

試料濃縮用注射針 ニードレックス

NeedlEx[®]

Needle Extraction

技術資料

目 次

1.	NeedlEx [®] について	2
2.	濃縮の原理・各種分析例	3
3.	操作手順	10
4.	Q & A	13
5.	捕集例	21
6.	セレクションガイド	24
7.	分析例	27
8.	抽出方法による比較	32



1. NeedlEx[®] について

NeedlEx[®]は空気中の揮発性有機化合物を濃縮するルアーロック式横穴針です。

従来より悪臭分析や作業環境測定において分析対象物質を濃縮するための操作として、液体酸素等による低温濃縮法や、TENAX・活性炭・シリカゲルなどの吸着剤による捕集法が用いられています。ところが、この濃縮操作は煩雑であり、また専用の付加装置が必要なものでした。

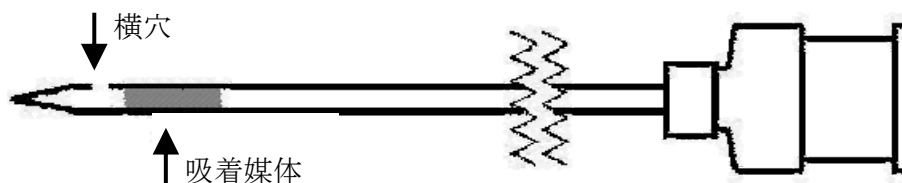
弊社で開発しましたNeedlEx[®]は、ガス採取器に接続して一定量の試料ガスを吸引した後、直接ガスクロマトグラフに導入するものです。

NeedlEx[®]の中には濃縮媒体が充填されており、ガス採取器で吸引された試料ガスがこの濃縮媒体を通過する時に分析対象物質を捕集します。次に、NeedlEx[®]をガスタイトシリンジに付け替え、不活性ガスを0.4～1.0 mL吸引してからガスクロマトグラフ装置の注入口に挿入し、吸引した不活性ガスを注入します。この時、注入口の熱で脱離した試料が不活性ガスと共にカラムに導入され、分離・分析されます。

1.1 NeedlEx[®]の形状および仕様



内径 : 0.5 mm、外径 : 0.7 mm、長さ : 85 mm のルアーロック式横穴針



1.2 NeedlEx[®]の種類

濃縮媒体の種類は対象物質によって次の4種類があります。

- アルコール用

メタノール、エタノール等の低級アルコールやアセトン、アセトアルデヒド等の低沸点物を50倍以上に濃縮可能。

- 有機溶剤用

酢酸エチル、イソブタノール、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、スチレン等の一般有機溶剤用。

- 脂肪酸用

脂肪酸(プロピオン酸、ノルマル酪酸、ノルマル吉草酸、イソ吉草酸)用。

(脂肪酸の吸着能力及び加熱脱着に必要な耐熱性に優れています)

- トリメチルアミン用

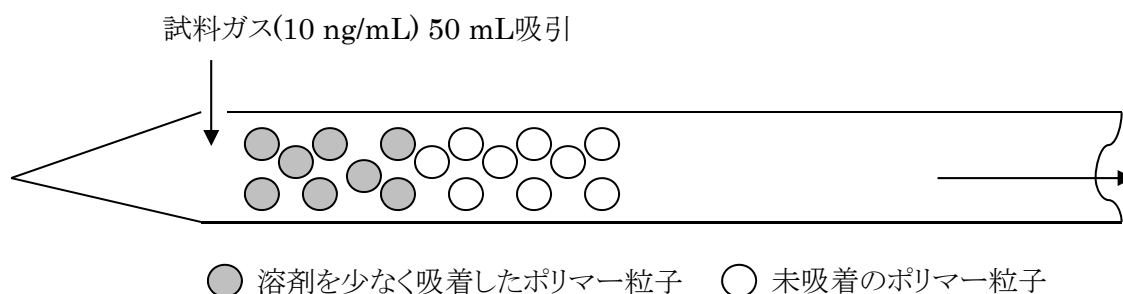
トリメチルアミン等の低級アミンを選択的に吸着。

2. NeedlEx® の濃縮の原理・各種分析例

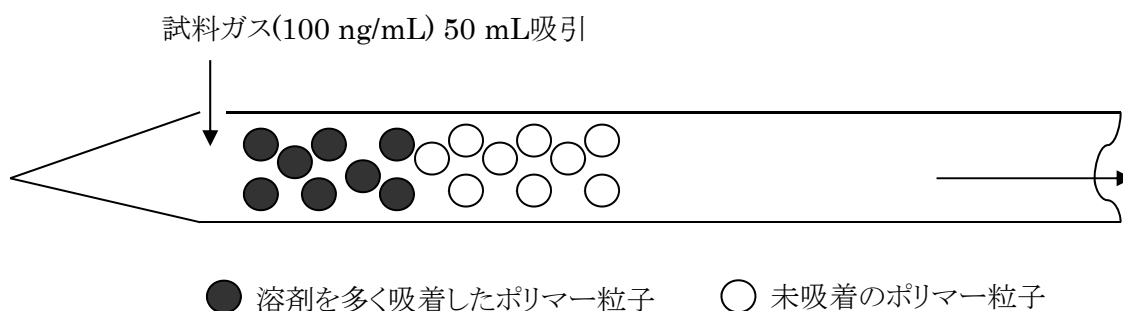
2.1 各種濃縮の原理

NeedlEx® 有機溶剤用

内部に充填されたポリマーは、そのすき間を通過する試料ガスとの間で平衡の原理によってサンプルを吸着します。針先の横穴から吸引された試料ガスは、まず針先側のポリマーから接触するため、針先側のポリマーから順に飽和していきます。充填されたポリマー全体が飽和すると破過*に達します。破過容量は有機溶剤の種類によって異なりますが、絶対量ではなく、ある濃度（ほとんどの溶剤では100 ng/mL）以下では吸引量によります。

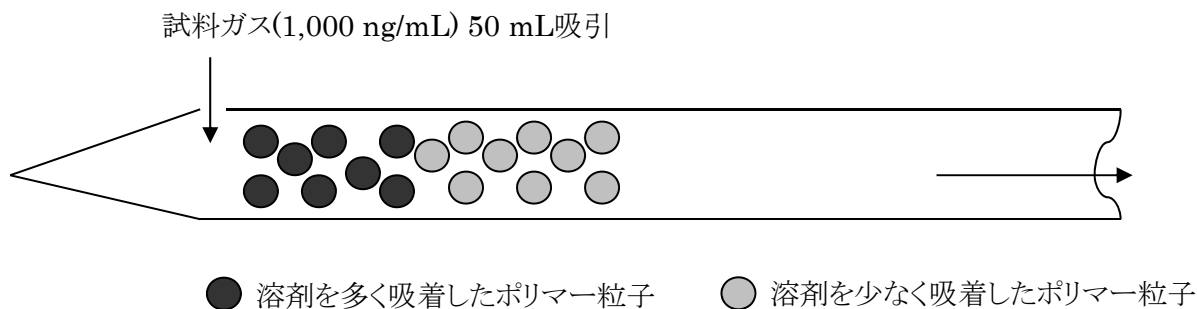


試料ガスの吸引量に比例して飽和したポリマーの部分の長くなります。ポリマー全体が飽和すると破過に達します。

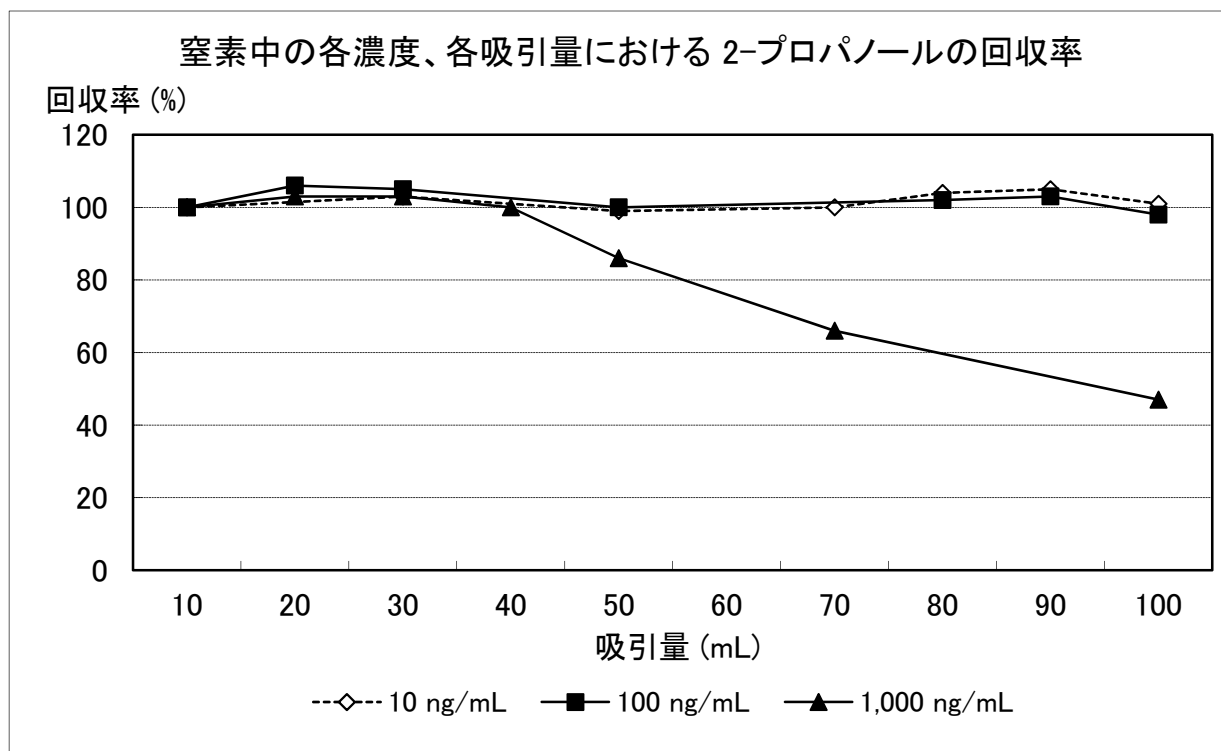


試料ガス濃度が増加しても平衡の原理により、ポリマーの吸着量も増加するため、飽和したポリマーの部分の長さは吸引量に比例します。

* 破過: 吸着剤を詰めた固定層に吸着物質を含む流体を通じた時、流体を流しはじめてから吸着物質が初めて固定層から漏れ出して来る時点を破過点という。また、それまでに流れた流体の容積を破過容量という。
(17ページ Q&A 12、18ページ Q&A 13 参照)



ポリマーの吸着量にも限界があるため、極端に高濃度の場合は、破過に達する吸引量は減少します。



有機溶剤の種類により平衡定数が異なるため、同じ吸引量でも飽和したポリマーの比率、つまり破過容量も異なります。一般的には沸点の高い溶剤ほど破過容量は大きくなります。

また、沸点が100℃以下の溶剤は空気中の水分の影響を受けやすく、湿度が高くなると破過容量が低下します。

気温27℃、湿度100%の空気中における作業環境測定対象有機溶剤の吸引量の一覧表を示します。

有機溶剤名	沸点 (℃)	吸引量 (mL)	有機溶剤名	沸点 (℃)	吸引量 (mL)
メタノール	64.5	10以下	テトラクロロエチレン	121.2	100
アセトン	56.3	10	クロロベンゼン	132.0	100
2-プロパノール	82.4	20	エチルベンゼン	136.2	100
エチルエーテル	34.5	10以下	p-キシレン	138.4	100
酢酸メチル	56.3	10	m-キシレン	138.4	100
ジクロロメタン	40.0	10以下	o-キシレン	144.4	100
trans-1,2-ジクロロエチレン	48.0	10以下	酢酸イソアミル	142.0	100
cis-1,2-ジクロロエチレン	60.3	10	酢酸n-アミル	148.8	100
メチルエチルケトン	79.5	50	シクロヘキサノール	161.0	100
1-ブタノール	117.5	100	シクロヘキサノン	156.0	100
2-ブタノール	98.5	100	セロソルブアセテート	156.0	100
イソブタノール	108.0	100	スチレン	145.2	100
酢酸エチル	76.8	50	1,1,2,2-テトラクロロエタン	146.3	100
n-ヘキサン	68.7	10以下	ブチルセロソルブ	171.2	100
クロロホルム	61.2	10	2-メチルシクロヘキサノール	167.0	100
メチルセロソルブ	124.3	100	2-メチルシクロヘキサノン	165.0	100
テトラヒドロフラン	65.0	20	3-メチルシクロヘキサノール	175.5	100
1,2-ジクロロエタン	83.4	30	3-メチルシクロヘキサノン	169.0	100
1,1,1-トリクロロエタン	73.9	10	4-メチルシクリヘキサノール	174.0	100
酢酸イソブピル	89.4	70	4-メチルシクロヘキサノン	169.0	100
酢酸n-プロピル	101.6	100	m-ジクロロベンゼン	172.0	100
四塩化炭素	76.7	10以下	p-ジクロロベンゼン	174.5	100
1,4-ジオキサン	101.0	100	o-ジクロロベンゼン	179.2	100
トリクロロエチレン	86.6	10	エタノール	78.3	60
エチルセロソルブ	135.0	100	o-クレゾール	191.0	×
イソアミルアルコール	132.0	100	p-クレゾール	201.9	×
メチルイソブチルケトン	114.0	100	m-クレゾール	202.2	×
メチル n-ブチルケトン	127.2	100			
N,N-ジメチルホルムアミド	153.0	100			
酢酸イソブチル	118.0	100			
酢酸 n-ブチル	126.3	100			
トルエン	110.6	100			

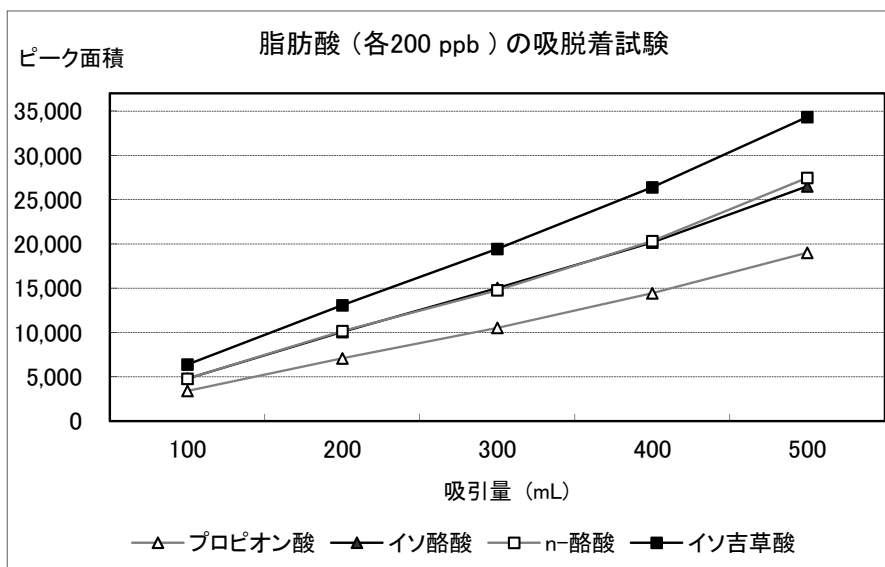
* 吸引量:20 ng/mLの濃度において、95%以上の回収率が得られる最大吸引量 (mL)です。

