

ポストカラム反応装置を用いたストロベリーフレーバーの濃度値付け方法

概要

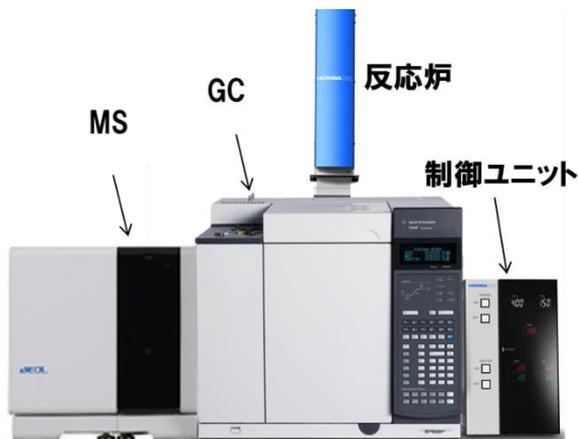
ポストカラム反応装置を用いてメタン換算濃度の検量線から分析対象物質へ濃度値付けする際には、あらかじめ分析対象物の定性分析を行ったうえで炭素数を把握する必要があります。続いて標準物質からメタン換算濃度の検量線を用いて濃度値付けをすることが可能になります。

本データシートではポストカラム反応装置を用いてストロベリーフレーバー中の香気成分の定量方法を紹介します。

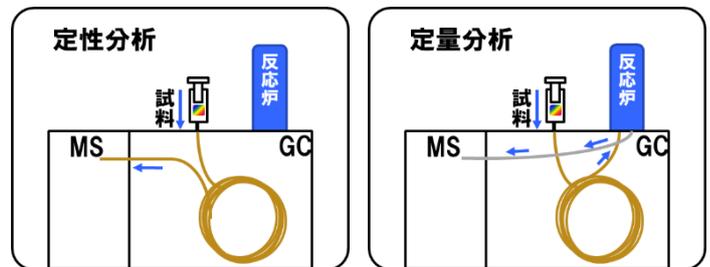
分析条件

キャリアーガス	He: 1.4 mL/min (流量制御はマスフローコントローラ Z500 を使用)
カラム	DB-WAX: 長さ: 60 m × 内径: 0.25 mm × 膜厚: 0.25 μm カラム入口に長さ: 5 m, 内径: 0.53 mm のヒューズドシリカキャピラリー接続
オープン温度条件	40 °C(15 min) → 20 °C/min → 80 °C(15 min) → 5 °C/min → 240 °C(60 min)
反応炉	触媒部: 400 °C、バルブ部: 170 °C 酸化用空気: 2.0 mL/min, 還元用水素: 6.0 mL/min

【反応装置外観図】



【機器接続図】



試料

- 分析対象の試料: 市販のストロベリーフレーバー(溶媒: エチルアルコール 47%)
- 検量線用アルカン 4 種混合標準液(溶媒: ヘキサン)
- クロスチェック用 BTX 標準溶液(溶媒: ヘキサン)

結果

GC-MS を用いてストロベリーフレーバーの定性分析を行いました。定性分析を行ったストロベリーフレーバーのクロマトグラムを Fig.1 に示します。定性分析を行い、あらかじめ化学式から炭素数を求めておく必要があります。今回は全ての成分ではなく Fig.1 の青枠の 8 成分の濃度値付を行いました。

