

# JEOL GC-MS

## 前処理法ガイドブック

ますます広がる GC-MS アプリケーション  
特長ある JEOL 製 GC-MS と前処理装置のコンビネーション

ヘッドスペース法  
パージ & トラップ法  
固相マイクロ抽出 (SPME) 法  
サーマルデゾーブション (TD) 法  
熱重量・示差熱分析法  
熱分解法・EGA 法  
大量注入法  
QuEChERS 法  
直接導入法

# ますます広がる GC-MS アプリケーション

特長ある JEOL 製 GC-MS と前処理装置のコンビネーション



## 定量分析 : GC-TQMS JMS-TQ4000GC

### ■ 信頼の定量分析能力

- ・多成分一斉定量ソフトウェア "Escrime™"
  - ・イオンの蓄積と排出が可能な新技術「ショートコリジョンセル \*1」で高感度・超高速測定を実現
  - ・JEOL SRM Database と p.d.SRM 機能で誰でも簡単に定量分析
  - ・GC-QMS と同等レベルの簡単な操作性
- \*1 : 特許 5296505、5543912、5657278



## 定性分析 : GC-TOFMS JMS-T2000GC AccuTOF™ GC-Alpha

### ■ 抜群の定性分析能力

- ・自動解析ソフトウェア "msFineAnalysis"
- ・精密質量測定が可能にする未知成分の組成推定
- ・多様なイオン化法で得られる構造情報、分子量情報
- ・GCxGC の超高分離による数千成分のノンターゲット分析

# JEOL's GC-MS

## 小型汎用機 : GC-QMS JMS-Q1500GC UltraQuad™ GC/MS

### ■ 高性能な汎用 GC-MS

- ・高感度、高い再現性を活かした定性・定量分析
- ・比類なきタフネス
- ・高いメンテナンス性、操作性



## ダイオキシン分析 : GC-HRMS JMS-800D UltraFOCUS™

### ■ ダイオキシン分析のマーケットリーダー

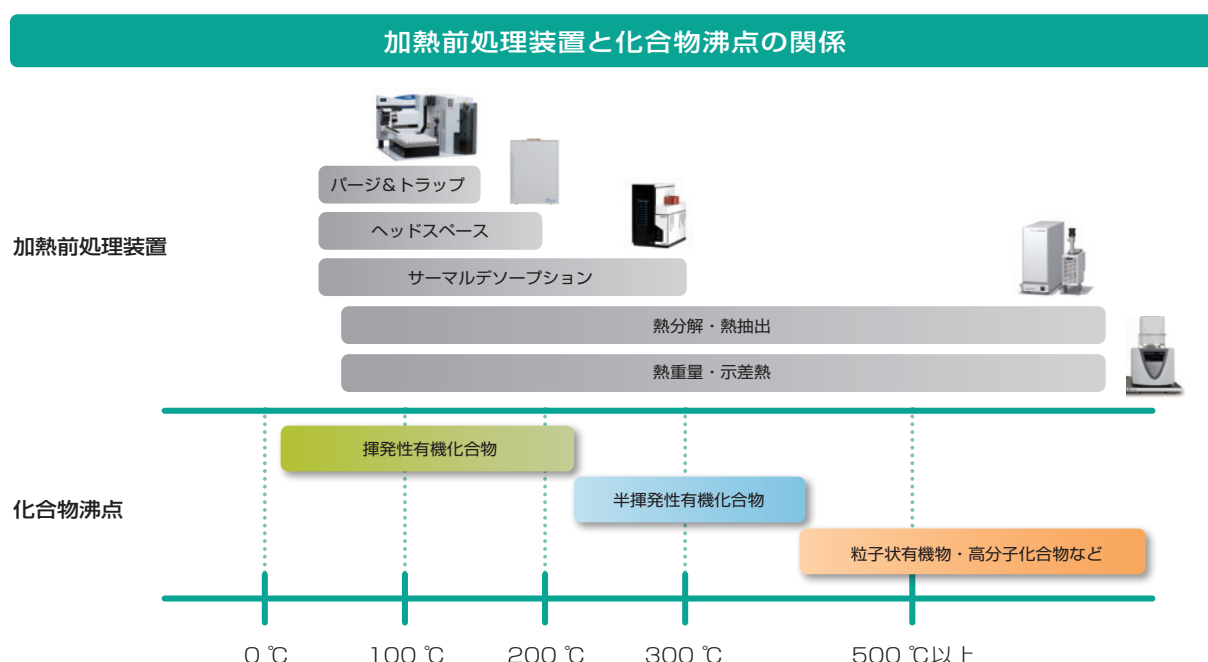
- ・ダイオキシン分析専用ソフトウェア "DioK"
- ・fg オーダーの検出が可能な超高感度測定
- ・最高分解能 80,000 の実力が可能とする安定した高分解能測定



ガスクロマトグラフ - 質量分析計 (GC-MS) は、混合された成分を分離するガスクロマトグラフ (GC) と分離された成分を検出する質量分析計 (MS) で構成されており、揮発性化合物の分析に優れた分析装置です。質量分析計としては四重極質量分析計 (QMS) が最も広く使用されています。ハイエンド GC-MS としては、四重極を直列に繋げた三連四重極質量分析計 (TQMS) や飛行時間質量分析計 (TOFMS) が使われており、各装置ならではのアプリケーションも数多く開発されています。

GC-MS は様々な前処理装置 (方法) と組み合わせることにより、気体・液体・固体試料に含まれる成分を分析することができます。前処理装置 (方法) は多岐にわたっているため、測定対象の試料の形態や測定対象化合物の特性により、最適な前処理装置 (方法) を活用することで GC-MS のアプリケーション領域はより一層拡大します。

本ガイドブックでは、GC-MS で使用される代表的な前処理装置 (方法) の原理や特長に加え、それら装置と弊社 GC-MS を組み合わせた具体的なアプリケーション例をご紹介します。



代表的な前処理方法とアプリケーション分野					
	環 境	水 質	材 料	RoHS	食 品
ヘッドスペース法	●	●	●		●
バージ & トラップ法	●	●			
SPME 法	●	●	●		●
サーマルデソープション法	●		●	●	
熱重量・示差熱分析法			●		
熱分解法			●	●	
大量注入法	●	●			●
QuEChERS 法					●
直接導入法			●		

## ヘッドスペース法

### 特長

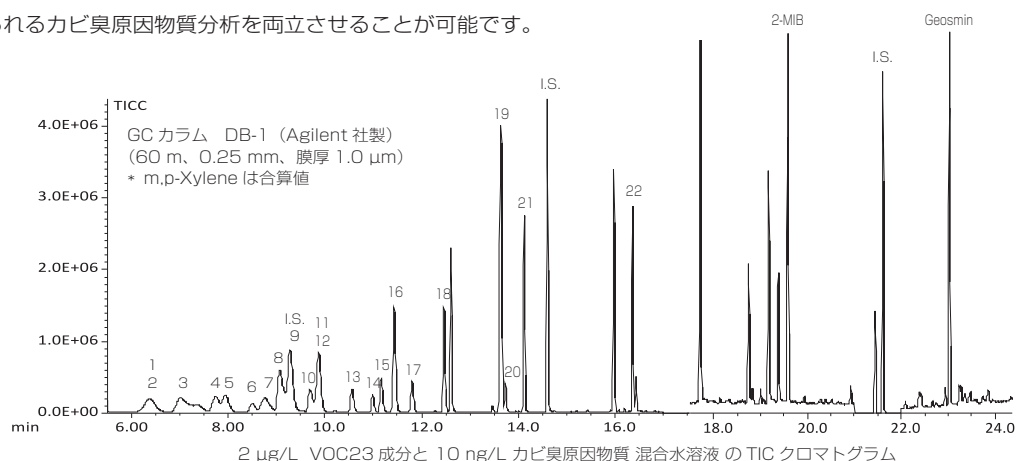
バイアル瓶に試料を封入し、バイアル瓶を加熱することで試料中に含まれている揮発性成分を気相中に追い出し、その気相の一部を GC に導入することにより試料中の揮発性成分を測定するための手法です。気相を直接 GC に導入するタイプと、気相を吸着剤を充填したトラップ管に導入し、揮発性成分を吸着剤に捕集した後に、トラップ管を急速加熱することで揮発性成分を GC に導入するタイプの2つの手法が用いられています。