* 吸引量が100 mLとなっているのは、100 mLまで確認をしています。

* クレゾール類は沸点が高く、脱着が完全に行なわれません。

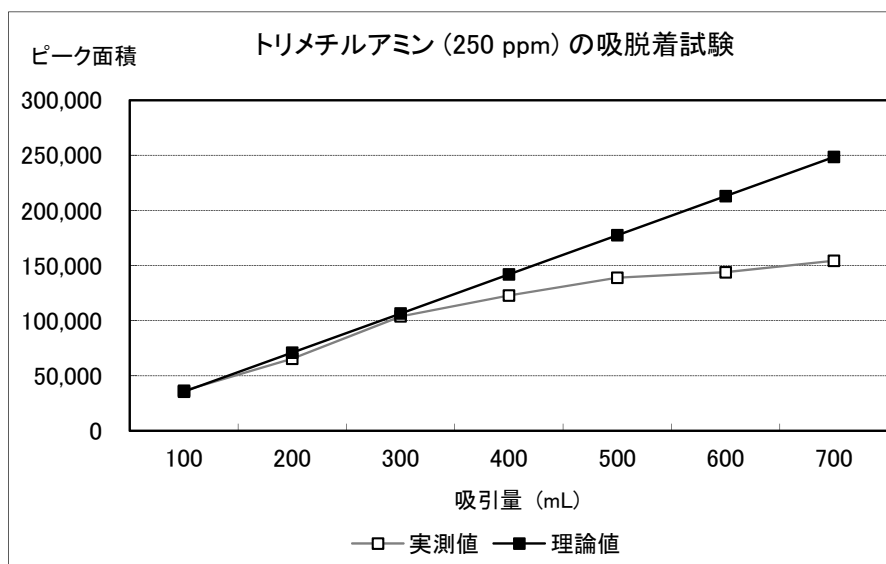
NeedlEx® 脂肪酸用

NeedlEx® に充填されている濃縮媒体は塩基性ポリマーであるため、吸着の機構は有機溶剤用とは異なると考えられます。下記の表(縦軸は脱着時のピーク面積)が示しますように各脂肪酸の濃度が200 ppbの場合は少なくとも500 mLの吸引までは直線性が得られています。



NeedlEx® トリメチルアミン用

充填されている濃縮媒体は酸性の分配剤であるため、吸着の機構は脂肪酸用と同じくイオン結合的なものと考えられます。下記の表が示しますように300 mLまでの吸引が可能です。



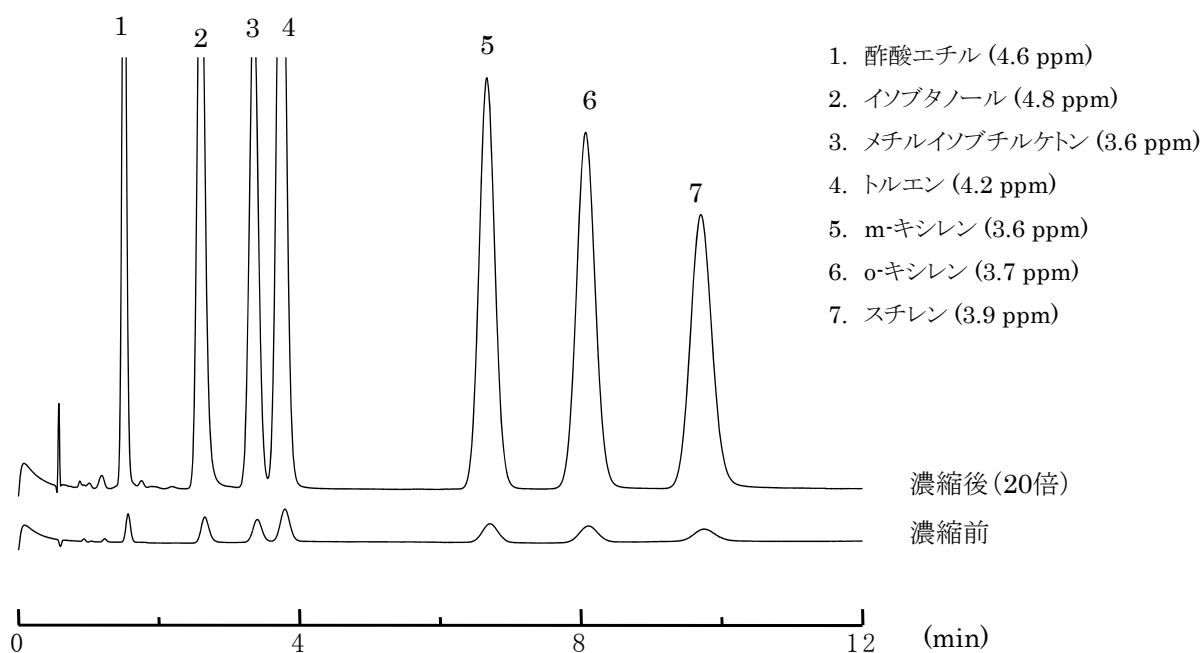
NeedlEx® アルコール用

有機溶剤の中で最も捕集が困難とされるメタノールを50倍、その他、アセトン、アセトアルデヒド等の低沸点物質、常温常圧で気体であるプロパン、ブタンを100倍以上に濃縮することが可能です。

2.2 各種分析例

NeedlEx® 有機溶剤用

酢酸エチル、イソブタノール、メチルイソブチルケトン、トルエン、m-キシレン、o-キシレン、およびスチレンを含む標準ガスをNeedlEx® 有機溶剤用で20 mL吸引後、加熱脱着させた分析例です。標準ガスを直接分析した場合と比較して、いずれのピーク面積も約20倍の値を示しています。



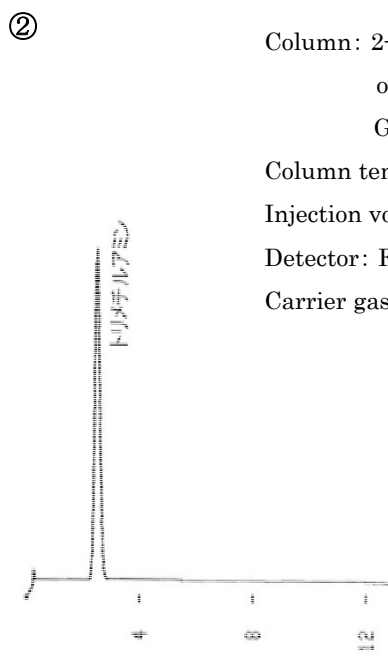
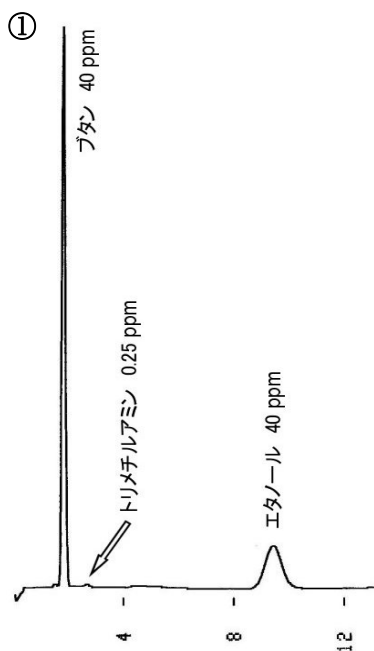
Column: 12% SBS-120 on SHINCARBON A 80/100 mesh
 Glass 3.0 m x 3.0 mm I.D.
 Column temp.: 120°C
 Injection volume: 1 mL (200°C)
 Detector: FID (200°C)
 Carrier gas: N₂, 50 mL/min

濃縮前後のピーク面積の比較

成分名	濃縮前のピーク面積	濃縮後のピーク面積
酢酸エチル	5,873	133,335
イソブタノール	9,715	217,474
メチルイソブチルケトン	9,376	201,866
トルエン	15,100	315,345
m-キシレン	13,474	299,383
o-キシレン	14,580	305,031
スチレン	12,565	277,204

NeedlEx® トリメチルアミン用

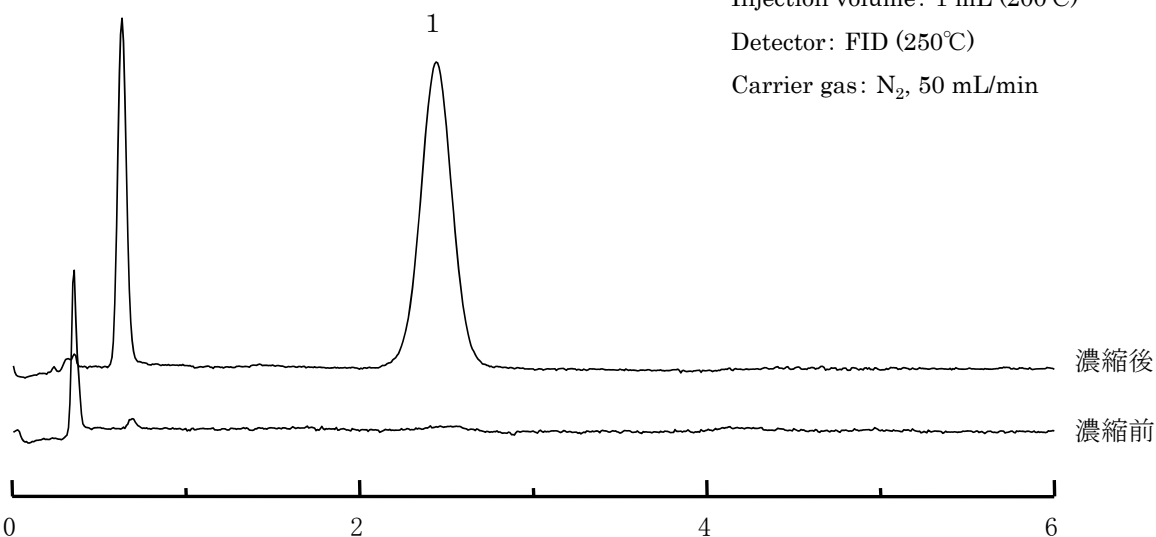
- ①は、トリメチルアミン250 ppb、ブタン40 ppm、エタノール40 ppmの標準ガスを調製し、その1 mLを直接分析しました。トリメチルアミンは微量のため、ピークは検出されていません。
- ②は、標準ガスをNeedlEx®トリメチルアミン用で300 mL吸引し、加熱脱着させたものです。この濃縮媒体は選択性が有り、アミン以外の物質は全く吸着しません。そのため、ブタン、エタノールは検出されていません。



Column: 2+2% Thermon-3000+KOH
on Sunpak-N 60/100 mesh
Glass 2.0 m x 3.0 mm I.D.
Column temp.: 150°C
Injection volume: 1 mL (200°C)
Detector: FID (250°C)
Carrier gas: N₂, 50 mL/min

乾燥鶏糞のヘッドスペースガス (100 mL吸引)

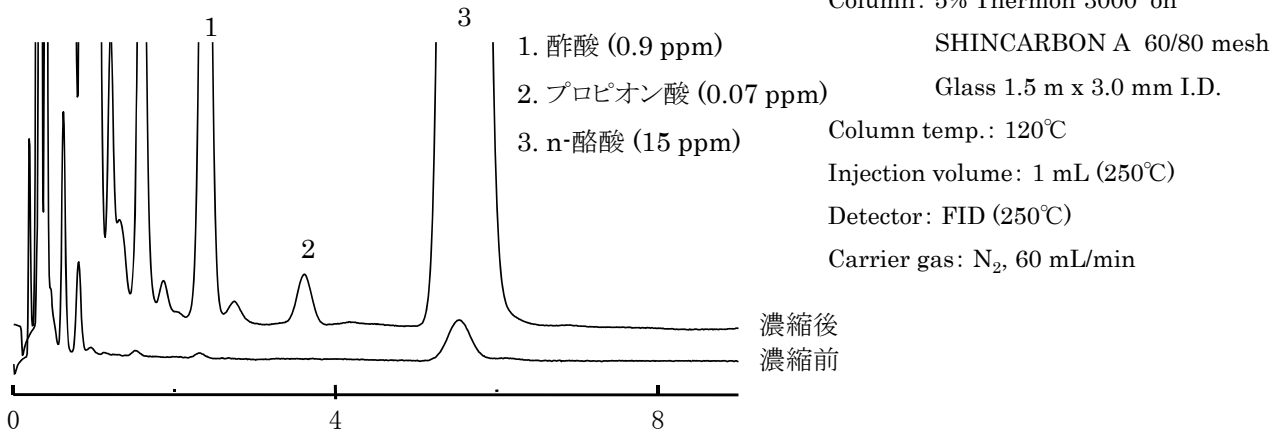
1. トリメチルアミン (0.3 ppm)



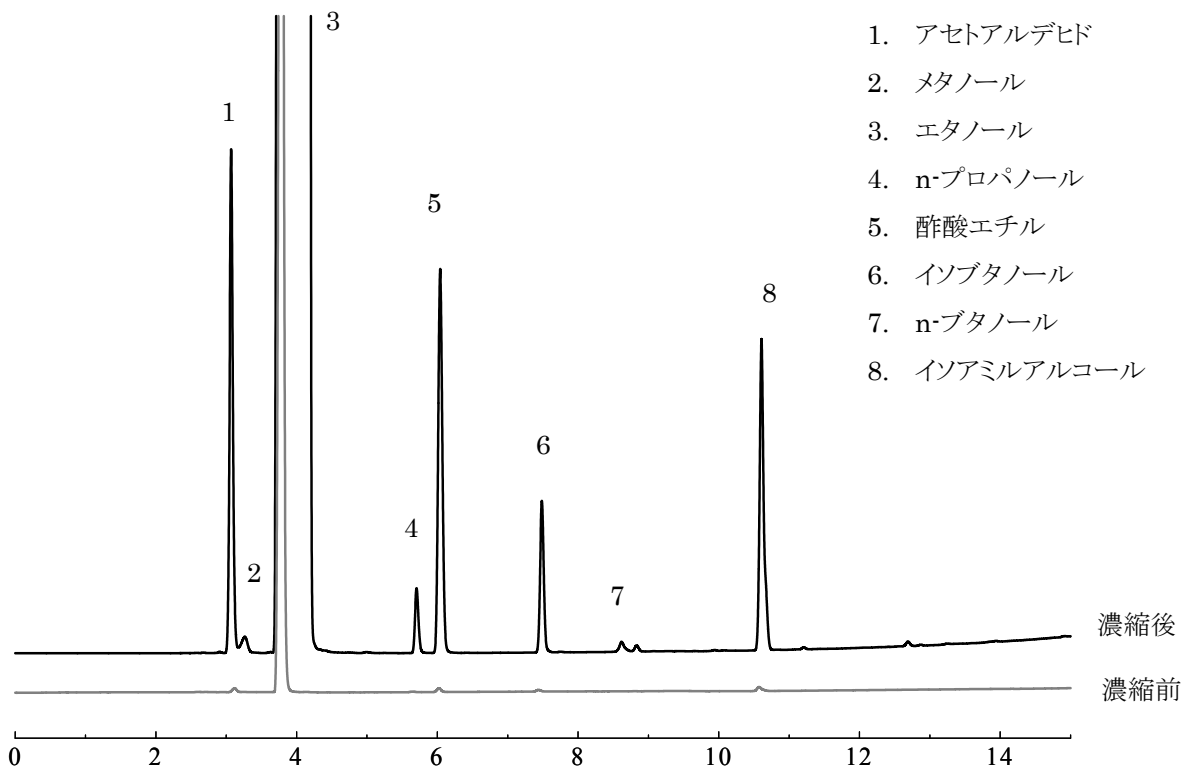
Column: 2+2% Thermon-3000+KOH
on Sunpak-N 60/100 mesh
Glass 2.0 m x 3.0 mm I.D.
Column temp.: 150°C
Injection volume: 1 mL (200°C)
Detector: FID (250°C)
Carrier gas: N₂, 50 mL/min

NeedlEx® 脂肪酸用

銀杏果肉のヘッドスペースガス (100 mL吸引)



NeedlEx® アルコール用



Column: ULBON HR-1701, 30 m x 0.32 mm I.D. df.= 0.25µm
Column temp.: 50°C (2 min hold) – 250°C Program rate 10°C/min
Injection volume: 0.3 mL (250°C)
Detector: FID (250°C)
Carrier gas: He, 1.7 mL/min
Split Ratio: 10:1

