

GCにおける
冷却前濃縮

(有) ピコデバイス
津田孝雄

GC研究懇談会 20210625

微量VOCガス・皮膚 ガス用 GC 低温前濃縮

有限会社 ピコデバイス
製造会社 高砂電気工業株式会社

微小ガス成分濃縮方法

対象：皮膚ガス、VOC、気、局所空気、車
内ガス、閉じ込められた空間における極微量
ガス

- ・ 素材表面からガス成分、
 - ・ 呼気、皮膚ガス、野菜、材料、住宅、環境
- ◎ポイント 吸着剤を用いない、冷却濃縮に
より、化学変化を少なくした濃縮プロセス

(1分以内の高倍率濃縮による測定)

2

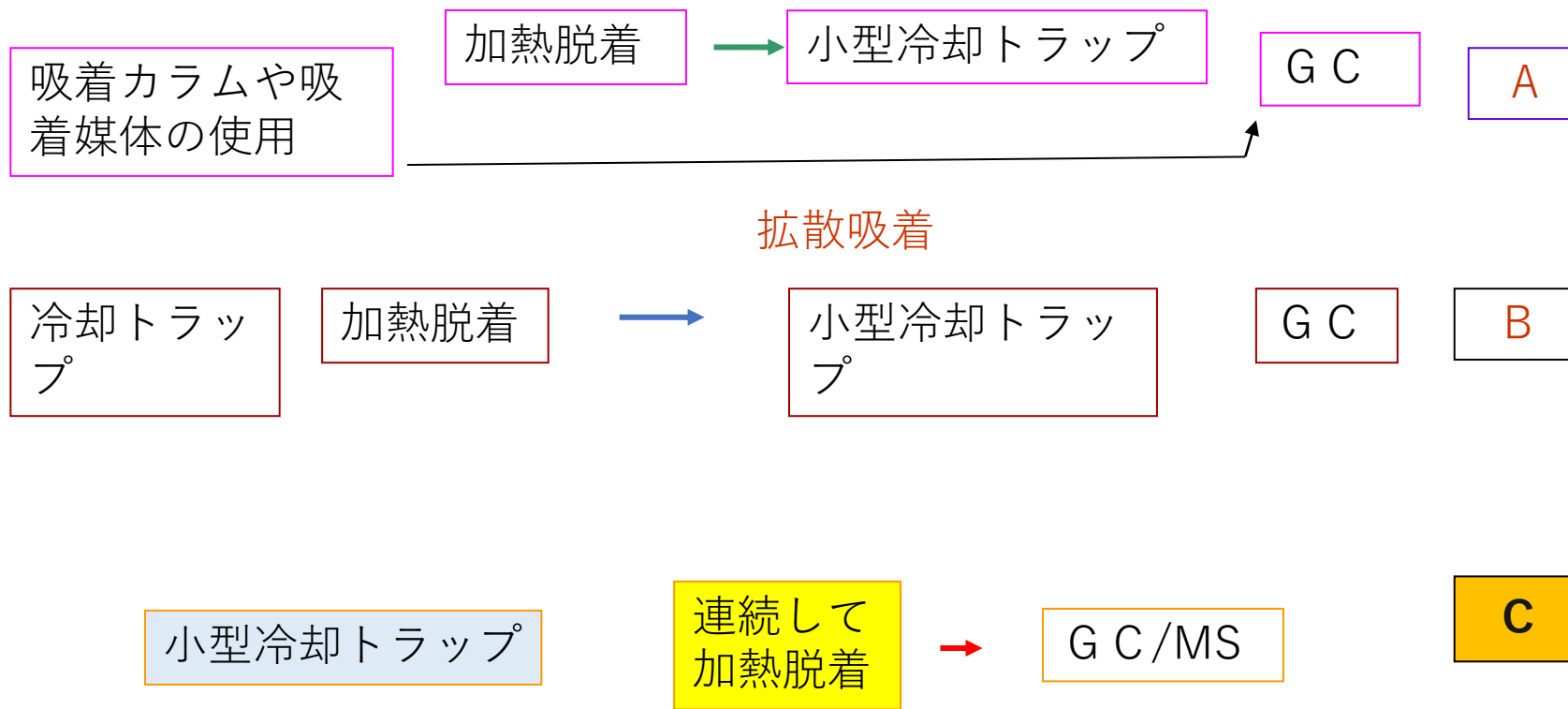
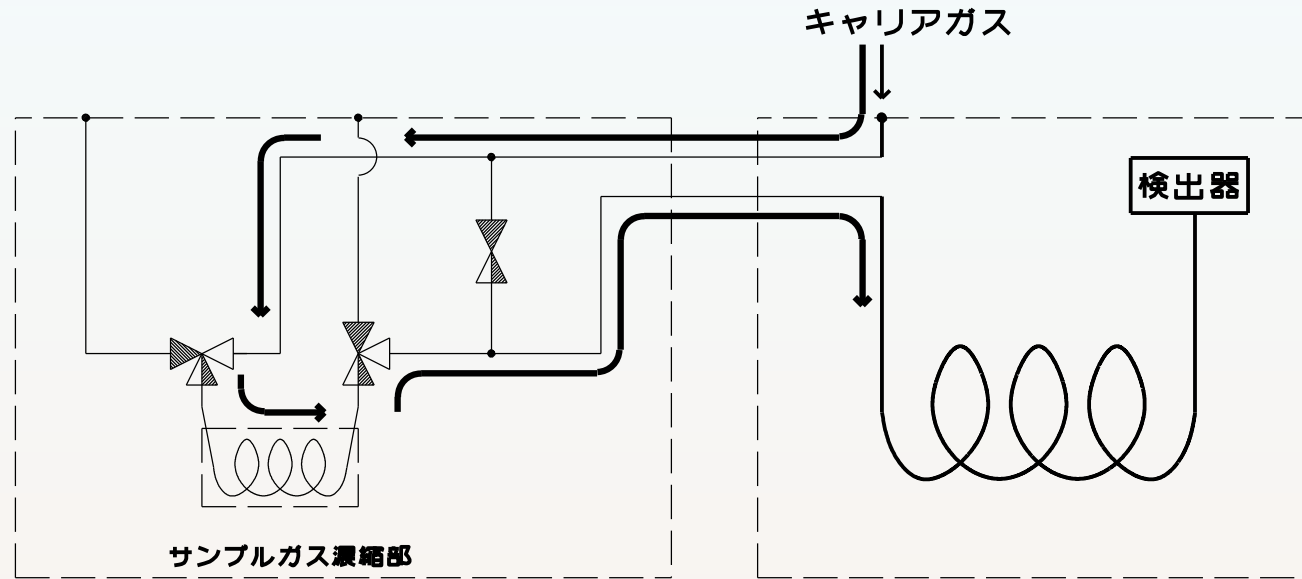