バイアル瓶に試料を封入するため、液体および固体サンプルの測定が可能です。一般的に 20 mL 前後のバイアル瓶が使われることから、比較的大きな固体試料を測定対象とすることができます。また、水道水・環境水中の揮発性有機化合物の分析や、異臭の原因物質の分析に用いられる他、食品の香気成分分析や固体材料から放出される揮発性有機化合物の測定にも利用されます。バイアル瓶の加熱可能範囲により、分析対象となる化合物は異なりますが、一般的に揮発性有機化合物に分類される化合物の測定が可能である他、バイアル瓶の加熱温度を高くすることで比較的沸点の高い化合物の測定も可能となります。

### 分析例

#### 水中の揮発性有機化合物 (VOC) とカビ臭原因物質同時分析 (MSTips No. 271)

水道水質基準規制対象物質を含む VOC23 成分とカビ臭原因物質 (2-MIB、Geosmin) の分析例を以下に示します。水分や夾雑物の影響を受けやすく安定性の求められる VOC 分析と、基準値が低く高感度が求められるカビ臭原因物質分析を両立させることが可能です。

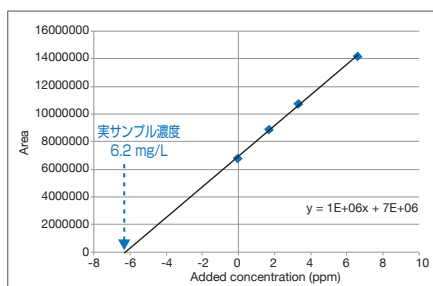
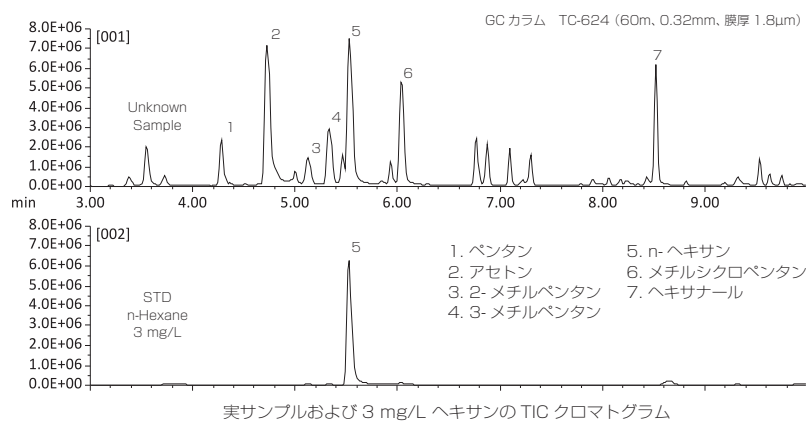


### 分析例

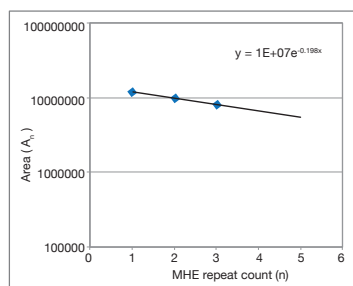
#### 粒状大豆蛋白中の残留ヘキサン分析 (MSTips No. 248)

食品衛生法で除去することが義務付けられている、大豆蛋白中の残留ヘキサンの分析例を以下に示します。

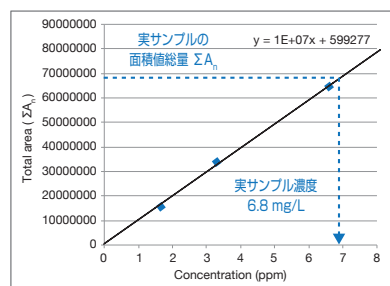
標準添加法や MHE (Multiple Headspace Extraction) 法を使用することで、マトリックスの影響で対象物質の揮発度合いが変化するような試料や固体状態の試料であっても定量分析が可能です。



標準添加法の検量線



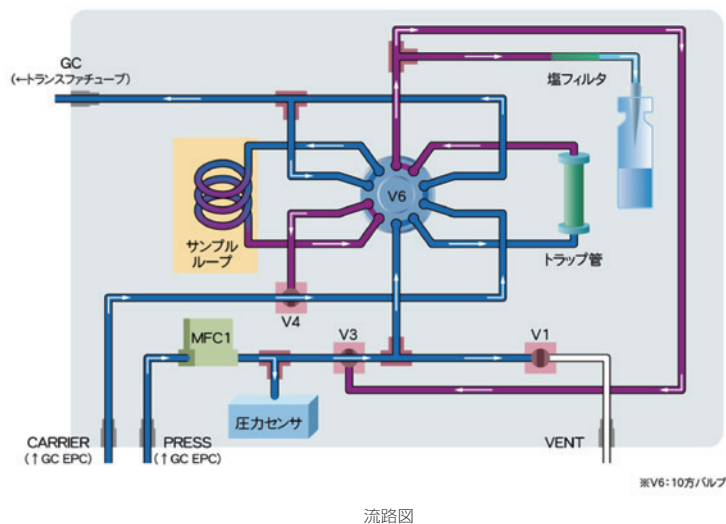
MHE 法による実サンプル中のヘキサンの面積減衰傾向と検量線



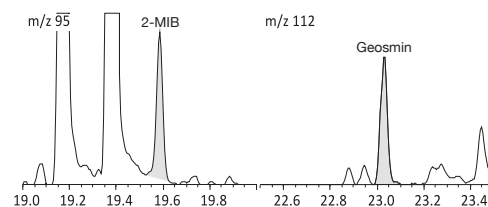


## トラップ-ヘッドスペースサンプラー

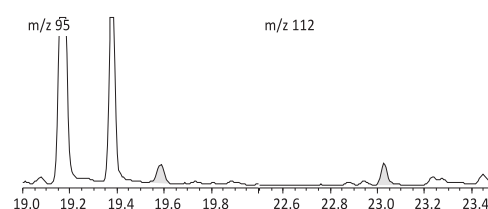
JEOL 製ヘッドスペースサンプラーは濃縮による高感度分析が可能なトラップ-ヘッドスペース法に対応しています。また従来どおりのサンプルループも備えており、制御ソフト上で選択して使用することが可能です。



トラップ



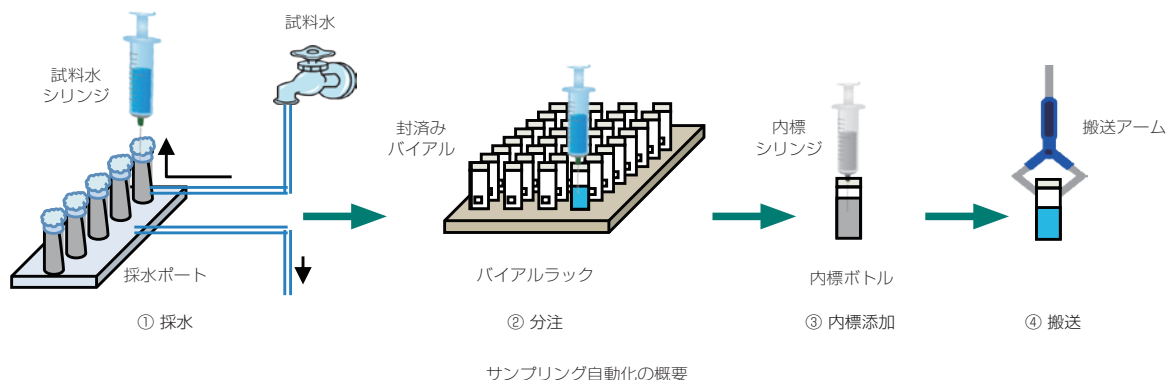
ループ



1 ng/L カビ臭原因物質のSIMクロマトグラム

## カビ臭原因物質・トリハロメタン類 モニタリングシステム

モニタリングシステム と組み合わせることで、河川水や浄水の連続モニタリングが可能です。採水からヘッドスペースサンプラーへのバイアルセットまでがロボットシステムにより自動化され、無人施設での連続的な測定が可能です。



JMS-Q1500GC

ヘッドスペースサンプラー



モニタリングシステム

## パージ & トラップ法

### 特長

パージ管と呼ばれるガラス容器に試料溶液を入れた後、試料溶液を一定温度に加熱しながら不活性ガスでパージすることにより、溶液中に含まれている揮発性成分をパージガスとともに気相中に追い出し、追い出された成分を吸着剤を充填したトラップ管で捕集した後、そのトラップ管を急速加熱することで分析対象の揮発性成分を GC に導入する手法です。試料溶液を不活性ガスにより積極的にパージするため、高感度な分析が可能となります。