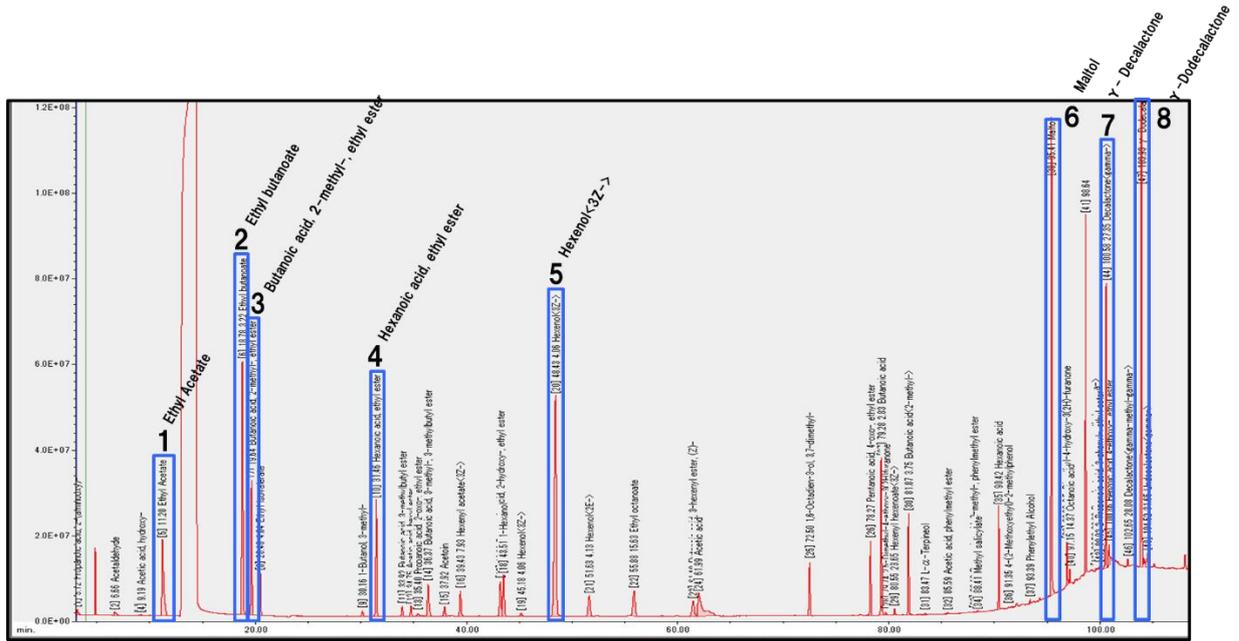


Fig.1 GC-MS を用いたストロベリーフレーバーのクロマトグラム

続いてカラム出口を TE-1100 へ接続し GC-TE-MS を用いて標準物質の測定を行いました。標準物質のクロマトグラムを Fig.2 に示します。クロマトグラム中には成分名を記載していますが、Fig.2 のクロマトグラムは全てメタンとなった化合物のクロマトグラムになります。

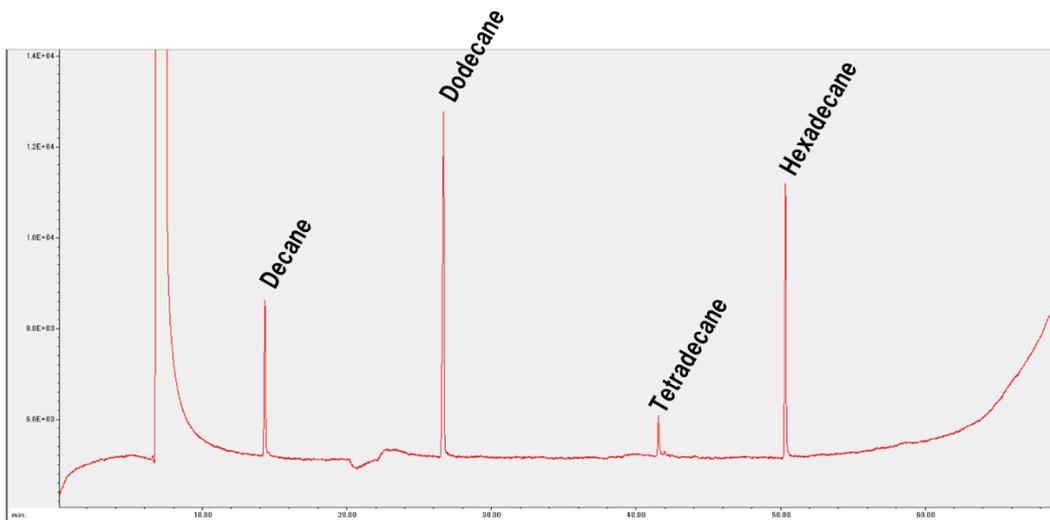


Fig.2 GC-TE-MS を用いた標準物質のクロマトグラム

クロマトグラムより得られた面積値とメタン換算濃度から検量線を作成します。作成したメタン換算濃度の検量線は Fig.3 に示します。検量線は Deming の最小二乗法を用いて、検量線の直線性は Goodness-of-fit 値を用いて評価を行いました。

