井らが燃焼過程で生じるダイオキシンの再生過程をクロロベンゼンとの関連から調べ報告したものが始めてである。研究の結果クロロベンゼンの 3 塩素から 6 塩素までの合計がダイオキシンやジベンゾフランの総量と相関関係を持つことを明らかにした (図 3)²⁾。この指標はダイオキシンの分解処理についても有効であり、ヘキサクロロベンゼンを指標として提案している。この他に有効な指標としてクロロフェノール類、全有機ハロゲンが代替指標として提案されている。

そこでダイオキシンの前駆体として注目され、又ダイオキシンの代替指標として期待されているクロロベンゼン類、クロロフェノール類の全成分について排出ガスを連続して自動測定を行う自動分析装置 GDX-2000 型を開発し、各種の焼却場で 2 年にわたり運用したので紹介する。

4、装置の概要

煙道排ガス中には未燃の炭素、金属類と共に多くの炭化水素類が共存している。この炭化水素類のなかからクロロベンゼン類とクロロフェノール類を分離して検出するには、キャピラリーカラムによる高分解能な分離と共に選択性の高い検出器の使用が必須である。また、存在濃度が極めて低いことから、高感度の検出器を用いると共に大量試料導入が必要である。そこで、試料採取・導入系に吸着濃縮による大量試料導入を用い、検出器として非放射線源電子捕獲型検出器を用いる構成とした。排ガス試料は定流量吸引ポンプで一定量吸引し、その中の測定成分を濃縮管に一定時間通気し吸着濃縮する。次に濃縮管を加熱し、濃縮した試料を加熱回収し、キャピラリーカラムに導入する。キャピラリーカラムで分離後、電子捕獲型検出器で検出する。装置は昇温型プロセスガスクロマトグラフに非放射線型 ECD と試料の濃縮機構を組み込んだ分析装置本体と、焼却炉の煙道から排ガス試料を採取する加熱サンプリングプローブ・加熱サンプリングチューブから構成されている (図 4)。

プロセスガスクロマトグラフ上部には主な設定と操作を行うキー操作部とディスプレイがあり、この内部に制御部・伝送出力部がある。中心部に昇温槽・恒温槽があり、分離カラム・検出器・濃縮部が内蔵されている。下部には濃縮部の制御部・試料吸引部が設置してある。試料は吸引ポンプで煙道から吸引する。

試料の採取

煙道から吸引された試料はまず加熱サンプリングプローブ内の石英ウールと円形濾紙フィルターでダストが除かれる。結露を防ぐためにサンプリングチューブは約 200℃で加熱している。試料は、このサンプリングチューブを通過してジョイントボックスに運ばれ、大部分の試料はミストセパレータでミストと分離され、活性炭フィルタで有害成分を吸着除去し、吸引ポンプで吸引される。ジョイントボックスで分かれた試料は、一定流量に制御された試料吸引ユニットで吸引される。まずジョイントボックス内のフィルタでダストを除き、ダス

トがバルブにはいることを防ぐ。

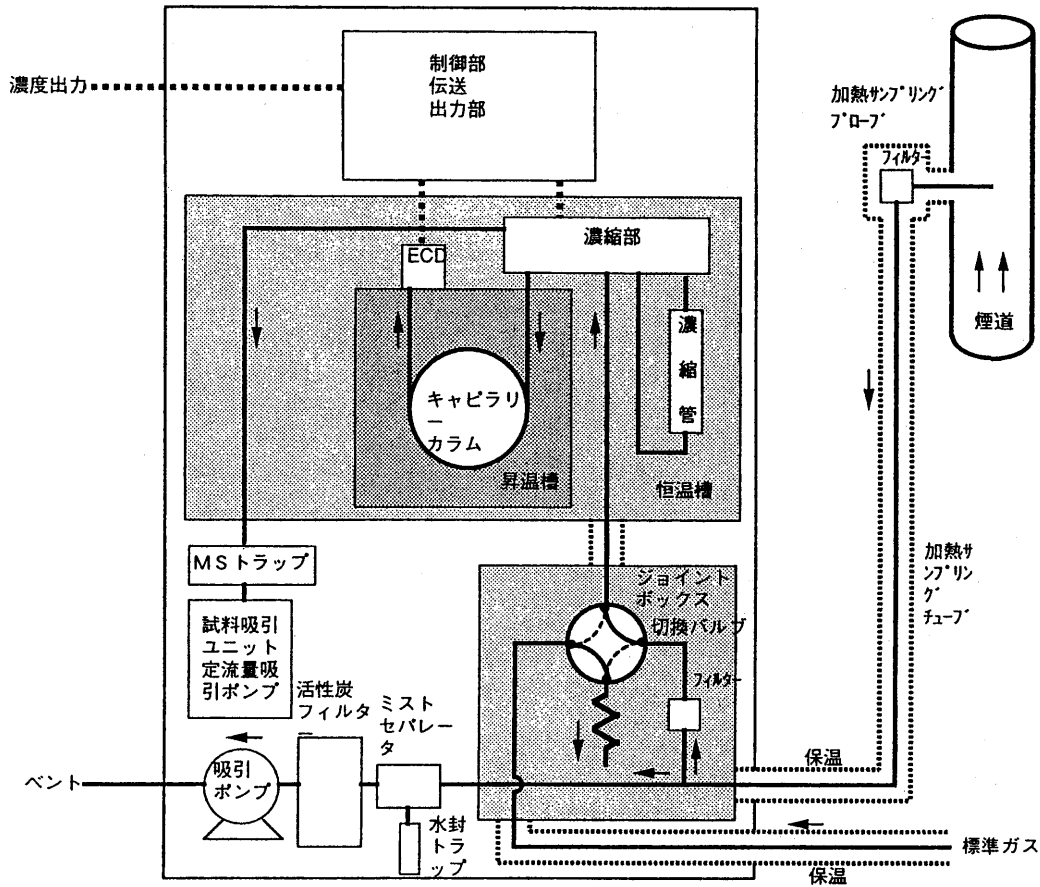


図4、GDX-2000型の構成図

試料の濃縮・回収

試料は加熱配管を通して恒温槽内部に導かれ、試料濃縮・導入部に入る。試料濃縮・導入部は、濃縮管が接続された二つの流路切換バルブ（6方弁）から構成されている。試料を濃縮する時間になると二つの流路切換バルブが切り替わって試料が濃縮管を流れ、測定成分が吸着濃縮される。濃縮管を通過した試料は恒温槽をでて、モレキュラシーブストラップを通り、有害成分を除かれ試料吸引ユニットに吸引される。濃縮管に捕集した測定成分は、試料回収の時間になると、濃縮管が加熱され、又濃縮管にキャリアガスが流され、濃縮管から脱離し、昇温槽内の分離カラムに運ばれる。

分離と検出

分離カラムに入った測定成分はカラムの前端部分にいったん留まり、昇温により順次カラム内に移動し、カラムで最終分離される。分離された成分は電子捕獲型検出器で順次検出される。

5、装置の基本性能

標準的な測定条件を表2に示す。試料の採取量は、実際に焼却炉に設置後、排ガスを測定して決定する。くり返し分析の周期は、試料採取量によって変化し、おおむね40分から60分毎の測定となる。測定対象成分の一覧を表3に示す。全ての標準試料が入手できなかったが、分離にはメチルシリコンを用いているのでピークは沸点順に溶出する。異性体の一部が分離できていないが、共存成分とはおおむね良好な分離が得られた。現場での測定には、表3に示す成分のうち1,4-パラジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,2,4,5-テトラクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼンとヘキサクロロベンゼンの各成分100ppbを容器詰混合標準試料として用意し、流量比希釈法により窒素で希釈して用いた。ペンタクロロベンゼンとヘキサクロロベンゼンは容器から安定に出てこなかった。標準試料と実際の排ガスのクロマトグラムを図5に示す。

1) 繰り返し性

容器詰め標準ガスを窒素ガスで1ppbに希釈して繰り返し測定し、トリクロロベンゼンについて変動係数5%以内であった。

2) 安定性

容器詰め標準ガスを窒素ガスで1ppbに希釈して測定し、3日後に同様に測定を行い、トリクロロベンゼンについて指示値の変化が5%以内であった。

3) 感度

容器詰め標準ガスを窒素ガスで1ppbに希釈して測定し、実際の試料中のトリクロロベンゼンについてピーク面積から濃度を計算し求め、約0.01ppb(約80ng/m³)のピークを確認した。

6、実試料測定とダイオキシンの関係の例

実際の排ガスは、焼却炉のバグフィルター下流から試料採取を行った。平行して同じ場所から手分析の試料採取を行いダイオキシンとの関係を調べた。手分析はダイオキシン類及びクロロベンゼン類、クロロフェノール類、その他基礎的測定を行った。手分析の試料採取及び分析条件は厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」、その他該当するJIS法によった。

手分析によるクロロベンゼン類の濃度は、この装置による値の約10分の1であった。手分析ではダイオキシン類を捕集するための吸着剤でクロロベンゼン類を捕集していたので、低沸点で脱着しやすいクロロベンゼン類は吸着剤に保持されず、手分析の値が低くなったと考えられる。

ダイオキシン類(TEQ)と総クロロベンゼン類(感度の低いジクロロベンゼンは除いた)

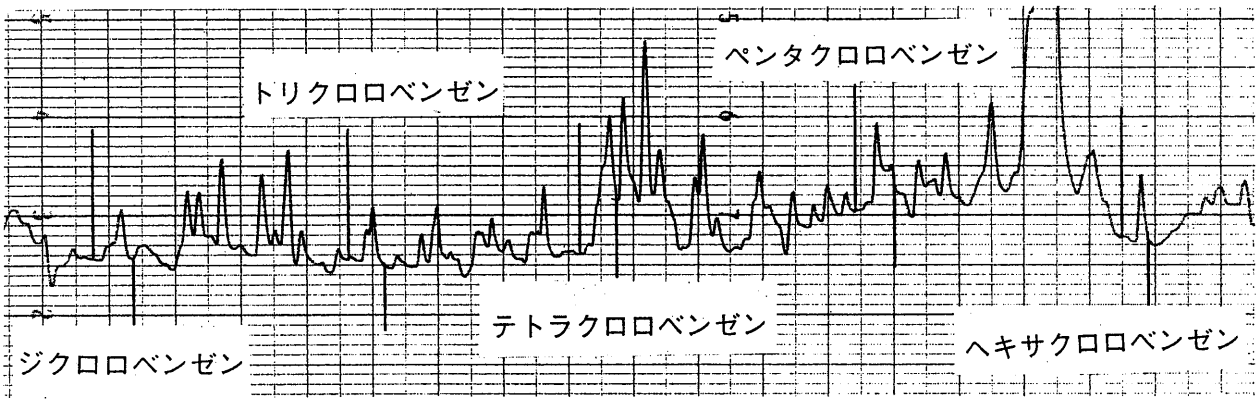
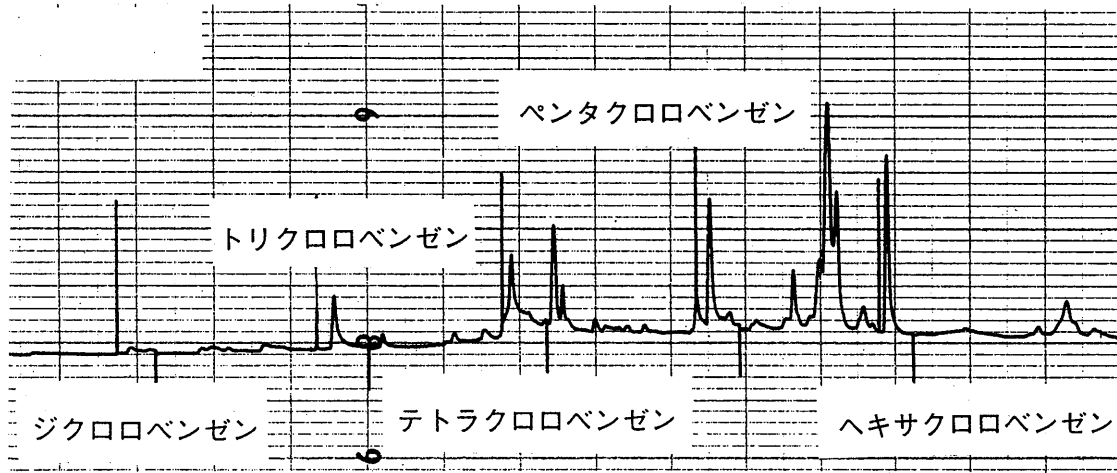


