

試料濃縮用注射針 ニードレックス

NeedlEx

Needle Extraction

技術資料 No. 1

目 次

1. はじめに
2. NeedlEx の形状および仕様
3. NeedlEx の濃縮の原理
4. 分析例
5. 特長



1 はじめに

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、悪臭分析や作業環境測定においては、分析対象物質を濃縮するために、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が、操作が煩雑であり、また専用の付加装置が必要となります。

この度、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 の中には専用の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が選択的に捕集されます。次に、NeedlEx をガスタイトシリンジに付け替え、窒素ガスを1 mL吸引してからガスクロマトグラフの注入口に挿入し、窒素ガスを注入します。注入口の熱で脱着した試料が窒素ガスと共にカラムに導入されて分離、分析されます。

本技術資料では、NeedlEx の形状、仕様、吸着の原理、分析例、特長について説明いたします。

2 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

濃縮媒体の充填量 : 横穴より後約30 mm、約 6 μ L



濃縮媒体の種類は対象物質によって次の3種類があります。

● 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。

● 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します。

● 脂肪酸用

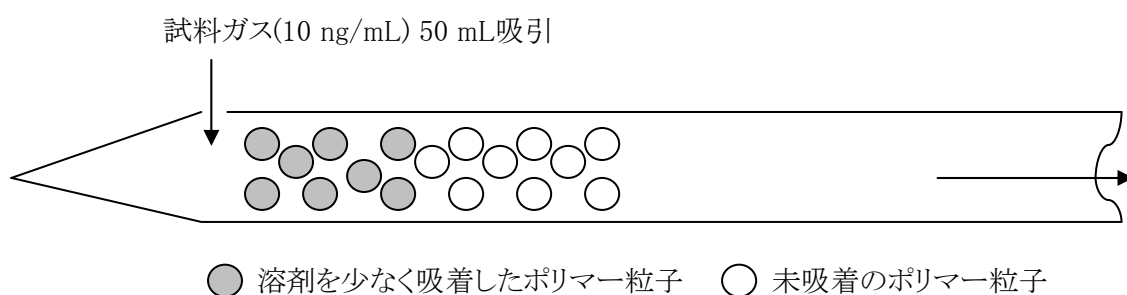
脂肪酸（プロピオン酸、イソ酪酸、ノルマル酪酸、イソ吉草酸）用。

（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）

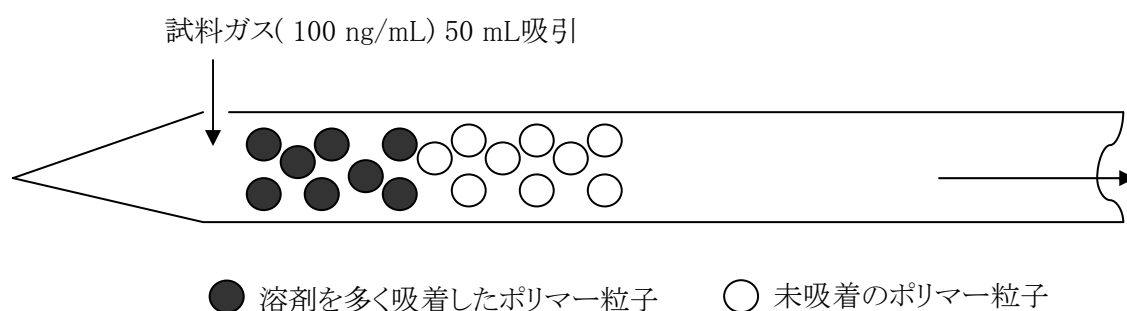
3 NeedlEx の濃縮の原理

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、当然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。