液体を加熱しながら測定するため、基本的には粘性が低い液体のみが分析対象となります。一般的には、飲料水・水道水中の揮発性有機化合物や、異臭の原因物質の分析に用いられます。

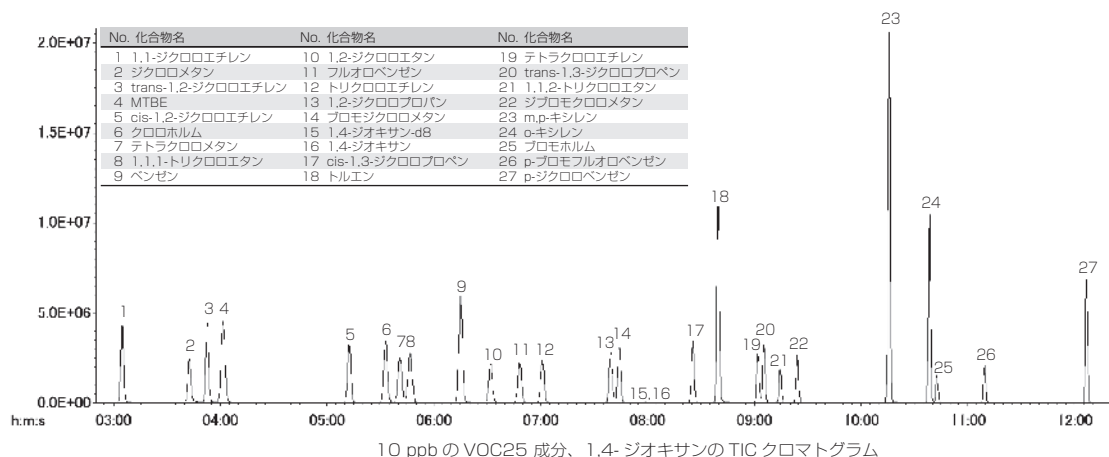
ヘッドスペース法同様、揮発性有機化合物に分類される化合物の測定が可能です。ヘッドスペース法に比べると測定対象成分は沸点のあまり高くないものであることが一般的です。

### 分析例

#### パージ & トラップ GC/MS による 1,4- ジオキサンと VOC の高速同時分析

分析のスループット向上を目的とし、一般的な分析に使われる GC カラムよりも短く、内径が細い GC カラム（長さ 20 m、内径 0.18 mm、膜厚 1.0  $\mu\text{m}$ ）を使用しました。

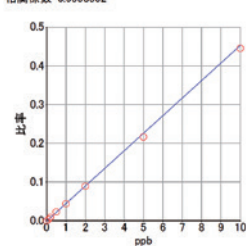
また、パージ&トラップ (Teledyne Tekmar 社製 Lumin) の前処理条件を最適化し、1 時間に 3 検体を分析（前処理時間：20 分、GC/MS 測定時間：20 分）できるメソッドとなっています。



10 ppb の VOC25 成分、1,4- ジオキサンの TIC クロマトグラム

#### Carbontetrachloride

定量イオン: m/z 117  
検量線: 重み付き直線  
相関係数: 0.9998952



四塩化炭素による検量線と 0.1 ppb の SIM クロマトグラム

#### Carbontetrachloride

定量値: 0.10 ppb

面積値: 23.329

IQ比: 0.96

検量イオン: m/z 117

定量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

検量イオン: m/z 117

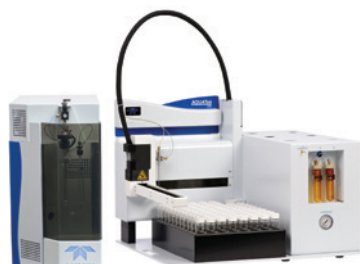
化合物名	AVERAGE	STDEV	CV%
1,1-Dichloroethylene	0.210	0.0040	1.9
Dichloromethane	0.205	0.0031	1.5
trans-1,2-Dichloroethylene	0.206	0.0043	2.1
Methyl-t-ButylEther	0.197	0.0028	1.4
cis-1,2-Dichloroethylene	0.200	0.0035	1.7
Chloroform	0.203	0.0036	1.8
Carbontetrachloride	0.215	0.0034	1.6
1,1,1-Trichloroethane	0.207	0.0033	1.6
Benzene	0.199	0.0030	1.5
1,2-Dichloroethane	0.201	0.0030	1.5
Trichloroethylene	0.206	0.0038	1.9
1,2-Dichloropropane	0.202	0.0027	1.3
Bromodichloromethane	0.202	0.0026	1.3
1,4-Dioxane	0.994	0.0176	1.8
cis-1,3-Dichloropropene	0.179	0.0019	1.1
Toluene	0.196	0.0031	1.6
Tetrachloroethylene	0.204	0.0040	1.9
trans-1,3-Dichloropropene	0.177	0.0023	1.3
1,1,2-Trichloroethane	0.204	0.0030	1.5
Dibromochloromethane	0.201	0.0029	1.4
m,p-Xylene	0.195	0.0032	1.6
o-Xylene	0.197	0.0033	1.7
Bromoform	0.198	0.0025	1.3
1,4-Dichlorobenzene	0.193	0.0034	1.8

標準溶液 (0.2 ppb) の再現性結果 (1,4-Dioxane のみ 1 ppb)

### 装置例



Atomx XYZ (Teledyne Tekmar 社製)



Lumin + AQUATek LVA  
(Teledyne Tekmar 社製)

## 固相マイクロ抽出（SPME\*）法

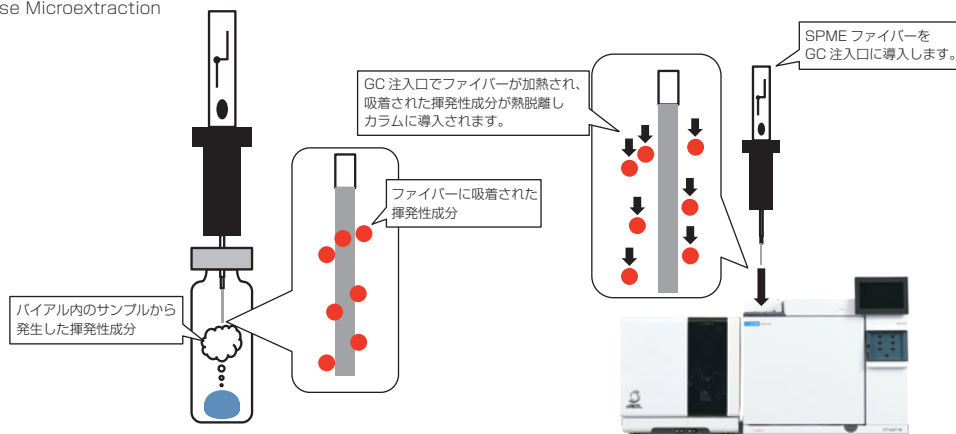
### 特長

気体・液体中の有機化合物を、細いファイバーの表面にコーティングした捕集剤に吸着（固相抽出）させ、そのまま GC の注入口に挿入し、注入口の温度により抽出成分を熱脱着させて分析対象物を直接 GC に導入させる手法です。一定量の溶液・気体からごくわずかな固相に目的成分を抽出できるため濃縮効果も期待できます。また、コーティングされている捕集剤の種類により、抽出できる化合物に選択性を持たせることも可能です。

気体・溶液 双方のサンプルに対して SPME 法を適用できます。ヘッドスペース法と併用する（バイアル瓶に試料を封入し加熱した後に気相に分配した成分を SPME に吸着させる）ことにより、固体サンプルの分析にも適用できます。

