



# FIDとMSのデュアル検出器を用いた ポストカラム反応ガスクロマトグラフによる定性・定量同時分析

株式会社堀場エステック  
開発本部 小坂明正

2022年11月18日（金）

# 目次

---

## ■ポストカラム反応について

- ポストカラム反応装置TE-1100について
- ポストカラム反応装置のメリット

## ■アプリケーション例

- 香気成分の定性・定量の同時分析のご紹介

# ポストカラム反応装置について

## 【外観】



ガスクロマトグラフ(GC)は付属していません。

## 【概要】

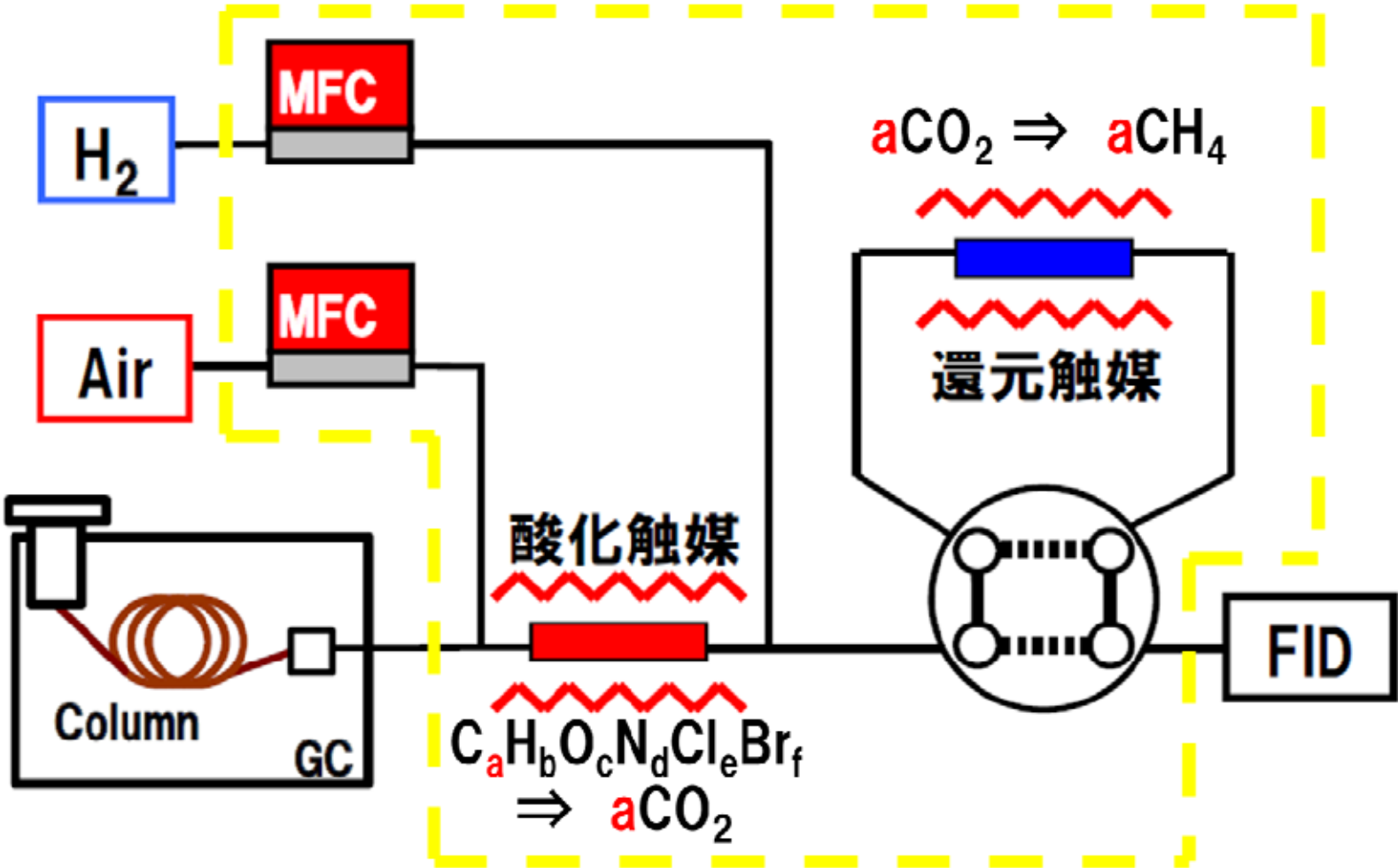
- 製品名
- 製品型式
- 適用化合物

ポストカラム反応装置

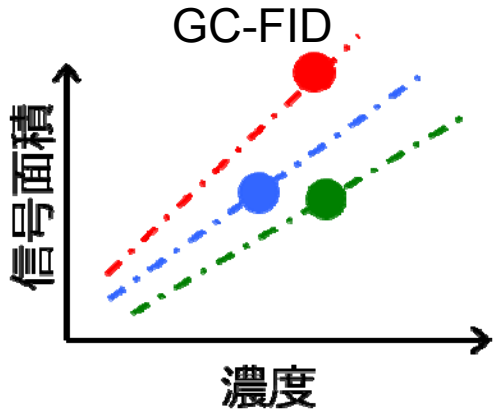
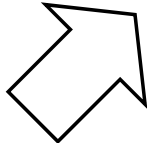
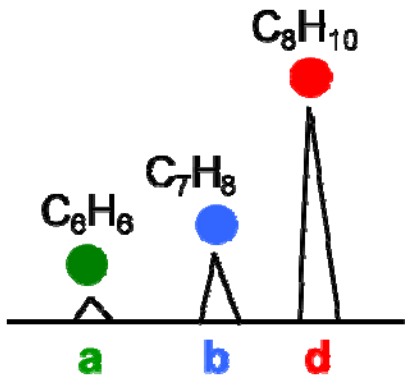
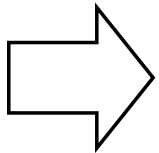
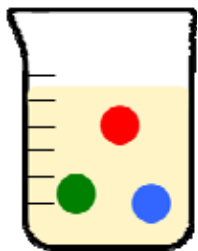
Post-Column Reaction Unit  
TE-1100

$C_aH_bO_cN_dX$  (X=Cl, Br, S, P)  
から構成される有機化合物

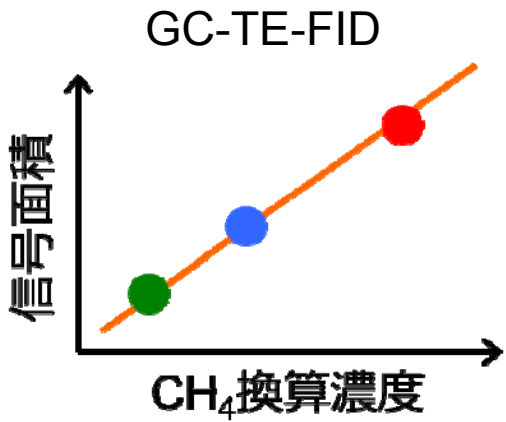
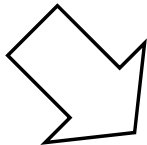
# ポストカラム反応の概要図