3. NeedlEx® の操作手順

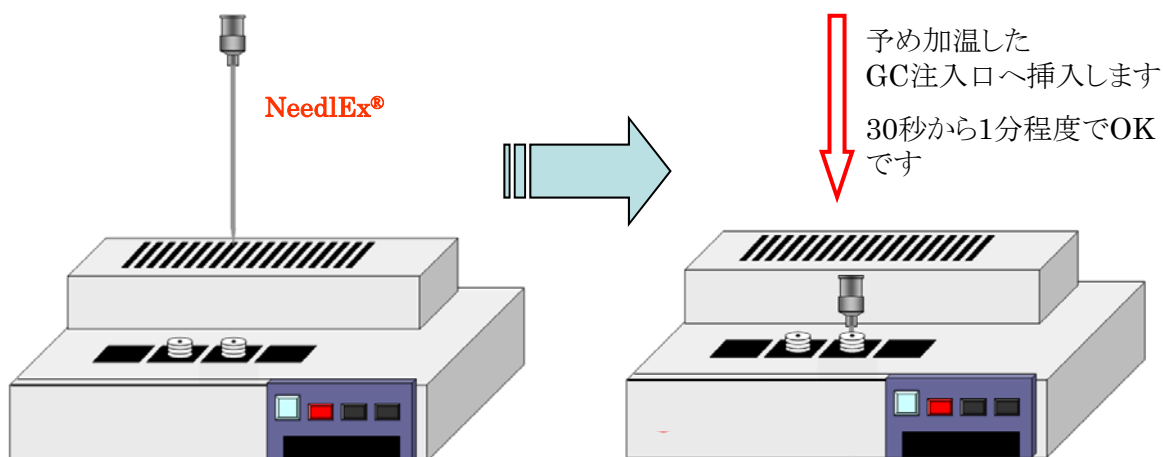
ケースから出した状態の NeedlEx® 図1



3.1 コンディショニング

キャリーオーバーを除くため、使用前にコンディショニングを行います。

出荷時には、コンディショニングした製品を出荷しておりますが、購入後時間が経過している場合や、前回使用してから長く時間が経過している場合は、コンディショニングが必要です。購入後時間が経過している場合は、初回の使用前にもコンディショニングをお勧めします。



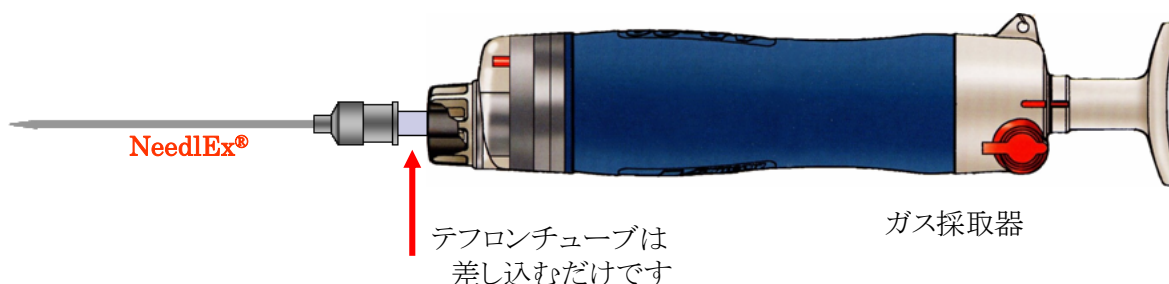
NeedlEx®を箱より取り出し、付属品を全て外した状態にします。次にNeedlEx®の種類によって定められた温度を上限として、設定した注入口に挿入します。この時、注入口にはカラムを取り付け、注入口圧力を100 kPaにしておいて下さい。

GC注入口温度を利用してコンディショニングを行います。挿入時間は30秒から1分程度で充分です。時間経過後NeedlEx®を引き抜き、付属のテフロン栓で針先・ロック基側共に密栓します。

注入口温度は、NeedlEx®の種類によって定められた最高使用温度以上には上げないで下さい。

3.2 ガス採取器への装着

NeedlEx®を付属のテフロンチューブを使用し、ガス採取器へ装着します。



3.3 試料の吸引・濃縮

試料ガスを常温において一定量吸引します。この時、試料ガス中の目的物質は針に充填されている濃縮媒体に完全に吸着されます。

吸引操作を行う場合は、指先を針で突くなどの危険を避けるため、安全チューブを取り付けた状態（図2）で使用して下さい。ただし、テドラーバックなど針先を直接試料容器に挿入する場合は、取り外してご使用下さい。

図2



テドラーバック内試料のサンプリング例を図3に、液体試料のヘッドスペースサンプリング例を図4に示します。

ガス採取器をしっかり持ち、ガス採取器のハンドルを所定量引き、ロックさせます。試料ガス吸引方法の詳細は、ガス採取器の取扱説明書をご参照下さい。

図3



図4



試料ガスの種類により、試料吸引量が異なります。詳細は5頁の測定範囲の表を参考にして下さい。100 mLの吸引に要する時間は約10~15分です。試料採取は30℃・80% RH以下の環境で行なって下さい。また、試料採取後すぐにガスクロマトグラフで分析されない場合は、出荷時の状態（図1）に戻して下さい。冷暗所で約10日間の保存が可能です。

注) 10 mLの捕集を行う場合、北川式真空法ガス採取器AP-20Nが必要です。50, 100 mLの捕集の場合には、北川式真空法ガス採取器AP-20N、又はAP-20のどちらでもご使用になれます。

試料ガス吸引終了の確認は、フローインジケーターによって行います。ガス採取器の取扱説明書をご確認の上、使用下さい。下記に北川式ガス採取器の例を示します。

<フローインジケーターについて>



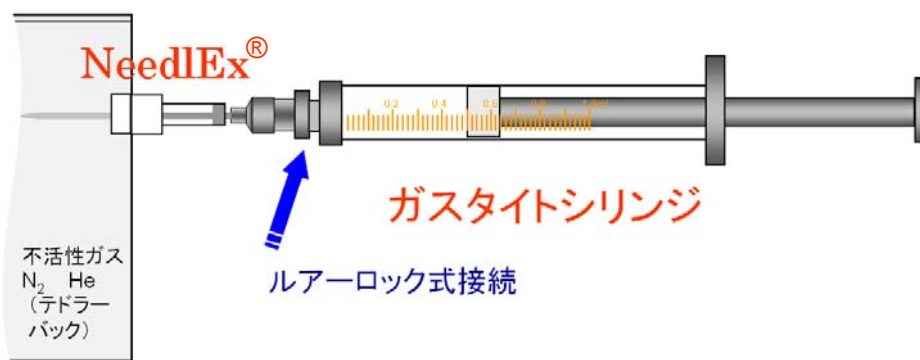
図5のように、赤い突起が出ていない時は吸引中です。図6のように、突起が現われれば(通常の状態)、吸引は終了です。

3.4 GC 注入準備

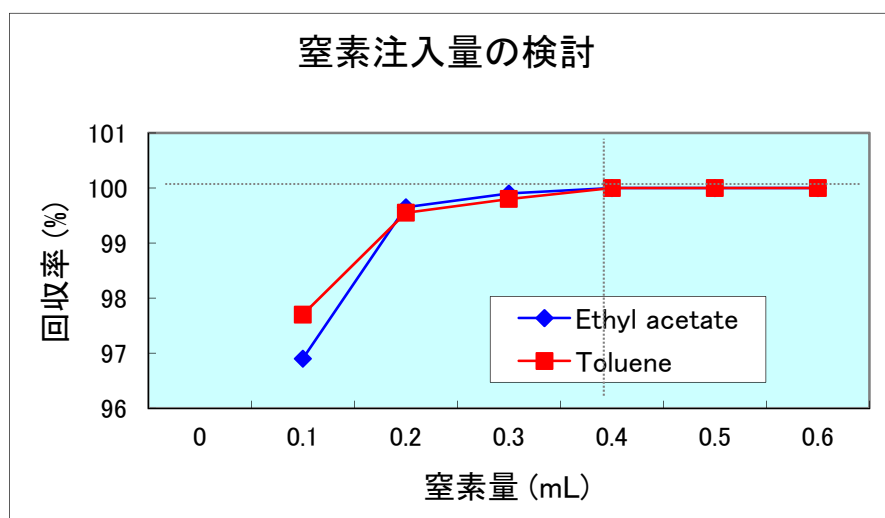
ガスタイトシリンジへ **NeedleEx[®]** を取り付けけた図



NeedleEx[®] をガス採取器から取り外し、ガスタイトシリンジ(1 mL程度)に付け替えます。次に、別に用意した不活性ガスの入ったテドラーバッグから 0.4 mL~1 mLの不活性ガスを吸引します。不活性ガスの吸引後は、すぐにガスクロマトグラフ注入口に挿入してください。



下記に、追出しに使用する不活性ガスの量を検討したグラフを記します。グラフに示すように0.4 mL以上の不活性ガスで追出せば、ほぼ100%の回収率が得られます。



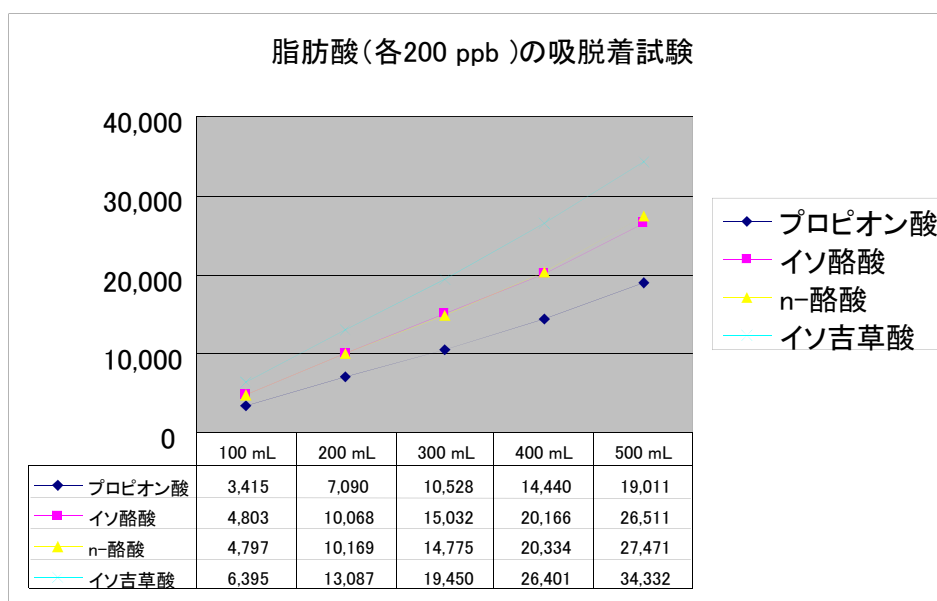
4. NeedlEx® Q & A

Q 1 NeedlEx®で分析出来る下限値はどのくらいですか？

破過の問題があり、濃度の高い試料については多数の試験を行っていますが、逆に濃度の低い方について多くは検討できておりません。

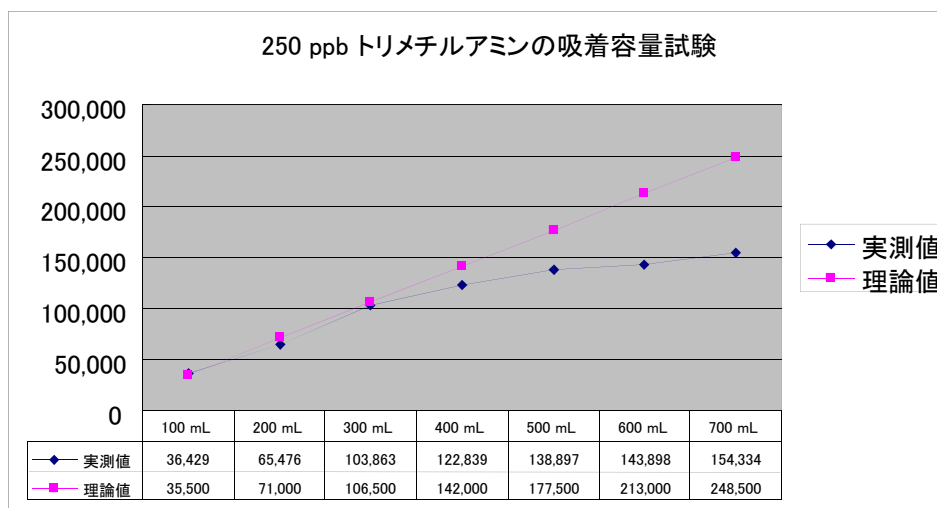
一般的有機溶剤については100倍濃縮が可能ですので、FIDの感度から計算して数10 ppbの濃度まで測定可能と考えられます。脂肪酸については、200 ppbのガスについて濃縮試験を行いました。次の表1 が示すように500 mLまでの吸引で良好な直線性が得られています。

表1 各脂肪酸の吸引量とピーク面積



トリメチルアミンについても、250 ppbのガスで同様の試験を行いました。次の表2 に示すように300 mLまでの吸引が可能。脂肪酸の表と比べてピーク面積の数値が一桁違うのは、測定時のガスクロマトグラフのレンジが、脂肪酸が 10^2 、トリメチルアミンが 10^1 と異なったためです。ご了承下さい。

表2 トリメチルアミンの吸引量とピーク面積



Q 2 NeedlEx® の使用できる検出器はFIDのみですか？

検出器についての制約はありません。TCD、ECD、FPD、GC/MSで使用可能です。

Q 3 NeedlEx® と公定法との相関性はとれていますか？

相関性はとれていません。非常に重要なことであることは認識しております。今後、公定法とNeedlEx® との比較検討を行い、早い時期にご紹介したいと考えています。

Q 4 NeedlEx® はGC/MSでも分析は出来ますか？

分析可能です。ただ、問題として2つ考えられます。1つはGC/MSの注入口の形状、サイズを調べておく必要があること。もう1つは追い出しガスです。通常はキャリアーガスや試料脱離のための押し出しガスとして窒素を使いますが、GC/MSではヘリウムを使います。

Q 5 検量線を作成したいのですが、簡単な方法はありますか？

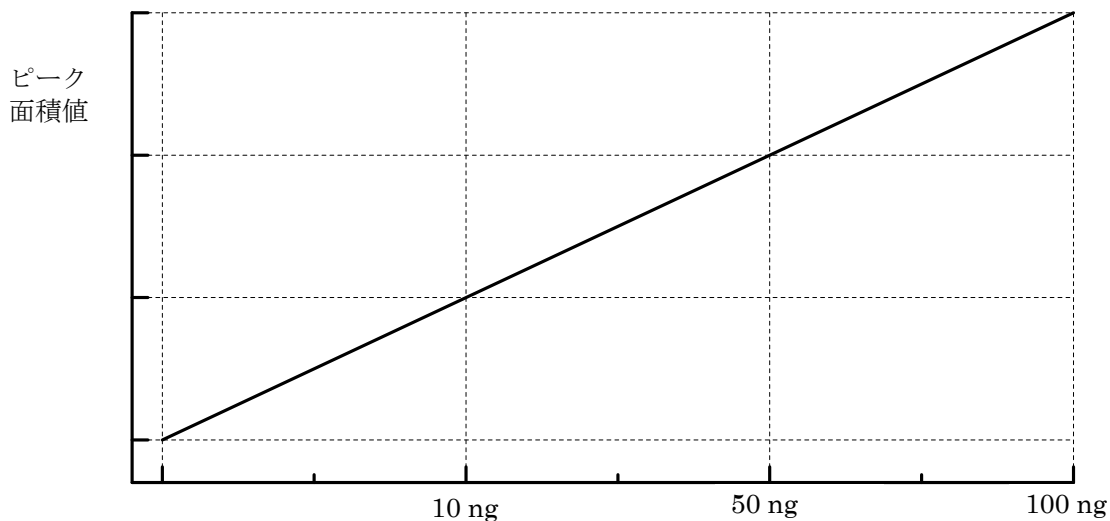
正確な濃度の標準ガスを調製することは、試料ガスの計量や、試料採取容器内壁への吸着等の問題があり難しいです。検量線は液体試料を用いて作成して下さい。例えば、トルエンの検量線を作成する場合、10 ng/μL, 50 ng/μL, 100 ng/μLのトルエン/ヘキサン溶液それぞれ1 μLをマイクロシリンジでGCに注入してピーク面積を求めます。そして、縦軸をピーク面積、横軸をトルエンの絶対量(ng)とした検量線を作成して下さい。次に、実際にNeedlEx® を使った分析で得られたピーク面積とこの検量線からトルエンの絶対量を求めます。NeedlEx® で吸引した試料ガス体積とトルエンの絶対量からトルエンの濃度を計算して下さい。

