

「低温濃縮装置の技術と 皮膚ガス及び電池空間における微量ガス測定 への応用」

(有) ピコデバイス
津田孝雄

GC研究懇談会 20230623

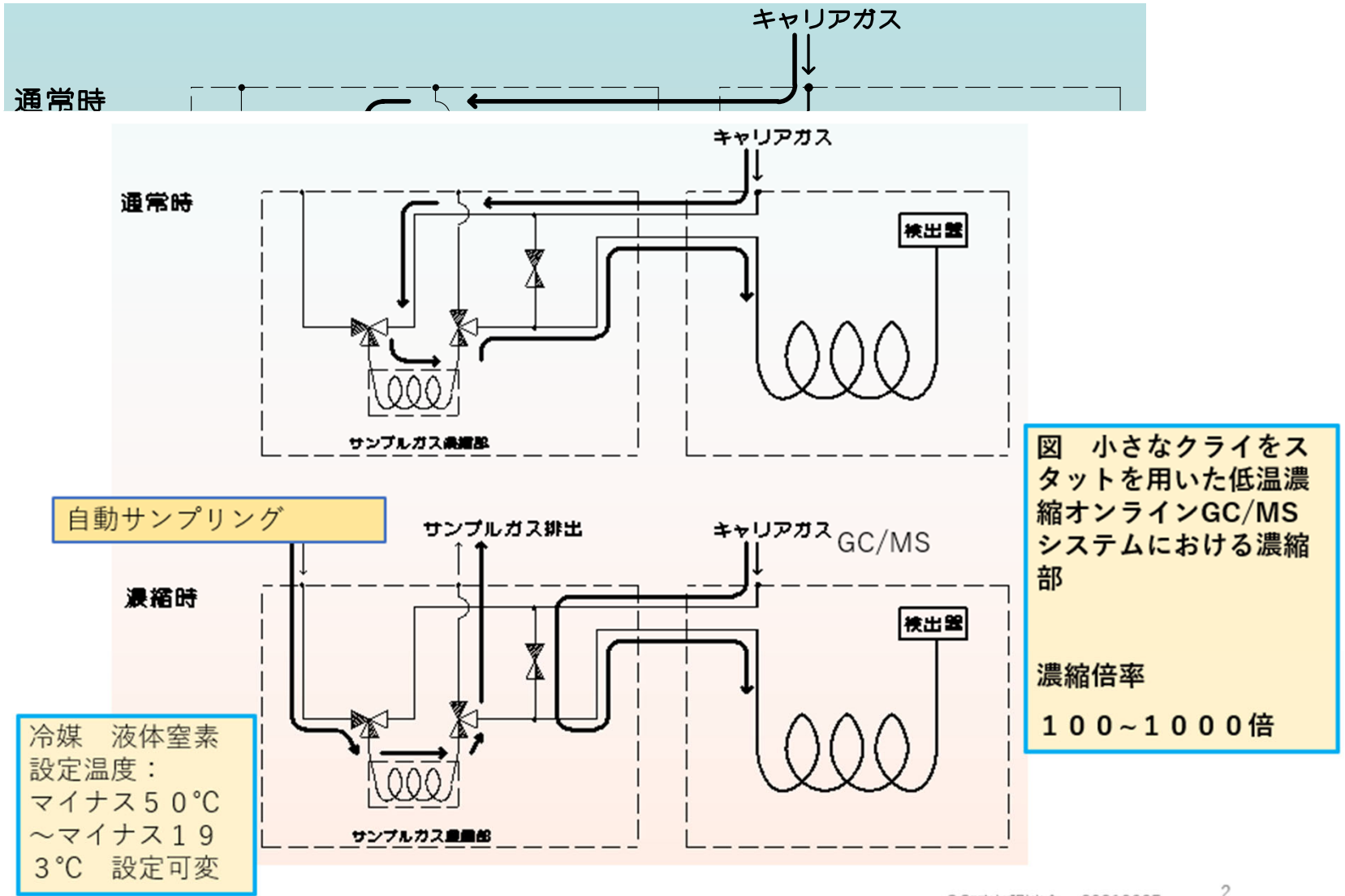
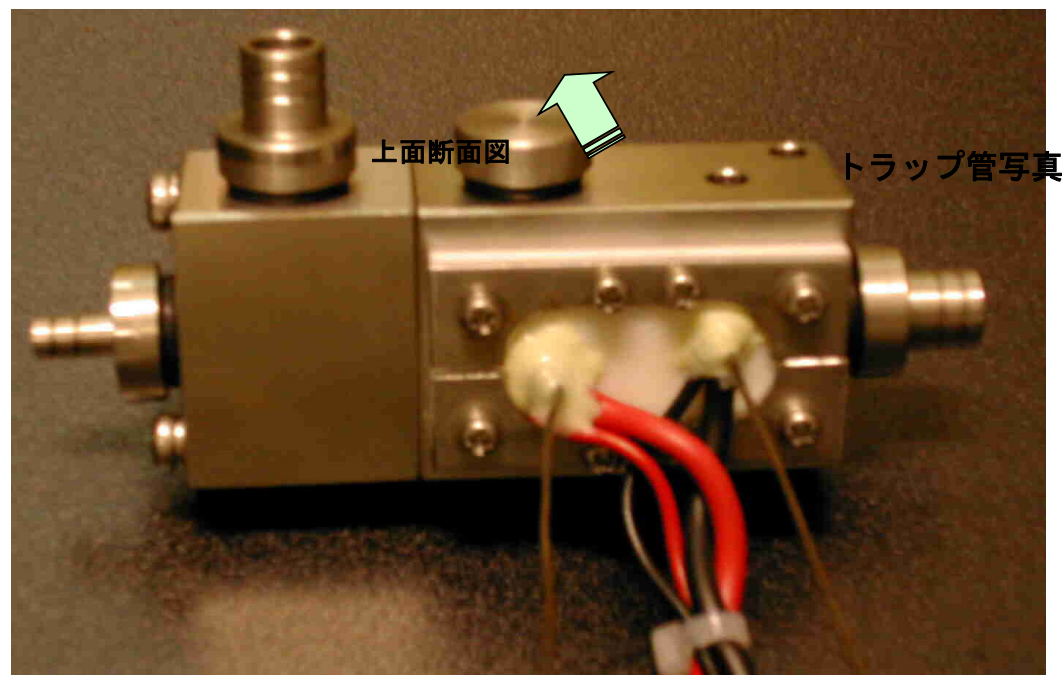
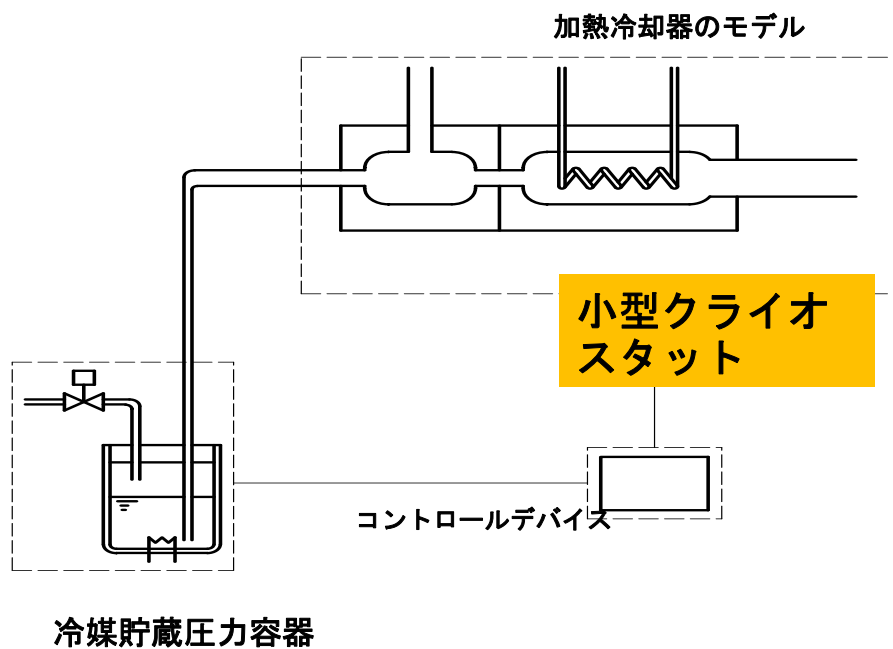