# ポストカラム反応のメリット

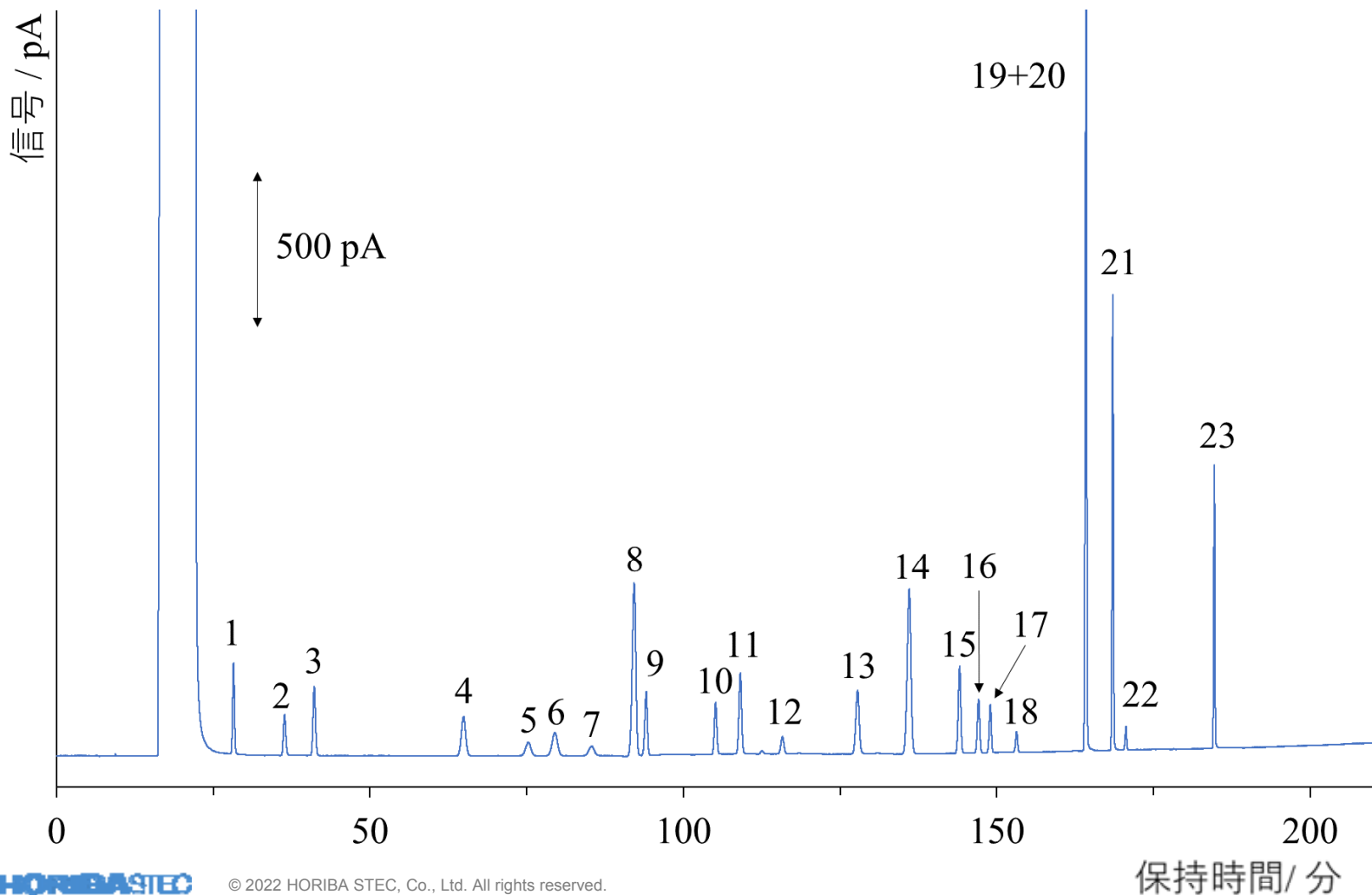


それぞれの物質に対する標準物質、検量線が必要



どの物質を用いても一つの検量線もしくは内標準物質で定量可能

# VOC23種混合標準液のクロマトグラム



1	1,1-ジクロロエチレン
2	ジクロロメタン
3	<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン
4	<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン
5	クロロホルム
6	1,1,1-トリクロロエタン
7	四塩化炭素
8	ベンゼン
9	1,2-ジクロロエタン
10	トリクロロエチレン
11	1,2-ジクロロプロパン
12	ブromジクロロメタン
13	<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン
14	トルエン
15	<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン
16	1,1,2-トリクロロエタン
17	テトラクロロエチレン
18	ジブromクロロメタン
19+20	<i>m</i> -キシレン、 <i>p</i> -キシレン
21	<i>o</i> -キシレン
22	トリブromメタン
23	1,4-ジクロロベンゼン

# VOC23種混合標準液 参照値と実験値の比較

ピーク番号	物質名	標準物質の濃度		ポストカラム反応GC		偏差 %
		濃度	不確かさ U	濃度	標準偏差 SD	
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
1	1,1-ジクロロエチレン	1018	17	1000	5	-1.8
2	ジクロロメタン	1006	11	1003	10	-0.3
3	<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン	1007	13	1002	2	-0.5
4	<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	1005	10.0	1002	3	-0.3
5	クロロホルム	1010	8	1015	4	0.5
6	1,1,1-トリクロロエタン	1028	9	1029	9	0.1
7	四塩化炭素	1008	9	1005	15	-0.3
8	ベンゼン	1007	9	996	7	-1.1
9	1,2-ジクロロエタン	1003	8	981	13	-2.2
10	トリクロロエチレン	1006	8	1002	3	-0.4
11	1,2-ジクロロプロパン	1000	7	1000	4	0.0
12	プロモジクロロメタン	1002	8	1101	7	9.9
13	<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン	1009	34	994	5	-1.5
14	トルエン(基準)	1004	8	1004	-	0.0

ピーク番号	物質名	標準物質の濃度		ポストカラム反応GC		偏差 %
		濃度	不確かさ U	濃度	標準偏差 SD	
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
15	<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン	1012	47	995	2	-1.7
16	1,1,2-トリクロロエタン	1002	11	1020	2	1.8
17	テトラクロロエチレン	1005	9	999	7	-0.6
18	ジブロモクロロメタン	1005	8	1168	10	16.2
19+20	<i>p</i> -キシレン + <i>m</i> -キシレン	2010	15	2001	5	-0.4
21	<i>o</i> -キシレン	1006	7	1003	3	-0.3
22	トリプロモメタン	1019	10	1230	20	20.7
23	1,4-ジクロロベンゼン	1005	8	998	3	-0.7

臭素化合物以外は3%以内で一致

臭素化合物とカラムの液相が反応して定量値が増大

# 含臭素化合物のみの分析結果

物質名	質量比混合法		ポストカラム反応GC		偏差
	濃度	不確かさ U	濃度	標準偏差 SD	
	mg / kg	mg / kg	mg / kg	mg / kg	
ブロモジクロロメタン	1256	23	1283	11	2.2
ジブロモクロロメタン	1253	60	1270	18	1.4
トリブロモメタン	1261	22	1255	9	-0.5