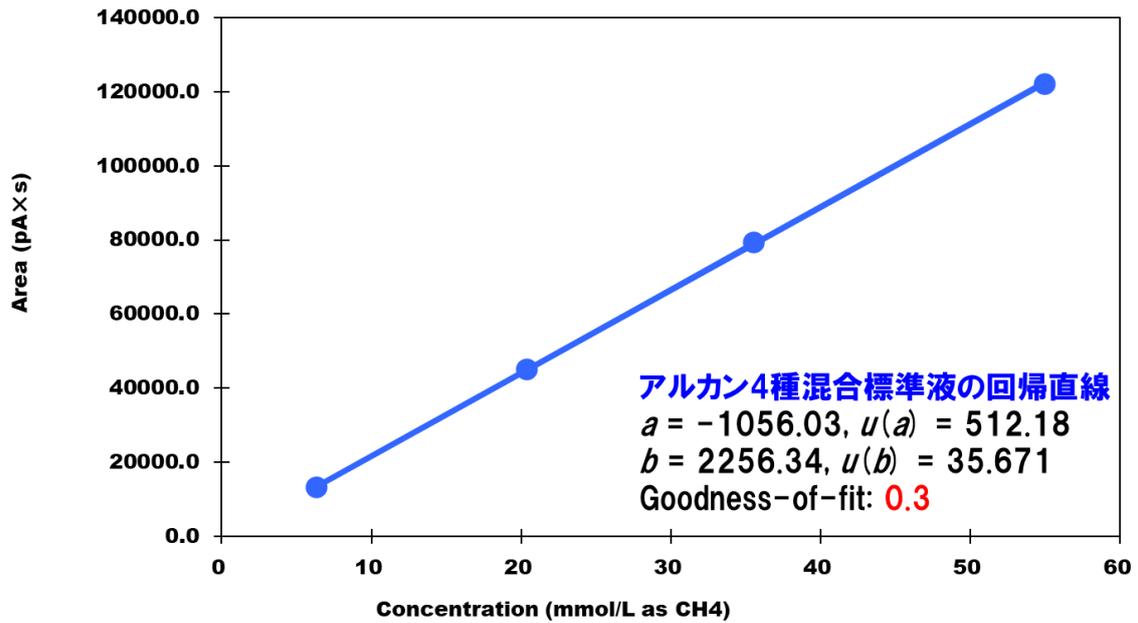


Fig.3 アルカン標準液を用いたメタン換算濃度の検量線

$bx+a$ の回帰直線で、Goodness-of-fit 値が 2 以下の場合に直線と判断することができます。このことから得られたメタン換算濃度の検量線は“不確かさの範囲内で原点を通過する直線性がある”と判断することができます。

GC-TE-MS を用いてストロベリーフレーバーを測定します。得られたクロマトグラムは Fig.4 に示します。クロマトグラム中には成分名を記載していますが、Fig.4 のクロマトグラムは全てメタンとなった化合物のクロマトグラムになります。

