

第 328 回ガスクロマトグラフィー研究懇談会
ガスクロマトグラフィー誕生 60 周年記念講演会

「世界のガスクロマトグラフィーと
応用分野の発展に寄与する最新技術」

2013 年 12 月 6 日 (金)

於 北とぴあ 13F 飛鳥ホール

【主催】(公社)日本分析化学会、ガスクロマトグラフィー研究懇談会(設立 1958 年)

【協賛】(株)アイステイサイエンス、アジレントテクノロジー(株)、アルファ・モス・ジャパン(株)、エーエムアール(株)、エス・ジー・イージャパン(株)、エルシーサイエンス(株)、大塚製薬(株)、関東化学(株)、ゲステル(株)、サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)、ジーエルサイエンス(株)、(株)ジェイ・サイエンス・ラボ、シグマアルドリッチジャパン合同会社、(株)島津ジーエルシー、(株)島津製作所、大陽日酸(株)、高千穂商事(株)、テクノインターナショナル(株)、東京化成工業(株)、西川計測(株)、日本電子(株)、日本分析工業(株)、林純薬工業(株)、ピークサイエンティフィックジャパン(株)、(有)ピコデバイス、フィガロ技研(株)、レステックコーポレーション、和光純薬工業(株)

第 328 回 ガスクロマトグラフィー研究会特別講演会

主題 : 「世界のガスクロマトグラフィーと応用分野の発展に寄与する最新技術」

主催 : (公社) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会

日時 : 2013 年 12 月 6 日 (金) 10:00~17:00

会場 : 北とぴあ 13F 飛鳥ホール : http://www.kitabunka.or.jp/kitaku_info/rlink/summary-map

<講演会プログラム>

10:00-10:20 開会の挨拶とガスクロマトグラフィー60年の歩み

前田恒昭 ((独) 産業技術総合研究所)

10:20-12:05 [技術講演 1] 食品・香料、メタボロミクス、材料分析等 (各 15 分) (受賞講演を含む)

1. 「クロマトグラフィーと共に歩んだ 50 年」

大栗 直毅 (日本分析工業)

2. 「食品中残留農薬分析における GC/MS のマトリックス効果について」

杉立 久二代 (アジレントテクノロジーズ)

3. 「食品香気分析における最新の試料前処理・導入技術と多次元 GC-MS」

笹本 喜久男 (ゲステル)

4. 「ビールの香気成分解析〜においのおいしさへの寄与〜」

鰐川 彰 (アサヒビール)

5. 「SPME とその応用例」

西島 宏和 (シグマアルドリッチ)

6. 「加熱脱着 GC/MS による食品の揮発性成分分析」

山本 五秋 (サーモ・フィッシャー)

7. 「ヒトの香り・匂いと食べ物 (バラの香り、疲労臭、加齢臭)・体調 (健康、ダイエット、糖尿病、パーキンソン病)」

津田 孝雄 (ピコデバイス)

12:05-13:30 昼食・展示

13:30-15:00 [技術講演 2] 環境・発生源、工程管理等 (各 15 分) (受賞講演を含む)

1. 「大気中の揮発性から不揮発成分の測定課題と分析技術の開発」

今中 努志 (ジューエルサイエンス)

2. 「GC,GC/MS を用いた環境分析法の開発と応用」

杉田 和俊 (MC エバテック)

3. 「反応ガスクロマトグラフィーを用いた国際単位系にトレーサブルな有機混合標準物質の供給方法」

渡辺 卓朗 (産総研)

4. 「GC/MS 用全自動同定・定量データベースの開発と環境への応用」

門上 希和夫 (北九州市立大学)

5. 「GC/MS 状態評価用ソフトウェアの開発」

山上 仰 (西川計測)

6. 「胃袋型インサートを備えた GC 注入口装置による環境分析への応用」

佐々野 遼一 (アイスティ・サイエンス)

15:00-15:30 休憩・展示

15:30-17:00 [技術講演3] 試薬・装置と応用 (各 15 分) (受賞講演を含む)

1. 「ヘリウムプラズマイオン化検出器の紹介」

藤田 修 (ジェイサイエンスラボ)

2. 「バリア放電イオン化検出器の紹介」

武守 佑典 (島津製作所)

3. 「SpiralTOF 型イオン光学系を採用した MALDI-TOFMS の紹介」

橋本 将宏 (日本電子)

4. 「半導体ガスセンサのガスクロへの応用について」

田中 克之 (エフアイエス)

5. 「扁平 (SQ) 金属キャピラリーカラムの開発」

鄭 甲志 (フロンティアラボ)

6. 「ガスクロマトグラフィー分析用試料前処理デバイスの開発と応用」

植田 郁生 (山梨大学)

<講演要旨>

開会の挨拶とガスクロマトグラフィー60年の歩み

前田恒昭（（独）産業技術総合研究所）…………… 1

<技術講演1>

1. 「クロマトグラフィーと共に歩んだ50年」
大栗直毅（日本分析工業）…………… 7
2. 「食品中残留農薬分析におけるGC/MSのマトリックス効果について」
杉立久二代（アジレントテクノロジーズ）…………… 11
3. 「食品香気分析における最新の試料前処理・導入技術と多次元GC-MS」
笹本喜久男（ゲステル）…………… 15
4. 「ビールの香気成分解析～においのおいしさへの寄与～」
鰐川彰（アサヒビール）…………… 19
5. 「SPMEとその応用例」
西島宏和（シグマアルドリッチ）…………… 23
6. 「加熱脱着GC/MSによる食品の揮発性成分分析」
山本五秋（サーモ・フィッシャー）…………… 27
7. 「ヒトの香り・匂いと食べ物（バラの香り、疲労臭、加齢臭）・体調（健康、ダイエット、糖尿病、パーキンソン病）」
津田孝雄（ピコデバイス）…………… 31

<技術講演2>

1. 「大気中の揮発性から不揮発成分の測定課題と分析技術の開発」
今中努志（ジーエルサイエンス）…………… 33
2. 「GC,GC/MSを用いた環境分析法の開発と応用」
杉田和俊（MCエバテック）…………… 37
3. 「反応ガスクロマトグラフィーを用いた国際単位系にトレーサブルな有機混合標準物質の供給方法」
渡辺卓朗（産総研）…………… 39
4. 「GC/MS用全自動同定・定量データベースの開発と環境への応用」
門上希和夫（北九州市立大学）…………… 43
5. 「GC/MS状態評価用ソフトウェアの開発」
山上仰（西川計測）…………… 47
6. 「胃袋型インサートを備えたGC注入口装置による環境分析への応用」
佐々野遼一（アイスティ・サイエンス）…………… 51

<技術講演3>

1. 「ヘリウムプラズマイオン化検出器の紹介」
藤田修（ジェイサイエンスラボ）…………… 55
2. 「バリア放電イオン化検出器の紹介」
武守佑典（島津製作所）…………… 57
3. 「SpiralTOF型イオン光学系を採用したMALDI-TOFMSの紹介」
橋本将宏（日本電子）…………… 61
4. 「半導体ガスセンサのガスクロへの応用について」
田中克之（エフアイエス）…………… 63
5. 「扁平（SQ）金属キャピラリーカラムの開発」
鄭甲志（フロンティアラボ）…………… 67
6. 「ガスクロマトグラフィー分析用試料前処理デバイスの開発と応用」
植田郁生（山梨大学）…………… 69

開会の挨拶とガスクロマトグラフィー60年の歩み

前田恒昭（（独）産業技術総合研究所）

ガスクロマトグラフィー60年のあゆみ

(独) 産業技術総合研究所、前田恒昭 (まえだつねあき)

1. はじめに

ガスクロマトグラフィーは高液体クロマトグラフィーと並んで今日最も多用されている分離分析法である。分離の原理は気-固(吸着)クロマトグラフィー(GSC)と気-液(分配)クロマトグラフィー(GLC)である。分析を行う装置をガスクロマトグラフ(GC)と呼ぶ。ガスクロマトグラフィーは当初から非常に大きな可能性を秘めた分析法であると認められ、多くの人々が研究・開発に参加してきた。長い歴史の中でアプリケーションの蓄積・装置の普及とともに一層複雑かつ多様な試料に対する分析の要求が起こり、これに答えて装置面でも様々な開発・改良がすすめられ、装置が改良・開発されると一層応用分野が広がるという循環が繰り返され発展してきた。ここで全てを紹介する事は出来ないが、様々な研究のルーツを辿ることで先人たちの発想や考え方に触れ、ガスクロマトグラフィーの理解が深まる事を期待、簡単な年譜を表に示す。L.S.Ettreは20世紀に行われた研究に実際に参加してきた自らの歴史体験を基に気-固吸着クロマトグラフィーなど個人的記録や隠れた歴史などを含めてH.J.Issaqが編集した成書に興味深い話を寄稿している^{1,2)}。

2. 誕生と普及の時代

1941年にA.J.P.MartinとR.L.M.Syngeは液-液分配クロマトグラフィーの最初の論文を発表し、気-液分配クロマトグラフィーの可能性も示唆したが10年は進歩がなかった³⁾。1952年にA.J.P.MartinとA.T.Jamesは気-液分配クロマトグラフィーを実現し、多くの研究者に分離の理論を紹介した⁴⁾。1954年にはN.H.Rayが現在のGCの原型となる装置を発表し普及に努めた⁵⁾。マイクロシリンジの注入口を備え、保温ジャケット内に充填カラムを置き恒温分析し熱伝導度検出器で検出する装置である。不幸にも第二次世界大戦で記録が失われてしまったが、これに先立ちE.Cremer等は1940年代に気-固吸着クロマトグラフィーの研究を行い、1951年に紹介した⁶⁾。1952年のAHEMA会議では最初のガスクロマトグラフを紹介している。1956年にはヨーロッパとアメリカでGCが市販された。1957年に島津製作所が日本初の市販装置を発売した⁷⁾。日立、

表1. ガスクロマトグラフィーの年譜

1941年	A.J.P.Martin, R.M.Synge: 液-液分配クロマトグラフィーのアイデア
1940年代	E.Cremer等: GSCの研究
1951年	E.Cremer等: GSCを紹介、1952年にAHEMA会議で装置を紹介
1952年	A.T.James, A.J.P.Martin: 気-液分配クロマトグラフィーを創始
1956年	欧米で市販GC(島津)、van Deemter: 分離効率に影響を与える要因を解析
1957年	日本で市販GC(島津)、M.J.E.Golay: キャピラリーカラムの理論と応用例を示す
1958年	I.G.McWilliam: 水素炎イオン化検出器(FID)開発を報告
	J.E.Lovelock: 電子捕獲検出器(ECD)開発を報告
	L.Rohrshneider: 固定相の極性を定義する方法を提案
1959年	D.H.Desty: ガラスキャピラリー製作装置の特許
	キャピラリーカラムによる燃料分析の応用を報告
1962年	M.Mohnke, W.Saffert: 気-固吸着型PLOTカラムの開発
1964年	A.Karmen, L.E.Giuffrida: 熱イオン化検出器(TID,FTD)開発を報告
	O.Pringer: 電気伝導度検出器(ELCD)開発を報告
1966年	L.Rohrshneider: 固定相の特性を表現する定数を提案
	S.Brody, J.Chaney: 炎光光度検出器(FPD)開発を報告
1968年	D.R.Deans: キャピラリーカラムスイッチング方式と装置を発表
1969年	K.Grob, G.Grob: スプリットレス注入を発見・発表(大量試料導入)
	I.Halasz: 化学結合型固定相を開発(シリカゲル担体)
1970年	W.O.McRynolds: McRynolds定数と分類表を報告
1971年	W.Brueening, F.J.M.Concha: 化学発光検出器(CLD)開発を報告
1973年	阿部洋二: 放電イオン化ECD(非放射線源ECD)開発を報告
1974年	J.Lasa, E.Bros: ヘリウム放電イオン化検出(HID)開発を報告
1975年	キャピラリーカラムGC/MSが市販される
	R.E.Kaiser: キャピラリークロマトグラフィー国際シンポジウムを開催
1976年	J.N.Driscoll, J.B.Clarici: 光イオン化検出器(PID)開発を報告
	C.I.M.Beenakker: 原子発光検出器(AED)開発を報告 化学結合型キャピラリーカラムの開発・研究開始
1979年	R.D.Dandeneau, E.H.Zerener: 溶融シリカキャピラリーカラムを開発
1980年代	GCのキャピラリーカラム対応が一般化
	大量試料注入法の実用化(PTV,クールオンカラム等) データ処理にコンピューターの利用が進む
1993年	J.Pawliszyn: 固相マイクロ抽出(SPME)開発
1995年	J.B.Philips: GCXGCの開発(High speed separationの実用化)

柳本、日本電子がこれに続いた。同時期に石油化学や石油精製のプラントで用いられる自動ガスクロも実用化されている。高分子の熱分解ガスクロの発表もこの時期である。

1956年には Van Deemter 等が速度論を基にして気-液分配クロマトグラフィーのカラム効率に与える要因を解析し、キャリアーガス線速度とカラムの分離効率の関係を示した (van Deemter 曲線)⁸⁾、1957年に M.J.E.Golay がこの関係を基にキャピラリーカラム(ステンレスやガラス製)の壁面に固定相を塗布した系で実験した。(マイクロ TCD、スプリット導入を使用)⁹⁾。キャピラリーGCの誕生である (Golay が特許を取ったのでしばらく Golay カラムと呼ばれ日本では日立製作所が市販した)。偶然の一致であるが水素炎イオン化検出器 : FID (I.G.McWilliam, R.A.Dewar:1958)¹⁰⁾と電子捕獲検出器 : ECD (J.E.Lovelock : 1958)¹¹⁾の開発がほぼ同じ時期である。現在用いられている多くの検出器は 1970 年代までに開発された (表 1)。

1960 年代には充填カラムを用いた分離のメカニズムの研究が行われ、様々な固定相と担体が試された。現在一般的なシリコン系固定相も早い時期に登場している。1966年のガスクロマトグラフィー・データ・シリーズ編集委員会編集第 9 集分離管充填物 (フィジコケミカルアソシエーション発行)によると固定相は 820 種、担体 (吸着剤を含む) の種類は 290 種にのぼる。この本では分子構造、使用上限温度、利用分野、メーカーに整理されている。担体は表面積が大きい珪藻土やれんが粉末、石英やガラス粒などが試され実用に供された。当時の担体は不純物が多く、表面も活性で分離に影響を及ぼす事から、不活性化について様々な研究が行われた。

1959年に D.H.Desty がガラスキャピラリー製作装置の特許を出し、自ら製作したガラスキャピラリーカラムで燃料分析を行いキャピラリーカラムを用いた GC の分離能力を示した¹²⁾。当初の固定相は無極性のスクアランである。この年にヘッドスペース分析法を用いて溶存ガスの分析を行っている。1962年には M.Mohnke と W.Saffert が気-固吸着型の分離を行う PLOT カラムを開発し水素同位体分析を紹介した¹³⁾。1965年に K.Grob がガラスキャピラリー内部に炭素層を形成し中極性の液体をコーティングし、1968年にその他の内面処理方法も紹介しカラム製法や固定相の種類拡大に貢献した^{14,15)}。R.R.Deans がキャピラリーカラムでマルチディメンショナル分析を行う流路切替システムと応用を報告したのもこの時期である。

化学結合型固定相は 1969年に I.Halasz がシリカゲルのシラノール基にアルコールをエステル結合し GC と LC に応用したことが始まりである¹⁶⁾。GC では活性があり基材に含水性があるシリカゲル担体の利用は進まなかったが LC ではシリカゲルの使用と改良が進んだ。1970年代にはガラスキャピラリーカラムを自作する為の延伸機やコーティング装置も市販され、多くの研究者が自分でカラムを作成し分離の研究や応用例の発表を行った。様々な試みの中からガラス表面状態に関する理解が深まり、表面の改質や固定相を化学結合する研究が進んだ¹⁷⁾。

1958年に L.Rohrschneider は固定相液体の分類方法を提案し、1959年にスクアランを無極性 (極性=0)、 β 、 β' -オキシジプロピオニトリルを極性=100 と任意に定義しブタンとブタジエンの相対保持容量から極性を表現した¹⁸⁾。1966年には基本的な分子間相互作用 (分散力、双極子-双極子引力、双極子-誘起双極子引力、水素結合力) を考慮して Rohrschneider 定数を定義し固定相の特性を表現する方法を提唱した¹⁹⁾。1970年に W.O.McRynolds が改良を加え、ベンゼン、ブタノール、2-ペンタノン、ニトロプロパン、ピリジンを用いて固定相のスクアランを基準として保持分散を測定し、現在用いられてい

る McRaynolds 定数とした²⁰⁾。1970年代には J. Chromatog. Sci. 誌編集者の S.T.Preston の呼びかけで固定相の分類整理が議論された。これらの研究を基に固定相の極性や類似性などが整理されて現在市販されている固定相の評価に利用されている。

試料処理では 1960 年頃から沸点を下げたり極性を減じる誘導体化反応が取り入れられ GC 分析が苦手とされた脂肪酸やアミノ酸分析、生体試料などに応用範囲が拡大していった。1970 年頃までに充填カラムを用いるガスクロマトグラフィーは急速に普及していった。

3. 充填カラムからキャピラリーカラムの時代へ

1970年代の半ばから 1990年代にかけてキャピラリーカラムとこれを利用する装置の研究・開発が活発に行われた。1969年に K.Grob が大量試料導入するスプリットレス注入を発見し感度向上に寄与した。高速化の研究もキャピラリーカラム誕生当初から行われ 1980年代には理論的な考察と実践も行われたが実用にはいたらなかった。1975年に Golay の

特許が消滅すると共に多くのキャピラリーカラムが市場に登場した。1979年に R.D.Dandeneau と E.H.Zerener が光ファイバーの技術を応用して現在一般に用いられているポリイミドコートされた熔融シリカキャピラリーカラムを開発した²¹⁾。この登場でガラスカラム内壁を不活性化する研究は収束した。熔融シリカキャピラリーカラムは米国の特許成立後、ライセンスを受けられる企業が限定され、日本国内の企業はライセンスを得ることができなかった。その後、日本ではステンレスカラム内面の不活性化処理と固定相を固定化する研究や、ガラスカラムを見直し大口径カラムを開発するなどユニークな製品が出ている。

1991年に H.Rotzsche が固定相に関する研究の成果を整理した成書を執筆した²²⁾。カラム内壁にコーティングするだけでは温度を上げると固定相の液体がブリーディングするので 200℃ぐらいいままでしか使えなかったが、カラム内で固定相の液体を架橋し、同時にカラム内壁に化学結合する方法を改良する事により高温で利用できるカラムが実用になった。この架橋と同時にカラム内壁のシラノール基と結合し固定化する研究は 1976年から 1986年にかけて C.Madani 等、L.Blomberg 等、K.Grob 等、P.Sandra 等、G.Schomburg、V.Pretorius 等、S.R.Lipsky 等多くのグループにより進められた。一方で、架橋前の液相とは性質も異なり極性も弱くなったが、便宜上以前の液相と類似性を示すために同じ名称が使われている。最強極性の液相は架橋せず単に液相をコーティングしたものである。より高温で使用できる固定相の開発や、膜厚を薄く均一に塗布したり、より厚く安定に塗布する技術開発が続けられている。

1975年に R.E.Kaiser がキャピラリークロマトグラフィー国際シンポジウムを開催した。主なテーマは高選択性・高分解能・高速分離と高感度検出である。1983年の第5回から開催地をイタリアのリバ・デ・ガルダに移し開催場所の名前を取りリバ・ミーティングとして隔年開催され、理論、装置、アプリケーションなど幅広い報告・情報交換の場として数多くの研究発表が行われている。ガスクロマトグラフ装置本体の設計思想は 1970年代までは充填カラムを用いた恒温分析が主流で昇温分析の機能がついているという程度であったが、1980年代に入ると逆転しキャピラリーカラムに対応した昇温速度と冷却速度が速い恒温槽を備える装置が主流となった。注入口もスプリット・スプリットレスが標準装備されるようになった。コンピューター技術の進歩と共に温度制御、データ処理などの技術が急速に発展していった。

GC と質量分析計 (MS) の結合は 1957年の J.C.Holmes 等の研究にさかのぼることが

できる²³⁾。当初は MS のスキャン速度も遅く、充填カラムを用いた GC 分析ではキャリアガスの流量も多く MS との結合は大変であった。キャピラリーカラムの有用性が認められると、1975 年にはキャピラリーカラム用 GC/MS が市販された。1979 年にコンピューターの利用により大量のデータ保存と高速データ処理が導入された。GC と MS が直接結合できることの有効性が認められると 1981 年から多くの小型のベンチトップ型 MS (四重極型、イオントラップ型) が開発・市販された。

4. 高度化と飛躍的な発展

1990 年代の半ばを過ぎると装置の制御系の自動化が進み、キャリアガスの電子制御が組み込まれ、オートインジェクターや試料前処理の自動化、固相抽出や LC とのハイフオネーションによる自動化が普及し、データ処理とも連動して分析の自動化が進んでいった。日本では環境基準項目の多成分同時分析や飲料水質分析などに GC/MS が相次いで取り入れられたことを契機に普及し、汎用装置として定性・定量分析に利用されるようになった。

高速 GC の技術は 1995 年に J.B.Phillips 等によって開発された GCXGC という技術に適用され、P.Mariot 等の研究者が加わり実用化された²⁴⁾。従来の分離では単一成分と考えられていた成分ピークをスライスして別のカラムで高速分離し、二次元クロマトグラムを描くことで成分ピークに隠された成分ピークを検出する。これに高速スキャンできる MS を結合すると 3 次元クロマトが得られる。データの量は膨大になるが質も向上し新しい次元の定性・定量分析の道を開いた。

高感度分析の要求に答える為に試料導入量を増加する試みは 1980 年代から始まり、スプリット/スプリットレス導入に加えて、クールオンカラムや昇温加熱気化導入 (PTV) といった大量試料導入方法が実用化していった。揮発性有機物の分析ではダイナミックヘッドスペース法の一つであるページ&トラップ法の装置開発が進み普及していった。新しい手法として、1993 年に固定相をシリカファイバーの外側に化学結合して液-液分配や気-液分配のメカニズムで試料を濃縮する SPME 法が Supelco のファンドを得た Z.Zhang、J.Pawliszyn により開発され、分配型濃縮の手法として拡大・普及していった²⁵⁾。

コンピューターや電子機器の進化も目覚しく、高速で高分解能な飛行時間型質量分析計との結合もこの時期に始まっている。多様な試料形態に合わせた試料導入法や GC/MS の普及など、利用分野の拡大に伴い応用例の蓄積も膨大で NIST の MS ライブラリーは 24 万件以上の MS スペクトルを収録おり、保持時間のライブラリーは 34 万件以上にのぼる。装置の完成度があがり普及した結果、分離の最適化や装置が出す結果が妥当であるかといったことを意識せずにある程度の結果が得られるようになった。試料導入、キャピラリーカラムに最適化した検出器やカラム恒温槽など取り残された課題も多いが、研究する側から市販装置に手を加えて新たな発展に繋げるといったアプローチが困難になり研究者の参加が減るといった状況も生んだ。GC の発展の歴史の中で追求されてきた課題は高選択性・高分解能・高速分離と高感度な検出であり、固定相の選択性・安定性向上も重要な課題である。ポータブル化、小型化や GC を意識しない専用分析計の開発も進んでおり、研究者・ユーザー・企業の協力によりさらなる発展を期待したい。

参照文献

- 1) H.J.Issaq ed., L.S.Ettre, A Century of Separation Science, 1-17, Maecel Dekker,Inc.(2002)
- 2) H.J.Issaq ed., L.S.Ettre, A Century of Separation Science, 115-143, Maecel Dekker,Inc.(2002)
- 3) A.J.P.Martin, R.L.M.Synge, Biochem.J., 35, 1358-1368 (1941)
- 4) A.T.James, A.J.P.Martin, Analyst,(London), 77, 915-932(1952)
- 5) N.H.Ray, J.Appl.Chem., 4, 21(1954)
- 6) E.Cremer, et al., Z.Elektrochem, 55, 66-70(1951)
- 7) Y.Nagayanagi, et al., LC-GC(Asia Pacific), 2, 40-46(1999)
- 8) J.J.Van Deemter, et al., Chem.Eng.Sci., 5, 271-289(1956)
- 9) V.J.Coates et al. Ed., M.J.E.Golay, Gas Chromatography 1957, 1-13, Academic Press(1958)
- 10) D.H.Desty ed., I.G.McWilliam, R.A.Dewar, Gas Chromatography 1958, 142-152, Butterworths(1958)
- 11) J.E.Lovelock, Nature, 182, 1663-1664(1958)
- 12) D.H.Desty, et al., J.Inst.Petrol, 45, 287-298(1959)
- 13) M van Swaay ed., M.Mohnke, W.Saffert, Gas Chromatography 1962, 216-224, Butterworths(1962)
- 14) K.Grob, Helv.Chim.Acta, 48, 1362-1370(1965)
- 15) K.Grob, Helv.Chim.Acta, 51, 718-737(1968)
- 16) I.Halasz, et al., Angew.Chem.,Int.Ed.Engl., 8, 453-(1969)
- 17) W.G.Jennings, Comparisons od Fused Silica and Other Glass Columns in Gas Chromatography, Huthing,(1981)
- 18) L.Rohrschneider, Z.Anal.Chem., 170, 256-(1959)
- 19) L.Rohrschneider, J.Chromatogr., 17., 1-(1965)
- 20) W.O.McReynolds, J.Chromatog. Sci., 8, 685-(1970)
- 21) R.D.Dandeneau, E.H.Zerenner, HRC & CC., 2, 351-356(1979)
- 22) H.Rotzsche, Stationary Phases in Gas Chromatography, ELSEVIER(1991)
- 23) J.C.Holmes, F.A.Morrall, Appl.Spectrosc., 11, 86-(1957)
- 24) J.B.Phillips, J.Xu, J.Chromatography A, 703, 327-334(1995)
- 25) Z.Zhang, J.Pawliszyn, Anal.Chem.65, 1843-(1993)

<技術講演 1 >

1. 「クロマトグラフィーと共に歩んだ 50 年」

大栗 直毅 (日本分析工業)

2. 「食品中残留農薬分析における GC/MS のマトリックス効果について」

杉立 久二代 (アジレントテクノロジーズ)

3. 「食品香気分析における最新の試料前処理・導入技術と多次元 GC-MS」

笹本 喜久男 (ゲステル)

4. 「ビールの香気成分解析～においのおいしさへの寄与～」

鰐川 彰 (アサヒビール)

5. 「SPME とその応用例」

西島 宏和 (シグマアルドリッチ)

6. 「加熱脱着 GC/MS による食品の揮発性成分分析」

山本 五秋 (サーモ・フィッシャー)

7. 「ヒトの香り・匂いと食べ物 (バラの香り、疲労臭、加齢臭)・体調 (健康、ダイエット、糖尿病、パーキンソン病)」

津田 孝雄 (ピコデバイス)

クロマトグラフィーと共に歩んだ50年

日本分析工業(株) おおくりなおき
大栗直毅

1 はじめに

演者が初めてGCに触れたのは、大学3年生(1961年)の時、一年先輩の卒論テーマ「キシレンの異性化研究」の手伝いとしてGCによるキシレン異性体の分離に従事した時であった。当時は充填カラム-TCD全盛の頃で、カラムの分離能力に限界がありm-, p-Xyleneの分離に苦勞した記憶がある。

大学を卒業とともに、分析装置製造会社に就職と同時に液体クロマトグラフの開発業務に従事し、イオン交換樹脂やシリカゲルをカラムとした反応熱検出器を装備したもので、当時としては新規性はあるものの、実用にはほど遠い装置であった。

その後、GC開発に従事したが、其の時点でのGCの開発は、遅きに失した感が拭えず、市場では後陣を配する結果となってしまった。

その後、1965年に現在の会社を設立し、設立後もクロマトグラフィー分野で「世界に無い装置を開発しよう」を経営理念として、クロマトグラフィーと共に歩んできた。

2 GC関連機器の開発

演者が直接、間接的に開発したGC関連機器(部品)を列挙する。

GC本体、トリチュウム線源ECD、FID、TCD、毛管充填カラム、キャピラリーカラム、キューリーポイント熱分解装置、MS用キューリーポイント直接試料導入装置、自動キューリーポイント熱分解装置、キューリーポイントインジェクター、バックフラッシュ型P&T装置、直通型P&T装置、燃焼ガス分析装置、ハードディスク用アウトガス捕集装置、ハードディスク用自動アウトガス分析装置、ウエハ用アウトガス捕集装置、FPD用アウトガス捕集装置などがあげられる。

開発した装置中には、開発時点のニーズに合わず市場に受入れられないまま姿を消してしまった装置が多い。開発が早すぎて売れない場合もあれば、遅れて開発した商品の場合、いつまでもたっても後陣を配する結果となることが多い。

分析装置開発に限らず、新商品開発は時勢に合った商品をタイムリーに上市することが肝要である。

3 キューリーポイント加熱技術の分析装置への応用

キューリーポイント加熱法について説明すると、20世紀の初め、Pierre Curieの研究によって、鉄などの強磁性体をそれぞれある固有の温度に上昇させると、強磁性が消失して常磁性体に変化することが発見された。

その後、キューリーポイントに着目したW. Simonらは1965年この原理を応用したキューリーポイント加熱法によるPy-GC用の熱分解装置を開発し報告している。直径0.5 mmの強磁性体合金を各種作製し、それを誘導加熱すると短時間でキューリー点温度まで上昇させることができる画期的な熱分解装置である。

演者らはW. Simonらの報文にならい1969年にこの方式の熱分解装置を上市した。

W. Simonらの方法のワイヤではなく、そのまま試料を包込むことができるパイロホイルを使用する方法である。各種パイロホイルを作製したことによって、キューリーポイント加熱技術の用途が拡大された。

現在では、160~1,140°Cの加熱が可能で、この技術が次の分析装置に応用されている。

キューリーポイント熱分解装置、MS用キューリーポイント熱分解装置、自動キューリーポイント熱分解装置、キューリーポイントインジェクター、P&T装置、燃焼ガス分析装置。

クロマトグラフィーとともに歩んだ50年間を振り返り、述べてみたい。

Jni

クロマトグラフィーと 共に歩んだ50年

(高分子分析の前処理について)

日本分析工業株式会社
代表取締役 大栗直毅

Jni

日本分析工業の概略

(2013年)

設立: 1965年(昭和40年)9月20日
資本金: ¥75,000,000

商品:

リサイクル分取液体クロマトグラフ	40%
GC用熱分解装置	30%
P&T サンプラー	10%
電子デバイス用Outgas捕集装置	10%
冷凍粉碎機	5%
その他	5%

本社: 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵208
販売拠点: 本社、大阪、名古屋、Seoul (子会社) 北京 (合弁会社)



会社近影

Jni

FID, TCD専用機GCの開発

(昭和40年頃)

商品としての狙い:

1. パーソナルGC
2. 低廉化を図る
3. 新開発の毛管充填カラムでGC界に新風を!

Jni

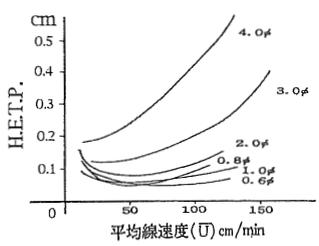
FID専用GC



Model GC-F
1970年製造中止

Jni

毛管充填カラムのHETP



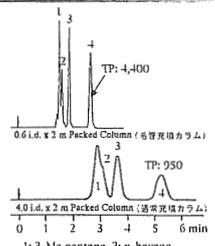
平均線速度 (U) cm/min

H.E.T.P. cm

毛管充填カラムは、流速を早くしても高分離

Jni

毛管充填カラムと通常充填カラム



0.6 i.d. x 3 m Packed Column (毛管充填カラム)
TP: 4,400

4.0 i.d. x 2 m Packed Column (通常充填カラム)
TP: 950

1: 3-Me pentane, 2: n-hexane, 3: Me cyclopentane, 4: n-heptane

毛管充填カラムは、高理論段で高速分離が可能

JNi

Dr. W. Shimonの論文

1967年この論文を読みキューリーポイント熱分解装置の開発を開始

JNi

キューリーポイント加熱

RF Heating
n = 1,000,000/sec

Dr. Pierre Curie
1903年ノーベル物理学賞受賞

強磁性体を1MHz程度で誘導加熱によって磁気粒子間の磁気摩擦が起これ、強磁性体の温度が急上昇して、その後キューリー点で一定温度に保たれる。

JNi

GC(FID専用)と キューリーポイント熱分解装置

Gas Chromatograph
Model GC-F

Curie Point Pyrolyzer,
Model JHP-2
キューリーポイント熱分解装置は、2012年分析機器・科学機器遺産に認定された。

JNi

パイロホイルによる 試料のセット方法

Pyrofoil

Crimp a Pyrofoil by using foil crimper

Put and weigh the sample amount

Wrap the sample

Sample tube

Enter the sampled Pyrofoil into the sample tube

試料をパイロホイルに包み込み、それを試料管に入れ熱分解する方法

JNi

キューリーポイント インジェクター 世界初商品

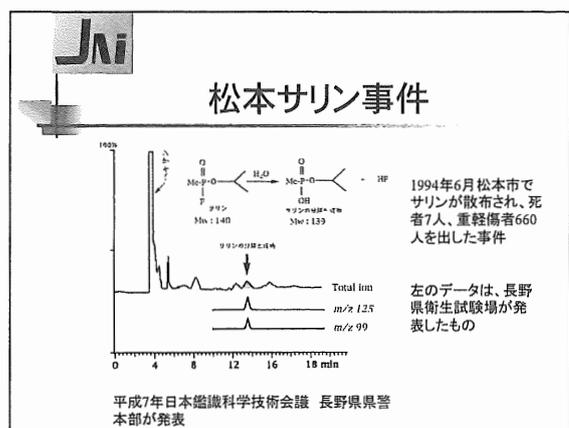
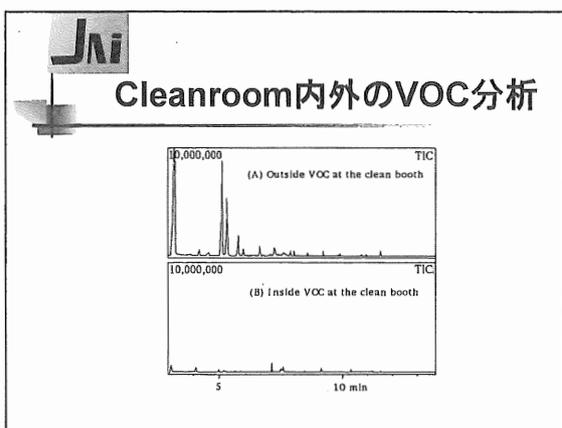
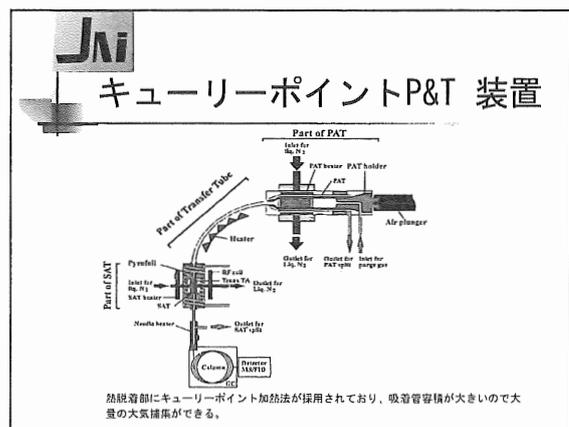
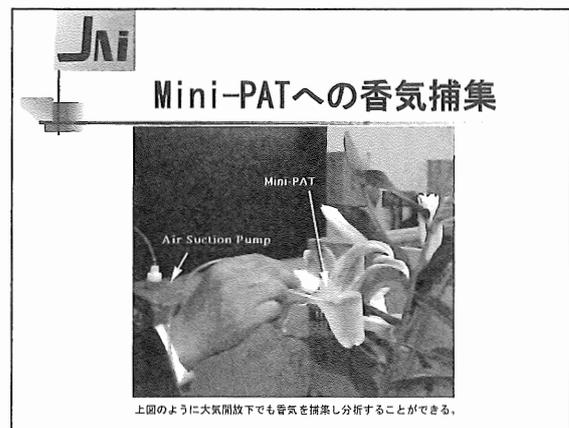
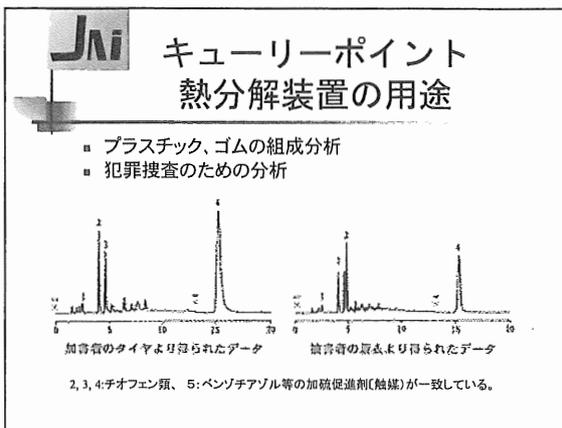
投出中のGCがあれば図のようにPy-GC分析とVOC分析が可能

