

揮発性有機化合物の定量技術

分析機器校正のコスト低減を目指して

1種類の標準物質だけで、多数の測定対象物質に対する機器の校正を精確に行うことによって、SIにトレーサブルな標準物質の開発を行う手法を開発した。測定対象成分をメタンに変換した後に検出器で検出できる装置を設計・試作し、目的化合物としての炭化水素化合物に対してこの装置を適用したところ、いずれの化合物も完全にメタンに変換されて検出されることを確認した。

研究の背景

揮発性有機化合物の濃度は、水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ (GC/FID) のような分析機器によって測定される。分析機器の応答感度は化学物質ごとに異なるので、測定対象の物質ごとに標準物質という「ものさし」を用いて機器の校正を行わなければならない。精確な分析結果を得るには、信頼できる標準物質、すなわちその物質がもつ値がSI国際単位系につながる (SIトレーサブル) もを使用しなければならない。SIトレーサブルな標準物質とは、より不確かさの小さいSIトレー

サブルな標準物質や一次標準測定法によって校正された「ものさし」である。

しかし、図1と2に示したように、標準物質の調製には多くの技術的課題があり、これが標準物質の調製を困難なものとしている。また、一部の物質については、純度決定や標準物質の調製そのものが困難な場合もある。これらのことから、必要とされる標準物質の開発にかかる時間と費用は膨大なものとなっている。また、SIにトレーサブルな質量比混合法を用いても、その確認には測定を行わなければならない、これに用いる標準物質も必要となる。近

渡邊 卓朗 わたなべたくろう

watanabe-takuro@aist.go.jp

計測標準研究部門

有機分析科 有機標準第1研究室 研究員

(つくばセンター)

1999年通商産業省 工業技術院 物質工学工業技術研究所に入所。2001年組織改編により、産業技術総合研究所 計測標準研究部門 有機分析科 有機標準研究室研究員。2006年より有機標準第1研究室、現在に至る。入所以来、標準物質、とりわけ揮発性有機化合物の標準ガスを中心に研究・開発を行っている。有機化合物には、不純物として異性体や性質が類似したものが多く含まれる。また、安定性の高くないものも多い。そのため、有機化合物の標準物質の開発には非常に多くの工程が必要となり、それが分析のコスト高に繋がっている。ポストカラム GC/FID 法が、分析コストの低減に少しでも貢献できることを願っている。

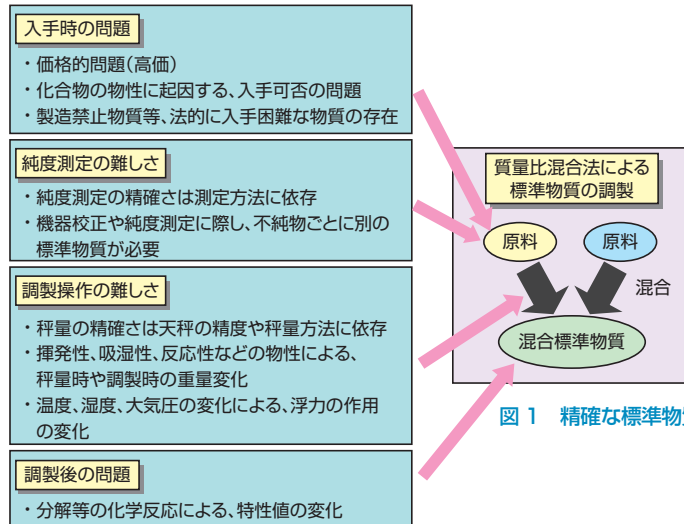
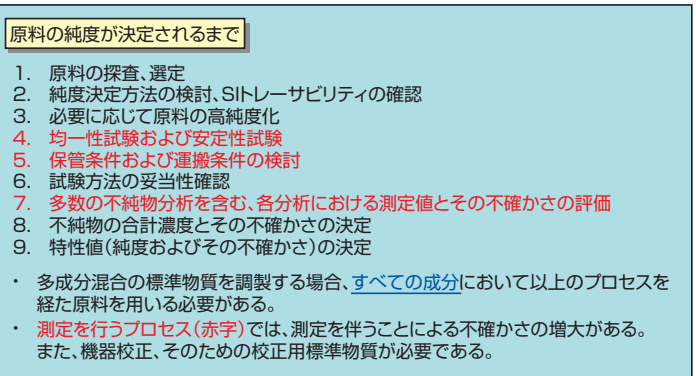