使用するカラムを選択する必要がある  
臭素化合物にも3%以内で一致



# SIトレーサブルの確保



国際単位系 (SI)

産総研依頼試験

ポストカラム反応  
ガスクロマトグラフィー  
による標準液の濃度校正

ポストカラム反応GCで  
指定校正機関が製造する特定標準物  
質の値付けに初めて用いられました

当社調べ (2018年8月現在)

特定標準器による  
校正等に用いる  
特定標準物質

指定校正機関が保管する標準液製造装置等を用いて製造された  
かび臭物質 2 種混合標準液

値付けに用いる分析計測装置  
(ガスクロマトグラフ)

特定標準器による  
校正等を行う標準物質  
(特定二次標準物質)

登録事業者により製造された  
かび臭物質 2 種混合標準液 (0.1 g/L)

値付けに用いる分析計測装置  
(ガスクロマトグラフ等)

登録事業者が  
校正等を行う標準物質  
(実用標準物質)

登録事業者により製造された  
かび臭物質 2 種混合標準液 (0.1 g/L)



# よくある質問・導入する効果

TEは何ができる装置なのか？

GCカラムから溶出した有機化合物をすべてメタン（CH<sub>4</sub>）に変換する装置です。

CH<sub>4</sub>にしたら何が嬉しいのか？

FIDの相対感度が揃います。

FIDの相対感度が揃ったら何が嬉しいのか？

1本の検量線で分析対象の定量が可能です。 **メタナイザーと用途が違います。**

1本の検量線で定量できる効果

ケースA：従来は複数の検量線を用意

ケースB：〇〇換算の定量

ケースC：検量線用の標準物質が高価！

ケースD：検量線用の標準物質がない！

ケースE：定量精度を高めたい

1本で良いので工数削減

相対感度が揃うため定量精度up

安価な標準物質で代用可

安価な標準物質で代用可

SIトレーサビリティ確保も可能

# 目次

---

## ■ポストカラム反応について

- ポストカラム反応装置TE-1100について
- ポストカラム反応装置のメリット

## ■アプリケーション例

- 香気成分の定性・定量の同時分析のご紹介

# 香気成分の定量分析について

- 香気成分(未知成分)を定量分析するためには？
  1. 定性分析で何が含まれているか確認
  2. 含まれている成分の検量線を作成
  3. 検量線を用いて定量作業

## 標準物質が存在しない

香料の香気成分は天然由来で標準物質が存在しないため、検量線を引けず正しい定量ができない

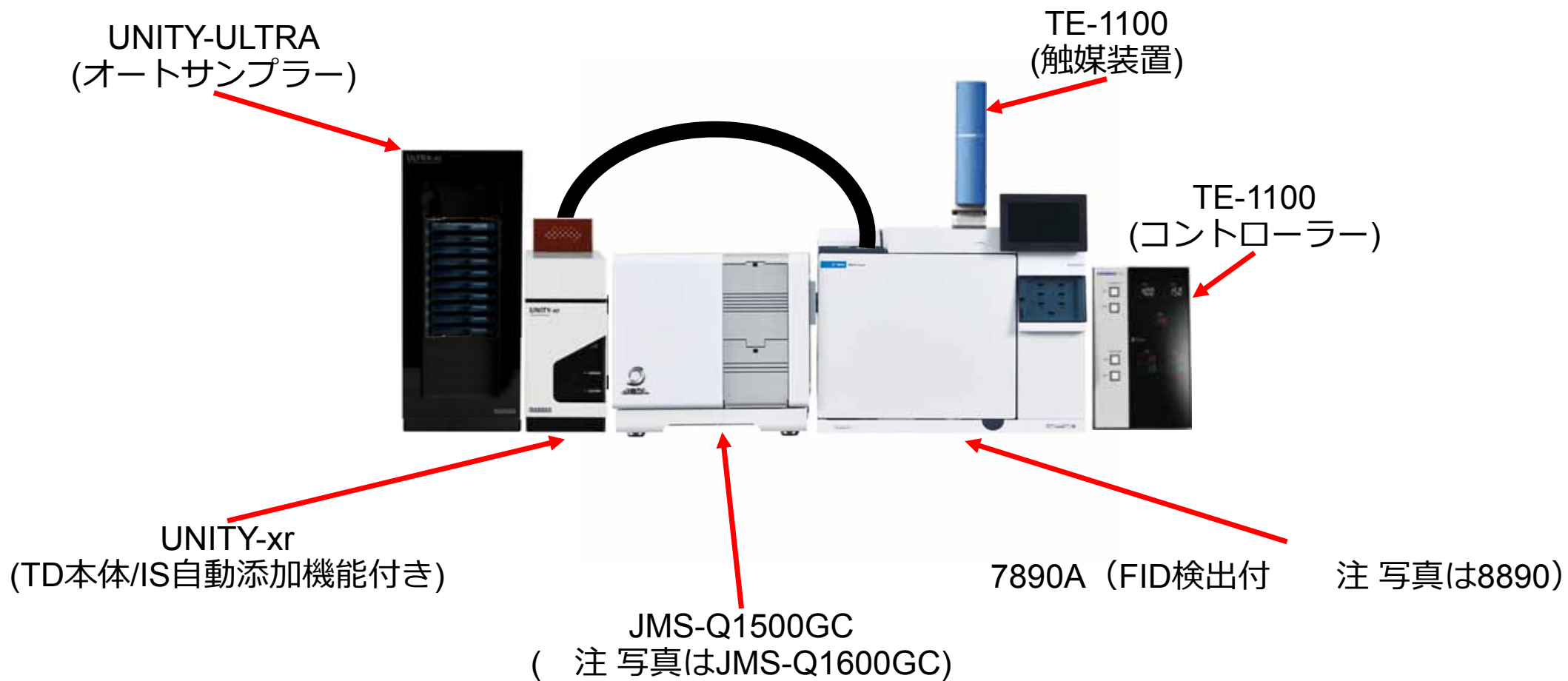


## 多成分の検量線の煩雑さ

1成分の定量に必要な作業

- ・ 標準液の希釈・調整 (3種以上)
  - ・ 各標準液ごとのデータ取得 (n 2)
  - ・ データから面積値を算出
- 1成分だけでも時間がかかる

# 装置構成



# 分析条件

■GC	Agilent Technologies 7890A
Column	Rxi-1ms(Length: 60 m, I.D.: 0.32 mm, Film thickness: 1.0 μm)
Carrier gas	He : 6 mL/min
Oven	60 °C(1 min) -5 °C/min - 130°C -2 °C/min - 200 °C -5 °C/min - 320 °C