図5、代表的なクロマトグラム

上図：標準試料（各成分 1ppb）、下図：焼却炉排ガス

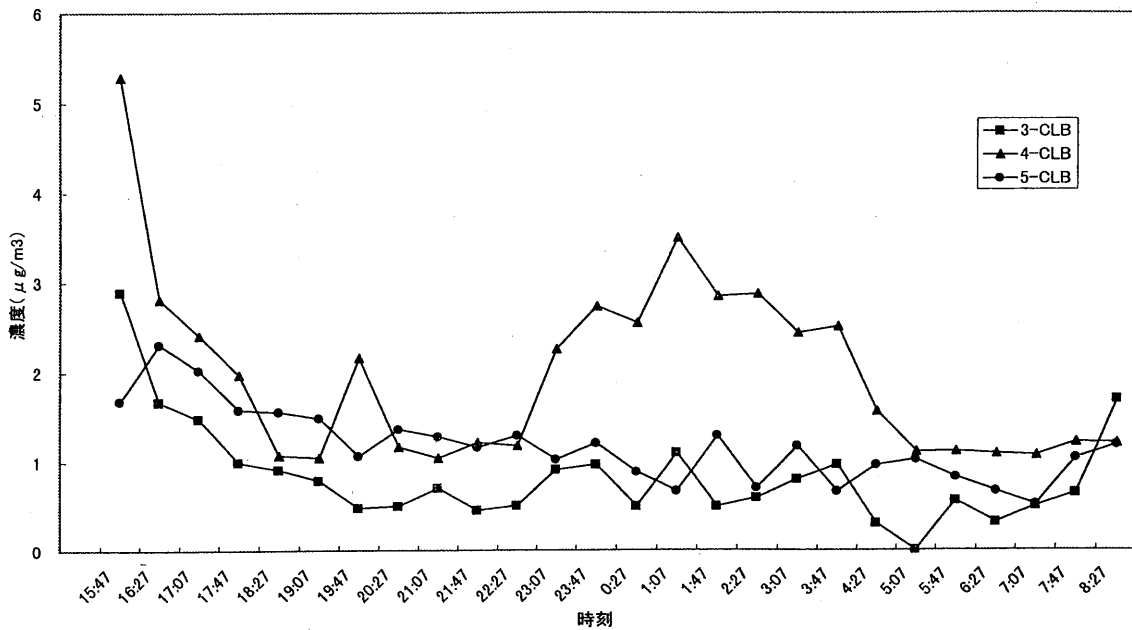


図6、クロロベンゼン類の濃度変化の例

3-CLB:トリクロロベンゼン、4-CLB:テトラクロロベンゼン、5-CLB:ペンタクロロベンゼン

表 2、代表的な分析条件

ガスクロ条件			
恒温槽温度	120℃	昇温槽温度	80℃→10℃/min→240℃
キャリアガス	He	流量	2.1ml/min
カラム	MXT-1	寸法	0.28mm x 0.5μm x 30m
ECD条件			
放電ガス	He	21.5ml/min	
ドーパントガス	Xe 1%	5.6ml/min	
定常電流	2.93 nA	セル温度	330℃
濃縮条件			
濃縮管	Tenax TA	寸法	15cm
濃縮	温度 100℃	流量 15ml/min	時間 10min
回収	温度 300℃	流量 2.1ml/min	時間 4min
ドライパー	温度 50℃	流量 58ml/min	時間 2.7min

表 3、測定対象成分一覧

Chlorobenzenes

番号	略号	成分名(英)	成分(和)	分子量	沸点(℃)	検出	保持時間
1	CB	monochlorobenzene	モノクロロベンゼン	112.6	132		
2	1,2-DCB	1,2-dichlorobenzene	1,2-ジクロロベンゼン	147	180.48	○	14.23
3	1,3-DCB	1,3-dichlorobenzene	1,3-ジクロロベンゼン	147	173		13.6
4	1,4-DCB	1,4-dichlorobenzene	1,4-ジクロロベンゼン	147	174.12	○	13.73
5	1,2,3-TCB	1,2,3-trichlorobenzene	1,2,3-トリクロロベンゼン	181.4	218-219		17.15
6	1,2,4-TCB	1,2,4-trichlorobenzene	1,2,4-トリクロロベンゼン	181.4	212-213	○	17.02
7	1,3,5-TCB	1,3,5-trichlorobenzene	1,3,5-トリクロロベンゼン	181.4	208.5		16.15
8	1,2,3,4-TCB	1,2,3,4-tetrachlorobenzene	1,2,3,4-テトラクロロベンゼン	215.9	254		20.59
9	1,2,3,5-TCB	1,2,3,5-tetrachlorobenzene	1,2,3,5-テトラクロロベンゼン	215.9	246	○	19.76
10	1,2,4,5-TCB	1,2,4,5-tetrachlorobenzene	1,2,4,5-テトラクロロベンゼン	215.9	243-246	○	19.79
11	PCB	pentachlorobenzene	ペンタクロロベンゼン	250.3	275-277	○	22.78
12	HCB	hexachlorobenzene	ヘキサクロロベンゼン	230	322.2	○	25.5

Chlorophenols

番号	略号	成分名(英)	成分(和)	分子量	沸点(℃)	検出	保持時間
1	1,2-DCP	1,2-chlorophenol	1,2-クロロフェノール	128.6	175-176		13.33
2	1,3-DCP	1,3-chlorophenol	1,3-クロロフェノール	128.6	214		16.6
3	1,4-DCP	1,4-chlorophenol	1,4-クロロフェノール	128.6	218		16.6
4	2,3-DCP	2,3-dichlorophenol	2,3-ジクロロフェノール	163	206	○	16.8
5	2,4-DCP	2,4-dichlorophenol	2,4-ジクロロフェノール	163	209-210		16.75
6	2,5-DCP	2,5-dichlorophenol	2,5-ジクロロフェノール	163	209		16.65
7	2,6-DCP	2,6-dichlorophenol	2,6-ジクロロフェノール	163	218-220	○	17.25
8	3,4-DCP	3,4-dichlorophenol	3,4-ジクロロフェノール	163	253.5	○	20.6
9	3,5-DCP	3,5-dichlorophenol	3,5-ジクロロフェノール	163	233		
10	2,3,6-TCP	2,3,6-trichlorophenol	2,3,6-トリクロロフェノール	197.4	253	○	20.4
11	2,4,6-TCP	2,4,6-trichlorophenol	2,4,6-トリクロロフェノール	197.4	246		20.03
12	2,3,4-TCP	2,3,4-trichlorophenol	2,3,4-トリクロロフェノール	197.4		○	20.1
13	2,3,5-TCP	2,3,5-trichlorophenol	2,3,5-トリクロロフェノール	197.4	248-249	○	19.55
14	2,4,5-TCP	2,4,5-trichlorophenol	2,4,5-トリクロロフェノール	197.4	253		20
15	3,4,5-TCP	3,4,5-trichlorophenol	3,4,5-トリクロロフェノール	197.4			
16	2,3,4,5-TCP	2,3,4,5-tetrachlorophenol	2,3,4,5-テトラクロロフェノール	232			
17	2,3,4,6-TCP	2,3,4,6-tetrachlorophenol	2,3,4,6-テトラクロロフェノール	232		○	23.13
18	2,3,5,6-TCP	2,3,5,6-tetrachlorophenol	2,3,5,6-テトラクロロフェノール	232			
19	PCP	pentachlorophenol	ペンタクロロフェノール	266.3	310		

について、5回の測定結果を比較すると、相関係数は約0.85であった。40分周期で自動測定した時のクロロベンゼン類の濃度変化例を図6に示す。各成分の濃度変化が観測された。

7、まとめ

この装置を用いて、様々な形式の焼却炉に設置し自動連続測定を行ってきた。装置の据付から測定までに要する日数は2日程度である。実際にダイオキシンをサンプリングする時に1週間程度測定するような使い方もでき、機動性も高いことが証明できた。

本装置は無人で長期連続測定を行うことを目的としている。ダイオキシンの代替指標としてクロロベンゼン類およびクロロフェノール類の全異性体の検出を目的とした自動分析装置としては世界初であり、稼働実績も十分である。装置は実績のあるプロセスガスクロマトグラフに、質量分析器(MS)に比べてはるかにメンテナンスが容易な非放射線源ECDと、吸着による濃縮技術を組み込むことにより、塩素化合物に対して選択性がよく、高感度な分析を実現した。また、非放射線源のECDを用いたため法の規制もない。

このような代替指標物質の自動分析計を焼却炉に設置することにより、燃焼管理と共に、ダイオキシンの発生を抑制するような運転管理実現することを期待したい。

参考文献

- 1) 竹内正雄、エネルギー学会誌、76、931(1997)
- 2) 花井義道他、横浜国立大学紀要、18、1-8(1992)

マイクロジェット・クライオトラップの開発とその応用

ほさかあきひこ さとくにたか わたなべちゅういち
(フロンティア・ラボ(株)) 穂坂明彦・佐藤訓孝・渡辺忠一

1. はじめに

熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)は高分子材料の分析法として有用であるが、従来までのPy-GCは、高温で瞬時に高分子材料の骨格を熱分解し、生成したフラグメントから、もとの高分子材料の骨格に関する情報を得ることを主な目的としたものであった。これに対し近年では、昇温プログラミングが可能な熱分解装置¹⁾の登場にともない、高分子材料中に含まれる添加剤の分析、昇温加熱過程における特定の温度画分の発生ガス成分や、製造過程などで高分子材料が曝される特定の温度保持における発生ガス成分の分析へとその応用範囲は広がっている。しかし、このような目的で分析を行う際には、従来までのPy-GCと異なり数秒から数十分にわたり高分子材料から発生するガス成分を分離カラムへ導入することになるため、低沸点化合物がGC分析を開始する前に分離カラムから溶出してしまったり、ピーク幅が広がってしまうといった問題が生じる。この対策として、分離カラムへのガス成分の導入が終了するまで低沸点化合物をクライオトラップする手法がとられているが、このクライオトラップの手法には様々な方法が考案・検討され、多くの装置が市販されている^{2) 3)}。これらの装置の基本原理は①捕集剤を充填したトラップ管を用いる方法、②GCオープン全体を冷却する方法、③分離カラムの注入口付近の一部を冷却する方法の3つに大別することができる。それぞれの方法の特徴を表1に示す。いずれの方法も長所と短所があるが、本研究ではA.冷媒の使用量が少ないこと、B.単純な装置であること、C.自動化が容易であることを目標とし、これらの条件を満たせる可能性がある方法として③の方法を選択し新しいクライオトラップ装置の開発を行った。ここでは、クライオトラップ装置の開発上における問題点とその対策法について、またその応用例について紹介する。

表1 各クライオトラップ法の特徴

	① 捕集剤を充てんしたトラップ管を冷却する方法	② GCオープン全体を冷却する方法	③ 注入口付近の分離カラムの一部を冷却する方法
冷媒の使用量	中	多	少
装置の簡便さ	複雑(加熱手段が必要)	簡便	簡便
トラップ可能な試料容量	大	小	小
トラップ可能となるまでの所要時間	長(~十数分)	長(~十数分)	短(数分以内)
分離カラムの種類	限定されない	限定される	限定されない