JNi

キューリーポイント インジェクターの断面図

Py-GC分析とVOC-GC分析ができる。

通称mini-PAT



食品中残留農薬分析における GC-MS のマトリックス効果について

アジレント・テクノロジー株式会社 杉立 久仁代(すぎたて くによ)

【はじめに】

国民の食に対する安全・安心への関心の高まりから、2006年に食品衛生法が改正されポジティブリスト制度が導入され7年が経過した。ポジティブリスト制度では、流通するすべての農薬に規制がかかるようになり、測定する農薬数が大幅に増加しただけでなく、基準値のない農薬に関しては一律基準値が求められるようになったため、これまでより厳しい定量下限値となる農薬が多数生じた。機器分析の面から見ると、幅広い物理化学的性状を持つ農薬を一斉に分析するために質量分析計が定量機として初めて採用された転機でもある。機器の感度は近年飛躍的に上昇し、定量性も大きく向上したが、実際に使用していく中で、これまで気づけなかった新たな問題点が浮上してきた。中でも、マトリックス効果と呼ばれる現象は、残留農薬の定量値に大きく影響するため、最も重要な課題となっている。LC-MS/MSの場合は、実試料中の農薬が、イオン源に置いてイオン化抑制を受け、標準溶液中に比較しレスポンスが低くなる現象が知られており、反対にGC-MS(/MS)の場合は、標準溶液よりも実試料中の農薬の方がレスポンスが高くなる増感作用が問題となっている。特にGC-MS(/MS)の場合は、増感作用の起こりうる箇所が、注入口、カラム、イオン源と複数あり、さらに測定対象農薬の物性が幅広いことから、その現象は複雑になっている。

本講演では、マトリックス効果の原因物質の探索から前処理工程におけるマトリックスの挙動について研究した内容を発表させていただく。

【メタボロミクスの応用】

マトリックス成分の詳細な調査のため、メタボロミクスの手法を応用した。メタボロミクスとは生体内や細胞内の代謝分子を網羅的に分析・解析する手法であり、近年、疾患のバイオマーカー探索や機能性を有する農作物の開発など、さまざまな分野で応用されており、その関心も高まっている。

これまで食品中の残留農薬検査は、その目的から、微量な農薬を如何に検出できるか、といったことに注力されており、検査を妨害する成分を詳細に調査する報告はほとんど見あたらない。しかしながら、農産物や畜肉などの食品中のマトリックス成分は細胞を構成する成分であり、特に抽出及び前処理の工程で、タンパク質や炭水化物などの分子量の大きな成分はほぼ除去できており、残存する成分の多くは代謝物であろうことが推測された。そこで、前処理の工程や最終検液にどのような成分が残存しているかを調べることにより、今後の分析法の開発に有用なデータが得られると考え、メタボロミクスの手法を応用してマトリックス成分の詳細を調べた。

【マトリックス効果の原因物質の探索】

残留農薬分析のバリデーションを行う上で代表となる農作物がいくつか挙げられている。その中から5種類の異なる作物(馬鈴薯、ほうれん草、オレンジ、玄米、大豆)を選択し、厚生労働省の通知法に従った前処理を行った検液を調製した。マトリックス成分の中には水酸基等の極性を持つ化合物の存在も考えられたため、誘導体化を行って測定を行った。誘導体化法はGC-MSによるメタボロミクスの手法

に従った。その結果、これらの最終検液中からいくつかの共通のマトリックス成分が検出された。そこで、強度の高かった化合物については標品を購入し、単成分のマトリックス溶液を調製し、マトリックス効果の評価を行った。最終的に、脂質の分解物であるモノアシルグリセロール類がマトリックス効果に最も寄与している成分であることを明らかにした(図1)。

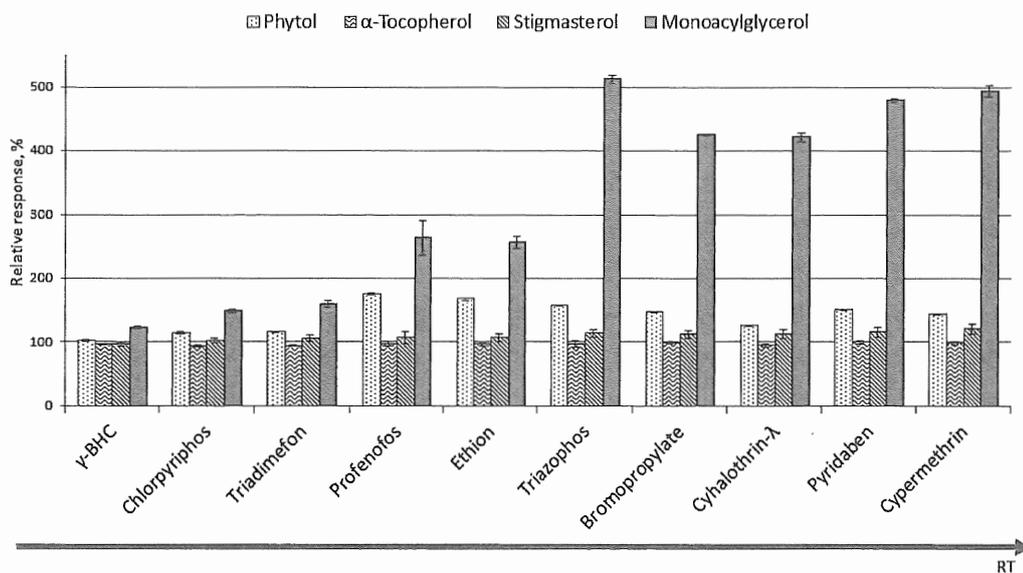


図1. 各マトリックス中 (200 ppm) における各農薬 (100 ppb) のマトリックス効果 (□: Phytol, ▨: α-Tocopherol, ▩: Stigmasterol, ■: Monoacylglycerol)

【前処理工程におけるマトリックスの挙動】

微量の残留農薬を調べる分析では、多量のマトリックス成分は無視できないものであり、前処理工程におけるマトリックス成分の詳細な挙動を知ることが、分析法を改善する上でも有用な情報になると考えられた。そこで、抽出、精製とも残留農薬分析で現在使用されている多成分一斉分析法と、従来から使用されている分析法の中から、一般的な手法をいくつか選択した。まず抽出溶媒について検討を行った結果、現在採用されているアセトニトリル抽出は、従来のアセトン抽出と比べて、マトリックス成分の抽出が少ないことが明らかとなった。また、固相抽出の検討結果から、抽出時に最も多く含まれる脂肪酸については PSA カラムを使用することで十分に除去出来ていることが分かった(図2左)。しかしながら、マトリックス効果を起こす成分であるモノアシルグリセロール類は、現行の一斉分析法では十分に除去できないことも明らかとなった(図2右)。

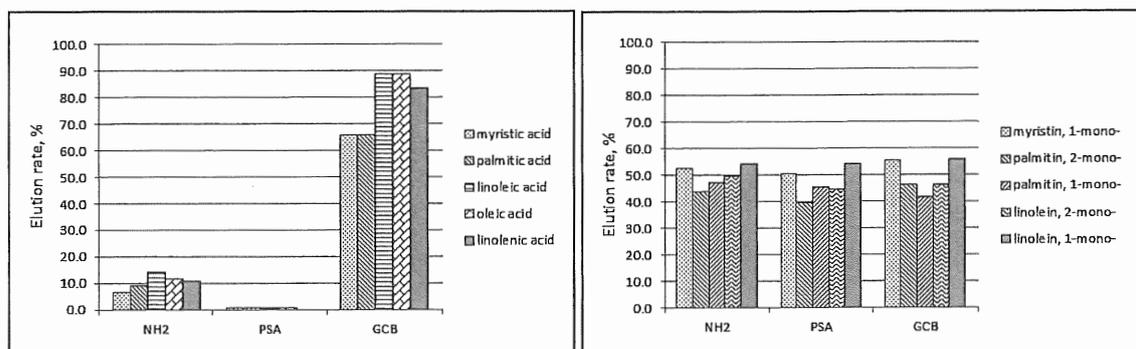


図2. 多成分一斉分析法で用いられるカラムからの脂肪酸（左）およびモノアシルグリセロール（右）の溶出

【まとめ】

これまで残留農薬分析で明らかにされていなかったマトリクス成分について、その詳細な挙動が明らかとなった。食品の種類や、前処理の条件を変える際も、農薬の回収率だけではなく、マトリクス成分についても調査することにより、今後よりよい分析法の開発につながれると考えられる。

【謝辞】

これらの研究は、金沢大学大学院自然科学研究科、早川和一教授、鳥羽陽准教授のご指導の下に行った成果です。また、研究を進めるにあたって、一般財団法人 日本食品分析センターの中村宗知様、水越一史様、折方紀道様、一般財団法人 残留農薬研究所の坂真智子様にも多大なご協力をいただきました。この場を借りて深謝いたします。

List of Publications

1. Sugitate, K. Nakamura, S. Orikata, N. Nakamura, M. Toriba, A. and Hayakawa, K. Search of components causing matrix effects on GC/MS for pesticide analysis in food. *J. Pestic. Sci.* **2012**, *37*, 156-163.
2. Sugitate, K. Saka, M. Serino, T. Nakamura, S. Toriba, A. and Hayakawa, K. Matrix Behavior during Sample Preparation Using Metabolomics Analysis Approach for Pesticide Residue Analysis by GC-MS in Agricultural Products. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 10226-10234.

MEMO

A series of horizontal dashed lines for writing.

香気分析における最新の試料前処理・導入技術と多次元 GC-MS

ゲステル(株) 笹本 喜久男(ささもと きくお)、落合 伸夫(おちあい のぶお)

1. はじめに

香気成分分析では、複雑な試料組成中の微量成分を対象とするため、高感度かつ選択性の高い手法が望まれる。また、最近では人間の嗅覚を用いて官能的に香気成分を検出する GC-Olfactometry (GC-O) と質量分析計 (MS) を組み合わせた同時検出法 (GC-O/MS) が広く使われている。香気成分には硫黄、窒素などの元素を含む化合物も多く、特に硫黄化合物は匂いの閾値が低く様々なキャラクターをもつものも多いため、これらの元素に選択的な GC 検出器と MS を組み合わせた同時検出法も有用となる。しかし、香気分析では、夾雑成分の影響が大きく、1 次元 GC (1DGC) による分離のみでは、質量スペクトルによる同定が困難な場合も多く、その場合、2 次元 GC (2DGC) の適用が効果的となる。

2DGC はキャリアーガスの電子制御や高速 GC などの GC 技術の発展により飛躍的に進歩しており、従来のハートカッティング型の 2DGC (GC-GC) も、より洗練された装置が普及し、また、新たな 2DGC 技術として包括的 2DGC (Comprehensive 2DGC: GC×GC) も注目されている。さらに、著者らは、従来の GC-GC の課題 (2 次元 GC 専用の装置が必要、1 次元 GC は非スペクトル型検出器 (FID のみ) など) を克服するため、Low thermal mass (LTM)-GC を用いた「1 次元 2 次元切替 GC-MS (1D/2D GC-MS)」を開発した¹⁾。1D/2D GC-MS では、1 次元 GC-MS と 2 次元 GC-MS において、装置構成を一切変えずに GC-O 及び選択型検出器との同時検出を行うことが可能である。しかし、2 次元 GC-MS の測定でも、匂いや選択型検出器の応答があるものの、TIC の同一保持時間にピークが検出できないことが度々ある。目的成分検出のために、試料前処理における濃縮率や試料導入量を更に増やすと、2DGC による分離でも、夾雑成分の影響から質量スペクトルによる対象成分の同定が困難な場合がある。この場合、分離・選択性における更なる次元が必要となり、3 次元 GC (3DGC) や高分解能 MS などの適用が選択肢として挙げられる。

本講演では、最も複雑な試料組成を持つ煙草煙 (煙草煙中では 5000 以上の化合物が同定されている²⁾) を試料とし、① Full evaporation dynamic head space (FEDHS)³⁾ による 100 μ L 全量注入と 1D/2D GC-化学発光硫黄検出器 (SCD)/化学発光窒素検出器 (NCD)/MS、② (FEDHS) による 100 μ L 全量注入と GC-2D/3D GC-SCD/NCD/MS③ 加熱脱着装置を用いた 10 μ L 大量注入と 1D2D GC-SCD/ (Q-TOF-MS)、④ FEDHS による 100 μ L 全量注入と GC-分取システム、1D/2D GC-SCD/Q-TOF-MS を組み合わせたオフライン 3DGC システム、を用いた含硫黄化合物のトータルプロファイリングの例を報告する。

2. 実験

煙草煙抽出液は、煙草煙をケンブリッジフィルターに捕集した後、メタノールで抽出を行った。①では、1 次元目カラムは DB-1 (30 m x 0.25 mm i. d., 0.25 μ m df)、2 次元目

カラムには DB-Wax (30 m x 0.25 mm i. d., 0.25 μm df) を用いた。②では 1 次元目カラムは DB-1 (30 m x 0.25 mm i. d., 0.25 μm df)、2 次元目カラムには DB-Wax (30 m x 0.25 mm i. d., 0.25 μm df)、3 次元目カラムには DB-225 (30 m x 0.25 mm i. d., 0.25 μm df) を用いた。③では、1 次元目カラムは DB-1 (30 m x 0.25 mm i. d., 1.0 μm df)、2 次元目カラムには DB-Wax (30 m x 0.25 mm i. d., 0.25 μm df) を用いた。④では、GC-分取システムでは、DB-1 (30 m x 0.25 mm i. d., 0.25 μm df) を、1D2D GC-SCD/高分解能 QTOF-MS では、1 次元目カラムは DB-1 (30 m x 0.25 mm i. d., 1.0 μm df)、2 次元目カラムには DB-Wax (30 m x 0.25 mm i. d., 0.25 μm df) を用いた。RI 検索には AromaOffice 2D データベースを使用した。

3. 結果と考察

① FEDHS-1D/2D GC-SCD/NCD/MS

煙草煙抽出液 100 μL を FEDHS により全量導入し、得られた 1 次元目クロマトグラムの RI 800 から 2000 の範囲を RI 20 単位ごとに連続的にハートカットし(60 フラクション)、2 次元目 GC-SCD/MS による測定を行った。2 次元目 SCD クロマトグラム上に 450 成分以上の含硫黄化合物を検出したが、夾雑成分の影響から質量スペクトルの抽出が困難なため、同定、仮同定できた含硫黄化合物は 18 成分であった。

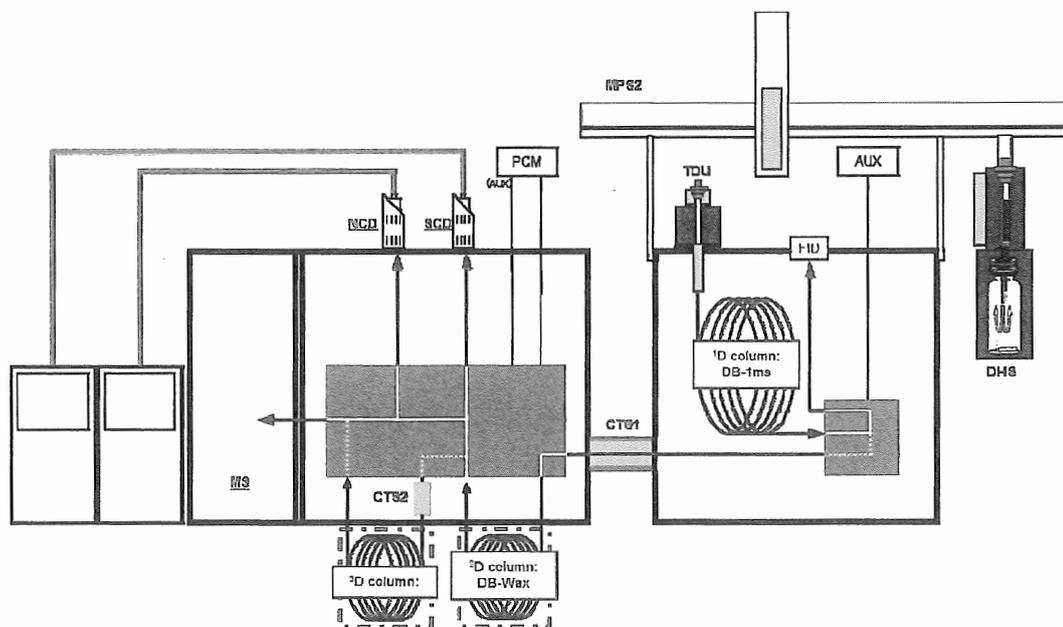


図 1 3 軸ロボット型 DHS システムと GC-²D/³D GC-SCD/NCD/MS システム

② FEDHS-GC-2D/3D GC-SCD/NCD/MS

夾雑物との分離を行うために、3次元目に中極性カラムである DB-225 (50 % シアノプロピルフェニル-50 % ポリジメチルシロキサン) を用いた 3次元 GC-MS システムを開発した (図 1)⁴⁾。このシステムでは 2次元目、3次元目の GC-MS と選択型検出器により含硫黄化合物の検出を行うことが可能となる。

1次元目 RI 880 から 900 をハートカットし、得られた 2次元目 TIC と SCD クロマトグラムを図 2 に示した。2次元目 SCD クロマトグラム上には 30 成分以上の含硫黄化合物を確認したが、MS ライブラリー検索と RI データベース検索から同定できた成分は Methional のみであった。

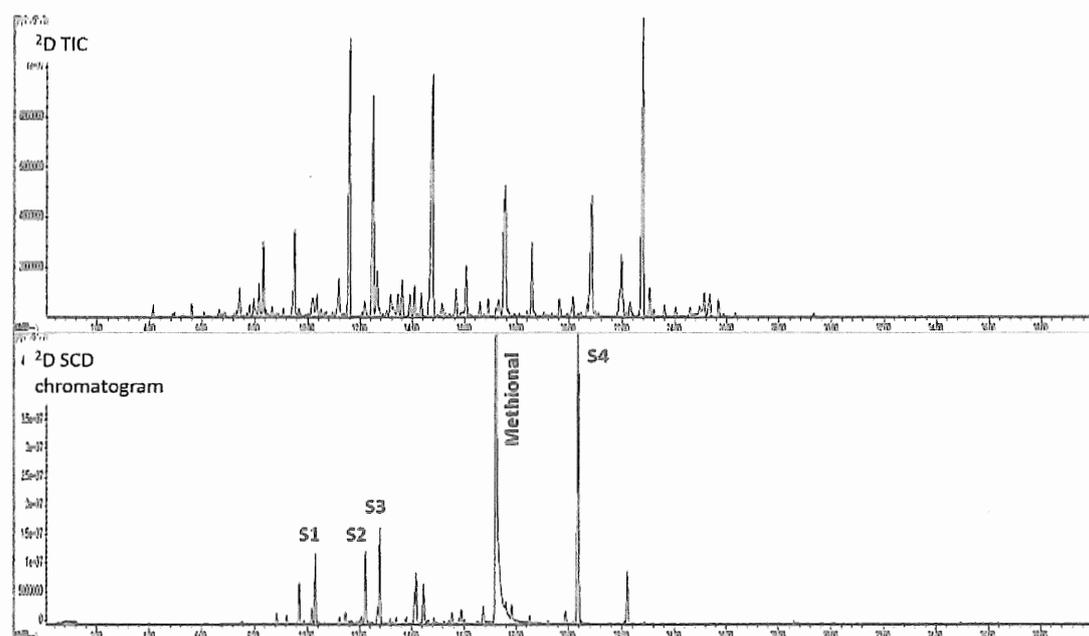


図 2 1次元目 RI 880~900 をハートカットして得られた
2次元目 TIC と SCD クロマトグラム

そこで、選択した含硫黄化合物 (S1~S4) のピークをハートカットし、3次元目 GC での分離後、SCD/NCD/MS による同時検出を行った。図 3 に S2 をハートカット (12.14~12.32 分) して得られた 2次元目/3次元目 TIC と SCD/NCD クロマトグラムを示した。ハートカットした領域はクライオトラップ後、2次元目 GC の分離が終了し、GC オープンが初期温度まで冷却された後、3次元目 GC の分離を行っている。このクロマトグラムでは、分析時間 46.5 分までが 2次元目 TIC、SCD クロマトグラムとなり、分析時間 46.5 分以降が 3次元目 TIC、SCD クロマトグラムとなる。

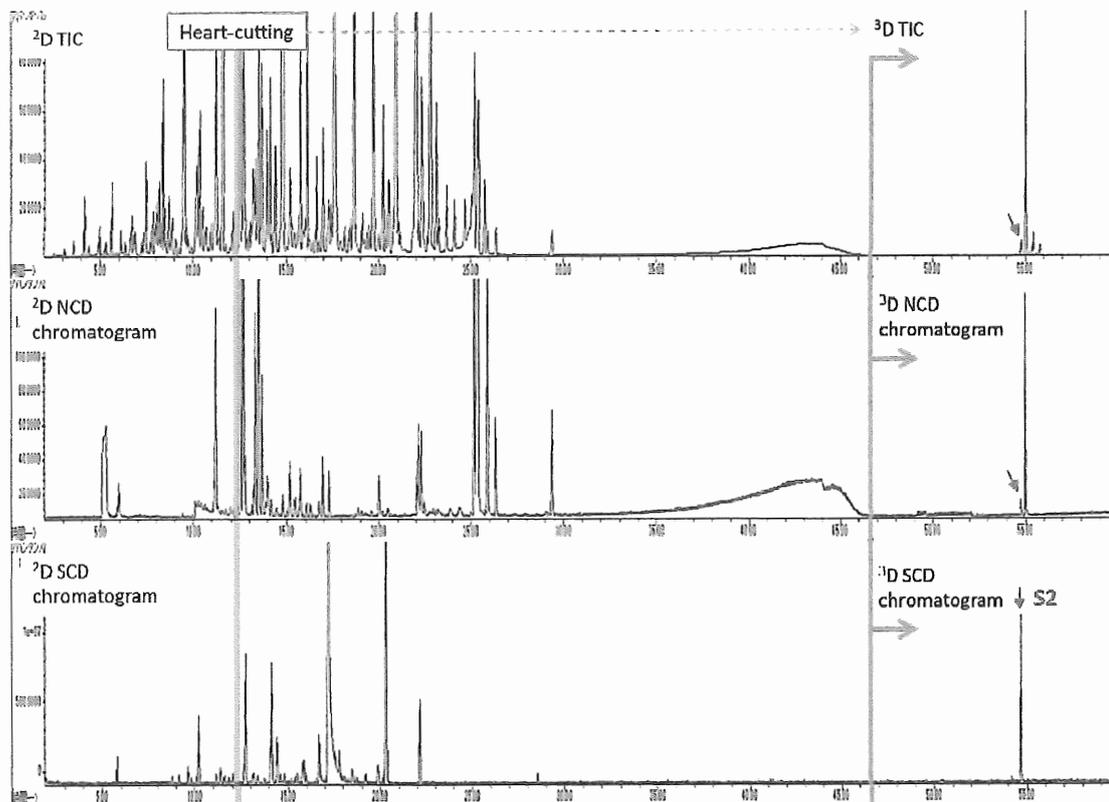


図3 1次元目 RI 880~900 をハートカット後、
S2 をハートカットして得られた2次元目/3次元目 TIC と SCD/NCD クロマトグラム

SCD クロマトグラムから保持時間 54.70 分のピークが S2 であり、ライブラリー検索、NCD 及び SCD ピークから得られる元素情報、2次元目 (DB-Wax) での RI 情報 (RI 1288) から 2,4-dimethyl thiazole と同定した。また、SCD クロマトグラム上の S1, S3, S4 についても、3次元 GC での分離を行い、5成分の含硫黄化合物 (3-ethyl thiophene, 2,3-dimethyl thiophene, vinyl thiophene, 2-ethyl thiazole, dimethyl sulfoxide) の同定が可能であった。

References

- 1) K. Sasamoto, N. Ochiai, J. Chromatogr. A, 1217 (2010) 2903.
- 2) A. Rodgman, T. Perfetti, in: A. Rodgman, T. Perfetti (Eds.), The Chemical Components of Tobacco and Tobacco Smoke (second edition), CRC Press, 2013, p. 1007.
- 3) N. Ochiai, K. Sasamoto, A. Hoffmann, K. Okanoya, J. Chromatogr. A, 1240 (2012) 59.
- 4) Y. Yoshimura, N. Ochiai, K. Sasamoto, K. Mitsui, H. Kanda, N. Higashi, F. David, P. Sandra, Abstracts of CORESTA Congress 2012, SSPT28 (2012), Sapporo.

ビールの香気成分解析～にのいのおいしさへの寄与～

アサヒビール株式会社 研究戦略室

鱒川 彰 (わにかわ あきら)

「おいしさとは？」という問いは解けるのだろうか。はたして、おいしさを科学的に分解できるだろうか。

風邪をひいて鼻がつまっていると何を食べてもおいしく感じられない。ためしに鼻をつまんで飲食をしてみると、何を食べているのか容易に認知できない。味が食品のおいしさに寄与しているのと言うまでもないが、にのいの貢献も大きい。味覚と嗅覚の知覚メカニズムも明らかとなってきたのはいるものの、にのい成分の分析結果とおいしさを紐付けることは可能なのだろうか。

ビールにおいてもその関係性が解明できているわけではない。これまでのビールのフレーバー研究の多くは、オフフレーバーの制御に関するもので、これによりおいしさの提供を目指してきた。ここでは、オフフレーバーをおいしさの対極に位置し、おいしさを損なうものと定義する。

他方、分析からどのようなアプローチが可能だろうか。成分を同定し含有量を測定できる評価系の確立があるとその低減が極めて容易となる。また、生成メカニズムの解明につながり、工程制御の裏づけとなる。

本報告では、当社が取り組んできたビールの研究例を紹介したい。オフフレーバーに関する2つ検討事例について触れた後、おいしさの解明にむけた取り組みについても述べる。

はじめの研究事例は、不快な汗様の香気を与える 2-mercapto-3-methylbutanol に関するものである (図 1)。含硫化合物の多くは閾値が低く、ビールのオフフレーバーとして注目されてきた。この化合物の閾値も 0.13 $\mu\text{g}/\text{L}$ ときわめて低く、微量でおいしさを損なう。生成機序の解明にはいたっていないが、ビールの仕込み工程中で酸素を巻き込むと発酵中に産生される。この含硫化合物の測定には高い分析精度が要求され、ワイン中のチオール類の分析手法を改良することで可能となった。他方、硫化水素産生量の少ない酵母を使用してビールを醸造すると生成量が減少した。すなわち、アルコール発酵中に生じた硫化水素がチオール供与体として関与することも示唆されている。

次に老化臭に関する取り組みについて紹介したい。ビールは鮮度が重要で、酸化により劣化する。容器包装から時間が経過すると、カードボード臭や甘い香微の老化臭 (Sweet Aroma) といった酸化臭が増加してくる (図 2)。これまで老化臭については数多くの候補成分が提案されてきたが、その全容は解明されていなかった。そこで、詰めたてのビールと保存ビールの香気成分量を網羅的に測定したところ、20 成分の含有量が増加していた。候補物質の絞込みには、100 回を越えるオミSSIONテストを行い、5 成分による複合香気により構成されていることを明らかにした (表 1)。

最後の事例は、飲用時に鼻に向ける香気の測定事例である。液温の違いによるレトロネザルアロマに関するアプローチである。官能評価やお客様調査を行うと、低温の方がすっきりしていると評価が得られた。この官能特性に関して香気成分からの検討を行った。 -2°C と 8°C のビールを飲用しヒトの鼻腔より呼気を採取し比較したところ、 -2°C においてフレーバーリリース量が増加する成分が複数見られた(図3)。一般的な物理化学の法則によれば、低温であるほどフレーバーリリース量は少なくなることが予想されたものの、一部の成分は増加していた。これらの化合物の香徴は爽やかなものが多かったことから、リリース量の増加もすっきり感をもたす一因であると考えられた。

おいしさの提供をゴールとした取り組みの一例を紹介してきた。ビールの香気成分分析技術は、オフフレーバー制御と共に発展してきた。オフフレーバー分析で培った技術力を活用し、おいしさの追及のといった次のステージに活用していきたいと考えている。

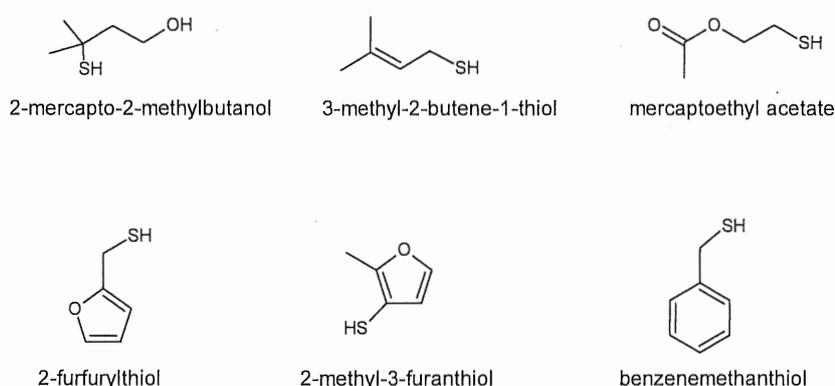


図1. ビール中の主なオフフレーバーであるチオール化合物

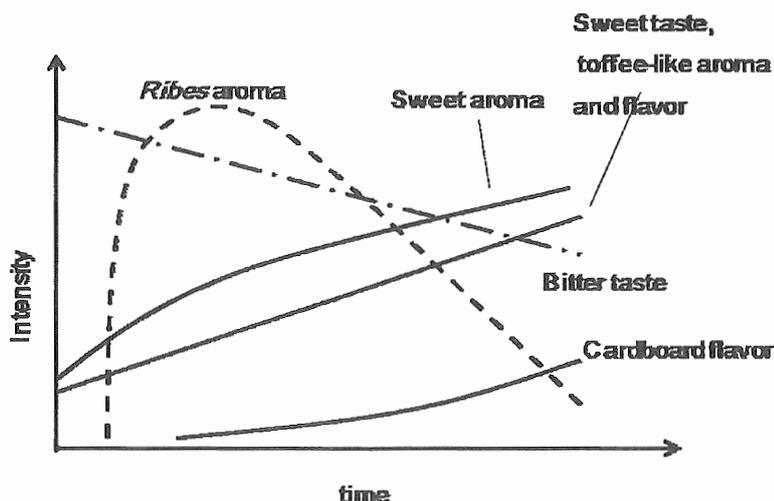


図2. Dalgliesh plot (EBC 1977 をもとに作成)

表1. 25°C1ヶ月保存ビール中の老化臭寄与成分

化合物名	25°C1ヶ月保存ビール中の含有量 (μg/L)	閾値 (μg/L)	香調
(E)-2-nonenal	0.15	0.10	papery
3-methyl-2-butene-1-thiol	0.002	0.002	amine, smoke
γ-nonalactone	10.9	11.2	coconuts
3-(methylthio)propanal	1.4	1.8	cooked potato
(E)-β-damascenone	1.1	2.5	rose, honey

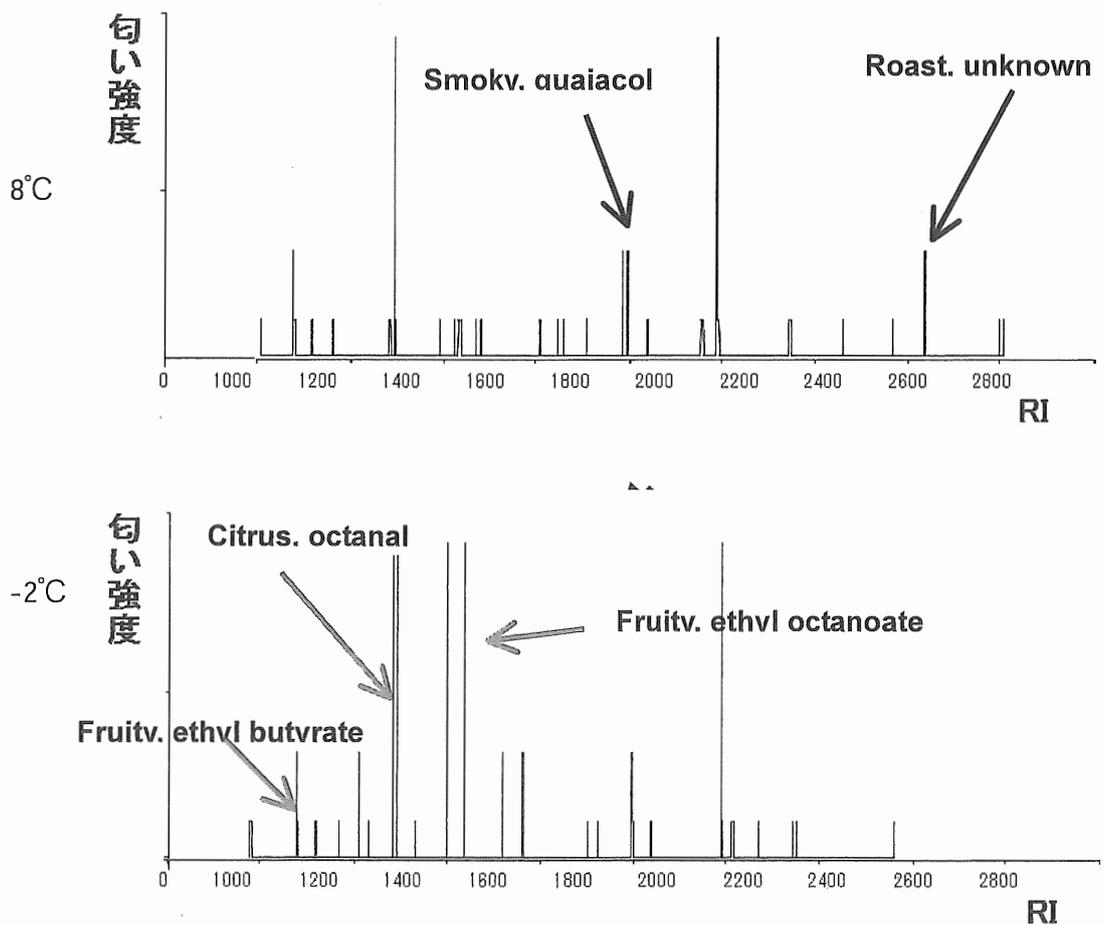


図3. 8°Cと-2°Cのビール飲用時のフレーバーリリース量の違い

5. SPME とその応用例

シグマ アルドリッチ 西島 宏和 (にしじま ひろかず)

初めに

固相マイクロ抽出はSolid Phase Micro Extractionを和訳した名称で英名の頭文字をとりSPMEと呼ばれています。SPME法はカナダのWaterloo大学のJ.Pawliszyn教授のグループにより開発され、1993年にスペルコによって製品化されました。SPME法はクロマト分析における試料抽出/濃縮/脱離の一連した操作を迅速で簡単に行えます。また、濃縮した試料をGCへ全量導入できることから、従来のヘッドスペース法、固相抽出法、溶媒抽出法を越える感度が期待できます。本法は、パージ&トラップのような高価な装置を必要とせず手動操作でもご利用いただけます。

SPMEの構成

SPME は下図に示すようなホルダーとファイバーアッセンブリーから構成されます。ホルダーはコーティングされた捕集部液相（以下SPMEファイバー）の保護と同時に、試料の捕集と脱離を行うためのファイバーの出し入れを行います。したがって、ご利用の際はホルダーとファイバーアッセンブリーの両方が必要です。それぞれに、マニュアル用とオートサンプラー用がございます。

