

## Point

ガスクロマトグラフ質量分析計による検出を高感度化する装置「Double Cryo-Focusing System」を開発しました。本装置により、既存の技術では測定できなかった低濃度の化学物質を検出することが可能になります。

## ガスクロマトグラフ質量分析計の高感度化

環境創造研究所 環境化学部 中村 好宏、森 大樹、経営企画本部 事業開発担当 松村 徹

### はじめに

ガスクロマトグラフ質量分析計(以下、GC/MS)は、ガスクロマトグラフ(以下、GC)で試料に含まれる成分をカラムを用いて分離し、各成分を質量分析計(以下、MS)で検出する装置です。カラムは一般的に長さ30~60mの細い石英毛细管で、内側に液相と呼ばれる高分子等が塗布されています。塗布された液相と物質の親和力は物質の化学構造により異なるため、物質がカラム内を移動する時間に違いが生じて分離します。

当社は、従来の技術では測定不可能であった濃度領域の化学物質を測定することを目的として、GC/MSの高感度化装置を設計・開発しました。開発した装置「Double Cryo-Focusing System」は、GC内で試料が移動する流路の途中を複数回冷却して測定対象物質を冷却濃縮(Cryo-Focusing)するシステムと、流路分岐を組み合わせたもので、飛躍的な高感度化を実現しました。

### 「Double Cryo-Focusing System」の概略

「Double Cryo-Focusing System」の概略を図1に示します。この装置の特徴として、流路分岐部を介して第一カラムと第二カラムの2種類の異なったカラムを連結していることが挙げられます。また、流路分岐部にはGC外部

への廃棄流路を設け、試料中に含まれる不要な成分をGC外部へ排出できるように設計しています。第二カラムの入口と出口にはGC外部から液化炭酸を供給するバルブを設置し、ここから液化炭酸をGC内部に供給することでカラムの特定の部分のみを冷却することができます。

GCに導入された試料は、高温に保たれている試料注入部で瞬時に気化します。GC温度は100~300°Cで制御されており、試料に含まれる有機溶剤や化学物質は、第一カラム内を分離しながら不活性化ガスとともに移動します。測定対象物質以外の有機溶剤や不要な物質が流路分岐部に到達する時間に合わせて流路分岐部のバルブを開け、廃棄流路方向にすることによりGC外部に排出します。測定対象物質が到達する時間にはバルブを閉じておき、第二カラムへ測定対象物質を移動させます。

測定対象物質が第二カラムに到達したときに第二カラムの入口を液化炭酸で冷却することにより、測定対象物質の移動が止まり冷却濃縮されます。液化炭酸の供給を止めると、冷却された箇所が瞬時にGC内の温度に上昇して測定対象物質の移動が再開し、第二カラム内での分離が始まります。目的物質の分離が終わり、第二カラムの出口に来た時間に合わせて、液化炭酸で冷却して目的物質だけを再度濃縮し、MSで検出します。

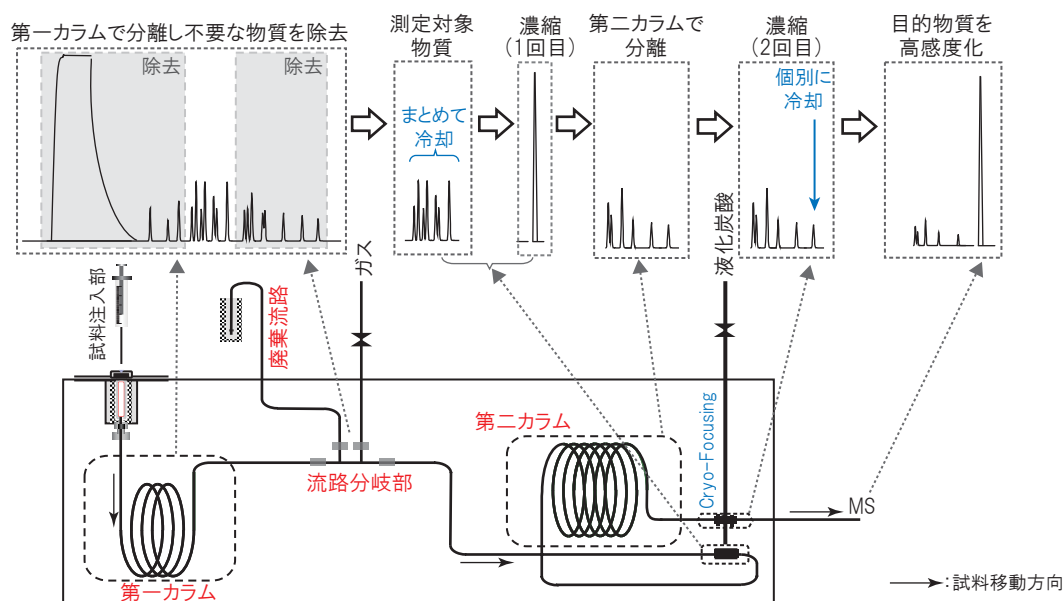


図1 高感度化装置「Double Cryo-Focusing System」の概略図

1回目の冷却濃縮では複数の化学物質をまとめて濃縮し、2回目の冷却濃縮では第二カラムで分離した単一の目的物質を個別に冷却濃縮することで、特定の物質のピークが高くなり、感度が飛躍的に向上します。