2. 装置の基本構成

③のトラップ法の最も簡便な手法としては液体窒素浸漬法がある。この手法は注入口付近の分離カラムの一部を液体窒素に浸漬させクライオトラップを達成するものであるが、特別な装置を必要とせず、冷媒の使用量も極めて少ないために分析の目的によっては有効である。しかし、液体窒素容器の移動に手動操作が必要となるため自動化が困難であり、また危険でもある。さらにクライオトラップを行う間はGCのオープン温度を制御できないために定量分析には不向きであるなどの欠点を持つ。そこで演者らは自動化が可能でGCオープンの温度制御を行ったままクライオトラップを行えるクライオトラップ装置を試作した。その装置構成を図1に示す⁴⁾。このクライオトラップ装置は室温の窒素ガスを液体窒素内に設置した銅製の熱交換コイルへと流入させ液化させて得た液体窒素を、ガスの圧力により、断熱された内径1.2mmのスチレンス管である液体窒素導入チューブを通してGCオープン内へと導入し、注入口付近の分離カラムの一部に吹き付けクライオトラップを達成するものである。なお、分離カラムは液体窒素導入チューブ先端に水平方向に接続した長さ3mm、内径1.5mmの金管であるカラム保持部に通して保持することが出来る。この装置では、窒素ガスの流量を制御することにより、分離カラムへ吹き付ける液体窒素の量を容易に調整することが可能であり、特に液体窒素の量を数ml~数十ml/minの少量で制御するには非常に有効である。また、冷却の開始および停止の制御を電磁弁の開閉により瞬時に切換え可能であるため、自動化も容易である。さらに、分離カラムの一部のみを冷却するために、少量の冷媒で-190℃以下の低温に冷却することが可能で高いトラップ効率が期待できる。試作した装置では窒素ガスの流量が約10L/min、液体窒素に換算すると約20ml/minの流量で、-190℃以下の冷却が可能であった。しかし、図1の装置をそのまま用いた場合には、いくつか問題が生じた。これらの問題点とその対策方法について次項で述べる。

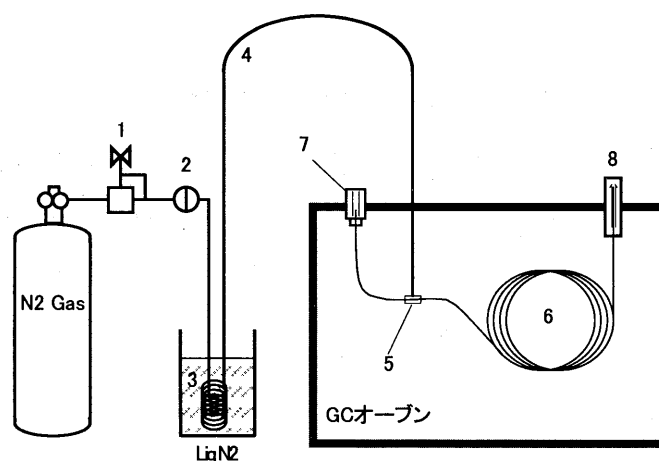


図1 試作したクライオトラップ装置の構成

- 1 マスフローコントローラー、2 電磁弁、3 熱交換部
- 4 液体窒素導入チューブ、5 カラム保持部、6 分離カラム
- 7 注入口、8 検出器

3. 開発上における問題点とその対策

図1のクライオトラップ装置は、湿度50%以下の環境で使用するには何ら問題はないが、高温多湿な環境で使用した際には分析装置として二つの致命的な問題があった。一点目は未使用時でも液体窒素導入チューブが閉塞する問題であり、二点目はクロマトグラム上の特定の保持時間に溶出するピークが分割あるいはブロード化する問題である。いずれの場合も空気中の水分が冷却され、液体窒素導入チューブ内や分離カラム外周に凝結・凝固することが原因である。以下、その詳細について示す。

3.1. 液体窒素流路の閉塞とその解決策

熱交換部を液体窒素内に設置した状態で装置を使用せずに数時間放置した場合に、液体窒素導入チューブ先端から逆流する空気中の水分によりチューブ内で凝結・凝固しチューブが閉塞してしまう問題が生じた。この状態ではクライオトラップとして機能しないばかりでなく、熱交換部を液体窒素から取り出す再には、密閉系の中で液体窒素が気化するために液体窒素導入チューブ内の圧力が異常に高くなり、極めて危険な状態となる。そこで、この問題を解決するために、常時約10ml/minの窒素ガスを液体窒素導入チューブに流れる構造にしたところ、長時間装置を使用せずに放置した後にも流路が閉塞する問題は生じなかった。

3.2. クロマトグラム上の異状ピーク形状の解決と溶出時間の再現性の改良

図1に示すクライオトラップ装置を用いて40℃のGCオープン内で、ポリエチレン(PE)の熱分解生成物を15分間トラップした後にGCの昇温分析を開始して得たパイログラムを図2.A(上図)に示す。このパイログラムでは炭素数1~8の範囲において正常なPEのパイログラムでは観測されない複数のピークが観測された。またn-C11'およびn-C15'の各ピークがその前後のピークと比べて数倍のピーク幅を持つブロードなピークとなった。さらにn-C20'よりも低沸点成分の溶出時間の再現性に乏しかった。この原因を調べるために、クライオトラップを稼働させている最中にGCオープン内の様子を観察したところ、分離カラムの冷却している外壁(被冷却部)周辺部に空気中の水分が凝固してできた氷が多量に付着していることが分かった。このことから図2.Aのパイログラム上での問題点は、トラップを停止してGC分析を開始した際に、分離カラムの被冷却部の温度が速やかに上昇せず、トラップされていた成分が段階的に脱着することが原因と考えられた。そこで、分離カラムの被冷却部周辺を乾燥ガスで満たし、水分を含んだ空気の混入を防ぐことを試みた。この目的のために考案したマイクロジェットチューブを図3に示す。マイクロジェットチューブは石英管をT字型に加工したものであり、液体窒素導入チューブを流れてきた液体窒素は、マイクロジェットチューブ内で速やかに気化し、多量の窒素ガスとなり水平管の両端から排出するため、水分を含んだ空気はほとんどチューブ内へは流入しない。このためマイクロジェットチューブ内は半密閉系となり、分離カラムの被冷却部への氷の付着をクロマトグラムのピーク形状に影響がない状態まで少なくすることが可能であった。また、水平管の両端部の内径を太くすることで、冷却停止後にGCオープン内の循環加熱空気により分離カラムの被冷却部の温度が速やかに上昇する構造にした。

冷却停止後に図3中のカラム保持部の温度変化を、マイクロジェットチューブ不使用時と

使用時で比較した結果を図 4 に示す。マイクロジェットチューブ不使用時にはカラム保持部周辺が氷に覆われ、速やかに GC オープンからの熱の伝導が行われず冷却停止後約 25 秒は温度上昇せずに -190°C 以下の温度で滞っている。その後の加熱によって 0°C においても氷が融解と気化に要する約 40 秒間温度上昇が滞っている。この結果から、図 2.A.のパイログラム上に観測された異常なピーク形状は、分離カラムの被冷却部温度の速やかな温度上昇が行われないために、トラップされていた成分が段階的に移動を開始していることが原因と考えられる。これに対し、マイクロジェットチューブを使用した際には、カラム保持部周辺部には僅かに霜が付着する程度であるため、冷却停止後約 3 秒で温度上昇が始まり、 0°C での温度上昇の滞りも殆ど見られず、速やかに GC オープン温度付近まで温度上昇していることがわかる。この新たに開発した手法を用いて PE の熱分解生成物を 15 分間トラップした後に GC 分析を行って得たパイログラムを図 2.B.に示す。この結果では、いずれのピークもほぼ同じピーク幅を示し正常なピーク形状であることが分かる。また、GC オープン内に濡れタオルを設置して作りだしたさらに高温多湿な環境(温度: 40°C 、湿度 90%)においても同様の実験を行い、正常なピーク形状が得られることを確認した。この結果から、多湿な環境下においてクライオトラップを行う場合でも、マイクロジェットチューブを用い分離カラムの被冷却部周辺を乾燥窒素雰囲気にするにより、分離カラムへの氷の付着を防ぎ、正常なピーク形状からなるクロマトグラムが得られることが分かった。

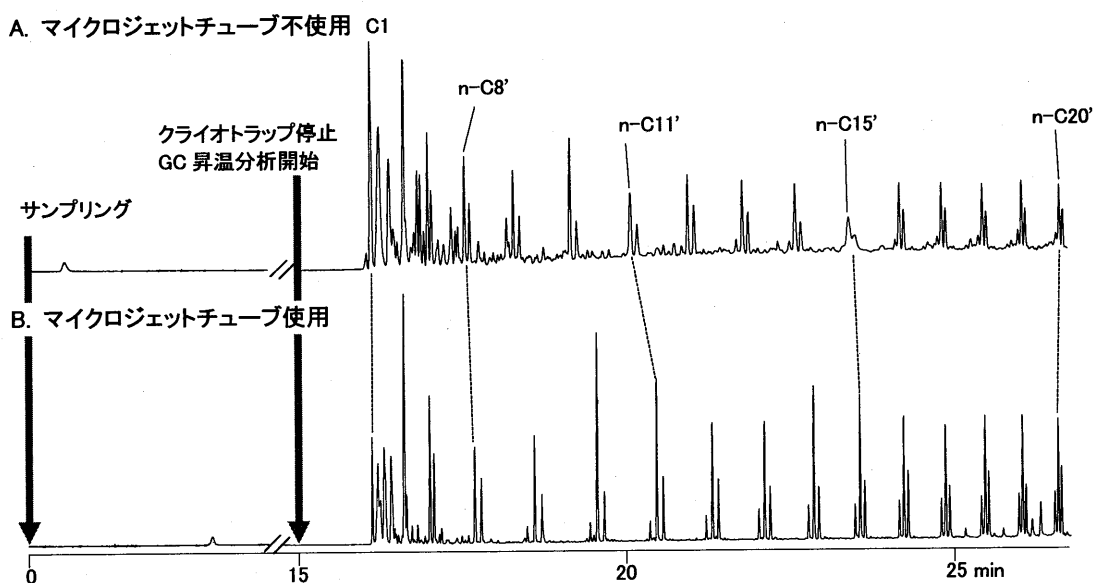


図2 PEパイログラム上のピーク形状の異常とその改善

熱分解炉温度: 550°C 、カラム入口圧: 140kPa 、スプリット比:1/50
 分離カラム: Ultra ALLOY[®]-5 (5%ジフェニルジメチルポリシロキサン)
 長さ 30m 内径 0.25mm 膜厚 $0.25\mu\text{m}$
 GCオープン温度: $40^{\circ}\text{C} \rightarrow 320^{\circ}\text{C}$ (7min, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、試料量: $300\mu\text{g}$ 、検出器:FID

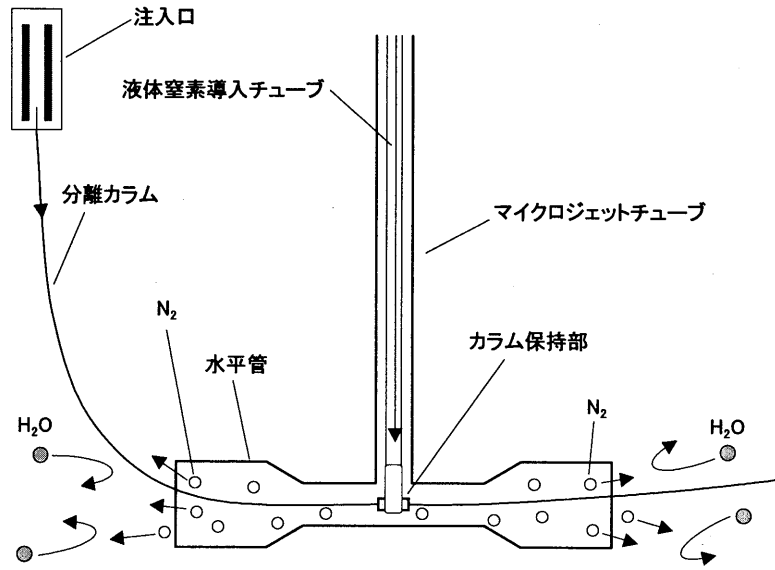


図3 マイクロジェットチューブによる氷の付着防止

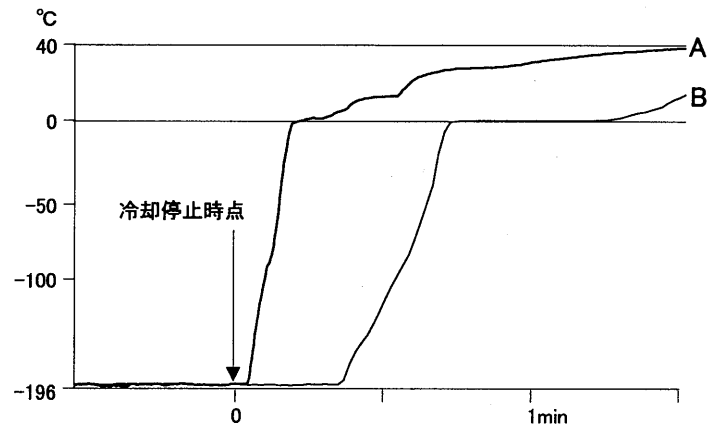


図4 マイクロジェットチューブによるカラム保持部の温度プロファイルの改善

A: マイクロジェットチューブ使用

B: マイクロジェットチューブ不使用

4. 冷却速度とトラップ性能の確認

4.1. 冷却速度の確認

図 1 に示したクライオトラップ装置に前項で検討し改良を加えたマイクロジェット・クライオトラップの冷却速度を確認するために、40°Cの GC オープン内における冷却開始からのカラム保持部位置の温度をモニターした結果を図 5 に示す。冷却開始から約 3 分間で窒素の沸点である-196°C付近まで冷却され、その後ほぼ一定温度で安定している。このように、本法では冷却部の熱容量が小さいために、少量の冷媒で迅速に低温まで分離カラムを冷却することが可能であることが分かる。