下記に、検量線の作成事例を記します。

まず、液体で検量線作成用試料を用意します。

10 ng/μL, 50 ng/μL, 100 ng/μL (1 ng/μL = 1 ppm)

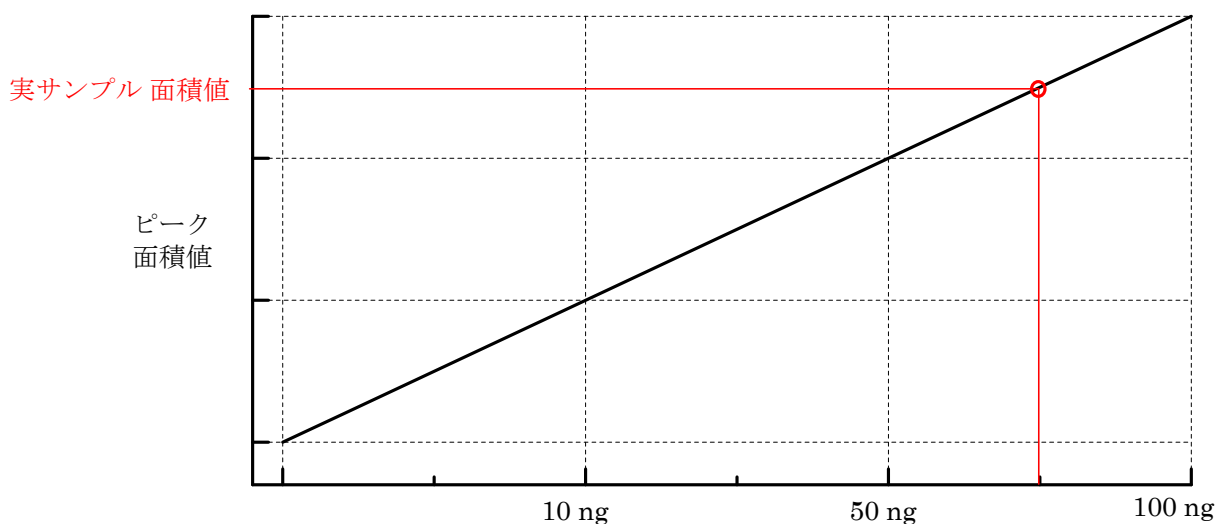
その試料によって作成した検量線を次頁に記します。



次に、実サンプルで濃縮・分析します。

(例) ガス採取器で、100 mL吸引 ⇒ GC分析

分析結果を下図に記します。



結果、 **実サンプル: 75 ng/100 mL = 0.75 ng/mL** となります。

この場合、ppm濃度への換算は試料の種類によって気化させたときの容積が異なるため、計算が複雑になります。その簡易法としての計算例を示します。

検量線からの計算: トルエン 0.75 ng/mL

室温 25°C の場合 (気圧補正はしていません)

$$\begin{aligned}
 \text{濃度} &= 0.75 \text{ ng/mL} \div 92.14 \times 22.4 \times \frac{298}{273} \\
 &= 0.20 \text{ ppm} \quad \text{注1} \quad \text{注2} \quad \text{注3}
 \end{aligned}$$

注1：トルエンの分子量

注2：1 mol の物質が気体になった場合の体積 (nL/mL)

注3：温度補正

摂氏0℃ = 絶対温度273度

摂氏25℃ = 絶対温度298度

Q 6 NeedlEx® でイオウ化合物の濃縮は可能ですか？

現在のラインナップではイオウ化合物の濃縮は出来ません。代表的な悪臭物質ですので、現在開発を検討中です。

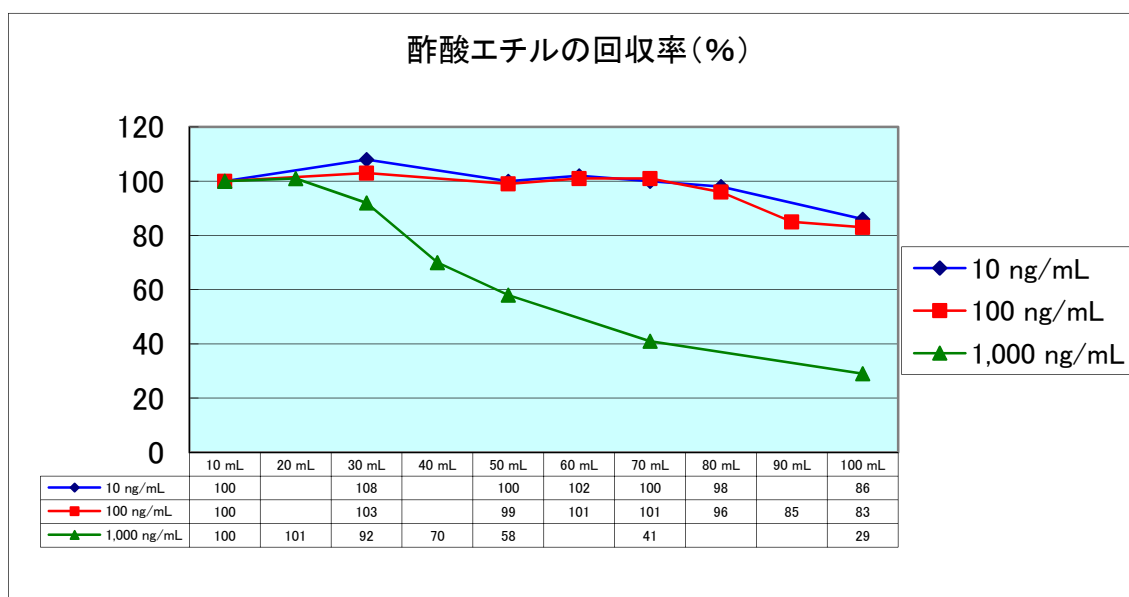
Q 7 NeedlEx® で H₂S (硫化水素) は測定出来ますか？

先に述べましたように、現時点では硫化水素を吸着する針はありません。

Q 8 ガスによっては100 mL 吸引と50 mL 吸引と10 mL 吸引がありますが、吸引量の根拠を教えてください。吸引量はどの様にして設定するのでしょうか？

次の表3は酢酸エチルの濃度、吸引量と回収率の関係を示したものです。この場合は濃度10 ng/mLと100 ng/mLでは80 mLの吸引まではほぼ100%の回収率が得られています。つまり、酢酸エチルの破過容量は80 mLとなります。同じようにして他の有機溶媒についても測定しました。取扱説明書に記載しています100 mL、50 mL、10 mLと区別していますのは、この測定結果に基づくものです。酢酸エチルのように50以上100未満のものは50 mL、ジクロロメタン、ジエチルエーテルのように10以上50未満のものは10 mLとしています。

表3 酢酸エチルの濃度、吸引量と回収率の関係



Q 9 対象ガスによってガスの吸引量が変わりますが、例えば100 mL 吸引しなければならぬガスと10 mL 吸引でよいガスが混合した場合、吸引量の設定はどのようにすれば良いですか？

例えば、トルエンとメタノールが混在する試料をNeedleEx[®]有機溶剤用で吸引する場合、メタノールの破過は10 mL、トルエンの破過は100 mL以上ですので、メタノールを測定する必要がある場合の吸引量は10 mLです。もし、メタノールは必要でなくトルエンだけ測定する場合は100 mL吸引することができます。その試料に含まれている最も少ない破過容量の物質に合わせて下さい。

Q 10 通常50 mL 吸引するガスを10 mL で吸引し分析を行った場合、10 mL の分析結果の5倍の値と50 mL の分析結果の値とは同じ分析結果になるのでしょうか？

破過に達する前であれば、吸引量とピーク面積は比例します。したがって、ご質問のと通りの分析結果が得られます。

Q 11 取扱説明書に記載している有機溶剤用吸引量の表に記載されていない有機溶剤を吸引する場合、吸引量の設定はどのようにすれば良いですか？

目安としては沸点が100℃以上であれば100 mLの吸引が可能です。しかし、逆に沸点が200℃以上の溶媒では脱離率が低くなります。これらの高沸点溶剤についてはそれに適した(もっと耐熱性がある)濃縮媒体を開発する必要があります。

Q 12 破過とはどのような状態のことですか？

Q8の表に示します酢酸エチルの破過は、1,000 ng/mLの場合は20 mL、100 ng/mL と10 ng/mL では80 mLの吸引量です。この時針に吸着された酢酸エチルの絶対量は、以下のようになります。

1,000 ng/mLでは、 $1,000 \text{ ng/mL} \times 20 \text{ mL} = 20 \text{ ug}$

100 ng/mLでは、 $100 \text{ ng/mL} \times 80 \text{ mL} = 8 \text{ ug}$

10 ng/mLでは、 $10 \text{ ng/mL} \times 80 \text{ mL} = 0.8 \text{ ug}$

このように破過の値は絶対量では示すことは出来ません。また、濃度によっても破過に達する吸引量も異なってきます。しかし、多くの有機溶剤も同じ方法で試験しましたが、酢酸エチルとほぼ同じ傾向で、濃度が100 ng/mLでも10 ng/mLでも破過に達する吸引量は一定の値を示します。つまり、100 ng/mL以下の濃度であれば、破過は吸引量によって決まると言えます。

もちろん実際の作業環境測定においてはその濃度が100 ng/mL以下なのかどうかはわかりません。一般的な有機溶剤では100 ng/mLは分子量によりますが数10 ppmの濃度になりますので、ある程度その臭いが鼻で感じられます。また、GCのFIDでは100 ngもあれば十分に精度良く検出することができます。100 ng/mLでは本来濃縮する必要はなく、そのままその空気を1 mL直接注入することで分析可能です。

NeedleEx®を開発した目的は10 ng/mL（数ppm）以下の非常に希薄な溶剤を精度良く分析するための濃縮です。ですから、測定場所の雰囲気は少しでも高濃度であると思われる場合は吸引量をできるだけ少なくして下さい。

破過に達した場合、針が損傷を受けることはありませんが、実際の濃度より低い値を示すことになります。一番確実な方法は少し手間がかかりますが、同じ測定場所の空気を10 mL, 50 mL, 100 mLと吸引量を変えて採取し、それを分析してピーク面積が吸引量に比例しているかを確認することです。例えば、10 mL吸引した時のある物質のピーク面積が1,000としますと、50 mL吸引では約5,000、100 mL吸引では約10,000となるはずですが。このようになれば破過に達してないといえます。ところが、50 mL吸引では約5,000であるが、100 mL吸引では約8,000であれば、それは50 mLと100 mLの間の吸引量で破過に達したということになります。

同じ試料中に多成分含まれていた場合、全てが同じ吸引量で破過に達する訳ではありません。例えばメタノール、アセトン、トルエンの3成分を含むガスをNeedleEx®有機溶剤用で吸引した場合、メタノールは10mLで、アセトンは50mLで破過に達します。トルエンは100mL吸引しても破過に達しません。そのため上記のガスを100mL吸引し、測定した3成分のピーク面積値から濃度を計算しますと、トルエンは正確な濃度が計測できますが、メタノール、アセトンは実際の濃度よりも低い値を示し、正確な濃度を計測できません。従って、3成分の濃度比を正しく測定したい場合は、一番破過量の小さいメタノールに合わせて(10mL)吸引して下さい。

例えばメタノール、アセトン、トルエンの3成分を含むガスをNeedleEx有機溶剤用で吸引した場合、メタノールは10mLで、アセトンは50mLで破過に達します。トルエンは100mL吸引しても破過に達しません。

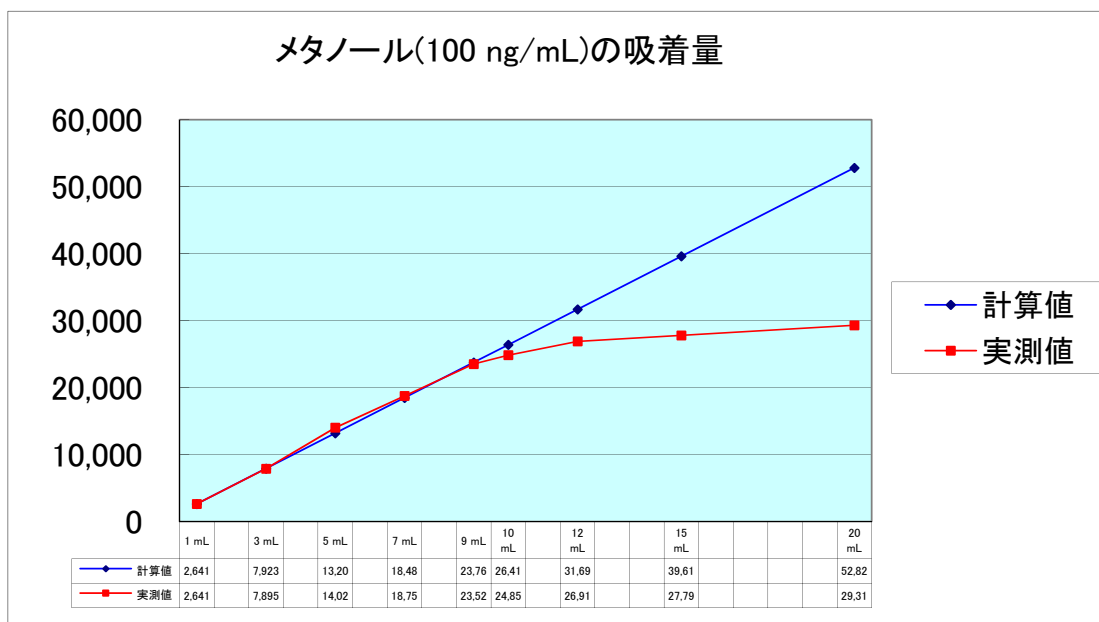
そのため上記のガスを100mL吸引し、測定した3成分のピーク面積値から濃度を計算しますと、トルエンは正確な濃度が計測できますが、メタノール、アセトンは実際の濃度よりも低い値を示し、正確な濃度を計測できません。

従って、3成分の濃度比を正しく測定したい場合は、一番破過量の小さいメタノールに合わせて(10mL)吸引して下さい。

Q 13 破過になった時の見分け方はどの様に見分けるのですか？

破過に達した場合は、吸引量を多くしてもピーク面積が大きくなりません。例えば、次頁の表4は100 ng/mlのメタノールを含む試料ガスの吸引量とピーク面積の関係を示したものです。メタノールの破過値である10 mlを超えるとピーク面積は横ばいとなります。

表4 メタノールの吸引量とピーク面積



Q 14 30℃以上のガスは、なぜ吸引できないのですか？30℃以上のガスを吸引した場合、NeedlEx® はどのような様になりますか？

30℃以上では吸着が完全に行なわれない可能性があります。濃縮媒体そのものが劣化する心配はありませんが、30℃以下でのご使用をお勧めいたします。

Q 15 沸点が200℃を超える化合物の場合、NeedlEx® を使って濃縮は可能ですか？

一般的に、沸点が高い化合物ほど吸着媒体に吸着されやすくなります。従って破過容量も大きくなりますが、問題は加熱脱離が困難になることです。沸点が200℃より少し高い程度の化合物の場合は、脂肪酸用NeedlEx® で対応可能ですが、さらに沸点の高い化合物の場合は、加熱脱離が容易な分配剤を濃縮媒体とする必要があります。高沸点物質用NeedlEx® については、現在開発を検討中です。