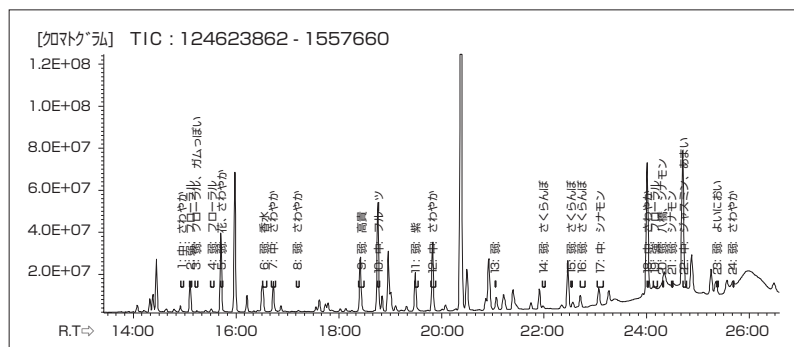
液体から直接抽出が可能であることから分析対象成分は揮発性有機化合物のみにはとどまらないものの、SPME からの脱着が GC 注入口の温度に依存しているため、沸点の高い成分の測定には適さない場合もあります。

\* Solid Phase Microextraction



### 分析例

市販のボディソープの臭気成分を SPME でサンプリングし、スニッフィング-GC/MS で測定した分析例を下記に示します。スニッフィングは、GC カラムの末端流路を分岐し、MS による検出と人間の嗅覚による官能評価を同時に行うことを可能にする手法です。



#### 測定条件

SPME ファイバー：PDMS, 100  $\mu$ m  
サンプル加熱温度（時間）：80  $^{\circ}$ C（30 min）

カラム：DB-WAX（Agilent 社製）  
長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25  $\mu$ m  
オープン：35  $^{\circ}$ C（3 min） $\rightarrow$  10  $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  250  $^{\circ}$ C（5 min）  
注入口温度：250  $^{\circ}$ C  
キャリアガス制御：定圧（110 kPa）  
注入方法：Split（1/10）

測定方法：Scan（m/z 50 ~ 500）  
イオン源温度：250  $^{\circ}$ C  
インターフェイス温度：250  $^{\circ}$ C

Peak No	時間	強さ	においの種類	成分	備考
1	14:55	中	さわやか	Decanal	柑橘系香料
2	15:05	弱	フローラル	Ethyl ester (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> )	
3	15:12	弱	フローラル、ガムっぽい	Citronellyl acetate	バラ、ラベンダー
4	15:30	弱	フローラル	Linalol	ジャスミン系
5	15:42	弱	花、さわやか	Linalyl acetate	
6	16:31	弱	香水	Vetenex	フローラル系
7	16:41	中	さわやか	Ethyl linalool	フローラル系
8	17:10	弱	さわやか	10-Undecenal	
9	18:23	弱	高貴	Nerol acetate	Wood、フローラル系
10	18:45	中	フルーツ	DMBCA	
11	19:28	弱	紫	Ethyl dodecanoate	ゼラニウム (田いっくつ油のような香り)
12	19:47	中	さわやか	Inone	Wood、フルーティ

Peak No	時間	強さ	においの種類	成分	備考
13	21:02	弱		Benzyl-tert-butanol	
14	21:58	弱	さくらんぼ	Anisaldehyde	バラ、サンザシ
15	22:31	弱	さくらんぼ	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	
16	22:42	弱	さくらんぼ	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	
17	23:02	中	シナモン	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	
18	24:00	中	さわやか	n-Hexyl salicylate	フローラル系
19	24:07	強	フローラル	Hexadecanoic acid, ethyl ester	
20	24:18	弱	ハツ橋、シナモン	Piperonal	バニラ
21	24:29	弱	シナモン	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	
22	24:42	中	ジャスミン、甘い	Methyl Dihydrojasmonate	ジャスミン系
23	25:22	弱	よいにおい	Ambrettolide	ムスク
24	25:40	弱	さわやか	Pimpinellin	

フローラル系のボディソープの揮発成分を分析した結果、検出された成分（MS ライブラリーサーチ結果）とスニッフィングによる官能評価結果を表にまとめました。ジャスミン系やバラ系の香気成分が多数検出されており、フローラル系の匂いを引き立てるためのシナモン系の匂いも検出されています。

このように、SPME を使用することで揮発性成分や臭気成分を効率良くサンプリングし、高感度に検出することが可能となります。

## サーマルデソープション (TD) 法

### 特長

試料を金属製あるいは石英製の細いチューブに詰め、そのチューブを加熱することにより試料から発生する成分を直接 GC に導入し測定する手法です。また、チューブに吸着剤を詰め、一定量の気体をチューブ内に導入することにより気体中の揮発性成分を吸着剤に捕集した後、そのチューブを吸着剤ごと TD により加熱し、捕集した揮発性成分を GC に導入、測定することも可能です。試料を直接チューブに入れる場合は固体試料、吸着剤を使う場合は気体試料を取り扱うことが可能です。直接試料を入れる場合は、そのチューブのサイズにより分析に供することができる試料の大きさや量に、また、吸着剤を使う場合は吸着剤の量に制限がかかることがあります。

測定対象成分を加熱気化させるため、基本的には揮発性成分が分析対象となります。ただし、試料を直接チューブに入れる場合は、加熱温度をより高くすることにより沸点の高い物質まで測定することも可能となります。

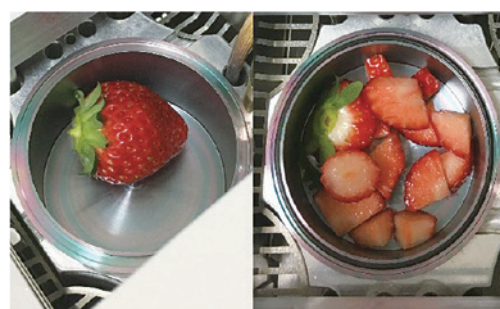
### 分析例

#### ダイナミックヘッドスペースサンプリングと TD-GC/MS を用いたイチゴの迅速・高感度アロマプロファイリング

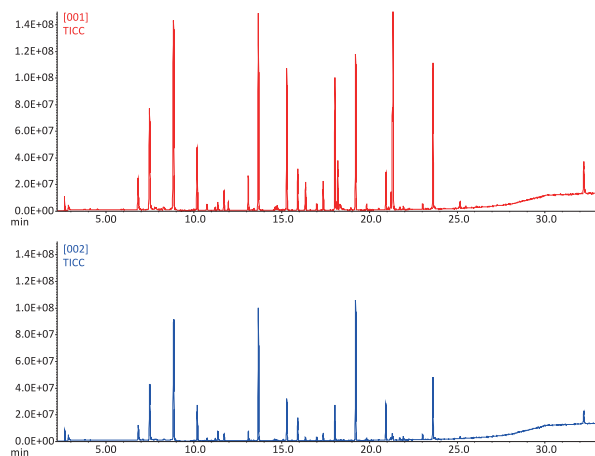
イチゴの香りは、すべての果実の中で最も複雑なものの 1 つであり、特に、異なるイチゴを特徴付ける嗅覚成分を特定するという観点から近年注目を集めています。そこで、新鮮なイチゴからのヘッドスペースガス中の微量レベルの芳香族化合物の迅速かつ高感度な検出について紹介します。

イチゴは、そのままの状態（ホール）とカットした状態の 2 種類でサンプリングし、検出された芳香族化合物の定性に加えて、データの比較を行いました。

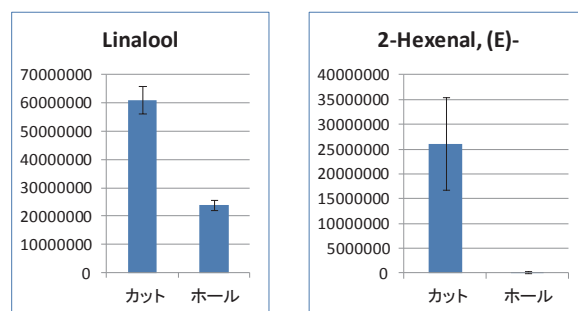
TICC より、非常に多くのピークが検出されました。また、全体的にホールのイチゴと比べて、カットしたイチゴの方が、検出成分が多く見られます。一例として、Linalool と 2-Hexenal の比較結果を示しました。2-Hexenal は、イチゴをすりつぶす際に生成される化合物で、明確な相違が見られます。



サンプリング（左：ホール、右：カット）



TIC クロマトグラム（上：カット、下：ホール）



カットとホール間のピーク面積値の比較結果

### 装置例

100 検体の  
オートサンプラー

DiffLok キャップ

TD100-xr (MARKES 社製)