図2 小さなクライオスタットを用いた低温濃縮オンラインGC分析に用いるシステム (NIT-P型)

冷却器の構造図



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)



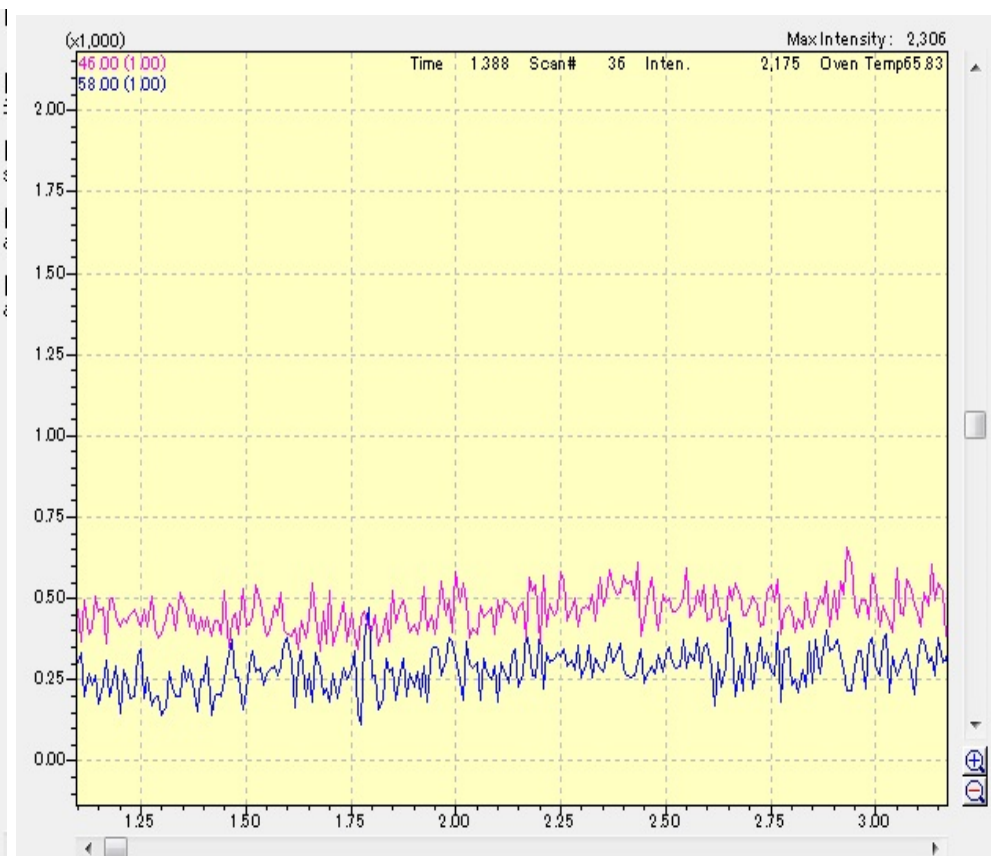
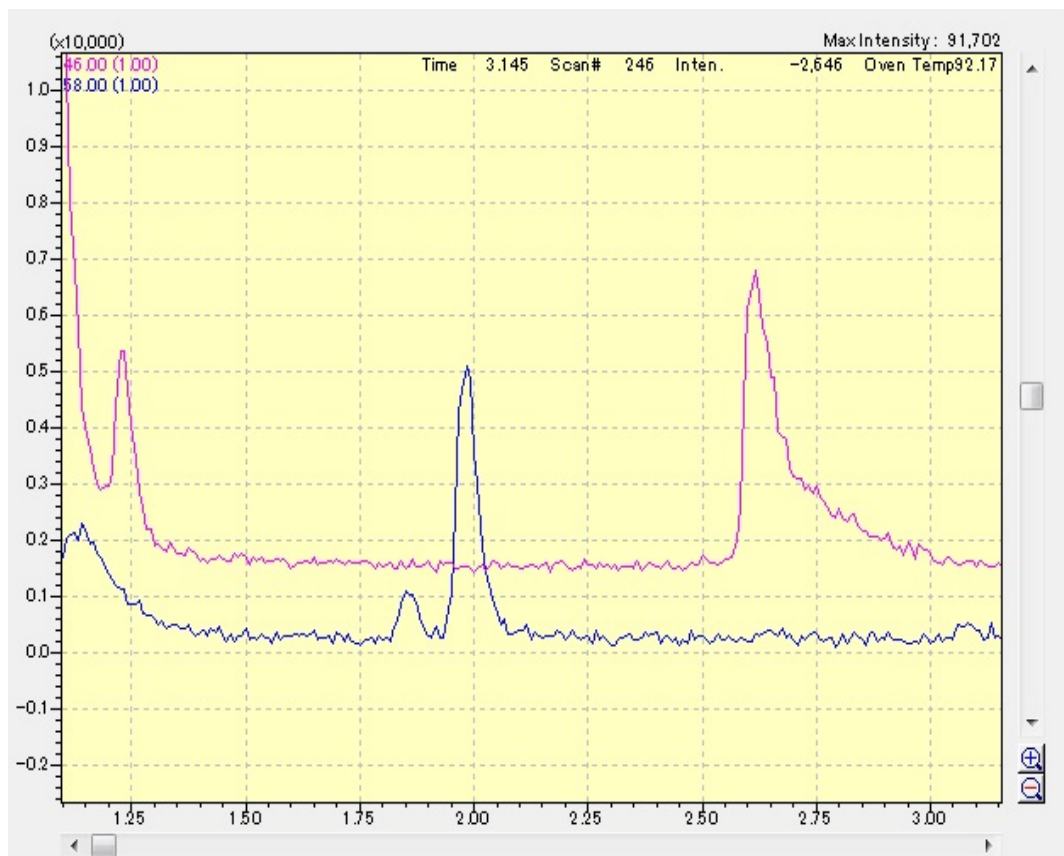
冷却方法