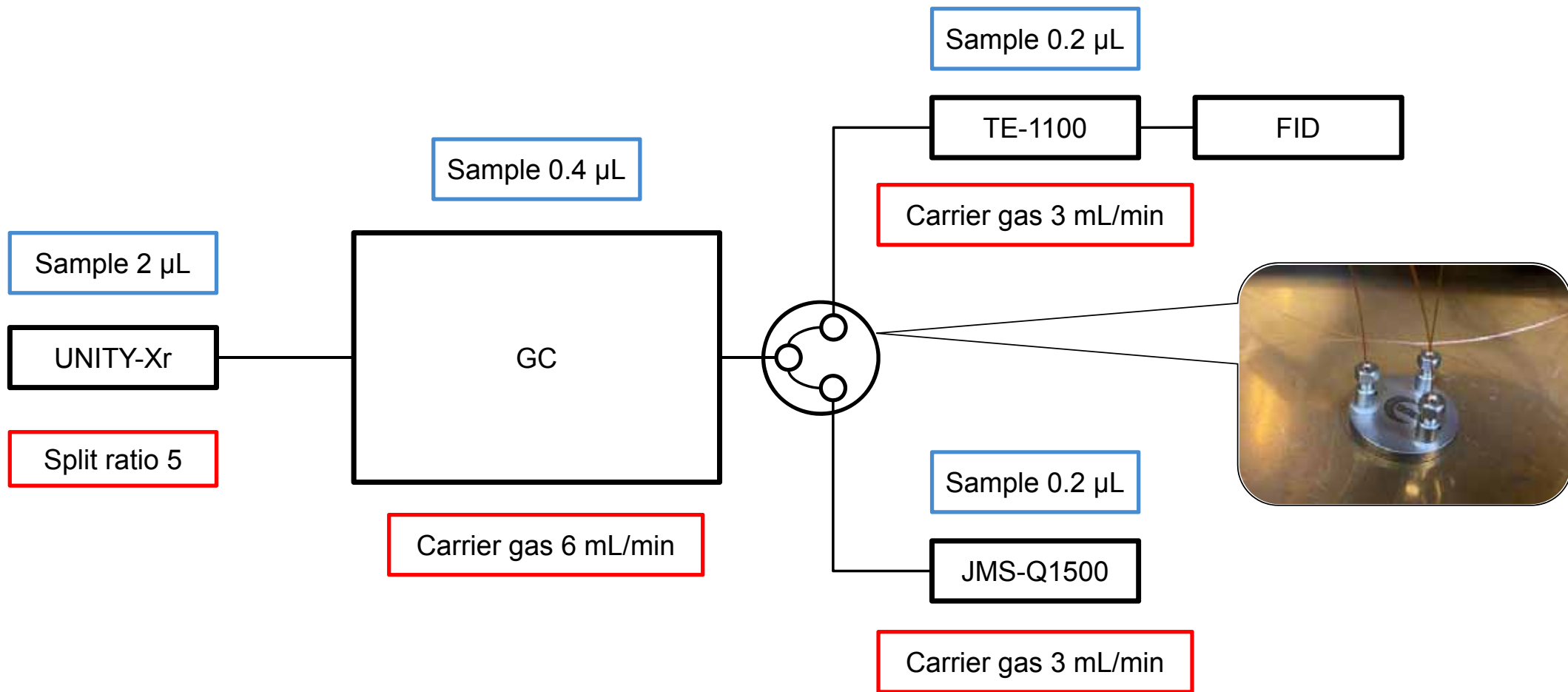
■TD	UNITY-xr
Split ratio	5
Injection value	2 μL
Tube oven	200 °C
Tube desorption	280 °C(6 min)
Trap Temp.	25 °C
Trap desorb	280 °C (8 min)

■Reactor	TE-1100
Reactor	Catalyst Temp. : 600 °C, Valve Temp. : 150 °C
Controller	O <sub>2</sub> : 0.5 mL/min, H <sub>2</sub> : 6 mL/min

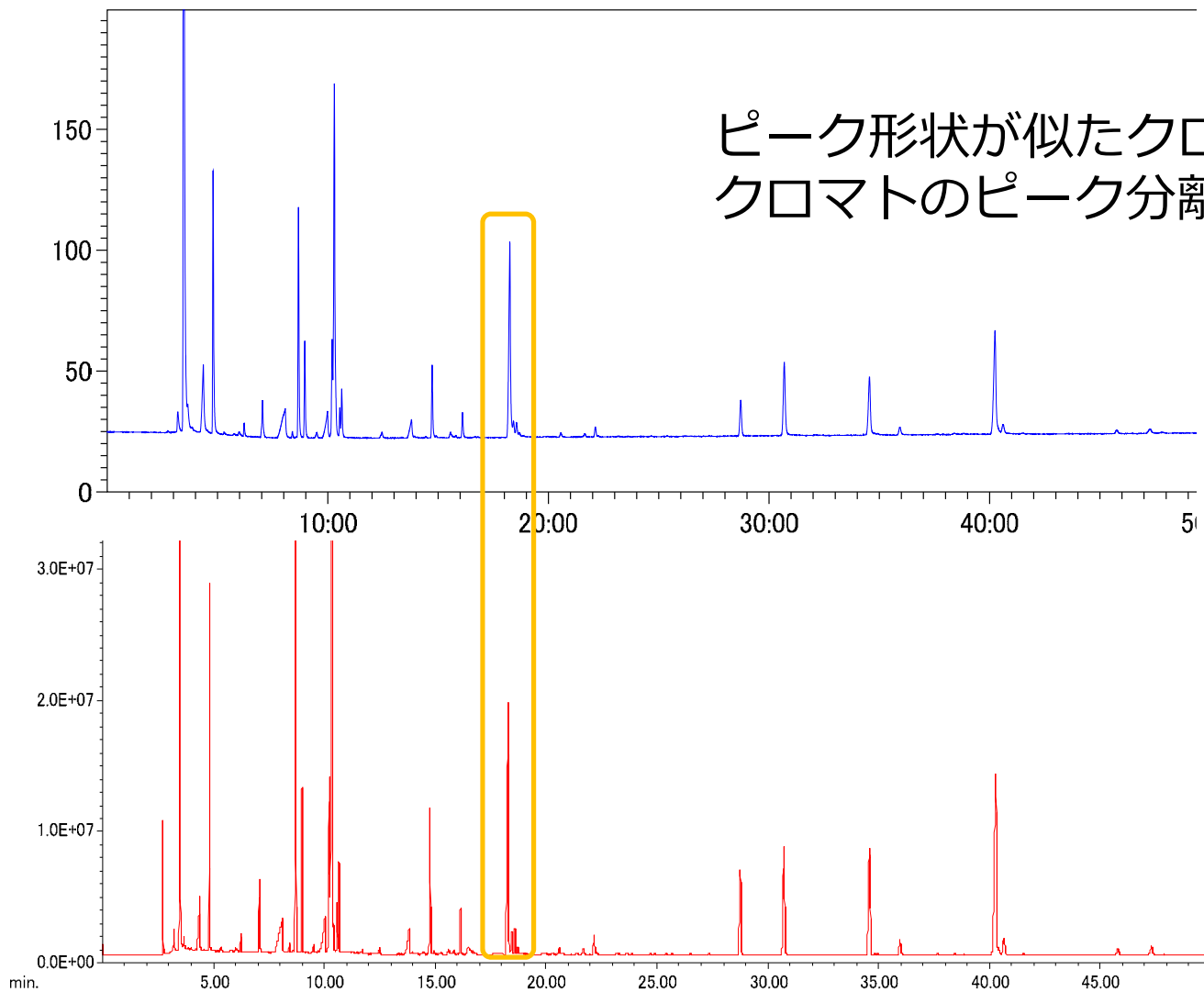
■Detector	
MS	JMS-Q1500
Ion source Temp.	260 °C
GC-ITF Temp.	280 °C
Ionization	EI <sup>+</sup>
Mode	SCAN 100 %
	SCAN Area : m/z 29-400
FID	
Temp.	300 °C
H <sub>2</sub>	30 mL/min
Air	400 mL/min
Make up	25 mL/min