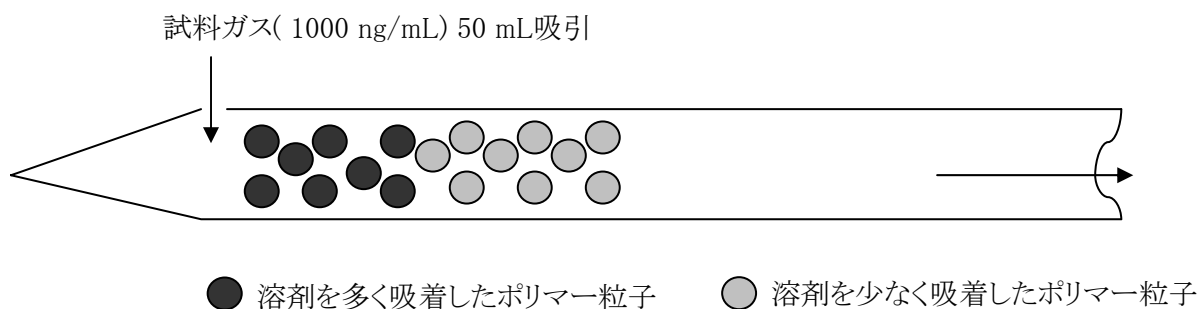


試料ガスの吸引量に比例して飽和したポリマーの部分の長くなります。ポリマー全体が飽和すると破過に達します。

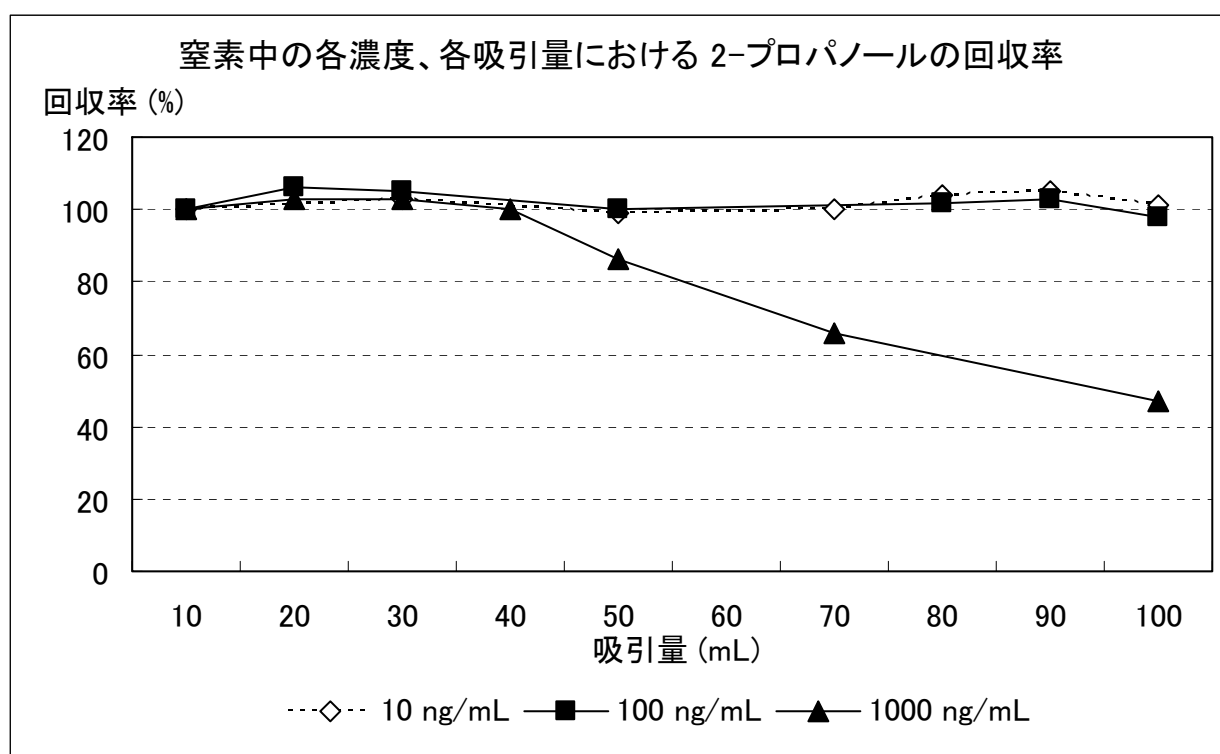


試料ガス濃度が増加しても平衡の原理により、ポリマーの吸着量も増加するため、飽和したポリマーの部分の長さは吸引量に比例します。

* 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。



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 °C 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-メチルシクロヘキサノール	174.0	100
酢酸イソプロピル	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			