○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 400ml又は約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

装置改良点び新規の工夫

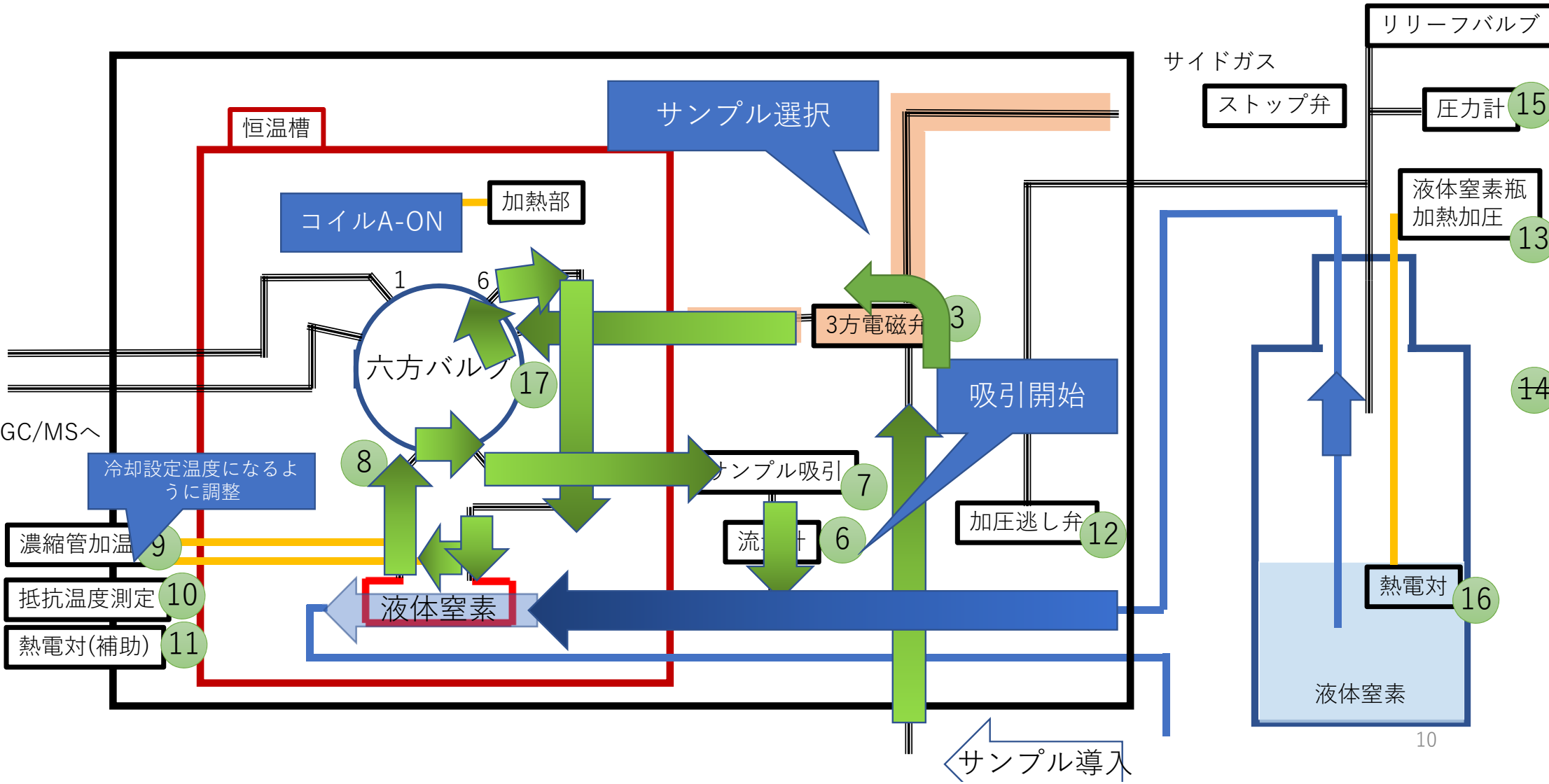
○ 液体窒素供給タンクを従来500mlから5リットルに拡大
長時間連続運転が可能になった