Q 16 有機溶剤用、トリメチルアミン用、脂肪酸用とも 脱離率はすべて95%以上ですか？ 対象ガスによって脱離率は変わるのですか？

いずれのNeedlEx®も破過に達するまでは、ほぼ完全に吸着します。しかし、GCの注入口においての脱離は完全ではありません。各有機溶剤で確認した結果、クレゾールを除いては95%以上ありました。脂肪酸、トリメチルアミンも95%以上です。脱離において重要なのはGCの注入口温度です。

有機溶剤用は200℃、脂肪酸およびトリメチルアミン用は250℃です。これより低いと脱離率が低下します。逆に高すぎると針の中の吸着媒体の劣化が早くなります。

有機溶剤用の場合、クレゾールのように沸点が200℃以上のものでは脱離率が約80%という実験結果となっています。

Q 17 NeedlEx® を30回以上使用した場合、最終的にはNeedlEx® はどの様になりますか？

最終的にはガスを吸引しても吸着出来なくなるのですか？それとも、脱離が出来なくなるのですか？

弊社としての保証使用回数です。それを超えるとすぐにダメになる訳ではありませんが、悪環境で使用されることもありますので、ある程度の安全性をみています。最終的には劣化した場合、脱離よりも吸着能が悪くなってきます。

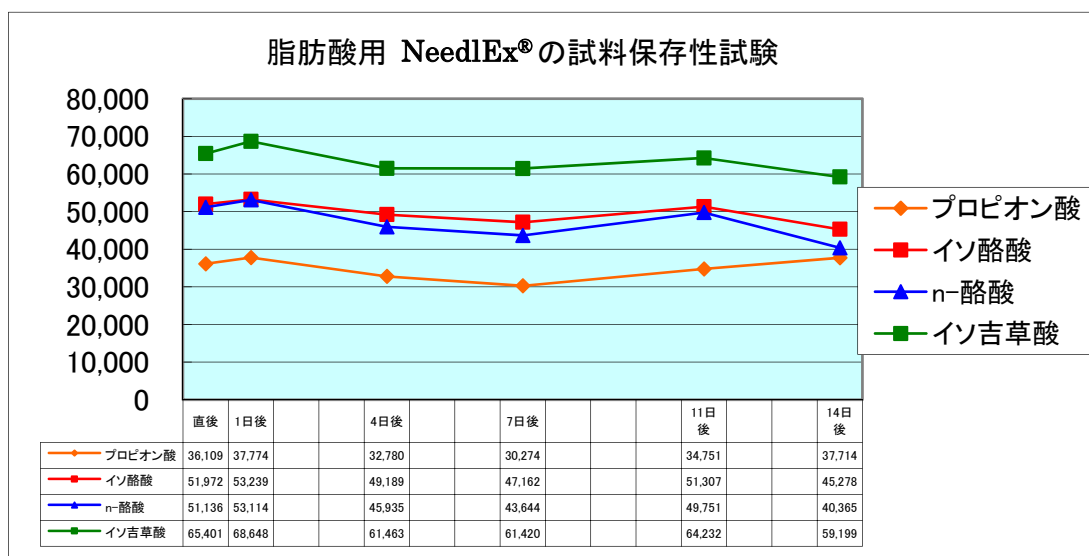
Q 18 悪環境の場所でNeedlEx® を使用し分析を行った場合、次回捕集する前にコンディショニングを行うが、きちんと針の中の微量ガスは取りきれれるのですか？
汚れやミスト等は針の中に吸着されないのですか？

取扱説明書に記載していますように、200℃で約3分間コンディショニングすることによって、揮発性物質は完全に除くことができます。しかし、悪環境のもとで、汚れやミストを吸引した場合は、コンディショニングによって回復することはできません。

Q 19 NeedlEx® の安定性を教えてください。捕集してから10日までに分析を行うと聞きましたが、もし10日以降過ぎてから分析を行った場合、どの様になりますか？

次の表5 は各脂肪酸200 ppb のガスを6本の針で同時に100 mL吸引し直ちにテフロン栓をした後、一定時間経過後 1本ずつ加熱脱離試験してそのピーク面積を測定したものです。

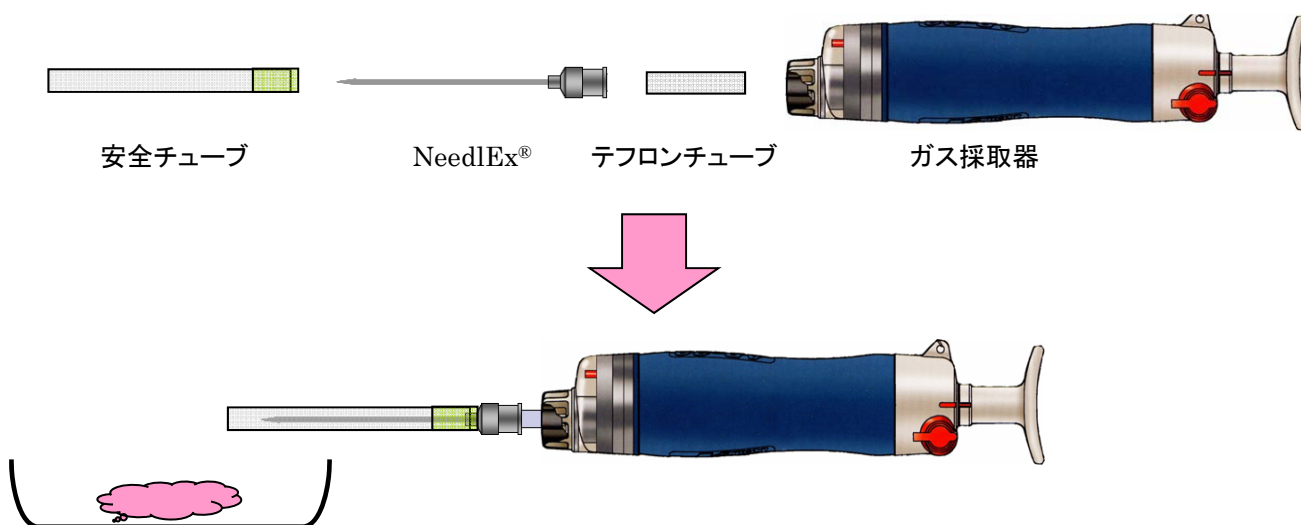
表5 脂肪酸用NeedlEx® の試料保存性試験



同様にして有機溶剤用、トリメチルアミン用も試験しました。その結果いずれも少なくとも10日間の保存性が確認されました。その期間を過ぎるとすぐに有効でなくなるようなものではありませんが、吸引後10日間を保証期限としています。

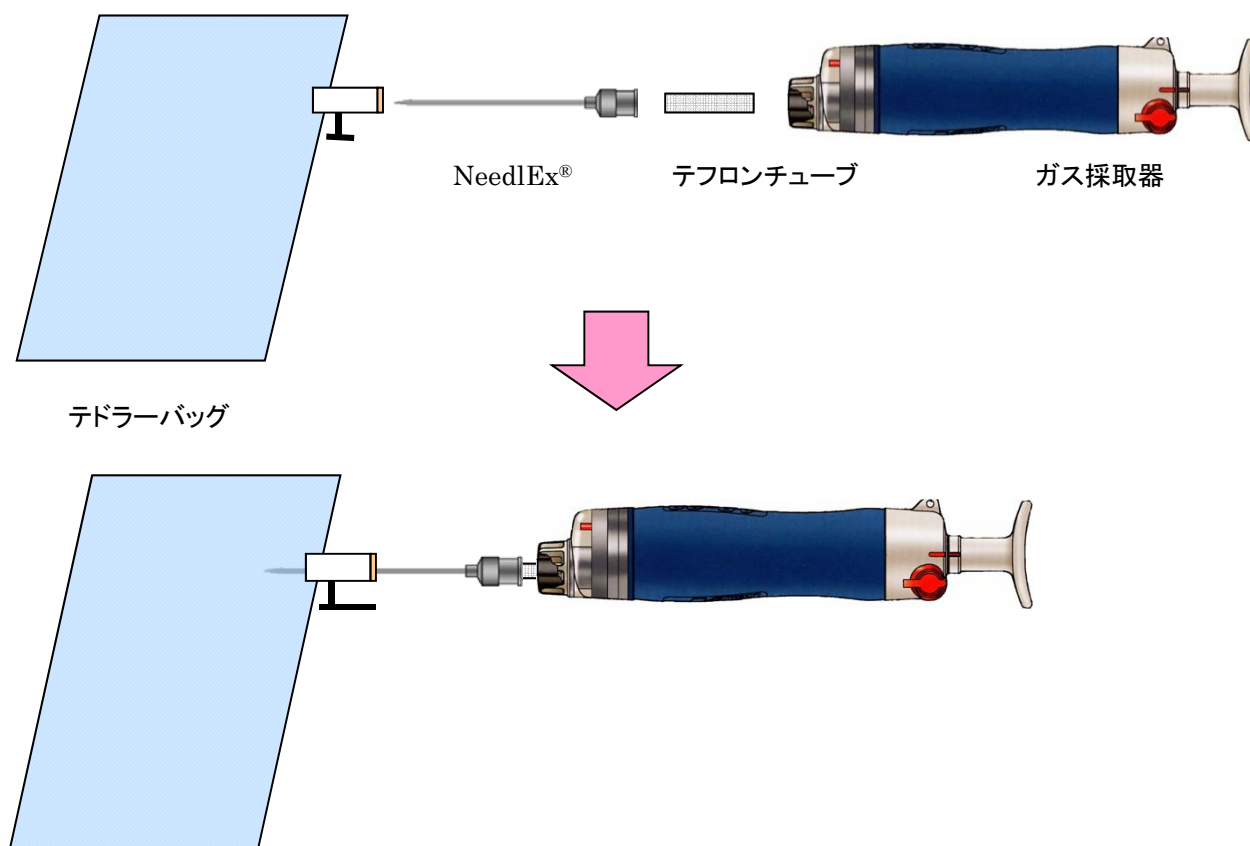
5. NeedlEx[®] 捕集例

5.1 直接捕集方法



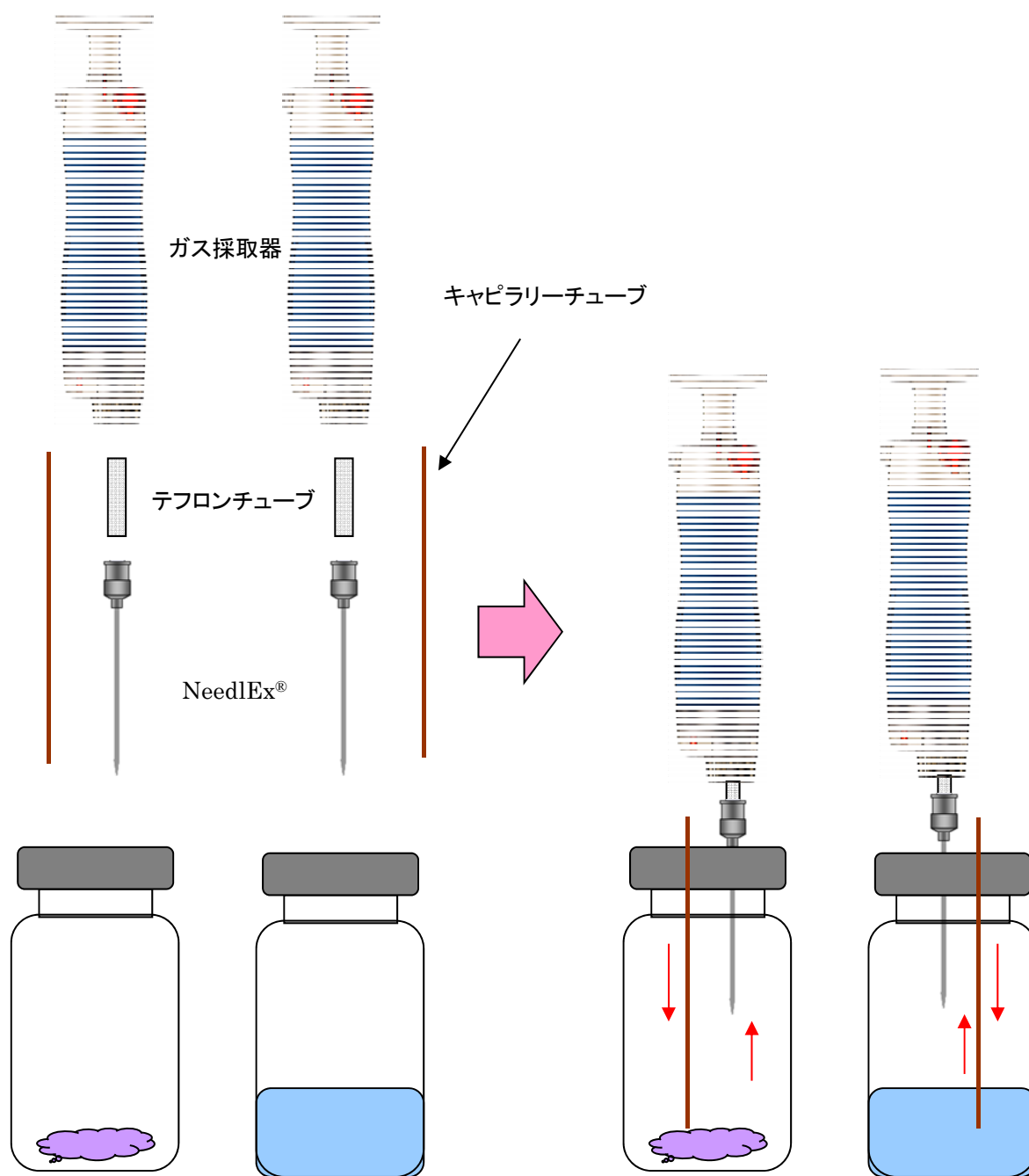
ガス採取器にテフロンチューブを取付けた NeedlEx[®] を装着し、試料(固体または液体)を直接サンプリングします。

5.2 サンプリングバッグ捕集方法



ガス採取器にNeedlEx[®] を装着し、サンプリングバックに捕集した試料をサンプリングします。

5.3 ヘッドスペース捕集方法 (1)



