

No.

82

UNICHEMY
TECHNICAL
JOURNAL

2024.01.01

ユニケミー技報

CONTENTS

- I 年頭のご挨拶 - 桜梅桃李 -
- II GC-MS 分析 PT 法と HS 法の解説
- III アスベスト調査解説

年頭のご挨拶 - 桜梅桃李 -

代表取締役社長 濱地 清市



明けましておめでとうございます。皆さまにおかれましてもよき新年をお迎えのこととお喜び申し上げます。旧年中は格別のご愛顧を賜り厚くお礼を申し上げます。

さて昨年は、新型コロナウイルスの感染症法上の位置付けが5類に移行され、本格的なアフターコロナ元年として、円安効果も重なり日本経済が回復傾向となりました。ワールド・ベースボール・クラシック（WBC）で日本は3大会ぶりの優勝を果たし、WBC やメジャーリーグでの大谷翔平選手は華々しい活躍でした。また当社の地元愛知県出身の棋士・藤井聡太さんの史上初の全八冠制覇など、特にスポーツ界や文化界で前人未踏の偉業を成し遂げる日本の若手から、諦めずひた向きにチャレンジする大切さを歓喜とともに再認識しました。

一方、ロシアによるウクライナ侵攻の長期化やイスラエルとハマスの戦闘、中国経済の減速、世界的な物価の高騰など国際情勢は一段と不安定化し、日本経済と密接かつ複雑に関連してより不確実性が高まっております。

世界や日本の情勢は急速に変化し続けておりますが、理化学技術を通じてお客様や社会の問題・課題を解決する「コマタスクイ」をミッションとする私たちユニケミーは、時代とともに変化するお客様のニーズに合わせて、社員一丸となり対応していく所存です。またユニークでユニバーサルなケミカルカンパニーとして、特にものづくり社会の発展のため、当社が得意とする特殊分析の設備投資と技術開発、情報発信そして人材育成を引き続き強化してまいります。

最後にご愛顧を賜っております関係各位には重ねて本年もよろしくお願ひ申し上げますとともに、良き年になりますよう祈念いたしまして、新年の挨拶とさせていただきます。どうぞ本年も変わらぬご支援、ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

GC-MS 分析 PT 法と HS 法の解説

- 紅茶の香り成分分析を事例として -

分析事業本部 技術部 試験二課
近井 香子



1. はじめに

有機化合物の定性分析・定量分析を行える分析装置の代表としてガスクロマトグラフ質量分析計（以下「GC-MS」という）が挙げられる。GC-MSは活用範囲が広く、環境計量証明事業所、各種研究機関、理系大学、そしてものづくり企業の研究開発室など数多くの機関で利用されている。例えば、テレビドラマ「科捜研の女」シリーズの舞台である科捜研（科学捜査研究所）にも GC-MS は設置されていて、違法薬物や毒物等の分析に利用されているようだ。当社は環境分析や水道水分析のような一般的な規格分析の他に、ものづくり支援を目的として食品、製薬、香粧、化成等製造業の研究開発や品質管理に係る特殊分析にも GC-MS を活用している。

GC-MSは、パージ・トラップ法（以下「PT法」という）、ヘッドスペース法（同様に「HS法」）、サーマルデソープション法（同様に「TD法」）、パイロライザー（熱分解）法など異なる試料導入方法があり、分析項目や分析試料、分析の目的により使い分ける。