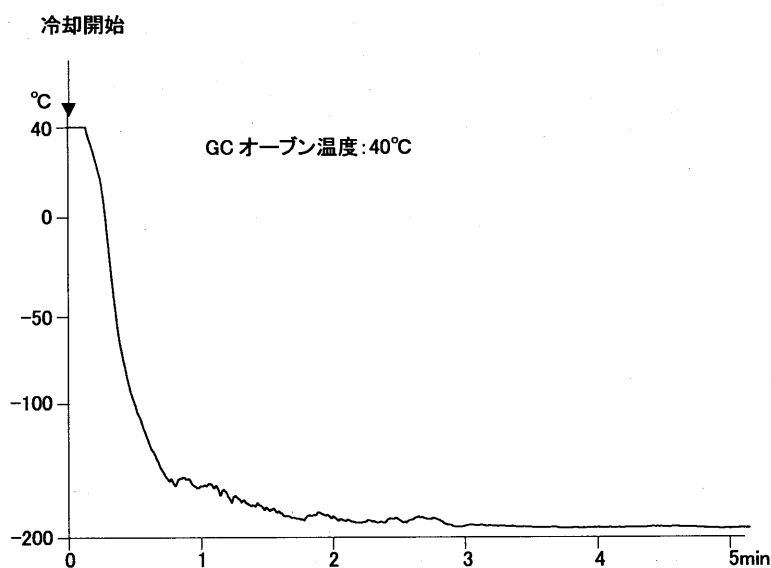


図 5 カラム保持部の温度プロファイル

4.2. トラップ性能の確認

本法のトラップ性能を確認する目的で、どの程度の沸点の化合物がトラップ可能であるかを調べた。プロパンやブタンなどの低沸点化合物を主成分とする簡易ライターの燃料をマイクロシリンジで 3 μ l 採取し、GC に注入して得たクロマトグラムを図 6.A. に示す。約 1 分に試料を採取する際に混入した窒素、酸素、二酸化炭素および燃料成分であるプロパン、イソブタンおよびノルマルブタン等が検出された。マイクロジェット・クライオトラップを用いて同じ試料を 10 分間トラップ後、冷却を停止して GC 分析を行って得たクロマトグラムを図 6.B. に示すが、約 1 分にトラップされなかった窒素および酸素のピークが最初に観測されたが、その他の化合物のピークは検出されなかった。トラップ停止から約 1 分後に二酸化炭素、プロパン、イソブタンおよびノルマルブタンその他キャリアガス中不純物である水が検出され、マイクロジェット・クライオトラップではプロパンよりも沸点の高い成分をトラップ出来ることが分かった。

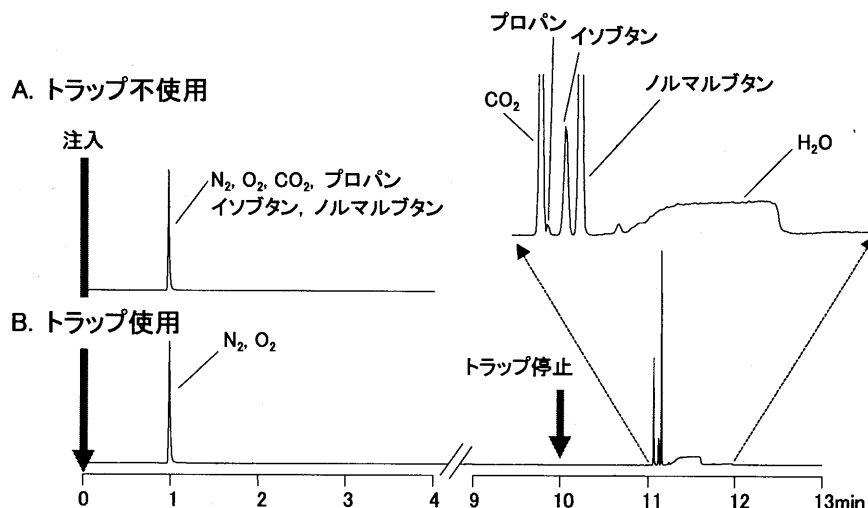


図6 マイクロジェット・クライオトラップによる簡易ライターの燃料成分のトラップ

カラム入口圧: 140kPa, スプリット比: 1/50
 カラム: Ultra ALLOY[®]-5 (5%ジフェニルジメチルポリシロキサン)
 長さ 30m 内径 0.25mm 膜厚 0.25 μ m
 GCオープン温度: 40 $^{\circ}$ C, 検出器: MS(m/z=10-100)

5. 熱分解装置との組合せによる応用例

5.1. セラミック射出成形材料の昇温加熱過程における任意温度画分の自動分析

ダブルショット・パイロライザーを用いた分析法の一つに発生ガス分析法 (EGA) がある。この手法で用いる装置構成を図7に示す。EGAでは、熱分解装置を室温付近から 20 $^{\circ}$ C/min 程度の速度で 700 $^{\circ}$ C程度まで昇温し、高分子材料から刻々に発生するガスを 300 $^{\circ}$ Cの一定温度の GC オープン内に設置した不活性金属キャピラリーチューブで導き直ちに検出器へと導入してモニターする手法である。この分析法により熱重量分析 (TG) の微分曲線と類似した EGA 曲線が得られ、高分子材料中に含まれる揮発性成分の溶出温度や高分子骨格の熱特性の情報が得られる。セラミック用射出成形材料の EGA 曲線を図8に示すが、ここでは4つのピークが観測された。検出器に質量分析計 (MS)

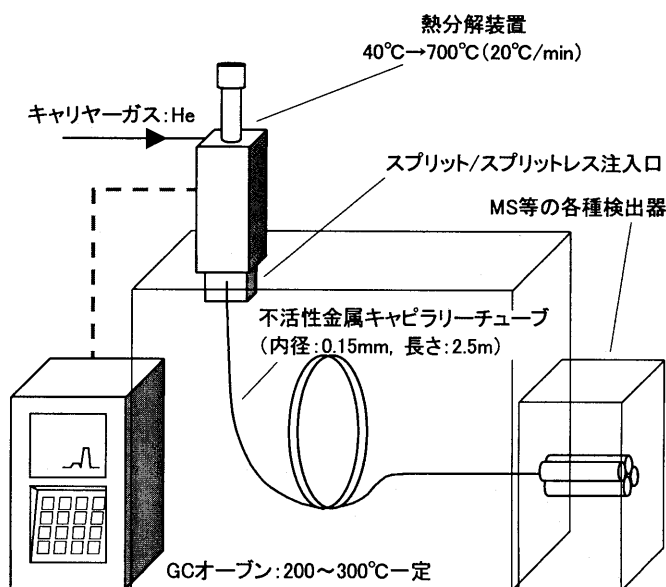


図7 Py-GCによる EGA 装置の構成

を用いた場合には、マススペクトルからある程度その温度画分での発生ガス成分を推測することが可能であるが、より詳細な情報を得るためには、各温度画分で発生するガスを分離カラムに分取導入し、それぞれ GC 分析を行う Heart-Cut EGA GC 分析を行う必要がある。この分析のために構築した Py-GC システムを図 9 に示す。ここではダブルショット・パイロライザーを GC のスプリット/スプリットレス注入口上部に接続し、GC 注入口下部には選択的試料導入装置の選択的試料導入アダプターを取り付けた。選択的試料導入アダプターはスキャベンジャーガス(He)導入用の流路を有しており、GC 注入口から分離カラムへ流入するキャリアーガスをほぼ完全にこのスキャベンジャーガスに置きかえることが可能である。さらに、分離カラムの注入口付近にはマイクロジェット・クライオトラップを取付けた。熱分解装置の温度コントローラーは、試料の加熱開始に合わせて選択的試料導入装置およびマイクロジェット・クライオトラップを自動制御し、さらに GC と通信を行い GC オープンの温度の昇温操作を行わせることにより、任意の 4 温度画分までを自動分析することが可能となっている。この装置を用いて測定した温度画分 A~D における発生ガスのクロマトグラムを図 10 に示す。温度画分 A では酸化防止剤のフタル酸ジブチルエステル (DBP)、温度画分 B ではポリブチルメタクリレート (iso-BMA) と n-ブチルメタクリレート (n-BMA) および n-C20~40 の炭化水素 (Wax)、温度画分 C では B と同様に iso-BMA と n-BMA、温度画分 D ではポリスチレンの熱分解生成物であるスチレンモノマー (S) とダイマー (SS) およびトリマー (SSS) が検出された。

同様の分析を手動で行った場合には約4時間分析者は装置に拘束されるが、本報で開発した手法を組合せた Py-GC システムを用いた場合、分析開始時に試料を熱分解炉へ導入後は分析終了まで全て自動運転されるため、大幅な時間の節約となった。

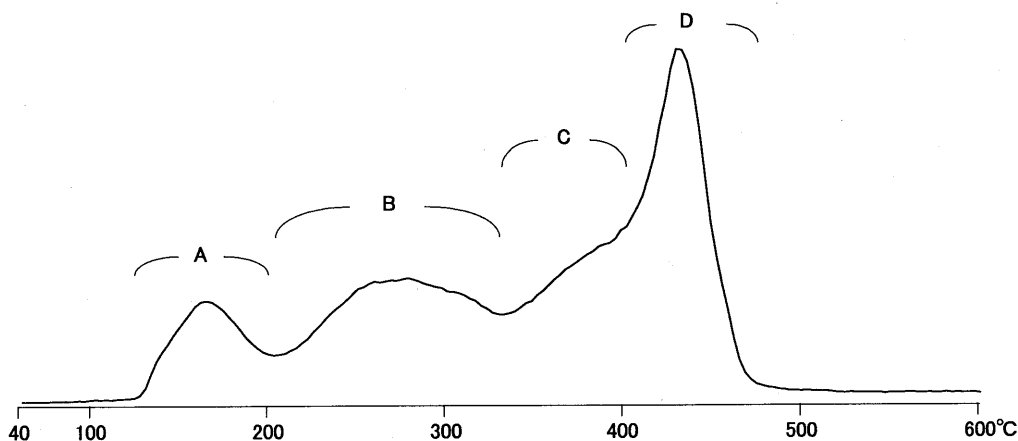


図 8 セラミック用射出成形材料の EGA 曲線

熱分解炉温度: 40°C→600°C (20°C/min), キャリヤーガス: He 50kPa, スプリット比: 約1/50

不活性化金属キャピラリーチューブ: 内径 0.15mm, 長さ 2.5m (UADTM-2.5N)

GCオープン温度: 300°C, 試料量: 0.5mg, 検出器: MS (m/z=29-400, 0.1Scans/sec)