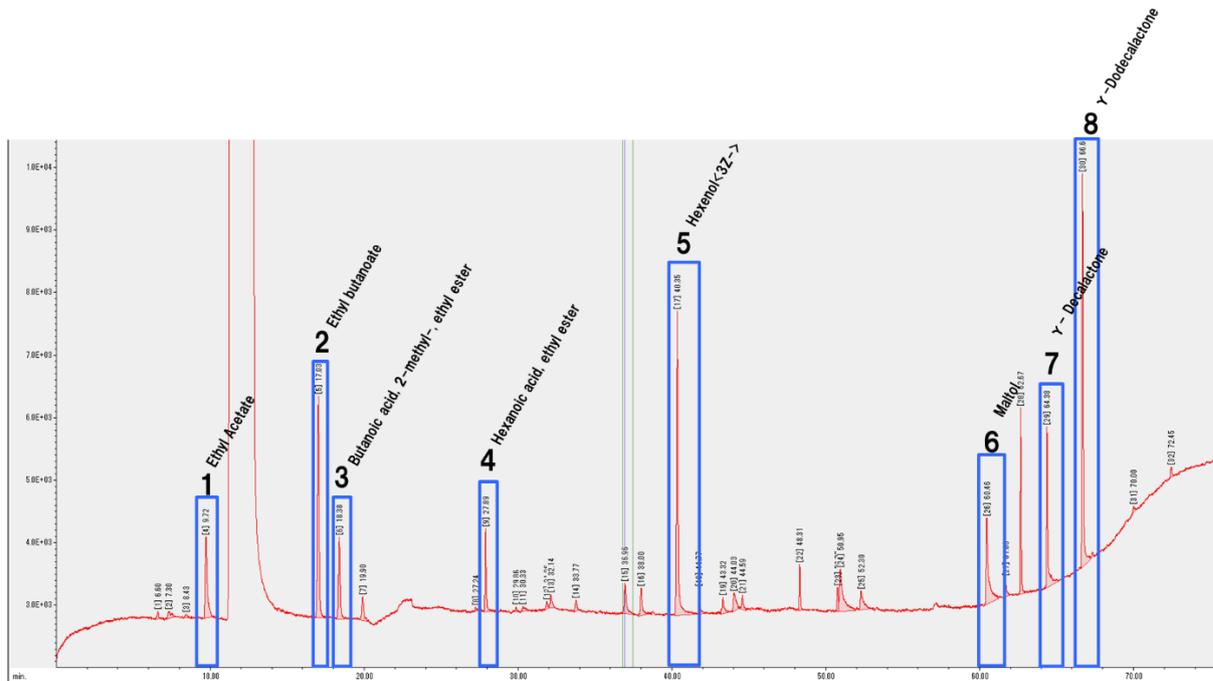


Fig.4 GC-TE-MS を用いたストロベリーフレーバーのクロマトグラム

Fig.4 のクロマトグラムより得られた面積値と Fig.3 のメタン換算濃度の検量線から 1~8 の各成分に対しメ

タン換算濃度の値付を行いました。各成分のメタン換算濃度、実濃度を Table.1 に示します。

Tabel.1 ストロベリーフレーバーのメタン換算濃度と濃度値付結果

番号	分子式	濃度 (mmol/L as CH ₄)	拡張不確かさ (mmol/L as CH ₄)	濃度 (mg/L)	拡張不確かさ (mg/L)
1	C ₄ H ₈ O ₂	13.55	0.32	298.50	7.11
2	C ₆ H ₁₂ O ₂	27.69	0.54	536.15	10.53
3	C ₇ H ₁₄ O ₂	10.59	0.22	196.95	4.17
4	C ₈ H ₁₆ O ₂	7.25	0.20	130.64	3.53
5	C ₆ H ₁₂ O	34.10	0.59	569.19	9.88
6	C ₆ H ₆ O ₃	15.35	0.35	322.54	7.41
7	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	13.77	0.21	234.39	3.61
8	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	33.13	0.48	547.49	7.94

実濃度の算出は、メタン換算濃度(mmol/L as CH₄)を炭素数で除算し、分子量(g/mol)を乗算して求めました。

最後に得られた実濃度の正確さを確認するために、En 検定を行いました。Table.1 より得られたメタン換算濃度が異なる成分番号 1、2、4、8 から、ストロベリーフレーバーを用いたメタン換算濃度の検量線を作成しました。作成した検量線は Fig.5 に示します。