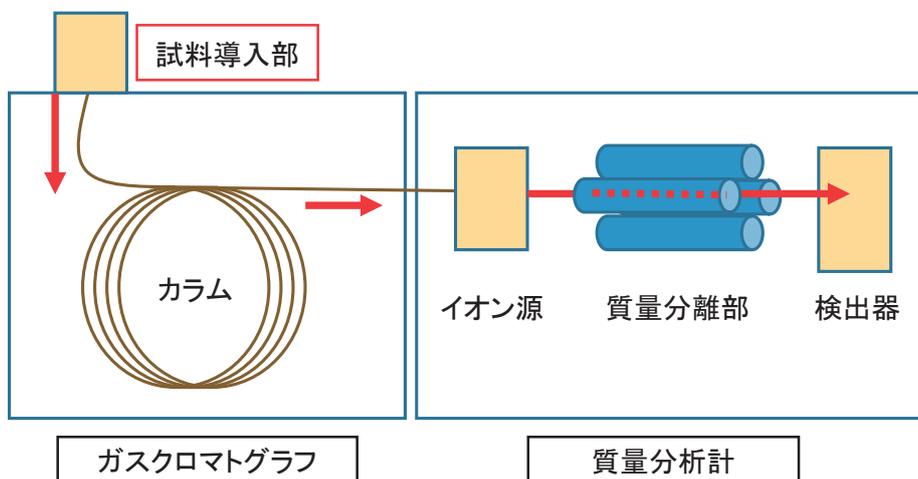
本稿では、当社が特殊分析で多用する PT 法と HS 法を中心に、具体的な分析事例を挙げてその特徴を解説する。

2. GC-MS の構造

GC-MSは主に前処理とガスクロマトグラフに試料の導入を行う試料導入部、有機化合物を分離するカラムを内蔵したガスクロマトグラフ、定性分析又は定量分析を行う質量分析計の三つから構成される。異なる試料導入部を装着すれば固体・液体・気体などの様々な状態の試料を装置に導入できる。（写真1、図1）



写真1 当社保有 GC-MS



試料導入部: 液体などを気化
カラム: 成分を分離
イオン源:
 分離された成分を分解しイオン化
質量分離部:
 特定質量のイオンを分離
検出器:
 質量ごとに分けられたイオンを検出

図1 ガスクロマトグラフ質量分析計の構造

3. PT法とHS法

一般的にGC-MS分析では水質試料（水を多量に含む液体試料）を装置に直接導入しない。水が、試料導入部から検出器に至るまで様々な悪影響を及ぼす要因となるからである。例えば、気化熱が大きく注入口温度が下がリインサート内の気化にばらつきが生じる、水中に溶存する無機物がインサート内に堆積しゴーストピークの発生や再現性低下に繋がるなどが挙げられる。水質試料中の揮発成分の分析は、アルコールで10倍以上に試料を希釈して装置へ直接注入する方法があるが、希釈のため検出下限が高くなってしまふ。そこで、PT法やHS法を用いる。両法は、ともに排水基準や水道水質基準に定められた揮発性有機化合物（以下「VOC」という）の公定法に採用されている。前述の通りPT法とHS法は試料導入方法が違い、分析対象試料や検出下限などが随分と異なる。次にその違い及び特徴を解説する。

3.1 HS法

HS法は、容器に気相（ヘッドスペース）を残して試料を入れ密栓し加熱すると、成分が揮発しやがて平衡状態になるので、その気相の一部をGC-MSに導入し分析する。（図2）

適用例として『JIS K 0125 5.2』そして『厚生労働省告示第261号別表第15』などに基づく水中のVOC分析がある。例えば体積約20 mLの容器に10 mLの水試料と塩化ナトリウム3 gを加えて密栓し、温度60℃で30分加熱する。塩化ナトリウムは塩析により有機成分を揮発しやすくするため加える。加熱温度は室温から100℃まで可能であるが、100℃付近の場合水蒸気の割合が大きく有機成分が小さくなるため60℃にする。試料の量も容器の半分の10 mL程度を基本とする。