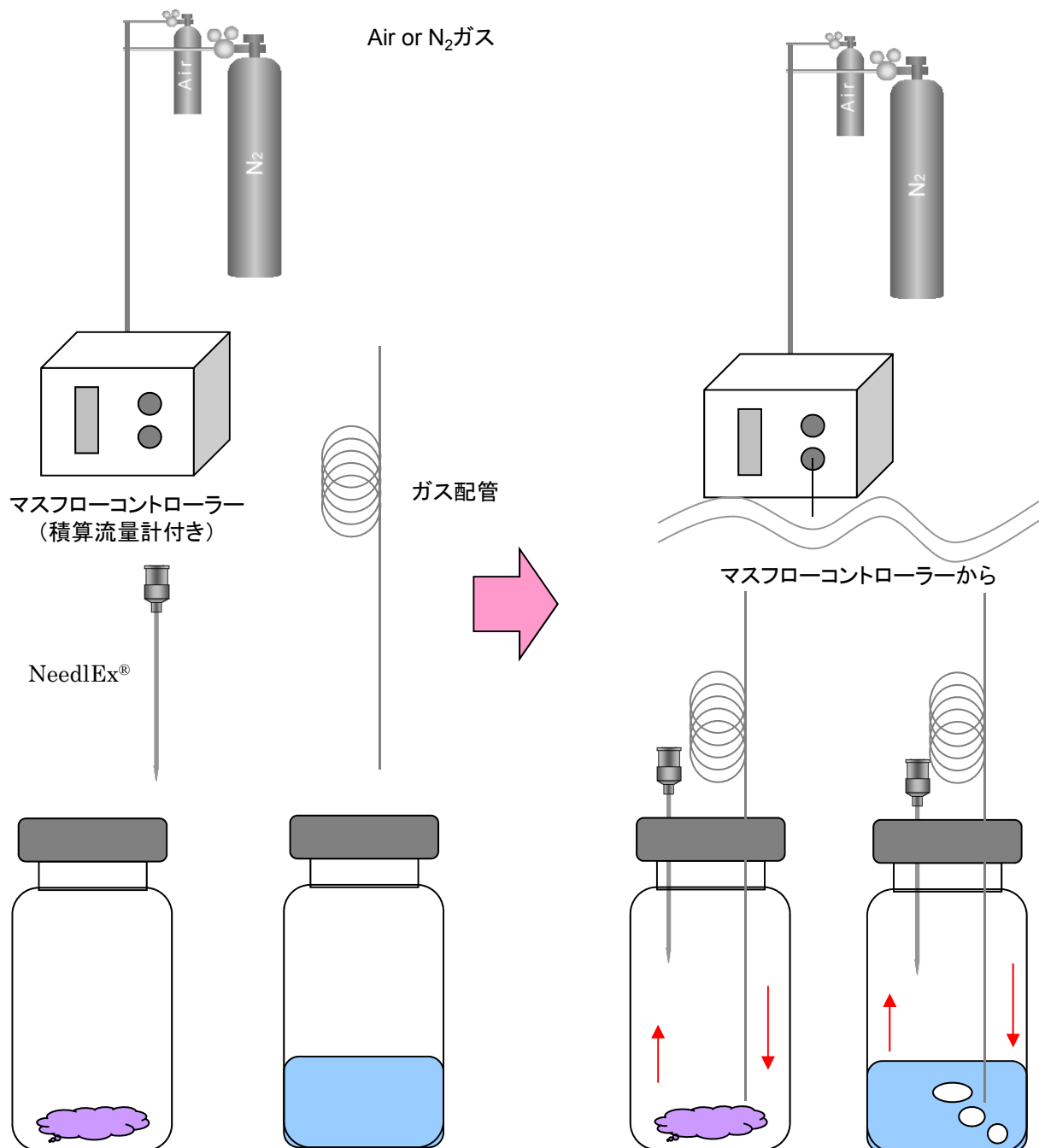
ガス採取器にNeedlEx® を装着し、ヘッドスペース用バイアルに入れた固体試料の試料上部をサンプリングします。

また、液体試料は、吸気用のキャピラリーチューブを液面より下まで差し入れ、吸気とバブリングを同時に行うことでより効率的なサンプリングが可能です。



NeedlEx® は、試料温度を上昇させると著しく破過容量が小さくなります。試料を加熱する場合は、一旦室温まで冷却してからサンプリングを行って下さい。

5.4 ヘッドスペース捕集方法 (2)



マスフローコントローラーを使用した試料サンプリング方法です。ヘッドスペース用バイアルに入れた固体試料の試料上部をサンプリングします。また、液体試料はバブリングさせながら試料上部をサンプリングするとより効果的です。



ガスの流量が急激に増加すると、バイアルが破損したり、NeedlEx[®] に充填されている濃縮媒体が噴出することがありますので流量は 50 mL/min 以下に設定して下さい。(NeedlEx[®] は、50 mL/min で100 kPa以上の抵抗がかかります)

6. セレクションガイド

アルファベット順

試料名	沸点	アルコール用	有機溶剤用	脂肪酸用	アミン用	
Acetic acid	酢酸	118.0	◎	○	◎	—
Acetoaldehyde	アセトアルデヒド	20.2	◎	—	—	—
Acetone	アセトン	56.5	◎	×	—	—
Acetonitrile	アセトニトリル	82.0	◎	×	×	—
Acrolein	アクロレイン	53.0	◎	×	×	—
Acrylic acid	アクリル酸	139.0	—	◎	◎	—
Acrylonitrile	アクリロニトリル	77.0	◎	×	×	—
Allyl alcohol	アリルアルコール	97.0	◎	○	△	—
Ammonia	アンモニア	-33.3	—	—	—	◎
iso-Amyl acetate	酢酸イソアミル	142.0	—	◎	◎	—
n-Amyl acetate	酢酸ノルマルアミル	149.0	—	◎	◎	—
iso-Amyl alcohol	イソアミルアルコール	130.0	◎	◎	◎	—
n-Amyl alcohol	n-アミルアルコール	137.5	◎	◎	◎	—
Benzene	ベンゼン	80.0	◎	×	×	—
Benzyl alcohol	ベンジルアルコール	205.0	—	—	◎	—
1,3-Butadiene	1,3-ブタジエン	-4.4	◎	—	—	—
iso-Butane	イソブタン	-12.0	◎	—	—	—
n-Butane	ノルマルブタン	-0.5	◎	—	—	—
2-Butanol	2-ブタノール	99.0	◎	◎	○	—
iso-Butanol	イソブタノール	108.0	◎	◎	◎	—
1-Butanol	1-ブタノール	117.0	◎	◎	◎	—
iso-Butene	イソブテン	-6.9	◎	—	—	—
1-Butene	1-ブテン	-6.3	◎	—	—	—
trans-2-Butene	トランス-2-ブテン	0.9	◎	—	—	—
cis-2-Butene	シス-2-ブテン	3.7	◎	—	—	—
iso-Butyl acetate	酢酸イソブチル	118.0	◎	◎	◎	—
n-Butyl acetate	酢酸ノルマルブチル	126.0	◎	◎	◎	—
iso-Butyl aldehyde	イソブチルアルデヒド	62.0	◎	△	△	—
n-Butyl aldehyde	ノルマルブチルアルデヒド	85.0	◎	○	○	—
Butyl cellosolve	ブチルセロソルブ	172.0	—	◎	◎	—
iso-Butyric acid	イソ酪酸	154.0	—	—	◎	—
n-Butyric acid	ノルマル酪酸	164.0	—	—	◎	—
iso-Caproic acid	イソカプロン酸	199.0	—	—	◎	—
n-Caproic acid	ノルマルカプロン酸	205.0	—	—	◎	—
Carbon tetrachloride	四塩化炭素	76.8	◎	—	—	—
Cellosolve	エチルセロソルブ	135.0	◎	◎	◎	—
Cellosolve acetate	酢酸セロソルブ	156.0	—	◎	◎	—
Chlorobenzene	クロロベンゼン	131.0	—	◎	◎	—
Chloroform	クロロホルム	61.2	◎	×	×	—
o-Cresol	o-クレゾール	191.0	—	—	◎	—
p-Cresol	p-クレゾール	202.0	—	—	◎	—
m-Cresol	m-クレゾール	202.0	—	—	◎	—

濃縮倍率 ◎ 100倍以上 ○ 50~100倍 △ 20~50倍 × 10~20倍 — 10倍以下 or 未確認
着色部は、弊社が特に推奨するNeedlEx[®]です。

試料名		沸点	アルコール用	有機溶剤用	脂肪酸用	アミン用
Crotonaldehyde	クロトンアルデヒド	100.0	◎	○	○	—
Cyclohexane	シクロヘキサン	81.0	◎	×	×	—
Cyclohexanol	シクロヘキサノール	161.0	—	◎	◎	—
Cyclohexanone	シクロヘキサノン	155.7	—	◎	◎	—
Cyclohexene	シクロヘキセン	83.0	◎	×	×	—
Cyclopentane	シクロペンタン	49.3	◎	—	—	—
n-Decane	ノルマルデカン	174.2	—	◎	◎	—
m-Dichlorobenzene	m-ジクロロベンゼン	173.0	—	◎	◎	—
p-Dichlorobenzene	p-ジクロロベンゼン	174.0	—	◎	◎	—
o-Dichlorobenzene	o-ジクロロベンゼン	180.5	—	◎	◎	—
1,1-Dichloroethane	1,1-ジクロロエタン	57.0	◎	×	×	—
1,2-Dichloroethane	1,2-ジクロロエタン	84.0	◎	△	△	—
1,1-Dichloroethylene	1,1-ジクロロエチレン	32.0	◎	—	—	—
trans-1,2-Dichloroethylene	trans-1,2-ジクロロエチレン	48.0	◎	—	—	—
cis-1,2-Dichloroethylene	cis-1,2-ジクロロエチレン	61.0	◎	×	×	—
Dichloromethane	ジクロロメタン	40.0	◎	—	—	—
1,2-Dichloropropane	1,2-ジクロロプロパン	96.0	×	◎	◎	×
Diethyl ether	ジエチルエーテル	35.0	◎	—	—	—
Diisopropyl ether	ジイソプロピルエーテル	69.0	◎	△	△	—
Dimethyl ether	ジメチルエーテル	-23.6	◎	—	—	—
N,N-Dimethyl formamide	N,N-ジメチルホルムアミド	153.0	—	◎	—	—
Dimethylamine	ジメチルアミン	6.9	×	○	—	◎
1,4-Dioxane	ジオキサン	101.0	◎	◎	○	—
Ethane	エタン	-89.0	—	—	—	—
Ethanol	エタノール	78.4	◎	○	△	—
Ethyl acetate	酢酸エチル	77.1	◎	○	×	—
Ethyl acrylate	アクリル酸エチル	99.0	◎	○	○	—
Ethyl cellosolve	メチルセロソルブ	124.5	◎	◎	◎	—
Ethyl tert-butyl ether	エチルtert-ブチルエーテル	73.0	◎	△	△	—
Ethylbenzene	エチルベンゼン	136.0	◎	◎	◎	—
Ethylene	エチレン	-104.0	—	—	—	—
Ethylene oxide	エチレンオキシド	10.7	◎	—	—	—
Formaldehyde	ホルムアルデヒド	-19.3	○	—	—	—
Formic acid	ギ酸	100.7	◎	○	◎	—
Furfural	フルフラール	161.7	—	◎	◎	—
Glycidol	グリシドール	167.0	—	◎	◎	—
n-Heptane	ノルマルヘプタン	98.0	◎	×	△	—
n-Hexane	ノルマルヘキサン	69.0	◎	—	×	—
Isoprene	イソプレン	34.0	◎	—	—	—
Methacrolein	メタクロレイン	69.0	◎	△	△	—
Methacrylic acid	メタクリル酸	159.0	—	◎	◎	—
Methane	メタン	-161.6	—	—	—	—
Methanol	メタノール	64.7	○	—	—	—
Methyl acetate	酢酸メチル	56.9	◎	×	—	—
Methyl acrylate	アクリル酸メチル	80.0	◎	△	△	—

濃縮倍率 ◎ 100倍以上 ○ 50~100倍 △ 20~50倍 × 10~20倍 — 10倍以下 or 未確認
着色部は、弊社が特に推奨するNeedlEx®です。

試料名		沸点	アルコール用	有機溶剤用	脂肪酸用	アミン用
Methyl formate	ギ酸メチル	32.0	◎	—	—	—
Methyl iso-butyl ketone	メチルイソブチルケトン	116.0	◎	◎	◎	—
Methyl methacrylate	メタクリル酸メチル	101.0	◎	○	○	—
Methyl n-butyl ketone	メチルノルマルブチルケトン	127.0	◎	◎	◎	—
Methyl tert-butyl ether	メチルtert-ブチルエーテル	55.2	◎	×	×	—
Methylamine	メチルアミン	-6.0	×	○	—	◎
Methylcyclohexane	メチルシクロヘキサン	101.0	◎	◎	◎	—
2-Methylcyclohexanol	2-メチルシクロヘキサノール	167.0	—	◎	—	—
4-Methylcyclohexanol	4-メチルシクロヘキサノール	174.0	—	◎	—	—
3-Methylcyclohexanol	3-メチルシクロヘキサノール	175.0	—	◎	—	—
2-Methylcyclohexanone	2-メチルシクロヘキサノン	165.0	—	◎	—	—
3-Methylcyclohexanone	3-メチルシクロヘキサノン	169.0	—	◎	—	—
4-Methylcyclohexanone	4-メチルシクロヘキサノン	169.0	—	◎	—	—
n-Nonane	ノルマルノナン	150.0	—	◎	◎	—
n-Octane	ノルマルオクタン	125.0	—	◎	◎	—
iso-Pentane	イソペンタン	28.0	◎	—	—	—
n-Pentane	ノルマルペンタン	36.0	◎	—	—	—
Phenol	フェノール	181.7	—	—	◎	—
Propane	プロパン	-42.0	◎	—	—	—
2-Propanol	2-プロパノール	82.4	◎	△	△	—
1-Propanol	1-プロパノール	97.2	◎	○	△	—
Propionaldehyde	プロピオンアルデヒド	48.0	◎	×	×	—
Propionic acid	プロピオン酸	141.0	—	—	◎	—
Propionitrile	プロピオニトリル	96.0	◎	△	△	—
iso-Propyl acetate	酢酸イソプロピル	89.0	◎	○	○	—
n-Propyl acetate	酢酸ノルマルプロピル	96.6	◎	◎	○	—
Propylene	プロピレン	-47.4	◎	—	—	—
Propylene oxide	プロピレンオキシド	34.0	◎	—	—	—
Styrene	スチレン	145.0	◎	◎	◎	—
tert-Butanol	tert-ブタノール	82.0	◎	○	△	—
1,1,1,2-Tetrachloroethane	1,1,1,2-テトラクロロエタン	147.0	—	◎	◎	—
Tetrachloroethylene	テトラクロロエチレン	121.0	◎	◎	◎	—
Tetrahydrofuran	テトラヒドロフラン	72.0	◎	△	△	—
Toluene	トルエン	110.6	◎	◎	◎	—
1,1,1-Trichloroethane	1,1,1-トリクロロエタン	74.0	◎	×	×	—
Trichloroethylene	トリクロロエチレン	87.0	◎	×	×	—
Trimethylamine	トリメチルアミン	2.9	△	○	—	◎
iso-Valeric acid	イソ吉草酸	175.0	—	—	◎	—
n-Valeric acid	ノルマル吉草酸	186.0	—	—	◎	—
Vinyl acetate	酢酸ビニル	72.0	◎	△	×	—
Vinyl chloride	塩化ビニル	-13.0	◎	—	—	—
Water	水	100.0	○	—	—	×
p-Xylene	p-キシレン	138.0	◎	◎	◎	—
m-Xylene	m-キシレン	139.0	◎	◎	◎	—
o-Xylene	o-キシレン	144.0	◎	◎	◎	—

