

第324回ガスクロマトグラフィー研究懇談会  
2016年3月4日(金)

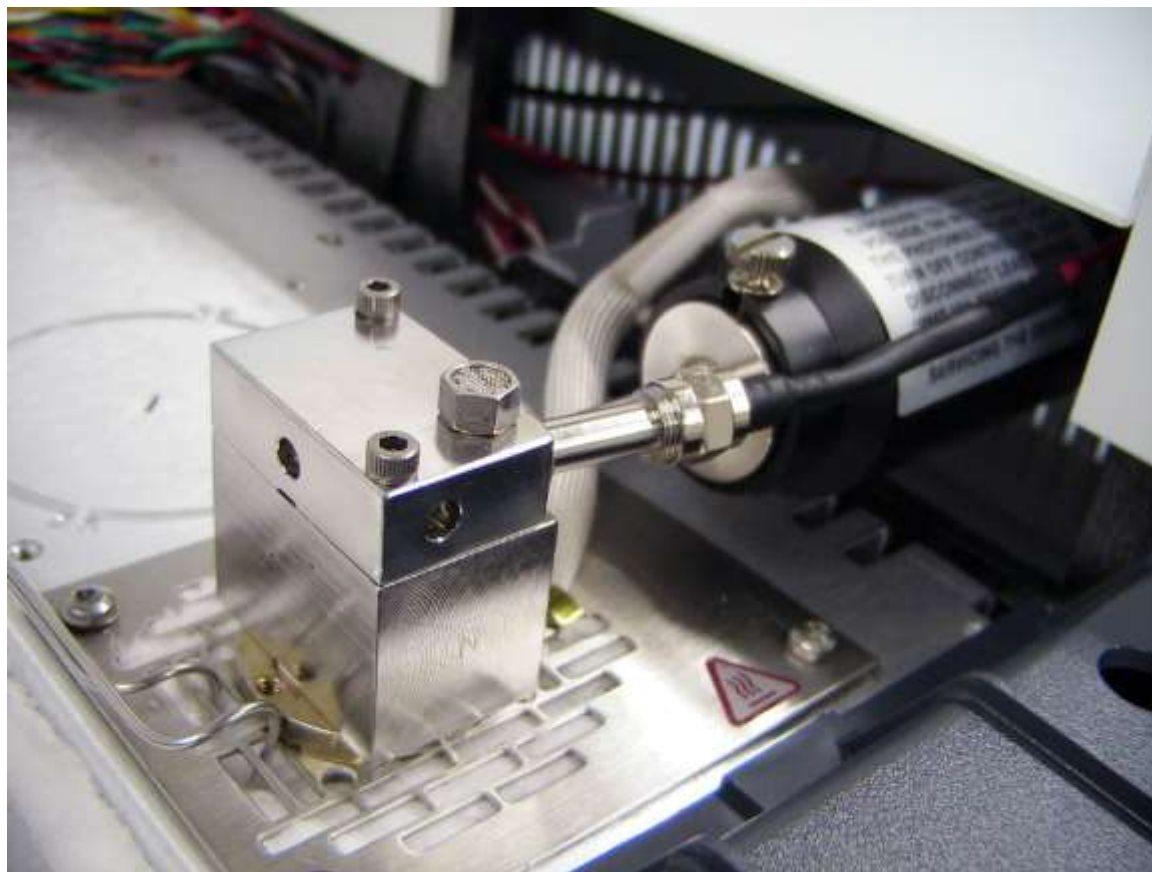
# 『パルスド炎光光度検出器PFPDを用いた 微量硫黄化合物の検出』



金陵電機株式会社  
分析営業部  
テクニカルソリューション課

**Kinryo**  
Creating & Evolution

# Xylem社 OI Analytical Model 5383



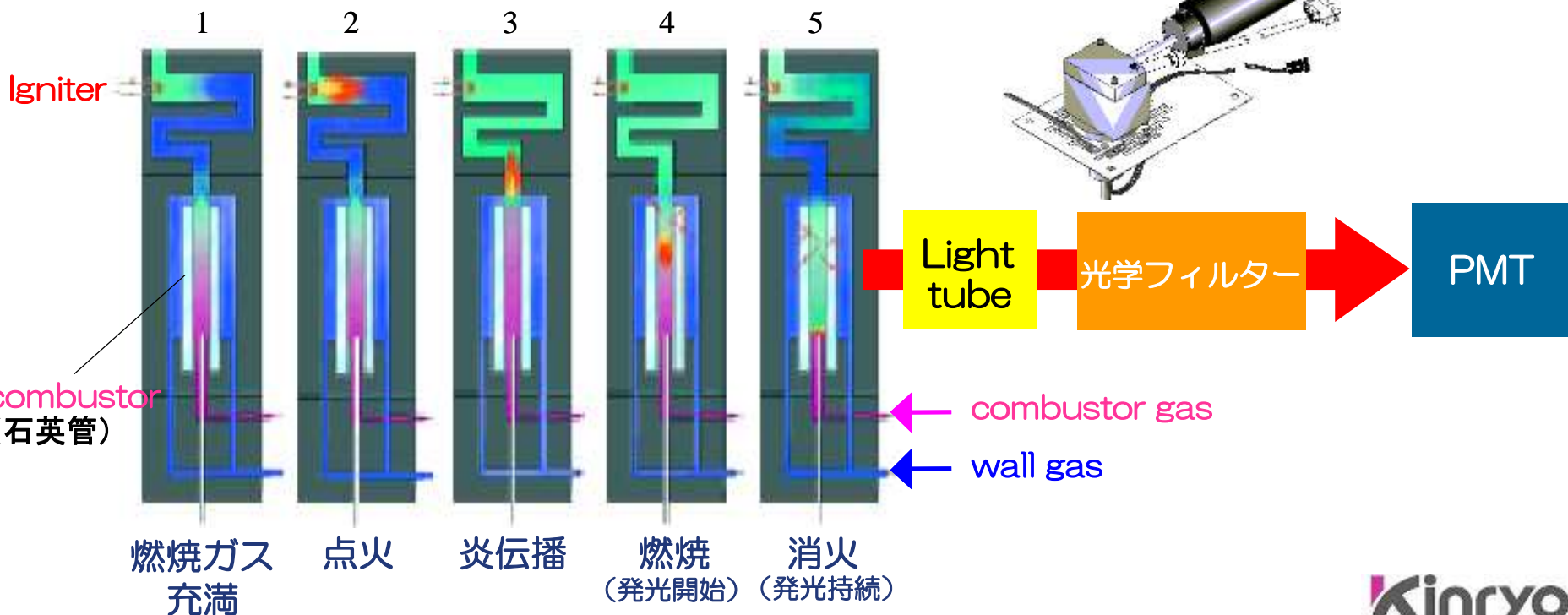
Agilent7890Bガスクロマトグラフに搭載したPFPD検出器



コントローラ

# Model 5383 PFPDの燃焼原理

- 水素炎によるパルス燃焼型検出器
- 炎の燃焼により硫黄は**励起され、基底状態に戻る時に光を放出する。**