HS法は気相を導入するため装置汚染が少なく、試料の種類を選ぶことも少ないため、定性分析にも利用できる。

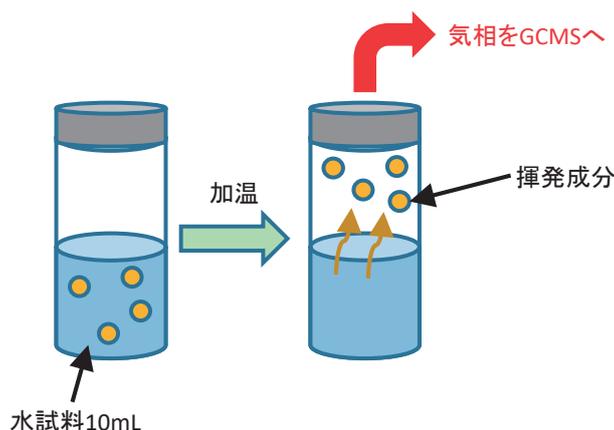


図2 HS法の試料導入

3.2 PT法

PT法は、試料を不活性ガス（N₂：窒素ガス）でバブリングつまり送気して気泡を発生させ、揮発性成分を液中から気相へ強制的に追い出し（パージ）、トラップ管で捕集・濃縮後に脱着しGC-MSに導入し分析する。（図3）

適用例として『厚生労働省告示第261号別表第25』に基づくカビ臭物質分析がある。例えば試料を満たした容器（約44mL）から5mL又は20mLを装置に導入する。HS法と異なり塩析がなくとも高感度で成分を検出できる。また、強制的に揮発性成分を液相から追い出すため沸点が高くても検出できる。

PT法は試料を直接導入するため装置汚染の可能性がHS法より高く、適用できる試料が限定される。揮発したガスをトラップ管へ濃縮後にGC-MSへ導入するためHS法より導入量が多く、低濃度成分を検出可能である。

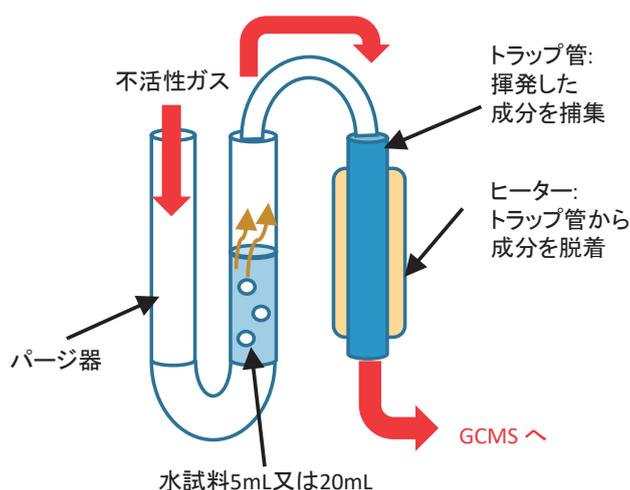


図3 PT法の試料導入

4. 分析事例

4.1 同一試料によるHS法／PT法比較

筆者が愛飲するペットボトル紅茶のアールグレイティーを分析試料として、HS法及びPT法を用いて成分の定性分析を実施した。アールグレイティーはオレンジの一種であるベルガモットの精油や香料で柑橘臭を付け

た紅茶である。両分析に使用したアールグレイティーは同一容器内から採取しており、無果汁（果汁 5 % 未満）・無糖で香料の添加が明記されている。分析は水中の VOC 及びカビ臭物質の分析条件を応用した。

PT 法の分析結果を図 4、HS 法の分析結果を図 5 に示す。

< PT 法 >

PT 法は、検出物質のほとんどが天然化合物であり、特にベルガモットの香りの主成分であるリナロール (10) が検出されているのが特徴的な結果 (図 4) である。なお文中括弧内の数字は化合物の図中の番号を示す。

他に天然化合物の検出物質としてエタノール (1)、アルデヒド (2 ~ 4)、エステル (6)、テルペン系炭化水素 (5, 7 ~ 9) やテルペノイド (10 ~ 16) などがみられる。

テルペンはイソプレンを基本構造とした物質で多くの植物性精油の主成分である。その誘導体はテルペノイドと総称され、いずれも芳香がある。

< HS 法 >

一方、HS 法 (図 5) は、PT 法で検出された (12) 以降の化合物である沸点 210°C ~ 245°C のテルペノイドを確認できない。

これは試料導入法の違いが原因と考えられる。前述の通り PT 法は強制的に揮発性成分を液相から追い出すため高沸点成分を検出できるのに対し、HS 法は自然気化分を対象とするため、検出されなかったと考えられる。