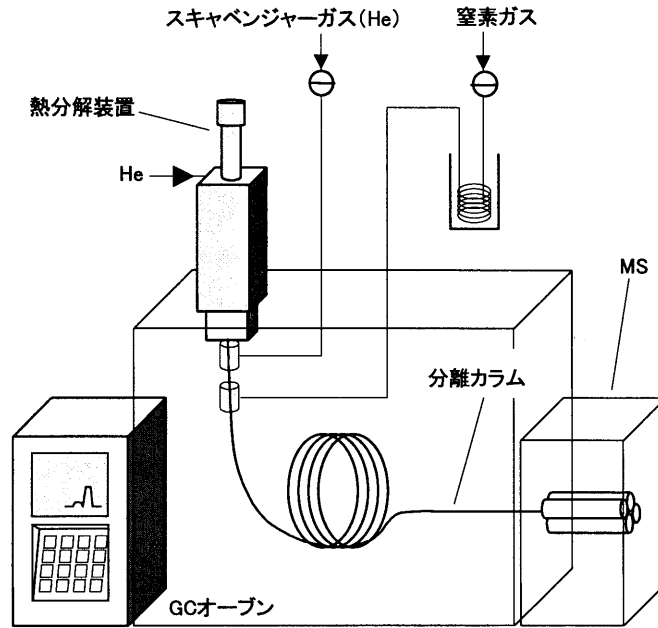


図9 昇温加熱過程における任意温度画分の自動分析システム

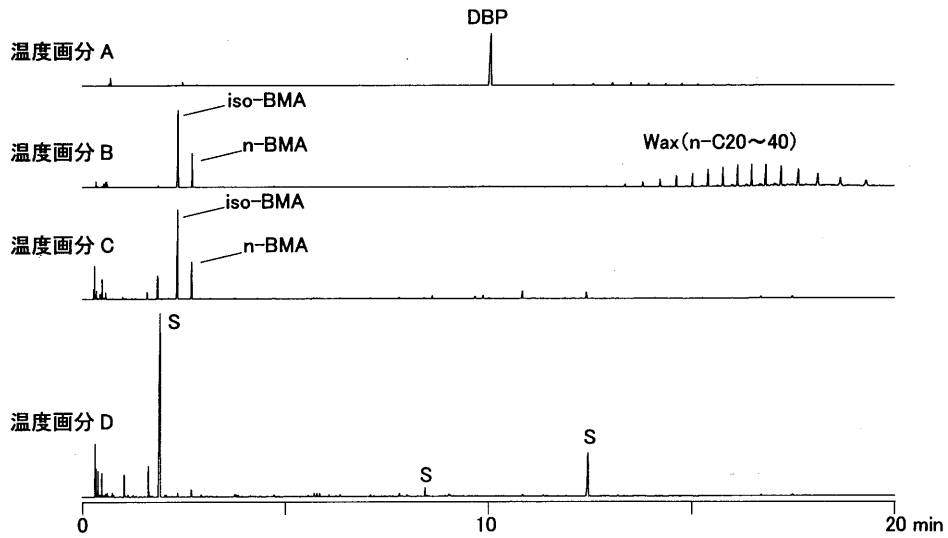


図10 各温度画分における発生ガス成分のクロマトグラム

熱分解炉温度: 40°C→600°C (20°C/min), カラム入口圧: 140kPa, スプリット比: 1/50

カラム: Ultra ALLOY[®]-5 (5%ジフェニルジメチルポリシロキサン)

長さ 30m 内径 0.25mm 膜厚 0.25μm

GCオーブン温度: 40°C→320°C (7min, 10°C/min), 試料量: 300μg

検出器: MS (m/z=29-400, 2scans/sec)

5.2. ポリスチレン(PS)中の残留オリゴマーの定量分析

PS は食品用容器に使用される材料であるが、その中に含まれる残留オリゴマーは人体に有害であることから、それらの定量分析は重要である。従来はこの分析の前処理を溶媒抽出法により行っていたが、この操作は煩雑で長時間を要することから新しい分析法が望まれていた。そこで、以下に示す Py-GC を用いた熱脱着法と本報で開発したクライオトラップ法を併用することにより、PS 中の残留オリゴマーの分析を試みた。

熱脱着法を用いて高分子材料中の揮発性成分の定量分析を行う際には、分析対象物がほぼ 100%熱脱着されると同時に、高分子材料の熱分解生成物のピークが定量の妨害とならない条件で熱脱着を行う必要がある。とくにここで行う分析では、PS の熱分解により、分析対象物となるスチレンモノマーおよびトリマーが生成するため、熱脱着条件の検討は極めて重要である。そこで、はじめに熱脱着条件の検討を行った。ポリスチレン試料のジクロロメタン溶液をマイクロシリンジで試料カップに 10 μ l (200 μ g) 採取後 30°C の恒温槽内で 10 分間乾燥して、40°C から 20°C/min の昇温速度で 600°C まで加熱して、EGA を行った結果を図 11 に示す。この結果においては、100°C から 260°C にかけての微少なピークと、260°C から 550°C にかけての PS 骨格の分解に伴うピークが観測された。ここで、100°C から 260°C にかけてのピークは試料中に残留する (S)、(SSS) やその他の各種添加剤の揮発に伴うピークと考えられる。そこで (S) と (SSS) のそれぞれの分子イオンである $m/z=104$ と $m/z=312$ のマスクロマトグラムを描いたところ、(S) は 100°C から 240°C にかけて、(SSS) は 180°C から 280°C にかけて揮発することが分かった。しかし、 $m/z=104$ のイオンは、240°C から急激に強度が増加していることから、240°C 以上の温度では PS が熱分解することが予測され、熱脱着温度は 240°C 以下である必要があることが分かった。そこで、同一試料を繰り返して 150、200 および 240°C の各温度で所定時間熱脱着し、各成分の定量分析に最適な熱脱着条件を調べた結果を図 12 に示す。この際、試料の急激な加熱による熱分解を抑えるため、40°C から 20°C/min で昇温して各熱脱着温度まで試料を加熱した。また、ここではポリスチレン骨格の熱分解が起らない条件下で繰り返

返し熱脱着測定を行い、各成分が観測されなくなるまでの総量を熱脱着の効率 100% と規定した。150°C で熱脱着を行った場合 (図 12 中の A および A') には (S) は 5 分間で 100% 抽出されたが、(SSS) を 100% 抽出するためには 65 分を要した。

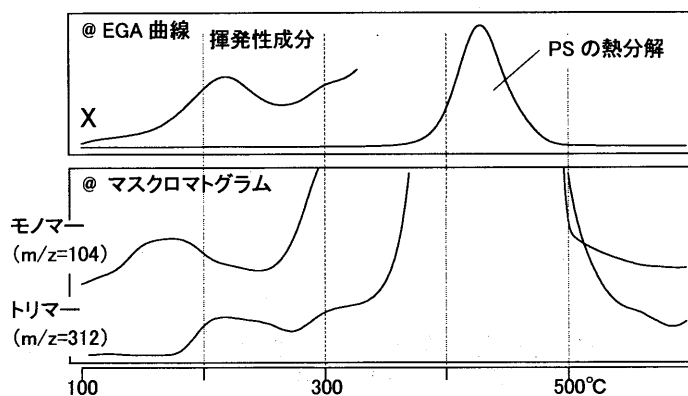


図 11 ポリスチレンの EGA 曲線とモノマーおよびトリマーの主なイオンのマスクロマトグラム

熱分解炉温度: 100°C → 600°C (20°C/min), キャリアーガス: He 50kPa, 60ml/min
 スプリット比: 約 1/50, 不活性化金属キャピラリーチューブ: 内径 0.15mm, 長さ 2.5m
 GCオープン温度: 300°C, 試料量: 約 0.2mg, 検出器: MS ($m/z=29-400$, 0.1scans/sec)

一方 200°Cで熱脱着を行った場合(図 12 中の B および B')に(SSS)をほぼ 100%抽出するためには20分を要した。また、240°Cで熱脱着を行った場合(図 12 中の C および C')には、(S)と(SSS)の熱脱着効率は熱脱着の累積時間とともに増加し 100%を超える値になった。これは熱脱着温度が高すぎるためにポリマー骨格の分解に伴った(S)と(SSS)が生成するためと考えられる。この結果より(S)と(SSS)を同時に熱脱着し、定量分析を行うために、40°Cから200°Cまで20°C/minで昇温し20分間保持する熱脱着条件を最適とした。この熱脱着条件でPS中の揮発性成分を熱脱着して得たクロマトグラムを図 13 に示す。ここで検出された(S)および(SSS)の定量分析を行ったところ、平均残留濃度はそれぞれ232ppmと913ppmで、その再現性は5回のくりかえし測定の相対標準偏差(RSD)はそれぞれ1.9%と1.2%と良好な結果であった。

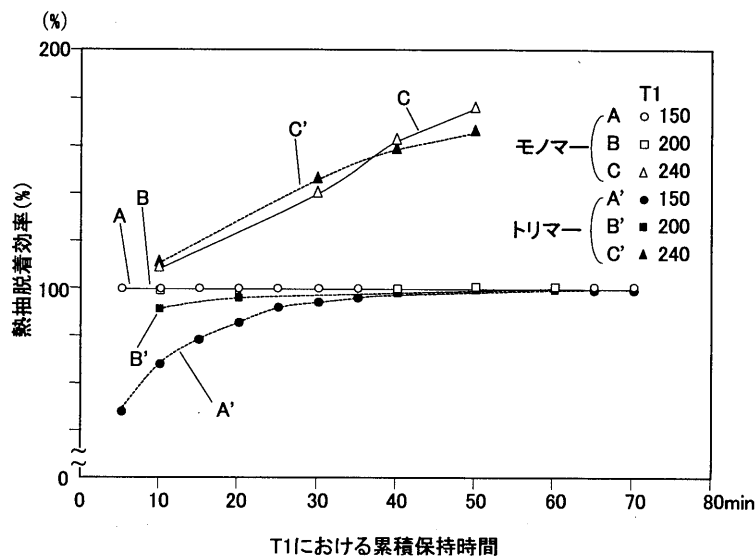


図 12 PS 中の S および SSS の熱脱着条件の検討

熱分解炉温度: 40°C → T1°C (20°C/min)

T1: 昇温最終温度

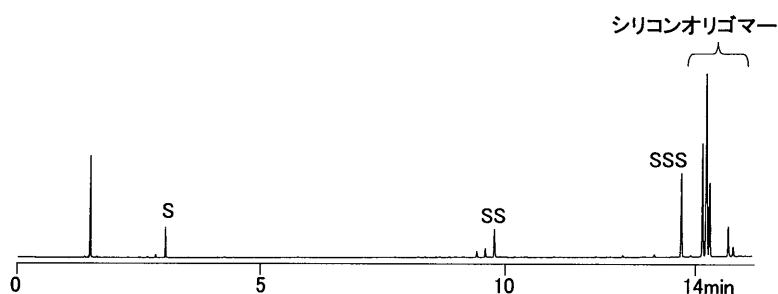


図 13 PS 中揮発性成分のクロマトグラム

キャリアーガス: He 140kPa, スプリット比: 約1/80

カラム: Ultra ALLOY[®]-5 (5%ジフェニルメチルポリシロキサン)

長さ 30m 内径 0.25mm 膜厚 0.25μm

GCオープン温度: 40°C (1min) → 320°C (20°C/min)

試料量: 200μg, 検出器: FID

6. まとめ

本研究で開発したマイクロジェット・クライオトラップは少量の冷媒で迅速に分離カラムの一部を -196°C に冷却し、プロパンよりも沸点の高い成分をトラップすることが可能であった。また、Py-GC に組合せることにより昇温加熱過程における任意温度画分の自動分析や、高分子材料中の揮発性成分の定量分析など、その適用範囲を大きく広げることができた。

参考文献

- 1) H.Ohotani, S.Ueda, C.Watanabe, S.Tsuge, Y.Tsukahara : J. Anal. Appl. Pyrolysis, 25, 1 (1991).
- 2) 横内, 前田 : ぶんせき, 100, 1 (1990).
- 3) D.Kalman, R.Dills, C.Perera, F.DeWalle : Anal. Chem, 1993, 52 (1980).
- 4) 佐藤, 渡辺 : 第二回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会要旨集, 138 (1993).
- 5) 穂坂, 佐藤, 渡辺, 大谷, 柘植 : J.Mass Spectrom. Soc. Jpn., 332, 46 (1998).