パーセントからサブ ppt 濃度まで可能な  
ダブルスプリット

液体窒素を必要とせず、ペルチェ冷却による  
コールドトラップが可能

試料の保存ができる再捕集機能

リークテスト、RFID タグや内部標準の  
自動添加機能など分析のトレーサビリティを確保



## 熱重量・示差熱分析 (TG-DTA\*) 法

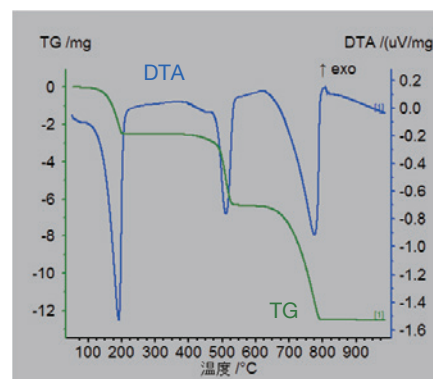
### 特長

試料を決まった手順で加熱した際の重量変化、及び温度（熱）変化を測定することにより、試料の物性評価を行うために使用される手法です。試料の重量変化および温度（熱）変化に伴い発生する成分をリアルタイムに MS で測定し、物性評価をより詳細に行うことが可能となります。

基本的に、分析対象は固体試料となります。測定に供することができる量は、TG-DTA の天秤の仕様によって異なりますが数 mg ～数百 mg とするのが一般的です。

TG-DTA の加熱範囲は非常に広く、また冷却機能を備えた装置も販売されています。よって、TG-DTA から得られる分析対象成分は揮発性成分から高沸点物質まで幅広いことが想定されます。ただし、TG-DTA と GC-MS を接続しているトランスファーラインの加熱温度には制限があるため、沸点の非常に高い成分の測定には注意が必要となります。

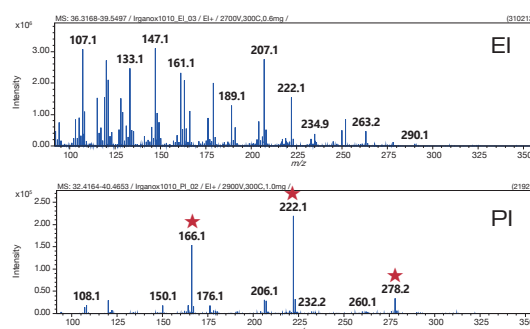
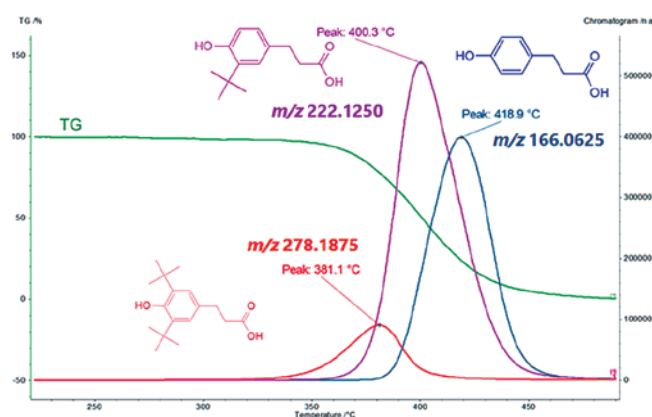
\* Thermogravimetry - Differential Thermal Analysis



シュウ酸カルシウムの TG-DTA 曲線

### 分析例

#### TG-TOFMS による酸化防止剤の熱分解挙動の検討 (MSTips No. 250)



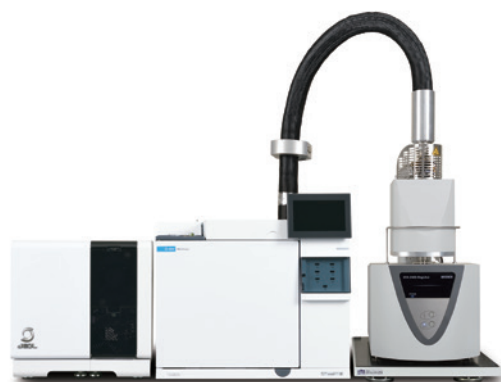
Mass	Formula	Calculated Mass	Mass Error [mDa]	DBE
166.0625	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166.0625	0.1	5
222.1250	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	222.1251	- 0.1	5
278.1875	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	278.1877	- 0.1	5

EI, PI マススペクトルと PI 精密質量解析結果 (図中★印)

PI マススペクトルで観測された  $m/z$  166、222、278 は精密質量解析の結果から、酸化防止剤の主構造の一部分が外れて低分子化した構造を有していると推測しました。

クロマトグラム分離がない TG-MS においては、TOFMS の特長であるソフトイオン化法と精密質量解析を組み合わせることで、同時に観測される複数成分の定性分析を行えます。合成高分子の母材や添加剤などの詳細な熱分析・解析を行う上で、TG-TOFMS は強力な分析ツールになると考えられます。

### 装置例



JMS-Q1500GC と NETZSCH 社製 STA2500



JMS-T2000GC と NETZSCH 社製 STA2500

## 熱分解法・EGA\* 法

### 特長

加熱炉で試料を加熱することにより、試料から発生する揮発性成分、及び試料が熱分解することによる熱分解生成物を GC に導入するための手法です。加熱温度を適切に設定することにより試料から発生する揮発性成分と、試料の熱分解生成物を区別して測定できます。

試料は小さな金属製のカップに入れて分析に供するため、カップに入る範囲であれば固体および液体試料の分析が可能です。元来、高分子材料の構造解析を行うことを目的として開発された手法であるため、分析に供することのできるサンプル量は少量であることが一般的です。

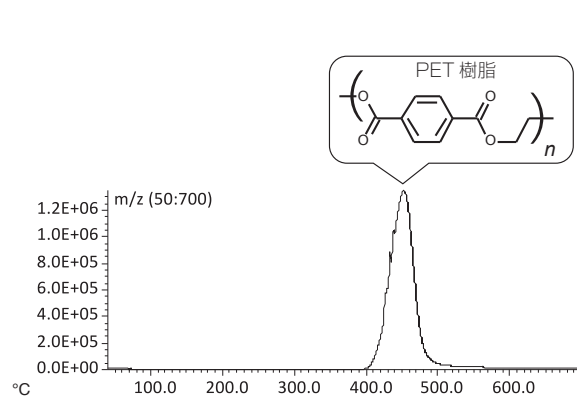
揮発性成分、および高沸点成分の分析が可能です。装置が GC の注入口に直接設置できるタイプの装置では、試料の加熱部分から GC の間の試料導入系が短くシンプルであるため、TD やヘッドスペースなどのトランスファーラインを用いた装置に比べると高沸点物質のロスが少ないという特徴があります。

\* Evolved Gas Analysis

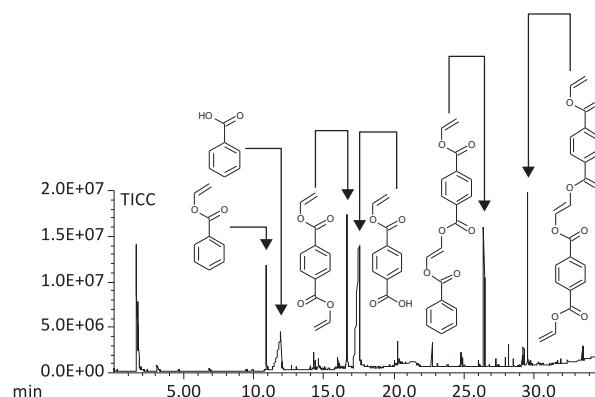
### 分析例

#### PET 樹脂の Direct-EGA 分析と熱分解分析

PET 樹脂を熱分解法と Direct-EGA 法でそれぞれ分析した事例を下記に示します。Direct-EGA 法による結果では、昇温過程で樹脂が熱分解され、大量の発生ガスが生成している挙動が確認できます。PET 樹脂を熱分解法で測定した結果からは、エステル基の分解反応および脱炭酸反応による生成物のピークが多数確認できます。さらに専用のライブラリーを使用することで、Direct-EGA 法からの発生ガスのマススペクトル、あるいは熱分解 GC/MS データから樹脂の種類を同定することができます。



Direct-EGA 法による PET 樹脂分析結果 (TIC クロマトグラム)