■Sample	
Target	Strawberry Flaver
Standard solution	BTX(CERI)
Internal standard	2,4,6-Trichloroanisole-d3

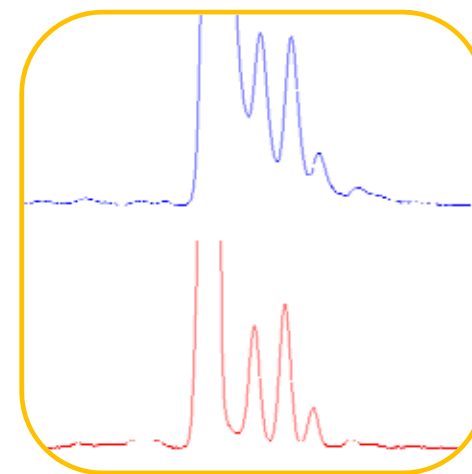
# フロー図



# TD-GC-MS/TE-FIDのクロマトグラム



ピーク形状が似たクロマトグラムが得られるが  
クロマトのピーク分離が悪化

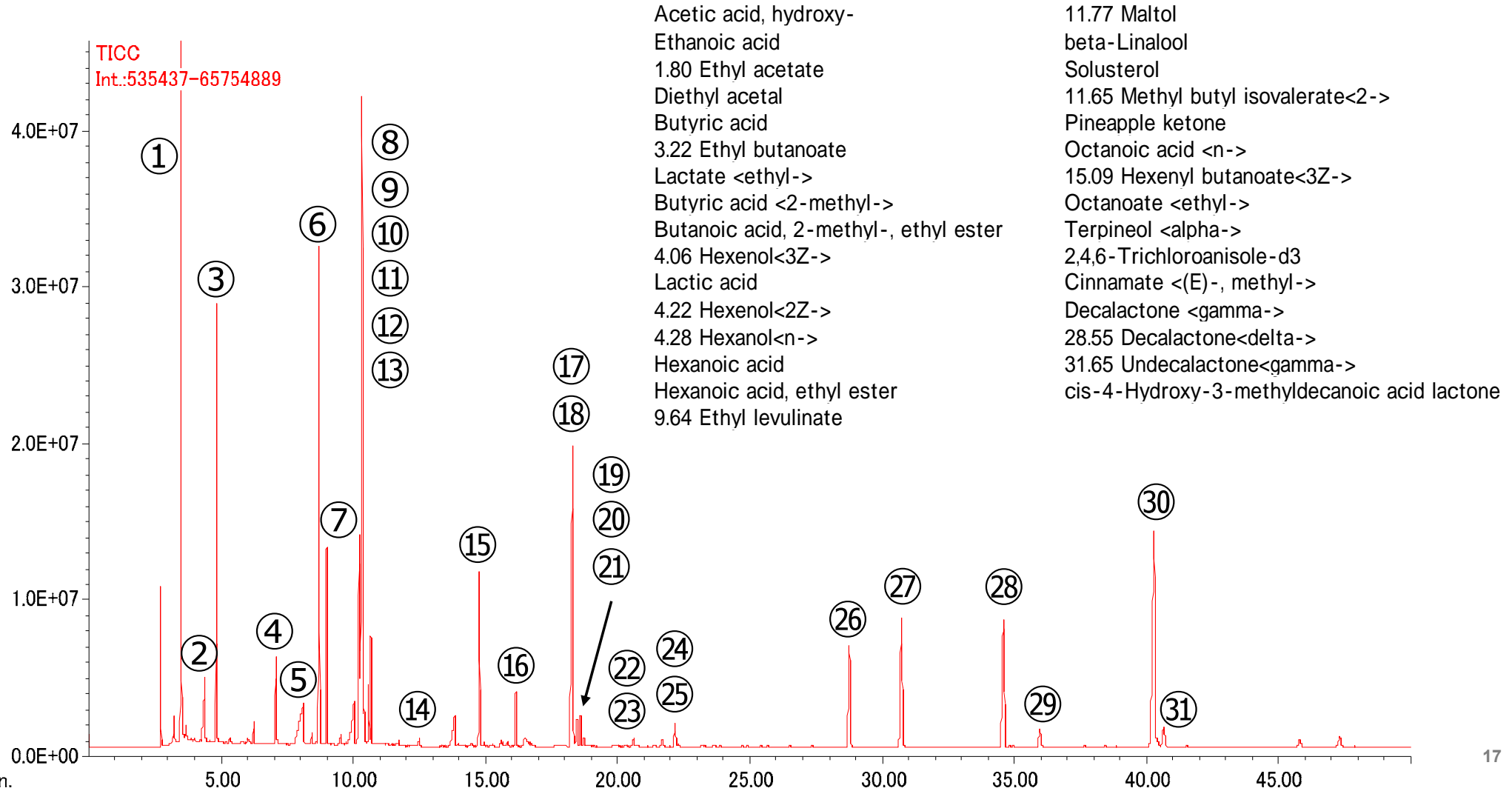


ピーク拡大図

青：TD-GC-TE-FIDのクロマトグラム  
赤：TD-GC-MSのクロマトグラム



# ストロベリーフレーバーの定性結果



# 内部標準を用いた定量結果

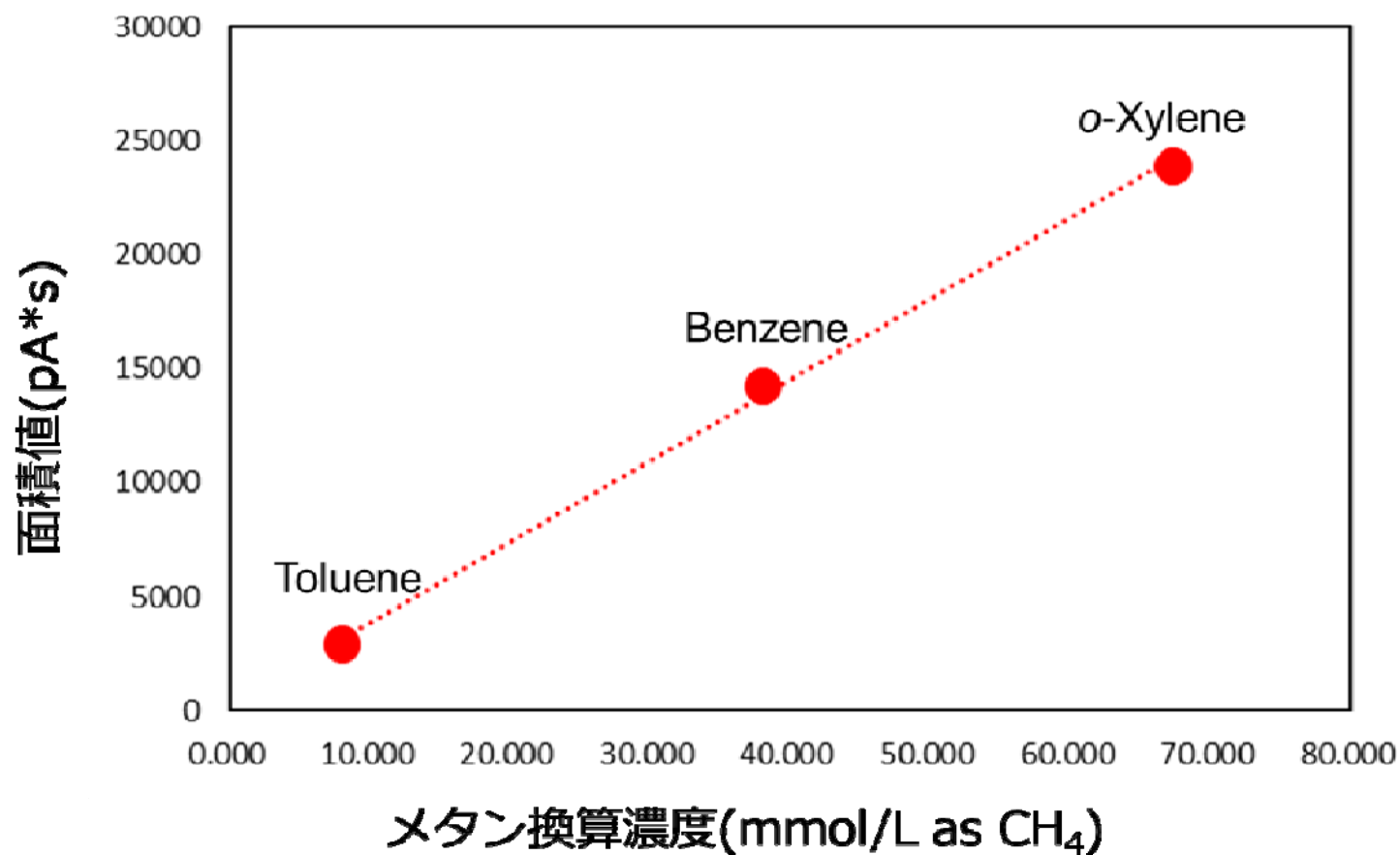
物質名	面積値 (pAxs)	濃度 (mg/L)
Acetic acid, hydroxy-	181472.0	18175.8
Ethanoic acid	17169.0	1357.6
1.80 Ethyl acetate	34593.0	2005.9
Diethyl acetal	6220.0	322.4
Butyric acid	14714.0	853.2
3.22 Ethyl butanoate	30099.0	1533.8
Lactate <ethyl->	13078.0	813.5
Butyric acid <2-methyl->	94407.0	4705.2
Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester		
4.06 Hexenol<3Z->		
Lactic acid		
4.22 Hexenol<2Z->		
4.28 Hexanol<n->		