SolGel 技術の新展開

SolGel カラム：製品紹介とその特徴について

江崎達哉⁽¹⁾, Gary Day, Angus Hibberd and Gerard Sharp⁽²⁾

(1) SGE JAPAN(株), (2)SGE International Pty.Ltd

SGE 社では、SolGel 相と固定相の 2 相構造を有する耐酸性や耐熱性に特徴を有する GC 用キャピラリーカラムを開発したので、その報告をする。

SolGel カラムの製造には、SolGel 相を形成する工程と、固定相を形成する工程の 2 工程がある。

第 1 の工程では、フューズドシリカ表面でテトラアルキルシランを加水分解し、縮合と同時にフューズドシリカ表面のシラノール基に化学結合させる。さらに第 2 の工程として、PDMS または、PEG の固定相を SolGel 相の末端シラノール基に化学結合させる。

SolGel カラムはシルフェニレンなどの特別な構造の液相を有する MS グレードのカラムに見劣りしないレベルの低いブリード値を示す。これは、SolGel 相が 3 次元構造を有するので、フューズドシリカ表面の平面構造に比べ固定相の固定化の反応効率が高いためと考えられる。固定相の化学結合ポイントが増加したことにより、以下に示すような効果が得られた。

クロスリンクとの相乗効果でブリードレベルを低くできたので、Wax 系のカラムである SolGel-Wax の使用温度範囲はプログラムで 300℃、恒温分析で 280℃ となり、従来の Wax 系カラムを上回る性能を有する製品となった。また、100% ジメチルシロキサンの固定相を有する SolGel-1 の温度使用範囲は 360℃ではあるが 360℃でのブリードのレベルは大幅に改善されている。

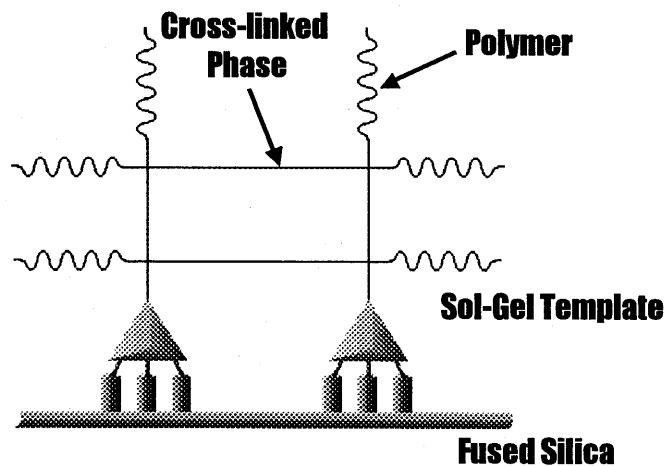
また、カルボン酸や水に対する耐久性も向上し、水中のアセトンを 300 回繰り返し分析した結果でもその保持力が極端に変化することは無かった。さらには、卓越した不活性度を有し、アルコール系、ニトロ系などの活性度の高い試料でも対称性の比較的良好なピークが得られている。

今後、この特性を活かし、農薬分析、特にカルボキシル基を有する農薬などへの応用や飲料水中の監視項目であるハロ酢酸の分析など活性度が高い試料や高沸なアルコールや極性試料の分析への応用が期待される。

Sol-Gel Definitions

- **SOL** is a stable suspension of colloidal particles within a liquid
- **GEL** is a 3D interconnected network that expands in a liquid medium- limited only by size of container
- **Aerogel / Xerogel** is a material void of all solvent (commercially available)

Coating Capillary Columns

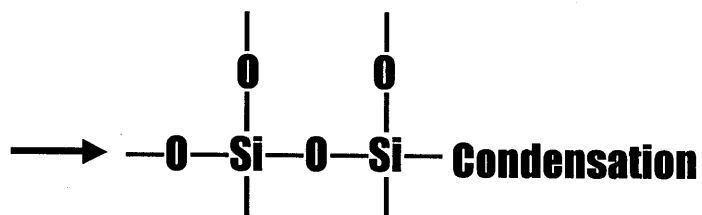
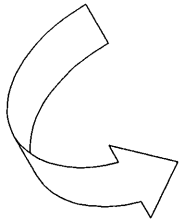




Coating Process-1

The sol-gel process:

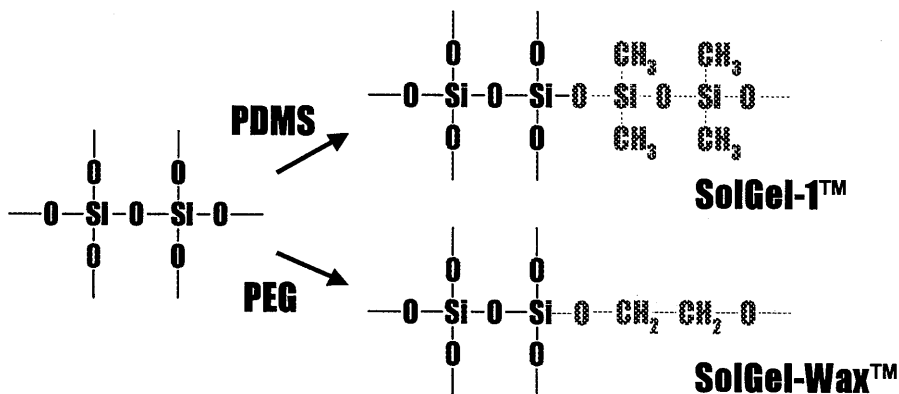
Involves hydrolysis of an alkoxide precursor followed by condensation to yield a polymeric silicate network.



Coating Process-2

Stationary phase process:

In our sol-gel materials the stationary phase is anchored to this matrix.





Advantages of SolGel as a Phase

- 1. Inherently inert**
- 2. Bonds very strongly to the surface of fused silica**
- 3. Good retentive characteristics**
- 4. Very resistant to acids**
- 5. No cross-linking contaminants**



SolGel-1

Phase : 100% Dimethyl Polysiloxane.

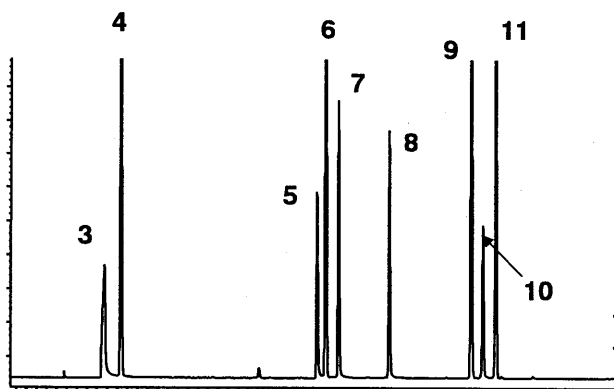
Temperatures : 0-360 deg C.

Application Area :

**SolGel-1 is recommended
for highly active compounds.**

Features : Lower Bleed

Activity Mix on SolGel-1



- 3. Benzoic acid
- 4. Naphthalene-d8
- 5. 2, 4-Dinitrophenol
- 6. Acenaphthylene-d10
- 7. 4-Nitrophenol
- 8. 2-Methyl-4,6-dinitrophenol
- 9. 4-Aminobiphenyl
- 10. Pentachlorophenol
- 11. Phenanthrene-d10

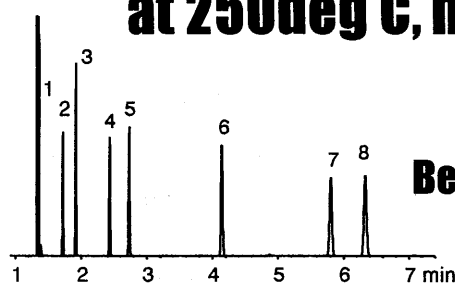
Robustness of SolGel-Wax



1. Test mix analysed
2. Carrier gas turned off at 250deg C
3. Column left to bake for 1 hour
4. Carrier gas turned on
5. Test mix analysed again



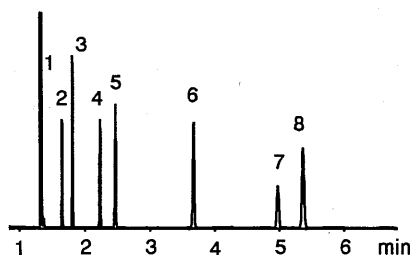
Baking SolGel-Wax at 250deg C, no flow, 1 hr



Before

Components

- 1. Solvent
- 2. 2-Octanone
- 3. Tetradecane
- 4. 1-Octanol
- 5. Hexadecane
- 6. Naphthalene
- 7. 2,4-(DMA)
- 8. 2,6-(DMP)

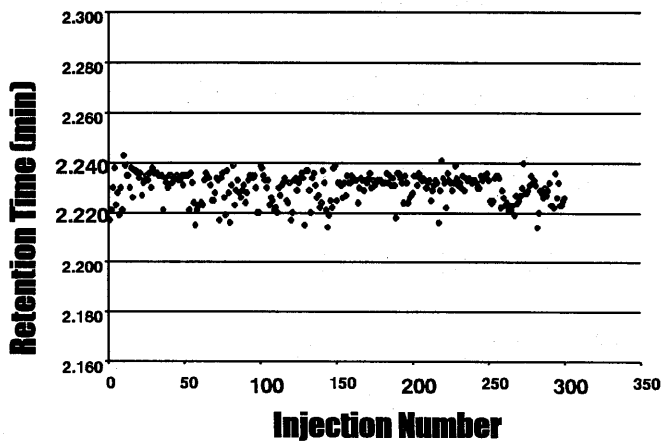


After



Impact of Water on SolGel-Wax

Retention Time of Acetone in Water



ガスクロマトグラフィーの先端技術

(第 242 回ガスクロマトグラフィー研究会 特別講演会資料)

¥ 2,000 円

2000 年 12 月 1 日初版第 1 刷

編集兼発行 社団法人日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会

〒141-0031 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: 03-5487-2790, FAX: 03-3490-3572

印刷所 大東印刷工業株式会社

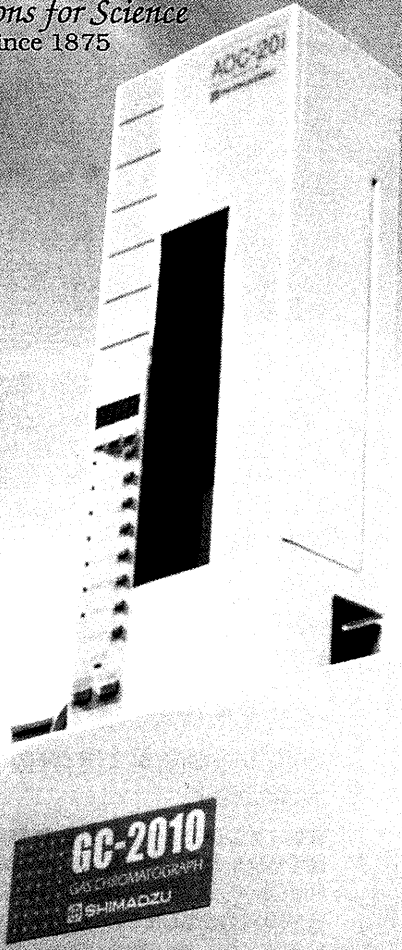
〒131-0033 東京都墨田区向島 3-35-9

電話: 03-3625-7481, FAX: 03-3624-5950

廣 告

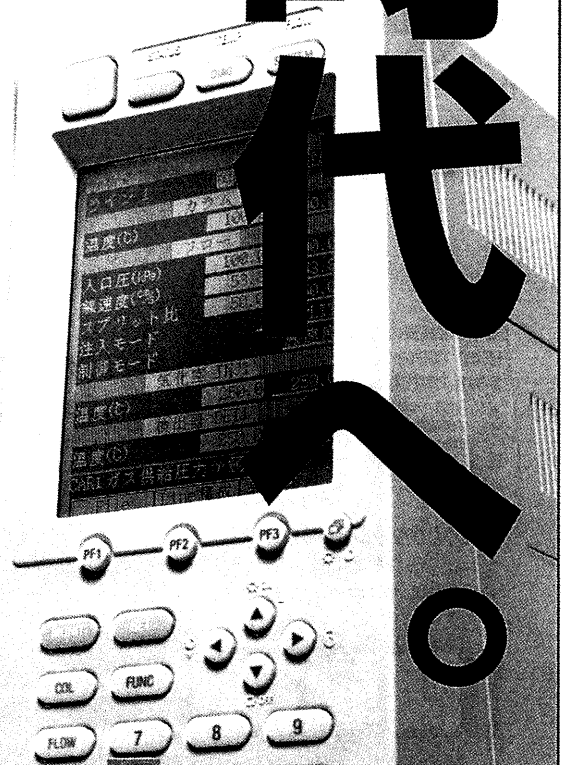
SHIMADZU

Solutions for Science
since 1875



時代へ

ハードとソフト技術の融合で、
さらに生産性・汎用性・簡単操作を極めた
新世代GCシステムの誕生です。



Efficient analysis
効率的な分析で、生産性の向上

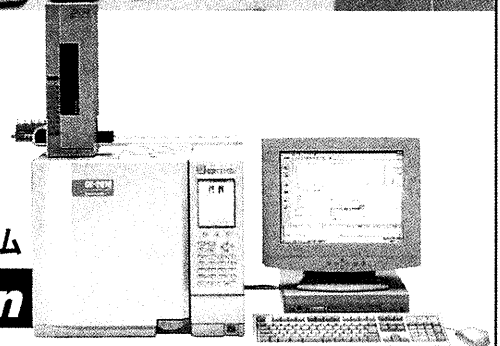
Everywhere
あらゆる状況下でも高性能を発揮

Ease of operation
操作が簡単



新世代
ガスクロマトグラフシステム

GC-2010/GCSolution



⊕ 島津製作所

本社 京都市中京区西ノ京桑原町1

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)