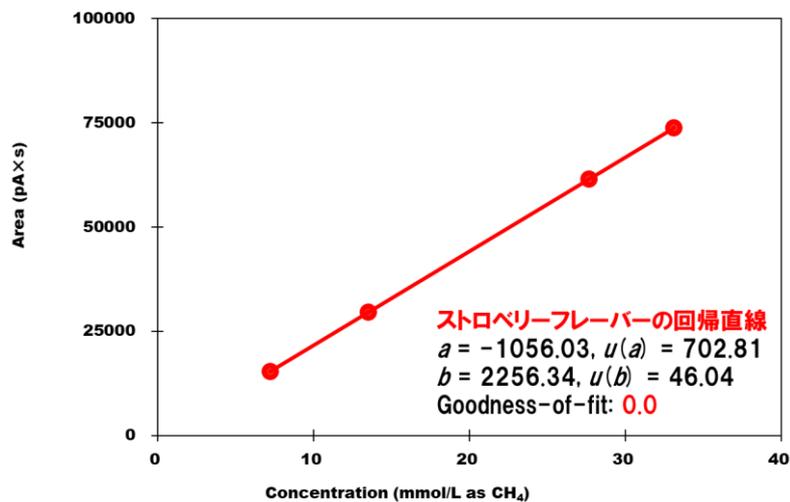


Fig.5 ストロベリーフレーバーを用いたメタン換算濃度の検量線

GC-TE-MS を用いて BTX の標準液を測定しました。得られたクロマトグラムを Fig.6 に示します。

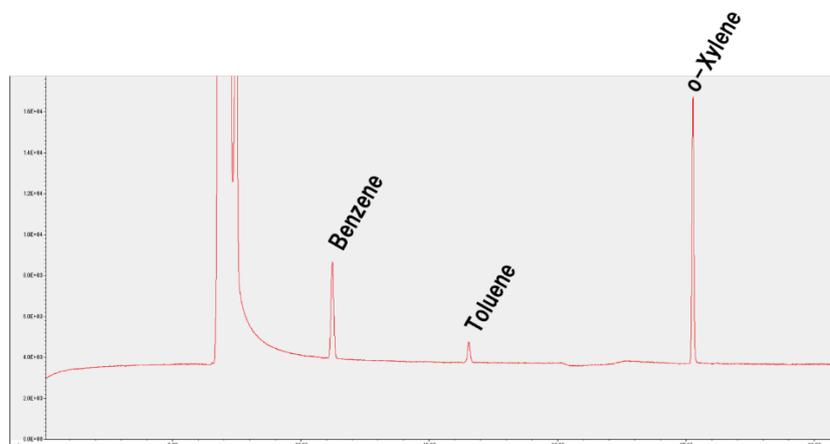


Fig.6 GC-TE-MS を用いた BTX のクロマトグラム

BTX のクロマトグラムより面積値を求め、Fig.5 のストロベリーフレーバーの検量線からメタン換算濃度を算出しました。

下記の式を用いて En 検定を行いました。En 数は 1 以下の場合、値付けされた濃度値が不確かさの範囲内で一致することを示します。

$$|E_n \text{ 数}| = \frac{LAB - REF}{\sqrt{U_{LAB}^2 + U_{REF}^2}}$$

LAB: 実験値の濃度
REF: 調製値の濃度
U_{LAB}: 実験値の濃度の拡張不確かさ(k=2)
U_{REF}: 調製値の濃度の拡張不確かさ(k=2)

ベンゼン			トルエン		
	濃度	拡張不確かさ(k=2)		濃度	拡張不確かさ(k=2)
実験値	57.9	4.1	実験値	12.2	1.4
調製値	56.5	0.6	調製値	11.9	0.2

$$|E_n \text{ 数}| = \mathbf{0.3}$$

$$|E_n \text{ 数}| = \mathbf{0.3}$$

得られた En 数は、1 以下となっているため、ストロベリーフレーバーのメタン換算濃度の検量線から値付された濃度は不確かさの範囲内で一致することが証明されました。

これらのことからアルカン標準液より値付けされたストロベリーフレーバーの実濃度が正確であることが証明されました。