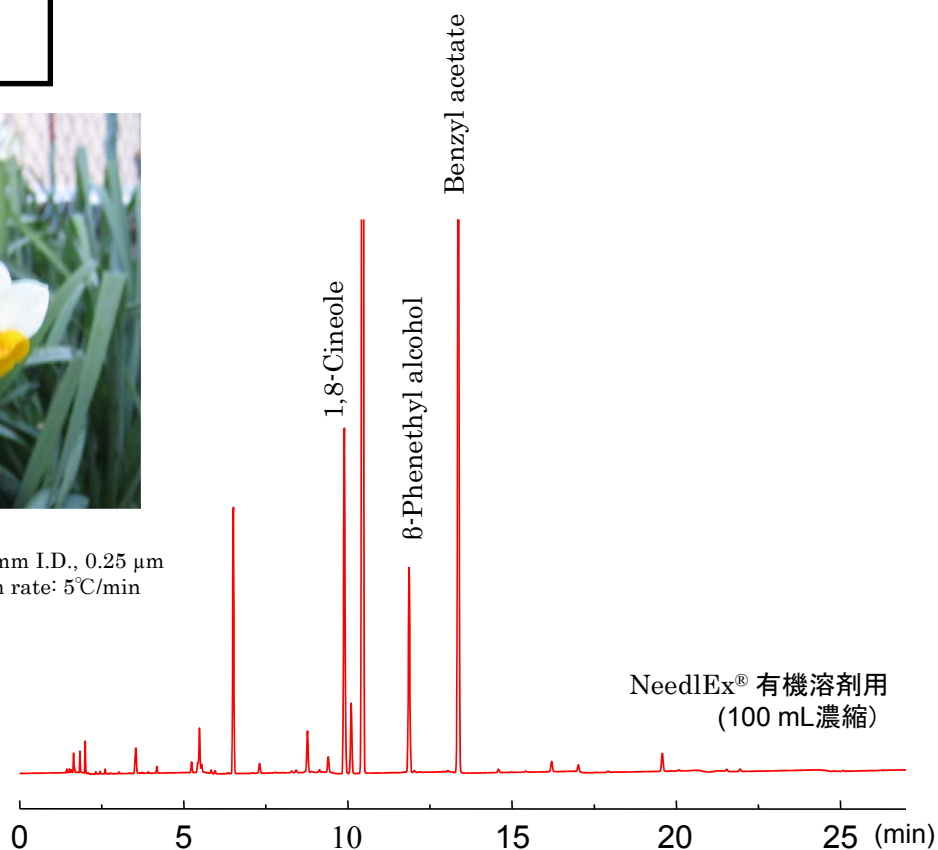
濃縮倍率 ◎ 100倍以上 ○ 50~100倍 △ 20~50倍 × 10~20倍 — 10倍以下 or 未確認
着色部は、弊社が特に推奨するNeedlEx®です。

7. NeedEx® 分析例

水仙の香り



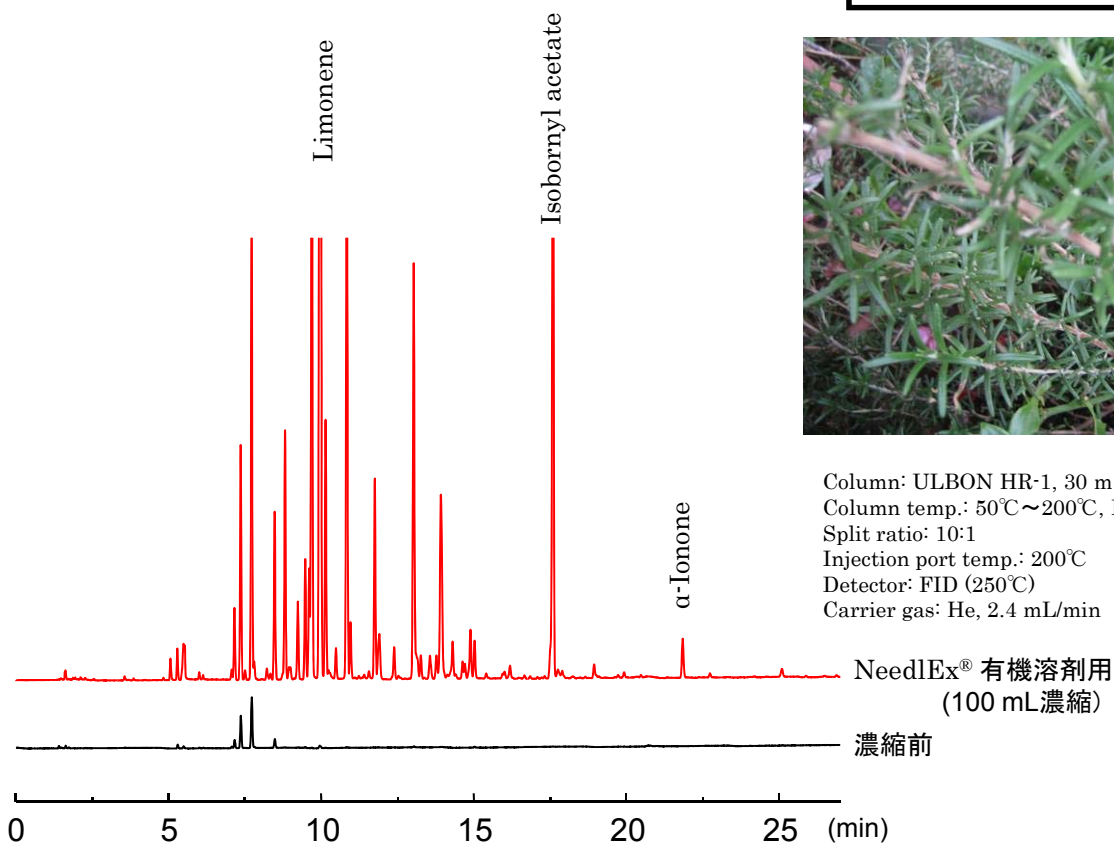
Column: ULBON HR-1, 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μm
 Column temp.: 50°C~200°C, Program rate: 5°C/min
 Split ratio: 10:1
 Injection port temp.: 200°C
 Detector: FID (250°C)
 Carrier gas: He, 2.4 mL/min



ローズマリーの香り



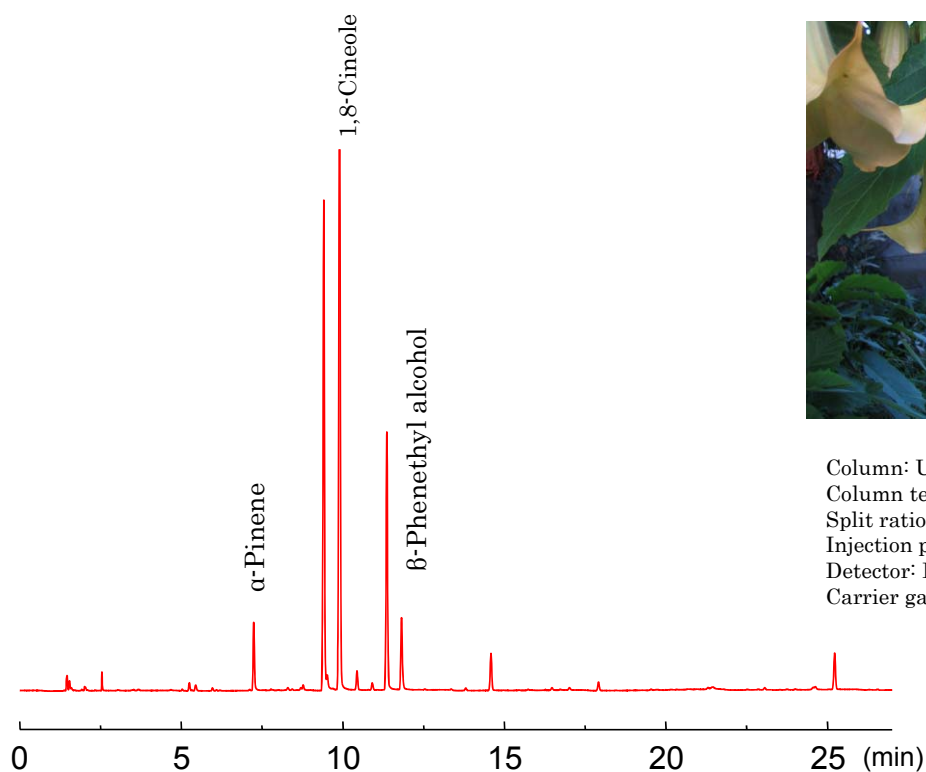
Column: ULBON HR-1, 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μm
 Column temp.: 50°C~200°C, Program rate: 5°C/min
 Split ratio: 10:1
 Injection port temp.: 200°C
 Detector: FID (250°C)
 Carrier gas: He, 2.4 mL/min



エンジェルストランペットの香り



Column: ULBON HR-1, 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m
Column temp.: 50°C~200°C, Program rate: 5°C/min
Split ratio: 10:1
Injection port temperature: 200°C
Detector: FID (250°C)
Carrier gas: He, 2.4 mL/min

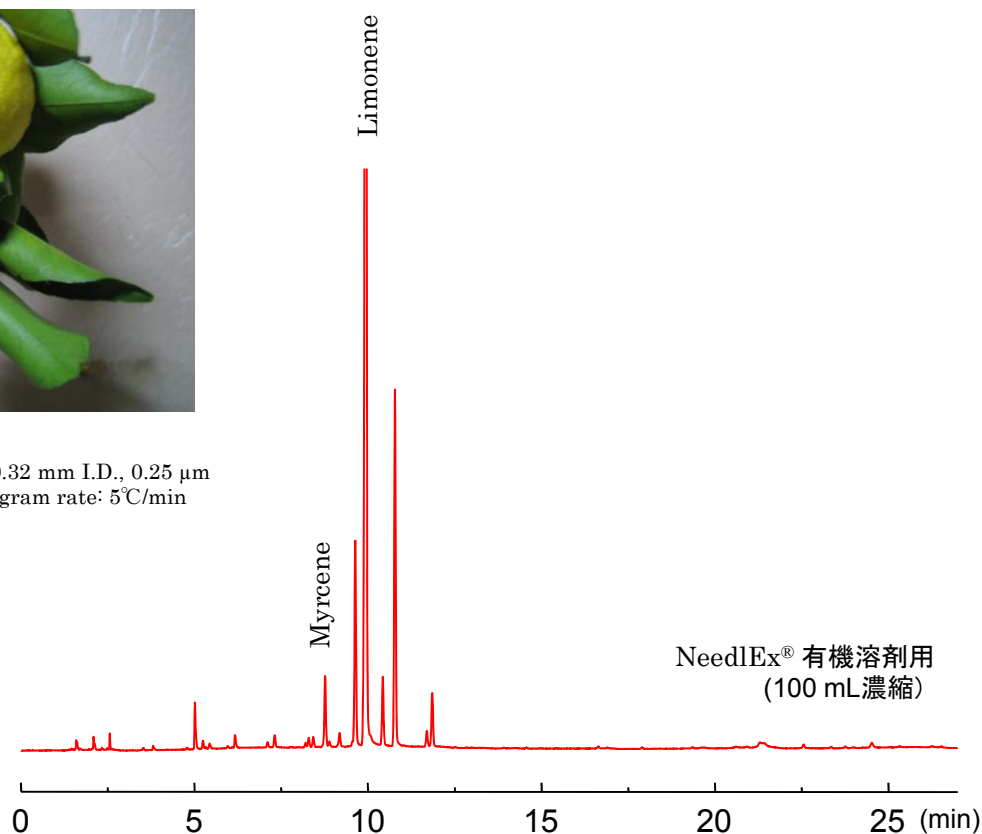


NeedlEx[®] 有機溶剤用
(100 mL濃縮)

柚子の香り



Column: ULBON HR-1, 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m
Column temp.: 50°C~200°C, Program rate: 5°C/min
Split ratio: 10:1
Injection port temp.: 200°C
Detector: FID (250°C)
Carrier gas: He, 2.4 mL/min

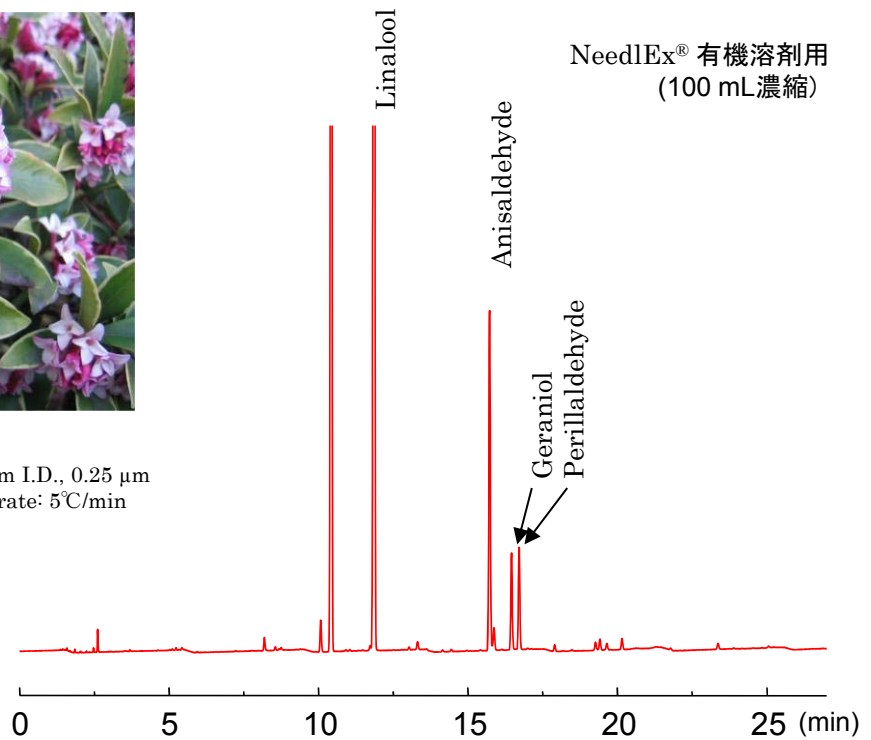


NeedlEx[®] 有機溶剤用
(100 mL濃縮)

沈丁花の香り



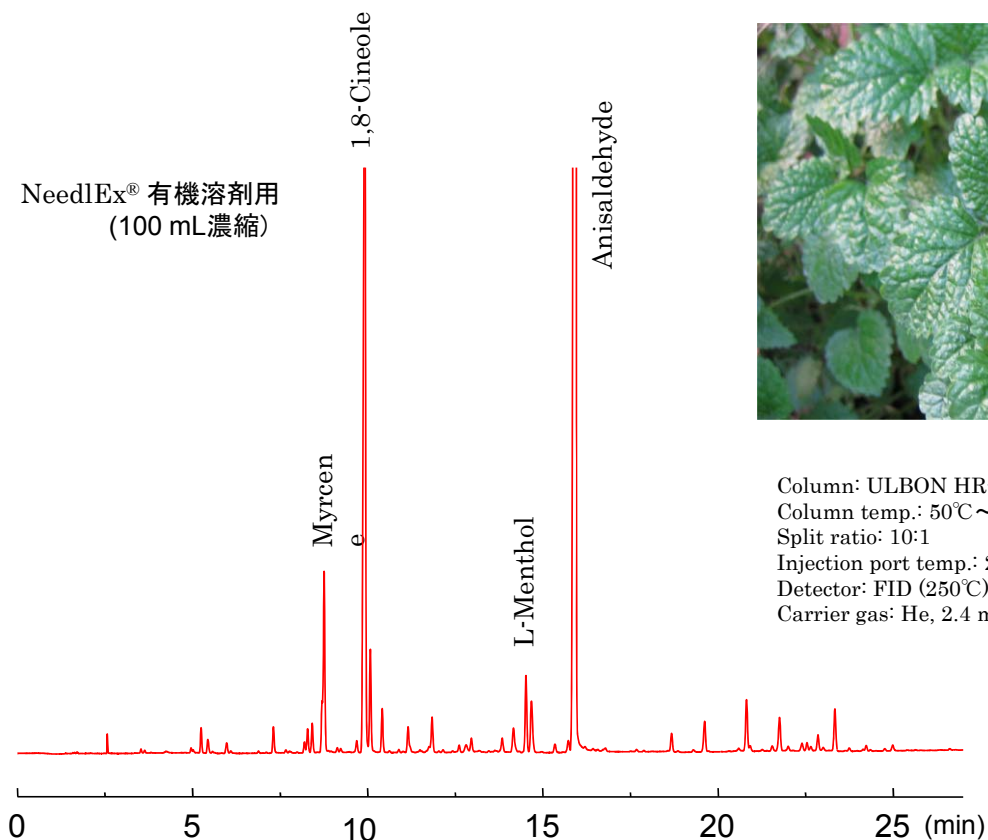
Column: ULBON HR-1, 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m
 Column temp.: 50°C~200°C, Program rate: 5°C/min
 Split ratio: 10:1
 Injection port temp.: 200°C
 Detector: FID (250°C)
 Carrier gas: He, 2.4 mL/min