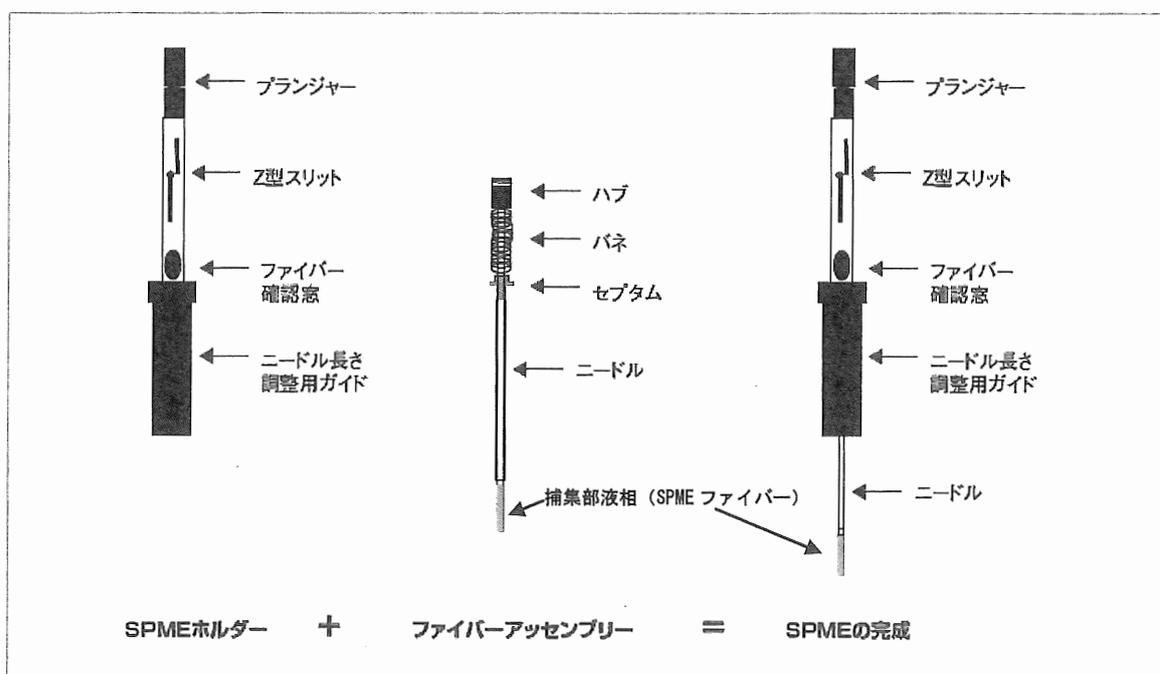


Fig. SPME とファイバーアッセンブリーの構成と組み立て図

SPMEの原理

SPME法にはSPME-直接浸漬法とSPME-ヘッドスペース（以下SPME-HS）法があります。

SPME-直接浸漬法ではSPMEファイバー固相と対象試料溶液との固-液分配平衡により捕集されます。この際、対象物質が試料のマトリックス（溶液や共存物質）よりSPMEファイバーへの分配係数が大きくないと効率的に捕集されません。

SPME-HS法において対象試料は、試料溶液とヘッドスペース部の気-液平衡分配を経て、ヘッドスペース部の対象物質とSPMEファイバー固相の気-固分配平衡により捕集されます。この場合、ヘッドスペース部では溶媒などのマトリックス要因が少ないことから比較的容易にSPMEファイバーへ捕集されます。また、ヘッドスペース部で対象物質がSPMEファイバーへ捕集されるとヘッドスペース部の対象物質濃度が下がるため、系内の気-液平衡を保とうとして対象物質は連続的に試料溶液から気相へ移行します。これにより、ファイバー固相への濃縮が加速され、多くの場合、SPME-直接浸漬法に比べSPME-HS法が有利に働きます。また、同様の理由で、従来のスタティック ヘッドスペース (S-HS) 法より高感な測定ができる他、ダイナミック ヘッドスペース (D-HS) 法にも勝る場合があります。更に、従来のヘッドスペース (HS) 法は気-液平衡に基づく瞬間的HS部の捕集のため低沸点物質に有意に働くのに対し、SPME-HS法での気-固分配平衡は高沸点物質に有意に働きます。このような事から、従来のHS法では感度が得られない物質でもSPME-HS法では効率よく捕集できることが期待できます。

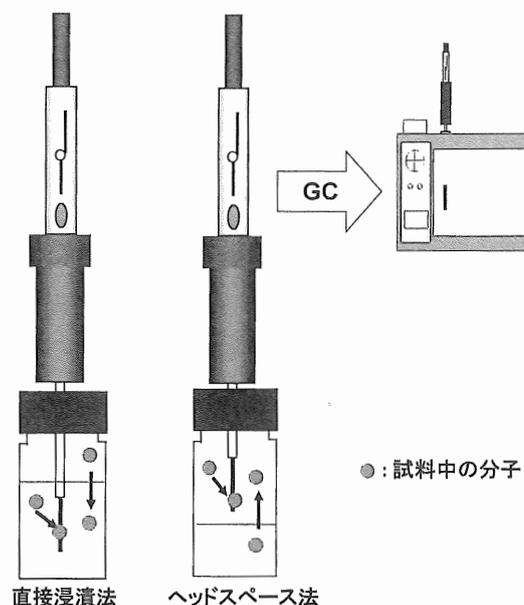


Fig. SPME 法捕集イメージ

SPMEファイバーアセンブリの種類

SPMEファイバーアセンブリには7種類のコーティング相、2種類のニードル径 (23ゲージ、24ゲージ)、マニュアル用とオートサンプラー用、及びファイバーコアの違い (フューズドシリカ、StableFlex) があります。ニードルゲージやファイバーコアの違いは捕集に殆んど影響しませんが、コーティング相の違いは、極性や吸着/分配モードの違いにより対象物質の捕集に大きく影響します。従って、事前に複数のSPMEファイバーアセンブリを評価し、最適なSPMEファイバーアセンブリを確認してから測定を進めます。

Table. SPME ファイバーアセンブリの種類と特長

ファイバー種類	コーティング相	膜厚	最高 使用温度	pH	用途例 (参考)	
					対象物質	分子量
PDMS	ポリジメチルシロキサン	100 μm	280°C	2-10	揮発性化合物	60-275
		30 μm	280°C	2-11	無極性半揮発性化合物	80-500
		7 μm	340°C	2-11	無極性高分子化合物	125-600
Polyacrylate	ポリアクリレート	85 μm	320°C	2-11	半揮発性化合物	80-300
PEG	ポリエチレングリコール	60 μm	250°C	2-9	アルコールなどの極性化合物	40-275
PDMS/DVB	ジビニルベンゼン分散 ポリジメチルシロキサン	60 or 65 μm	270°C	2-11	揮発性化合物 アミン、芳香族ニトロ化合物	50-300
Carboxen™/PDMS	Carboxen 分散 ポリジメチルシロキサン	75 or 85 μm	320°C	2-11	ガス状及び低分子化合物	30-225
DVB/CAR/PDMS	ジビニルベンゼン分散と Carboxen 分散 ポリジメチルシロキサンの2層	50/30 μm	270°C	2-11	C3-C20の揮発 - 半揮発性化合物	40-275
Carbopack™Z	CarbopackZ	15 μm	340°C	2-10	ノナン溶液中のダイオキシン	-

捕集に関わる要因

SPME法において試料バイアル系内の条件を一定とすることが定性や定量分析に求められます。このため、バイアルサイズ、試料量の統一の他、以下へ示す要素を検討し最適化する事が重要です。

検討要因例：ファイバーアセンブリの種類

(試料極性や沸点を考慮し選定)、温度 (高温では捕集効率が低下)、攪拌の有無、pH調整の有無 (対象物質の解離制御)、塩添加の有無 (塩析出効果)、捕集時間、試料均一性等

ここへ示した検討要因以外にも試料マトリックスや対象物質に特有な要因や測定目的に特異的な要素がある場合があります。検討や除外する項目を整理し捕集条件を最適化します。

また、これらの要因による変化に対応するため内部標準物質を添加する方法があります。

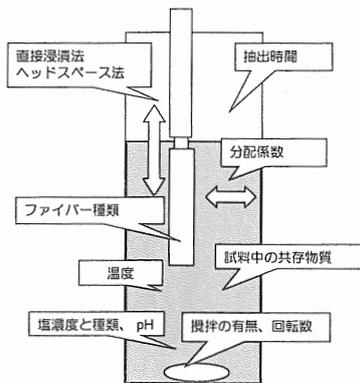


Fig. SPME 捕集の検討要因

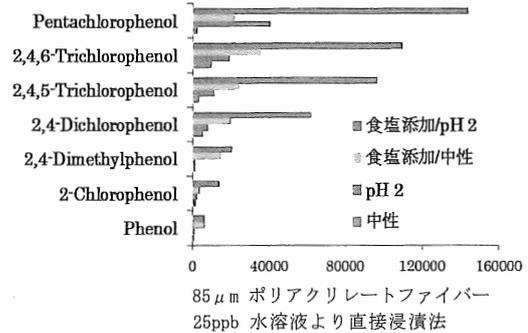


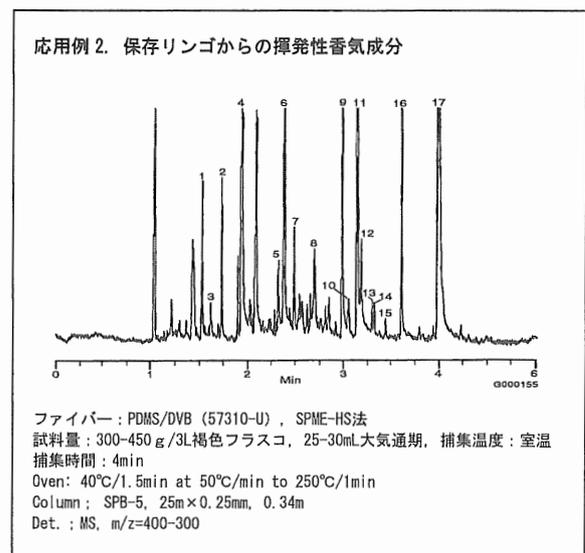
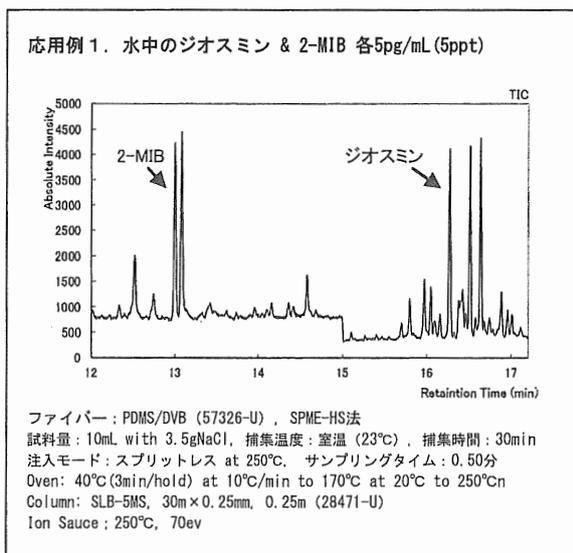
Fig. SPME 捕集条件の食塩添加・pH調整有無の比較

Table. 各種ファイバーと SPME-浸漬法と HS 法の比較

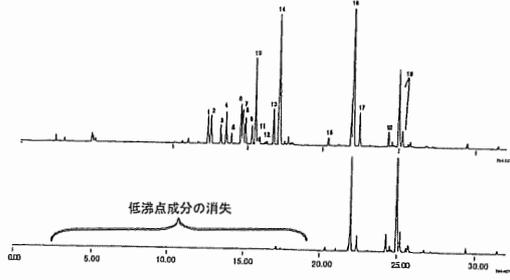
物質名	Monitor Ion	100 μm PDMS		DVB/PDMS		Carboxen/PDMS		Car/DVB/PDMS	
		浸漬	HS	浸漬	HS	浸漬	HS	浸漬	HS
Vinyl chloride	62	1	0.1	3	1	47	60	27	27
Chloroethane	49	1	ND	4	1	16	24	12	28
Dichloromethane	84	1	0.6	6	8	67	118	66	64
Benzene	78	1	0.6	6	10	17	23	1	23
Trichloroethylene	95	1	0.7	4	7	12	13	11	15
Toluene	91	1	0.9	5	9	7	7	9	11
Chlorobenzene	112	1	0.9	4	8	4	5	6	6
Ethylbenzene	91	1	1	4	6	3	5	5	6
o-Xylene	91	1	1	6	5	3	4	5	4
Styrene	104	1	1	5	6	4	6	6	5
1,1,2,2-Tetrachloroethane	83	1	1	9	18	5	12	6	14
1,3,5-Trimethylbenzene	105	1	2	4	5	2	3	3	4
n-Butylbenzene	91	1	2	3	4	1	2	1	1
Hexachlorobutadiene	180	1	2	2	3	0.4	1	1	2
Naphthalene	225	1	2	4	6	0.5	2	0.2	0.9
1,2,3-Trichlorobenzene	180	1	3	4	5	0.8	2	0.4	1.2

応用例

SPME法は高感度分析手法の中では比較的安価で簡単のため水質分析、大気分析、食品・香料、農芸化学、医薬品・医薬品製造、臨床・法医学など多くの分野で用いられています。特に上水中のカビ臭測定ではAmerican Water Work Associationや厚生労働省の公定法として1pptまでの測定に用いられています。以下へいくつかの応用例をご紹介します。

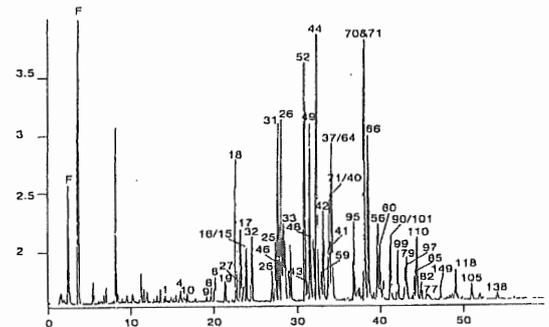


応用例 3. 鉛製造工程における香気成分の消失



ファイバー: PDMS (57300-U), SPME-HS法
 試料量: 1g/5mLバイアル, 捕集温度: 加熱, 捕集時間: 30min
 注入モード: スプリット1:100 at 250°C,
 Oven: 40°C(1.5min/hold) at 4min to 220°C
 Column: β -DEX120, 30m \times 0.25mm, 0.25m (24310)
 Det.: FID 300°C

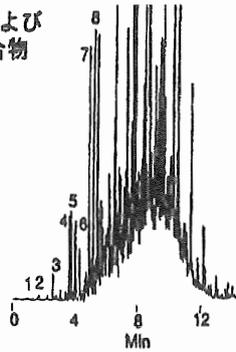
応用例 4. 底質中のPCBs (中高沸点物質のHS測定)



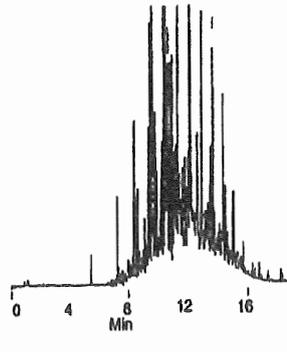
ファイバー: PDMS (57300-U), SPME-HS法
 試料量: 工業用水出口の蓄積物5g, 捕集温度: 90°C, 捕集時間: 30min
 注入モード: スプリットレス at 280°C, サンプルングタイム2min
 Oven: 50°C/1.5min at 10°C to 150°C/0min
 Column: β -DEX120, 30m \times 0.25mm, 0.25m (24310)

応用例 5. 石油系燃料油による水質汚染測定

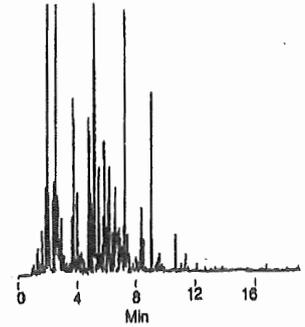
ケロシンおよび
BTEX化合物



ディーゼル
燃料



ガソリン



ファイバー: PDMS 30 μ m (57308-U), SPME-直接浸漬法
 試料量: 4ppmケロシン/水, 1ppmディーゼル燃料/水, 2ppmガソリン/水, 各4mL 捕集温度: 室温, 捕集時間: 15min
 注入モード: スプリットレス at 250°C, サンプルングタイム5min
 Oven: 40°C/1.5min at 15°C to 320°C/15min, Column: SPB-1, 15m \times 0.20mm, 0.20 μ m (24162); Det.: FID 300°C

まとめ

SPME法は煩雑な前処理の手間を省き、簡単に迅速に高感度測定が可能です。また、自動化による運転でも試料接液部がファイバーアッセムブリーに限定され自動化装置の汚染問題やメンテナンス作業に関する不安が殆ど必要ありません。更に、GC注入時に溶媒や不揮発性物質が導入されない事からカラムや検出器の負担が少なく自動化しやすい手法です。

追伸

SPME製品や本件に関するお問い合わせは以下へご連絡ください

シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社

アナリティカル製品グループ Tel. 03-5796-7440 FAX. 03-5796-7355 E-mail: sialjpsp@sial.com

加熱脱着 GC-MS による食品の揮発性成分分析

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

クロマトグラフィー & MS 事業部

○山本 五秋 (やまもと いつあき)、羽田 三奈子 (はだ みなこ)

はじめに

加熱脱着 (Thermal Desorption; 以下 TD) 法は揮発性成分を濃縮して分析するために用いられる手法として環境大気中の VOC 測定をはじめとして広い分野で使用されている。この手法の特長の 1 つは、サンプル形態や検出感度などの理由でサンプルボリュームが大きくなる場合でも、効率よくサンプルを濃縮 (抽出) して GC に導入できることが挙げられる。サンプル濃縮法には、各種捕集管でターゲットを濃縮する方法や、空のサンプルチューブにサンプルを直接採取して加熱脱離 (熱抽出) を行う方法など、サンプルの形態や分析目的に応じて様々な方法が適用可能である。このようなことから TD 法の適用範囲は環境分析にとどまらず材料分析、食品・飲料の香気分析など非常に広範囲に及んでいる。

現在、食品・飲料分野では製品の品質向上のために香気・臭気に関与する成分の分析が注目されている。このような揮発性成分の分析は、サンプル形態の多様性や高感度測定が要求されるなどクリアしなければならない課題が多いが、TD 法はこれらを解決するための手法として有用と考えられる。

本発表では、食品揮発成分の分析事例としてお茶、大葉の香気成分の分析例を紹介する。測定装置には、サーマルデソープション装置に Markes 社製 TD-100、GC-MS には Thermo Scientific TSQ8000、ISQ シリーズ を用いた

サーマルデソープション装置 (TD-100) について

図 1 に TD-100 の 2 段階脱着システムの概要を示した。2 段階脱着システムでは、サンプルチューブから加熱脱離した成分をキャリアーガスでトラップチューブに送り、充填剤とペルチェ方式によるクライオフォーカスを用いた再濃縮を行う。再濃縮された成分はバックフラッシュにより再度加熱脱離されることで狭いバンド幅で定量的に GC へ導入され、結果としてシャープなピーク形状のクロマトグラムを得ることができる。

この 2 段階脱着システムを採用した TD-100 は、ドライパージ、2 段階スプリットによる広範囲のスプリット比設定 (広い濃度範囲に対応)、再捕集モードによる同一サンプルの再分析など、多様なサンプル分析に対して有用な機能を有している。特に再捕集モードを用いることで、TD 法の大きな問題である再分析ができないという点を克服することができ、貴重なサンプルを最大限に活用して多くの有用なデータを取得することができる。再捕集モードでは、スプリットベントから排出してしまうサンプルを任意のサンプルチューブに戻して捕集することでサンプルの回収を行う。

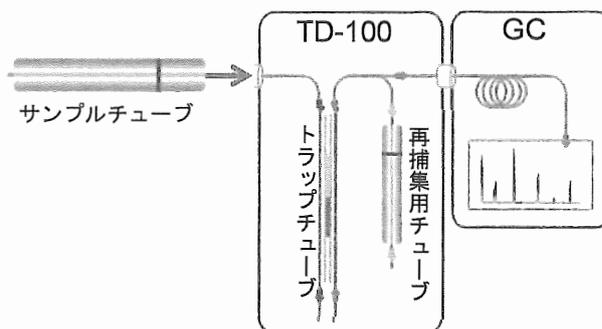


図 1. TD-100 の 2 段階脱着システムの概要

乾燥茶葉の香気成分分析例（固相抽出素子 Magic Chemisorber を用いた濃縮）

TD 法では充填剤の入ったサンプルチューブにサンプルガスを通気して濃縮を行うことが一般的だが、サンプルの形態などによってはより簡便な方法で濃縮を行うことができる。

今回行った乾燥茶葉の香気成分分析では、固相抽出素子 Magic Chemisorber（フロンティア・ラボ社製）を用いてヘッドスペースガスの濃縮を行い、素子を TD-100 で加熱脱離して香気成分の測定を行った。この方法では、オフラインのダイナミック HS などによるサンプル濃縮の必要が無く、素子をサンプルの入ったバイアルに入れるという簡単な操作で濃縮を行うことができる。

この方法により 2 種類のジャスミン茶の乾燥茶葉を測定したところ、メチルアンスラニレートやインドールのような微量の香気成分を検出することができた。

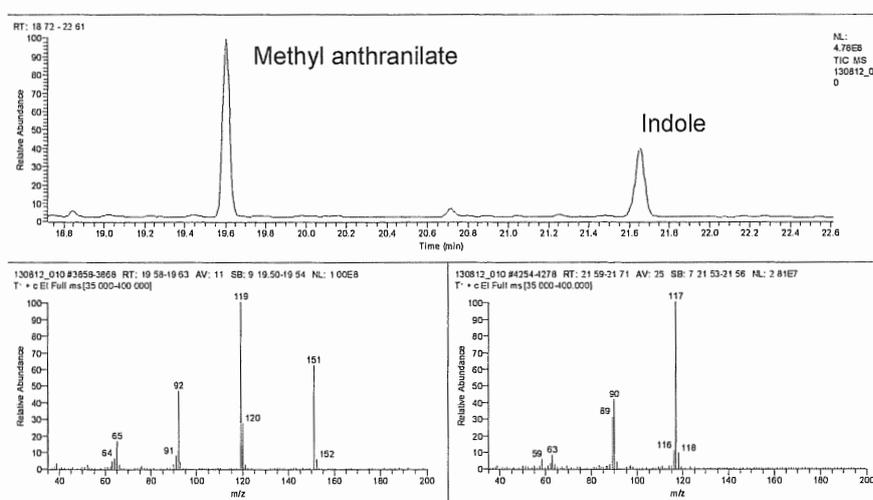


図 2. ジャスミン茶乾燥茶葉中メチルアンスラニレートとインドールの TIC クロマトグラムとマスペクトル（左：メチルアンスラニレート、右：インドール）

GC-MS : TSQ8000、TD : TD-100

大葉の香気成分分析例（再捕集モードを用いた同一サンプルの再測定）

大葉は香味野菜として広く知られた植物であり、その香りは品質評価において非常に重要と考えられる。香味野菜の香気成分の組成や含有量は鮮度に大きく影響を受けるため、サンプルの長期保存にはある程度の制約を受ける場合もあるが、再捕集モードの適用により同一サンプルの再測定が可能となる。

今回、TD-100 を用いた大葉香気成分の測定をテストケースとして再捕集モードの評価を行ったところ、設定したスプリット比に応じた再捕集率を得ることができた（図 3）。

また、再捕集モードを使用した例として、ミントティーの茶葉の測定例を図 4 に示した。GC-MS 測定では一般的に EI が使用されるが、フラグメンテーションにより分子量情報を得ることが難しいため EI と併せて PCI を用いた測定を行いたい場合もある。ここでは、再捕集モードを用いて同一サンプルについて 2 種類のイオン化のデータを取得した例を示した。通常は時間や手間が必要となる EI/CI の切り替えも ISQ シリーズの真空ロックバルブにより真空解除することなく短時間で簡便に行うことができた（図 5）。TD-100 と ISQ シリーズの組合せは貴重なサンプルを最大限に活用して多くの有益な情報を得るために有用であった。

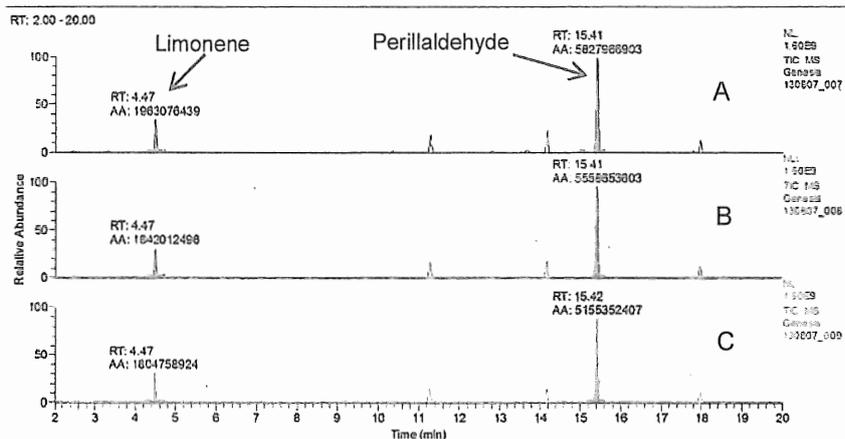


図3 再捕集モードによる大葉サンプルの測定 (GC-MS は TSQ8000)
 スプリット比 17:1、再捕集率理論値 : 94.1%
 (スプリットフローの実測により算出)

- A : サンプルチューブに大葉小片を採取して加熱脱離したもの
- B : A の測定時に TENAX-TA サンプルチューブに再捕集したもの
- C : B の測定時に同一の TENAX-TA サンプルチューブに再捕集したもの

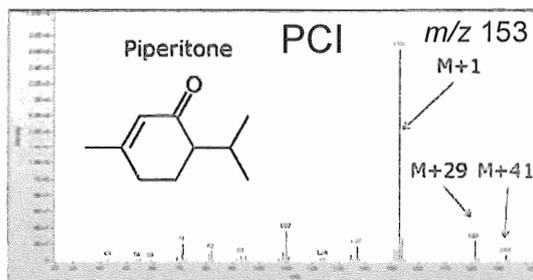
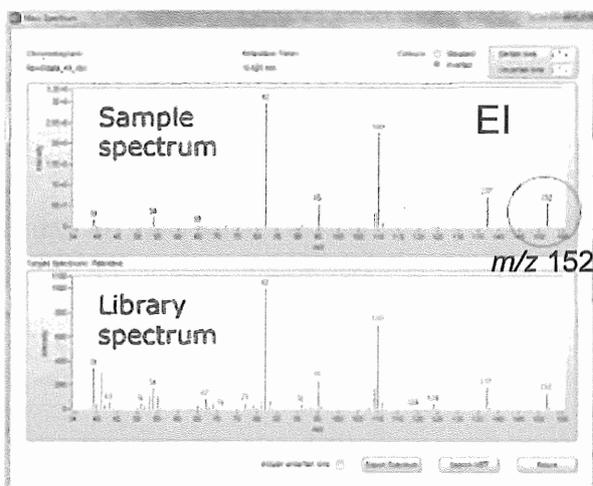


図4 ミントティー茶葉中 Piperitone の EI / PCI スペクトル (GC-MS は ISQ シリーズ)

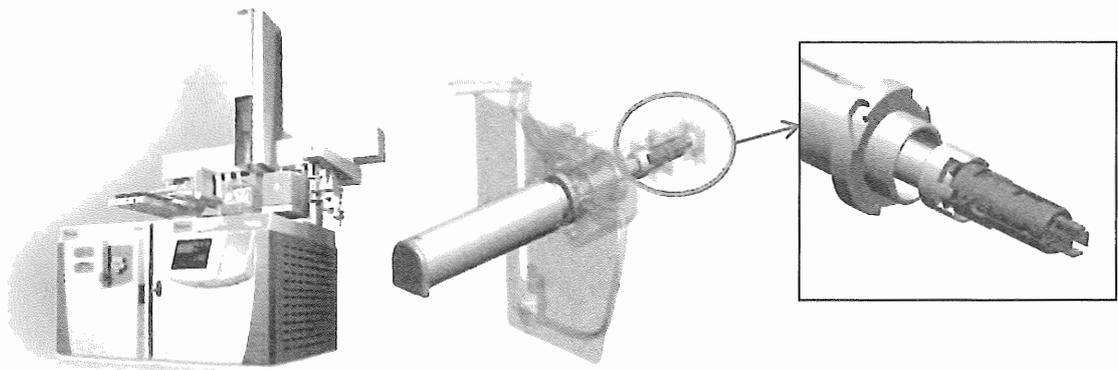


図5 ISQ シリーズと真空ロックバルブによるイオンソースの交換の様子
(赤い部分がレンズを含めたイオンソースカートリッジ)

まとめ

茶葉、大葉の香気成分を加熱脱着 GC-MS により測定した。TD 法では、通常用いられる充填チューブによるサンプル捕集だけでなく、固相抽出素子の利用など様々な手法により濃縮したサンプルを GC に導入することが可能となるため、食品分析における多様な形態のサンプル測定に有用と思われる。

また、再捕集モードやベントフリーのイオンソース交換 (EI/CI 切り替え) などの有用な機能を用いることで、貴重なサンプルから多くの有益なデータが取得できると期待される。

謝辞

今回、ミントティー茶葉の EI/PCI 測定データを提供いただいた Markes International Ltd. の Mr. Gareth Roberts 氏とデータ取得のためのサポートをしていただいた株式会社 ENV サイエンストレーディングの岩本氏、福丸氏、浜野氏に感謝致します。

7. ヒトの香り・匂いと食べ物（バラの香り、疲労臭、加齢臭）・体調（健康、ダイエット、糖尿病、パーキンソン病）

（有）ピコデバイス 津田孝雄

1. はじめに

昔は伝染病の媒体として蚊が恐れられていました。ヒトの皮膚へ蚊が降着するのを防ぐことが必要で、皮膚上にある蚊の誘引物質を探す研究がなされていました。

私たちは、お酒を飲むと、5分後に皮膚表面からアルコールが検出できることを見出した。このとき、アルコールの溶出する近辺にガスクロマトグラフのチャート上に他のピークがかなり認められることに気がつきました。これがヒト皮膚ガス（香りの成分やアセトン、メタン、水素ガスなど）の発見につながったのです。

ヒトの匂いについて、クラシエフーズとの共同研究から「オトコ香る」「フワリンカ」が生まれ、現在の香りブームのきっかけとなりました。

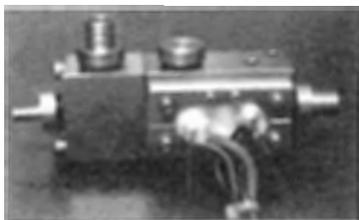
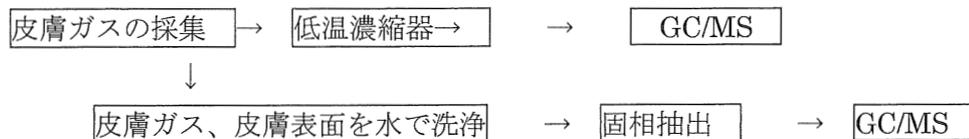
2. 現代の志向

ヒトの生きる動物でもあるので、匂いをはけられませんが、よりいい匂いの空間がそれなり求められます。匂いは体から発するものですから、身体の状態（健康、ダイエット、疾病など）のマーカーともなります。

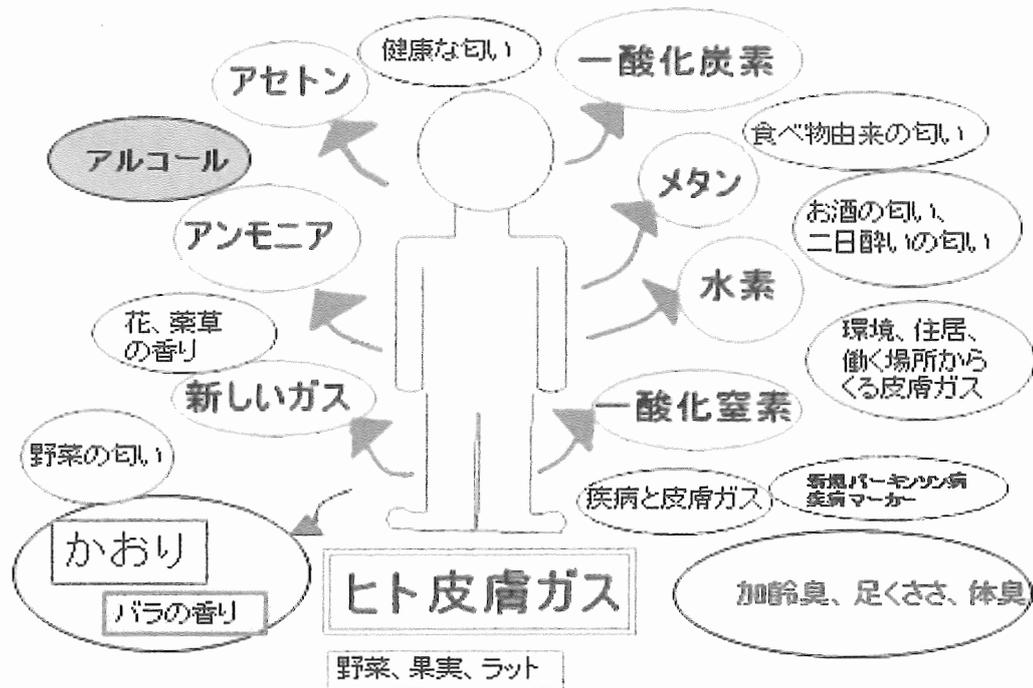
現在の健康維持の要請が強い中で、健康的に生きることが大切になっています。これは個々の人にとっていいことでもあるのですが、同時にその道具が求められ、非侵襲的で容易であることが求められています。簡易的な分析装置の一般化ともいえるでしょう。

3. 微量ガスの採集方法・測定方法について ヒトの匂いや部屋の空気、野菜や果物の香りの測定法には、ガスを採集具（手や、指、腕、腋などからの採集具 特許及び実用新案）による採取し、次いで25mlを低温濃縮装置（特許）に導入してオンラインで測定する方法がある。

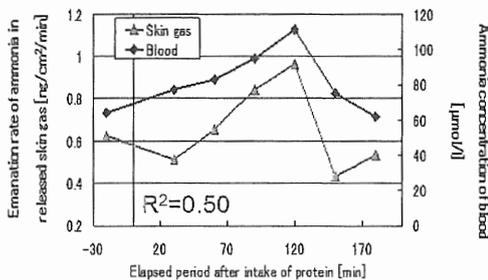
第二の方法として、皮膚ガス及び皮膚表面を水溶性溶媒で洗浄して集め、次いで固相抽出してGC/MSにかける方法（クラシエフーズ及びピコデバイス 特許第4827032）方法がある。またラットなどにもこの方法は適用できる（名工大及びピコデバイス 特許）。



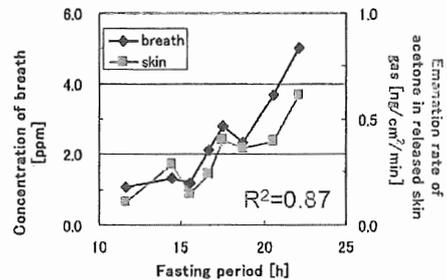
4. ヒト皮膚ガス成分について



5. 皮膚ガスの血液中との相関、呼気との相関



Relationship of Ammonia concentration to elapsed period after intake of protein 87



Relationship of Acetone concentration to fasting period 83

6. 皮膚ガスのマーカーとしての有用性

皮膚ガスと疾病に関しては、これまでに糖尿病、肝硬変の疾患との関連が明らかにできた。ダイエット、疲労などにおけるアセトン、アンモニアの増加が認められた。日常的な疲労に伴う疲労臭の発生が生じる。

最近我々はパーキンソン病に関して検討した。パーキンソン病は疾病マーカーがなく疾病が進行してしまってからしか治療が実施できない難病とされている。我々は皮膚ガスを用いて検討したところ、皮膚ガスにおいて明らかな相違が認められた。新たなパーキンソン病の疾病マーカーが見出だすことが出来た。

<技術講演 2 >

1. 「大気中の揮発性から不揮発成分の測定課題と分析技術の開発」

今中 努志 (ジーエルサイエンス)

2. 「GC,GC/MS を用いた環境分析法の開発と応用」

杉田 和俊 (MC エバテック)

3. 「反応ガスクロマトグラフィーを用いた国際単位系にトレーサブルな有機混合標準物質の供給方法」

渡辺 卓朗 (産総研)

4. 「GC/MS 用全自動同定・定量データベースの開発と環境への応用」

門上 希和夫 (北九州市立大学)

5. 「GC/MS 状態評価用ソフトウェアの開発」

山上 仰 (西川計測)

6. 「胃袋型インサートを備えた GC 注入口装置による環境分析への応用」

佐々野 遼一 (アイスティ・サイエンス)

大気中の揮発性から不揮発成分の測定課題と分析技術の開発

ジーエルサイエンス株式会社 ・ 今中 努志(いまなか つとし)

はじめに

従来の大気汚染原因物質である燃焼排ガスは、工場煙突や自動車といった発生源が明瞭であった。その対策を行うため、燃料の改質や燃焼副生成物対策など科学技術は進歩し、それら発生源からの大気汚染問題を大きく改善してきた。しかしながら、現在の大気汚染発生源は、従来発生源のみならず部材からの放散ガスや廃棄物等からの溶出・飛散など多種多様な発生形態が明らかになっている。また、それらの大気環境濃度は低濃度であるため、直ちに健康被害が生じる急性毒性的な問題ではなく、長期的に暴露することで健康被害問題を引き起こす可能性がある。我々の身の回りには、そのような有害性物質が多数存在している。