もう一つの要因として、HS 法はアルコール類を検出しにくいことが挙げられる。OH 基を含む化合物は溶解度が高く、気化により気相に移行する量が少ないためである。

以上の比較分析から、同じ試料であっても分析方法が異なれば検出物質に明確な差が得られると分かる。

また、本事例の検出下限は HS 法が 0.01 ppm、PT 法が 0.005 ppm であった。HS 法はおよそ使用した装置の限界だが、PT 法は装置設定を変えれば更に 1/50 まで検出可能で、下限が 0.0001 ppm となる。組み合わせる GC-MS の性能にもよるが、HS 法と比べて PT 法はより低濃度の物質を確認可能である。

4.2 PT 法による 2 試料 (アールグレイティー / オレンジアールグレイティー) 比較

前述のアールグレイティーと同一メーカー、同一ブランドでオレンジアールグレイティーという商品がある。アールグレイティーはオレンジ系柑橘臭のする飲料であるが、オレンジアールグレイティーは何が違うのか。試飲してみると、商品名のおりオレンジアールグレイティーの方がオレンジの香りを強く感じられた。この 2 種類の紅茶の香り成分にはどのような違いがあるのか PT 法を用いて分析した。

オレンジアールグレイティーの PT 法の分析結果を図 6 に示す。

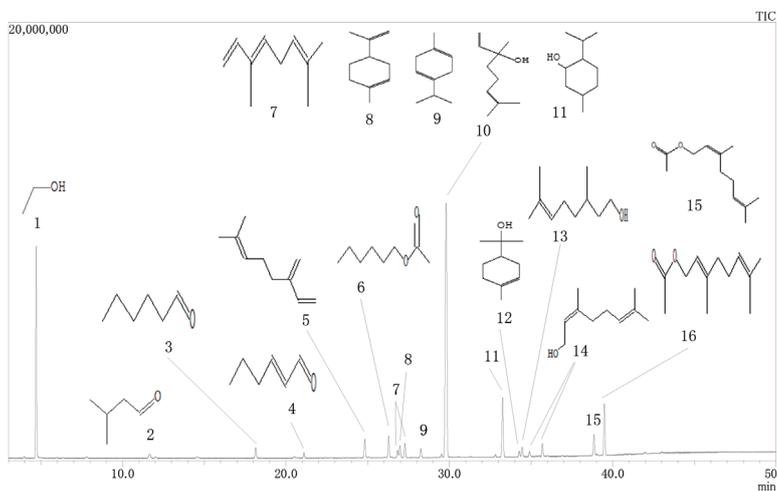


図 4 PT 法によるアールグレイティー

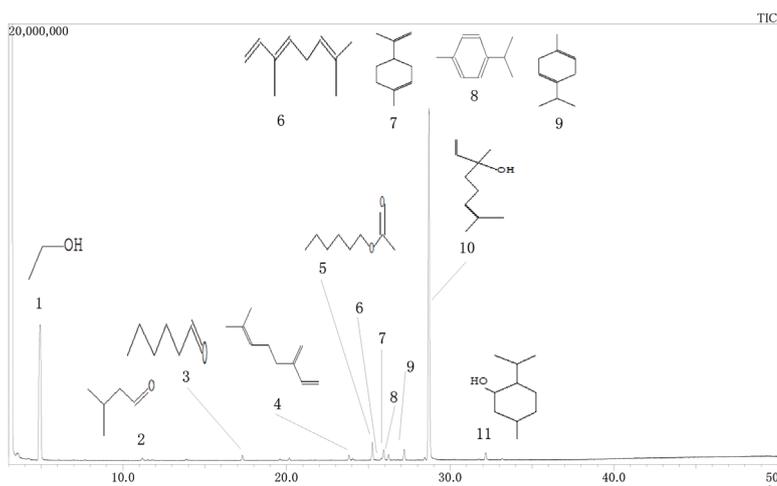


図 5 HS 法によるアールグレイティー

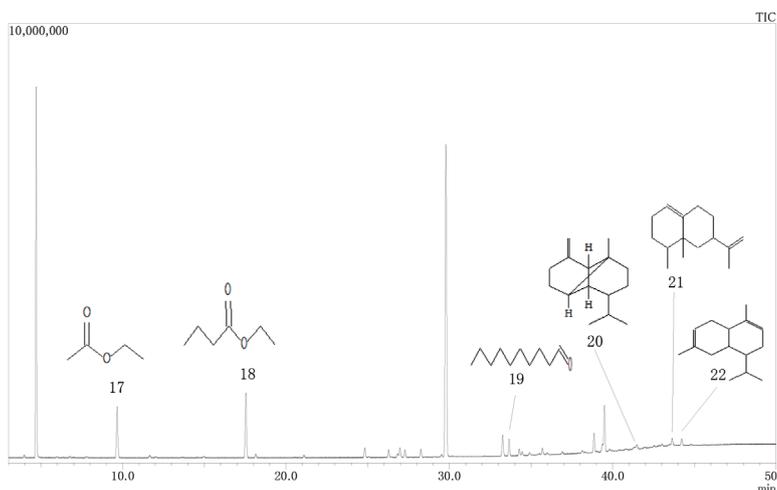


図 6 PT 法によるオレンジアールグレイティー

図4のすべての検出物質(1~16)が図6でも共通して検出されたため、ベースとなる紅茶の香気成分は図4と同じと判断する。図4と図6を比較すると、後者のみに確認できる検出物質(17~22)が存在する。それらの成分が強いオレンジ臭の原因と考えられる。検出物質(17~22)は、酢酸エチル(17)、酪酸エチル(18)、n-デカナール(19)、β-コパエン(20)、バレンセン(21)、カジネン(22)である。