図 1

ガスの濃縮方法と分離手段の適合

通常時



濃縮時

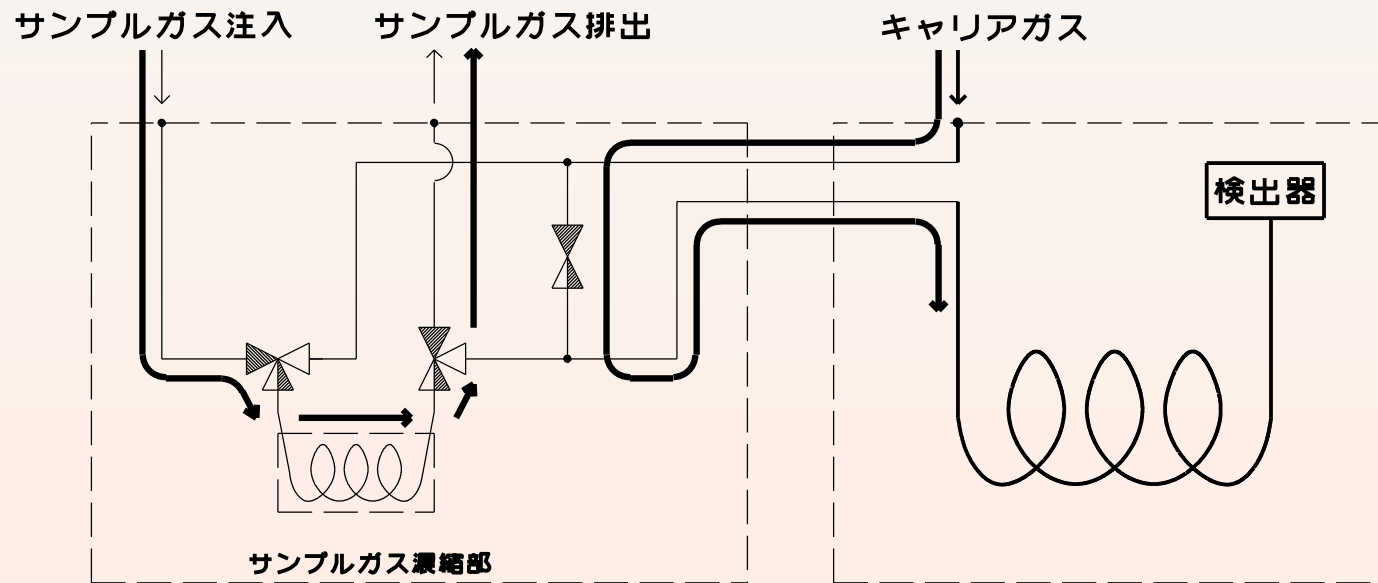
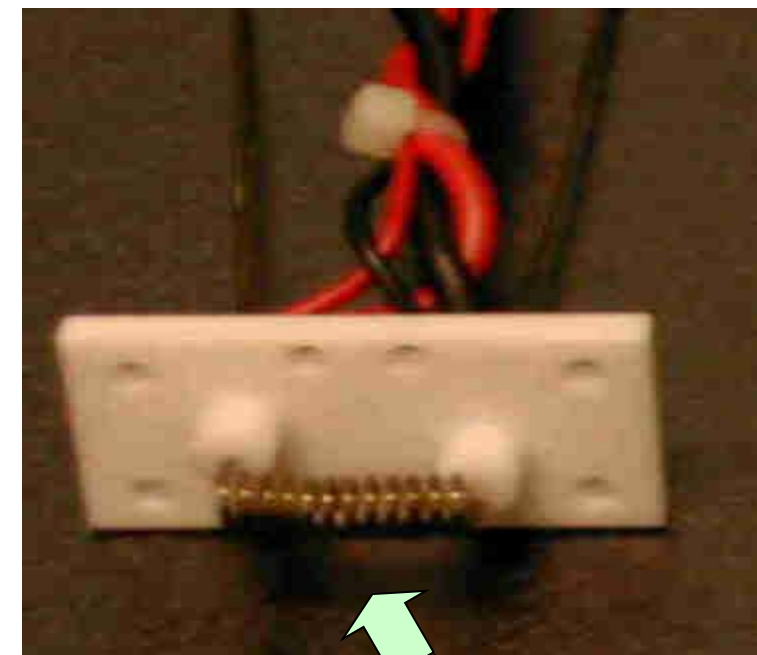
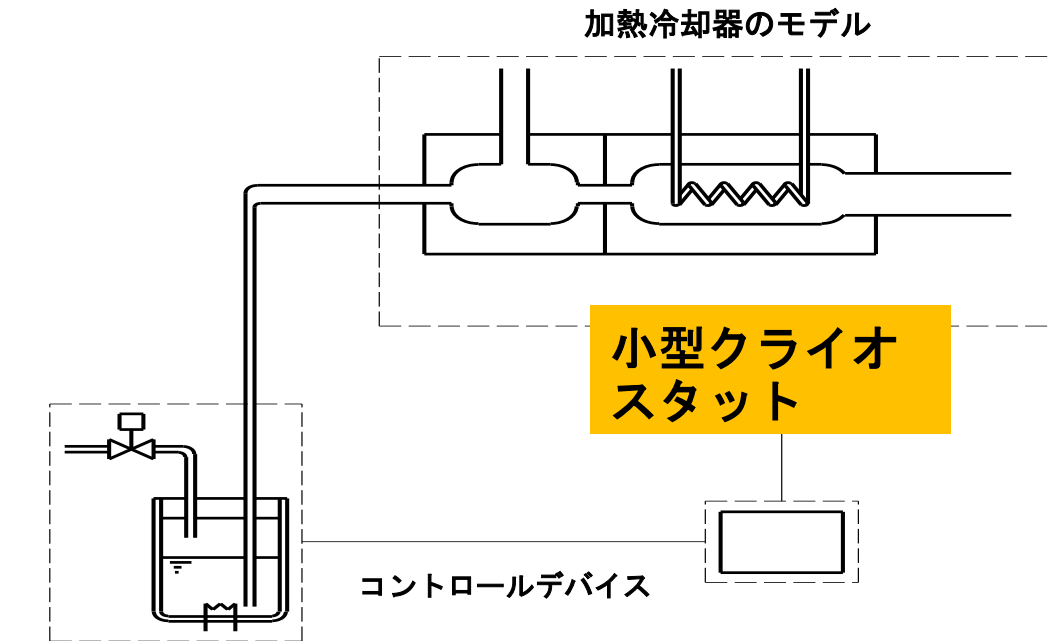


