

針型濃縮デバイスを用いる揮発性有機化合物の分析

(山梨大院工) 植田郁生^{うえたいくお}

【はじめに】

環境中の揮発性有機化合物 (VOCs) はヒトの健康に悪影響を及ぼす場合があるため、空気 (大気) 中および水中に存在する微量VOCsを正確かつ高感度に測定することは極めて重要である。VOCsの分析は一般的にガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) を用いて行われている。GC-MSは高感度で高い選択性を有しているものの、環境中の微量VOCsを分析するためには試料濃縮操作が必須である。

本研究では、従来のVOCs濃縮法が抱える種々の問題点を克服するため、VOCs濃縮用の針型濃縮デバイスを開発し、新規VOCs分析法の開発を行った^{1), 2)}。針型濃縮デバイスは内径0.5 mmのステンレス製針の内部に直径約180 μmの多孔質粒子を抽出媒体粒子として充填している。試料採取の際は濃縮針をガス採取ポンプに接続して気体試料を吸引し、抽出媒体粒子にVOCsを濃縮させる。その後、濃縮針をガスタイトシリンジに接続してGCの試料注入口に挿入し、濃縮したVOCsの加熱脱着と試料導入を行う。従って、本法では脱着溶媒や高価な専用加熱脱着装置を必要としない。また、針内に充填する抽出媒体粒子は目的化合物や試料吸引量に合わせて容易に最適化することが可能である。これまでに、針型濃縮デバイスを種々の環境試料中VOCsの分析に応用してきた。

【針型濃縮デバイスを用いた気体中VOCsの分析】

針型濃縮デバイスは濃縮したVOCsを脱着する際に脱着溶媒を必要としないため、低分子のVOCsも再現性良く分析することが可能である。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粒子やポリジビニルベンゼン粒子を抽出媒体粒子として、室内空気中の一般的なVOCs³⁾、空気環境中の喫煙関連物質⁴⁾および火災現場における灯油やガソリンの測定⁵⁾に応用してきた。また、幅広い揮発性を有する種々のVOCsを高効率に濃縮して加熱脱着させるために、異なる抽出力を有する粒子を多層に充填した抽出針を開発し、室内空気環境測定等に応用してきた^{6), 7)}。さらに、アセトアルデヒドやイソプレン等の高揮発性の有機化合物 (VVOCs) の濃縮および分析に成功した⁸⁾。一方、針型濃縮デバイスをヒトの呼気中VOCsの分析にも応用した。呼気中のVOCsを針型濃縮デバイスで濃縮してGC-MSで分析する方法は非侵襲であり、患者への負担が少ない上に、種々の病態を同時に診断する可能性を有する分析・診断技術である。これまでに、2型糖尿病患者の呼気中アセトン濃度とHbA1cとの関係や健康者の絶食期間中の呼気および尿中アセトン濃度の相関を見出した他⁹⁾、呼気中の微量イソプレン、アセトアルデヒドとアセトンの同時定量分析に成功した¹⁰⁾。

【針型濃縮デバイスを用いる水中VOCsの分析】

針型濃縮デバイスを水中のVOCsの高感度分析にも応用した。水中のVOCsを分析するには、一般的にGC-MSに加えて高価な専用のページ・トラップ (PT) 装置が必要である。本研究では、針型濃縮デバイスと小型ポンプを用いて簡便、安価かつ高感度に水中VOCsを分析する新規PT分析法を構築した。これまでに、多層型濃縮針を用いて水道水中に含まれる可能性がある23種のVOCsの分析¹¹⁾、水道水中の極微量カビ臭化合物の高感度分析¹²⁾および水中の微量メタノールやアセトアルデヒド等の水溶性VVOCsの分析にも成功した¹³⁾。

【粒子充填試料抽出細管を用いるホルムアルデヒドのHPLC分析】

上述の針型濃縮デバイスの技術を応用して小型の試料抽出細管を開発し、ホルムアルデヒド (FA) の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析に用いた。小型抽出細管は外径1.6 mmのステンレス細管中にシリカゲル粒子を充填しており、そのシリカゲル粒子に誘導体化試薬を担持させておくことで、細管内で気体中のFAの誘導体化と濃縮を行う。試料捕集後は、抽出細管をHPLCの試料注入口に直接PEEKナットを用いて接続し、誘導体化生成物の脱着と試料導入を行う。本法を室内空気中FAの高感度・迅速分析に用いた他¹⁴⁾、水中のFAの分析にも応用した。開発したPT分析法は水道水や河川水のみならず果物ジュース等の複雑な試料マトリクス中のFAを高感度に分析することが可能であった¹⁵⁾。

【謝辞】

学生時から今日に至るまで、多くのご助言・ご指導をして下さった齊戸美弘教授 (豊橋技術科学大学) に厚く御礼申し上げます。また、研究活動を支援して下さいました川久保進教授 (山梨大学) および信和化工株式会社の皆様に深く御礼申し上げます。その他、多くの方々のご指導とご支援のお陰で本受賞に至ったことを関係者の皆様に心から感謝申し上げます。

【文献】

1) *Chromatography*, 34, 23-31 (2013); 2) *Anal. Sci.*, 30, 105-110 (2014); 3) *J. Chromatogr. A*, 1106, 105-110 (2006); 4) *Anal. Sci.*, 26, 569-574 (2010); 5) *Anal. Sci.*, 26, 1127-1132 (2010); 6) *Anal. Chim. Acta*, 746, 77-83 (2012); 7) *Anal. Sci.*, 29, 519-525 (2013); 8) *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 88, 423-428 (2014); 9) *J. Chromatogr. B*, 877, 2551-2556 (2009); 10) *Clin. Chim. Acta*, 430, 156-159 (2014); 11) *J. Chromatogr. A*, 1317, 211-216 (2013); 12) *Anal. Sci.*, 30, 979-983 (2014); 13) *J. Chromatogr. A*, 1397, 27-31 (2015); 14) *Anal. Bioanal. Chem.*, 407, 899-905 (2015); 15) *Anal. Sci.*, 31, 99-103 (2015).