○ サンプル導入機構の改善
六方バルブの導入により減圧性能の向上

○ 冷却濃縮時の温度コントロールの改善

濃縮時

ノーマルモード



強度

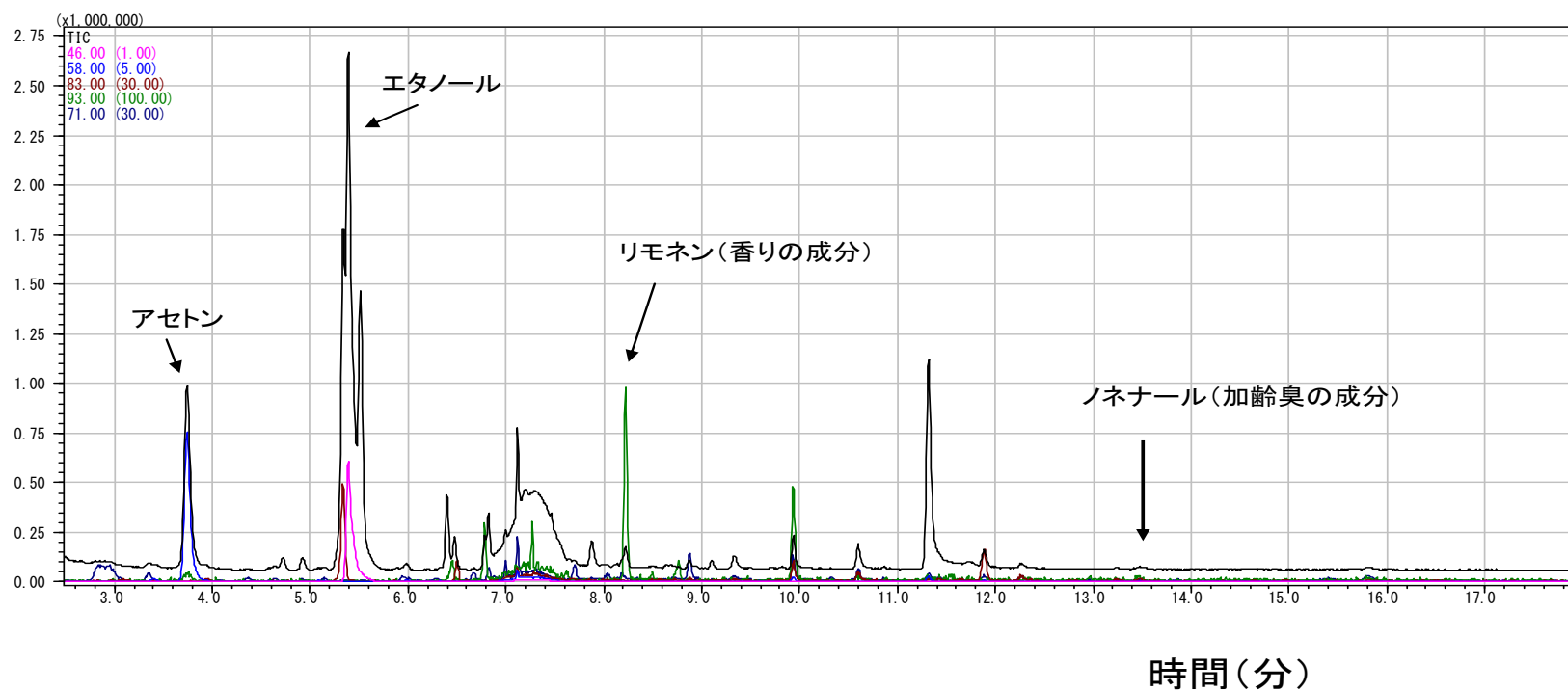


図7 手から皮膚ガスを5分間捕集し、そのうちの25mlを低温濃縮し、オンラインでガスクロマトグラフ/質量分析計により測定したクロマトグラム

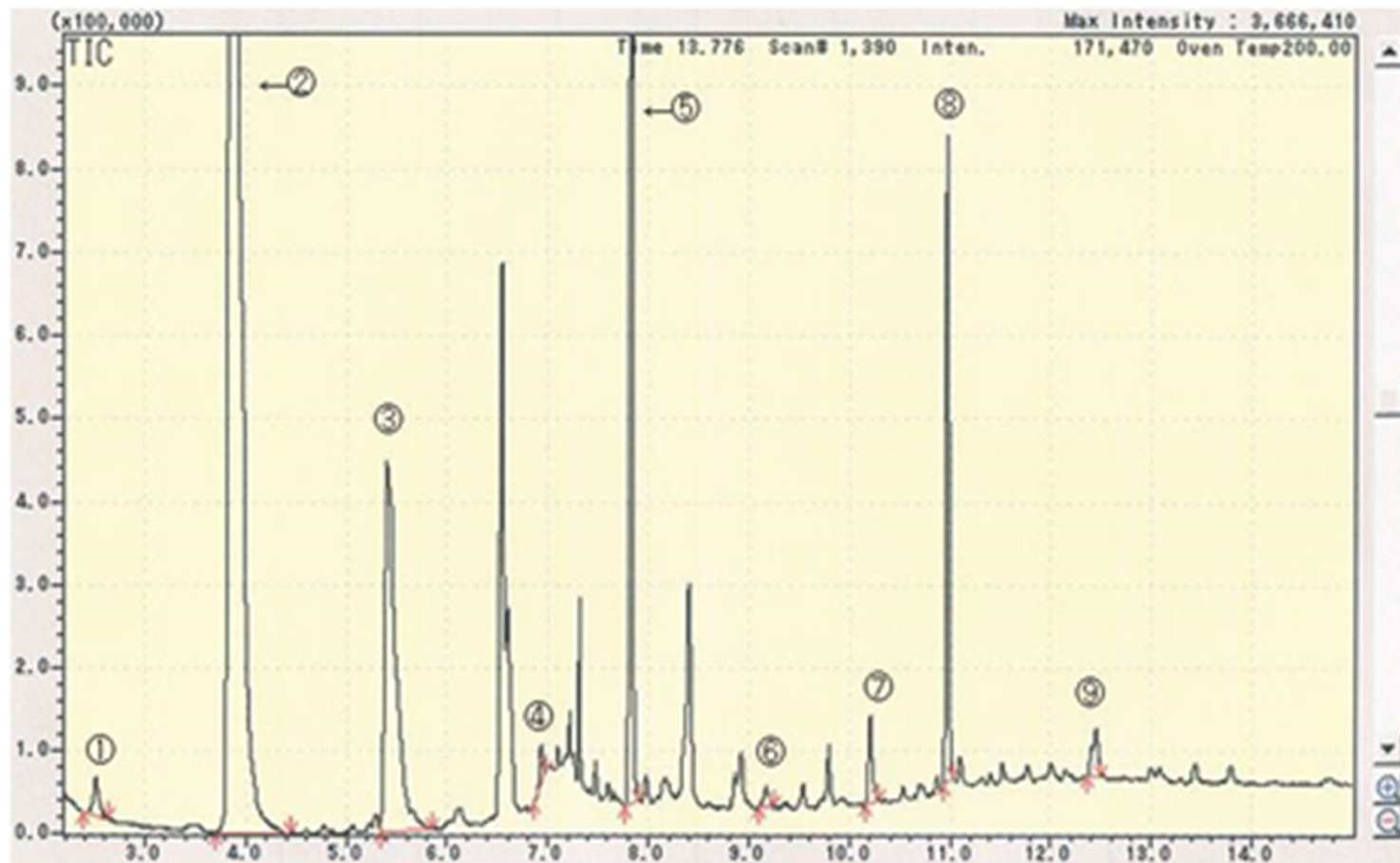
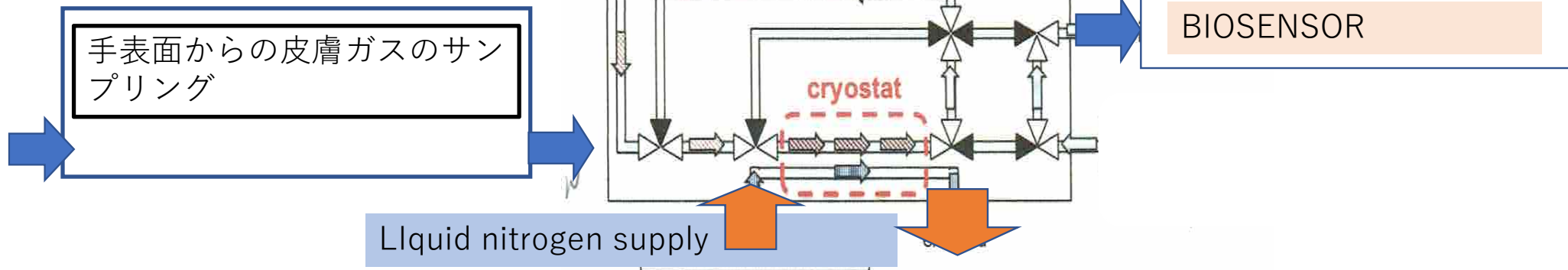