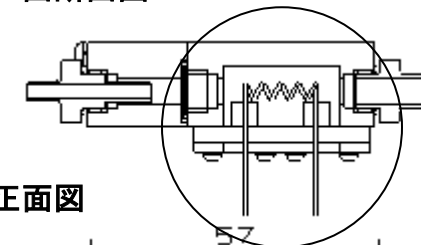
図2 小さなクライオスタットを用いた低温濃縮オンラインGC分析に用いるシステム (NIT-P型)

冷却器の構造図

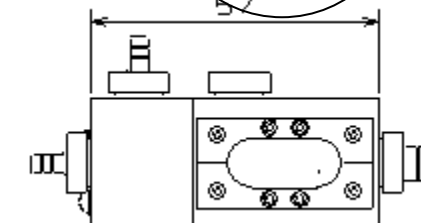


上面断面図

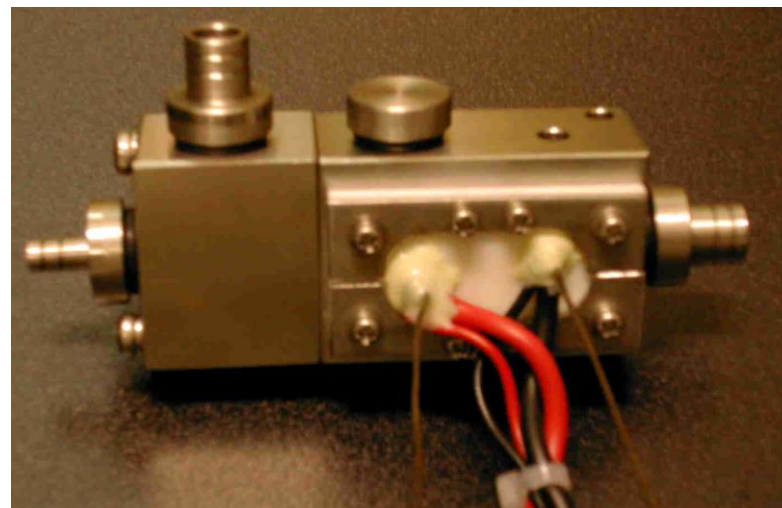
トラップ管写真



正面図



小型クライオスタットCAD図



小型クライオスタット本体写真

低温前濃縮器 (NIT-P)



冷却温度 マイナス50℃～マイナス193℃
加熱温度 120～150℃
繰り返し測定時間設定 4点可能
(ex.5,10,15,20分)

冷却方法

○液体窒素の必要量を冷却部分の供給する
(冷却温度の設定と温度コントロール)

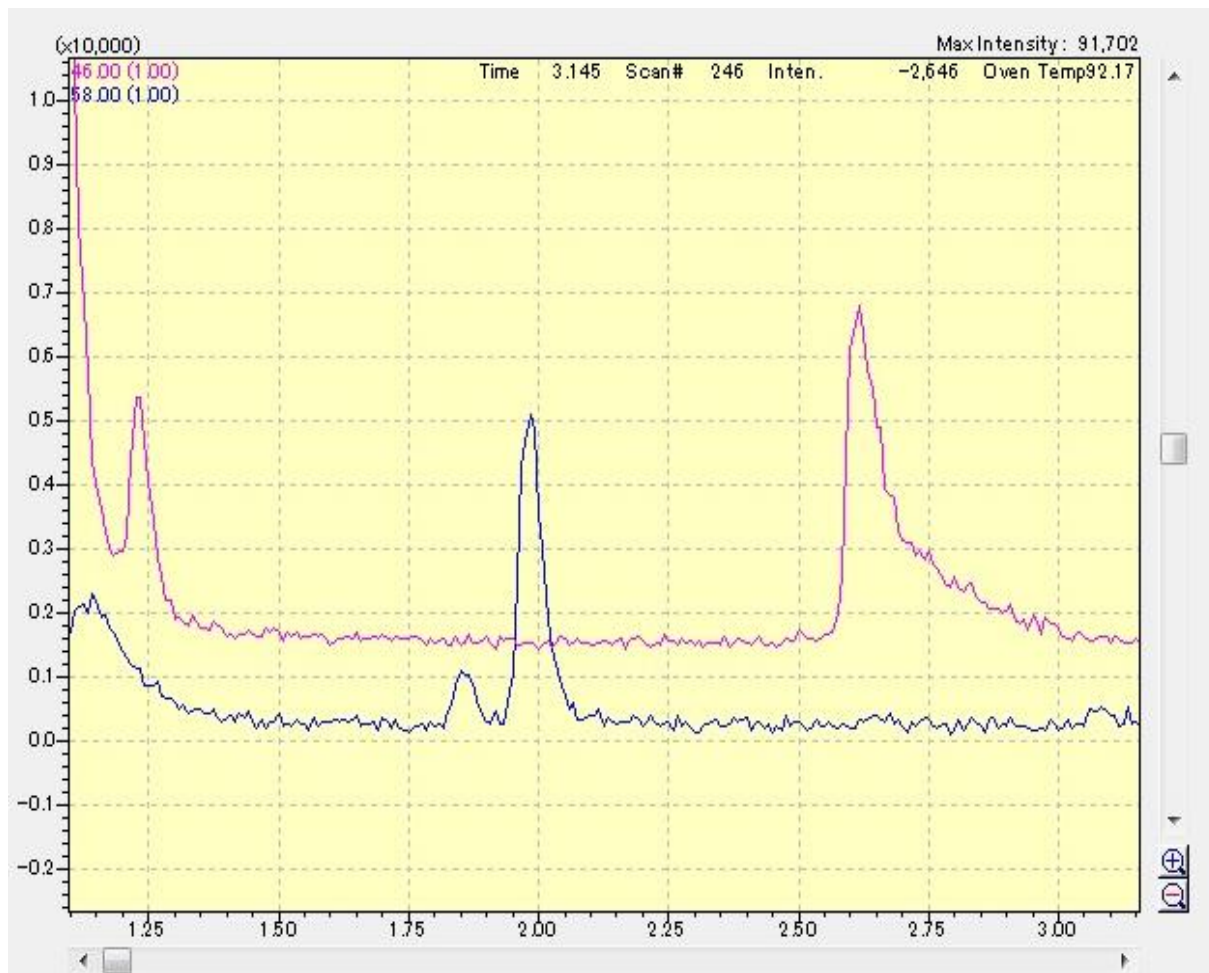
○液体窒素の供給は、常にオープンシステムにより行う。
(冷却しないとき 2方向への放出する)