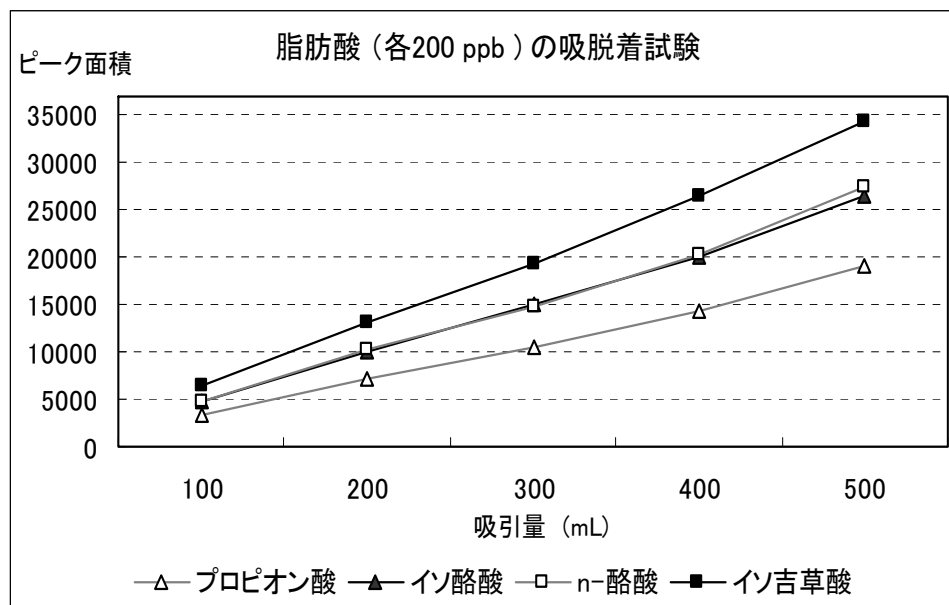
* 吸引量:20 ng/mLの濃度において、95%以上の回収率が得られる最大吸引量 (mL)です。