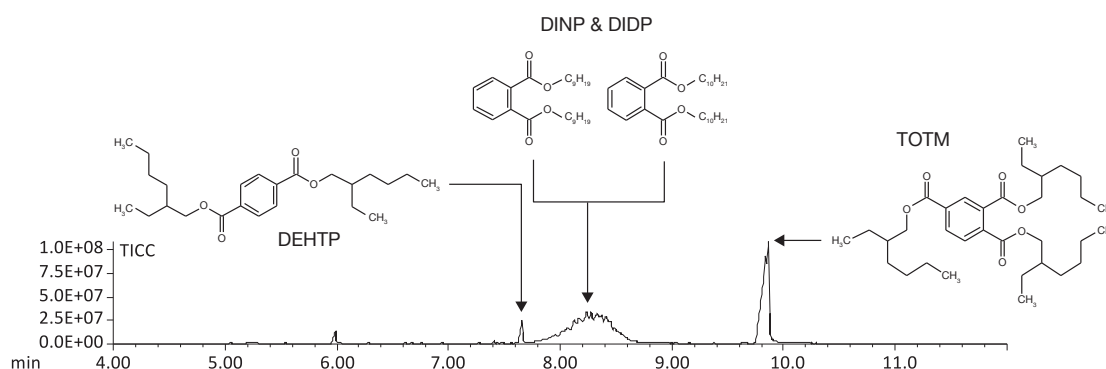


熱分解法による PET 樹脂分析結果 (TIC クロマトグラム)

### 分析例

#### 樹脂中のフタル酸エステル系可塑剤の熱脱着 GC/MS 分析 (MSTips No. 240)

RoHS 規制には、4 種類のフタル酸エステル系可塑剤が規制物質として 2015 年に追加され、2019 年に施行されました。これらの規制対象可塑剤のスクリーニング分析法として、IEC 62321-8:2017 に熱脱着 GC/MS 法が規定されています。PVC 樹脂中のフタル酸エステル系可塑剤を熱脱着 GC/MS 法で分析した事例を下記に示します。測定の結果、得られた TIC から DEHP、DINP、DIDP、TOTM の 4 種類のフタル酸エステル系可塑剤が検出されました。一方、規制対象の可塑剤 (DBP, DIBP, BBP, DEHP) の含有量は規制値 (1,000 ppm) 未満でした。

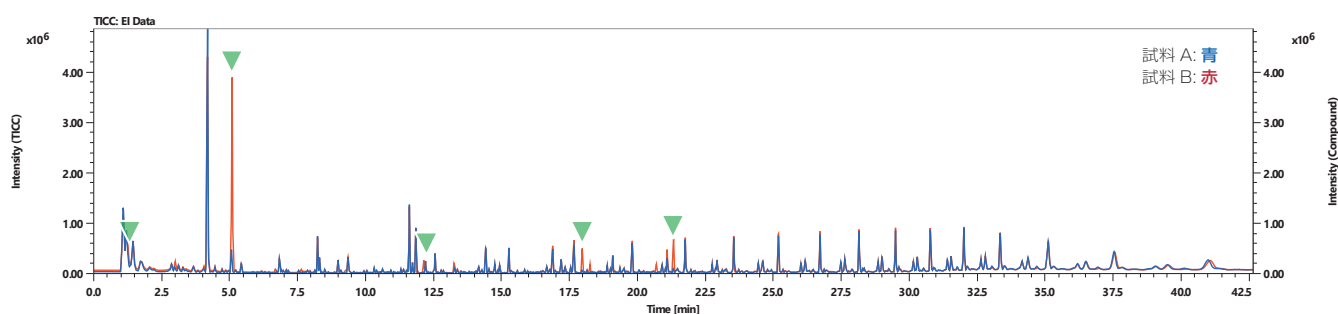


マルチショット・パイロライザー EGA/PY-3030D  
(フロンティアラボ社製)

## 分析例

## Py-GC-EI/FI-TOFMS による樹脂不良品の差異分析 (MSTips No. 330)

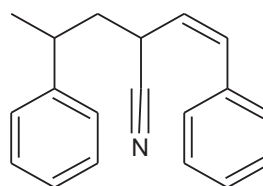
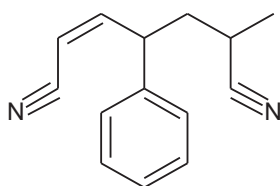
熱分解法を用いてポリプロピレン / ポリエチレン共重合樹脂の良品と不良品との差異分析を行いました。質量分析計には GC- 高分解能 TOFMS である JMS-T2000GC AccuTOF™ GC-Alpha を使用し、イオン源にはハードイオン化法である EI (電子イオン化) とソフトイオン化法である FI (電界イオン化) を容易に切り替えられる EI/FI/FD 共用イオン源を用いました。得られたデータは自動定性解析ソフトウェア msFineAnalysis を使用して解析しました。試料 A (良品) と試料 B (不良品) を EI 法で各 5 回ずつ、FI 法で各 1 回ずつ測定し、その結果を msFineAnalysis の 2 検体比較機能を用いて自動解析したところ、B に特有な成分が 5 成分見出されました。これらの成分の内、3 成分は EI マススペクトルのライブラリーサーチ結果からそれぞれ、アクリロニトリル、スチレン、1-Benzylpyrrole と同定されました。残りの 2 成分については、ライブラリー未登録成分でしたが、msFineAnalysis による自動統合解析の結果、アクリロニトリル / スチレン (AS) 共重合ポリマーの熱分解物を示唆する元素組成が得られました。これらの結果を総合的に判断し、不良品 B には AS 共重合ポリマーが混入していた可能性が高いと結論付けることができました。



試料 A・B の TIC クロマトグラム (A: 青、B: 赤); ▼は msFineAnalysis によって見出された B 特有の成分

General					Variance Component Analysis Result			Total Result									
ID	RT [min]	Data	Height [%]	IM m/z	Class	Log2(B/A)	-Log10(p-value)	Library Name	Similarity	Lib. RI [u]	Formula	DBE	Adduct/Loss	Calculated m/z	Mass Error [mDa]	Isotope Matching	EI Fragment Coverage
003	1.27	B-EI-5	5.91	53.02651	B Only	4.00	3.75	2-Propenenitrile	711	555	C3 H3 N	3.0	none	53.02600	0.51	0.91	100
008	5.10	B-EI-1	67.44	104.06209	B Only	4.00	3.84	Styrene	894	N/A	C8 H8	5.0	none	104.06205	0.04	0.98	100
018	12.14	B-EI-5	4.31	157.08970	B Only	4.00	3.43	1H-Pyrrole, 1-(phenylmethyl)-	737	N/A	C11 H11 N	7.0	none	157.08860	1.09	0.93	100
026	17.97	B-EI-5	8.66	210.11547	B Only	4.00	3.78	-	-	-	C14 H14 N2	9.0	none	210.11515	0.32	0.79	100
030	21.33	B-EI-5	11.72	261.15223	B Only	4.00	3.85	-	-	-	C19 H19 N	11.0	none	261.15120	1.03	0.82	100

試料 B に特有の 5 成分に関する msFineAnalysis による統合解析結果



ライブラリーに登録されていなかった 2 成分の推定構造

## 装置例



JMS-Q1500GC とフロンティア・ラボ社製 EGA/PY-3030D マルチショット・パイロライザー、AS-1020E オートショット・サンプラー



JMS-T2000GC とフロンティア・ラボ社製 EGA/PY-3030D マルチショット・パイロライザー

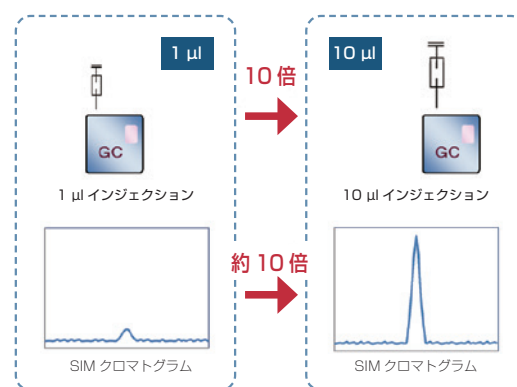
## 大量注入法

### 特長

最も一般的な GC の注入口であるスプリット/スプリットレス注入口では、注入可能な容量が 1~3  $\mu\text{L}$  に制限されます。大量注入法は PTV (温度プログラム気化法) の一種で、試料溶液を注入する際に、溶媒の沸点に合わせて注入口の温度をコントロールすることにより、数十~数百  $\mu\text{L}$  量の試料溶液を GC に注入することを可能にする手法です。注入口での濃縮効果が期待できるため、試料の前処理段階での濃縮操作を簡略化することが可能となります。