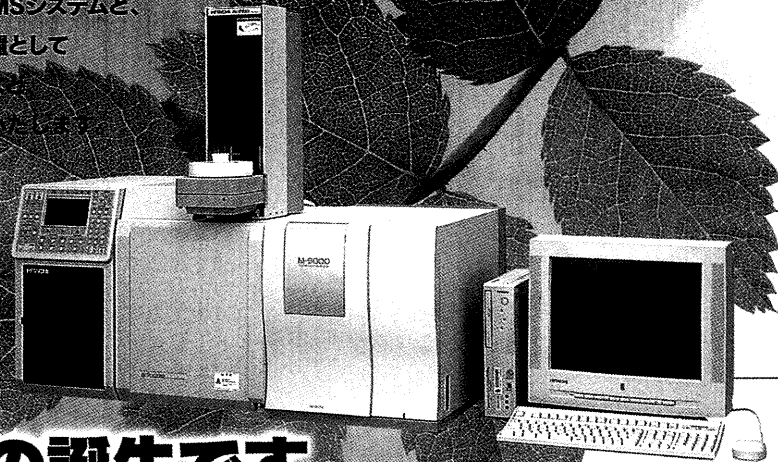
東京 (03)3219-1691(東日本地区) 京都 (075)813-1691(西日本地区)

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

新世紀にふさわしい
環境分析システム

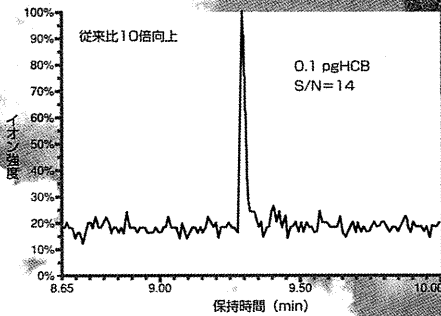
21世紀の時代、環境ホルモンや食品中の残留農薬分析など、分析技術に関するニーズはますます多様化し複雑さを増しています。日立では、これらの多様化した高度の分析技術にお応えするシステムとして、新世紀にふさわしい分析能力を誇る3DQMSシステムと、私たちの生命の源である水分析前処理装置として脚光を浴びている固相マイクロ抽出装置など、数々の新技術をラインアップしてお応えいたします。

HITACHI
Next



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*1 100fg
S/N \geq 10を達成。²
*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。環境ホルモンなど極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) $\sim 10^{-12}$ 、fg(フェムトグラム) $\sim 10^{-15}$

高感度

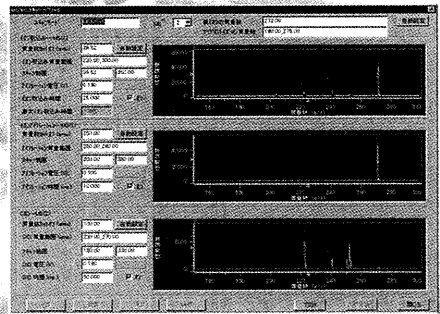
高選択性

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でご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 ダイヤルライン (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) 25-4811 横浜 (045) 451-5151 北陸 (076) 263-3480 中部 (052) 583-5841
京都 (075) 241-1591 関西 (06) 4807-2551 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>

ISO 9001

信頼と満足が得られる
製品やシステムをお届けします。

ISO 14001

計測器グループ那珂事業所は
環境に優しい工場づくりを推進します。

お手持ちのGC,GC/MSに満足していますか？

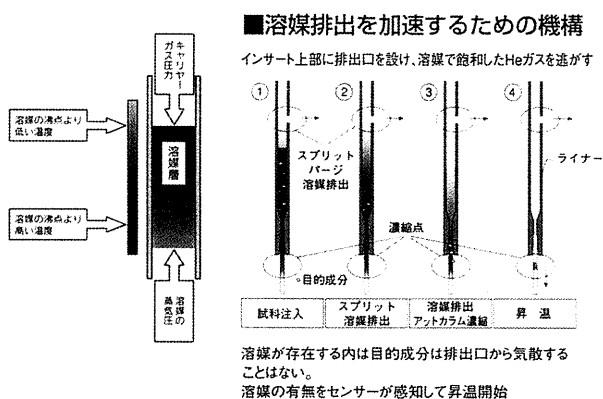
大量注入 **OPTIC** と 分析支援ロボット **FOCUS** が 未知なる潜在能力を引き出します！

画期的な大量注入法を実現した **OPTIC**

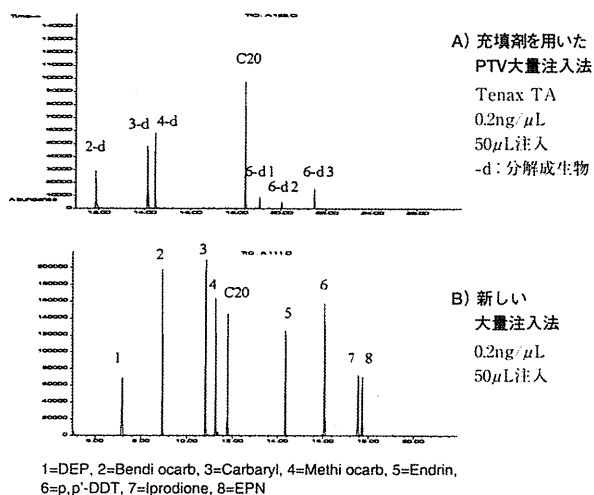
PTV注入口装置OPTIC の温度・圧力精密制御能力を利用することにより、従来の充填剤法に代わる大量注入・GC/MS分析が可能となりました。内分泌攪乱物質の高感度分析に最適です！

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。



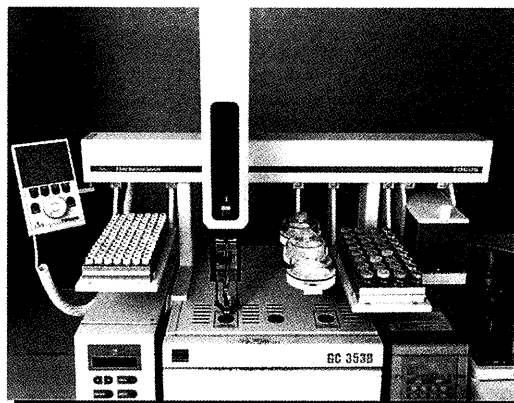
熱分解しやすい物質での充填法との比較



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

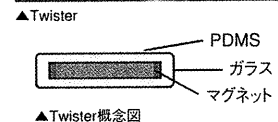
ホームページ: <http://www.gls.co.jp/>

大阪支店 TEL06(6357)5060
東北営業所 TEL024(533)2244
筑波営業所 TEL0298(58)3700
千葉営業所 TEL043(248)2441

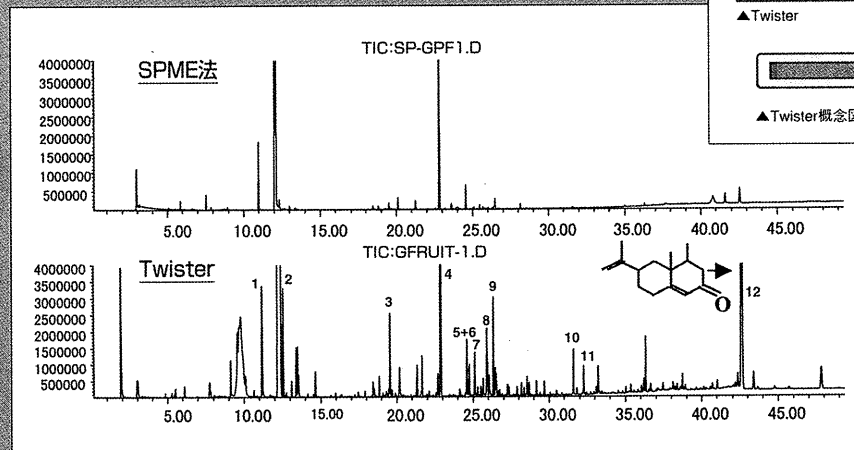
北関東営業所 TEL048(667)1611
武蔵営業所 TEL042(934)2121
横浜営業所 TEL045(475)1144
静岡営業所 TEL054(288)5252

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

Twister™



■天然グレープフルーツ果汁分析例 SPMEとTwister™の比較 Split 1:20



- | | | |
|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 1. β -Myrcene | 5. α -Humulene | 9. Geranyl acetate |
| 2. Limonene | 6. Neral | 10. Caryophyllene oxide |
| 3. Cetyl acetate | 7. α -terpinenyl acetate | 11. Nerolidol |
| 4. β -Caryophyllene | 8. Geranial | 12. Nootkatone |

食品開発におけるフレーバー分析・品質管理に革命が...

SPME法を超える最新の前処理技術、GERSTEL社製Twister™、ついに登場

GERSTEL社製TDSはチューブを用いた加熱脱着装置です。

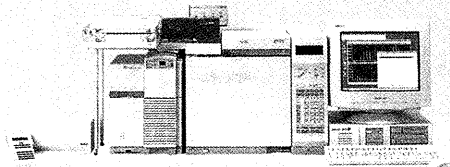
オフライン捕集したチューブを加熱脱着できるほか、チューブに直接試料やTwister™を詰め、熱抽出が可能です。

Twister™とは直径約1.5cmのStir Bar(スターバー)にPDMS (polydimethylsiloxane)をコーティングしたものです。これを、液体試料を入れたバイアル中で攪拌させながら試料中の目的成分を抽出します。

【Twisterの特徴】

- 簡単操作：液体試料の入ったバイアルにTwister™を入れ攪拌するのみ
- 高回収率：24 μ lという液相量により超高感度分析が可能
- 試料への応用：高マトリックス(エタノールやCO₂リッチ)試料も分析可能
- アプリケーション：香気成分・オフフレーバー・残留農薬・など

※Twister™はGERSTEL社TDS 2専用のツールです。



www.agilent.co.jp/chem/yan

横河アナリティカルシステムズ株式会社

営業本部/〒180-8543 東京都武蔵野市中町1-15-5 三鷹高木ビル ☎0422-56-9393/4
 アジレント・テクノロジーは、ヒューレット・パッカートの電子計測、化学分析、電子部品と医療電子の4つの事業が独立した新会社です。



Agilent Technologies
 Innovating the HP Way

豊かな未来に科学で貢献する

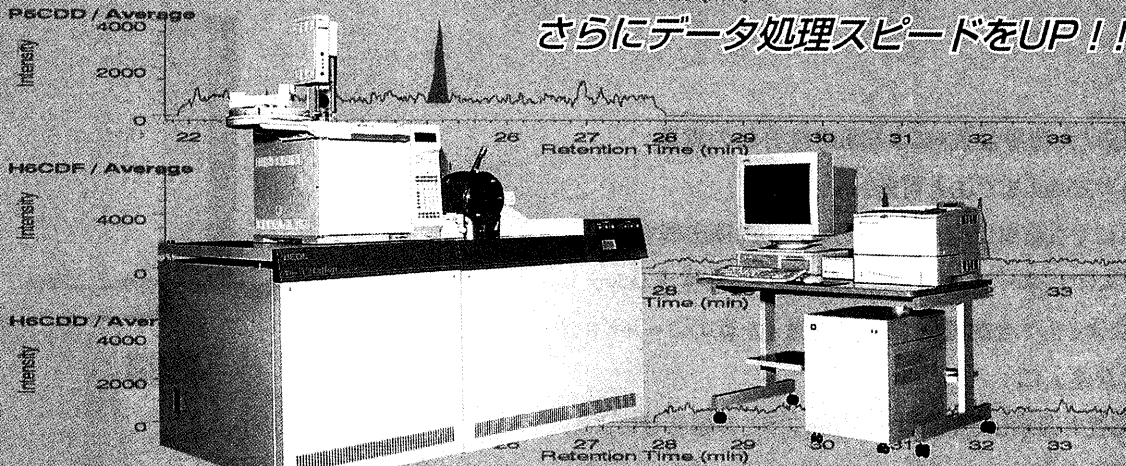
JEOL

フルコンピュータシステムによる連続無人測定

ハイスループットHR-MS (Dioxin Version)

高性能を維持しながら、分析の効率化と省力化を実現!