(冷却するとき 冷却部分への液体窒素の導入)

○液体窒素のジュワービン瓶中の液体窒素は微加熱チップによる気化により送液する

(注意事項：液体窒素は常に開放系の状態にある)

(ジュワービン内容積 約0.5リットル)



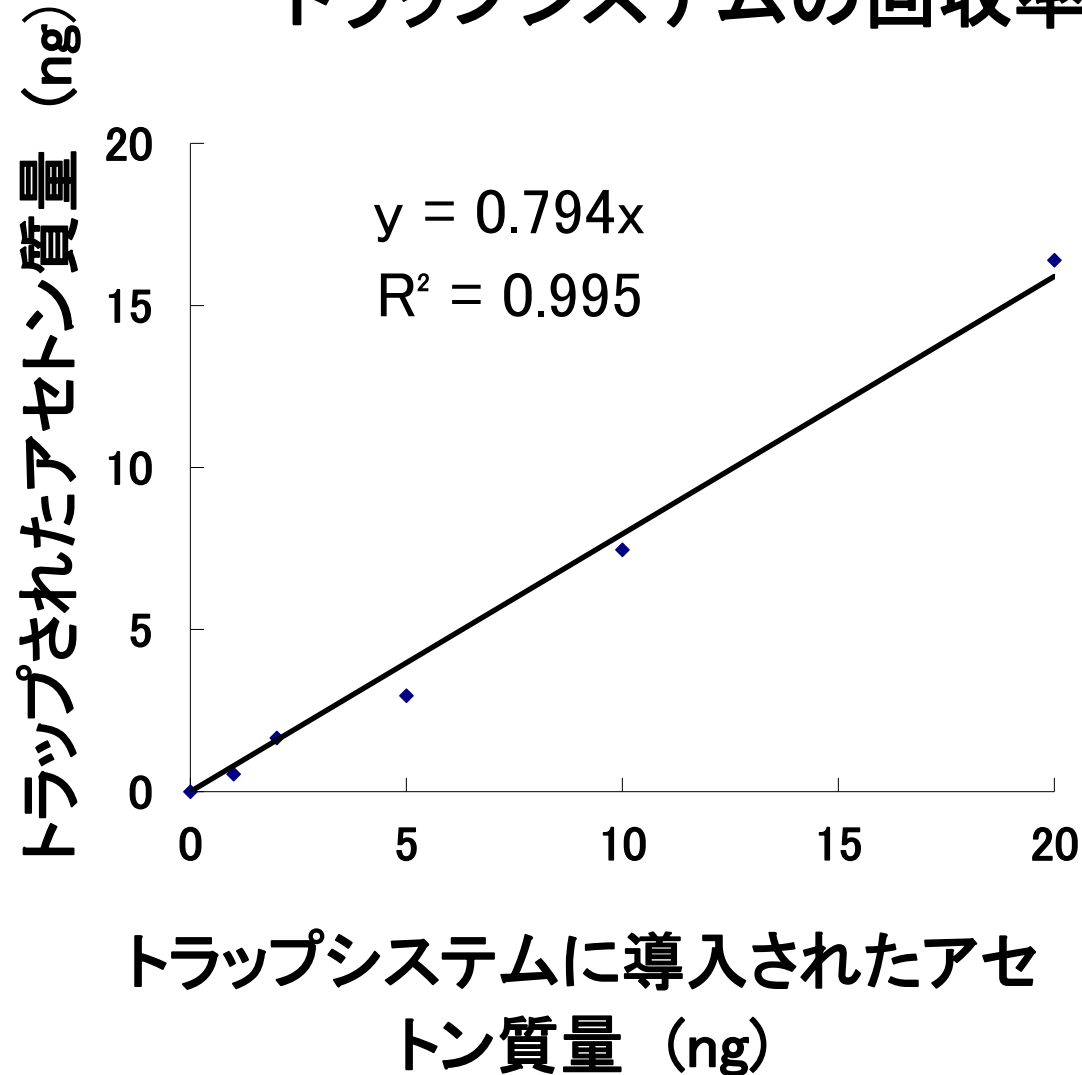
低温前濃縮器使用によるクロマトグラム

アセトン 32 ppb m/z 58
 エタノール 7.8 ppb m/z 46
 注入量 25 ml

直接注入によるクロマトグラム

アセトン 32 ppm m/z 58
 エタノール 7.8 ppm m/z 46
 注入量 1 ml

トラップシステムの回収率



濃縮効率

アセトンに関して 80%

実験方法

(1) 標準ガスを低温前濃縮器に導入し、クライオスタットで捕集し、GCでオンラインで測定した。

(2) 直接導入