大量注入法は、GC の注入口の 1 種であるため測定対象は基本的には液体に制限されます。

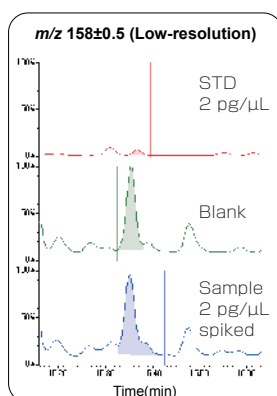
注入口部分で溶媒を揮散させることにより濃縮効果を得ているため、揮発性化合物、低沸点化合物 (溶媒よりも沸点が低い化合物) の測定には向いていません。一方、注入口温度のコントロール可能であるため、熱不安定化合物を分解させずに GC に導入することが可能 (コールドスプリット/コールドスプリットレス法) となり、また、ディスクリミネーションが起こりにくいという利点もあります。



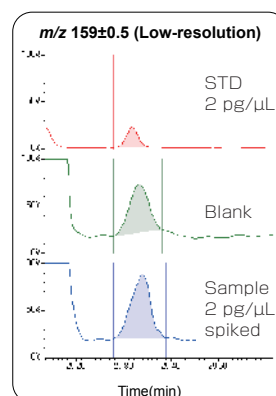
大量注入法による高感度化イメージ

### 分析例

#### 大量注入法と GC-TOFMS を用いた食品中残留農薬一斉分析 (MSTips No. 142)



生姜試料中 Atrazine の抽出イオンクロマトグラム  
左: 質量幅  $\pm 0.5$  Da (QMS 相当), 右: 質量幅  $\pm 0.05$  Da



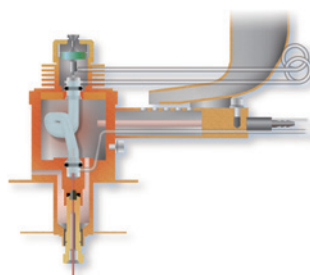
生姜試料中 Tetradifon の抽出イオンクロマトグラム  
左: 質量幅  $\pm 0.5$  Da (QMS 相当), 右: 質量幅  $\pm 0.05$  Da

大量注入法を用いて 25  $\mu\text{L}$  の試料を注入し、GC-高分解能 TOFMS である JMS-T100GCV でデータ取得しました。上段は標準試料 2 ppb、中段は生姜試料 (以後ブランク試料) のみ、下段は生姜試料に農薬 2 ppb を添加した試料 (以後実試料) のデータです。2つの農薬成分とも、QMS 相当のクロマトグラム (図中左列) では、ブランク試料および実試料において、夾雑成分の妨害により正確な定量値が得られませんでした。一方、図中右列の  $\pm 0.05$  Da 幅のクロマトグラムでは、夾雑成分の影響を排除できており、ブランク試料中にこれら農薬成分が無いことが明らかとなりました。実試料中 2 ppb の添加回収試験では、Atrazine 回収率 105% (2.1 ppb)、Tetradifon 回収率 92% (1.8 ppb) と良好な結果が得られました。大量注入法を用いることで低濃度の試料も十分測定可能なことが確認できました。

### 装置例



GC 大量注入装置 LVI-S250  
(株式会社アイスティサイエンス社製)



最大 200  $\mu\text{L}$  注入可能な注入口です。スパイラルインサート内で溶媒を濃縮することにより大量注入を実現。注入量の増大により、感度上昇によるスキャン定量や、前処理での濃縮省略、迅速・省力化に効果を発揮します。



## QuEChERS\* 法

### 特長

食品中に残留する農薬類を GC-MS、LC-MS で測定するために開発された「抽出およびクリーンアップ」法です。ホモジナイズした試料に溶媒と塩析剤を加え試料から農薬成分の抽出を行い、得られた抽出液を固相吸着剤またはその固相を充填した固相カラムでクリーンアップするだけの簡便な方法です。簡便かつ迅速・安価な方法であるため、残留農薬の分析の前処理方法として広く普及しています。また、ホモジナイズ後のサンプルに対して、抽出・クリーンアップ操作を自動で行う前処理装置も販売されています。

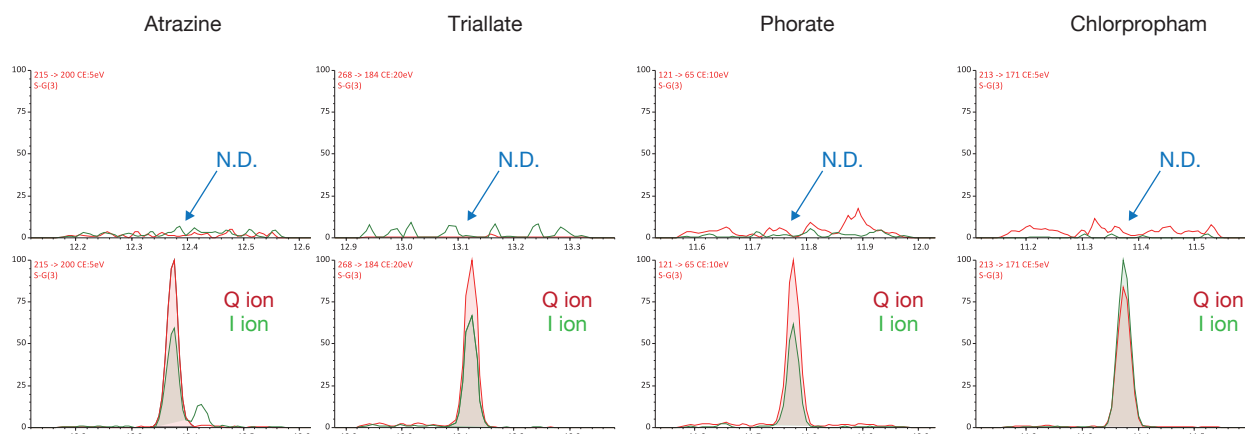
食品中残留農薬の分析のための前処理方法であるため、揮発性の高い農薬成分のみが分析対象成分となります。

\* "Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe"  
M. Anastassiades, *et al*, JAOAC Int. 86(2) 412-31.(2003)



### 分析例

#### QuEChERS 法で前処理した作物抽出液中の農薬定量分析 (MSTips No. 260)



SRM クロマトグラム、上段：人參抽出液のみ、下段：人參抽出液に農薬 10 ppb 添加

測定試料は人參を QuEChERS 法を改良した AOAC 法で処理して得た抽出液を用いました。測定装置は GC-TQMS である JMS-TQ4000GC を用いました。測定結果の中から、4 成分の農薬の SRM クロマトグラムを示します。MS/MS 法の高選択性により、人參抽出液中の夾雑成分の影響を受けることなく農薬成分を検出できることを確認しました。今回解析した 150 成分の農薬のほとんどすべてにおいて定量値 7 ~ 12 ppb（回収率 70 ~ 120%）、CV10%（n=5）以下を達成していました。QuEChERS 法と GC-TQMS を組み合わせることで、簡単に確実な農薬定量分析が行えます。

### 装置例



全自動前処理装置 AutoMate-Q40（Teledyne Tekmar 社製）



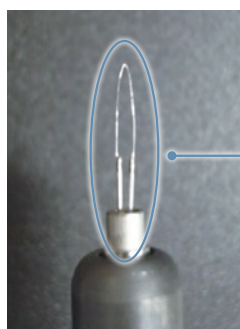
全自動固相抽出装置 ST-L400（株式会社アイスティサイエンス社製）

## 直接導入法

### 特長

専用のプローブを用いて測定対象物を質量分析計のイオン源内に直接導入する分析法です。試料をヒーターやフィラメントで加熱することにより気化させ、その後質量分析を行います。フィラメントを用いた導入方法では、試料が瞬間的に加熱されるため、熱分解しやすい化合物の測定に有効です。

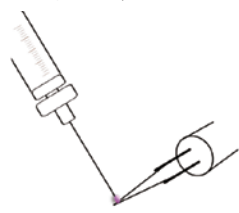
ヒーターで加温するタイプでは固体・液体試料を、またフィラメントタイプの方法では液体試料を分析に供することが可能です。真空中に試料を直接導入するため、揮発性のある物質の分析には不向きである一方、真空条件下で加熱気化させるため沸点の高い物質の質量分析が可能となります。