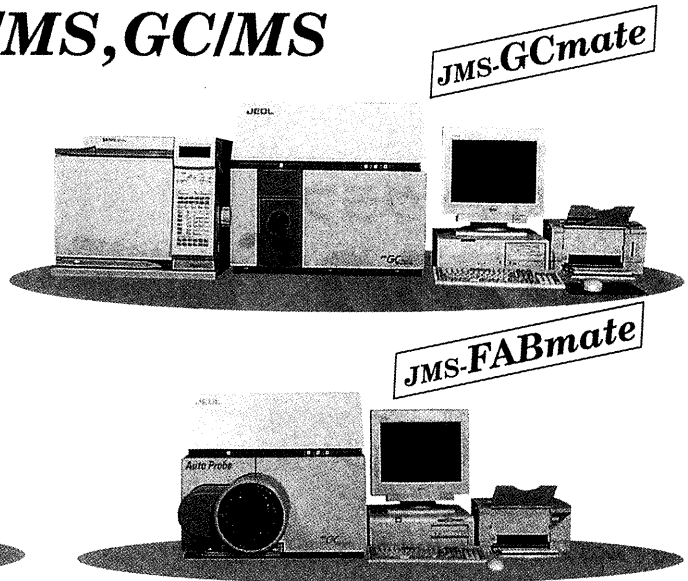
さらにデータ処理スピードをUP!!



質量分析計JMS-700D MStation

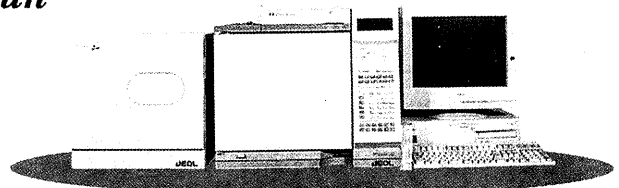
ベンチトップ高性能 LC/MS, GC/MS

JMS-mate シリーズ



卓上形QMS JMS-Automass sun

環境ホルモンの他、環境汚染化学物質のルーチン分析にも対応できる、イージーオペレーションの四重極質量分析計です。



お問い合わせは分析営業本部 TEL042(528)3340 FAX042(528)3386

JEOL

Serving Advanced Technology

日本電子株式会社

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

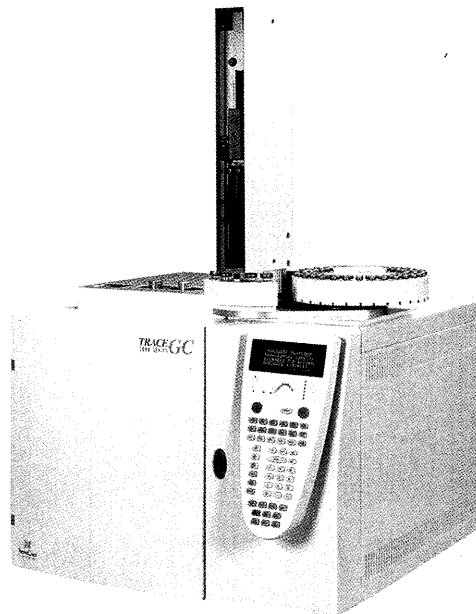
本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 ☎(042)543-1111
営業統括本部 〒190-0012 東京都立川市曙町2-8-3 新鈴倉ビル3F ☎(042)528-3381
札幌 (011) 726-9680・仙台 (022) 222-3324・横浜 (0298) 56-3220・東京 (042) 528-3211・横浜 (045) 474-2181
名古屋 (052) 581-1406・大阪 (06) 6304-3941・広島 (062) 261-3790・高松 (087) 821-8487・福岡 (092) 411-2381

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 μ 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
- ナローボアカラムによる高速分析が可能

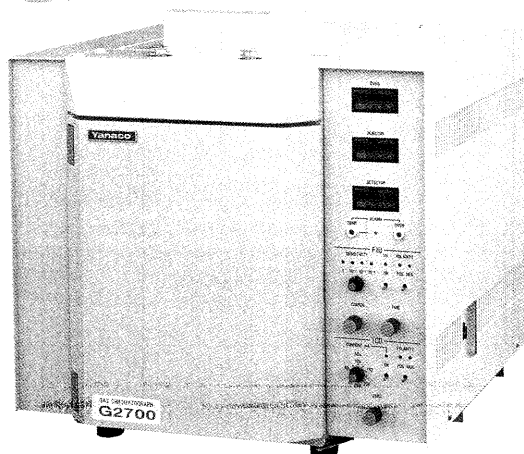


ガスクロマトグラフ

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

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・高松
ヤナコ西部販売株式会社 ☎092-611-9161
福岡・広島・岡山・鹿児島

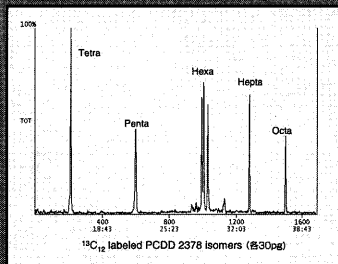
イオントラップ型GC-MS/MS *Polaris Q* による ダイオキシン迅速分析システム

焼却炉や土壌中の
ダイオキシン監視に！

本システムの特長

- ・前処理から分析完了まで6時間。
- ・省スペースで操作が簡易。
- ・外部イオン源採用でメンテナンスが簡単。
- ・ダイオキシン分析トレーニングコースを開設。

土壌抽出液に内部標準物質を
加えた試料のクロマトグラム



外部イオン化方式イオントラップ型GC-MS/MS装置を用い、主に飛灰、土壌、煙道排ガス中のダイオキシン類の迅速分析を行うために株式会社荏原製作所と共同開発されたものです。

(特許出願中・出願番号：平10-275776号)

HAPSITE

HAPSITE は、分析に必要な全てのものを搭載した世界で唯一のポータブルGC/MSです。早くそして正確な揮発性有機化合物の現場分析をご提供します。



化学災害

化学薬品漏洩事故や、
化学テロの初期調査に!

環境分析

産業廃棄物、土壌・地下水汚染、河川、
大気汚染発生源のVOC調査に!



※カタログ、資料のご請求は下記までお問い合わせください。

デモのご依頼、ご相談もお受けしています。

 **INFICON**
インフィコン株式会社

〒222-0033 横浜市港北区新横浜3-23-3 東武AKビル
TEL:045-471-3328 FAX:045-471-3327
URL <http://www.hapsite.com>

新登場

微量物質を高速で分析、ポータブル型ガスクロ

高速微量物質分析装置

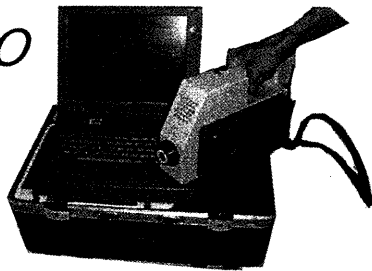
SAW/GC (Surface Acoustic Wave / Gas Chromatography)

特長

- ・環境ホルモン・揮発性有機化合物(VOC)を数pgの感度、秒オーダーで計測。
- ・ポータブル型、現場測定に最適。
- ・PC簡単操作でデータ処理、品質管理も容易。

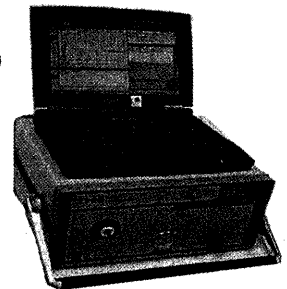
Model 4100

センサヘッド分離型



Model 7100

デスクトップ型



・現場測定にセンサヘッド分離型

吸入口を約1m移動させることができ、現場での探索が容易です。

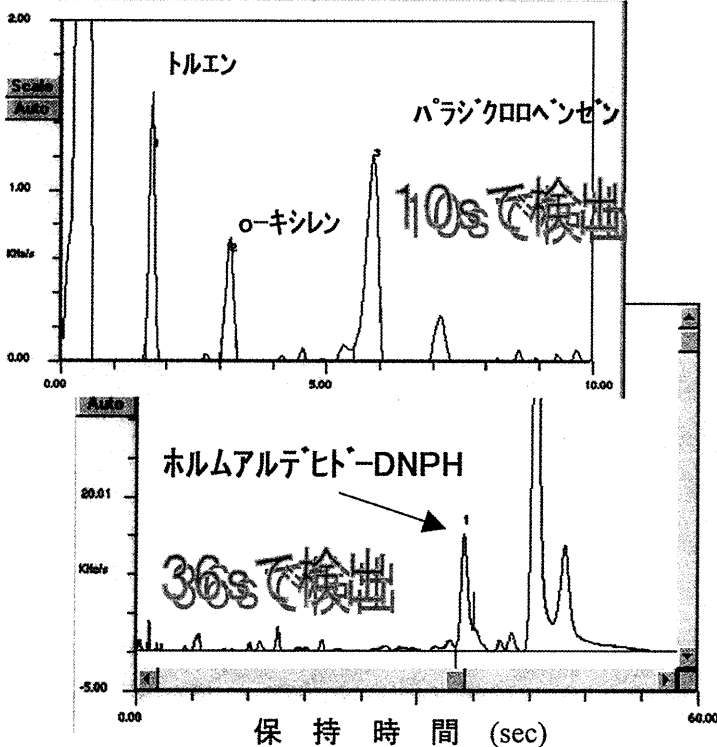
- ・トランク収納
356W×508D×254H 15.9kg (PC含まず)

・ラボに現場に活躍するデスクトップ型

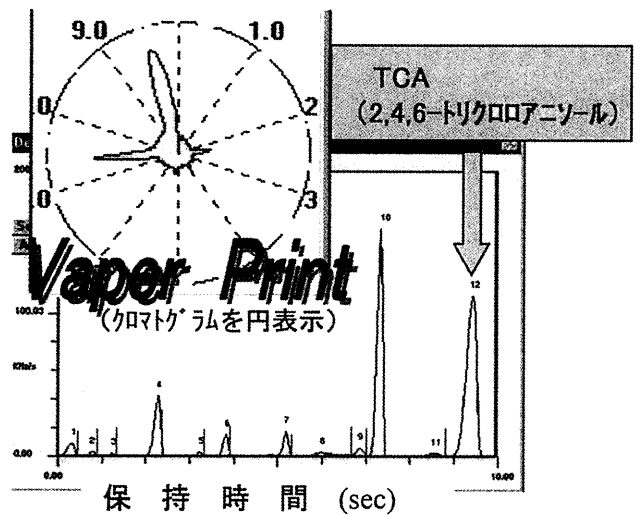
取り扱い易い一体型ケースで、測定場所を選びません。

- ・小型軽量
364W×364D×191H 13.6kg (PC含まず)

シックハウス関連物質の測定例



食品、香りの品質管理に最適



Wine中のTCAを検出

お問合せ

バブコック日立株式会社

〒105-6107 東京都港区浜松町二丁目4番1号
世界貿易センタービル7F 環境事業部 システム技術部
TEL 03-5400-2407 FAX 03-5400-2462
<http://www.bhk.co.jp/>