オレンジは、精油の主成分がテルペン系炭化水素、そして香気の主成分がアルデヒドなどの含酸素化合物とされる。¹⁾ また、香気成分は品種によっても異なり、温州みかんにアルコールが多く、オレンジにエステルとアルデヒドが多くなる。そのように柑橘類の香気特性は酸素含有成分の種類に由来する。²⁾

以上から、今回分析したオレンジアールグレイティーはβ-コパエン(20)、バレンセン(21)、カジネン(22)といったオレンジ精油由来と考えられるテルペン系炭化水素に加え、酢酸エチル(17)、酪酸エチル(18)、n-デカナール(19)といったエステルとアルデヒドが加わり、オレンジの香りが引き出されていると推察する。

5. 分析方法のまとめ

直接注入法(試料を装置に直接導入する方法)とHS法及びPT法の特徴を表1にまとめた。

表1 直接注入法、HS法、PT法の比較

試料導入法	直接注入法	HS法	PT法
試料種類	液体(溶剤)、気体	液体(水、溶剤)、固体	液体(水)に限る
試料濃度	中濃度	低濃度から中濃度まで	極低濃度に限る
試料量	液体: 1~2 μLを注入 気体: 0.1~0.5mLを注入	1~10mL	約40mL
検出下限* (定性分析)	10ppm	0.01ppm	0.0001ppm
検出下限* (定量分析)	0.1ppm	0.0001ppm	0.000001ppm
長所	・多くの液体(溶剤)、気体で分析可能 (試料導入部が高温なため、熱で固まる場合分析不可)	・装置汚染の可能性が低い ・微量分析が可能	・高沸点成分も検出可能 ・超微量分析が可能 ・微量アルコールも検知可能
短所	・検出下限がHS法やPT法より大きく、低濃度分析には向かない ・水の直接注入は不可	・アルコール類や高沸点成分は気化しにくく検出されにくい	・汚染しやすいため試料は限定される(泡立つ場合分析不可)
受託例	・燃料油、潤滑油等の炭素数分布測定 ・固体製品、異物等の溶剤抽出物質の分析	・水中の溶剤成分の定性分析 ・加熱発生ガスの定性分析	・給水器具の抽出液分析 ・水の異臭原因調査