- 硫黄だけが光る環境にする為、炎は以下のサイクルで点火、消火を繰り返す。
- 硫黄は励起状態から基底状態に戻るのに**時間がかかる。=発光が持続する。**
- 硫黄の光は**特徴的な発光波長**を持っている。



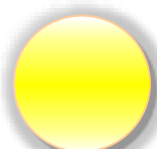
# フィルターののとPMTの選択

BG-12



S: 硫黄  
Sn: スズ

GG-495



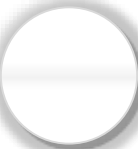
P: リン

RG-695



N: 窒素

UV-34



S + P:  
硫黄 + リン

## ・光学フィルター

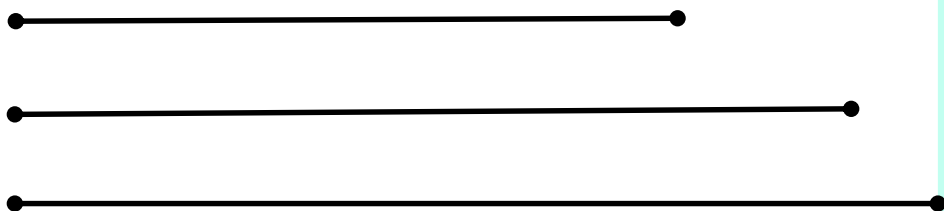
BG-12: Band pass -Center 390nm

BG-39: Short Pass -Cuts IR (600nm)