大気中の有機化合物の分析技術開発は、これら健康被害対策を行うために、どのような未知化合物が存在し、どの程度の濃度で大気中に存在するのか等を測定調査する技術が必要であった。そのための、大気分析技術および製品開発が行われてきた。

そのような中で、科学技術の発展と同様に、それらを測定する分析機器も大きく進歩してきている。大気分析では対象成分が大気中に不均一かつ微量で存在している。また、その存在形態も常に気体状態の超揮発性成分～粒子状物質の不揮発性成分まで多様な状態で存在し、その化学的な性質から酸化性を有する不安定な成分等も存在している。それら大気中の多種多様な成分を測定する技術の確立により、大気中汚染物質対策の科学的知見が得られてきた。

それら科学的知見は、分析技術と分析機器開発により大きく前進し、より確実性を求めて深化させてきた。本発表では、クロマトグラフィーや質量分析計の普及において、大気中の揮発性から不揮発性成分の分析での、大気分析に求められてきた課題と、それらを解決する分析技術開発について言及する。

揮発性有機化合物の測定

大気中の揮発性有機化合物の測定では、1997年4月に大気汚染防止法の一部が改正され、「有害大気汚染物質対策の推進」についての内容が盛り込まれ、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」等が策定された。この測定方法マニュアルでは、従来の個別分析法や溶媒抽出法から、GC-MSを用いた多成分一斉分析法が採用された。それまで大気捕集-溶媒抽出法では、活性炭に大気を捕集し、溶出力が高い有害な溶媒で溶出する方法が主流であった。この測定方法により、環境分析から環境負荷の大きい溶媒使用量の削減がテーマとなり、多成分一斉分析法の採用と「精度の管理」導入により分析データの品質向上が大きな目的となっていた。それら新しい測定方法を採用するために、当時先行していた米国環境保護局(EPA)のTO-14(キャニスター法)とTO-17(固体捕集加熱脱着法)を参考に、TO-14対象成分と日本における優先取り組み物質の分析法採用検討に協力をした。優先取り組み物質の標準ガスを作成し、それぞれの分析法で標準ガスの添加回収試験による分析条件の最適化を行った。その際、固体捕集加熱脱着法では、1,3-ブタジエンの回収率の低下傾向が見受けられ、大気を捕集する捕集剤の検討を行ったが、回収率の変動も大きく全成分で固体吸着法採用提案をすることができなかった。さらに、これらを日本の大気環境に適応する場合に、いくつかの課題があった。

固体捕集加熱脱着法について

特に、日本(アジア)の大気環境は高湿度環境での捕集が大きな課題であった。固体捕集加熱脱着法では低沸点化合物(b.p. -13.4°C 成分等)の捕集を行うため保持力の強いCarbosieve(カーボンモレキュラシーブ)捕集剤などを捕集管に充填した捕集管(写真1)を用いた。



写真1 加熱脱着用固体捕集管

それら保持力の強い捕集剤は同時に大気中の水分を多く保持するため、保持した水分により保持力の低減と分析時の水分影響が確認されている。水分影響を低減するため、大気を吸引する際に捕集剤の大気吸引側に水分を除去する除湿管(過塩素酸マグネシウム)を接続し大気吸引を行う方法となった。また、「精度の管理」を導入するために大きな問題となったのが、24時間の連続捕集であった。当時は、捕集管への捕集方法は、捕集用ポンプと流量調整ニードル、湿式積算流量計を組み合わせて大気捕集を行う方法であった。しかしながら、揮発性有機化合物の捕集では捕集剤のキャパシティー(保持容量)と測定濃度範囲から、10ml/min程度の一定流量で24時間の捕集を行う必要があった。また、従来のニードルによる流量調整方法では、温度や捕集による捕集管の吸引抵抗変化がおこるため、24時間一定流量の捕集が難しかった。そこで、一定流量をコントロールするために、当時は大気捕集ポンプには採用されていなかったサーマルマスフローメーター(気体用の熱式質量センサー)コントロール方式を採用した製品の開発をした。サーマルマスフローは、気体の温度・圧力の変化影響を受けずに気体流量を高精度で測定できるセンサーのため、瞬時流量を読み取り、捕集ポンプをコントロールすることで、24時間一定流量での捕集ができるようになった。

キャニスター法について

キャニスター法は、減圧したステンレス容器(写真2)の中に空気を吸引捕集する方法である。そのステンレス容器をGC-MSに接続された濃縮導入システムにセットして測定を開始する。測定方法は、捕集した容器内の空気を濃縮導入システム内の冷却した捕集管に自動で濃縮し、GC-MSに注入して、測定する方法である。捕集後の作業がほぼ全自動で測定を行えるシステムであることが大きな特長になる。このシステムでも、大気を濃縮する際に課題になるのが、水分除去方法である。必要感度が得られる濃縮量を達成するために、濃縮量に応じた水分影響を受けることが大きな問題となった。水分除去の効率を上げるほど極性の高い成分や沸点の高い成分が損失してしまうため、水分除去シ



写真2 キャニスター採取容器

ステムの開発が大きな課題となった。開発したキャニスターシステムでは、新たに Dual Trap 方式を採用し、高沸点サンプルの損失を防ぎ、水分を効率よく除去することができた。Dual Trap 方式は最初の Tenax 捕集管に高沸点化合物を常温濃縮し、多くの水分と低沸点化合物を2つ目の冷却捕集管で濃縮する。濃縮された成分は加熱脱離により液体窒素冷却されたクライオフォーカスで濃縮される。その時、2つ目の捕集管から加熱脱離された水分と低沸点成分は、水分除去システムで水分を除去され、クライオフォーカスで再濃縮し、GC-MSへ導入される。このシステムでは、従来システムに比べて水分影響が低減され、沸点が高い揮発性有機化合物成分の回収率が向上した。

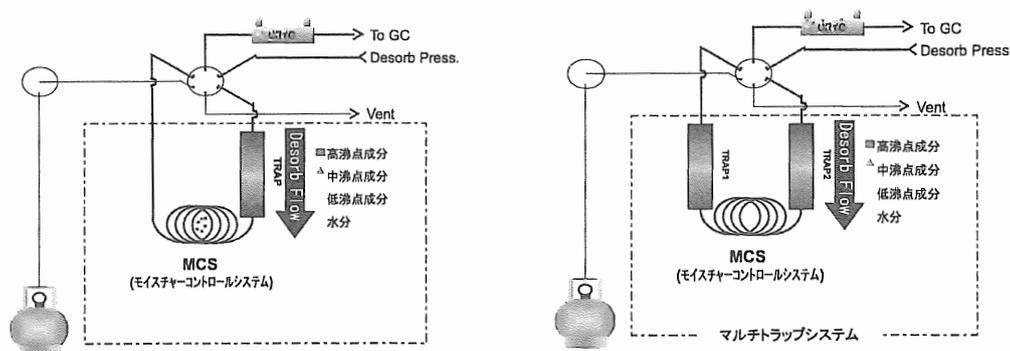


図1 Dual Trap System

左:従来システム

右: Dual Trap System

不揮発性成分(半揮発性有機化合物、粒子状物質)の測定

不揮発性成分には、半揮発性有機化合物から粒子状物質等が分類される。WHOの定義では半揮発性有機化合物のb.p.260℃以上の成分を分類している。しかしながら、大気測定分野ではフィルターに捕まるものを粒子状物質と定義した考え方がある。フィルターにはガス状物質を保持(捕集)する能力がないため、保持できない成分をガス状物質と定義づけている。揮発性成分と不揮発性成分の分析法開発では、フィルターで保持する不揮発性成分と吸着剤で保持する揮発性成分とに分別捕集する方法を検討した²⁾。

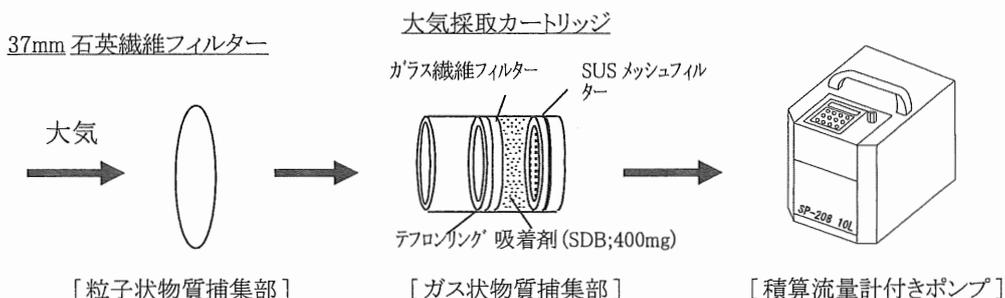


図2 大気採取装置概略図

多環芳香族炭化水素類の測定について

大気中不揮発性成分の測定例では、多環芳香族炭化水素類(PAHs)の測定がある。PAHsは化合物により様々な蒸気圧を示すことからガス状から粒子状の物質まで幅広く存在する。主として、自動車等の内燃機関の燃焼工程で生じる排出ガスや種々の活動による副生成物として、大気中に放出されると考えられる。これらの物質の中には、発ガン性、発ガン促進性、変異原性、内分泌攪乱作用等の疑いのある化合物も含まれるため、生態影響が懸念されている。

分別捕集法による粒子状物質の捕集例を示す。図3の石英フィルターに捕集されるPAHsでは、上のクロマトグラムに示すように、ピーク番号12の4環PAHsであるBenz(a)anthracene以降の成分がフィルターに保持されており、大気中の粒子状物質と定義できる。下のクロマトグラムは、石英フィルターへの捕集を比較確認するために、添加回収に用いたPAHs21成分の混合液をGCに注入した結果である。

また、大気中のPAHs測定において毒性の強いベンゾ[a]ピレン(BaP)成分は、捕集中に酸化分解する問題がある。そのため、捕集時の分解を低減するために、ホウ酸を含浸した捕集フィルターおよびカートリッジを作成し、添加回収通気試験をした³⁾。添加回収試験は、捕集用カートリッジの前段のホウ酸含浸石英フィルター部にPAHsを添加し、20℃の空気を10m³通気した結果になる。結果を図4のグラフに示す。ホウ酸含浸捕集フィルターおよびカートリッジ(ホウ酸含浸SDB)で添加回収通気試験を行った実験では、BaP回収率が約20%向上

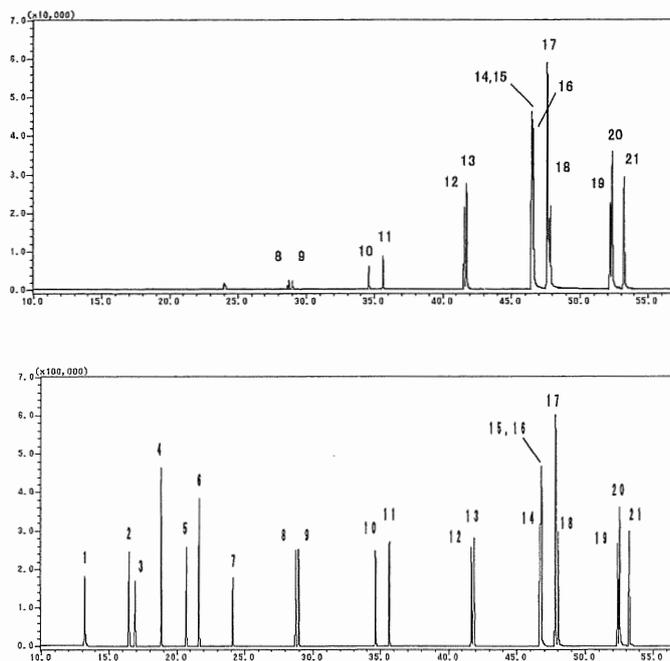


図3 石英フィルターへ保持されるPAHs
上: PAHsの石英フィルター添加回収試験結果
下: PAHsスタンダードGC測定結果

した。石英フィルター部と捕集カートリッジ部を別々に抽出測定し、その回収率の合算値をグラフにした(図4)。また、BaPは石英フィルター部からのみ捕集が確認されたため粒子状物質と定義した。

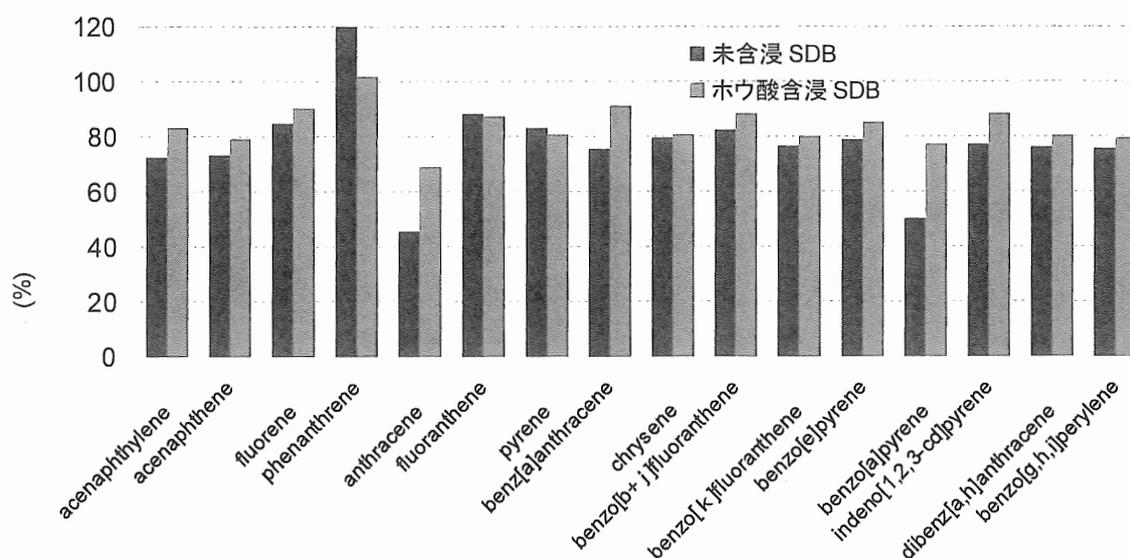


図4 ホウ酸含浸カートリッジを用いたPAHs添加回収試験

塩素化多環芳香族炭化水素類

塩素化多環芳香族炭化水素類(CIPAHs)は、PAHsやダイオキシン類と同族体である。標準品がほとんど市販されていないため調査が進んでおらず、未規制環境リスク因子として存在している。そのような未規制物質について標準物質を合成し⁴⁾、GC-MS分析法にて環境調査をした⁵⁻⁶⁾。大気環境調査の結果、6-Chlorobenzo[a]pyrene(6-ClBaP)が最も高濃度で検出された。また、その大気中の検出濃度は、PAHsに比べて低い濃度で検出されたが、ダイオキシン類に比べて高い濃度で検出された。

おわりに

近年の大気環境分析の分析技術開発では、多成分一斉分析法の開発と微量化分析の要求が強くなっている。それらを実現するために、キャピラリーガスクロマトグラフィーによる高分離性能と質量分析計の普及および感度向上の果たした貢献は非常に大きいと言える。一方で分析目的である大気成分をそれらGC/MSに導入するために、それぞれの物性にあった捕集方法や前処理方法の開発が求められている。これからも、大気捕集前処理技術の開発とGC/MSを組み合わせて行くことで課題解決が進み、大気中の未知化合物の判明や汚染状況調査の進展により、安心安全な社会を実現することが期待できる。

(参考資料)

- 1) 有害大気汚染測定の実験編集委員会: 有害大気汚染物質測定の実験 p.146(1997)
- 2) 西村泰樹、今中努志、小川茂 他: 第13回環境化学討論会 p.382-383(2004)
- 3) 今中努志、西村泰樹、小川茂 他: 第14回環境化学討論会 p.692-693(2005)
- 4) T. Ohura, A. Kitazawa, T. Amagai, M. Makino: Environ. Sci. Technol., 39, 85-91 (2005).
- 5) T. Ohura, S. Fujima, T. Amagai, M. Shinomiya: Environ. Sci. Technol., 42, 3296-3302 (2008).
- 6) T. Ohura, Y. Kamiya, F. Ikemori, T. Imanaka, M. Ando: Air Quality, INTECH p313-324(2012)

GC, GC/MS を用いた環境分析法の開発と応用

株式会社 MC エバテック つくば分析センター 杉田 和俊

環境中には様々な環境汚染物質が存在している。大気中にはガス状成分である NO_x や SO_x、一酸化炭素やトルエンなどの揮発性有機化合物(VOC)、PM_{2.5} や PM₁₀ など粒子そのものや、不完全燃焼によって発生した多環芳香族炭化水素やダイオキシン類など粒子状成分が含まれ、発がん性を示すものも多い。室内環境における汚染物質では、シックハウスやシックスクール等の原因物質として揮発性有機化合物(VOC)がよく知られている。また、環境省が全国調査を行っているダイオキシン類は排ガスや排水ばかりではなく、非常に低濃度ではあるものの環境大気や河川水などいたるところで検出されている。このような様々な汚染物質を測定するために、GC や GC/MS、HLC や LC-MS/MS などの測定装置は高感度化が進み、加熱脱着装置やパーティックトラップ法やヘッドスペース法による導入装置など周辺機器についても改良がなされ、自動化により数多くの試料を高感度・高精度で測定することが可能になってきている。そこで、著者がいままで携わってきた GC 或いは GC/MS を用いた環境分析について紹介する。

1. 環境中のダイオキシン分析

ダイオキシン類は環境中で最も高感度を要求される測定項目の1つである。したがって、試料採取量についても大気で約 1000m³、河川水等で 30L と従来の測定項目(例えば農薬や PCB)と比べても 10 倍以上の採取量である。また、前処理についてもカラム処理等を駆使し、積層カラムによる夾雑成分の除去、アルミナカラムや活性炭カラムによる高度の分画処理が実施されている。これらに加え、四重極型質量分析計よりも高感度化が可能な二重収束型質量分析計を採用し、高分解によるロックマス方式 SIM 測定を行うことにより pg 或いは fg の測定を公定法としている。更に、データ採取時間の短縮などデータ処理能力の向上も行われ、本来はあまり好まれないクロマトグラムのスムージングの最適化についても検討がなされた。著者らは、日本国内 6 箇所で大気中のダイオキシン類をガス状(ウレタンフォーム捕集)および粒子状(ろ紙捕集)に分別捕集し、高分解能 GC/MS を用いて測定し、季節間の比較を行った。その結果、多環芳香族炭化水素類と同様に、冬期に高く、夏期に低くなることなどを報告した。また、大気中の粒子をアンダーセンサンプラーで粒径別に採取し、粒子に含まれるダイオキシンの測定した結果、単位空気量当りの濃度は粒径 0.5 μm 付近にピークをもつ濃度分布を示し季節変動が見られるものの、単位重量当りの濃度では粒径が小さくなるほど濃度が高くなり、0.5 μm より小さい粒子では大きな違いが見られないこと、及び単位重量当りの粒子中のダイオキシン類濃度は季節が異なっても同様の濃度を示すことを報告した。

2. 大気中の多環芳香族炭化水素化合物

多環芳香族炭化水素化合物(PAH 類)は有機物の不完全燃焼等によって生成される発がん関連化合物である。基本骨格はベンゼン環であり、ベンゼン環が複数重合したものやメチル基など様々な官能基が結合した PAH 類が大気から検出されている。PAH 類は紫外線吸収やそれに伴う蛍光性など分析上有利な物理化学的性質を有することから、紫外吸収検出法や蛍光検出法が用いられ、薄層クロマトグラフ(TLC)や高速液体クロマトグラフ(HPLC)との組み合わせによる測定が行われてきた。

近年、より多くの種類の PAH 類の測定要求や四重極型質量分析計の高感度化により、PAH 類の GC/MS 測定が主流となってきている。著者らは PAH 類の多成分一斉分析を目的に、GC の昇温条件を検討し、平成 20

年「有害大気汚染物質測定マニュアル」の大気中の多環芳香族炭化水素多成分測定方法における基礎データを提供した。また、大気中の PAH 類測定やたばこ主流煙/副流煙中の PAH 類を測定し、空気中での PAH 類の挙動について報告している。

3. 土壌中の TPH 分析

土壌の油汚染は見た目や臭いなどから不快と感じたり、飲料水となる井戸水等を汚染し、飲料水などの異臭に繋がる汚染である。一方、油はガソリンスタンドや工場などで日常的に利用され、家庭においても灯油や車のオイルなど日常的な存在である。オイルや灯油などは単一の成分でできているわけではなく、多種類の炭化水素化合物の混合体であり、使用目的に応じて異なる成分であり、様々な化学的・物理的な性質を有している。平成18年、「油汚染対策ガイドライン」(中央環境審議会土壌農薬審議会)が土壌の油汚染対策の一環として発行された。このガイドラインの中で汚染油の種類を同定する手段として TPH の GC/FID 分析が紹介されている。TPH とは Total Petroleum Hydrocarbon の略で総石油系炭化水素類を示し、ガソリン分、軽油分、残油分の3区分に分けることができる。ガソリンスタンドの跡地や自動車修理工場周辺ではこのような油汚染が多く報告されており、油汚染の程度(濃度)や汚染原因についての調査が行われている。

そこで、著者らは、実際の汚染土壌中に含まれる TPH について、抽出方法や GC の測定条件、定量方法など定性・定量のノウハウについて報告した。また、実際の測定から得られるクロマトグラムから、多くの汚染土壌では軽油分や残油分、或いは軽油と残油の混合型が認められ、ガソリン分はほとんど観察されないこと、また、観察された場合は比較的汚染が新しいことなどを示唆されることを報告している。

4. ダイレクトヘッドスペース分析

土壌調査などでは汚染対象成分の同定に迅速性が求められる場合がある。また、初期の汚染物質が変質したり、別の汚染が加わったり、土壌汚染は非常に複雑になると考えられる。そこで、土壌など固体試料(液体試料についても適用は可能)に含まれる揮発性成分の網羅的な迅速測定の1つとしてヘッドスペース法と GC/MS を組み合わせたダイレクトヘッドスペース-GC/MS 測定について検討をおこなった。通常測定対象としている VOC 22成分において良好な直線性が確認され、定量下限は数 ng と非常に高感度であった。また、インキュベーションの温度・時間により比較的蒸気圧の低い化合物にも適応できることやアセトンなどの極性化合物では含有されている水分の影響を大きく受けることを報告している。

5. まとめ

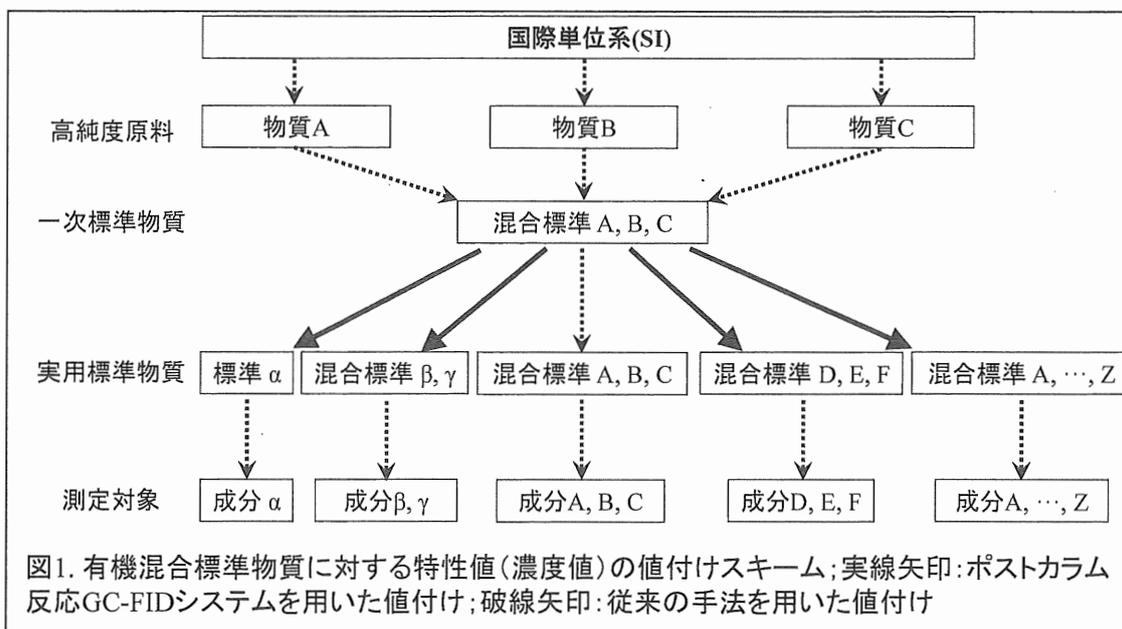
環境汚染は地球規模に広がり、汚染物質の種類も増える一方である。それらの汚染をより早く感知するためにも、高感度化や迅速性が求められる。また、汚染実態のモニタリングだけではなく、汚染原因の解明や環境改善のためにも正しい測定が必要となる。

反応ガスクロマトグラフィーを用いた国際単位系にトレーサブルな有機混合標準物質の供給方法

(独) 産業技術総合研究所 渡邊卓朗 (わたなべたくろう)

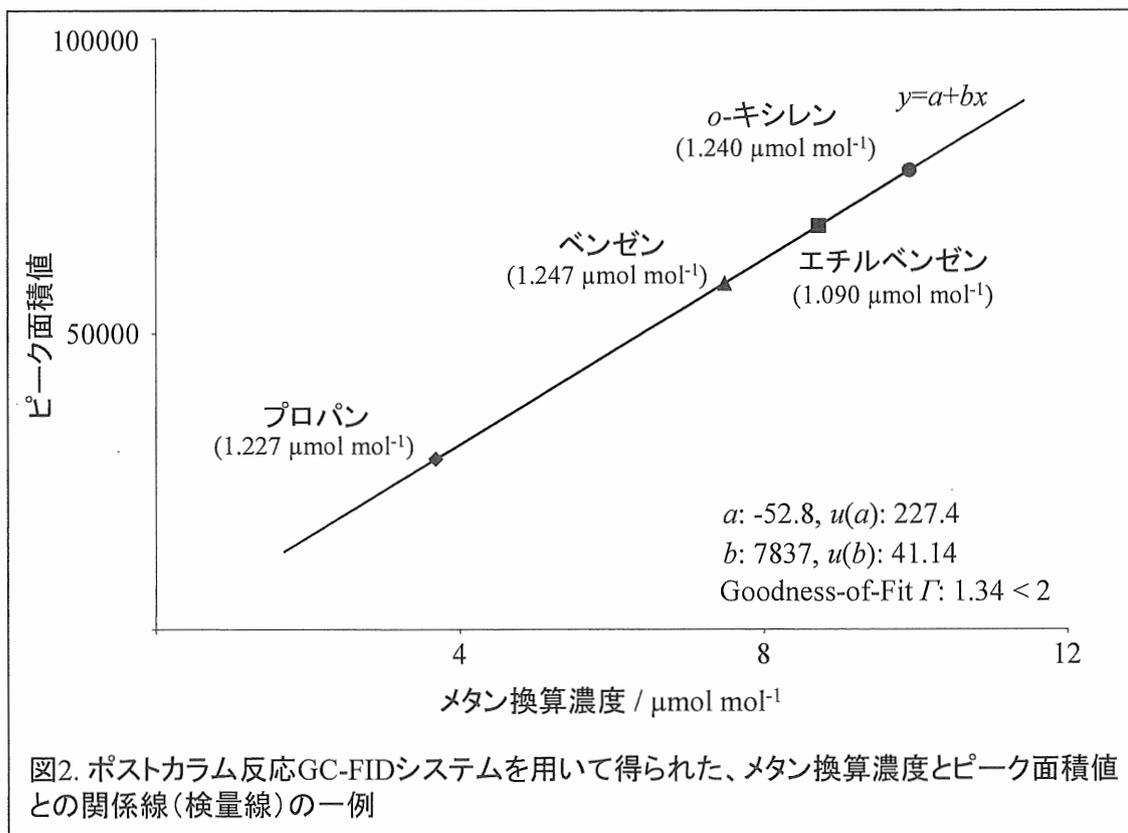
1. はじめに

国際単位系(SI)へのトレーサビリティを確保し不確かさが付与された標準物質を開発するには、多くの時間と費用を必要とする。SI にトレーサブルである事を表現するための、従来のスキームを図 1 の破線矢印で示す。具体的には、(1)参照すべき標準物質を用いない一次標準測定法を用い純度を表現する、(2)ISO ガイド 35 (JIS Q 0035) に記載されている差数法を用いて純度を表現して用いる、(3)一次標準物質(またはより精確な標準物質である上位の標準物質)との比較校正を行う方法で濃度を求める、のいずれかを用いて表現するしか方法は無かった。検量線の不確かさを表現し、かつ SI へのトレーサビリティをとるには測定対象成分毎に純度を求める事が基本で、(3)の上位の標準物質を用いる方法の場合には、同じ物質同士の比較、すなわち一対一の校正という制限がある。図 1 に示した例では、成分 A, B, C のみに校正を行うことができるが、成分 D など他の成分に対しては校正を行うことができない。現在、有機化合物の定量を行うには測定対象成分毎に純物質の純度を決定し、それを混合して検量線作成用の標準物質を作成しなければならない。測定対象成分の物性、法規制などによって、純物質の純度を決定できないものも存在する。多様な有機化合物の標準物質を、より迅速に、より安価で供給するためには、新しい方法の開発が必要である。



2. 新しい校正方法の開発

実際に有機化合物の分析に用いられるのは、多成分が混合された濃度標準物質である。そこで、一般分析に必要である SI にトレーサブルな濃度標準物質の供給を簡易に行うことを目的として、反応による物質変換の技術を用いる研究を行い、新たな装置を試作し、これを用いて新しい校正方法を開発した。今までの研究の経緯と成果は分析化学紙に総合論文として掲載されているのでこちらを参照いただきたい（文献）。試作した装置は、ガスクロマトグラフ(GC)と水素炎イオン化検出器(FID)の間に酸化反応部と還元反応部を直列に組み込んだ（ポストカラム反応 GC-FID システム）ものである。導入した成分（標準物質や測定対象成分）をカラムで分離後、二酸化炭素に酸化し、直後にメタンへ還元し FID で検出する。この装置で数種類の SI にトレーサブルな標準物質を混合調製して測定し、メタン換算濃度とピーク面積値から関係線を求め直線となることで、反応系の反応効率が検証できる。同時に、この関係線は対象成分に対して値付けを行う検量線となる。次の応用例で用いる関係線（検量線）の例を図 2 に示す。



この検量線の作成には、ISO 6143 に記載されている Deming の最小二乗法を用いた。横軸はメタン換算濃度である。この検量線を用いて標準物質と異なる成分を含んだ試料を測定すると、分離した成分全てについてメタンを介して SI にトレーサブルな値付けを行うことができる。関係線の作成に炭素数既知の混合標準物質を用いるので、各々の成分毎に異なった濃度の標準物質を数点用意し、それぞれ複数回の測定を行わなくても良いというメリ

ットもあり、測定の不確かさをより小さくする事ができる。

3. 具体的な応用例

本法の応用例として、メタン、プロパン、ベンゼン、エチルベンゼン、*o*-キシレンの5成分混合標準ガス（濃度約 1 ppm, ただしメタンは標準物質として使用していない）を質量比混合法で調製、これを用いて検量線を作成し、この検量線を用いて濃度約 1 ppm の炭化水素化合物 24 成分混合ガス（成分名を表 1 に示す）への値付けを行った。検量線作成用標準物質と対象となる混合ガスのクロマトグラムの例を図 3 に示す。

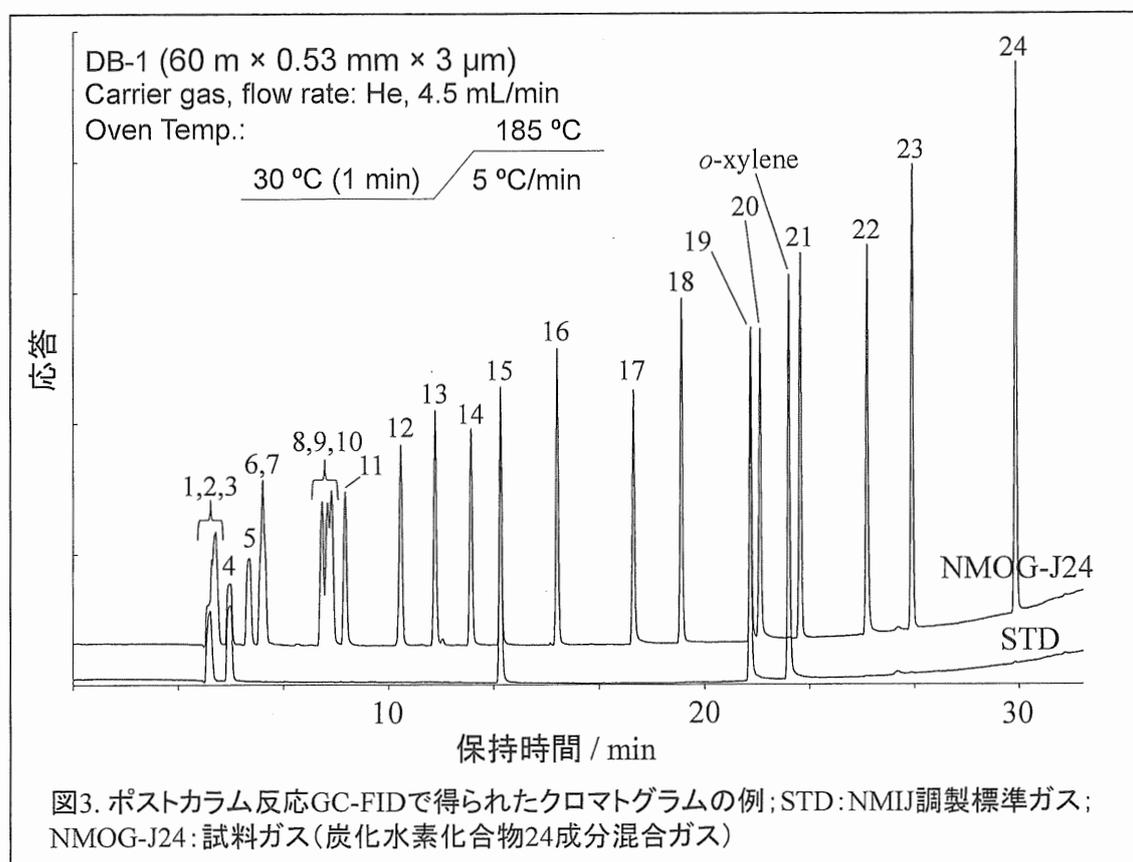


表 1 NMOG-J24 の成分名一覧

1: エタン	9: 2-メチル-1-ブテン	17: トルエン
2: エチレン	10: ペンタン	18: オクタン
3: アセチレン	11: <i>cis</i> -2-ペンテン	19: エチルベンゼン
4: プロパン	12: 2-メチルペンタン	20: <i>m</i> -キシレン
5: イソブタン	13: ヘキサン	21: ノナン
6: 1,3-ブタジエン	14: メチルシクロペンタン	22: 3-エチルトルエン
7: ブタン	15: ベンゼン	23: デカン
8: 1-ペンテン	16: ヘプタン	24: ウンデカン

このカラムでの分離では 2-メチルペンタンからウンデカンまでの成分について完全分離しているため、これらの成分に対して値付けが行える。C₂から C₅成分の精密な分離はアルミナ PLOT カラムを用いて完全分離を行い同様に値付けした。また、高極性カラム(PEG 系)を用いて芳香族化合物やノナン、デカン、ウンデカンの完全分離を行い同様に値付けした。値付けの不確かさ要因は、検量線の作成時の不確かさ(分子量や標準ガスの濃度の不確かさも含む)と試料測定時の不確かさのみである。測定のばらつきは、相対値で 0.2%~2.8%であった。また、メタン換算濃度の低い成分の測定ばらつきが大きい傾向にあった。値付け結果の詳細については、当日報告する。

4. まとめ

この値付け法は炭素の数を比較する新たな方法であり、図 1 の実線矢印で示すように、多成分を混合した SI にトレーサブルな濃度標準物質の供給が、より容易に行うことができる画期的な方法である。SI にトレーサブルな標準物質を用いて、これとは異なる成分にも迅速に値付けし、トレーサビリティを確保する新しい校正方法を確立した。SI にトレーサブルな標準物質の新たな活用方法であり、標準物質と反応ガスクロマトグラフィーの装置を組み合わせることで、トレーサビリティが確保された有機混合標準物質の迅速な供給を行う事が可能となった。今後大いに活用し、分析値の信頼性を確保するためのトレーサビリティのとれた標準物質の開発を加速する予定である。

【文献】 渡邊卓朗, 加藤健次, 前田恒昭, “反応ガスクロマトグラフィーを用いた有機標準物質の国際単位系にトレーサブルな特性値の新規決定法”, *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **62**, 183 (2013).