## 「Double Cryo-Focusing System」の効果

### (1)MSの選択

MSによる検出結果は電気信号に変換され、分析時間に合わせた信号値が得られます。分析時間を横軸、一定の時間間隔で得られた信号値を縦軸として、クロマトグラム(ピーク)が描画されます。信号値の数が少ないと正確なクロマトグラムが描画されません。「Double Cryo-Focusing System」を適用すると、測定対象物質を描画するクロマトグラムの時間幅が狭くなるため、組み合わせるMSは、取得する信号値の時間間隔を狭く設定できる飛行時間型質量分析計(7250 GC/Q-TOF, Agilent)を選択しました。

### (2)性能確認

多環芳香族炭化水素のピレンとオクタクロロジベンゾ-p-ジオキサンを試料に用いて「Double Cryo-Focusing System」の性能を確認しました。その結果、ピレンでは約25倍、オクタクロロジベンゾ-p-ジオキサンでは約85倍感度が向上しました。この結果から、高感度化において「Double Cryo-Focusing System」は有効であることが確認できました。

### (3)複数の対象物質の測定

多環芳香族炭化水素の混合標準液(10pg/μL)を使用して、「Double Cryo-Focusing System」の複数の対象物質測定への適用を検討しました。

測定対象物質①～⑧の化学物質名と測定結果を図2に示します。初めに、通常の測定により測定対象物質の検出時間と感度を確認しました(図2上段)。次に、冷却濃縮を1回実施した測定対象物質の検出時間を確認しました(図2中段)。これらの結果から、2回目の冷却濃縮を行う目的物質として②、④、⑤、⑦、⑧を選択しました。

図2下段に「Double Cryo-Focusing System」を適用した測定結果を示します。通常の測定結果ではノイズに埋もれて認識できない目的物質もありましたが、1回冷却濃縮することによりピークが認識可能になりました。さらに、「Double Cryo-Focusing System」を適用することにより、目的物質のピークが極めて高くなりました。これらのクロマトグラムの感度を比較するため、信号値のピークの高さに緑、ノイズの高さに青の点線を入れています。通常の測定結果と比べるとノイズが見えないくらいピークが高くなっています。

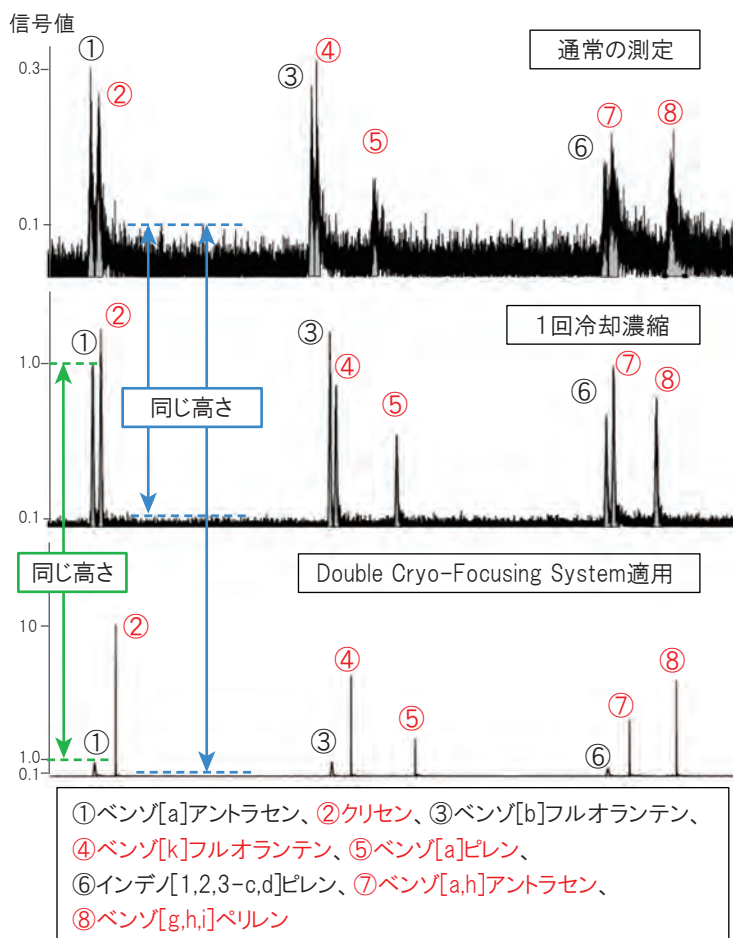


図2 測定結果の比較

このように、測定対象物質から目的とする物質のみを選択して高感度化することが可能になりました。

## おわりに

「Double Cryo-Focusing System」は、化学物質を高感度で測定できる当社独自の技術です。既存の技術では測定できなかった濃度領域の化学物質の検出が可能になるとともに、高感度化により少量の試料から低濃度の化学物質を測定・定量することが可能となります。

この技術を活用することで、血液などの生体試料を測定して体内に取り込まれている化学物質を調べるバイオモニタリングへの適用など業務分野の拡大につながることが期待できます。分析に供する試料量を減らすことが可能になるため、バイオモニタリング分野では生体試料採取時の被験者への負担軽減にもなります。

今後も更なる高感度化を目的として、関連部品の改良を行うとともに、さまざまな化学物質測定への応用に向けて検討等を進めていきます。