(1) と (2) のピーク面積よりトラップ効率を算出した。

強度

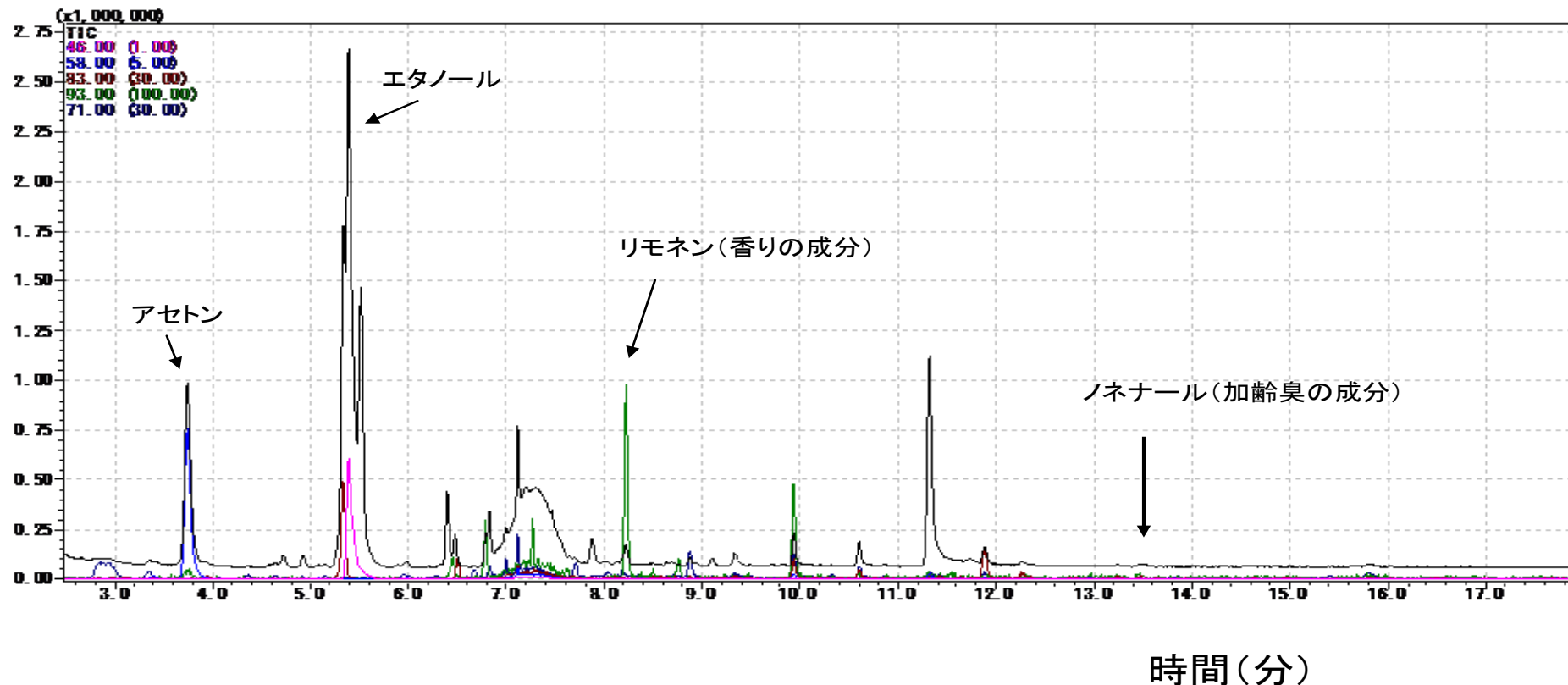


図7

手から皮膚ガスを5分間捕集し、そのうちの25ml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

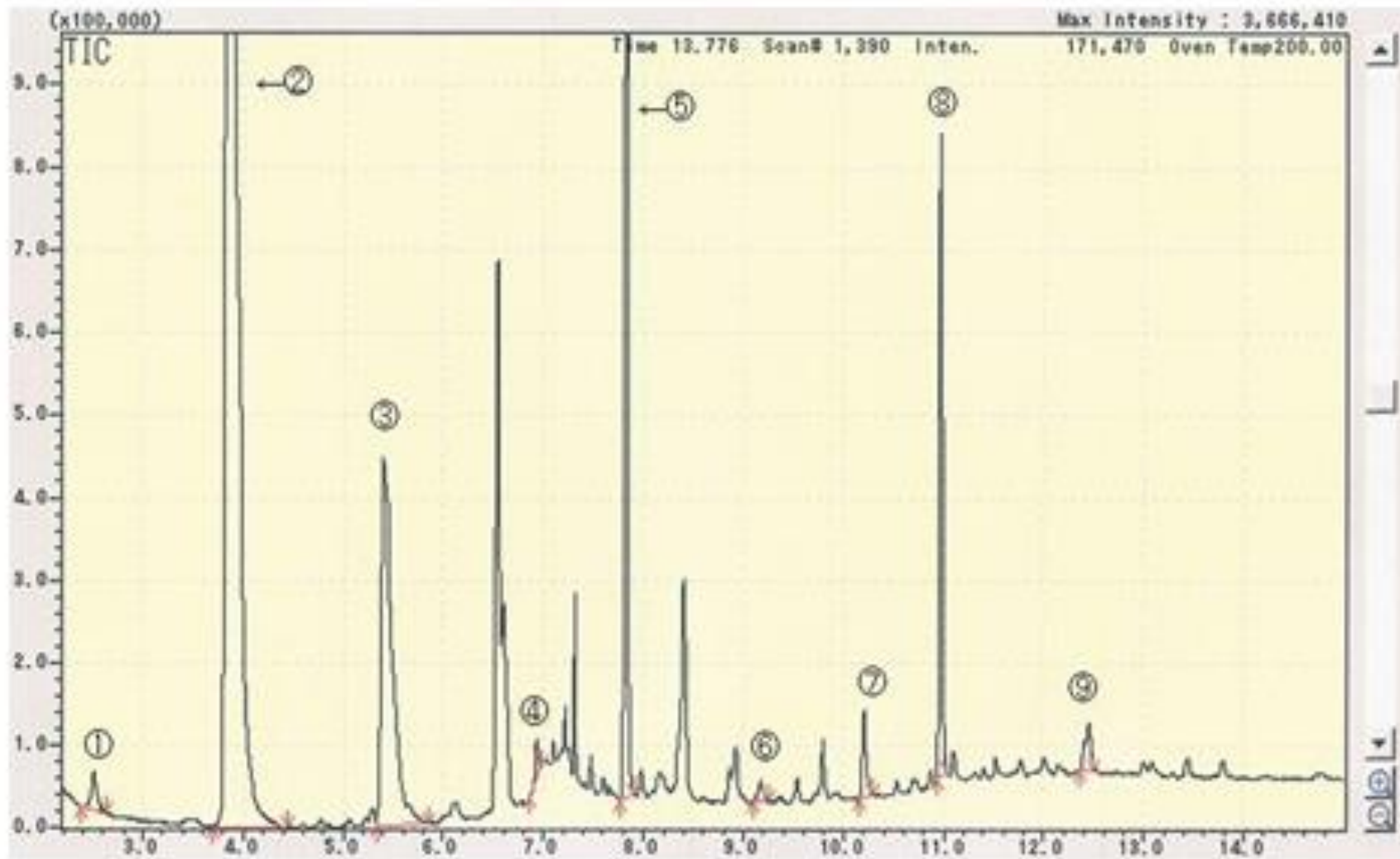
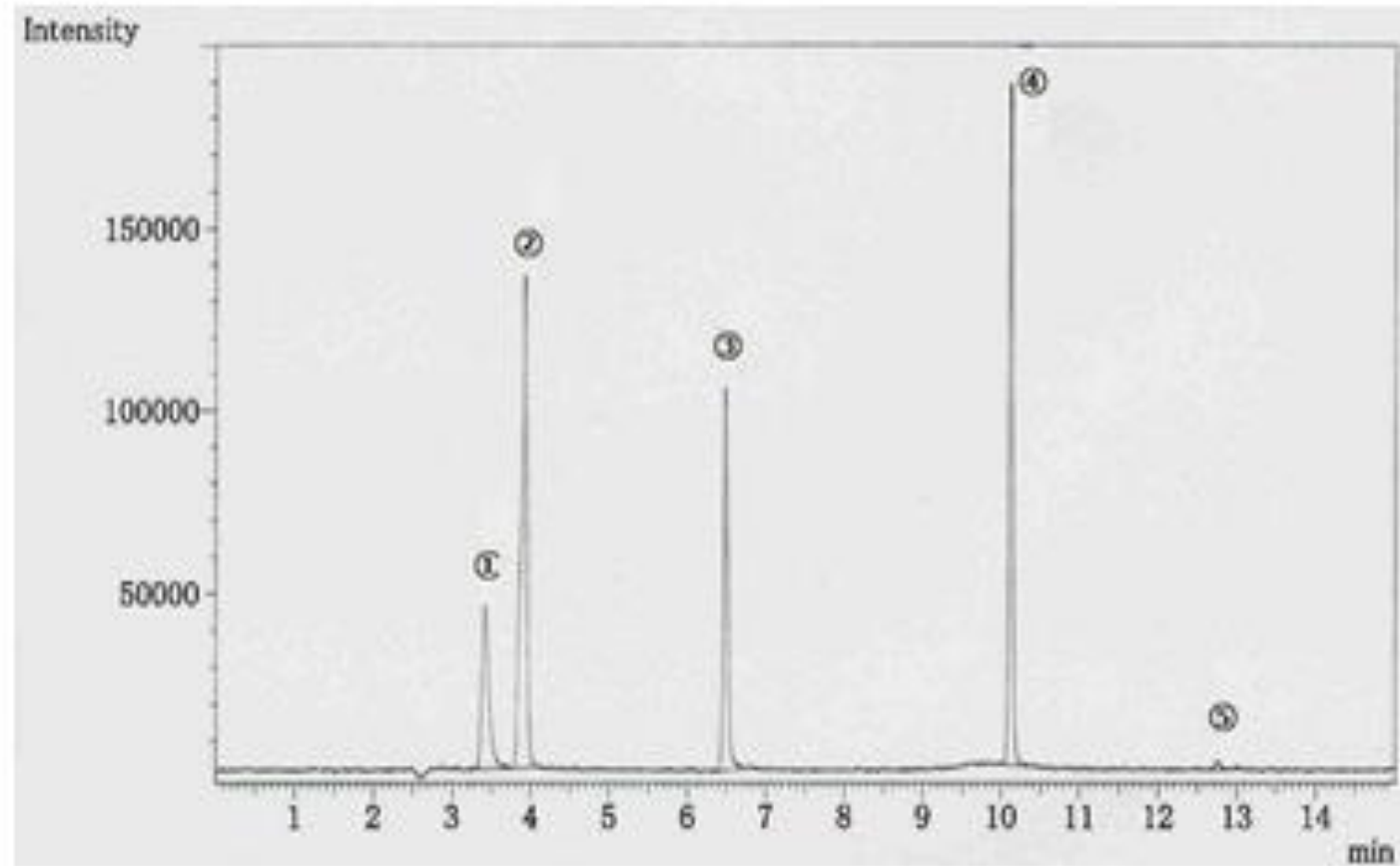


Fig. 手から採取した皮膚ガスのクロマトグラム アセトンの多い事例
 (①アセトアルデヒド、②アセトン、③エタノール、④トルエン、⑤リモネン、
 ⑥オクタナール、⑦ノナナール、⑧2-エチル-1-ヘキサノール、⑨メントール)
 被検者はダイエットを行い、前回測定より数十倍の高いアセトン濃度が検知された。



GC(FPD)

皮膚ガス(手)のクロマトグラム

1.不明ピーク(保持時間3.4分) 2. 酸化水素と酸化カルボニル(保持時間 3.8分) 3. メチルメルカプタン(保持時間6.5分) 4. 二酸化炭素(保持時間10.1分) 5. アリルスルフィド(保持時間 12.5分)www

皮膚ガスからのアルコール検出

青柳美輪子、菅藤裕子、前橋恭子、相馬玲子、中川裕士、岩橋公晴
(慈恵医大)

近年、皮膚ガスの臨床応用が進められており、アセトアルデヒドと食道癌や咽頭癌、アセトンと糖尿病などについての研究が報告されている。一方、法医学の領域では皮膚ガスについての報告は我々の知る限りではまだされていない。皮膚ガス中の様々な物質の検出によって、薬物摂取の有無の判断(ドーピング検査など)や個人識別などに応用されることが将来期待される。今回はその端緒として、皮膚ガスからのアルコール検出を試みた。