GC-MS 用全自動同定・定量データベースの開発と環境試料への適用

北九州市立大学 簡上^{かどかみ} 希和夫^{きわお}

1 はじめに

ガスクロマトグラフー質量分析計(GC-MS)は、環境や食品など多くの分野において化学物質測定に最も使用されている分析機器である。現在の GC-MS を採用した公定法(ターゲット分析)では、対象物質の標準品を試料測定時に測定し、その保持時間(RT)と質量情報を用いて同定し、検量線で定量する。また、ノンターゲット分析(未知物質検索)では、NIST のマススペクトルライブラリーなどで仮同定後、標準品で確認する。即ち、両分析とも標準品が必要であり、これが測定物質数の制限、長時間、高コストの原因となり、また入手困難物質の測定を不可能にしている。

この標準品測定問題を解決するために、我々は保持情報、マススペクトル及び検量線を登録した全自動同定・定量データベース法(AIQS-DB)を開発した。AIQS-DB は標準品が不要であるため、短時間、低コストに多数の物質(理論的には無限)を測定できる。本稿では、AIQS-DB の同定・定量の仕組みとその能力・性能、及び環境試料への適用例を紹介し、従来の個別分析法と比べた優位性を示したい。

2 保持時間予測手法

標準品の測定をせずに RT を得るには、同一の GC 条件下で既存技術の保持時間固定(RTL)を採用するか、昇温保持指標(PTRI)を用いた RT 予測がある。我々は n-アルカンを用いた PTRI 基準物質としてデータベース(DB)登録物質の RT を予測する手法を採用した。RT の予測性能を検討した結果、予測 RT と実 RT との差は、最大で 3 秒であった。これにより PTRI による予測手法を用いれば、標準品測定と同程度の精確さで DB 登録物質の RT を予測できることが確認された。さらに、本手法は GC-MS の機種に拘わらず適用できるため、マススペクトルと PTRI を登録した DB を構築すれば、市販の全 GC-MS で確実な同定が可能である。

3 定量再現性の向上

化学物質分析の公定法において検量線作成が義務づけられているのは、GC-MS の調子が経時変化するためである。GC-MS の定量値に影響を与える要因としては、(1) GC 条件(カラムや注入口の不活性度)、(2) MS のチューニング、(3) MS のイオン化効率が考えられる。その為、これらを同一にできれば、再現性良い定量値が得られるはずである。MS のイオン化効率とチューニングについては、同一機種を用いて同じチューニングを行えば、ほぼ一定に維持することができる。一方、GC 条件は変化しやすいため、装置性能評価標準物質を測定して一定以上の性能であることを確認した後に試料を測定する事とした。装置性能評価標準物質の例を表 1 に示す。

4 開発した全自動同定・定量データベース (AIQS-DB) の性能

我々の専門分野である環境・食品向けの AIQS-DB を最初に開発した。採用した GC-MS 測定条件を表 2 に示す。最もニーズのある半揮発性化学物質に適した微極性カラムを採用した。MS の測定法は全イオン検出法 (TIM, フルスキャン法) である。TIM は環境・食品分野で通常用いられている選択イオン検出法に比べて感度が劣るが、マススペクトルが得られ、測定物質数に制限が無い利点がある。また、未知物質の検索や測定データを保存しておけば過去に遡って定量することも可能である。

* "inj": 注入口の不活性さ, "col": カラムの不活性さ, "source": イオン源の不活性さ, "rt": 保持時間シフト, "ms": マスのチューニング

表 1 GC-MS 装置性能評価標準物質 (例)

No.	Compound	Remarks*
1	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	<i>inj, col, source</i>
2	Pentachlorophenol	<i>inj, col, source</i>
3	Isofenphos oxon	<i>inj, col, source</i>
4	Thenylchlor	<i>inj, col</i>
5	Butylbenzyl phthalate	<i>inj</i>
6	Chlorothalonil (TPN)	<i>inj</i>
7	1,4-Benzenediol	<i>col, source, rt</i>
8	4-Nitrophenol	<i>col, source</i>
9	Captafol	<i>col, source</i>
10	Dibutylamine	<i>col</i>
11	Nitrobenzene	<i>source</i>
12	2,4-Dinitrotoluene	<i>source</i>
13	Tributyl phosphate	<i>source</i>
14	2,4-Dinitroaniline	<i>rt</i>
15	1,2,4,5-Tetrabromobenzene	<i>ms</i>
16	DFTPP	<i>ms</i>
17	Triphenylmethane	
18	Dimethyl phthalate	
19	Atrazine	

表 2 全自動同定・定量データベースの GC-MS 測定条件

GC/MS: Shimadzu GCMS-QP 2010

Column: J&W DB-5 ms (5% phenyl-95% methylsilicone) fused silica capillary column, 30 m X 0.25 mm i.d., 0.25 µm film

Temperature

Column: temperature programmed: 2 min at 40 C, 8 C/min to 310 C, 5 min at 310C

Injector: 250 C

Transfer line: 300 C

Ion source: 200 C

Injection method: splitless, 1 min for purge-off time

Carrier gas: He

Linear velocity: 40 cm/s, constant flow mode

Ionization method: EI

Tuning method: target tuning for US EPA method 625

Scan range: 33 amu to 600 amu

Scan rate: 0.3 s/scan

5 環境試料への適用

開発した AIQS-DB に登録されている物質の分析法（水質及び底質）を開発し、我が国やベトナムなどの河川水と海底質の分析を行った。その結果を表 3 に示す。3 カ国の河川調査での検出物質は、長江のみを調査とした中国を除くと総検出物質数およびその種類共にほぼ同じであった。また、3 カ国とも生活由来が主要発生源であった。なお、長江では生活由来に加えて多くの工業由来の化学物質も検出されたが、長江流域に多数の工場が立地しているためであろう。検出濃度は、下水道が未整備のベトナムで高濃度であった。長江は世界第二の流量の大河川であるが、日本と同程度の汚染であった。

我が国の代表的な閉鎖性 3 海域（東京湾、有明海、洞海湾）の海底質における検出物質数及び種類はほぼ同じであった。この結果から、我が国の化学物質汚染物質は、地域に拘わらずほぼ同様であることが確認された。しかし、検出濃度は海域により大きく異なり、工業地帯に位置する洞海湾の濃度は、他の 2 海域の 5～15 倍であり、工場由来と考えられる化学物質により著しく汚染されていた。一方、東京湾と有明海を比較すると、東京湾の流域内人口が有明海に比べて約 10 倍大きいにも拘わらず、検出濃度は 3 倍程度高いだけであった。この理由として、東京湾に流入する廃水のほぼ 100%が水処理をされているためと考えられた。

表 3 全自動同定・定量データベースを用いた環境調査結果

調査地域・媒体	総検出物質数/調査物質数（検出率，%）	検出濃度（ $\mu\text{g/L}$ or $\mu\text{g/kg dry}$ ）	主要発生源
日本・河川水 ¹	188/882 (21.3%)	ND～819 (3.1) ⁷	生活排水
中国長江・河川水 ²	96/950 (10.1%)	1.53～4.11 (2.43) ⁷	生活排水，工業排水
ベトナム・河川水 ³	235/950 (24.7%)	2.17～1512 (14.6) ⁷	生活排水
洞海湾・底質 ⁴	184/888 (20.7%)	8750～247000 (109000) ⁷	工業由来
東京湾・底質 ⁵	195/940 (20.7%)	6100～39100 (22000) ⁷	生活由来
有明海・底質 ⁶	181/942 (19.2%)	1310～15100 (7060) ⁷	生活由来

1：2005年夏，全国 11 河川；2：2012年 8 月，上海，9 地点；3：2011年 10 月，ハノイなど 4 大都市 24 地点；4：2007年 1 月，7 地点，5：2009年 8 月，19 地点，6：2008年 8～9 月，18 地点，7：平均値または中央値

6 AIQS-DB を用いた網羅分析法の特徴

環境試料への適用で示したように、AIQS-DB を用いた網羅分析では従来の個別分析では得ることが難しい化学物質による環境汚染の全体像の把握ができることが確認された。即

ち、個々の木ではなく森全体の状況を知ることが可能である。次の段階として、対象を絞った精密（個別）分析を行うことで、効率的にリスクの高い物質を探し出すことができる。

全体像把握以外の網羅分析の利点は、緊急時や災害時の環境安全性確認や原因物質の特定である。AIQS-DBは、阪神大震災、東日本大震災において環境安全性評価に活用されている。また、AIQS-DBを用いた網羅分析では、過去に遡った調査も可能である。測定データには測定可能な物質の全ての情報が記録されているため、将来問題物質が現れた場合でも、AIQS-DBに追加登録して、過去のデータを解析することで追加登録物質の濃度を知ることができる。北九州市で発見された過剰枝ガエルの原因究明では、この手法で爆薬のTNTやその代謝物を検出した。さらに、AIQS-DBでは相互に比較可能な大量データが短時間に蓄積できる。これらのビッグデータを詳細解析することで、未知汚染物質の発見が期待できる。

7 最後に

現在市販されているAIQS-DBは、特定の機種でしか使用できず汎用性に欠けている。そこで、市販の全てのGC-MSで使用できる機種依存性のない汎用AIQS-DBの開発を新たなチャレンジとして取り組んでいる。前述のようにPTRIを用いることで全機種で正確にRTを予測でき、マススペクトルと合わせて確実な同定ができるまでは開発が完了している。今後は、MSのチューニングの違いに依る定量値の変化を補正する手法を開発し、市販の全てのGC-MSで再現性良く定量ができるAIQS-DBを構築する予定である。

文献

1. 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発，門上希和夫 他，分析化学，53，pp581-588，2004.
2. Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants, K. Kadokami, et al., J. Chromatogr A, 1089 pp219-226, 2005.
3. GC/MS 全自動同定・定量データベースシステムにおける測定値の再現性の検証，宮崎照美 他，分析化学，60，pp543-556. 2011.
4. 半揮発性化学物質多成分同時分析のためのガスクロマトグラフ・四重極型質量分析計の性能評価物質，陣矢大助 他，分析化学，Vol. 60，pp.965-975，2011.

GC/MS 状態評価用ソフトウェアの開発

西川計測株式会社 山上 仰

はじめに

近年では C/ Sを用いた有機化合物の多成分一斉分析法が広く普及しています。C/ Sによる多成分一斉分析法は便利で優れた手法ですが、対象とする成分数が多くなり、また微量化するにつれて Cパラメータのマージンが狭くなってきます。このため、C/ S装置状態を測定目的に適うように維持することはもとより、その状態の把握も困難になります。測定対象成分の標準溶液の測定結果から状態を判断することは可能ですが、多数のピークが検出されているクロマトグラムからの的確な判断を行うためには、相応の経験もしくは知識が必要な場合が多いと思われます。また、特定の測定対象を定めないノンターゲット分析では一般的な「標準溶液」が存在しないため、一層評価が困難になると予想されます。さらに、このような評価判断が「個人」に委ねられるために、人あるいは状況によって判定に差が生じ易く数値化も困難であり、記録としての残りにくさも懸念されます。

装置状態を一定レベル以上に保てれば、経時的あるいは装置間で等質な測定データが得られる易くなりますので、信頼性のある分析結果を得るうえで有効と考えられます。そこで筆者らは、C/ Sの状態を評価する仕組みならびに自動判定・レポート作成機能を有するソフトウェアを開発しました。

基本的な考え方と開発の経緯

ここで述べる評価システムは、装置の劣化もしくは汚染（以下劣化）に鋭敏な化合物とそれほど鋭敏でない化合物との挙動の差に基づいています。これは、北九州市立大学の門上教授により C/ Sデータベース法¹⁾を構成する要素として考案されたものです。

データベース法では、S応答を内標準物質との相対強度としてデータベース化しますが、多くの化合物を対象とするため、必ずしも測定対象成分と物理化学的性質が類似している内標準物質を使用できません。ここでは、多環系芳香族の重水素ラベル化合物（以下 A - ）が内標準物質として使われています。したがって、装置状態によって両者の間で感度低下の度合いなどの挙動に差を生じる可能性があり、装置状態のレベルを一定以上に保つことが要求されます。この理由から、このデータベース法ではなんらかの装置状態評価システムを必要とします。

筆者らもデータベース法の仕組みに従い、主として農薬²⁾あるいは容器包装添加剤³⁾のデータベースを作成しました。この際に策定した評価システムでは、C/ Sに劣化が起こる箇所として、①注入口（ライナー）、②カラムの注入口側、③カラムの Sインターフェース側、および④イオン源（マススペクトルパターン）を想定しました。また、劣化箇所によりその影響を受ける化合物は異なるため、それぞれの箇所に対応した化合物を選定して

混合溶液（以下クライテリアサンプル）を調製しました。さらに、比較的劣化に対して感受性の乏しい化合物として、データベース作成に際して内標準物質として用いた A - も加えました。評価に際してはそれぞれ対象となる化合物について、①と③は「定量値」、②はテーリングファクター、④に関してはイオン強度比を用います。「定量値」は A - との相対強度について、測定結果とデータベースに登録してある値（これを 1 $\mu\text{g/mL}$ とする）とを比較して算出します。この「定量値」は劣化に鋭敏な化合物と比較的感受性の低い化合物（この場合 A - ）との挙動差をモニターするという意味で、合目的的です。また、ここでは保持時間がリテンションタイムロッキング（ L）により固定されており、ピーク検出も容易なことから上記の評価も全てソフトウェアにより自動で行えます。able 1 に C/ S 評価箇所とそれに対応する化合物および状態可否の基準（一例）を示します。

able 1 評価箇所と化合物および基準の一例

評価箇所	化合物	基準（一例）
注入口	カブタホル (キャプタン)	>0.7 $\mu\text{g/mL}$
	イソキサチオン	>0.7 $\mu\text{g/mL}$
カラム	2,4-ジニトロアニリン	<3 テーリングファクター
注入口側	ペンタクロロフェノール	<3 テーリングファクター
	シマジン	<1.5 テーリングファクター
カラム MS 側	フェニトロチオン	>0.7 $\mu\text{g/mL}$
イオン源 (スペクトル)	デカフルオロトリフェニルホスフィン	Pass DFTPP Target Tune

上記の装置状態評価システムはデータベース法ではスムーズに機能します。しかしながら、データベース法では L を使用している関係でカラムの仕様、昇温条件が固定化されているために、その評価システムは極めて汎用性を欠いています。そこで、筆者らはデータベース法の枠を超えて広範な C 条件に適用可能な評価システムを検討しました。この場合、必ずしも L およびデータベースの使用を前提としないので、①保持時間の浮動性によるピーク自動認識の可否、②「定量値」算出に際して対照が存在しない、の 2 点が問題となります。

保持時間の浮動性に対しては、クライテリアサンプルに含まれる化合物のマスキロマトグラムに重複が無いことで対応可能でした。すなわち、適切にマスキロマトグラムを抽出すれば、保持時間を参照しなくても化合物認識が可能となりました。一方、対照が存在しない問題に関しては、状態良好と思われる時点（例えば装置導入後比較的早い時期）のクライテリアサンプルの測定結果を使用するものとし、これを簡便に「検量線化」して保管し、後に対照として参照・比較するための機能をプログラムに付与しました。

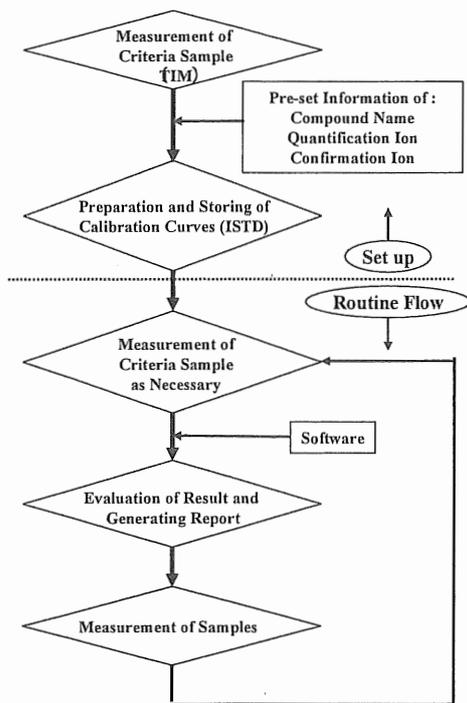


Fig.1 Workflow of GC/MS System Evaluation

以上により、1)状態良好時にクライテリアサンプルを測定→2)プリセットしてある化合物情報と 1)の結果から評価用化合物の内標準法による検量線を作成→3)適宜クライテリアサンプルを測定→)ソフトウェアによる 3)の結果評価とレポート作成、の手順で装置状態を評価できます。ig.1におおまかな評価フローを示します。図中横点線から上側が 1)および 2)のプロセス、下側が 3)以降になります。

なお、汎用化に際して評価箇所および項目について見直し、評価箇所からイオン源（マスパターン）を削除するとともに S/ 比などいくつかの評価項目を追加しました。また、クライテリアサンプル中注入口評価用化合物であるカプタホルを、これに比べて若干低沸点かつ経験的に装置劣化への感受性が低いキャプタンに変更しました。

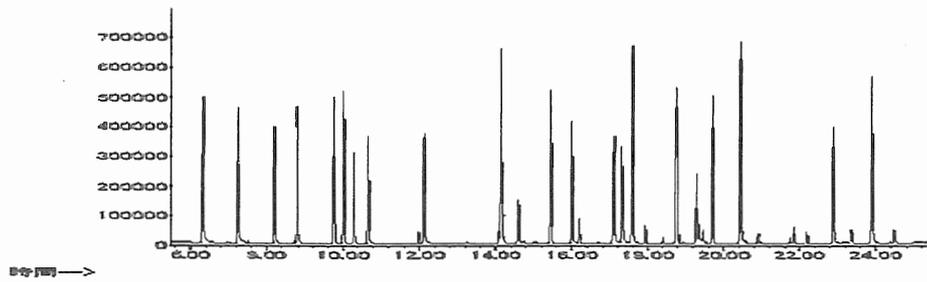
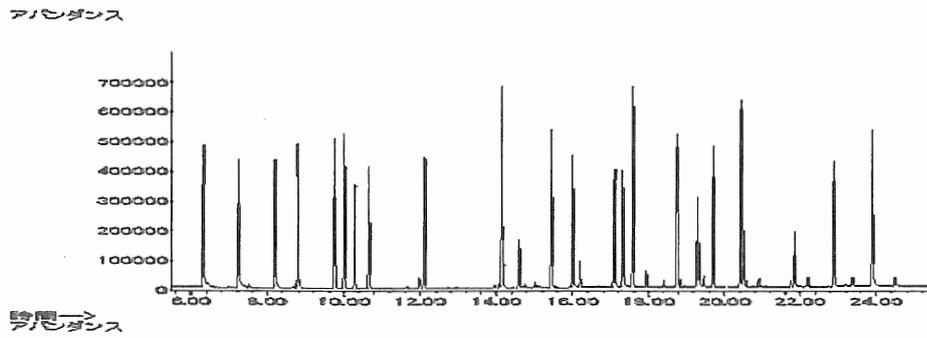
最後に

当初データベース専用であった装置状態評価システムを汎用的に使用できるように変更しました。ig.2の A および B にクライテリアサンプルの C を示します。A はクロマトグラム全体、B が 19～21 分の拡大図になります。それぞれ上が状態良好時、下が装置に悪影響を与える成分を注入した後です。拡大図では 2 成分に特徴的に劣化が反映されていることがわかりますが、これはソフトウェアで簡便に見出せます。

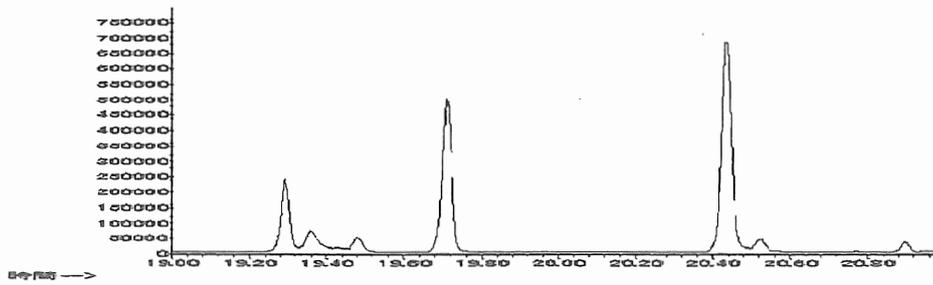
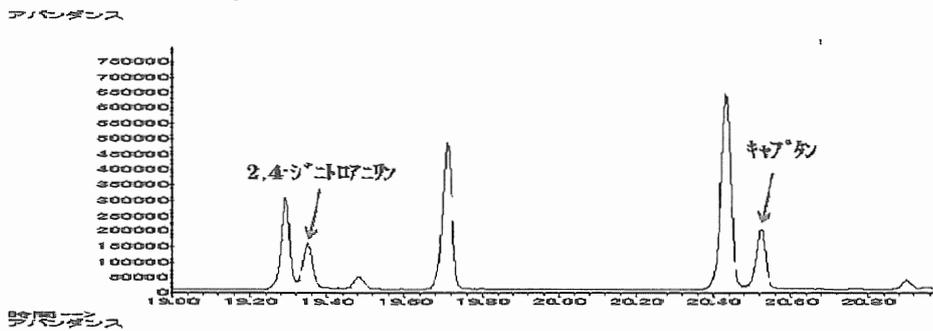
冒頭でも述べたようにデータの信頼性と装置状態の維持は不可分であると考えます。本ソフトウェアが僅かなりとも測定結果の信頼性に寄与できれば幸いです。

参考文献

- 1) 門上希和夫、棚田京子、種田克行、中川勝博：分析化学、55、581（200）
- 2) 山上 仰、中島晋也、小野由紀子、石橋康弘、有菌幸司、門上希和夫：環境と安全、2、159（2011）
- 3) 中島晋也、吉赫 哲、山上 仰、浅井清美、門上希和夫、六鹿元雄、河村葉子、篠原亮太、有菌幸司：日本食品化学学会誌、20、2（2013）



ig.2-A クライテリアサンプル C (全体)



ig.2-B クライテリアサンプル C (19~21分)

A、Bとも上が状態良好時、下が劣化時

第328回SGS誕生60周年記念講演会
2013年12月6日

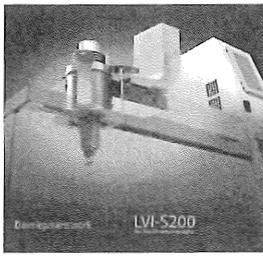
**胃袋型インサートを備えた
GC注入口装置による環境分析への応用**

株式会社アイスティサイエンス
佐々野 僚一

AISTI SCIENCE

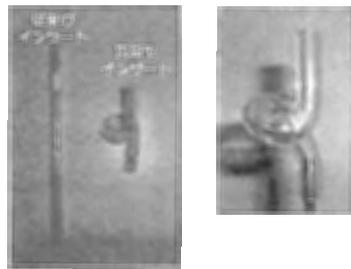
目次

- 原理
 - ・ 大量注入法
 - ・ 誘導体化注入法
- 環境分析への応用
 - ・ 水中農薬分析
 - ・ 生体試料中環境ホルモン分析



AISTI SCIENCE

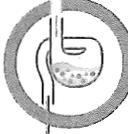
胃袋型インサート



インサートが胃袋型になっているため、試料を液体状態で保持することが可能。

AISTI SCIENCE

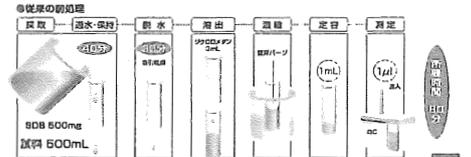
大量注入法について
胃袋型インサートを用いた大量注入工程

1st Stage	2nd Stage	3rd Stage	4th Stage
注入	濃縮	導入	除去
			
スプリットモード	スプリットモード	スプリットレスモード	スプリットモード
1 st 注入口温度を指標 露点よりも低めに設定した状態で試料を注入し、液体状態でインサート内に保持。	2 nd スプリットモードで薄染してくる高沸点成分を排出し、インサート内で試料を濃縮する。	3 rd スプリットレスモードで注入口温度を上げ、目的物質を分離カラムに導入し、分析を行う。	4 th スプリットモードにし、インサート内に残存している高沸点成分を除去。

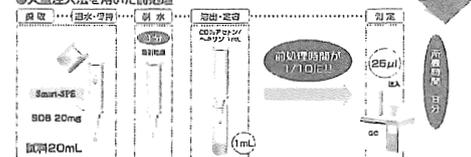
AISTI SCIENCE

水中農薬分析への応用

◎従来の前処理



◎大量注入法を用いた前処理



AISTI SCIENCE

前処理フロー

試料水 20mL
 └─ メタノール 1mL

固相 Smart-SPE HLBi5-20mg

吸引乾燥; 3分

溶出; アセトン:ヘキサン (1/4) 1mL
 0.1%PEG (300) +1ppm7iαβγ-d体/アセトン 20μL

定容 (1mL)

GC/MS測定 (25μL注入)

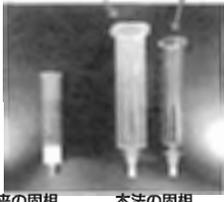
AISTI SCIENCE

多検体同時前処理について



20ポートの吸引マニホールド

25mL用 溶出用
リザーバー リザーバー

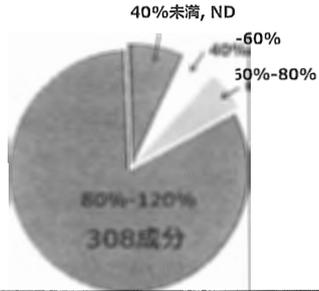


従来の固相カートリッジ 本法の固相ミニカートリッジ

AISTI SCIENCE

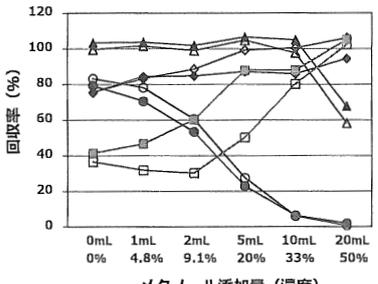
本法による精製水の添加回収試験

添加濃度：1ppb
測定農薬数：374成分
*異性体含む



AISTI SCIENCE

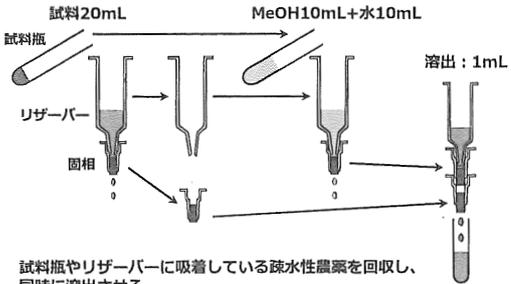
メタノール添加とLogPOWと回収率の関係



農薬名 (LogPOW)	0mL (0%)	1mL (4.8%)	2mL (9.1%)	5mL (20%)	10mL (33%)	20mL (50%)
Mevinphos (0.1)	~80	~80	~80	~80	~80	~80
Dimethoate (0.7)	~80	~80	~80	~80	~80	~80
Isoprothiolane (3.3)	~80	~80	~80	~80	~80	~80
Hexaconazole (3.9)	~80	~80	~80	~80	~80	~80
Ethion (4.3)	~80	~80	~80	~80	~80	~80
Quintozene (5.1)	~80	~80	~80	~80	~80	~80
Tefluthrine (6.4)	~80	~80	~80	~80	~80	~80
Ethofenprox (7.1)	~80	~80	~80	~80	~80	~80

AISTI SCIENCE

疎水性農薬同時測定の前処理



試料20mL MeOH10mL+水10mL 溶出：1mL

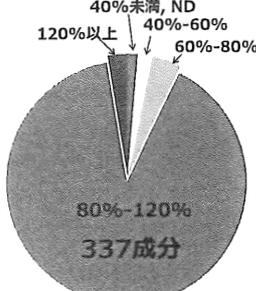
リザーバー 固相

試料瓶やリザーバーに吸着している疎水性農薬を回収し、同時に溶出させる。

AISTI SCIENCE

追加検討による精製水の添加回収試験

添加濃度：1ppb
測定農薬数：374成分
*異性体含む



AISTI SCIENCE

自動前処理装置を用いた生体試料中環境ホルモン分析

毒物をプロセスの省力化

株式会社アイスティサイエンス ST-L300 For Smart-SPE

AISTI SCIENCE

抽出フロー

試料 10g (穀類 5g + 水 10mL)
 アセトニトリル 10mL

ホモジナイズ
 NaCl (食塩)
 クエン酸3Na2水和物 1g
 クエン酸水素2Na1.5水和物 0.5g
 MgSO₄ (無水硫酸マグネシウム) 4g

攪拌 (手で振とう 1分間)
 遠心分離 (3000rpm 5分間)

アセトニトリル層
 分取0.5~1mL 分取1mL
 GC前処理法へ LC前処理法へ

① 粉砕

② フードプロセッサ

③ ホモジナイズ

④ 試料層を針皿スプーンで取除

⑤ 手で振とう

⑥ 遠心分離

⑦ 遠心分離後

QuEChERS法の抽出工程のメリット

- 塩析と脱水 (液液分配) を抽出時に同時に行える
- クエン酸塩により酸性・中性・塩基性成分を同時にアセトニトリル層へ移行できる
- 使い捨て容器の使用により、ガラス器具・分液ロート不要
- 遠心分離により、ろ過の時間を大幅削減、また複数検体同時が可能

遠心分離前

遠心分離後

固にしても温まらない!!
 エマルションができない。
 脂肪も分離できる。

塩析効果により界面をアセトニトリル層へ移行させ、水溶性成分や水を除去する。

アセトニトリル層
 ●試料

水層 (除去部)
 ●水・糖質
 ●水溶性の夾雑物

遠心分離による精製効果

① 試料採取

② ホモジナイズ後

③ 遠心分離後

④ 冷凍後

【物性】

アセトン
 比重: 0.79
 融点: -94℃

脂肪族
 パルミチン酸
 比重: 0.85
 融点: 63℃

オレイン酸
 比重: 0.89
 融点: 13℃

遠心分離によりアセトン層の下に脂肪層が分離され、この工程で大部分の脂肪を取り除くことができた。

全自動固相抽出装置 ST-L300

自動前処理工程 STQ-GC-B法

Step. 1 精製・保持

Step. 2 乾燥

Step. 3 連結精製

生体試料中夾雑物除去の概念図

親水性 (極性)

液液分配
 ②C18, PLS3 農薬保持
 ③SI精製 カフェイン

疎水性 (無極性)

液液分配
 ①C18精製
 ④GCS精製

極性夾雑物
 ●イオン性夾雑物
 ●遊離高級脂肪酸
 ●色素

無極性夾雑物
 ●クロロフィル
 ●高級脂肪酸エステル
 ●高級アルコール
 ●ステロール類

平面構造夾雑物
 ●カフェイン

<技術講演 3 >

1. 「ヘリウムプラズマイオン化検出器の紹介」

藤田 修 (ジェイサイエンスラボ)

2. 「バリア放電イオン化検出器の紹介」

武守 佑典 (島津製作所)

3. 「SpiralTOF 型イオン光学系を採用した MALDI-TOFMS の紹介」

橋本 将宏 (日本電子)

4. 「半導体ガスセンサのガスクロへの応用について」

田中 克之 (エフアイエス)

5. 「扁平 (SQ) 金属キャピラリーカラムの開発」

鄭 甲志 (フロンティアラボ)

6. 「ガスクロマトグラフィー分析用試料前処理デバイスの開発と応用」

植田 郁生 (山梨大学)

ヘリウムプラズマイオン化検出器の紹介

所属：(株)ジェイ・サイエンス・ラボ (1) 東京工業大学創造エネルギー専攻 (2)

著者：○藤田修^{ふじたのおさむ}(1), 宮原秀一^{みやはらのひでかず}(2), 沖野晃俊^{おきのあきとし}(2)

1. はじめに

現在、ガスクロマトグラフは取り扱いが容易で分析時間が短く、ランニングコストが安価であることから、多分野にわたって広く普及している。このガスクロマトグラフの分析能力を大きく左右するのが、検出器であり、これまで用途に応じた様々な検出器が開発されてきた。

ガスクロマトグラフ用の検出器には、TCD (熱伝導型検出器), FID (水素炎イオン化検出器) といった汎用のものから、ECD (電子捕獲型検出器), FPD (炎光光度検出器), FTD (アルカリ熱イオン化検出器) といった特定の化合物に対して選択性の高い検出器まで、様々な検出器が存在する。

特に TCD や FID はその汎用性の高さから広く普及してきた。しかし、TCD は全ての成分を検出できるが、ppm オーダが検出限界であり高感度分析には不向きである。

また、FID は特定の成分を数十 ppm オーダと高感度測定は可能であるが、原理的に不燃成分が検出できず、検出器ガスに水素を使用するため、設置環境に制限がある。

そこで我々は大気圧プラズマを用いて、TCD や FID に代わる汎用のガスクロマトグラフ用高感度検出器として、ヘリウムプラズマイオン化検出器 (Helium Plasma Ionization Detector; HPID) の開発を行ってきた。図 1 に示すように HPID 検出器は放電部、イオン化部、検出部より構成される。放電部では放電ガスであるヘリウム中で直流放電を発生させヘリウムを励起・イオン化する。

イオン化部では、放電部で発生した高エネルギー

粒子がカラムで分離された試料と衝突してイオン化され、検出部でイオン電流を計測する。HPID では全元素中最高の励起・イオン化エネルギーを有するヘリウムを試料のイオン化に用いているため、原理的にネオン以外の全ての元素をイオン化して検出することが可能である。本研究では、この検出器の高感度化をめざして放電電極の形状や材質、検出器の構造を検討した。

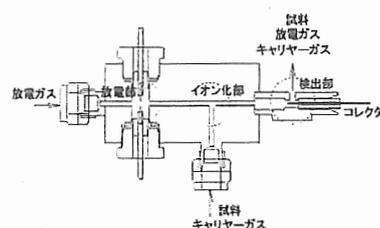


図 1 HPID 略図

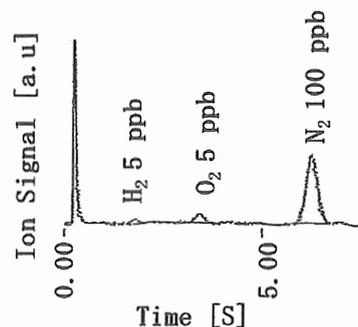
2. 検出器の性能評価

(2.1) サンプル測定

最初に高純度ヘリウムを試料に用いて表 1 の条件で不純物の測定を行った。グラフ 1 では ppb オーダの H₂, O₂, N₂ の測定結果が得られた。

GC	ジェイ・サイエンス・ラボ 社製
カラム	MS-5A 2.0m (SUS)
カラム温度	60 °C
キャリアガス	約 30 ml/min
試料	高純度 He

表 1 ガスクロマトグラフ分析条件

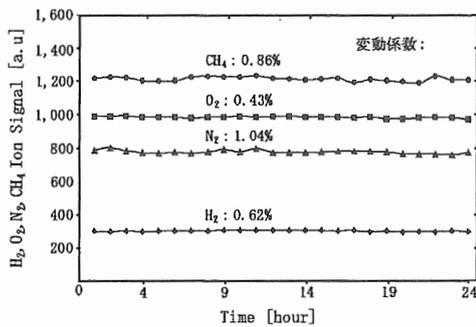


グラフ 1 微量無機ガスの分析例

(2.2) 安定性

安定性を評価するため、HPID 検出器に自動ガスサンプラーを設置し、1時間周期の連続測定を24時間行った。

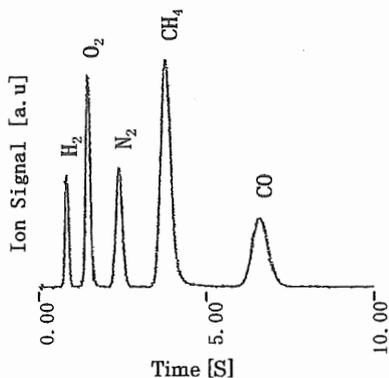
キャリアガスにはヘリウムを30 ml/min 流し、試料ガスには H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , 約2 ppm / He を2.0 ml の計量管を用いて導入した。グラフ2に示す実験結果のとおり、変動係数1%程度の再現性が得られた。



グラフ2 再現性試験

(2.3) 検出下限値

H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 約2 ppm / He の標準ガスの測定を行い、グラフ3に示すクロマトグラムから、HPID 検出器の検出下限値を求めた。その結果、 H_2 , N_2 では約2.5 ppb CH_4 , O_2 約1 ppb (S/N=2) 程度の値が得られ、TCD 検出器は数 ppm オーダの感度より TCD 検出器の約1,000倍程度の高感度検出が確認できた。