※分析対象物質により異なる。

6. さいごに

水道水や環境水・工場排水・土壌等の環境試料を対象に法定分析を行う場合、JISや告示、省令などの公定法に従い分析すれば正確な分析結果が得られる。しかしものづくりに係る特殊分析そして環境分析でも臭気や着色の原因を調査する場合などは事情が異なる。分析の目的、試料の種類、目標精度に応じて適切な分析機器や分析条件を検討、選定しなければ期待する正確な結果が得られない。当社は創業以来多くの特殊分析を受託し様々な知見を蓄積しているため、ニーズに合わせたオーダーメイドの分析提案が可能である。

また当社が2022年に導入した最新機種PT法GC-MSは、内部標準の自動添加、短時間での装置安定、ブランク試料不要(洗浄液をブランク試料として使用)等の機能を備える。それらの機能は作業工数の減少に繋がり、短納期の特殊分析や多試料の環境分析をも対応可能にした。

一品一葉の特殊分析から一般的な法定分析、規格分析まで、GC-MSを用いた分析要望があれば気軽にご相談いただきたい。

[引用文献]

- 1) 伊福靖. オレンジの香気成分と利用について. 日本食品工業学会誌. 1979, 26(1), p.48.
- 2) 荒木忠治, 伊藤修, 榎原英公. オレンジ果汁香気成分の加熱による変化. 日本食品工業学会誌. 1992, 39(6), p.479.

アスベスト調査解説

- 法改正、事前調査、分析調査の留意点について -

分析事業本部 技術部 試験二課
彦坂 諒一



1. はじめに

石綿（アスベスト）は、耐熱性や耐薬品性、経済性等から魔法の鉱物と称され、建材や工業製品等に多く用いられてきた。経済成長期の建築ラッシュに伴い輸入・使用量も増加し、1975年の「特定化学物質等障害予防規則」改正による規制が始まる直前に最大の輸入量となり、年間およそ35万トンに達した。当時石綿を使用した建築物も現在では老朽化が進み、2028年にその解体がピークを迎えるとされている。

1975年以降、石綿の製造・使用、建築物の解体・改修工事等に関する規制は次第に整備されてきた。2020年に「大気汚染防止法」及び「石綿障害予防規則（以下「石綿則」という）」が改正され、事前調査そして作業計画の作成ほかの規制が強化されて現在に至る。

本稿では、上述の改正のうち主要となる事前調査の改正ポイントを施行年月順に紹介し、併せて事前調査・分析調査の流れや留意点について解説する。

2. 事前調査に関する改正点について

2.1 2021年4月から施行

(1) 事前調査の方法の明確化（石綿則 第3条第2項）

明確な規定のなかった事前調査について、設計図書等の文書による確認（書面調査）及び建築物等の目視による確認（目視調査）が明記された。

(2) 発注者の責務（石綿則 第8条）

情報提供の規定が追加された。即ち発注者は、作業の請負人に対し、石綿等の使用状況を通知するよう努める。それに加えて、事前調査及び作業の記録が適切に行われるよう配慮しなければならない。

2.2 2022年4月から施行

(1) 事前調査結果の届出制度（石綿則 第4条の2）

事前調査は結果を、一定以上の規模の工事を行う場合労働基準監督署及び地方公共団体に報告するよう義務付けられた。事前調査は一定規模に満たない場合でも必要だが、報告義務が無く、調査結果の保管義務がある。

一定以上の規模とは次をいう。

- ・床面積80m²以上の建築物の解体工事
- ・請負金額税込み100万円以上の建築物の改修工事
- ・請負金額税込み100万円以上の工作物の解体・改修工事
- ・総トン数20トン以上の船舶の解体・改修工事

(2) 電子情報処理組織の使用

加えて「石綿事前調査結果報告システム」による電子報告も始められた。このシステムはパソコンやスマートフォン等で24時間申請ができ、一度操作すれば労働基準監督署及び地方公共団体の両方に報告できる。

2.3 2023年10月から施行

事前調査及び分析調査を行う者の要件（石綿則第3条第4項、第6項）が定められた。すなわち、事業者は、事前調査または分析調査を、厚生労働大臣が定める必要な知識を有する次のものに行わせなければならない。