ペパーミントの香り

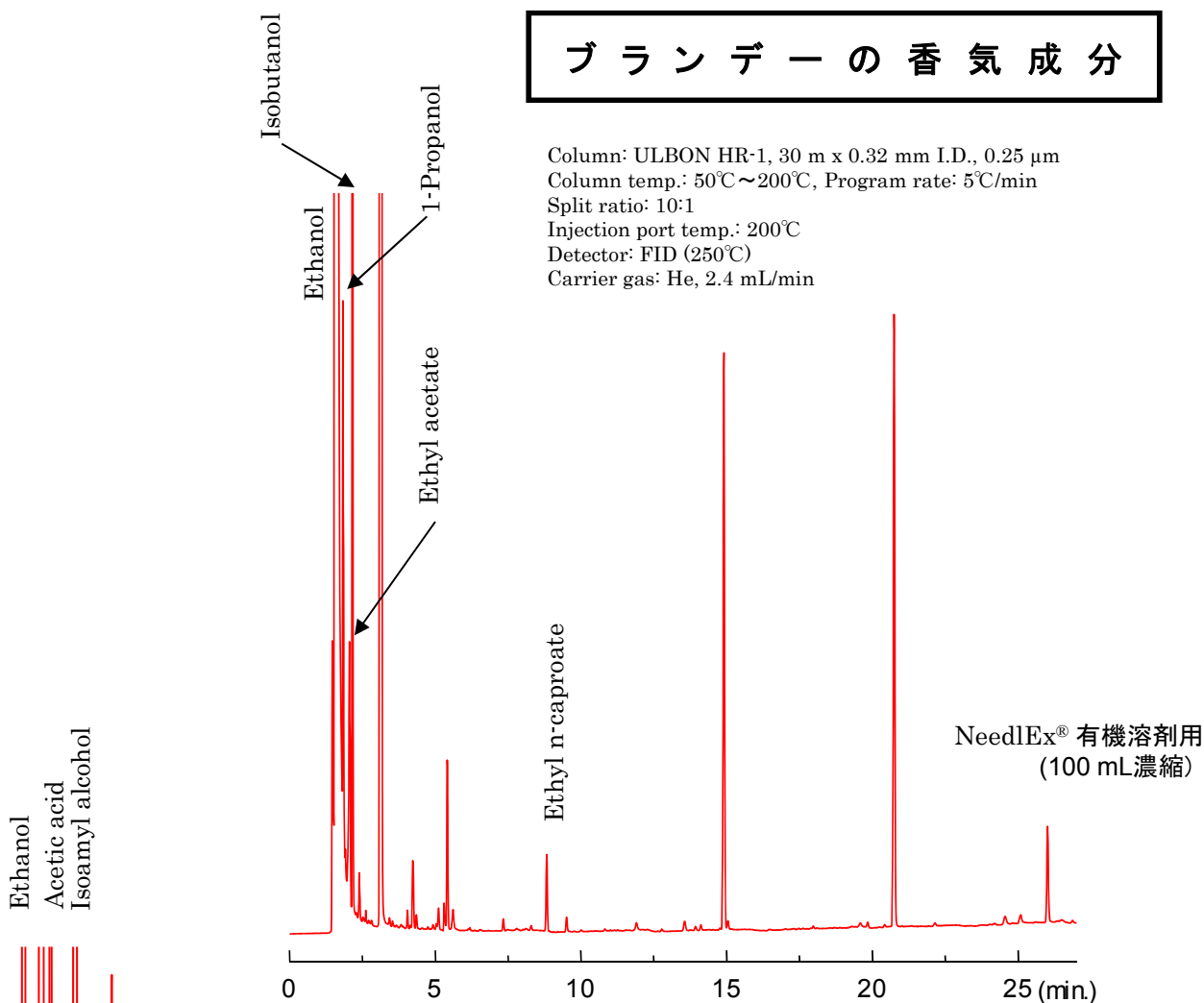


NeedlEx® 有機溶剤用
(100 mL濃縮)

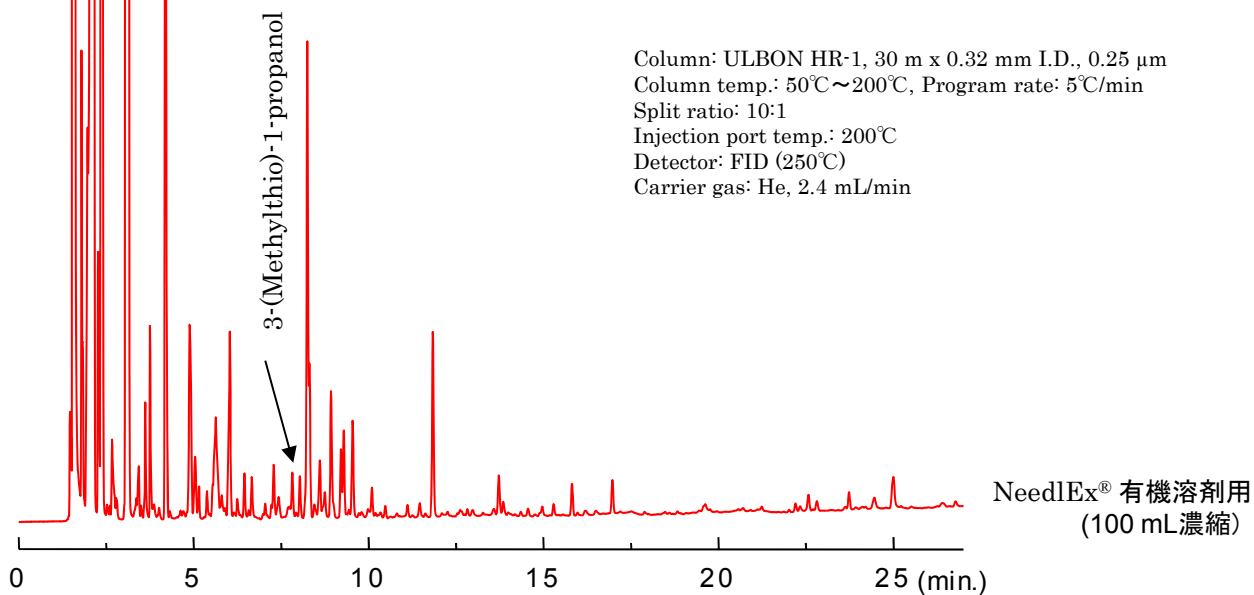


Column: ULBON HR-1, 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m
 Column temp.: 50°C~200°C, Program rate: 5°C/min
 Split ratio: 10:1
 Injection port temp.: 200°C
 Detector: FID (250°C)
 Carrier gas: He, 2.4 mL/min

ブレンダーの香気成分

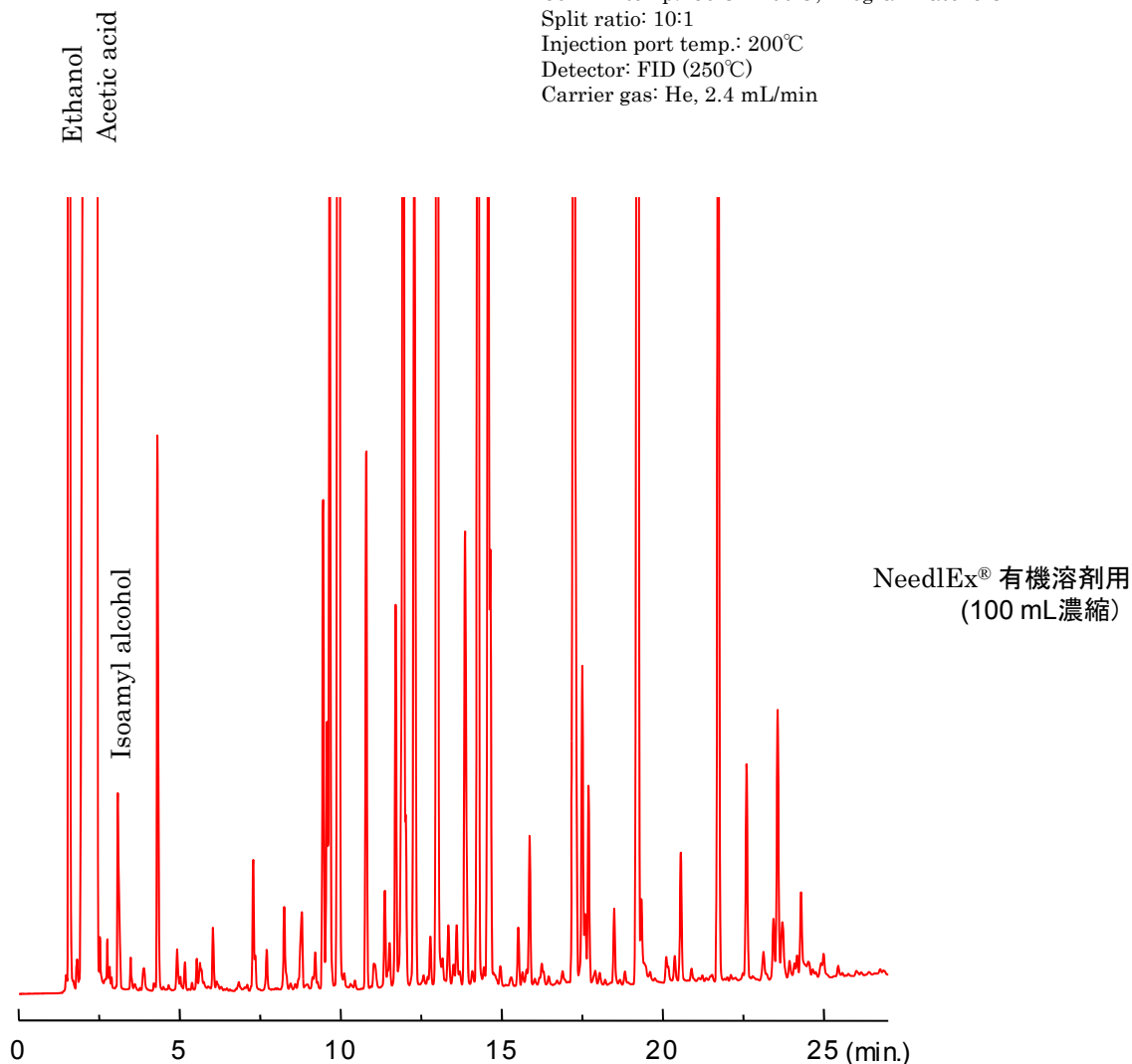


醤油の香気成分



ウスターソースの香気成分

Column: ULBON HR-1, 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μ m
Column temp.: 50°C~200°C, Program rate: 5°C/min
Split ratio: 10:1
Injection port temp.: 200°C
Detector: FID (250°C)
Carrier gas: He, 2.4 mL/min

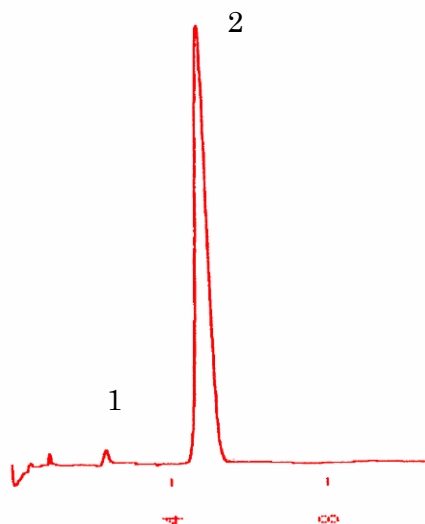


魚介類の腐敗臭

Column: 2 + 2% Thermon-3000 + KOH Sunpak-N 2.1 m x 3.2 mm
Column temp.: 120°C
Injection port temp.: 250°C
Detector: FID (250°C)
Carrier gas: N₂, 50 mL/min
Range: 10¹ x ATT 3

NeedleEx[®]
トリメチルアミン用
(100 mL濃縮)

1. メチルアミン (0.02 ppm)
2. トリメチルアミン (0.49 ppm)



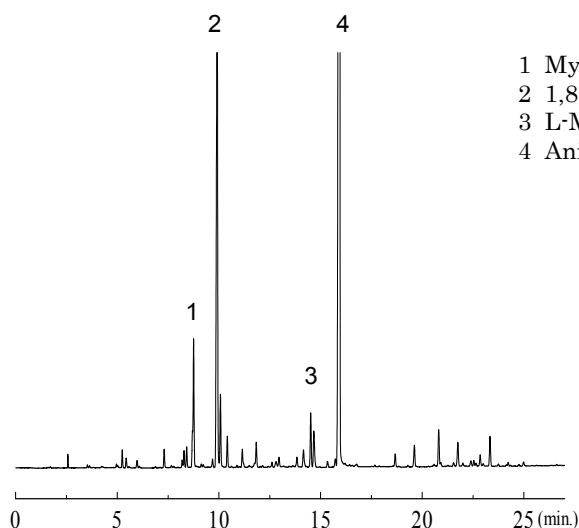
8. ヘッドスペース法と溶媒抽出法との比較

花やハーブの香気成分の定量分析を行なう場合、前処理として溶媒抽出法や水蒸気蒸留法が多く用いられています。ここでは、ペパーミントの香気成分の分析をNeedlEx®を用いたヘッドスペース法と溶媒抽出法を用いて比較してみました。

下記クロマトグラムを比較した場合、約16分のところに溶出しているペパーミントの香りの主成分であるアニسالデヒド(沸点247°C)のピーク面積比は、ヘッドスペース法の約67%に対し、溶媒抽出法では約93%になっています。これは溶媒抽出法が、空气中に飛散している物質だけでなく、細胞内部にある物質や沸点の高い物質などペパーミントの葉に含まれている全ての脂溶性物質が抽出されピークとして検出されているためです。また、溶媒抽出法で約5分に2本に検出されているピークも同じ理由です。

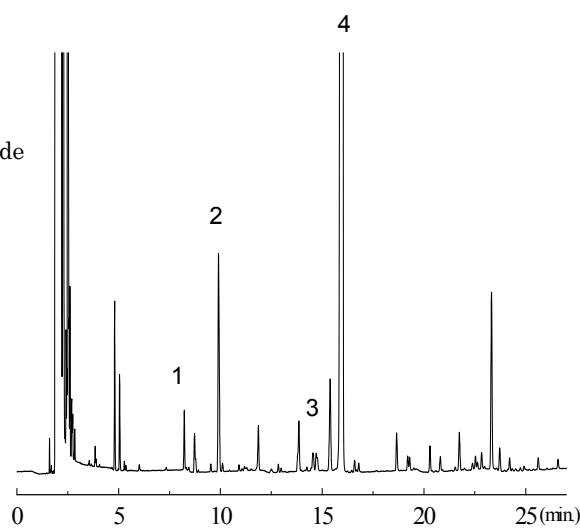
人が感じる香気成分の測定には、NeedlEx®を用いたヘッドスペース法が有効と言えます。

NeedlEx®を使用したヘッドスペースガス分析



NeedlEx®(有機溶剤用)を使用(100 mL濃縮)

溶媒抽出分析



ペパーミントの葉100 gから20 mLのヘキサンで抽出

- 1 Myrcene
- 2 1,8-Cineole
- 3 L-Menthol
- 4 Anisaldehyde

Column: ULBON HR-1, 30 m x 0.32 mm I.D., 0.25 μm
Column temp.: 50°C~200°C, Program rate: 5°C/min
Split ratio: 10:1
Injection port temp.: 200°C
Detector: FID (250°C)
Carrier gas: He, 2.4 mL/min



信和化工株式会社

〒612-8307

京都市伏見区景勝町50番地2

TEL 075-621-2360 FAX 075-602-2660

URL: <http://shinwa-cpc.co.jp/>

E-mail: info@shinwa-cpc.co.jp