前低温濃縮器の使用

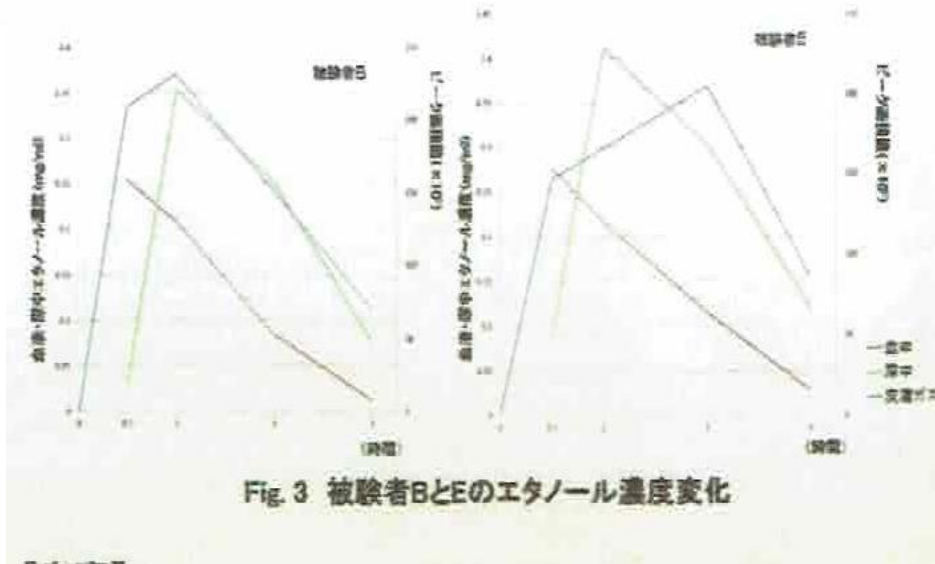


Fig. 3 被験者BとEのエタノール濃度変化

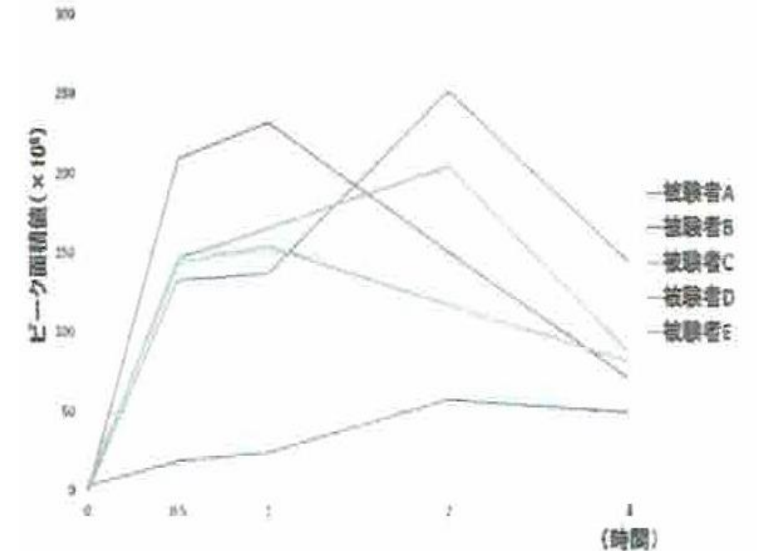


Fig. 2 皮膚ガスのクロマトグラムピーク面積値の被験者別経時変化

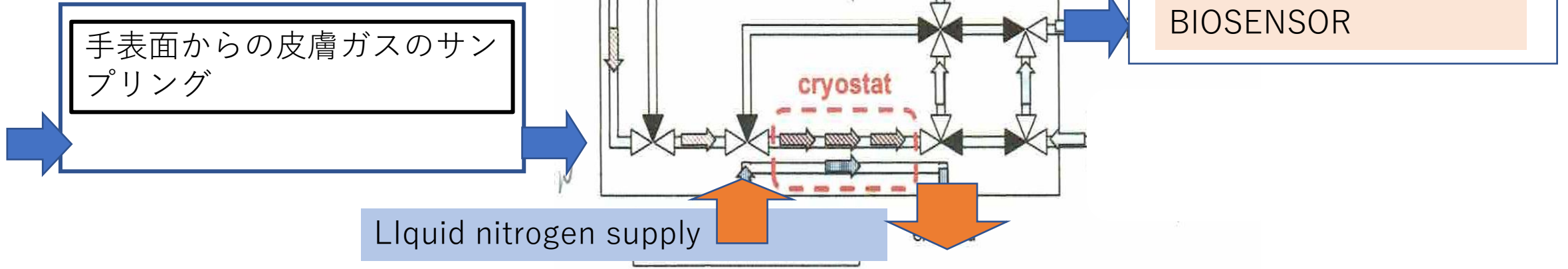
【結果】

皮膚ガス分析の結果、保持時間約5.7分にフラグメントイオンm/z 45, 46を含むエタノールのピークが検出された(Fig. 1)。皮膚ガス中のエタノールの定量分析は困難なため、皮膚ガス中のエタノール量についてはトータルイオンクロマトグラムのピーク面積値を用いて比較・検討を行った。実験は同一個人で2回行い、その平均値をグラフにした(Fig. 2)。ピーク面積値には個体差があるが、エタノールは全被験者から検出された。皮膚ガス中のエタノールが最大となるのは、尿と同様である1時間と、尿よりも遅い2時間の2群に分かれた(Fig. 3)。

【考察】

皮膚ガス中のエタノールは呼気中濃度よりさらに微量であると考えられるため、特殊な濃縮装置を用いることで分析可能となる。今回の結果では血液や尿中濃度と類似した経時的変化を示すグラフが得られ、摂取したエタノールの一部が皮膚からも放散していることが確かめられた。