* 吸引量が100 mLとなっているのは、100 mLまで確認したということです。

* 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。

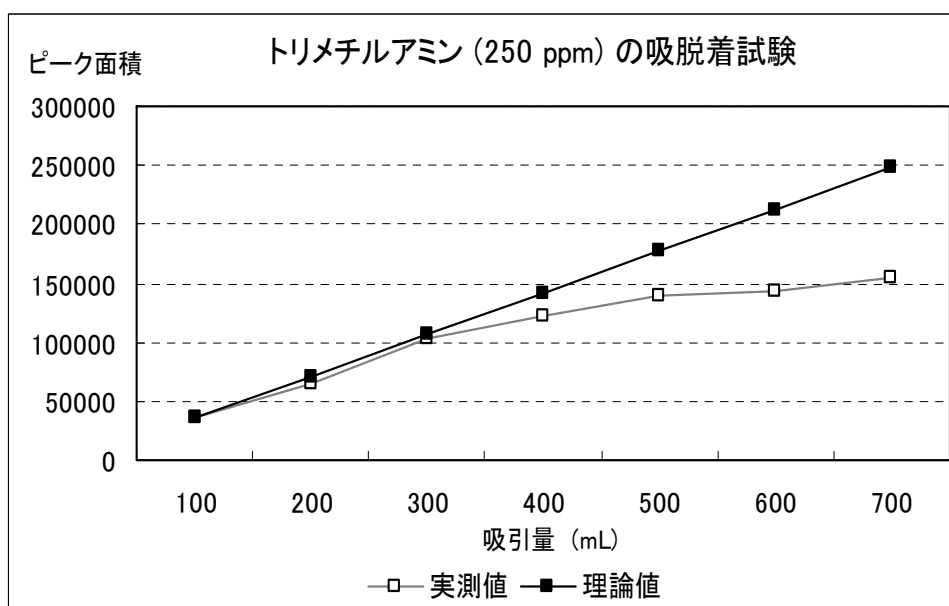
脂肪酸用

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。



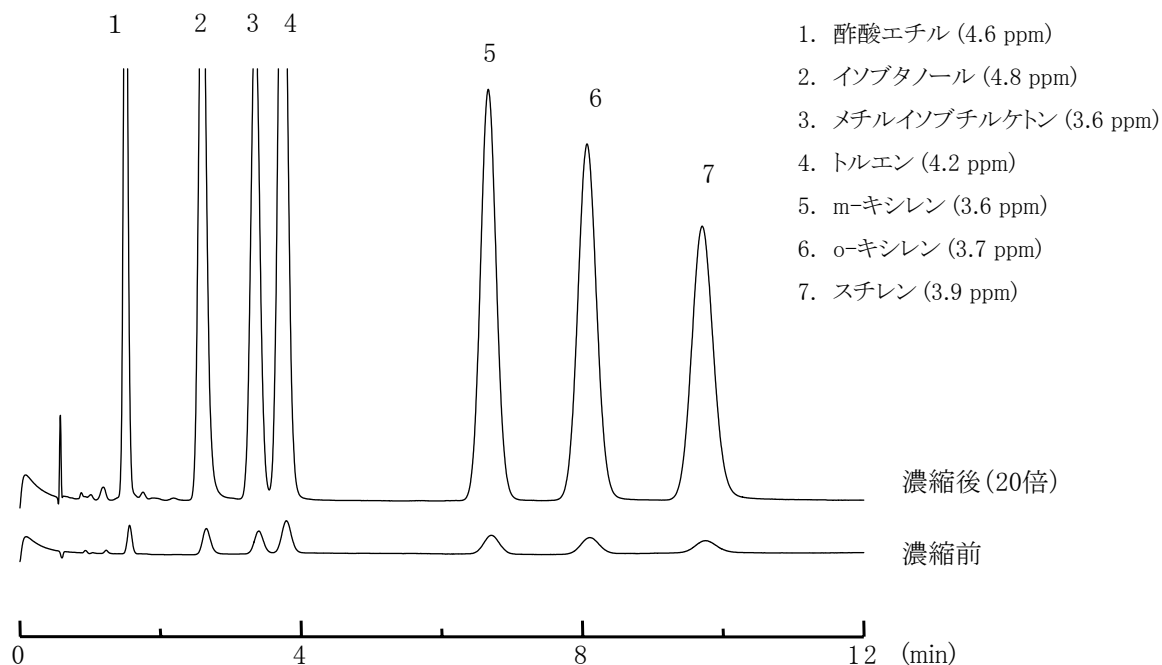
トリメチルアミン用

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。



4 分析例

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有機溶剤用 NeedleEx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。



分析条件

カラム: SBS-120 12% SHINCARBON A 80/100 mesh
Glass 3 m x 3 mmI.D.

カラム温度: 120 °C

注入口温度: 200 °C

検出器: FID (200 °C)

キャリアーガス: N₂, 50 mL/min (160 kPa)

試料注入量: 1 mL

感度: 10¹ x ATT 3

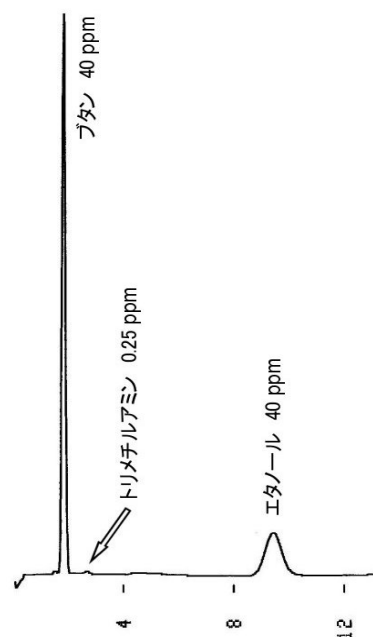
濃縮前後のピーク面積の比較

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	5873	133335
イソブタノール	9715	217474
メチルイソブチルケトン	9376	201866
トルエン	15100	315345
m-キシレン	13474	299383
o-キシレン	14580	305031
スチレン	12565	277204