グラフ3 H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , CO 2 ppm / He

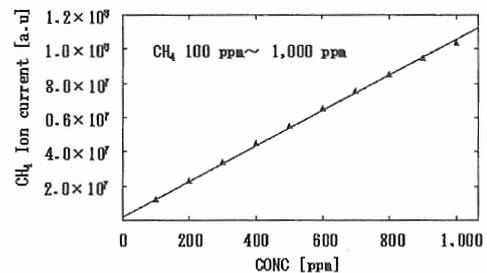
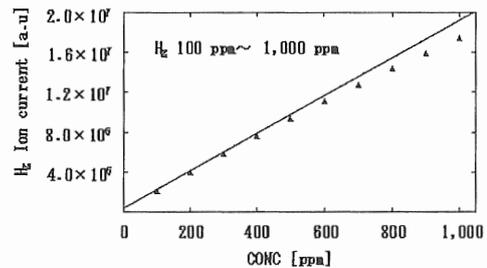
(2.4) ダイナミックレンジ

H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 約1,000 ppm / He の校正用標準ガスを100 ppm~1000 ppm の範囲間で高純度Heを用いて希釈調製しダイナミックレンジの測定を行った。

この際 N_2 , O_2 は空気の混入で誤差が出やすいため、 H_2 , CH_4 を対象物質とした。

グラフ4より H_2 は400 ppm程度から傾き、 CH_4 は600 ppm程度から傾き始めた。

これにより H_2 , CH_4 の直線範囲は数 ppb~数100 ppm 程度の範囲となりグラフ4の結果より、本検出器は 10^5 程度ダイナミックレンジであることが明らかとなった。



グラフ4 H_2 , CH_4 のダイナミックレンジ

4. まとめ

本研究で開発したHPID 検出器は、TCD, FID と同等の安定性があり、測定範囲に於いては ppb オーダから数百 ppm オーダと広範囲まで測定が可能である。また FID 検出器と同等以上の高感度検出器であった。

TCD, FID 検出器ではガス試料より液体試料の要求が大きいことから今後、高温に耐えられる検出器の改良が必要となる。

バリア放電イオン化検出器の紹介

島津製作所 分析計測事業部 武守 佑典 (たけもり ゆうすけ)

【はじめに】 誘電体バリア放電イオン化検出器 (BID) は、ヘリウムプラズマから発生する光エネルギーを用いて化合物をイオン化し、このイオンを収集電極に捕集して検出する。ヘリウムプラズマからの光エネルギーは17.7eVと非常に高く、ネオンとヘリウム以外のあらゆる化合物をイオン化し、高感度に検出することができる。ここでは、BIDの構造や原理、検出感度特性、その他の特徴等について報告する。

【BIDの構造】 図1にBIDの断面図を示す。図中の矢印は、ガス (放電ガスおよび試料ガス) の流れ方向を示している。検出器はプラズマ生成部とイオン検出部からなる。プラズマ生成部の主要部は、三つの円筒状電極を貫通する石英管であり、図上部の放電ガス導入管から高純度ヘリウムガスが供給される。三電極のうち、両端の二電極は接地され、中央の電極には交流高電圧が印加されることで、石英管壁が誘電体バリアの役割を果たし、接地された二電極との区間で石英管内に誘電体バリア放電が生成される。放電によって励起されたヘリウム分子が基底状態に戻る過程において高エネルギーの真空紫外光を放出し、このエネルギーによって化合物がイオン化される。イオン検出部は放電ガス下流に位置し、絶縁体で分離された二つの円筒状電極が配置されている。生成されたイオンはバイアス電極と収集電極間の電界によって収集電極に集められ、電流増幅器によって信号電圧として検出される。

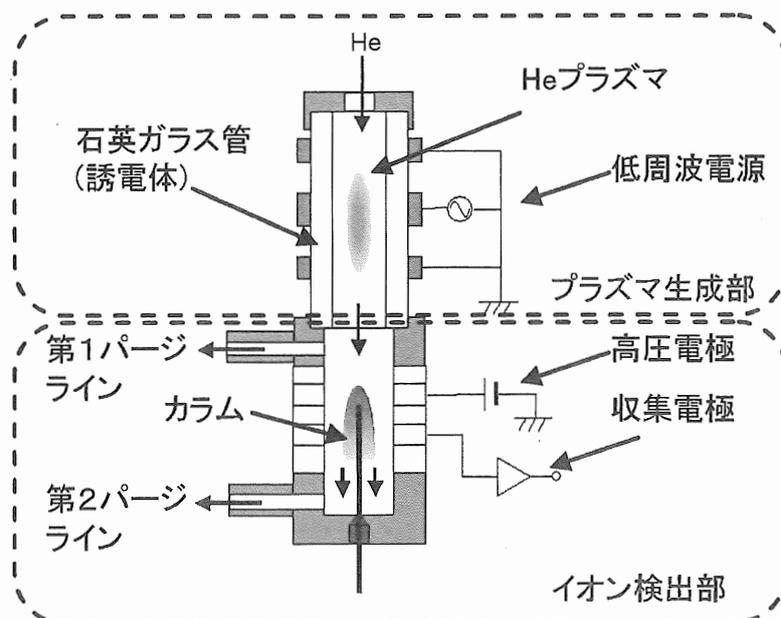


図1. BIDの断面図

【検出感度特性】 BIDはTCDの100倍以上、FIDの1.5倍以上の感度を有している。図2に無機ガスと低級炭化水素の混合ガス試料（各成分5ppm）の測定例を示す。水素を含む全成分を高感度に検出可能だった。また、BIDはFIDと比較して化合物間の相対感度差が小さいことが確認された。図3にFIDにおけるヘキサンを1とした場合の感度比較を示す。FIDでは特にハロゲン化合物に対して感度低下が著しいが、BIDでは比較的高感度に測定することが可能であった。

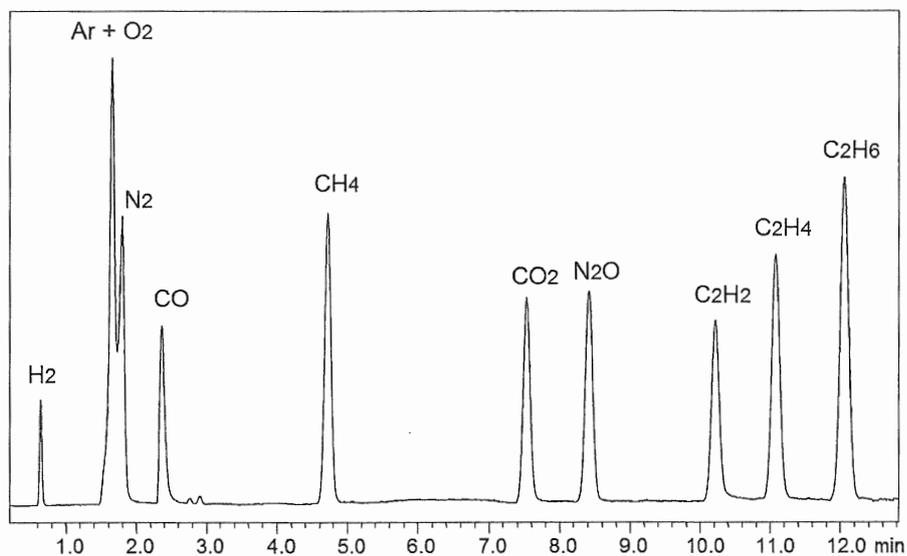


図2. 混合ガス試料（各成分5ppm）のクロマトグラフ

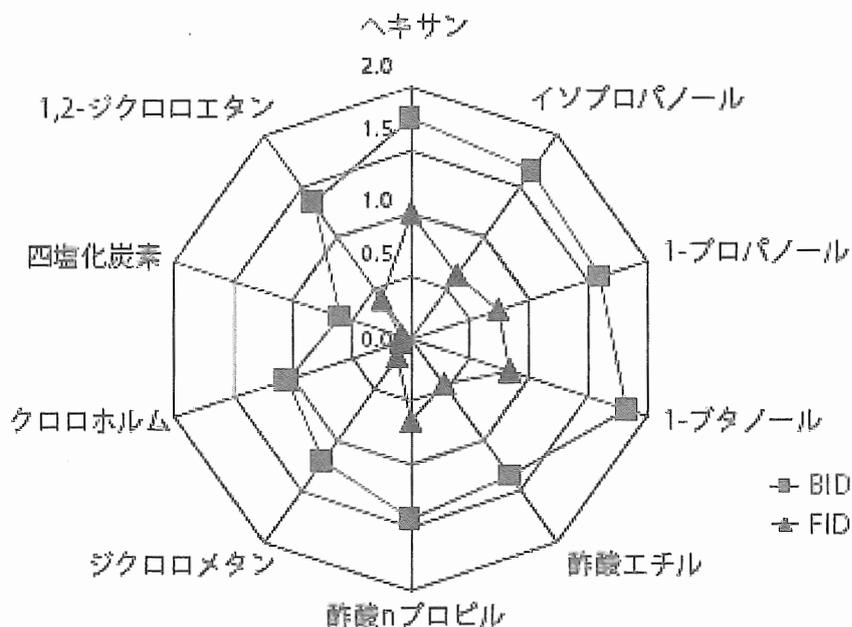


図3. FIDにおけるヘキサンを1とした場合の感度比較

【高沸点成分の分析】 BIDの最高使用温度は350℃である。図4にカラムを340℃まで昇温し、n-C44(沸点545℃)までのn-パラフィン混合物の測定例を示す。ガスなどの低沸点試料だけでなく、高沸点試料の分析も可能である。

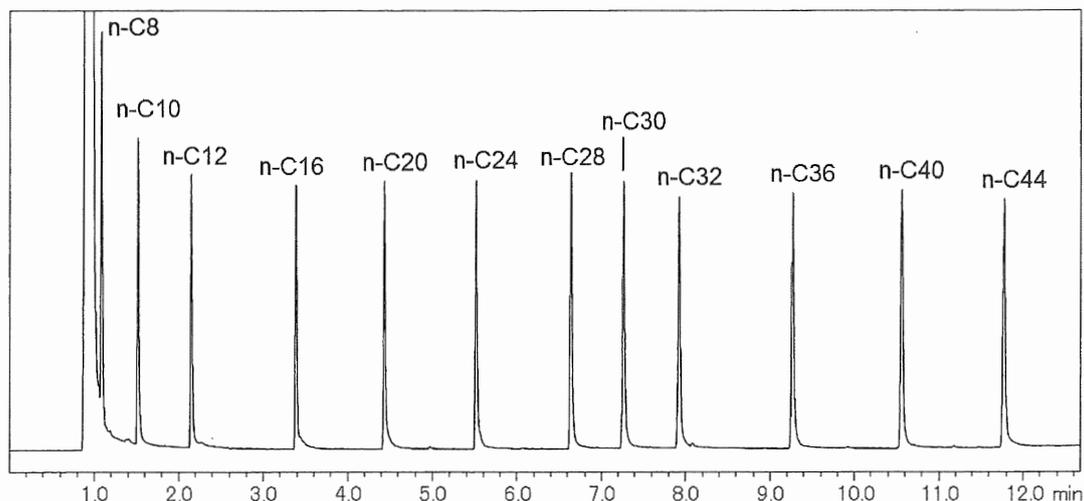


図. 4 n-C44までのパラフィン分析例

【長期安定性】 BIDで採用したバリア放電技術は、プラズマが金属電極に触れない構造である。さらにプラズマの温度が室温に近い低温であり、BID電極部が高温にならない。したがって、電極の劣化が半永久的に起こらず、長期的に安定した分析が可能である。図5に長時間使用時のn-C12の感度変動を示す。96時間のピーク強度に対する相対強度を求めたところ、2688時間と3240時間でも変化はほとんどなく、良好な安定性が確認できた。

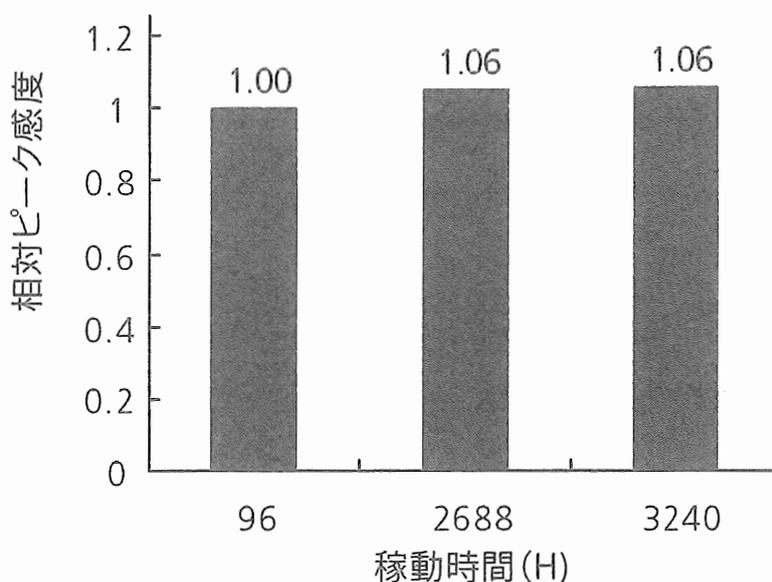


図5. 長時間使用時の感度変化

MEMO

A series of horizontal dashed lines for writing.

SpiralTOF 型イオン光学系を採用した MALDI-TOFMS の紹介

日本電子 (株)
MS 事業ユニット
MS アプリケーション部
橋本 将宏

・ JMS-S3000 SpiralTOF

JMS-S3000 SpiralTOF は、JEOL の卓越した特許技術により、限られた空間内に 17m のらせん状のイオン軌道を実現した装置である (Fig.1)。この長い飛行距離により、高い分解能且つ高い質量精度での測定が行える。そのため、材料などの合成高分子分野をはじめとした幅広い分野で役立っている。

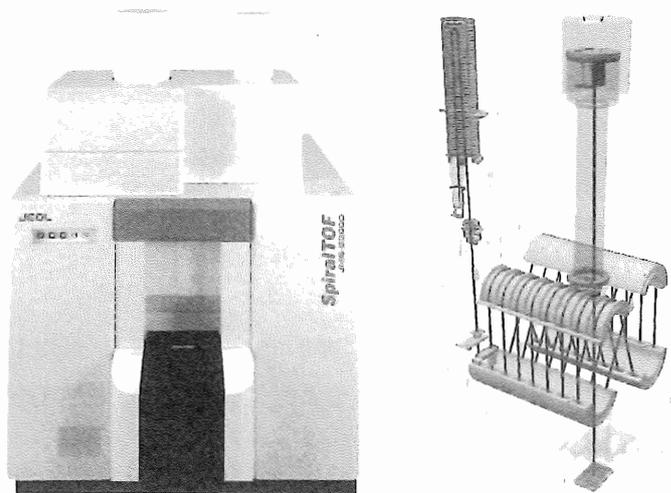


Fig.1 JMS-S3000 SpiralTOF(フルオプション)

・ 従来型 MALDI-TOFMS の光学系

飛行時間型質量分析計の質量分解能、質量精度を向上させるには、同じ m/z 値をもつイオン群 (イオンパケット) を広げることなく、「限られた空間内」で「飛行距離を延長」する事が必要である。従来のリニア型やリフレクトロン型のイオン光学系を延長しただけでは、装置が大型化するだけでなく、検出面でのイオンパケットの広がりにより、質量分解能が向上しないばかりか、感度低下が生じる (Fig.2)。

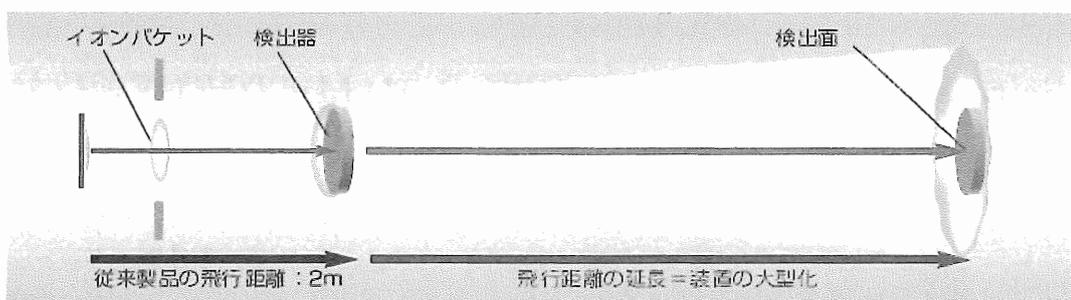


Fig.2 従来型 MALDI-TOFMS の光学系

・ SpiralTOF の光学系

JMS-S3000 に採用している SpiralTOF 型イオン光学系は、リニア型やリフレクトロン型のイオン光学系を凌駕するイオン光学系である。大阪大学で開発された”Perfect focusing”と”Multi-turn”を利用しており、イオンパケットを一定距離（らせん軌道の1階層）ごとに収束できる (Fig.3)。そのため、飛行距離を延長しても検出面でイオンパケットが広がらず、高い質量精度と同時に高いイオン透過率を実現可能にした。

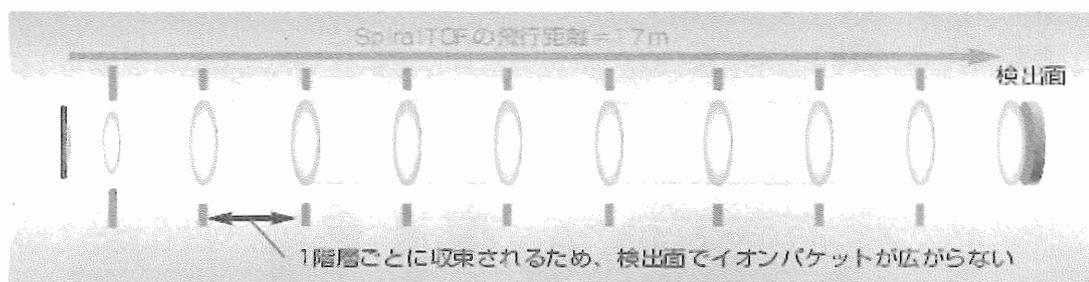


Fig.3 SpiralTOF の光学系

・ JMS-S3000 により得られるデータ

前述した JEOL の卓越した特許技術により、幅広いマスレンジにおいて、高い質量分解能で測定が行える (Fig.4)。本発表では、このように従来型の MALDI-TOFMS とは一線を画す JMS-S3000 SpiralTOF について紹介する。

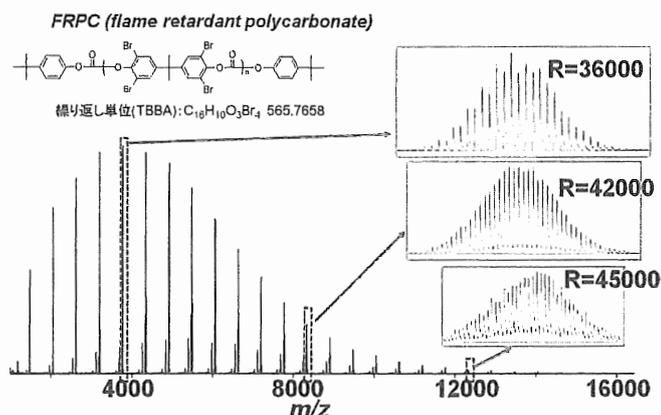


Fig.4 FRPC の測定結果

半導体ガスセンサのガスクロへの応用について

エフアイエス株式会社 開発戦略室 田中克之(たなかかつゆき)

1. はじめに

半導体ガスセンサは日本発のシーズであり商品化されてから40年を超えている¹⁾。当初は多くがガス漏れ警報機の用途であったが、その特性が低濃度のガス検知に向いていることから、後には空気質の検知にも広く応用されてきている。しかし、半導体ガスセンサの感度は良いがガス選択性が弱いとの特徴から検知器への応用が主流であり、計測器の用途にはあまり応用されて来なかった。

弊社では半導体ガスセンサの「高感度」の特質を生かしながら且つ「選択性の課題を外部の手段で補う」事とし、従来のカラム技術を採用してガスクロマトグラフィ(センサーガスクロ:以下SGC)を開発してその用途展開をした。

2. 半導体ガスセンサ

使用した半導体ガスセンサはガスクロの流路に入るように、1mm以下の小型のビード形状をしている(図1、2)。構造図に示すように感ガス半導体(焼結体)内部には電極兼用の20 μ の白金線のコイルヒータを内蔵し、ヒータ内部に貫通する他方の電極を埋設する構造となっており、更にこのビード状の焼結体を外部のリードフレームに保持している。現在、この構造を使い感ガス部の材料(n型酸化物半導体:大気中駆動)を変える事によりいろいろな用途のガスセンサを作成している。

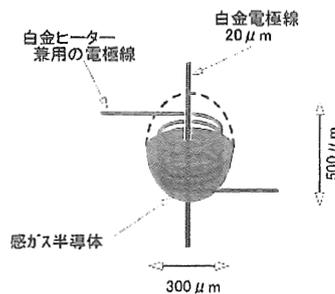


図1 センサ構造図

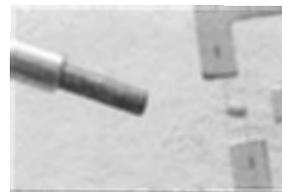


図2 センサ形状と大きさ

3. センサーガスクロ (SGC)

SGCの構成図を図3に示す。

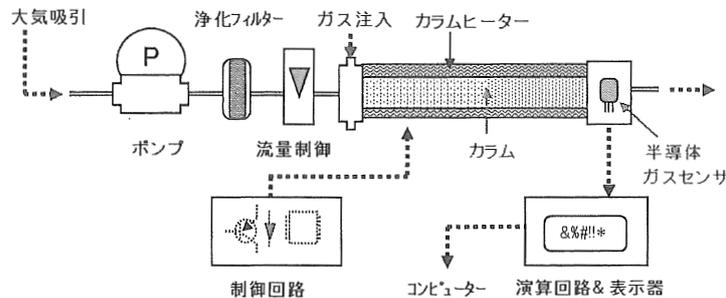


図3 SGCの構成図

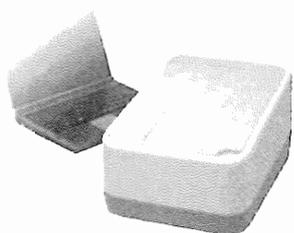
検知器に使用した半導体ガスセンサは大気中駆動が必要であり、その結果、キャリアガスには大気を使いポンペを不要とした。また、カラムは約 30cm と短くして計測ガス種を限定して短時間計測とし、パッキドカラム方式を採用して既存の多種の充填剤を使用できるようにした。更に、ガス注入口とカラム及び検知器を一体構造とし、カラムを直接加熱して温度制御を効率化した。

これらの構成の結果SGCは次のような特徴を持つガスクロとなった。

- (1) 半導体ガスセンサの採用により従来ガスクロを越える ppb 領域の計測ができる。
- (2) カラムが短いために短時間計測(4~8分)が可能になった。
- (3) カラムの短さの為に計測対象ガス種(用途)を限定した専用機とし価格を抑えた。
- (4) カラムの一体構造化の結果、計測器の大きさを約 B4 サイズに小さくした。
- (5) キャリアガスに大気を使いポンペを不要とした。

上記の特徴のからSGCは「短時間計測の小型ポータブルの高感度ガスクロ」となりオンサイトで使用できる計測器となった。中でも高感度計測は大きな特徴となり、従来の産業用ガス用途だけでなく生体から発するガス計測用途にも使われている。後者の生体ガスは発生量(または採取可能量)が微量で且つガス濃度もかなり低い事が多くSGCが役立つ分野の一つであると考えている。

このSGCは2002年に最初に「口臭測定専用機:オーラルクロマ」²⁾として販売された。カラムには硫黄系の悪臭物質用の充填剤を使用し、検出器には硫黄系ガスに感度の高いガスセンサを用いた。口腔内呼気を微量(0.5cc)採取して口臭の成分³⁾である硫化物系ガス(硫化水素、メチルメルカプタン、硫化ジメチル)を計測することで歯周病等の口腔内衛生状態の分析に利用されている。その測定例を図4に示す。



オーラルクロマ外観図

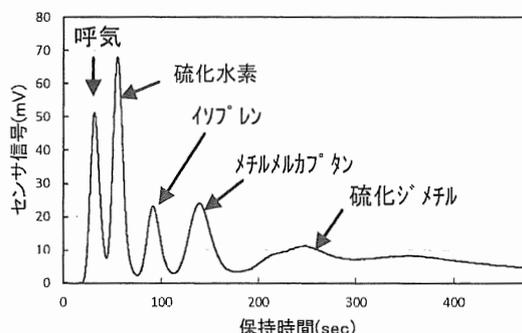


図4 口臭ガス測定例

呼気ピーク部分にはカラムにかからない成分ガスが出ており、次に口臭成分の3ガスが計測されている。また硫化水素とメチルメルカプタンの両ピークの間には、口腔内ガスではなく呼気成分ガスであるイソプレンも見られる。

この様に、カラムの充填剤の選択と半導体ガスセンサの種類を選択を行うことで各種の計測対象ガスに対して高感度計測ができる専用機を作成できる。現在、SGCは5種の専用機(硫化物系悪臭用、アンモニア系悪臭用、燃料ガス用、呼気計測用、VOC計測用)を揃

えており、それらは計測範囲が 1ppm 以下の濃度領域を計測できる。これらの機器を使って代表的な呼気成分を計測した事例を図 5 に示す⁴⁾。

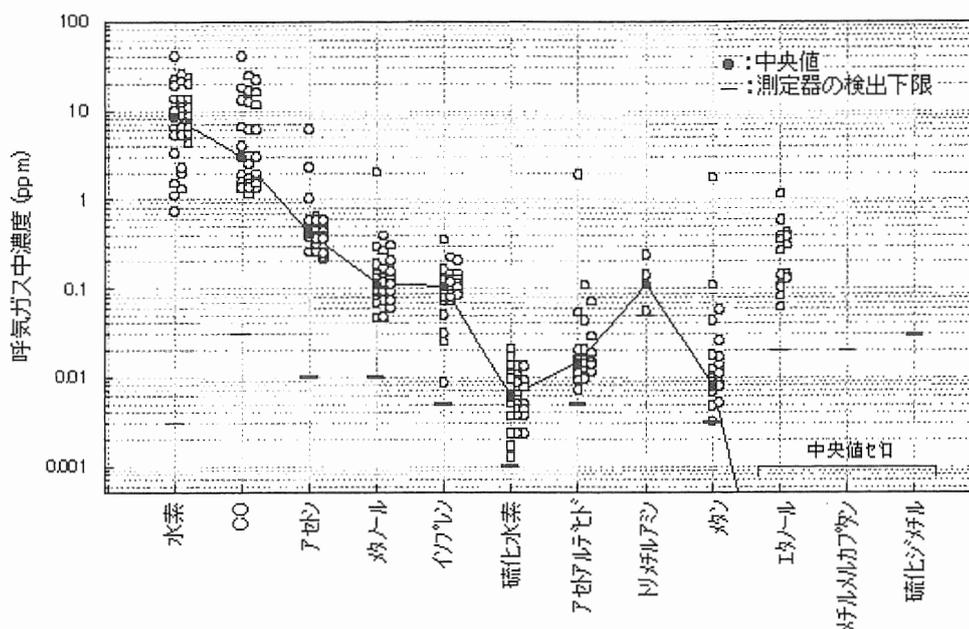


図 5 呼気中ガス成分の濃度分布

図には被験者 32 名（男性 15 名、女性 17 名、年齢 27～70 歳）の呼気測定結果を示している。呼気成分ガスは体内の代謝活動の結果が呼気に現れたものであり、1ppm 以下の濃度のガス種が多いことが分かる。なお、上図では口腔内のガスを含まない肺からの呼気ガスを計測した為に口腔内ガス成分であるメチルメルカプタンと硫化ジメチルのガスは出ていない。

3. おわりに

従来技術である半導体ガスセンサの技術とガスクロのカラム技術を組合せる事で、今までにない小型の高感度ガスクロを開発した。この組合せの結果、濃縮技術を用いることなく ppb オーダーのガス濃度を計測できる高感度ガス計測器に仕上げることができた。更に用途を限定して専用機化することで低価格化を実現した。今後はカラムとセンサの種類を変えることでニーズに合った専用機を増やしてゆき、生体ガス等の微量ガス計測分野に挑戦してゆこうと考えています。

(参考文献)

- 1) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, Anal, Chem. 34, 1502(1962)
- 2) M. Hanada et al./Analytica Chimica Acta 475, 27-35(2003)
- 3) 八重垣健, 宮崎秀夫, 川口陽子, 臨床家のための口臭治療のガイドライン, クインテッセンス出版(2001)p13
- 4) 花田真理子, 生体情報としての呼気ガス分析の現状と新しい試み, 化学センサ研究会, 76, 1-10(2010)

MEMO

A series of horizontal dashed lines for writing.

扁平 (SQ) 金属キャピラリーカラムの開発

[フロンティア・ラボ]

伊東 浩一¹⁾、○鄭 甲志、渡辺 壱¹⁾、渡辺 忠一¹⁾

はじめに： ガスクロマトグラフィー (GC) 用キャピラリー分離カラムは、1957 年の M.J.E.Golay による発明から半世紀を経た現在では、主たる GC 用分離カラムとして、諸産業における研究開発から工程管理まで広範囲に使用されている。そのカラムの素材は、主として高純度溶融シリカとステンレスが使用されている。一般に、これらキャピラリーカラムの断面形状は円形であるが、同一長でさらに高分離能を得るには、理論的にカラム内径を小さくすればよい。しかし、それによって様々な制約が新たに生ずる。たとえば、現在入手可能な最小径の内径 0.1 mm の分離カラムは 9,000 段/m と高理論段数であるが、使用入口圧力は約 10 気圧と高く、しかも試料の最大負荷量は内径 0.25 mm カラムと比較して、1/6 以下と小さいため、多成分系混合物のガソリンなどの分析に限定利用されているに過ぎない。対照的に、内径 1.2 mm 分離カラムは、許容試料負荷量が極めて大きい反面、その理論段数は 500 段/m 程度と低い。これらの欠点を補う方法として、Golay は 1958 年に、高分離で許容試料負荷量を増加させるための矩形キャピラリーカラムを提唱している¹⁾。しかし現在まで、矩形カラムに関する報文は極めて少なく²⁻⁵⁾、しかも予測された特性が得られなかったと報告されている。そこで演者らは、カラム形状を矩形ではなく楕円扁平状に押し潰すことで、理論段数を改善し、しかも大きな許容試料負荷量を保持する金属製の楕円扁平形状キャピラリー (SQ) カラムを試作した。本報では、その基本特性の検討を行うとともに、ポリアクリロニトリル (PAN) のパイログラムにおける熱分解成分のピーク分離と許容試料負荷量について、汎用の 0.25 mm φ 円形カラムと比較検討した。

実験方法： 次のいずれかの方法で SQ カラムを試作した。製法 1 では、固定相液体塗布済み金属キャピラリーカラム (内径 1.2 mm、外径 1/16 inch、長さ 20 m : フロンティア・ラボ社製) をローラー装置で押し潰した。製法 2 では、最初に金属キャピラリー素管をローラー装置で押し潰し、その後内面の不活性処理後に固定相液体を塗布した。固定相液体は 5% ジフェニル 95% ジメチルポリシロキサンを選択し、その膜厚は 0.25 または 0.50 μm とした。カラム入口と出口に、長さ 30 cm、内径 0.53 mm の不活性金属キャピラリー管をそれぞれ銀蝋付けした後に、GC のスプリット注入口と FID に接続して、極性有機化合物を含む混合物試料を用いてカラム性能を評価した。製法 2 で試作した SQ カラムの形状例とその断面図を Fig.1 に示す。また熱分解 GC 測定は、縦型加熱炉熱分解装置 (EGA/PY-3030D : フロンティア・ラボ社製) を用いた。比較のため円形カラムには、SQ カラムと長さ、膜厚及び固定相液体のいずれも同一の金属キャピラリーカラムを使用した。

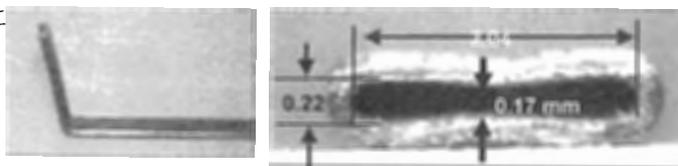


Fig.1 試作した SQ カラムとその断面写真

フロンティア・ラボ株式会社、研究開発部

963-8862 福島県郡山市菜根 1-8-14

TEL: (024) 935-5100、FAX: (024) 935-5102、johnny_ito@frontier-lab.com

結果と考察：1：SQカラムの基本特性--- Fig.2に、開発したSQカラムの、混合物試料中のテトラデカンのピーク（分配比：約3）に対するHETPとキャリアガス線速度との関係（van Deemterカーブ）を、従来の円形カラムと比較して示す（膜厚はいずれも0.5 μm）。上記の二つの製法で得たSQカラムの理論段数はほぼ同一であり、最適線速度においては、1.2 mm φ円形カラムの706段/mから1,890段/mへと約2.7倍増加した。ただし、製法1では、扁平化工程におけるカラム内面の不活性化薄膜の破損により、フェノール、アミン、アルコール等の極性化合物が吸着した結果となった。一方、製法2では、これら極性化合物に対しても殆ど吸着しない良好な分離カラムを得ることができた。

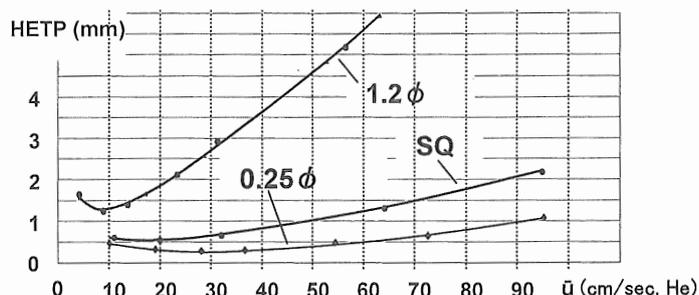


Fig.2 円形カラムとSQカラムのvan Deemterカーブ
(膜厚0.5 μm, 20 m, He キャリアガス)

2：SQカラムの試料負荷量---許容試料負荷量は、カラム中の固定相液体の総量とそ

の空間体積に依存する。Fig.1のSQカラムは1.2 mm φ円形カラムと比較し、固定相液体の総量は同一であるが、楕円扁平化により空間体積が60%減少した。そこで、瞬間熱分解GC測定で得られるPANのピログラム上に観測される成分ピークについて、試料導入量の影響を調べた結果をFig.3に示す。内径0.25 mm φ円形カラムと製法2のSQカラム（いずれも膜厚0.25 μm）に同量の熱分解成分を導入した場合に、前者では明らかに負荷量オーバーでピークが著しく幅広になり、ほぼ同程度のピーク形状を得るためには、前者への成分導入量を1/6倍量まで小さくする必要があった。

以上のことから、Golayが提案した矩形カラムに近い形のSQカラムは1.2 mm φ円形カラムと比較してカラム効率は大きく改善し、しかも許容試料負荷量が0.25 mm φの円形カラムより大幅に増加することが判った。このことは、開発したSQカラムが、微量成分の分取などに適したカラムとして、今後活用されることが期待される。

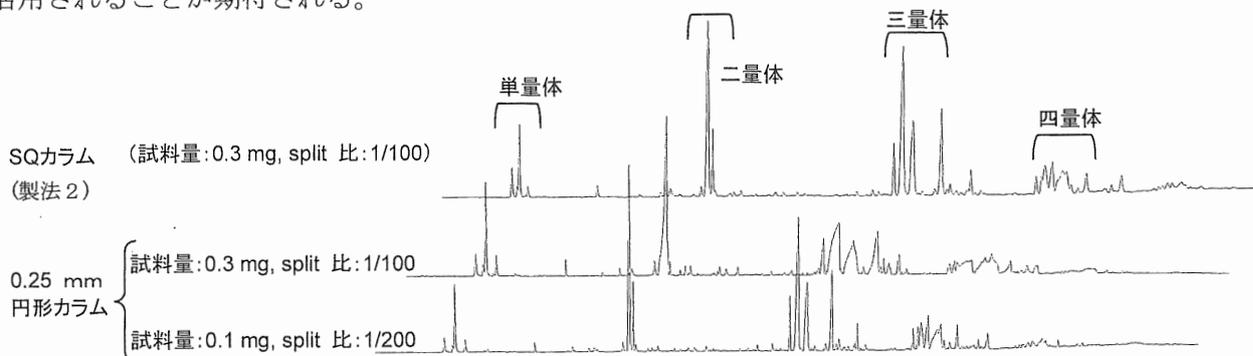


Fig.3 PANのピログラムにおける0.25 mm φ円形カラムとSQカラムの分離に及ぼす試料導入量の影響
< 熱分解温度：600°C，カラム長：20 m，膜厚：0.25 μm，He流量（0.25 mmカラム：1 ml/min，SQカラム：7 ml/min）、GC oven: 40-320°C (20 °C/min)，検出器: FID >