Fig. 手から採取した皮膚ガスのクロマトグラム アセトンの多い事例
 (①アセトアルデヒド、②アセトン、③エタノール、④トルエン、⑤リモネン、
 ⑥オクタナール、⑦ノナナール、⑧2-エチル-1-ヘキサノール、⑨メントール)
 被検者はダイエットを行い、前回測定より数十倍の高いアセトン濃度が検知された。

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

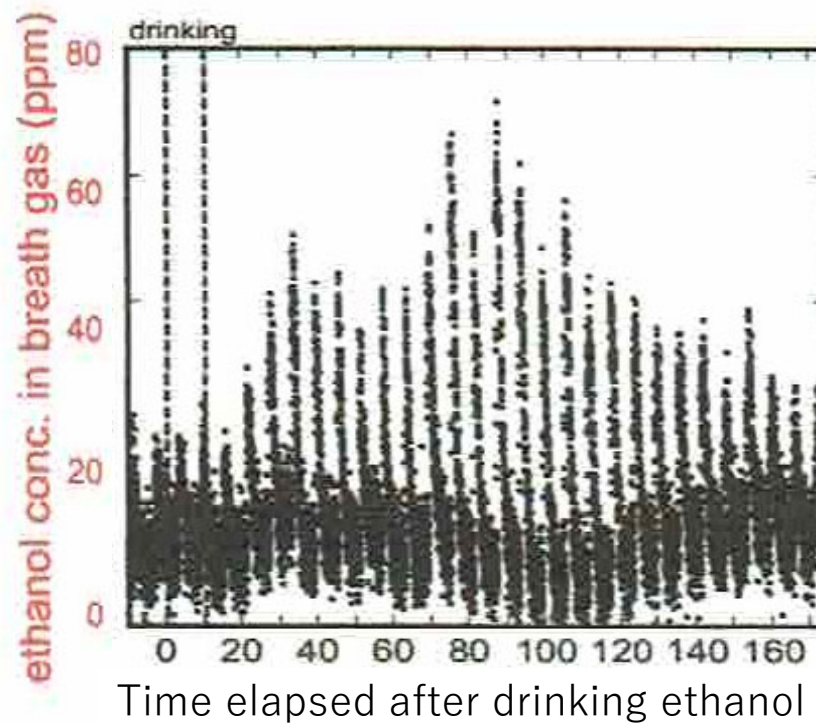


Skin ethanol gas measurement system with a biochemical gas sensor and gas concentrator toward monitoring of blood volatile compounds

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)



Feature

特集：動物からヒトまでの体臭と体臭コミュニケーション研究の最前線，およびその最新測定・診断・対策法
～体臭 この悩ましきもの 魅惑・蠢惑・隠蔽～

体内から発生する皮膚ガスから見た体臭 ～加齢臭・便秘臭とその対策～

勝山雅子

(株)資生堂グローバルイノベーションセンター

ガスの分析方法：採取したサンプルのうち，50 mL を皮膚ガス/微量ガス低温濃縮装置（NIT-P，ピコデバイス社製）を用いて液体窒素による冷却濃縮を行い，オンラインでガスクロマトグラフ質量分析装置（GC：7890B，MSD：5977A，Agilent Technologies 社製）に導入し，分析を実施した。試料ガスの分離にはキャピラリーカラム（DB-WAX 0.25 μ m，30 m \times 0.32 mm，Agilent Technologies 社製）を使用した。