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、標準ガスをトリメチルアミン用 NeedlEx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。

①



分析条件

カラム: Thermon-3000+KOH (5+1) %

Sunpak-N Glass 2 m x 3 mmI.D.

カラム温度: 120 °C

注入口温度: 250 °C

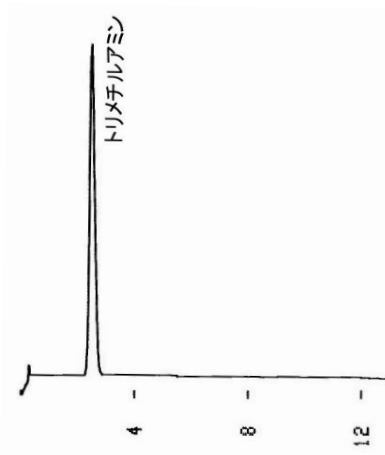
検出器: FID (200 °C)

キャリアーガス: N₂, 50 mL/min (140 kPa)

試料注入量: 1 mL

感度: 10¹ x ATT 3

②



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)

分析条件

カラム: Thermon-3000+KOH (5+1) %

Sunpak-N Glass 2 m x 3 mmI.D.

カラム温度: 120 °C

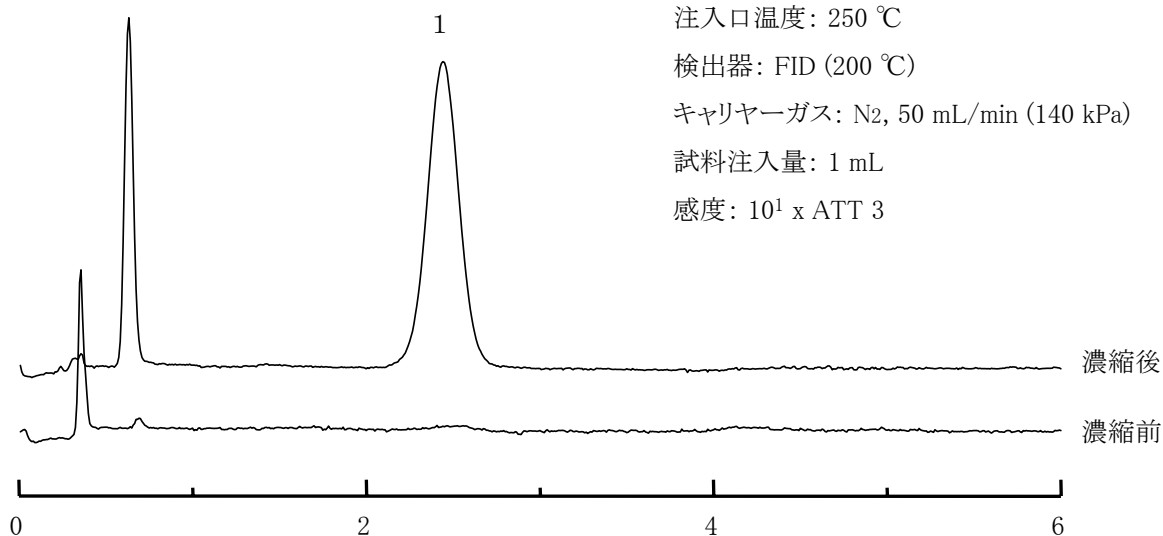
注入口温度: 250 °C

検出器: FID (200 °C)