事前調査

- ・建築物石綿含有建材調査者（「特定」及び「一般」の2種あり）、一戸建て等石綿含有建材調査者
- ・2023年9月30日以前つまり義務付け適用以前に（一社）日本アスベスト診断協会に登録されている者

分析調査

- ・一般社団法人日本作業環境測定協会（以下「日作協」という）が実施する「石綿分析技術評価事業」により認定される A ランクまたは B ランクの認定分析技術者または定性分析合格者
- ・日作協が実施する「アスベスト偏光顕微鏡実技研修（建材定性分析エキスパートコース）」の修了者
- ・一般社団法人日本環境測定分析協会（以下「日環協」という）に登録されている「建材中のアスベスト定性分析技能試験（技術者対象）合格者」
- ・日環協に登録されているアスベスト分析法委員会認定 JEMCA インストラクター
- ・一般社団法人日本繊維状物質研究協会が実施する「石綿の分析精度確に係るクロスチェック事業」により認定される「建築物及び工作物の建材中の石綿含有の有無及び程度を判定する分析技術」の合格者

3. 事前調査の流れ

事前調査は、基本的に「書面調査」及び「目視調査（現地調査）」の2つを順に行う。（図1）

書面調査は、設計図や仕様書等の書面から建築物等の構造や使用されている建材を把握・仮判定する作業である。石綿含有建材と疑わしい部材のリストアップ、石綿含有建材データベースやメーカーのホームページ等の情報を基に石綿含有の有無の仮判定を行う。これらの情報を整理し、目視調査の計画を立てる。

目視調査は、書面調査と現場の情報の整合性を確認し、石綿の含有の有無を判定する作業である。建築物の外面だけでなく、部屋を個別に目視確認して調査し、改修の有無や内装材の不燃番号等を確認する。

書面調査及び目視調査を経ても石綿含有の有無が判断できない場合、分析調査を行う。ただし、施工状況によりみなし含有つまり石綿が使用されているとみなして扱い、分析調査をしない選択も可能である。

石綿使用が禁止された2006年9月以降に着工した建築物を除き、書面調査及び目視調査による事前調査が要る。2006年9月以降着工の建築物も、書面調査による事前調査を行わなければならない。

次項に分析調査の詳しい説明を加える。



図1 事前調査の流れ

4. 分析調査

4.1 分析方法

石綿則に基づく分析は「JIS A 1481：2016. 建材製品中のアスベスト含有率測定方法」に従い行う。なおアスベストを適切に分析するため策定された「アスベスト分析マニュアル」³⁾も参考にされている。

アスベストの有無及び含有アスベストの種類を同定する定性分析は JIS A 1481-1,-2、同定したアスベストの含有率を求める定量分析は JIS A 1481-3,4,5 にそれぞれ規定がある。（表1）

表1 分析方法のまとめ

JIS番号	分析マニュアル	目的	使用機器	対応するISO	特徴
JIS A 1481-1	第3章	定性 (含有の有無)	偏光顕微鏡	ISO22262-1	層別分析が可能 天然鉱物の分析が可能
JIS A 1481-2	第4章		X線回折装置 (XRD) 位相差分散顕微鏡	-	層別分析不可 XRDを使用した客観的な分析 天然鉱物の分析が難しい
JIS A 1481-3	第5章	定量 (含有量)	X線回折装置 (XRD)	-	天然鉱物の分析不可
JIS A 1481-4	第6章		偏光顕微鏡	ISO22262-2	天然鉱物の分析が可能 分析に時間を要する
JIS A 1481-5	第5章		X線回折装置 (XRD)	ISO22262-3	天然鉱物の分析不可

注) 「マニュアル」は「アスベスト分析マニュアル」をいう。

JIS A 1481-1 は実体顕微鏡及び偏光顕微鏡を用いる定性分析法である。この方法は、検体を観察しながら分析用試料を作製するため、外壁塗膜など検体が層を成す場合層別の分析が可能である。ただし、検鏡による主観的な観察分析となるため、その精度が分析者の技量に左右される。