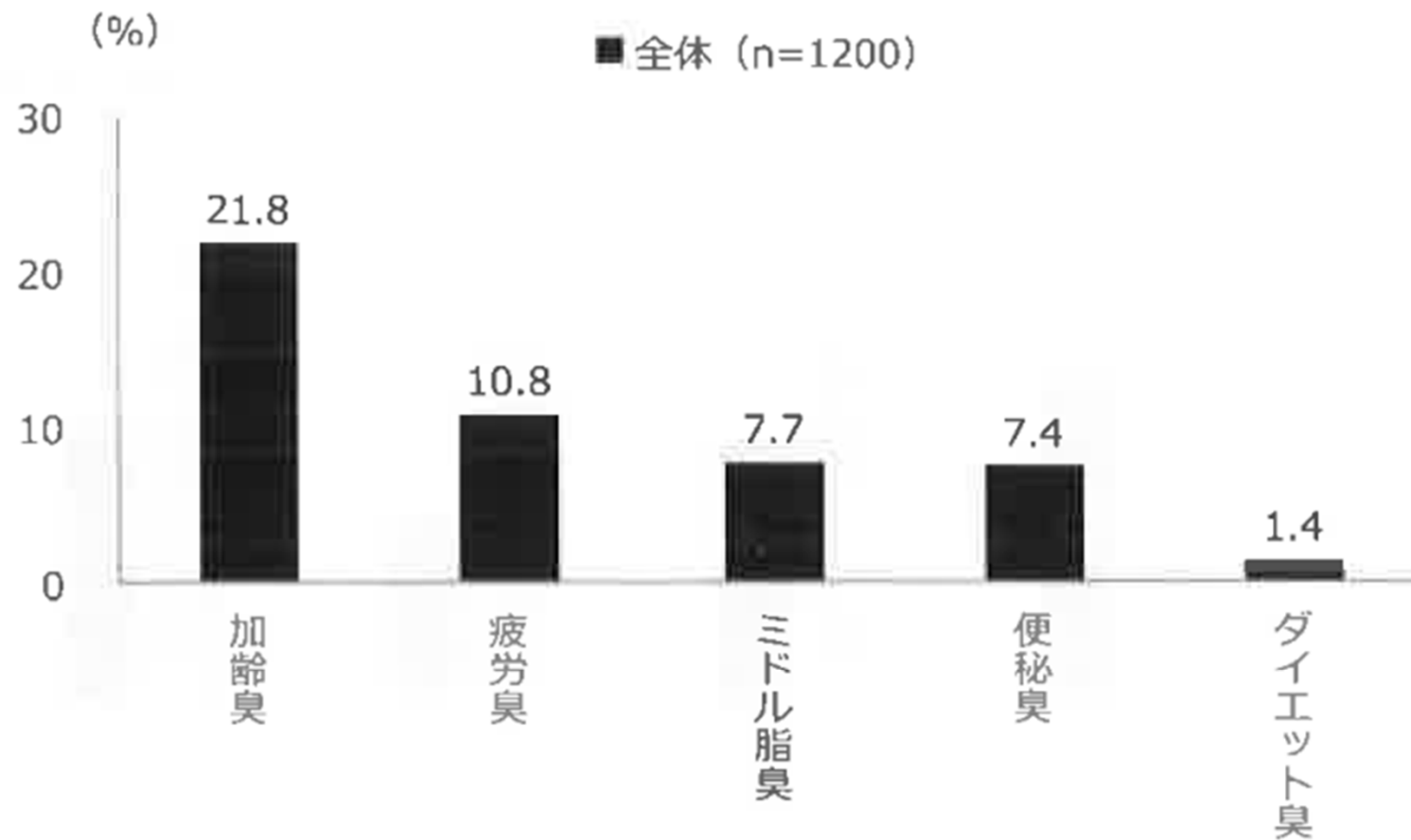


図1 日常的に自分のカラダのニオイで気になるものはどれですか？

勝山雅子、AROMA RESEARCH,
No.77(Vol.20, No.1,2019)より引用

2-nonenal/nonanal

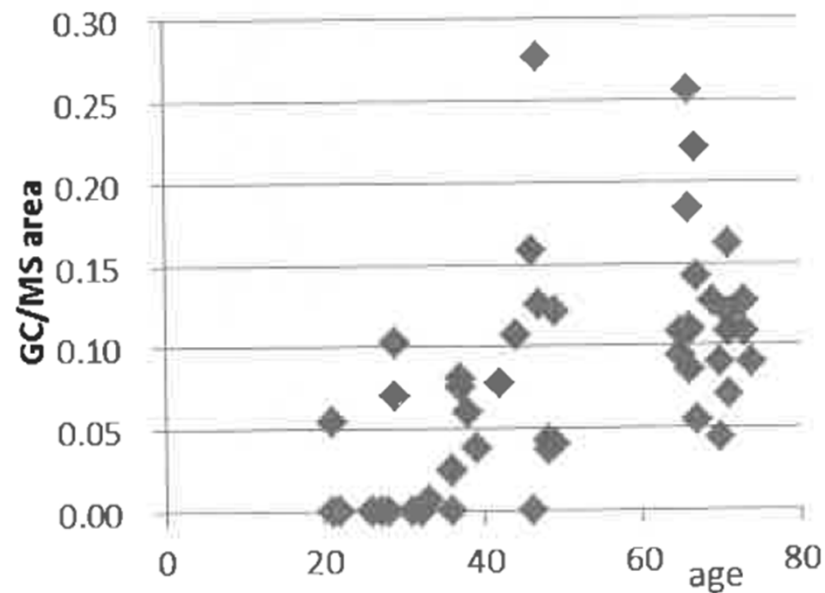


図3 手から採取した皮膚ガス中の2-nonenal/nonanal比 加齢との関係

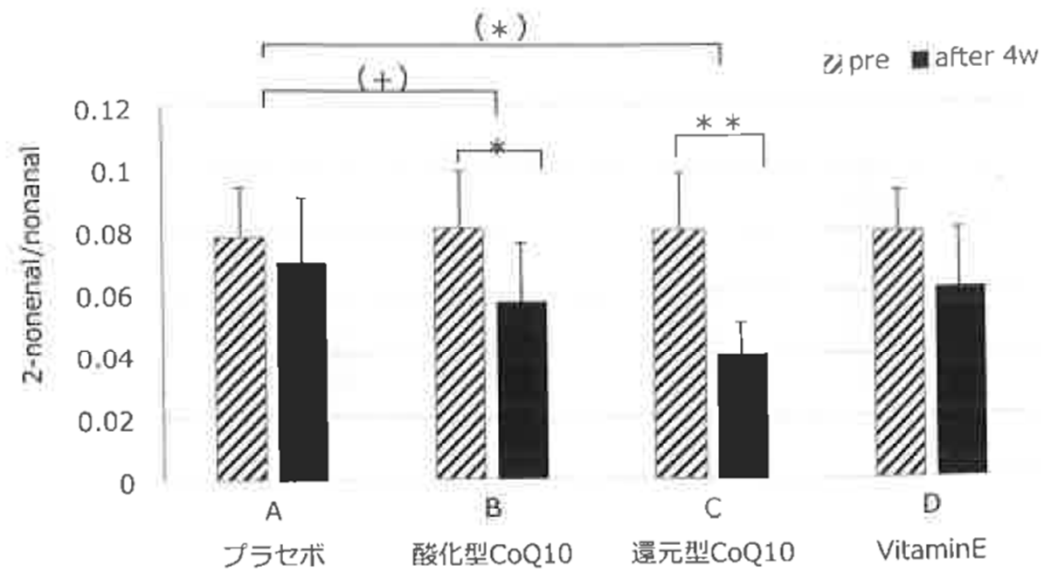


図4 抗酸化サプリメントによる皮膚ガス中の2-nonenal/nonanalの変化
試験開始までの4週間、CoQ10や抗酸化サプリメント

勝山雅子、AROMA RESEARCH,
No.77(Vol.20, No.1,2019)より引用

▶ 低温濃縮装置が電池の開発に使用されました

つくばにある国立研究開発法人物質・物性研究機構NIMSの魚崎研究室で低温濃縮装置が採用され、電池の開発に使用されています。2022年3月に弊社の低温鶯宿装置（NIT-P-3R）をお納めいたしました。これは従来の低温濃縮装置を一部改造しより長時間に使用できるようにしたもので、魚崎浩平先生は On-line cold trap pre-concentrator(CTPC)—GC/MSとして、使用していただきました。この研究成果が英国化学会誌（2023, 2月）に掲載されました[1]。