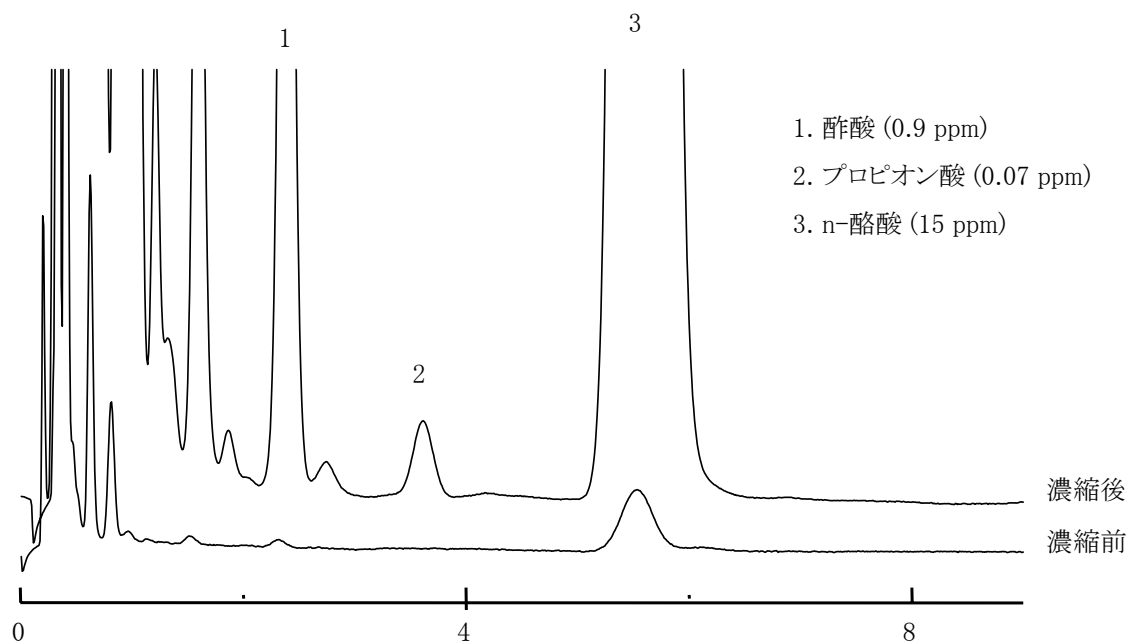
キャリアーガス: N₂, 50 mL/min (140 kPa)

試料注入量: 1 mL

感度: 10¹ x ATT 3



銀杏果肉のヘッドスペースガス（100 mL吸引）



分析条件

カラム: Thermon-3000 5 % SHINCARBON A 60/80 mesh
Glass 1.5 m x 3 mmI.D.

カラム温度: 120 °C

注入口温度: 250 °C

キャリアーガス: N₂, 60 mL/min (70 kPa)