Hexanoic acid	6054.0	43.9
Hexanoic acid, ethyl ester	10939.0	536.8
9.64 Ethyl levulinate	5911.0	330.5

物質名	面積値 (pAxs)	濃度 (mg/L)
11.77 Maltol	52065.0	2457.1
beta-Linalool		
Solusterol		
11.65 Methyl butyl isovalerate<2->		
Pineapple ketone	1010.0	398.2
Octanoic acid <n->		
15.09 Hexenyl butanoate<3Z->	2289.0	98.3
Octanoate <ethyl->		
Terpineol <alpha->	8115.0	660.0
2,4,6-Trichloroanisole-d3	20022.0	854.9
Cinnamate <(E)-, methyl->	17897.0	801.9
Decalactone <gamma->	2615.0	117.2
28.55 Decalactone<delta->	36314.0	1601.0
31.65 Undecalactone<gamma->		
cis-4-Hydroxy-3-methyldecanoic acid lactone		

※⑧～⑬、⑰～⑳、㉒～㉓、㉔～㉕、㉚～㉛は合算濃度を算出

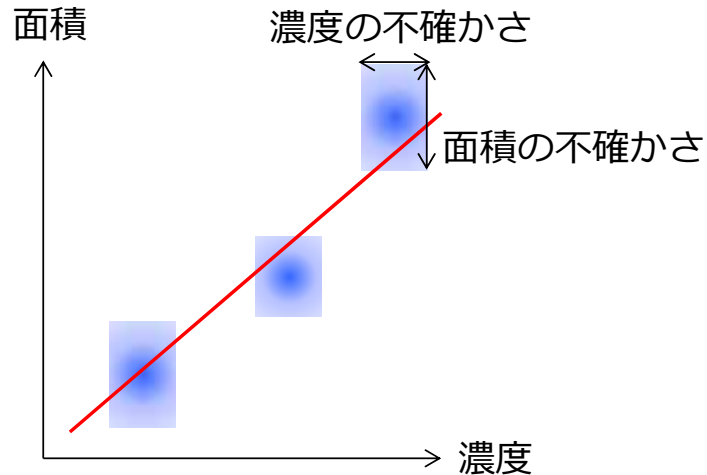
$$\text{対象物の濃度} = \frac{\text{対象物の面積値}}{\text{アニソールの面積値}} \times \frac{\text{対象物の分子量}}{\text{アニソールの分子量}} \times \frac{\text{アニソールの炭素数}}{\text{対象物の炭素数}} \times \text{アニソールの濃度}$$