魚崎浩平先生のグループは、リチウム—酸素バッテリーの充放電時におけるガス成分を低温前濃縮装置：（CTPC）-GC/MSを用いて、15秒間のサンプリングでGC/MSのデータを集め、これを繰り返して、ガス成分の変化を長時間測定されました。リチウム—酸素電池のガス成分に含まれている37化学成分を検知され、この中には新しく見いだされた12化合物が含まれていました。この成果は、英国化学会誌に発表されました[1]。

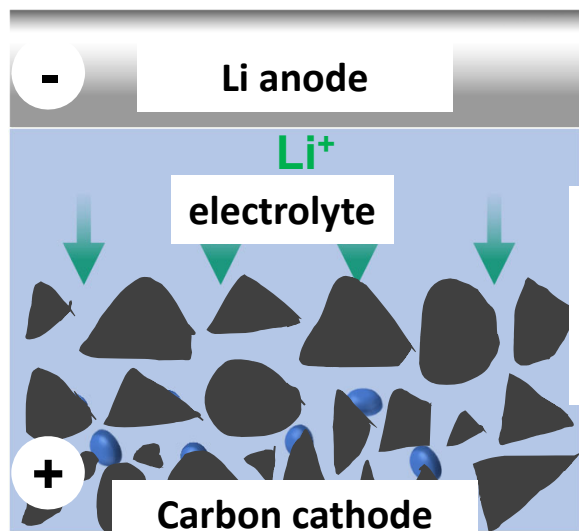
リチウム—酸素バッテリーにおけるガス成分の中の発生化合物について40分ごとに15秒ガスサンプリングを26時間に渡って連続的に分析し、発生化合物の経時変化をとらえられました。それらの化合物の変化が生じる過程や雰囲気中での変化のスキームを提案されています[2]。

論文題名と著者

[1]Real Time Monitoring of Generation and Decomposition of Degradation Products in Lithium Oxygen Battery during Discharge/Charge Cycles by Online Cold Trap Pre-concentrator—Gas Chromatography/Mass Spectroscopy System, Yanan Gao, Hidenori Noguchi and Kohei Uosaki、英国化学会誌 RSC Advances 13(8):5467-5472、2023, DOI: 10.1039/D2RA07670E

[2]Online Real-Time Detection of the Degradation Products of Lithium Oxygen Batteries, Yanan Gao, Hidenori Noguchi and Kohei Uosaki, ACS Energy Lett, 2023, 8, 1822-1817

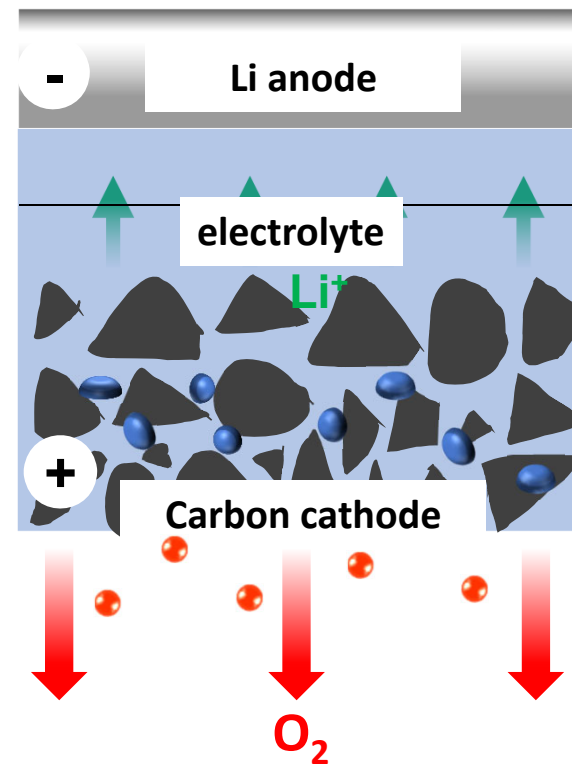
discharge



リチウム-酸素電池は、将来性が期待されている。

充放電時における溶媒 tetraethylene glycol dimethyletherなどが受ける化学変化等の検討している。

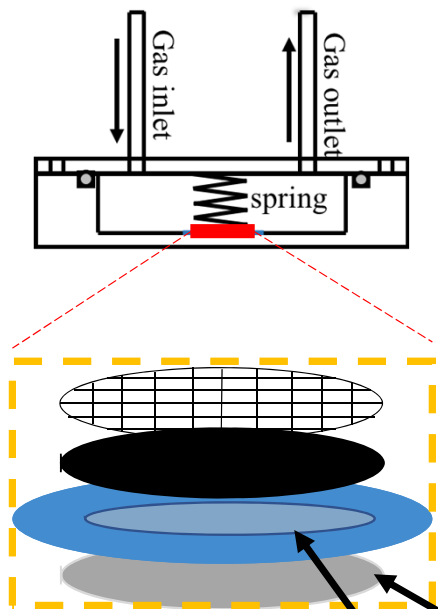
charge



資料提供：Yanan Gao, Hidenori Noguchi, Kohei Uosaki

Materials and cell assembly

Custom made cell

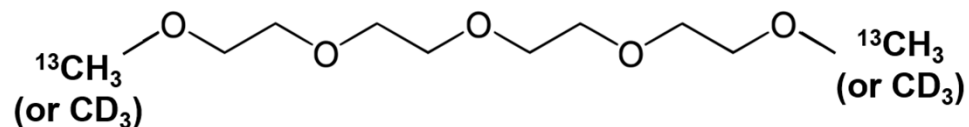


Electrolyte decomposition
Cathode decomposition

- *Wr#f@uli/#kh#ghfrp srvtwrq#
p hfkdqlyp #/
rqdqh#Er@#uds#Erqfhqwudru#
FWSF#QIWOS06U-SIfroGhyIfh,#)
JF2P V#z dv#xvhg1*