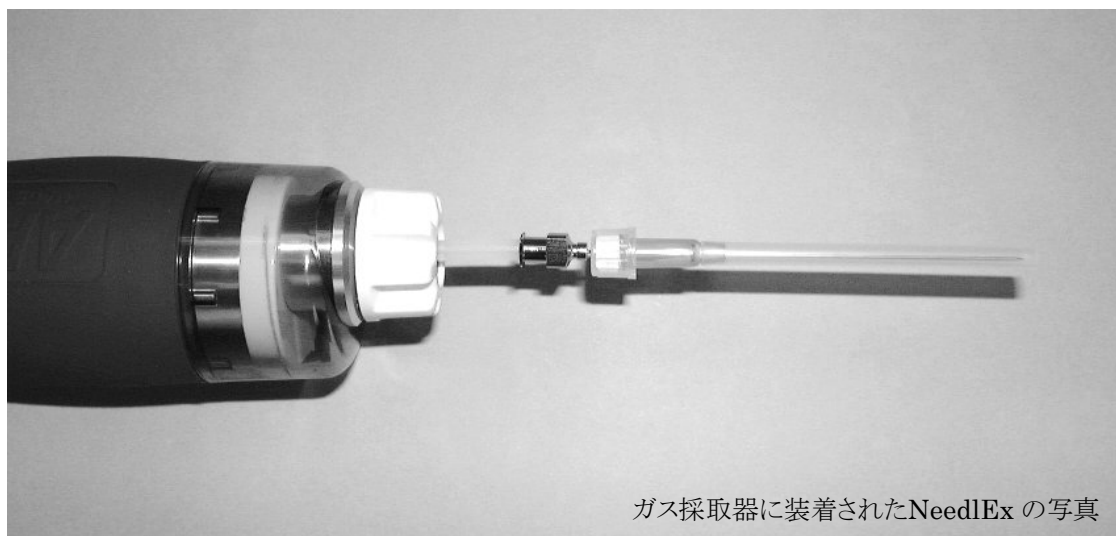
試料注入量: 1 mL

感度: 10¹ x ATT 3

5 特長

- 操作方法がとても簡単で、再現性に優れています。

NeedlEx をガス採取器に装着し、試料ガスを吸引するだけで、短時間で正確に、目的試料を選択的に濃縮ができます。



ガス採取器に装着されたNeedlEx の写真

両端のテフロン栓をはずし、付属品のテフロンチューブを使ってガス採取器に接続します。
試料採取は安全カバーを付けた状態で行って下さい。

- 濃縮した試料の保存性があります。

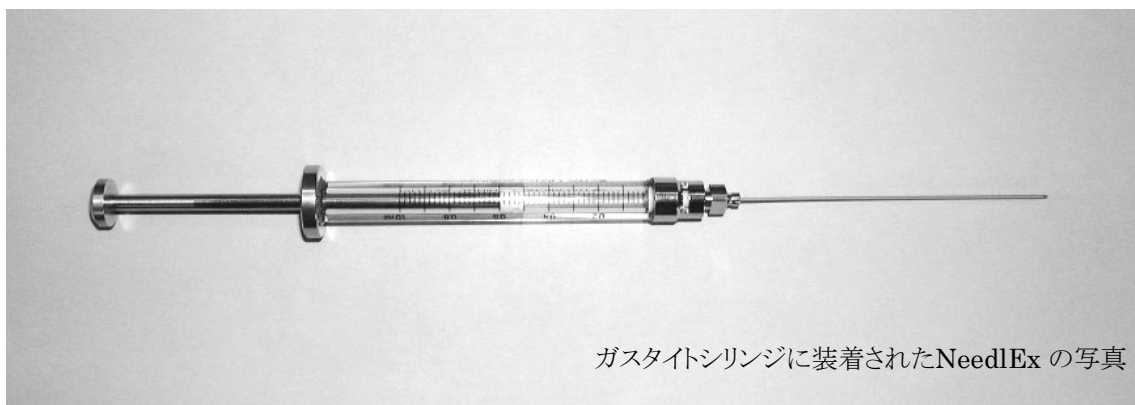
濃縮した試料、NeedlEx の両端を付属のテフロン栓で密栓することで、約10日間保存が出来ます。



両端にテフロン栓をしたNeedlEx の写真

- 濃縮・脱着に高価な装置は不要です。

濃縮した試料の脱着は、ガスクロマトグラフ試料注入部の熱を利用します。1mLのルアー型のカスタイトシリンジをご用意下さい。



カスタイトシリンジに装着されたNeedlEx の写真

全ての付属品をはずしてカスタイトシリンジに装着して下さい。

シリンジ内に約1 mLの窒素ガスを吸引後、針をガスクロマトグラフの注入口に挿入して下さい。

約10秒後にシリンジ内の窒素ガスを注入して下さい。

- 繰り返し使用が出来ます。

NeedlEx は、3分程度のコンディショニングを行なうことで、25～30回の繰り返し使用が出来ます。

あとがき

本技術資料(No.1)では、NeedlEx の基本的な特長を紹介いたしましたが、次号(No.2)では、さらに多くの分析例、トラブルシューティングなどを紹介する予定です。





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