# BTXの検量線

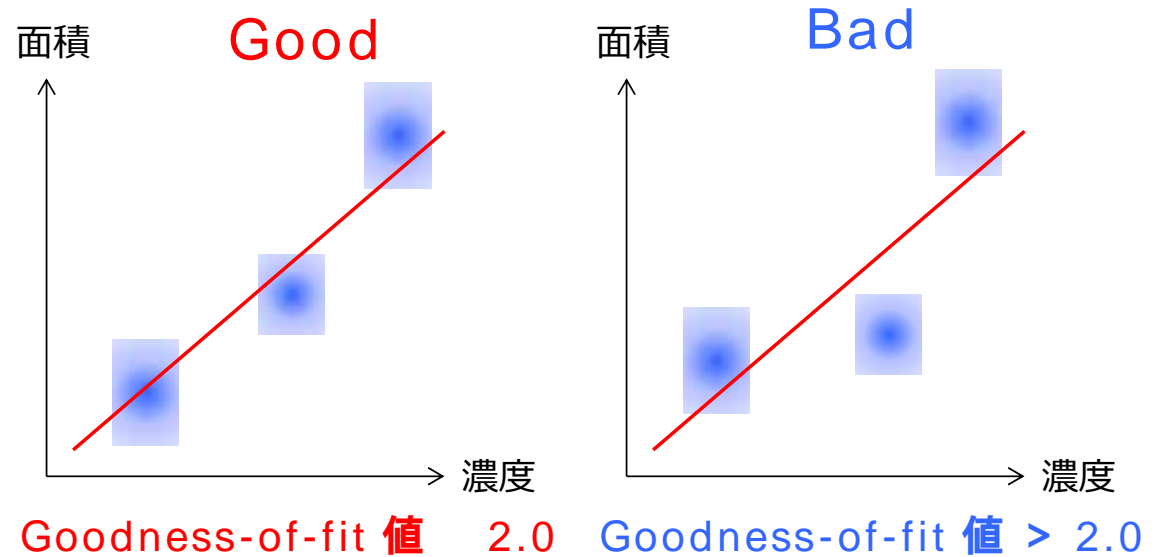


# 検量線の直線性確認方法

## Demingの最小二乗法



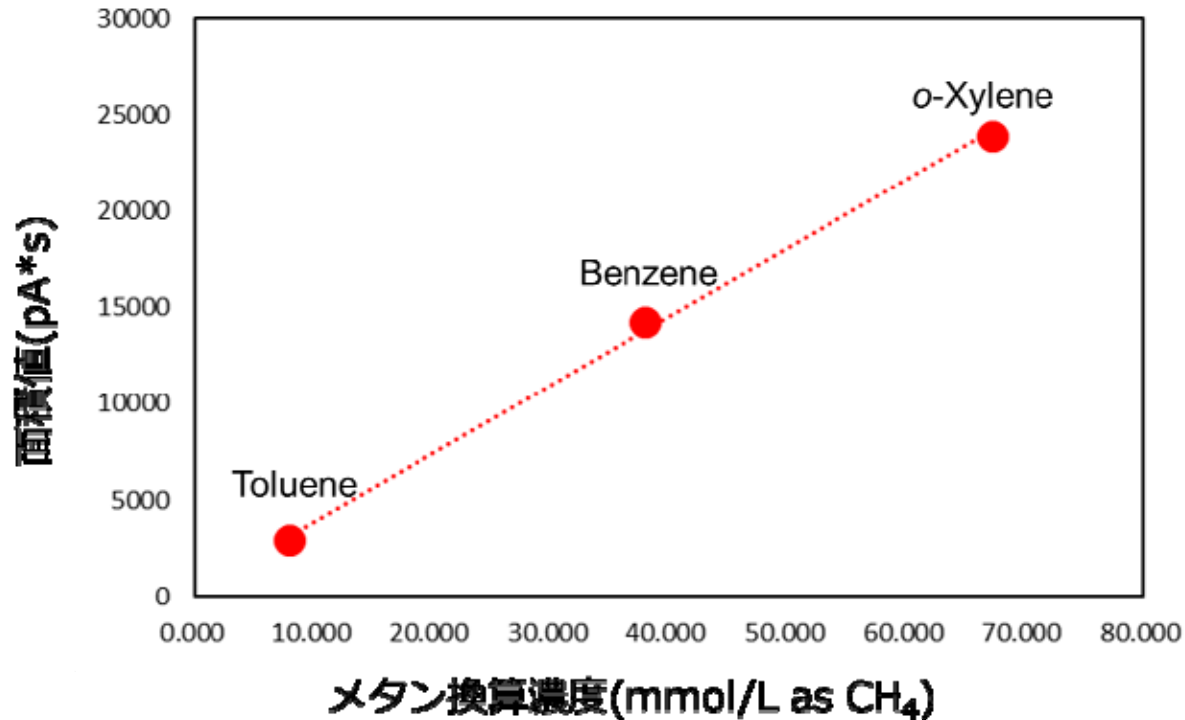
## 検量線の直線性確認方法



- ① 濃度と面積の不確かさを想定してプロット
- ② 濃度と面積両方の誤差が最も小さくなるように直線を引く

- ③ フィッティングの妥当性（直線性）は Goodness-of-fit 値で評価
- ④ Goodness-of-fit 値  $\leq 2.0$  の時、直線性があると判断

# BTXの検量線



BTXの回帰直線( $y=bx+a$ )  
 $a = 40.3, u(a) = 233.9$   
 $b = 365.5, u(b) = 18.8$   
 Goodness-of-fit: 0.4



不確かさの範囲内で  
 原点を通過する直線

TE-1100の酸化・還元反応が問題なく進行！

# 検量線を用いた定量結果

物質名	メタン換算濃度 (mmol/L as CH <sub>4</sub> )	濃度 (mg/L)
Acetic acid, hydroxy-	496.5	18866.1
Ethanoic acid	46.9	1406.1
1.80 Ethyl acetate	94.6	2080.1
Diethyl acetal	16.9	332.6
Butyric acid	40.2	883.4
3.22 Ethyl butanoate	82.3	1590.2
Lactate <ethyl->	35.7	842.0
Butyric acid <2-methyl->	258.2	4882.9
Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester		
4.06 Hexenol<3Z->		
Lactic acid		
4.22 Hexenol<2Z->		
4.28 Hexanol<n->		
Hexanoic acid	16.5	43.9
Hexanoic acid, ethyl ester	29.8	536.8
9.64 Ethyl levulinate	16.1	330.5

物質名	メタン換算濃度 (mmol/L as CH <sub>4</sub> )	濃度 (mg/L)
11.77 Maltol	142.4	2549.0
beta-Linalool		
Solusterol		
11.65 Methyl butyl isovalerate<2->		
Pineapple ketone	2.7	46.3
Octanoic acid <n->		
15.09 Hexenyl butanoate<3Z->	6.2	100.3
Octanoate <ethyl->		
Terpineol <alpha->	22.1	681.8
2,4,6-Trichloroanisole-d3	54.7	885.8
Cinnamate <(E)-, methyl->	48.9	830.7
Decalactone <gamma->	7.0	119.8
28.55 Decalactone<delta->	99.3	1660.4
31.65 Undecalactone<gamma->		
cis-4-Hydroxy-3-methyldecanoic acid lactone		

※⑧～⑬、⑰～⑳、㉒～㉓、㉔～㉕、㉟～㊱は合算濃度を算出

$$\text{濃度} = \frac{\text{メタン換算濃度} \times \text{分子量}}{\text{炭素数}}$$

SIトレーサビリティのとれた標準液を使用

||

求められた濃度値もSIトレーサビリティのとれた値

# 定量値の比較

物質名	検量線 換算濃度 (mg/L)	内標準 換算濃度 (mg/L)	定量値の差 (%)
Acetic acid, hydroxy-	18866.1	18175.8	-3.7
Ethanoic acid	1406.1	1357.6	-3.5
1.80 Ethyl acetate	2080.1	2005.9	-3.6
Diethyl acetal	332.6	322.4	-3.1
Butyric acid	883.4	853.2	-3.4
3.22 Ethyl butanoate	1590.2	1533.8	-3.6
Lactate <ethyl->	842.0	813.5	-3.4
Butyric acid <2-methyl->	4882.9	4705.2	-3.6
Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester			
4.06 Hexenol<3Z->			
Lactic acid			
4.22 Hexenol<2Z->			
4.28 Hexanol<n->	43.9	42.6	-3.0
Hexanoic acid			
Hexanoic acid, ethyl ester	536.8	519.0	-3.3
9.64 Ethyl levulinate	330.5	320.5	-3.0