Lithium anode

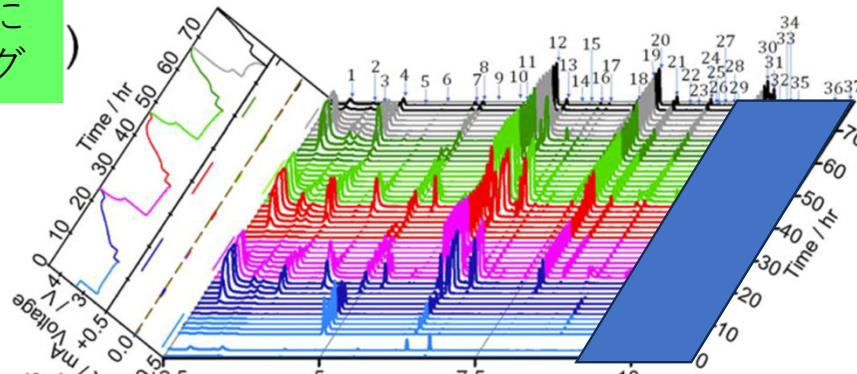
Electrolyte: 1M LiTFSI in TEGDME



資料提供：Yanan Gao, Hidenori Noguchi, Kohei Uosaki

90分ごとに
サンプリング

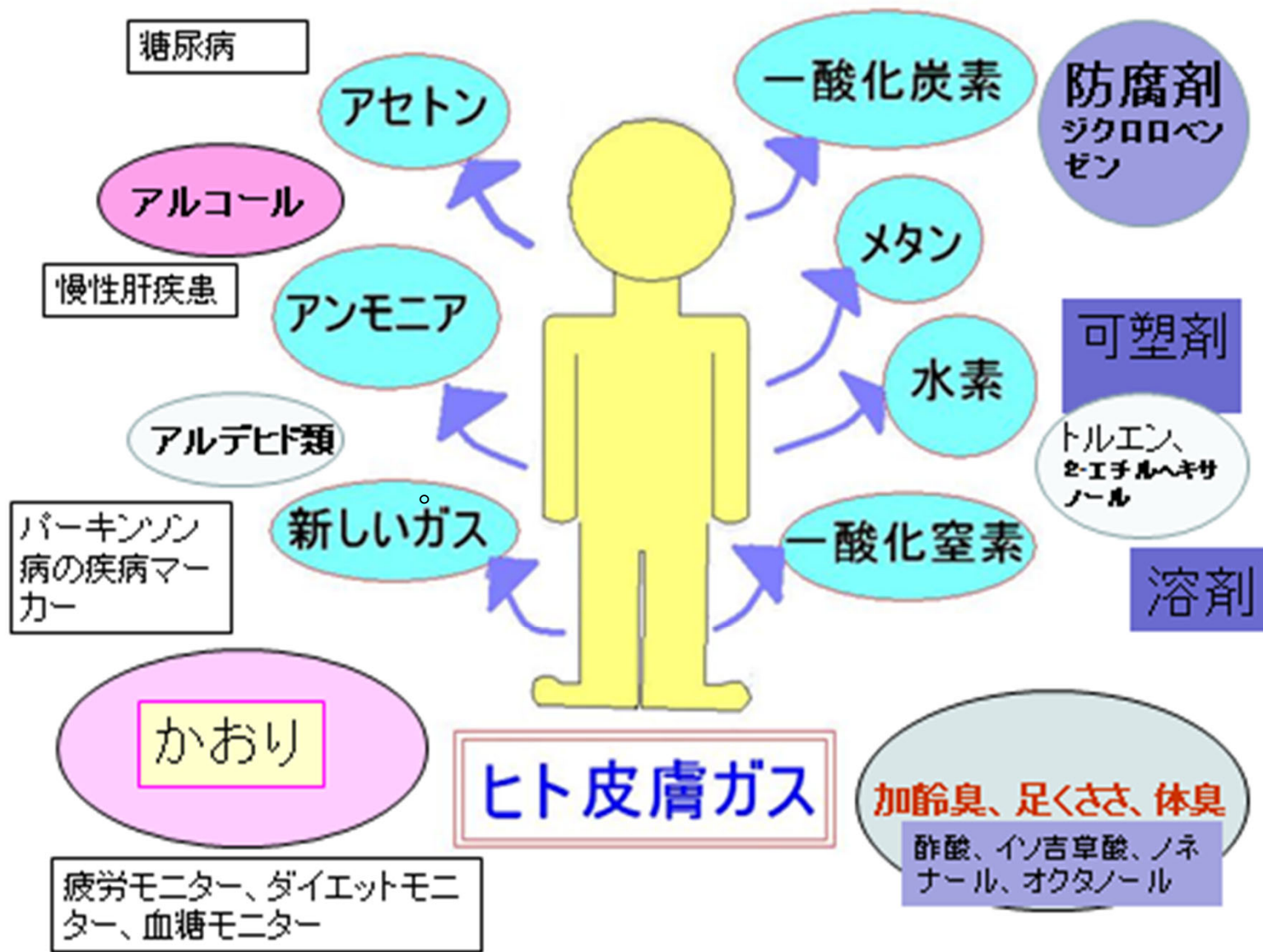
4回の充
放電



List of compounds confirmed assignments by
GC/MS

1	<chem>CO</chem>	11	?	20	<chem>C1COCCO1</chem>	29	<chem>COCCOCCO</chem>
2	<chem>COCCO</chem>	12	<chem>COCCOCCO</chem>	21	<chem>C1COCCOCCO1</chem>	30	<chem>COCCOCCO</chem>
3	<chem>COCCO</chem>	13	<chem>COCCOCCO</chem>	22	<chem>COCCOCCO</chem>	31	<chem>COCCOCCOCCO</chem>
4	<chem>C1COCCO1</chem>	14	<chem>COCCOCCO</chem>	23	?	32	?
5	?	15	?	24	<chem>COCCOCCOCCO</chem>	33	<chem>COCCOCCOCCO</chem>
6	<chem>COCCO</chem>	16	<chem>C1COCCOCCO1</chem>	25	<chem>COCCOCCOCCO</chem>	34	<chem>COCCOCCOCCO</chem>
7	<chem>COCCO</chem>	17	<chem>COCCOCCO</chem>	26	<chem>COCCOCCO</chem>	35	<chem>COCCOCCO</chem>

Yanan Gao, Hidenori
Noguchi, Kohei Uosaki, RSC
Adv., 2023, 13, 5467~5472.
より改変引用



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