0 ~ 1000 mA まで、  
最大 2560 mA/min での昇電流が可能

DEP タイプ

試料を予め溶媒に溶かしておき、それを先端のフィラメントに塗布する。



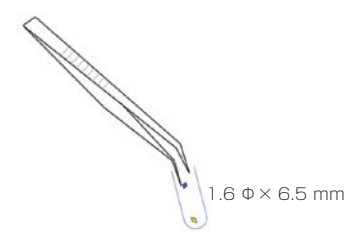
先端部は簡単に交換可能



室温 ~ 500 °C まで  
最大 256 °C /min での昇温が可能

DIP タイプ

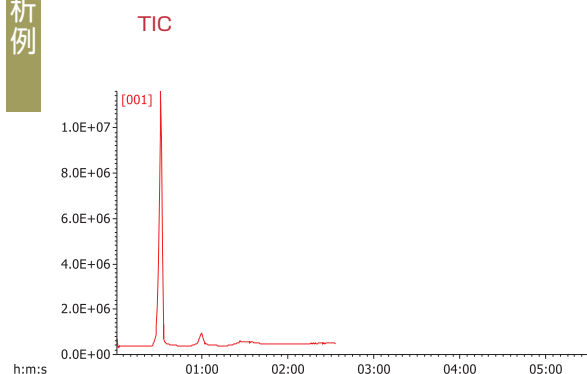
試料を専用のガラス試料管内にのこすことで測定を行う



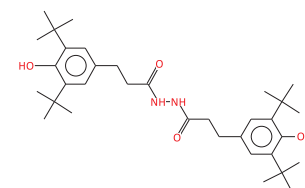
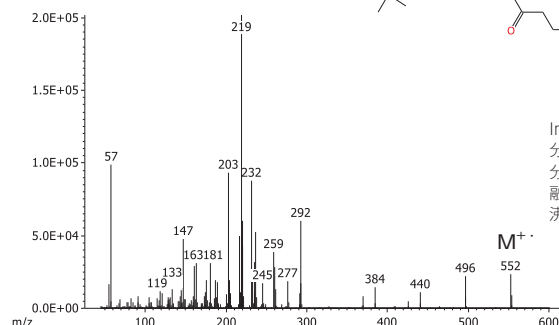
キャピラリー管は基本的に使い捨て

### 分析例

#### DEP を用いた添加剤の迅速定性分析 (MSTips No. 278)



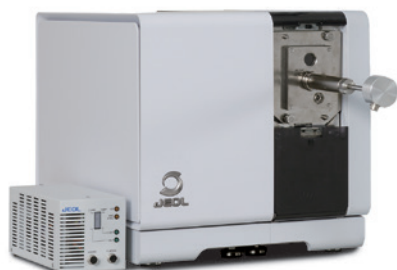
#### EI マススペクトル



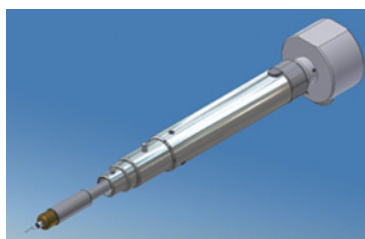
Irganox MD 1024  
分子式:  $C_{34}H_{52}N_2O_4$   
分子量: 552  
融点: 224-229°C  
沸点: 652.6°C

DEP で金属不活性化剤の Irganox MD 1024 (BASF 社製) を測定しました。Irganox MD 1024 は沸点 652.6 °C の物質ですが、DEP を用いることで測定時間 1 分以下と短時間で測定可能でした。得られた EI スペクトルを用いた NIST ライブラリー検索で構造を類推することができました。

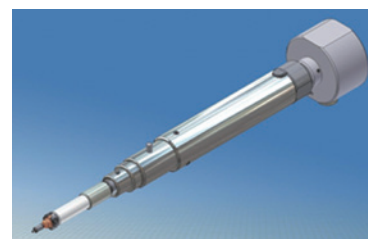
### 装置例



JMS-Q1500GC に直接導入プローブを装着



JMS-Q1500GC の直接導入プローブ: DEP



JMS-Q1500GC の直接導入プローブ: DIP

# 日本電子の質量分析計ラインナップ

日本電子は GC-MS 以外の質量分析計も幅広くご提供しています。

## MALDI-TOFMS



マトリックス支援レーザー脱離イオン化超高分解能飛行時間質量分析計  
JMS-S3000 SpiralTOF™-plus

独自の SpiralTOF™ イオン光学系を採用した超高分解能・高感度マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間質量分析計 (MALDI-TOFMS) です。JMS-S3000 はマスマイメーシング機能を大幅に向上し、SpiralTOF™-plus へと進化しました。分析技術の最先端をリードし、合成高分子・材料科学・生体高分子などの幅広い分野で日々変化していく研究ニーズにお応えします。

## LC-MS, ESI-MS



大気圧イオン化高分解能飛行時間質量分析計  
JMS-T100LP AccuTOF™ LC-plus 4G

シンプル・堅牢かつオールラウンドな大気圧イオン化飛行時間質量分析計です。LC/MS 用イオン源として最も広く使われているエレクトロスプレー (ESI) イオン源に加え、日本電子独自のイオン化技術である DART™ (Direct Analysis in Real Time)、Cold Spray を搭載することにより、幅広い分析にソリューションを提供します。

## DART-MS



大気圧イオン化飛行時間質量分析計  
JMS-T100LP AccuTOF™ LC-plus 4G + DART™ イオン源

DART™ (Direct Analysis in Real Time) は、様々な形態・状態の試料を前処理なしに迅速に分析できる新しいイオン源です。DART は 2003 年に日本電子の米国法人 JEOL USA, Inc. の質量分析応用研究室で産声を上げました。後にアンビエントイオン化法と呼ばれることになった一連の新しいイオン化法の中で、最も早く開発され、最も早く 2005 年に商品化しました。様々な形態・状態の試料を、前処理無しで、DART™ イオン源にかざすだけで、高分解能マススペクトルをリアルタイムで得ることができます。通常の分析機器では扱うことのできない、不定形の試料や「汚い」試料もそのまま分析できます。DART™ イオン源は AccuTOF™ 上で開発されました。AccuTOF™ LC-plus 4G に装着することで、高いパフォーマンスを発揮します。

## Gas Analysis MS



多重周回飛行時間質量分析計  
JMS-MT3010HRGA INFITOF

画期的なイオン多重周回技術により、コンパクト化を図りながら高い質量分解能を実現した高分解能ガス分析用 TOFMS です。未知物質の解明に必要な、高い質量分解能に加えて水素原子イオンの検出も可能です。水素・アンモニア・触媒・燃焼・二次電池など、様々な先端材料開発の研究ニーズにお応えします。

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。



日本電子株式会社

本社・昭島製作所

〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL：(042) 543-1111(大代表) FAX：(042) 546-3353  
www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル

業務統括センター TEL：03-6262-3564 FAX：03-6262-3589

デマンド推進本部 TEL：03-6262-3560 FAX：03-6262-3577

SI営業本部 SI販促室 TEL：03-6262-3567 FAX：03-6262-3577

セミコンダクタ・ソリューションセールス部 TEL：03-6262-3567 ソリューション推進室 TEL：03-6262-3566

産業機器営業部 TEL：03-6262-3570 MEソリューション販促室 TEL：03-6262-3571

SE事業戦略部 SE営業グループ TEL：042-542-2383 (本社・昭島製作所)

東京支店 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル TEL：03-6262-3580(代表) FAX：03-6262-3588

東京 SI1グループ TEL：03-6262-3581 東京 SI2グループ TEL：03-6262-5586

ME営業グループ TEL：03-6262-3583

東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市堀町2丁目8番3号

ソリューションビジネス部 TEL：042-526-5098 FAX：042-526-5099

横浜事務所 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳観光ビル6階

札幌支店 〒060-0809 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階

仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階

筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1

名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市中村区郡古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階

大阪支店 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階

西日本ソリューションセンター

〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル1階 TEL：06-6305-0121 FAX：06-6305-0105

広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島 NSビル5階

高松支店 〒760-0023 香川県高松市寿町1-1-12 パシフィックシティ高松5階

福岡支店 〒812-0011 福岡県福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階

海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか

No.2202E119E(Bn)