JIS A 1481-2 は X 線回折装置及び位相差分散顕微鏡を用いる定性分析法である。X 線回折分析は機器測定のため客観的に判定できる。ただし X 線回折装置を使用する場合、タルクやバーミキュライトなどの天然鉱物を含む建材の分析に注意が要る。多くの天然鉱物がアスベストと同様な化学組成、結晶性などであり、かつ前処理による濃縮が望めず、分析精度に大きな影響を受けるためである。

定量分析は、X 線回折装置と偏光顕微鏡を用いる 2 つの方法に分類されるが、多くの場合前者の JIS A 1481-3 または -5 により行われる。

4.2 検体採取・依頼方法

検体の採取は、石綿飛散漏洩事故の防止と正確な石綿含有判定のため、次に留意し適切に行う。

- (1) 呼吸用保護具、手袋、保護衣の着用
 - ・採取者の暴露を防ぐため、防じんマスク等の呼吸用保護具を着用する。
 - ・採取中及び採取後の粉塵飛散を防ぐため、使い捨て手袋や表面が滑らかな保護衣服を着用することが望ましい。
- (2) 採取箇所の湿潤化
 - ・粉じん飛散を防止するため、霧吹き等を用いて常に採取箇所を湿潤化する。
- (3) 採取場所ごとの採取用具の洗浄
 - ・採取場所ごとに用具を水や紙タオル等で洗浄し、他の検体が混ざらないように注意が要る。
- (4) 表面から躯体接着面までの貫通採取
 - ・外壁塗膜は改修や塗り直し等により多層の場合がある。躯体（鉄骨やコンクリート等）まで貫通するように採取すれば、正確な結果が得られる。
- (5) 密封容器への保存

○石綿分析試料情報シート

No.	試料名称	採取部位	建材名称	施工年	採取日	形状・材質	試料の大きさ (選択式)	採取方法
1	外壁 仕上塗材	外壁	仕上塗材	1990年	2023/11/1	不定形	1~10cm×3	スクレーパー
2	1階事務室 天井 ジプトーン	1階事務室 天井	ジプトーン	1990年	2023/11/1	板状	約100cm	カッター
3	1階事務室 壁 石膏ボード	1階事務室 壁	石膏ボード	1990年	2023/11/1	板状	約100cm	カッター
4	1階事務室 壁 巾木	1階事務室 壁	巾木	1990年	2023/11/1	板状	約100cm	カッター
5	1階事務室 床 P タイル	1階事務室 床	P タイル	1990年	2023/11/1	板状	約100cm	スクレーパー

図 2 石綿分析試料情報シート

なお当社は、当事者が採取し当社に持込む検体も分析を受託する。この場合、正確な分析や結果報告書作成を行うため「石綿分析試料情報シート（図 2）」に採取箇所や検体の情報、採取指示者及び採取者情報などの記入をお願いしている。

5. さいごに

改正された石綿関連法及び石綿の事前調査と分析調査について紹介し解説した。軽微なりフォームについても、石綿の事前調査が必要な場合がある。罰則の強化に加えて、なにより工事作業者の健康に影響を与えてしまうため、より一層ご注意いただきたい。

当社は、日作協の「石綿分析技術評価事業」による認定分析技術者・定性分析合格者が分析を実施し、建築物の事前調査を行うことができる建築物石綿含有建材調査者（特定、一般）も在籍している。石綿分析に関するお困りごとがあればお気軽にご相談いただければ幸いです。

【参考資料】

- 1) 環境省 水・大気環境局 大気環境課 大気汚染防止法が改正されました。令和 5 年 7 月。2023, 16p.
- 2) 厚生労働省 石綿総合情報ポータルサイト, 改正石綿則のポイント。https://www.ishiwata.mhlw.go.jp/point/, (参照 2023-12-03)
- 3) 厚生労働省 石綿則に基づく事前調査のアスベスト分析マニュアル, 第 2 版。令和 4 年 3 月。2022, 156p.
- 4) 環境科学対策センター 建築物石綿含有建材調査者講習テキスト, 第 2.10 版。令和 3 年 6 月 1 日, 2021