皮膚ガスエタノールを一定時間ごとに濃縮しながら検知

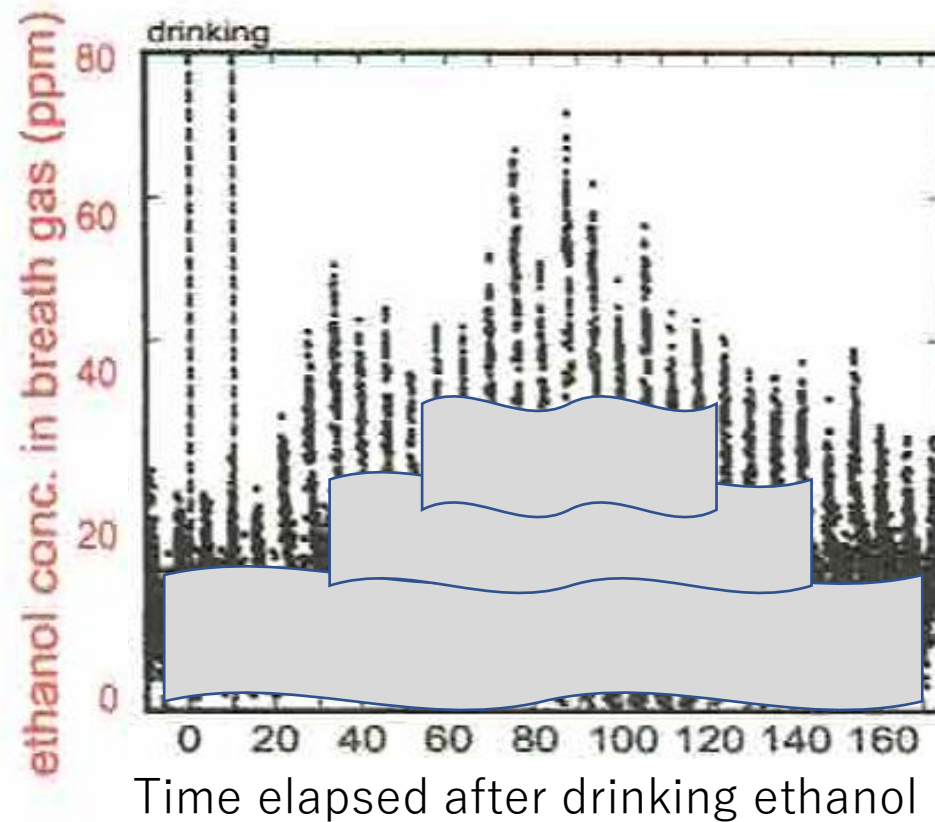


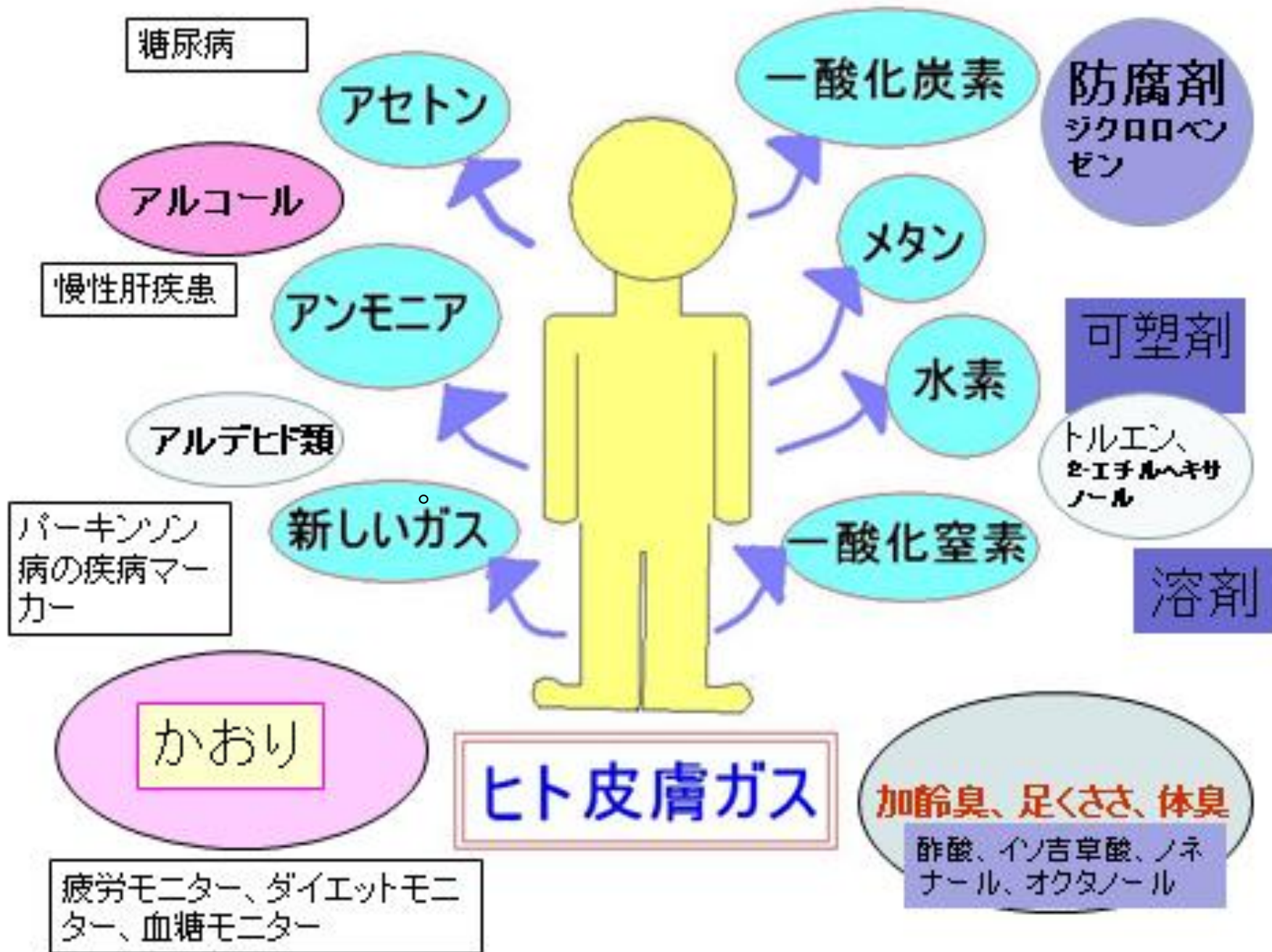
Skin ethanol gas measurement system with a biochemical gas sensor and gas concentrator toward monitoring of blood volatile compounds

Takahiro Arakawa^a, Takashi Aota^b, Kenta Iitani^{a,c}, Koji Toma^a, Yasuhiko Iwasaki^d, Kohji Mitsubayashi^{a,b,e}

Talanta 219 (2020) 121187

(三林らの文献より改変)





閲覧ありがとうございました。

弊社のホームページもご覧ください。

問い合わせ先
tsuda@pico-device.co.jp