物質名	検量線 換算濃度 (mg/L)	内標準 換算濃度 (mg/L)	定量値の差 (%)
11.77 Maltol	2549.0	2457.1	-3.6
beta-Linalool			
Solusterol			
11.65 Methyl butyl isovalerate<2->			
Pineapple ketone	46.3	46.4	0.3
Octanoic acid <n->			
15.09 Hexenyl butanoate<3Z->	100.3	98.3	-2.0
Octanoate <ethyl->			
Terpineol <alpha->	681.8	660.0	-3.2
2,4,6-Trichloroanisole-d3	885.8	854.9	-3.5
Cinnamate <(E)-, methyl->	830.7	801.9	-3.5
Decalactone <gamma->	119.8	117.2	-2.2
28.55 Decalactone<delta->	1660.4	1601.0	-3.6
31.65 Undecalactone<gamma->			
cis-4-Hydroxy-3-methyldecanoic acid lactone			

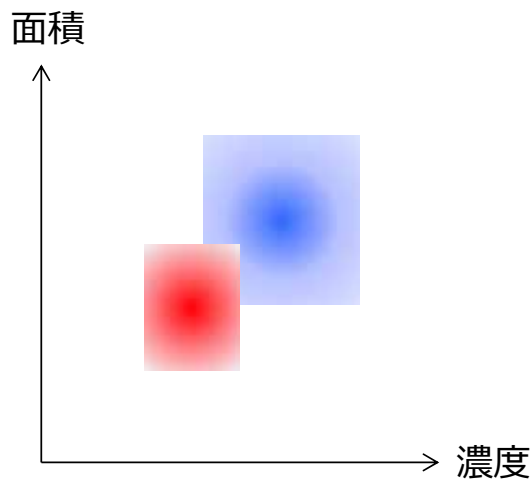
※(8)~(13)、(17)~(21)、(22)~(23)、(24)~(25)、(30)~(31)は合算濃度を算出

1点検量の濃度値と、検量線からの濃度値は4%以内で一致  
本当にこの値は正しいのか？

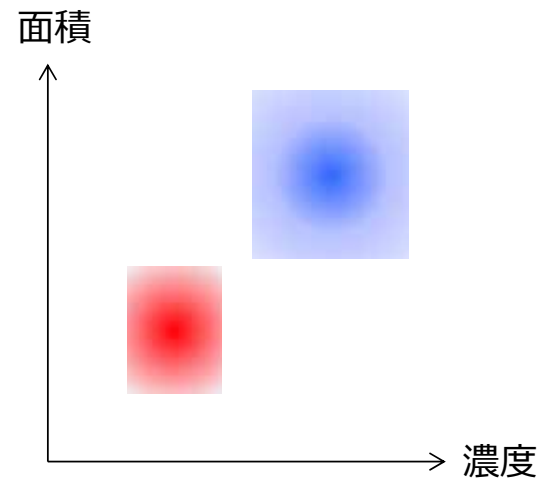
# En数検定について

$$|E_n \text{ 数}| = \frac{LAB - REF}{\sqrt{U_{LAB}^2 + U_{REF}^2}}$$

LAB: 実験値の濃度  
 REF: 調製値の濃度  
 U<sub>LAB</sub>: 実験値の濃度の拡張不確かさ (k=2)  
 U<sub>REF</sub>: 調製値の濃度の拡張不確かさ (k=2)



**|En数| 1 未満**



**|En数| 1 以上**

青 : LABのプロット  
 赤 : REFのプロット



# En数検定結果

物質名	検量線 換算濃度 (mg/L)	内標準 換算濃度 (mg/L)	En数
Acetic acid, hydroxy-	18866.1	18175.8	0.53
Ethanoic acid	1406.1	1357.6	0.54
1.80 Ethyl acetate	2080.1	2005.9	0.53
Diethyl acetal	332.6	322.4	0.52
Butyric acid	883.4	853.2	0.54
3.22 Ethyl butanoate	1590.2	1533.8	0.53
Lactate <ethyl->	842.0	813.5	0.54
Butyric acid <2-methyl->	4882.9	4705.2	0.50
Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester			
4.06 Hexenol<3Z->			
Lactic acid			
4.22 Hexenol<2Z->			
4.28 Hexanol<n->			
Hexanoic acid	43.9	42.6	0.52
Hexanoic acid, ethyl ester	536.8	519.0	0.54
9.64 Ethyl levulinate	330.5	320.5	0.52

物質名	検量線 換算濃度 (mg/L)	内標準 換算濃度 (mg/L)	En数
11.77 Maltol	2549.0	2457.1	0.53
beta-Linalool			
Solusterol			
11.65 Methyl butyl isovalerate<2->			
Pineapple ketone	46.3	46.4	0.02
Octanoic acid <n->			
15.09 Hexenyl butanoate<3Z->			
Octanoate <ethyl->	100.3	98.3	0.22
Terpineol <alpha->			
2,4,6-Trichloroanisole-d3	681.8	660.0	0.54
Cinnamate <(E)-, methyl->	885.8	854.9	0.54
Decalactone <gamma->	830.7	801.9	0.54
28.55 Decalactone<delta->	119.8	117.2	0.28
31.65 Undecalactone<gamma->	1660.4	1601.0	0.53
cis-4-Hydroxy-3-methyldecanoic acid lactone			

※⑧～⑬、⑰～⑳、㉒～㉓、㉔～㉕、㉚～㉛は合算濃度を算出

En数が1.0未満となり、不確かさの範囲内で一致  
アニソールからの濃度値付も問題ない

# まとめ

## ■ まとめ

- TD-GC-MS/TE-FID法を用いることで
  - 未知成分の定性・定量の同時測定が実現
  - 1つの検量線もしくは内標準から多成分に対して定量可能
  - 値付けた濃度値はEn検定から問題ないことを確認
- 分析対象と異なる成分の標準物質から値付け
  - 標準物質の保管数削減可能
  - 検量線の作製時間の短縮
  - 一度TEで値付た物質は標準物質として利用可能

## ■ 課題

- ピーク分離の改善

Omoshiro-okashiku  
Joy and Fun



THANK YOU

Terima kasih  
谢谢  
Gracias  
Σας ευχαριστώ πάρα πολύ  
धन्यवाद  
شُكْرًا  
Tack ska du ha  
Danke  
Grazie  
Obrigado  
Большое спасибо  
Cảm ơn  
Merci  
감사합니다  
ขอบคุณครับ  
ありがとうございました  
Dziękuję