図1 精確な標準物質調製の難しさ

図2 原料の純度が決定されるまでの主なプロセス



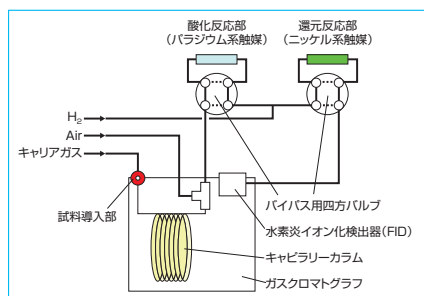


図3 ポストカラム反応 GC/FID の装置概要図

年は多成分同時分析が主であり、多くの成分が混合された標準物質のトレーサビリティを確保する簡便な手法の開発が、各国の計量研究機関の課題となっている。

われわれはこの困難を克服するために、分析機器の中の検出器に到達する化合物を一つに揃える手法を開発した。GC/FIDの分離カラム部と検出器との間に酸化反応部と還元反応部を組み込んだ、ポストカラム反応GC/FID法をである。この装置(図3)では、図4に示す反応原理によって、測定対象成分はメタンに変換される。そのため、この装置の機器校正に必要な標準物質は、メタンあるいは検出器のところでメタンとして検出される成分が1種類あれば何でもよいことになる。

各反応部の反応効率

ポストカラム反応GC/FID法では、酸化、還元各反応部の反応効率が重要なパラメータとなる。メタン、一酸化炭素、二酸化炭素が含まれた試料ガスを、質量比混合法を用いて精確(調製精度:0.02%~0.06%)に調製し、これを用いて反応条件を最適化、反応効率と測定システムの精度を確認した。その結果、酸化、還元各反応の完全な進行が確認された(図5)。また、測定システムの精度は0.5%以内であり、ガスクロマトグラフによる分析精度(0.05%~0.5%)と比較した結果、満足できるものであった。

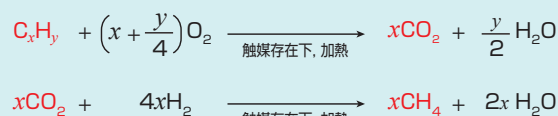


図4 炭化水素化合物におけるポストカラム反応 GC/FID で用いている反応原理

炭化水素化合物による感度の検証

質量比混合法によって精確に調製された炭化水素化合物混合ガスや溶液を用いて、通常のGC/FIDによる分析結果と比較して、ポストカラム反応GC/FID法の有効性を評価した。測定対象物質と比較対象物質との炭素原子1個当たりの感度比をまとめた結果を表に示す。ポストカラム反応部を使用した場合は、0.7%以内の精度で測定対象物質と比較対象物質との感度比が一致し、測定対象成分、比較対象物質とともにメタンに変換されて検出されることがわかった。

この結果は、分析機器の校正の際、1種類の標準物質で複数の物質に対する機器校正が可能であることを示している。また、精確に値付けされた1つの標準物質をもとに、別の標準物質に値付けすることも可能なことを示している。

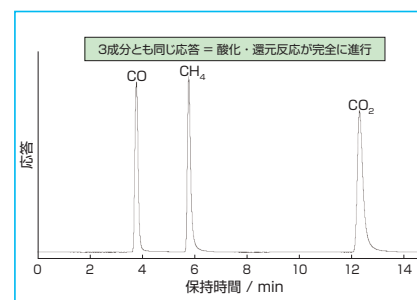


図5 ポストカラム反応 GC/FID によって得られた、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素混合ガスのクロマトグラム。クロマトグラムの各ピークの面積比がモル比で表した調製濃度比に等しい。

今後の予定

ポストカラム反応GC/FID法で認証標準物質を測定し、得られた結果と認証値を比較することによって、この手法の信頼性を示していきたい。また、当所で行っている認証標準物質の開発においても、純度決定や混合標準物質に対する有効な値付けの方法として、この手法を応用していきたい。

表 炭素原子1個あたりの測定対象物質と比較対象物質の感度比について、通常のGC/FIDとポストカラム GC/FID との比較

化合物		炭素原子1個あたりの測定対象物質と比較対象物質との感度比	
測定対象物質	比較対象物質	通常のGC/FID	ポストカラム反応GC/FID
メタン	プロパン	1.050±0.002	0.999±0.003
エチルベンゼン	ドデカン	0.982±0.001	1.000±0.001
エイコサン	ドデカン	1.008±0.003	1.002±0.001

関連情報：

- 共同研究者：加藤健次(計測標準研究部門有機分析科長)、松本信洋(計測標準研究部門有機分析科有機標準第1研究室)、前田恒昭(ベンチャー開発戦略研究センター)
- 参考文献：T. Watanabe, K. Kato, N. Matsumoto, and T. Maeda, *Chromatography*, 27, 49 (2006).
- 「不確かさ」、「SI単位系」、「トレーサビリティ」については、計量標準総合センターのウェブページの「計量標準の知識(<http://www.nmij.jp/chishiki.html>)」で、「一次標準測定法」については「物質質量標準(<http://www.nmij.jp/kenkyu/baseunit/substance.html>)」で解説されている。