参考文献

- 1) M.J.E.Golay, in D.H.Desty (Editor), Gas Chromatography 1958, Butterworths, London, 1958
- 2) H.D.Papendick and J.Baudisch, J. Chromatogr. 122 (1976) 443-450
- 3) G.Du Plessis, P.Torline and N.Kozma, Chromatographia, 10 (1977) 624
- 4) D.H.Desty and A.A.Douglas, J. Gas Chromatogr. 142(1977) 39-56
- 5) P.Sandra and M.Verzele, J.HRC&CC, 3(1980) 253-256

ガスクロマトグラフィー分析用試料前処理デバイスの開発と応用

山梨大学工学部応用化学科 植田 郁生 (うえた いくお)

1. 緒言

近年、高度な分析装置の開発が進み、微量な試料をより迅速かつ高感度に測定することが可能となってきた。一方で試料前処理操作は依然として煩雑で時間を要する場合が多い。

揮発性有機化合物(VOCs)を測定するには一般的にガスクロマトグラフィー(GC)が用いられており、特にガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MC)は高い定性能力と感度を有しているため、VOCsの分析には無くてはならない装置である。気体試料中のVOCsを分析するために、次の二つの試料前処理法が一般的に使用されてきている。一つは、活性炭粒子等が入った抽出管を用いて気体試料中のVOCsを捕集した後に、二硫化炭素等の有機溶媒で脱着し、その脱着溶液を分析する溶媒抽出法である。この方法は脱着溶媒を必要とし、時間と手間もかかる上に、脱着溶媒のピークが分析に影響する場合もある。そこで、近年は吸着剤を充填した抽出管を用いてVOCsを捕集した後に、専用の加熱脱着装置を用いてVOCsを脱着し、GCに導入する加熱脱着法が広く使用されてきている。加熱脱着法は高感度で自動化も進んでおり、多検体の試料を分析する際に特に有用であるが、比較的高価な専用の加熱脱着装置が必要である。固相マイクロ抽出(SPME)は簡便かつ無溶媒の試料前処理法であるが、低い再現性やキャリーオーバー等の問題がある。

本研究では、空気中のVOCsを簡便かつ迅速に抽出・脱着させることが可能な針型の試料前処理デバイスを開発した[1-3]。この針型抽出デバイスは、ステンレス製の針の内部に、繊維あるいは粒子を抽出媒体として充填している。目的VOCsを抽出媒体上に捕集した後は、抽出針を通常のGC注入口にそのまま挿入して脱着させることができる。従って、非常に簡便かつ迅速な脱着操作ながらも高感度な分析が可能となる。また、試料の脱着の際に専用の機器等を必要としない。更に、針型抽出デバイスは繰り返して100回以上使用することも可能である。

2. 繊維充填型抽出針

揮発性が高く、そのまま抽出することが困難なVOCsを濃縮するために、図1(A)に示す様な繊維充填型抽出針を作製した。これは内径0.5 mmのステンレス製の針の内部に、表面を高分子被覆した直径約12.5 μm の合成細繊維(Zylon)を約3 cm充填している。繊維表面に予め誘導体化試薬を担持させておくことにより、針先から採取した空気試料中の目的化合物を繊維上で誘導体化すると同時に濃縮することが可能である。50 mLの気体試料の採取時間は約5分である。誘導体化物を脱着する際には少量の有機溶媒を用いる。

これまでに、誘導体化試薬として2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)を用いた揮発性アルデヒド・ケトン類の高感度分析[4]および、臭化水素水溶液を用いた酸化エチレンの高感度分析[5]に成功している。

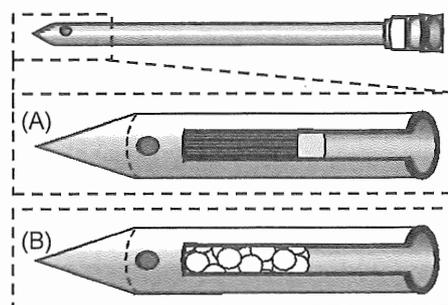


図 1 針型抽出デバイスの概略図。(A)繊維充填型および(B)粒子充填型。

3. 粒子充填型抽出針

粒子充填型抽出針（図1(B)）は誘導体化反応を必要としない一般的なVOCsを抽出することを目的としている。針内に充填する粒子は粒径約150~180 μmであり、測定対象化合物に応じて粒子の種類や充填量を最適化させることができる。濃縮したVOCsの脱着はシリンジ内の窒素とGC注入口の熱だけである[6]。また、抽出した化合物を針内で数日間、室温で保存することも可能である。

これまでに、メタクリル酸-エチレングリコールジメタクリレート共重合体粒子を抽出媒体に用いた空気環境中の喫煙関連化合物の測定[7]、種々の素材に吸着した喫煙関連物質の測定[8]およびポリジビニルベンゼン(DVB)粒子充填針を用いた火災現場における油分の迅速・高感度測定[9]に成功している。また、30分以上の空気試料を採取する必要がある室内空気環境測定のために、DVBと活性炭粒子を2層に充填した抽出針開発し、新築建物内のVOCsの高感度分析を行った[10]。さらに、粒子充填型抽出針をヒト呼気中のVOCsの測定に応用してきている。これまでに呼気中アセトンの抽出・分析による2型糖尿病の非侵襲スクリーニング分析[11]および呼気中の高揮発性有機化合物の分析[12]を行っている。

上述の空気試料中VOCsの高感度分析技術を応用して、水道水中に含まれるVOCsを針型抽出デバイスを用いて簡便に分析する新規パージ・トラップ分析法の開発も行っている（図2）。抽出媒体としてDVB、活性炭粒子、およびカーボンモレキュラーシーブ(CMS)粒子を3層に充填することで、幅広い揮発性を有する23種のVOCsを高効率に抽出し、高感度分析することに成功した[13]。

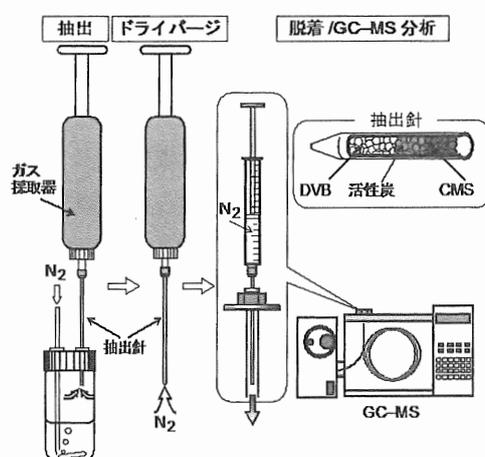


図2 針型抽出デバイスを用いるパージ・トラップ分析法の概略図。

4. 参考文献

- [1] Y. Saito, I. Ueta, M. Ogawa, A. Abe, K. Yogo, S. Shirai, K. Jinno, *Anal. Bioanal. Chem.*, **393**, 861-869 (2009).
- [2] 植田郁生, 齊戸美弘, *分析化学*, **60**, 833-844 (2011).
- [3] I. Ueta, Y. Saito, *Anal. Sci.*, in-press (2014).
- [4] Y. Saito, I. Ueta, M. Ogawa, K. Jinno; *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, 725-732 (2006).
- [5] I. Ueta, Y. Saito, N. B. A. Ghani, M. Ogawa, K. Yogo, A. Abe, S. Shirai, K. Jinno; *J. Chromatogr. A*, **1216**, 2848-2853 (2009).
- [6] Y. Saito, I. Ueta, K. Kotera, M. Ogawa, H. Wada, K. Jinno; *J. Chromatogr. A*, **1106**, 190-195 (2006).
- [7] Y. Saito, I. Ueta, M. Ogawa, M. Hayashida, K. Jinno; *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **44**, 1-7 (2007).
- [8] I. Ueta, Y. Saito, K. Teraoka, T. Miura, K. Jinno; *Anal. Sci.*, **26**, 569-574 (2010).
- [9] I. Ueta, Y. Saito, K. Teraoka, H. Matsuura, K. Fujimura, K. Jinno; *Anal. Sci.*, **26**, 1127-1132 (2010).
- [10] I. Ueta, A. Mizuguchi, K. Fujimura, S. Kawakubo, Y. Saito; *Anal. Chim. Acta*, **746**, 77-83 (2012).
- [11] I. Ueta, Y. Saito, M. Hosoe, M. Okamoto, H. Ohkita, S. Shirai, H. Tamura, K. Jinno; *J. Chromatogr. B*, **877**, 2551-2556 (2009).
- [12] I. Ueta, E.L. Samsudin, A. Mizuguchi, H. Takeuchi, T. Shinki, S. Kawakubo, Y. Saito; *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **88**, 423-428 (2014).
- [13] I. Ueta, N.A. Razak, A. Mizuguchi, S. Kawakubo, Y. Saito, K. Jinno; *J. Chromatogr. A*, **1317**, 211-216 (2013).

受賞者・企業一覧

ガスクロマトグラフィー研究懇談会

ガスクロマトグラフィー生誕 60 年記念講演会、受賞者・企業一覧（五十音順、敬称略）

2013 年 12 月 6 日、北とぴあ飛鳥ホールにて

奨励賞

伊東浩一（フロンティア・ラボ（株））

「GC 用熱分解・熱脱離用小型反応炉の開発と応用」に関する研究

今中怒志（ジーエルサイエンス（株））

「GC,GC/MS を用いた環境中揮発性成分の分析法の開発と応用」に関する研究

植田郁生（山梨大学）

「ガスクロマトグラフィー分析用試料前処理デバイスの開発と応用」に関する研究

笹本喜久男（ゲステル（株））

「食品分析における GC 用新規試料前処理・導入技術開発と多次元 GC/MS 分析法の研究
と応用」に関する研究

杉田和俊（（株）MC エバテック）

「GC,GC/MS を用いた環境分析法の開発と応用」に関する研究

杉立久二代（アジレント・テクノロジー（株））

「GC、GC/MS を用いた食品中の残留農薬分析法」に関する研究

武井義之（ジーエルサイエンス（株））

「GC、GC/MS のための試料処理法の開発と応用」に関する研究

武知亮（（株）島津製作所）

「GC 用光イオン化検出器の開発と応用」に関する研究

渡辺卓郎（（独）産業技術総合研究所）

「反応ガスクロマトグラフィーを用いた国際単位系にトレーサブルな有機混合標準物質
への新規値付け方法の開発」に関する研究

研究功績賞

秋山賢一（（一財）日本自動車研究所）

門上希和夫（北九州市立大学）

金子広之（東京化成製造サービス（株））

小村啓（（公財）サントリー生命科学財団）

佐藤博（長崎国際大学）

瀬戸康雄（警察庁科学警察研究所）

代島茂樹（アジレント・テクノロジー（株））

古野正浩（ジーエルサイエンス（株））

前田恒昭（（独）産業技術総合研究所）

山上仰 (西川計測 (株))
和田豊仁. ((株) 島津製作所)
鱒川彰 (アサヒビール (株))

以下 2013CJK で表彰済み

Prof. Dr. Jin-Ming Lin (林金明 : 清華大学)
Dr. Jaeho Ha (KFRI)
Prof. Dr. Mangoo Kim (Kangwon National University)
Prof. Dr. Dongsun Lee (Seoul Women's University)

技術功績賞

アジレント・テクノロジー (株)
ゲステル (株)
サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)
ジーエルサイエンス (株)
(株) 島津製作所
西川計測 (株)
日本電子 (株)
(有) ピコデバイス
フロンティア・ラボ (株)

貢献賞 (団体)

(株) アイスティサイエンス
エスアンドエー・ラボ (株)
エス・ジー・イージャパン (株)
大塚製薬 (株)
ケイサイエンス (株)
(一財) 化学物質評価研究機構
(株) 島津ジーエルシー
シグマアルドリッチジャパン合同会社
信和化工 (株)
テクノインターナショナル (株)
東京化成工業 (株)
(株) パーキンエルマージャパン
LECO ジャパン (株)

貢献賞 (個人)

安藤晶 (ジーエルサイエンス (株))
大橋眞 (エス・ジー・イー・ジャパン (株))
田中久光 ((公社) 日本分析化学会)
中里正光 (ジーエルサイエンス (株))
中村貞夫 (アジレント・テクノロジー (株))
羽田三奈子 (サーモフィッシャーサイエンティフィック (株))
藤井大将 (エス・ジー・イー・ジャパン (株))
本田俊哉 ((株) 日立製作所)
牧岡慎吾 ((株) 島津製作所)

感謝状一覧（順不同、敬称略）

感謝状（団体）

（株）ジェイ・サイエンスラボ
（株）ラウンドサイエンス
アルファ・モス・ジャパン（株）
エーエムアール（株）
ブルカー・ダルトニクス（株）
（株）ENVサイエンストレーディング
太陽日酸（株）
和光純薬工業（株）
関東化学（株）
林純薬（株）
高千穂商事（株）
（株）堀場エステック
ピークサイエンティフィックジャパン（株）
レステックコーポレーション
エルシーサイエンス（株）
エフアイエス（株）
新コスモス電機（株）
金陵電機（株）

特別感謝状

麻布大学

生命・環境科学部環境科学科 後藤純雄

生命・環境科学部環境科学科 久松 伸

獣医学部獣医学科 高木敬彦

<カタログ展示企業一覧>

(五十音順)

(株) アイスティサイエンス
アジレント・テクノロジー (株)
エーエムアール (株)
エス・ジー・イー・ジャパン (株)
大塚製薬 (株)
関東化学 (株)
ゲステル (株)
サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)
ジーエルサイエンス (株)
シグマアルドリッチジャパン合同会社
(株) 島津ジーエルシー
(株) 島津製作所
高千穂商事 (株)
テクノインターナショナル (株)
東京化成工業 (株)
西川計測 (株)
日本電子 (株)
日本分析工業 (株)
林純薬工業 (株)
ピークサイエンティフィックジャパン (株)
フィガロ技研 (株)
和光純薬工業 (株)

<広告掲載企業一覧>

(掲載順・順不同)

(有) ピコデバイス
(株) 島津製作所
ゲステル (株)
日本分析工業 (株)
ジーエルサイエンス (株)
関東化学 (株)
(株) ジェイ・サイエンス・ラボ
太陽日酸 (株)
エルシーサイエンス (株)
アルファ・モス・ジャパン (株)
高千穂商事 (株)
レステックコーポレーション

皮膚ガス/微量 VOC ガス用低温濃縮装置 NIT-P 型



特 徴

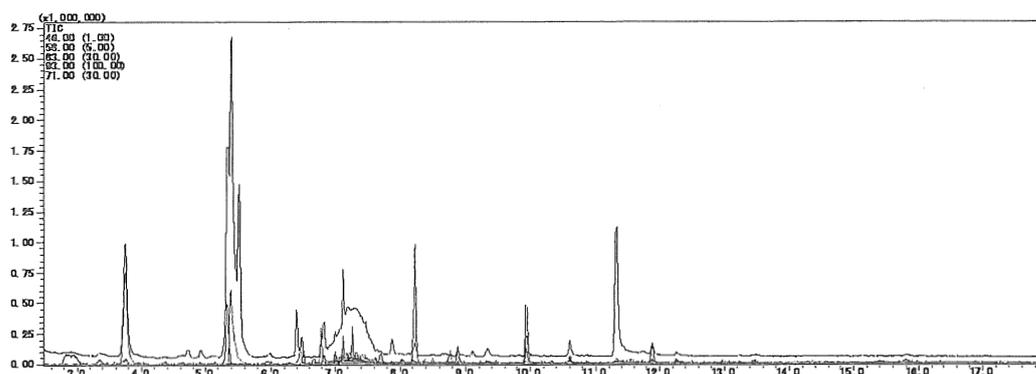
これまでにない少量のガスを用いて、その高倍率の低温直接濃縮により極微量ガス (ppbレベル) の高感度分析を可能になりました。また室内空気、環境中のガス、素材 (建材など) の表面からの放出ガス等が容易に分析できます。

この装置は、希薄なサンプルガスの濃縮をループ形状の捕集管中に高効率に冷却濃縮 (液体窒素使用) するためのトラップシステムです。

同時にそのまま、市販ガスクロマトグラフや GC/MS にオンライン注入が出来ます。1サイクルは45秒で可能です。微量 VOC ガスの濃縮とクロマトグラフ分離分析に最適です。

下図は、本装置を GC/MS に接続し分析した結果例で、

精度の高い分析ができています。



手から皮膚ガスを5分間捕集し、そのうちの25 mlを低温濃縮し、オンラインでガスクロマトグラフ/質量分析計により測定したクロマトグラム。アセトン (0.24 ppm)、エタノール (0.86 ppm) x、リモネン、ノナナールなどが定量でいます。

この微量ガス用濃縮装置 NIT-P は、トラップ管と呼ばれる0.05~0.1 mlの特殊ステンレススチール細管を冷却することにより凝縮捕集を行ない、そのまま自動的にガスクロマトグラフにオンライン注入することができます。このシステムの利点は以下の通りです。

1. サンプルの低温濃縮を約15~60秒の短時間行い250~1000倍の高倍率の濃縮ができます。
2. 一回の測定にはサンプルガスは、通常25~50 mlをも用いますが、これよりも少なくもても可能です。
3. トラップ管温度を任意に制御できるのでサンプル捕集条件を最適化できます。
4. キャピラリーカラムへのオンライン注入が出来ますので、迅速に測定が実施出来ます。

○本体価格 310万円(消費税別)

有限会社ピコデバイス

名古屋市千種区千種二丁目22番8号名古屋医工連携インキュベータ TEL(052)735-7327

FAX(052)526-8616 ; <http://www.pico-device.co.jp>、[mail:pico@pico-device.co.jp](mailto:pico@pico-device.co.jp)

時代は、微量分析ガスクロマトグラフへ

高感度ガスクロマトグラフシステム

Tracera

トレイセラ

Plasma Technology is the Future of GC Detection

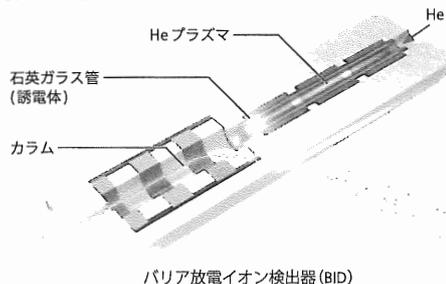
従来のTCD、FIDの汎用検出器では検出が難しかった、サブppmレベルの微量成分の分析。プラズマによる検出技術で、ついに、これが可能になりました。

あらゆる成分を分析できるTraceraは、1台で多くの分析アプリケーションをカバーし、シンプルで高感度な分析を実現します。



微量分析を可視化する革新的なプラズマ技術

Traceraが搭載するのは、誘電体バリア放電プラズマによるイオン化法を用いたバリア放電イオン化検出器(BID)です。BIDは、石英ガラス管上に高電圧を与えることでHe(ヘリウム)プラズマを発生させ、続いてカラムから溶出した化合物がHeプラズマからの光エネルギーを受けてイオン化し、これらが収集電極により捕集されピークとして出力されます。

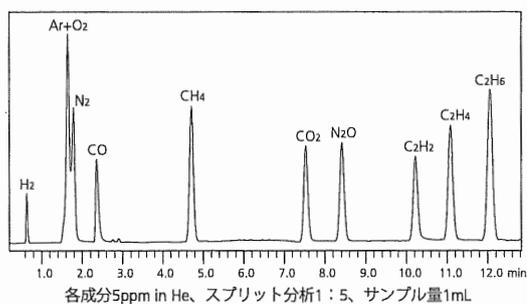


バリア放電イオン検出器(BID)

High Sensitivity

TCDの100倍以上、FIDの2倍以上の高感度を実現

Traceraが搭載するバリア放電イオン化検出器(BID)は、ヘリウムプラズマを発生させ、その非常に高いプラズマの光エネルギーにより試料成分をイオン化し、高感度に検出することができます。従来の汎用検出器TCDの100倍以上、FIDの2倍以上という高感度を実現しています。



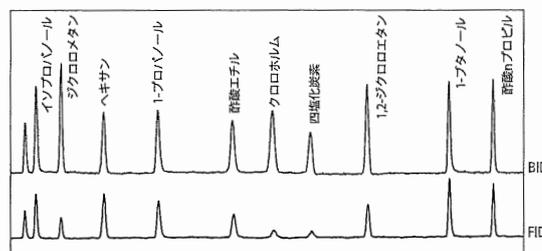
無機ガス、低級炭化水素の高感度分析

従来の分析手法では、複数の検出器(装置)が必要でしたが、Traceraでは適切な分離カラムを選択することにより、無機ガス、低級炭化水素の混合ガスを高感度に分析することが可能となります。

Novel Universal Detector

汎用検出器では難しかった、あらゆる成分を検出

BIDのヘリウムプラズマは非常に高いエネルギーを持っているため、BIDのプラズマガスであるHeおよび、Heの光エネルギーよりイオン化エネルギーの高いNe以外のすべての有機化合物、無機化合物を感度差少なく検出できます。FIDでは感度が低下するアルデヒド・アルコール・ハロゲン類でも分析感度の向上が図れます。



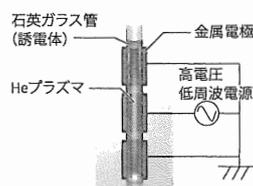
各成分10ppm in メタノール、スプリット分析 1 : 29、サンプル量1μL

BIDとFIDの感度比較

BIDを用いると、FIDで感度が低下するアルデヒド類、アルコール類、ハロゲン類の分析感度の向上を図ることができます。また、化合物間での相対感度差が少ないのも特長です。

Long-Term Stability

電極を守るバリア放電技術により、長期安定性を保持



BIDで採用したバリア放電技術は、プラズマが金属電極に触れない構造です。またプラズマの温度が室温に近い低温であり、BID電極部が高温になりません。そのため、電極の劣化が半永久的に起こらず、長期的に安定した分析が可能です。

詳細は、 **Tracera**

トリプル四重極型 ガスクロマトグラフ質量分析計
Gas Chromatograph Mass Spectrometer

GCMS-TQ8030

— *Speed Beyond Comparison* —

「より迅速に」、「より正確に」、さらに「よりスムーズに」を実現するための
トリプル四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計、それが“GCMS-TQ8030”です。
最先端のUFテクノロジーを結集しています。



■ 高感度・高選択性

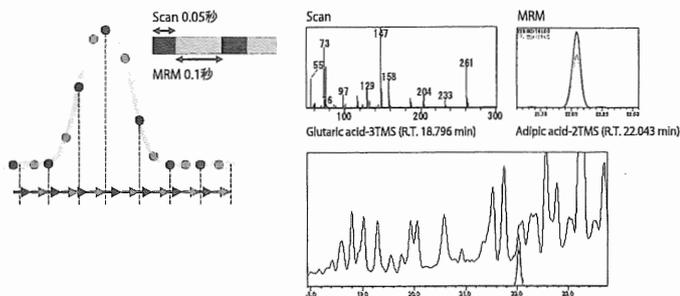
- 島津独自のイオン源が、さらなる高感度化を実現
- オーバードライブレンズにより中性ノイズを低減
- 多彩な測定モード

■ 高速性

- UFsweeper®により600 MRM/秒が可能に
- ASSP™機能により20,000 u/秒の高速スキャンを実現
- スキャン/MRM測定で豊富な情報を取得

■ 優れた操作性

- AART機能によりMRM保持時間を自動修正
- Easy sTop機能によりメンテナンス時の
ダウンタイムを削減
- デザイン性と機能性を備えた装置設計



スキャン/MRMを用いたラット尿中の代謝物分析
黒：トータルイオンクロマトグラム (m/z 45 - 600)
青：MRMトランジション275 > 241
赤：MRMトランジション275 > 111

島津独自のイオン源が、さらなる高感度化を実現

GCMS-TQ8030



GCMS-QP2010 Ultra
GCMS-QP2010 SE

GCMS-TQ8030

LCMS-9020

LCMS-9040

LCMS-9000

LCMS-2020

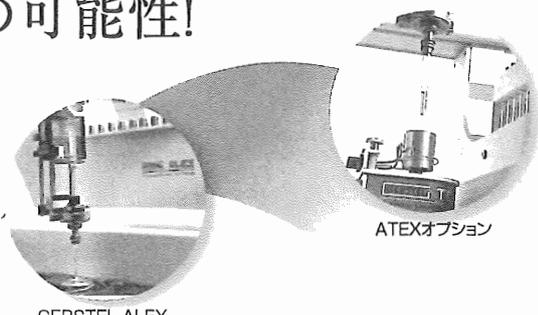
LCMS-IT-TOF

詳細は、[島津UFMS](#)

多機能 + 多目的

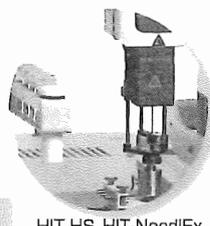
GERSTEL

目的に合わせてカスタマイズ。
1台で無限の可能性!

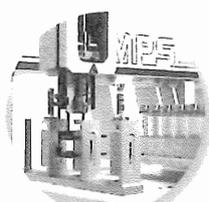


ATEXオプション

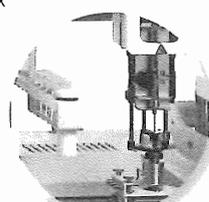
GERSTEL ALEX



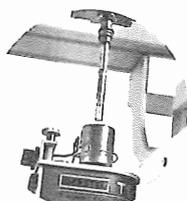
HIT-HS, HIT-NeedlEx



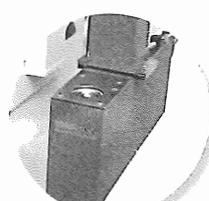
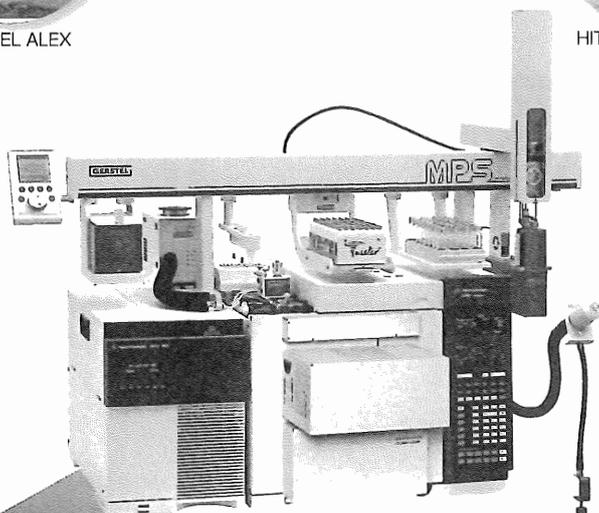
MFXオプション



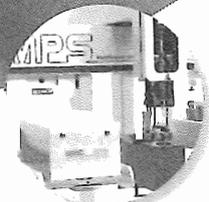
HIT-SPME



吸着管による加熱脱着



DHSオプション



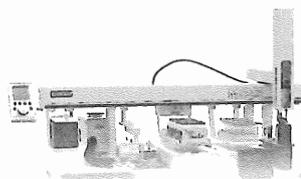
SPEオプション



Twister

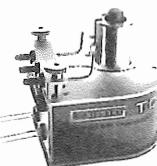


EG-Silicone Twister



GERSTEL MPS2-xt + GERSTEL TDU GC、GC-MS用多機能オートサンプラ + 多目的加熱脱着装置

液体注入、ヘッドスペース注入、SPMEの基本機能に加えて、GERSTEL CIS4やGERSTEL TDUと組合せる事で、様々な試料前処理・導入技術の自動化が可能になります。



- Twister
待望のNew Twister (EG-Silicone Twister)が登場しました。
- ATEX
液体、固体試料の直接試料導入が可能です。
- ALEX
注入口のライナー自動交換を実現しました。

- HIT-HS, HIT-SPME, HIT-NeedlEx
加熱脱着装置TDUへの注入で回収率の向上、高感度化が図れます。
- MFX
SPMEファイバーの自動交換を実現しました。
- DHS
高感度、網羅的分析を実現するダイナミックヘッドスペースです。

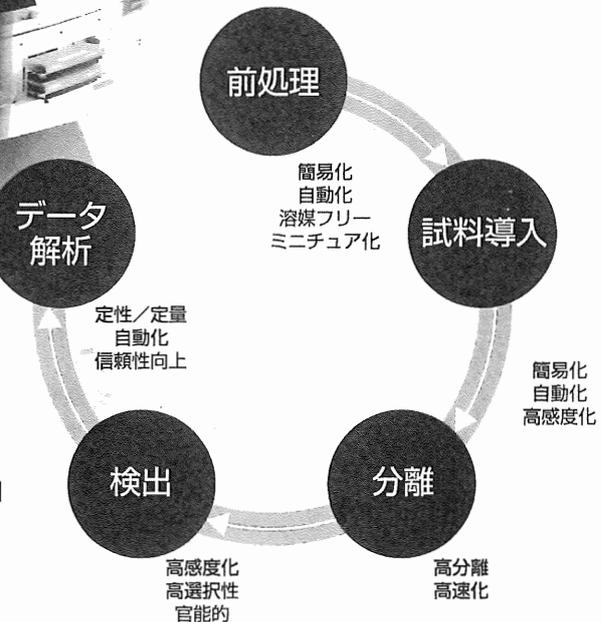
GERSTEL ゲステル株式会社 / GERSTEL K.K. 〒152-0031 東京都目黒区中根1-3-1 三井住友銀行都立大学駅前ビル4F
TEL: 03-5731-5321 / Mail: info@gerstel.co.jp

ニーズに応える、ゲステルの先進ソリューション。 www.gerstel.co.jp



ゲステルの におい分析

目的に合わせ、前処理からデータ解析までの技術を自在に組み合わせたソリューションを提供します。



● 前処理

ゲステル前処理装置と組み合わせ、

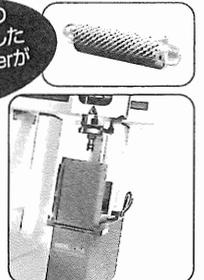
● 試料導入

より高感度に!

- GERSTEL TDS/TDU 加熱脱着システム
- GERSTEL MPS2-xt 多機能オートサンブラ
- GERSTEL MPS HIT Hot Injection and Trapping
- GERSTEL DHS ダイナミックヘッドスペース
- GERSTEL Twister スターパー抽出

極性成分の濃縮を実現した新しいTwisterが登場!

▼ EG-Silicone Twister



▲ GERSTEL DHS

● 分離

最新のハートカット2次元GC-MS技術 1D/2D-GC-O/MS

● 検出

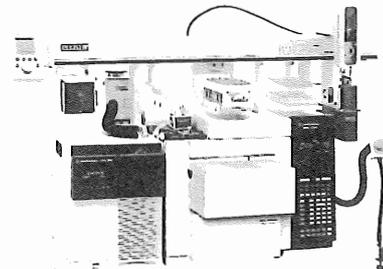
ゲステルにおい嗅ぎシステム(GERSTEL ODP 3)

ODP3では高沸点成分の香気成分のおい嗅ぎにも対応が可能。

● データ解析

未知成分の同定に威力を発揮するソフトウェア

- MassWorks ~精密質量キャリブレーションソフトウェア~
四重極MSから精密質量を算出。
精密質量スペクトルと同位体比補正による組成式の推定。
- AromaOffice 2D ~2次元GC-MS用香気成分データベース~
1次元目カラム、2次元目カラムのRIよりクロスサーチが可能
世界トップクラスの圧倒的データベース(101,398件 2013/9現在)



▲ 1D/2D切替GC-MSにおい分析システム

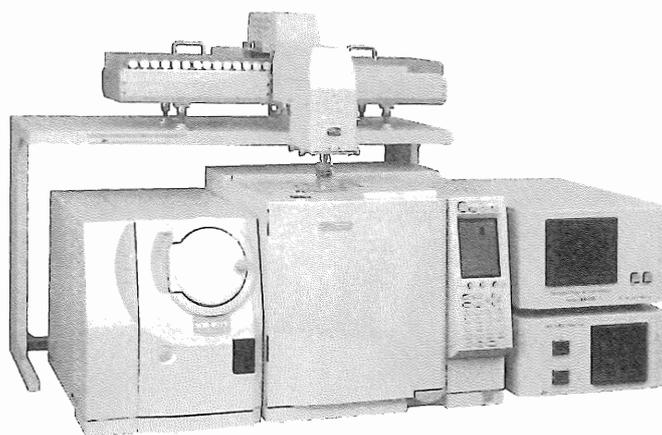
ニーズに応える、ゲステルの先進ソリューション。

GC,GC/MS用 キューリーポイント加熱脱着装置

材料評価革命！

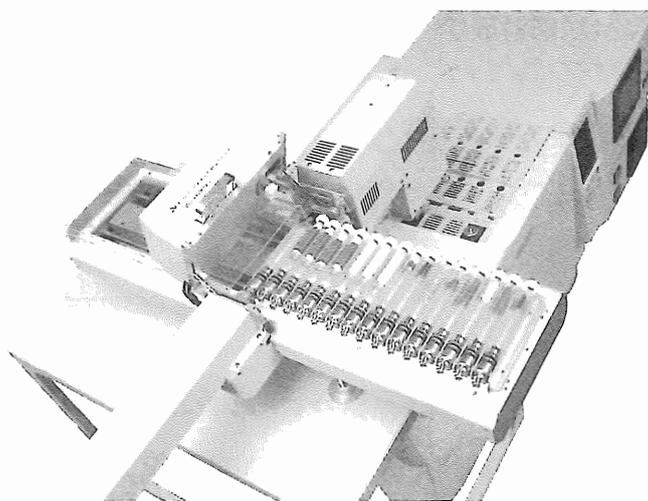


「材料評価分析の良し悪しは、八割が前処理で決まる…」
あるお客様から教わりました。



キューリーポイント加熱脱着装置 JTD-505 III

画像は弊社JTDを島津製作所様GC/MSに取りつけた例。
国内外いずれのメーカー、新旧問わず取り付け可能です。



私たちJAIはお客様の分析“前処理”をお手伝いしています。
たとえば、この加熱脱着装置の試料管は内径12ミリ。
材料を直接導入するほうが簡単、正確なデータが得られます。

“試してみたい”のお問い合わせは

JAI 日本分析工業株式会社 URL: <http://www.jai.co.jp/> E-mail: sales-1@jai.co.jp ISO9001/14001取得

- 本社・工場：〒190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵208 TEL 042-557-2331 FAX 042-557-1892
- 大阪営業所：〒532-0002 大阪市淀川区東三国5-13-8-303 TEL 06-6393-8511 FAX 06-6393-8525
- 名古屋営業所：〒465-0025 愛知県名古屋市名東区上社3-609-3D TEL 052-709-5400 FAX 052-709-5403

高分子分析の未来と取り組む！

GC,GC/MS 用熱分解装置

キューリーポイントインジェクター JCI-22/22S

お持ちの GC,GC/MS の用途を広げる

据付いらずで、シリンジインジェクション感覚でご使用いただけます。

Feature 1

重さわずか **98グラム***

*ケーブル重量を含まず

Feature 2

ワンタッチ操作の **インジェクションスイッチ**

わずか **5秒** でサンプル導入

Feature 3

試料はここに **高周波誘導加熱方式**

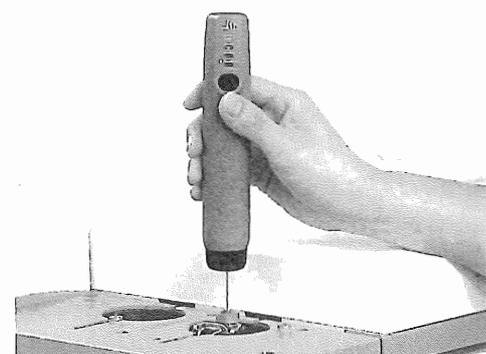
Feature 4

交換式ニードルで **コンタミゼロ**

多彩な用途

- 熱分解導入: 160~1,040°C
誘導体化導入可能
- 発生ガス導入・VOC導入
・匂い成分導入

Injecto

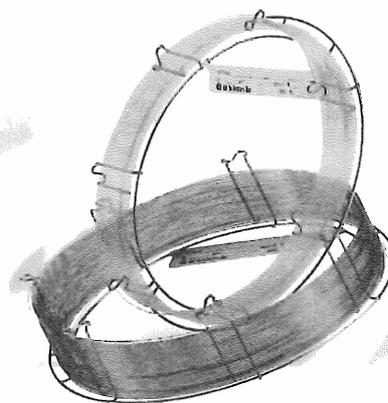


JAI 日本分析工業株式会社

URL <http://www.jai.co.jp/> ISO9001/14001 取得

- 本社・工場: 〒190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵 208 TEL 042-557-2331 FAX 042-557-1892
- 大阪営業所: 〒532-0002 大阪市淀川区東三国 5-13-8-303 TEL 06-6393-8511 FAX 06-6393-8525
- 名古屋営業所: 〒465-0025 愛知県名古屋市名東区上社 3-609-3D TEL 052-709-5400 FAX 052-709-5403

GCキャピラリーカラム InertCap® シリーズ



イナートキャップシリーズは、国内の自社工場で厳格な品質管理のもとに一貫生産される高品質GCキャピラリーカラムです。

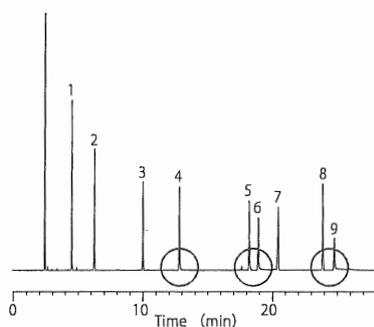
● 高不活性

独自の内面不活性処理技術により、カラム内面に残存する金属、ハロゲン化物、シラノール基を徹底的に排除しているため、極性、塩基性、酸性、金属配位性などの吸着性の高い化合物に対しても、優れたピーク対称性が得られます。

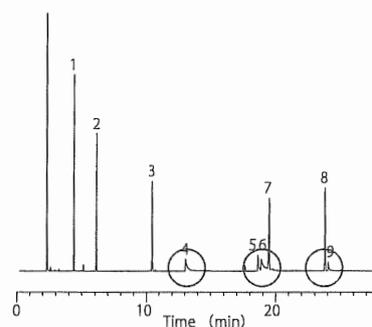
高吸着性サンプルの分析比較

System : GC/FID
Column : 0.25 mm I.D. × 30 m df=0.25 μm
Col. Temp. : 60 °C - 4 °C/min - 250 °C
Injection : 250 °C
Detection : 250 °C
Sample Size : 0.1 mg/mL in methanol 0.2 μL

1. *n*-Undecane
2. *n*-Dodecane
3. 4,6-Dimethylpyrimidine
4. 1-Aminooctane
5. *N,N*-Dicyclohexylamine
6. 1-Aminododecane
7. *n*-Heptadecane
8. 2,6-Dimethylaniline
9. 1-Aminododecane



InertCap Pure-WAX



他社WAXカラム

● ローブリード

GC/MS 分析では、S/N 比・検出下限の向上やMS 部汚染を防止する上で、ベースライン上昇の小さいローブリードカラムを選択することが重要です。イナートキャップGC/MS 用カラムは、卓越した重合技術などにより、ブリード量が極めて少ないカラムを実現しています。

● 豊富な種類をラインアップ

イナートキャップシリーズは、無極性から高極性まで様々な液相のカラムを取り揃えており、お客様の分析用途に合わせて選択できるよう準備しています。

※詳しい資料をご希望の方は下記問い合わせ先まで請求してください。資料請求No. GC 0028



ジーエルサイエンス株式会社

本社 営業企画部
〒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
電話03(5323)6611 FAX03(5323)6622
webページ : <http://www.gls.co.jp/> E-mail: info@glsc.co.jp

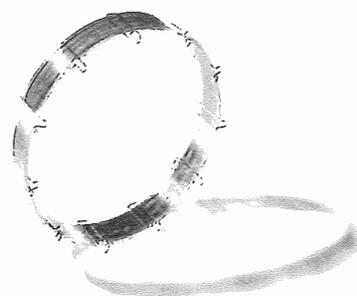
Restek社 GCキャピラリーカラム

Restek社は、クロマトグラフィー用消耗品及び周辺部品を製造販売する大手メーカーであり、GCカラムや消耗品、不活性処理チューブなど、世界中の分析研究者に愛用されております。当社製品ラインアップにRestek社製品が加わることにより、ユーザー様の分析業務にお役立ていただけるものと確信いたしております。

Rxi[®] シリーズ

RESTEK

- ・微量の塩基性及び酸性化合物に対して不活性
- ・超低ブリード
- ・カラムロット間の優れた再現性



● Rxi[®] シリーズラインアップ

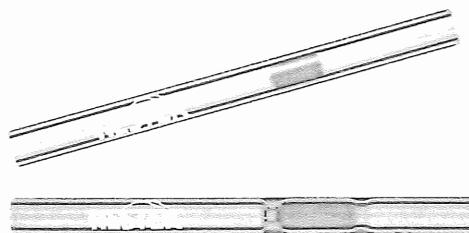
- ・Rxi-1ms
- ・Rxi-5ms
- ・Rxi-5Sil MS
- ・Rxi-XLB
- ・Rxi-35Sil MS
- ・Rxi-17
- ・Rxi-17Sil MS
- ・Rxi-PAH
- ・Rxi-624Sil MS
- ・Rxi-1HT
- ・Rxi-5HT
- etc

上記以外にも、Restek社のGCキャピラリーカラムを多数取り揃えています。詳細はお問合せください。

GC用ライナー

Sky[™] ライナー

Restek社の新しい不活性処理技術を採用した高不活性ライナーです。微量分析、高感度分析の際に、最高の結果が期待できます。



※詳しい資料をご希望の方は下記問い合わせ先まで請求してください。資料請求No. GC0027



ジエールサイエンス株式会社

本社 営業企画部
〒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
電話03(5323)6611 FAX03(5323)6622
webページ：<http://www.gls.co.jp/> E-mail: info@glsc.co.jp

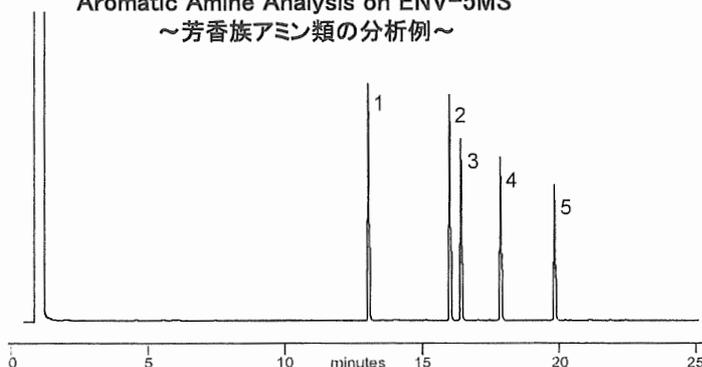


Kanto Reagents

MIGHTY CAP™の特徴

- ◆高耐熱カラム
低ブリード化の実現
- ◆カラム内面のシラノール基の低減
テーリングを阻止
- ◆不活性化処理を強化
初期段階における高不活性度
高不活性度の寿命を改善

Aromatic Amine Analysis on ENV-5MS
～芳香族アミン類の分析例～



Column : ENV-5MS 0.25mmID x 30m 0.25um
 Oven : 40C(1min) – 8C/min – 280C
 Inlet : 280C Split
 Detector : FID
 Carrier Gas : He 12psi

Components : 5ng/uL

1. Decylamine
2. 1,9-Diaminononane
3. 4-Nitroaniline
4. 3-Nitroaniline
5. 2-Nitroaniline

MIGHTY CAP™ 製品の一例

製品番号	製品名	内径	長さ	膜厚
95101-06	MIGHTY CAP ENV-5MS	0.25mm	30m	0.25um
95106-01	MIGHTY CAP ENV-5MS	0.32mm	30m	0.25um
95101-15	MIGHTY CAP ENV-5MS	0.25mm	30m	0.1um
95101-14	MIGHTY CAP ENV-5MS	0.25mm	15m	0.1um
95106-02	MIGHTY CAP ENV-35MS	0.25mm	30m	0.25um
95106-03	MIGHTY CAP ENV-35MS	0.32mm	30m	0.25um
95101-11	MIGHTY CAP ENV-17MS	0.25mm	30m	0.25um
95106-04	MIGHTY CAP ENV-17MS	0.32mm	30m	0.25um
95101-10	MIGHTY CAP ENV-8MS	0.25mm	30m	0.25um

※農薬リテンションインデックスのデータもございますのでご希望の場合は以下までお問合せ下さい。



関東化学株式会社

試薬技術部

東京都中央区日本橋室町2-2-1 03(6214)1090
 大阪市中央区瓦町2-5-1 06(6222)2796
 福岡市博多区東比恵2-22-3 092(414)9361

《 <http://www.kanto.co.jp>

E-mail; reag-info@gms.kanto.co.jp 》

Standards for pesticide residue analysis

残留農薬試験用標準品

各種試験法に対応した豊富な品揃え!
GC/MS、LC/MSを使用した一斉試験法に最適!

Foods

食品中の残留農薬分析
ポジティブリスト制度対応

- ❖ 告示試験法、通知試験法
品揃えが充実した各種標準品
- ❖ 一斉試験法、個別試験法に対応した混合標準液
各試験法に準拠した混合組成
確立された高い品質保証体制(濃度保証)
豊富な品揃え(GC/MS、LC/MS分析に対応、少包装品の追加)

Water

水質中の残留農薬分析
水質管理目標設定項目

- ❖ GC/MS及びLC/MSによる一斉試験法に準拠
- ❖ 新規対象農薬234種+オキソソルホン体を整備(除外農薬類を含む)

Environment

環境中の残留農薬分析

- ❖ 農薬登録保留基準
- ❖ POPs廃農薬
- ❖ ゴルフ場使用農薬
- ❖ 水質汚濁に係る農薬登録保留基準

ご希望に合せた農薬混合標準液も承っております!



関東化学株式会社 試薬事業本部

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2-2-1 (03) 6214-1090
〒541-0048 大阪市中央区瓦町2-5-1 (06) 6231-1672
〒812-0007 福岡市博多区東比恵2-22-3 (092) 414-9361

<< <http://www.kanto.co.jp> E-mail: reag-info@gms.kanto.co.jp >>

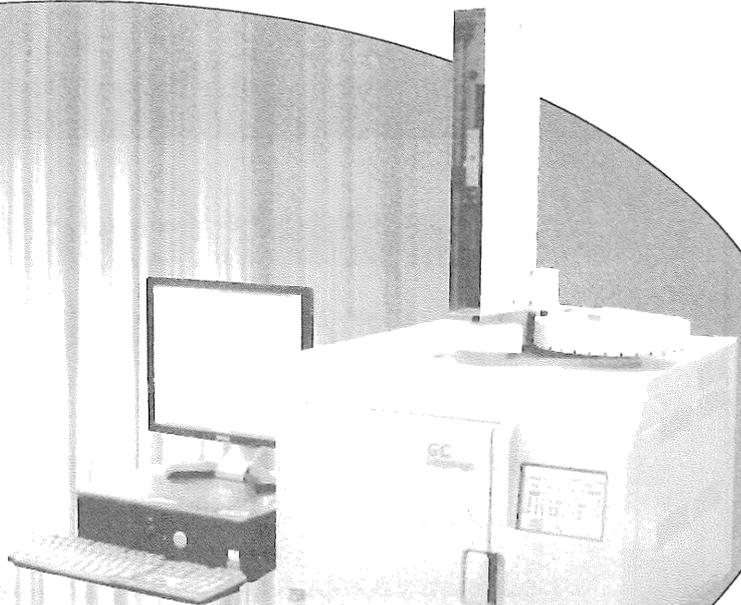


CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPH

GC Labostage

＜キャピラリーガスクロマトグラフ＞

高性能、信頼の技術



特徴

- ・冷却性能に優れた高性能カラム恒温槽の設置により生産性を向上
- ・電子流量制御により分析精度が向上
- ・幅広い分析に対応可能(キャピラリーカラム・ワイドボアカラム・バックドカラム)
- ・ガスセーバー機能によりランニングコストの大幅な削減
- ・FID検出器には消炎検知機能が標準装備された安心機構
- ・PCから分析条件の設定が可能

GBA-201 SERIES

＜悪臭物質自動測定システム＞

コールドトラップ法による 自動濃縮システム



特徴

- ・悪臭防止法(昭和46年6月1日 法律第91号、最終改正平成23年3月18日告示)に準拠した測定が行えます。
- ・液体酸素または液体アルゴンを使用したコールドトラップ法による自動濃縮システムです。
- ・手間のかかる濃縮操作からGCによる分析までの一連の操作が全自動で行え、作業効率は格段に向上します。
- ・デジタル積算流量計及びバルブ導入法の採用により優れた再現性を実現しました。
- ・濃縮量や時間の変更はタッチパネルより簡単に行え、あらゆるフィールドで採取された試料に対応できます。
- ・操作性、機能性を重視した設計で、試料のセットや濃縮管の交換は誰でも簡単に行えます。
- ・悪臭物質の分析が簡単でかつ迅速に行え、ルーチン測定に最適なシステムです。

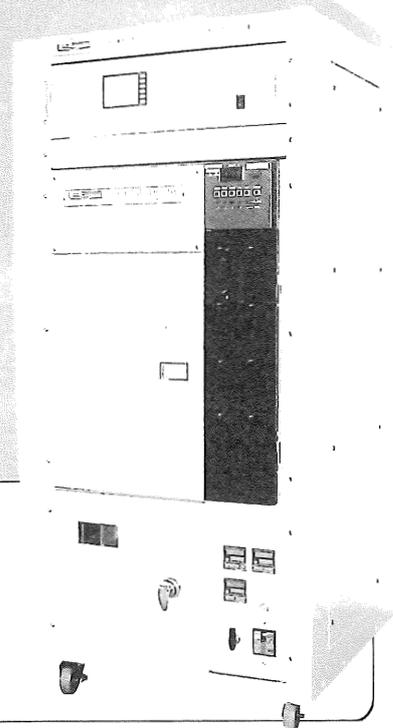


AUTOMATIC GAS CHROMATOGRAPH

AG-1 SERIES

<RS オートガスクロ>

多成分ガス同時分析



特 徴

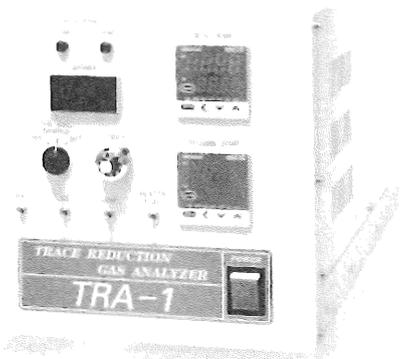
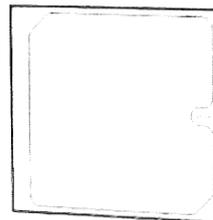
- ・最大3個の検出器と5系列のカラムシステムの同時装着が可能。
- ・ppbレベルからサブppmレベルまでの微量分析にも対応。
- ・水分多量のウェット状態でのガス分析にも最適。
- ・高速カラムシステムによる高速分析が可能
- ・表計算ソフトでの日報の作成やCSV形式でのデータ収録も可能。
- ・コンパクト設計で設置スペースも最小

TRACE REDUCTION GAS ANALYZER

TRA-1

<微量還元性ガス分析計>

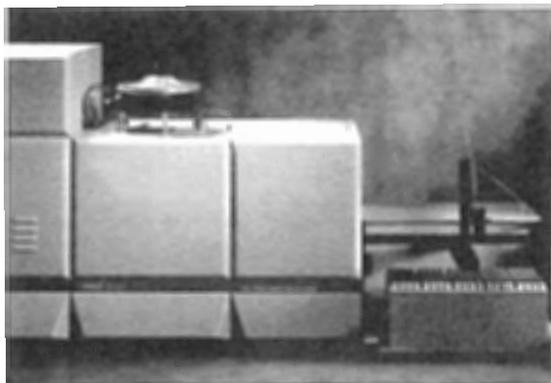
H₂, COのppbレベルの測定が可能



特 徴

- ・H₂, COのppbレベルの測定が可能
- ・自動サンプリングバルブ内蔵で試料前処理装置との連動及び自動測定が可能。
- ・プレカット機能内蔵で大気測定も安心。(プレカット機能の有無を指定可能)
- ・小型軽量で設置場所を取らず、移動も容易。
- ・電源とキャリアガスのみで測定可能。

全自動窒素炭素同位体比質量分析計 (ANCA-GSL)



ANCA-GSLは、生体試料中の ^2H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 、 ^{34}S の同位体比測定を目的に開発された高精度CONTINUOUS FLOW定磁場型質量分析計です。

〈特長〉

- CONTINUOUS FLOW方式により高速分析を実現しました。
- トリプルコレクタ付120°広角磁場型および真空引き二系列化により高精度分析を可能としました。
- 同一サンプルから ^{13}C 、 ^{15}N の同時分析を高精度で分析可能としました。
- WINDOWS対応全自動分析ソフトを開発しました。

〈仕様〉

- 質量範囲：2~66amu
- 精度(再現性) 0.15‰ (^{13}C) 0.15‰ (^{15}N)

高精度同位体比質量分析計 (GEO20-20)



GEO20-20は、ガスサンプル中の ^2H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 、 ^{34}S などの安定同位体比を高精度、高感度で分析できるDual-Inlet定磁場型質量分析計です。

〈特長〉

- DUAL-INLET方式により微量の試料で高精度、高感度分析を可能にしました。
- 独自開発したPenta Blocにより、分析系内のdead volumeを最小限にしました。
- トリプルコレクタ付120°広角磁場型および真空引き二系列化により高精度分析を可能としました。
- WINDOWS対応全自動分析ソフトを開発しました。

〈仕様〉

- 質量範囲：2~66amu
- 精度(再現性) 0.15‰ (^2H) 0.01‰ (^{13}C) 0.01‰ (^{15}N) 0.015‰ (^{18}O) 0.015‰ (^{34}S)

ガスクロマトグラフ分離燃焼分析計 (ANCA-ORCHID)



ANCA-ORCHIDは、GCで分離可能な生体サンプルの中の ^{13}C 、 ^{15}N を高精度で測定できる定磁場型質量分析計です。

〈特長〉

- サンプル中の目的構成成分の ^{13}C 、 ^{15}N の同位体比を測定できます。
- 少量サンプルの分析を可能としました。
- WINDOWS対応全自動分析ソフトを開発しました。

〈仕様〉

- 検出限界：0.5ngC 10ngN
- 精度(再現性) 0.2‰ (^{13}C) 0.5‰ (^{15}N)

製造元



総販売元



大陽日酸
The Gas Professionals

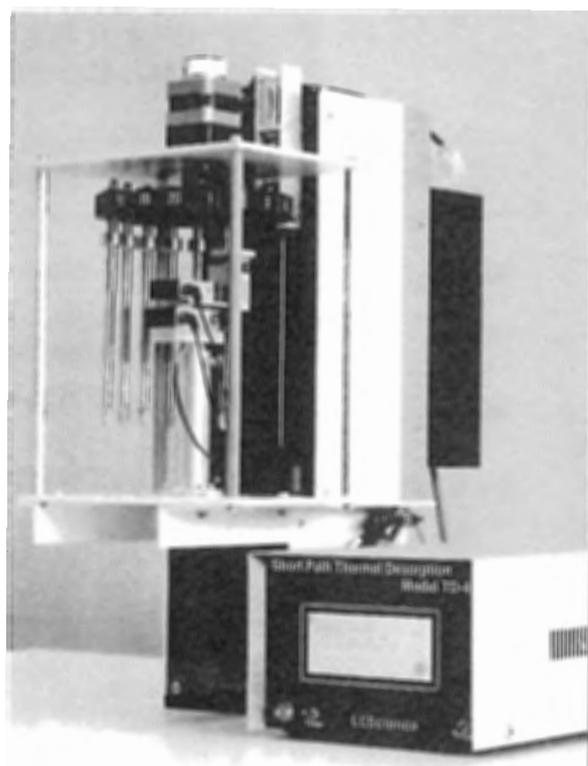
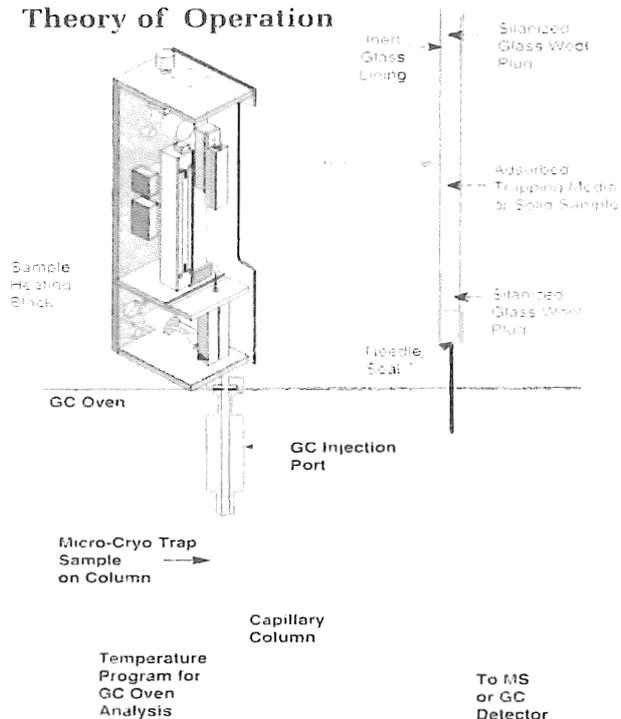
大陽日酸株式会社
メディカル事業本部
SI事業部

〒142-8558 東京都品川区小山1-3-26 東洋Bldg.
TEL. 03-5788-8550 FAX. 03-5788-8710

● 資料のご請求は、大陽日酸(株)までお気軽にご用命下さい。
メールアドレス Isotope.TNS@tn.sanso.co.jp
ホームページアドレス <http://stableisotope.tn-sanso.co.jp>

GC 及び GC-MS 用前処理装置 加熱脱着装置 TD-4J

Theory of Operation



特徴

このサーマルデソープション・ユニットは、あらゆる GC のインジェクションポート上に設置でき、揮発性、半揮発性サンプルを GC インジェクションポートからカラムへ直接デソープできます。サンプルによって汚染されやすい導入流路を最短にすることにより、サンプルを最適な状態（最大感度を持つ状態）で GC に送ることが出来るので、この新しいシステムは、これまでのデソープションシステムより優れています。サンプルは TenaxTMTA や活性炭のような吸着剤が充填されているガラスライニングステンレスチューブ（GLT）と呼ばれるデソープションチューブに気体を吸着したり、別の方法として固体、粉末、液体やフィルムなどのサンプルを直接チューブの中に入れ、サーマルデソープションすることが出来ます。分析する際、ニードルをデソープションチューブに取り付けて、ユニットにセットします。

Manual, AutoSampler タイプと LCO₂, LN₂ タイプでの組み合わせが可能です。

製造販売元

エルシーサイエンス株式会社

〒632-0086 奈良県天理市庵治町 8 3 0 - 1 6

TEL 0743-64-2860 FAX 0743-64-2867

E-mail chromat@lc-s.co.jp

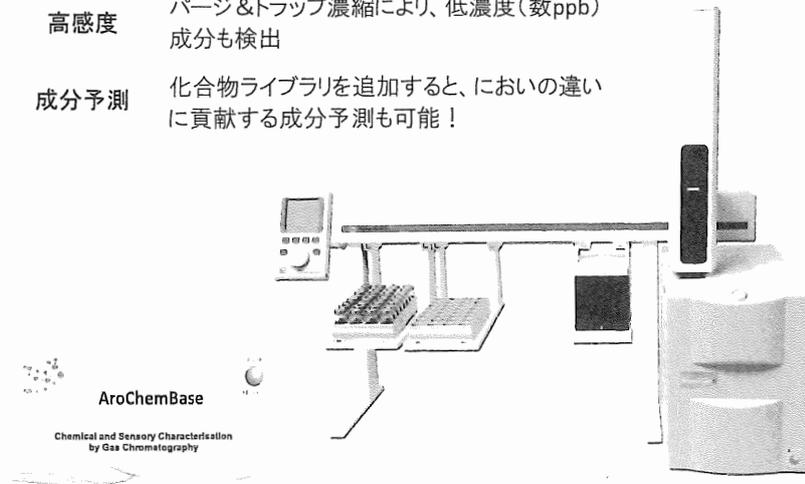
Web : www.lc-s.co.jp

超高速分離！ におい識別+成分予測

アルファ・モスより、超高速GCベースのにおい・VOCアナライザーと保持指標 & においライブラリを組み合わせた、迅速・高感度な「におい分析システム」をご提案致します。

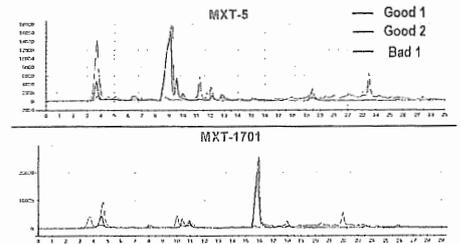
フラッシュGCノーズ HERACLES II

- 超高速** 5分サイクルの測定で「におい」を識別
- 多用途** 極性の異なる2本のメタルキャピラリーカラムと2つのFIDを搭載し、複雑な揮発成分に対応
- 高感度** パージ&トラップ濃縮により、低濃度(数ppb)成分も検出
- 成分予測** 化合物ライブラリを追加すると、においの違いに貢献する成分予測も可能！

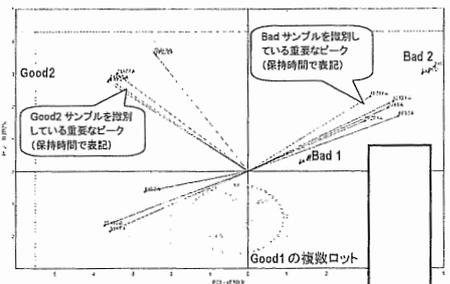


AroChemBase
Chemical and Sensory Characterisation
by Gas Chromatography

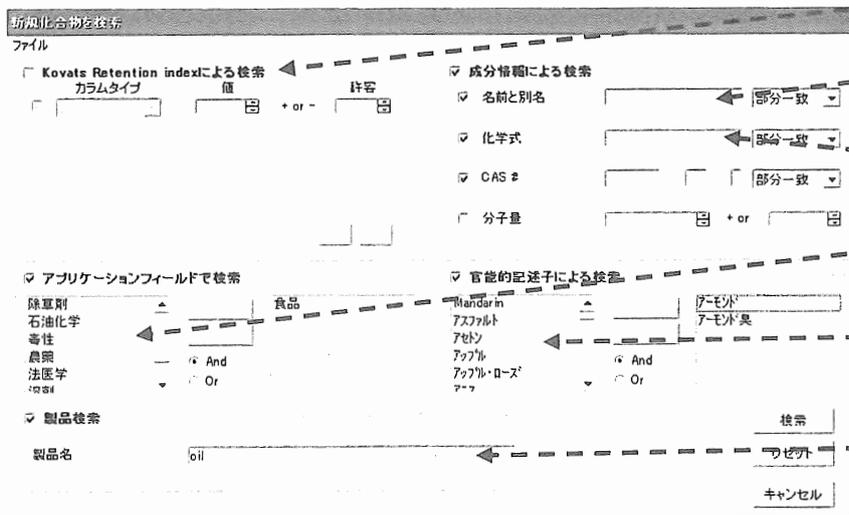
クロマトグラムの比較



主成分分析



保持指標&においライブラリ AroChemBase



保持指標値で検索

関心のある化合物名で検索

化学式の一部で検索
(ex. 硫黄“S”を含む化合物)

アプリケーション分野で検索

登録されている
におい記述子で検索

文献で扱われている
特定の試料名(英名)で絞り込み

保持指標&においライブラリ AroChemBase(アロケムベース)には、約44,000成分(NISTデータベースを含む)の保持指標(RI)情報が含まれています。このライブラリを用いると、特徴あるピークの化合物の予測が可能です。2,000成分には、科学論文から抜粋された「におい記述子」が登録されています。2種類の分離カラムを同時に使用し、2つの保持指標からクロスサーチも可能です。

高千穂 TERRA シリーズ

Takachiho Environmental Research & Reference Application

高千穂は、日本が目指す“すみよい地球環境”作りのお手伝いをします

弊社は大気汚染防止法改正（平成8年）に先駆け、平成7年に日本で初めて VOC 標準ガス“TERRA シリーズ”を開発しました。

“TERRA シリーズ”は独自開発した TERRA METHOD で製造・値付けを行い、米国 NIST との比較分析により国際トレーサビリティの高さも証明されています。

大気汚染防止法をはじめとする時代の要請に応え、シックハウス・土壤汚染・自動車室内および排ガス・OA 機器（ブルーエンジェル対応）・作業環境・悪臭防止・水質などに向けた標準ガスの開発を続けております。

名称	成分数	測定対象成分	容器
T.E.R.R.A. J-HAPS®	18	国内優先取組物質	3L, 10L
T.E.R.R.A. TO-14, 15/17	44, 62	米国環境保護局 (U.S.EPA) Method 対応物質	3L, 10L
T.E.R.R.A. PAMs-58	58	光化学スモッグ前駆物質	3L, 10L
T.E.R.R.A. Internal Standard	5	内標準	3L, 10L
T.E.R.R.A. Oxidant	21	大気汚染防止法排出規制 SPM 前駆物質	3L, 10L
T.E.R.R.A. INDOOR	38	室内空気汚染物質	3L, 10L
T.E.R.R.A. INDOOR-G	8	厚生労働省指針空気汚染物質	3L, 10L
T.E.R.R.A. HCHO	1	ホルムアルデヒド	10L, 48L
T.E.R.R.A. AUTO INDOOR	13	自動車室内汚染物質	3L, 10L
T.E.R.R.A. SOIL	12	土壤汚染物質	3L, 10L
T.E.R.R.A. Workplace-23	23	労働安全衛生法施行令対応 特定化学物質	3L, 10L
T.E.R.R.A. Water-26	26	水道水質	3L, 10L
T.E.R.R.A. BOTANICA	18	植物由来 光化学オキシダント前駆物質	3L, 10L
T.E.R.R.A. N2	-	測定機器用 VOC Free ゼロガス	3L, 10L, 48L
T.E.R.R.A. He	-		3L, 10L, 48L
T.E.R.R.A. Air	-		3L, 10L, 48L

容器は全てアルミ容器でのご提供となります。

混合組成、濃度、充填量、バランスガスにつきましてはご相談に応じます。

保証の有無、内容は製品によって異なります。ぜひお問い合わせください。

■製造元  高千穂化学工業株式会社

Takachiho Chemical Industrial Co., Ltd.

TEL 042(796)5501 FAX 042(799)3581

■販売元 高千穂商事株式会社

Takachiho Trading Co., Ltd.

TEL 03(3444)0231 FAX 03(3444)0462

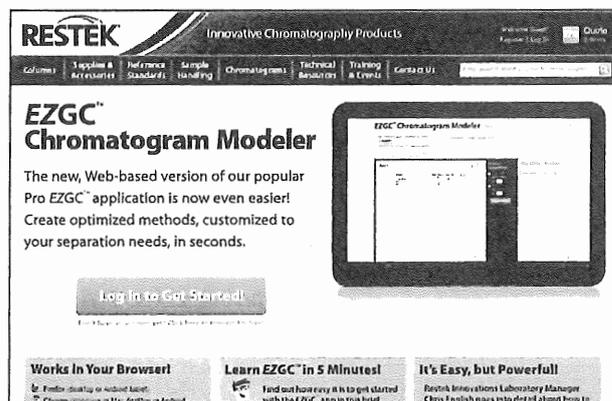
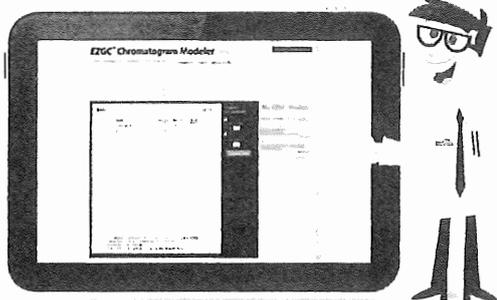
For English, please visit our web site!

<http://www.takachiho.biz>



Restek EZGC™ Chromatogram Modeler

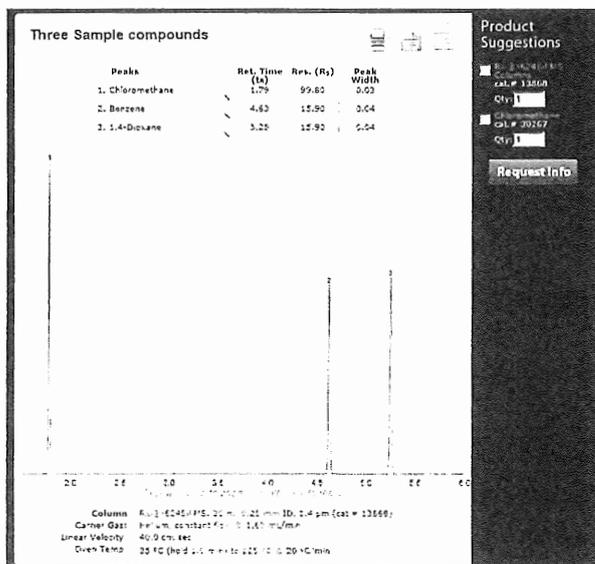
- Web上で登録してすぐに使えるオンラインGC分析条件検討ツール
- 分析種を入力するだけでガスクロマトグラフィーでの分析条件を提供
- 複数種の同時分析にも対応



Restek EZGC™は、誰でも簡単に使えて、しかも無料のGC条件検討ツールです。お申し込みはWeb上で登録するだけ！あとは対象とする分析種を入力するだけで、最適なGCカラムと分析条件を計算して、クロマトグラムとともにご提供します。

複数の分析種の同時分析にも対応していますので、実践的なメソッド開発にも役立ちます。

本ソフトウェアはWebアプリケーションです。お手持ちのWindows PCやMacintoshなど、インターネット接続されたコンピュータと各種Webブラウザから、機種を問わずご利用いただけます。



化合物3種の同時分析例

弊社化合物データベースに登録された数千種類の化合物について分析条件を表示できます。

各化合物の物性情報や、弊社推奨製品の情報も提供しており、カラムの選択に役立ちます。

ご登録は www.restek.com/ezgc へアクセスするだけ！

アプリケーションデータ検索も合わせてご利用ください。

www.restek.com/chromatograms



Restek Corporation 日本支社
 〒105-0004
 東京都港区新橋4-9-1
 新橋プラザビル12F 1205号室
 Phone and fax: 03-6459-0025

その他の製品の価格等に関しましては、
 販売元・販売店へお問い合わせください。

GC 研究懇談会 運営委員名簿

委員長	前田 恒昭	(独) 産業技術総合研究所
副委員長	代島 茂樹	アジレント・テクノロジー (株)
副委員長	和田 豊仁	(株) 島津製作所
	相川 浩之	(株) 島津製作所
	秋山 賢一	(一財) 日本自動車研究所
書記	安藤 晶	ジーエルサイエンス (株)
H P	大川 真	日本電子 (株)
庶務・展示	大橋 眞	エス・ジー・イー・ジャパン (株)
地方委員 (九州)	門上 希和夫	北九州市立大学
会計	金子 広之	東京化成製造サービス (株)
	金丸 新	ケイサイエンス株式会社
庶務・展示	神田 広興	ゲステル (株)
	岸本 徹	アサヒビール (株)
地方委員 (東北)	栗田 信二	(株) 日立ハイテクサイエンス
地方委員 (関西)	小村 啓	(公財) サントリー生命科学財団
	齋藤 壽	元 (株) 島津製作所
地方委員 (関西)	佐々野 僚一	(株) アイスティサイエンス
地方委員 (九州)	佐藤 博	長崎国際大学・薬学部
	杉田 和俊	(株) MC エバテック
	瀬戸 康雄	警察庁科学警察研究所
講習会・記念事業担当	竹内 正博	(有) GC 技術研究所
	谷村 健太郎	(株) 島津ジーエルシー
地方委員 (中部)	津田 孝雄	(有) ピコデバイス
	中釜 達朗	日本大学
庶務・記念事業	中里 正光	ジーエルサイエンス (株)
	中村 貞夫	アジレント・テクノロジー (株)
	野口 政明	テクノインターナショナル (株)
	羽田 三奈子	サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)
	藤峰 慶徳	大塚製薬 (株)
地方委員 (関西)	藤村 耕治	信和化工 (株)
	藤本 一馬	(一財) 化学物質評価研究機構
地方委員 (関西)	古川 雅直	(株) 島津製作所
	古野 正浩	ジーエルサイエンス (株)
最高顧問・信頼性委員長	保母 敏行	東京都立大学大学院
	本田 俊哉	(株) 日立製作所
地方委員 (関西)	森川 正己	エスアンドエー・ラボ (株)
H P	山上 仰	西川計測 (株)
	鰐川 彰	アサヒビール (株)
顧問、記念事業・アーカイブ担当	渡辺 征夫	埼玉工業大学・工学部 (非常勤)
地方委員 (東北)	渡辺 忠一	フロンティア・ラボ (株)
事務局	田中 久光	(公社) 日本分析化学会

2013 年 11 月 1 日現在

「世界のガスクロマトグラフィーと応用分野の発展に寄与する最新技術」
(ガスクロマトグラフィー研究懇談会 第 328 回特別講演会 講演要旨集) 定価 2,000 円

2013 年 12 月 1 日 初版第 1 刷

編集兼発行人 公益社団法人 日本分析化学会
発行所 〒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
公益社団法人 日本分析化学会
電話：03-3490-3351 FAX：03-3490-3572

©2013, The Japan Society for Analytical Chemistry

本研究懇談会のホームページ(<http://www.jsac.or.jp/~gc/menu/solicitation.html>)では、
研究会のご案内や入会などに関する情報がご覧いただけます。