GG-495: Long Pass - 490nm ~

RG-695: Long Pass - 690nm~

UV-34: Long Pass - 340nm~



## ・光電子増倍管 (PMT)

← R1924: 300 ~ 650nm

← R1925: 300 ~ 850nm

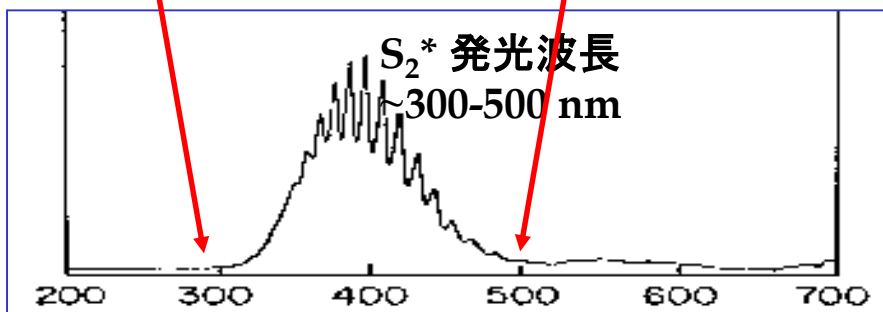
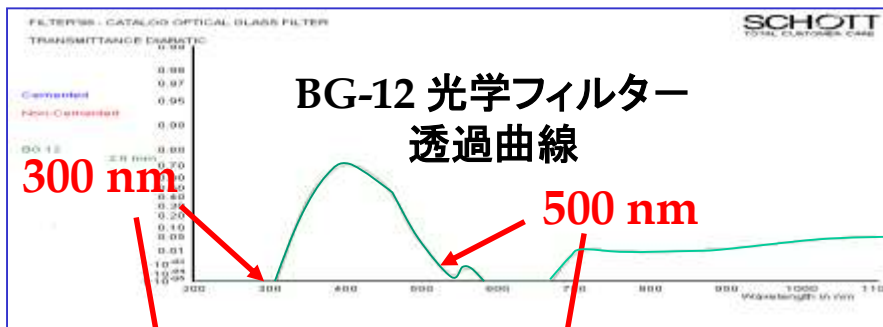
← R5070: 300 ~ 900nm

光学フィルターと光電子増倍管 (PMT)の組み合わせにより

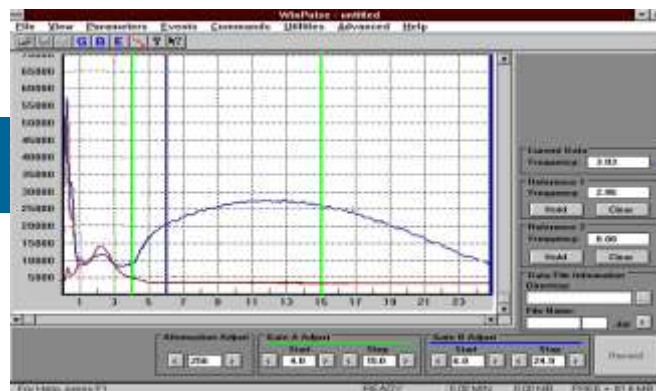
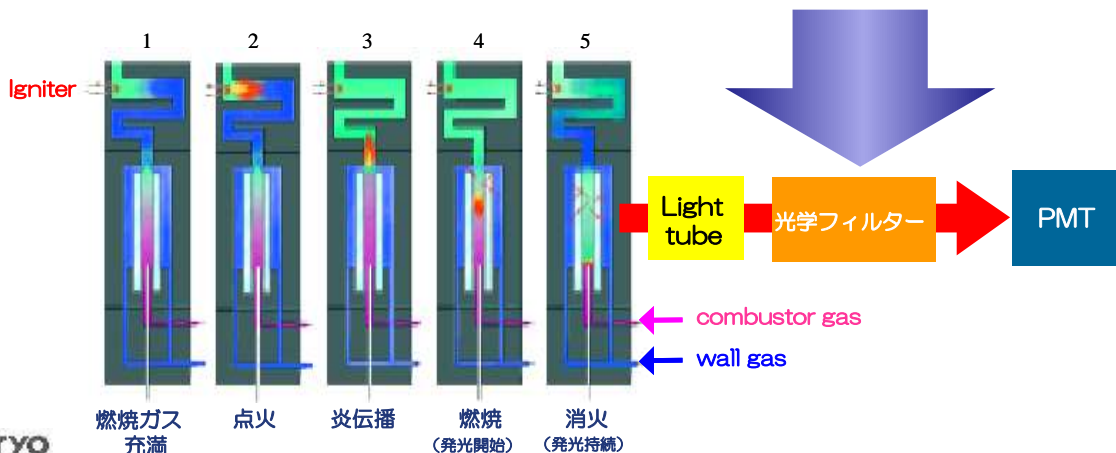
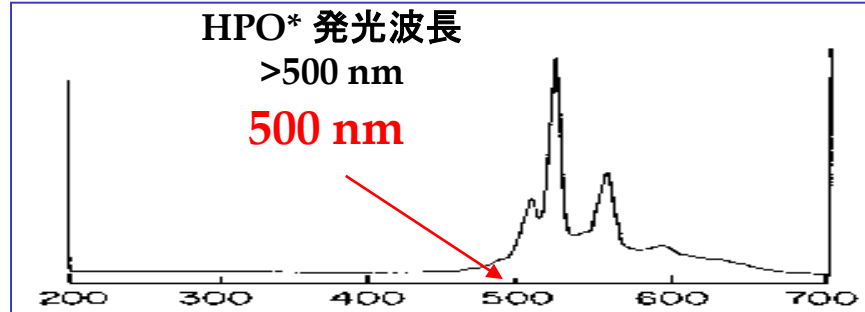
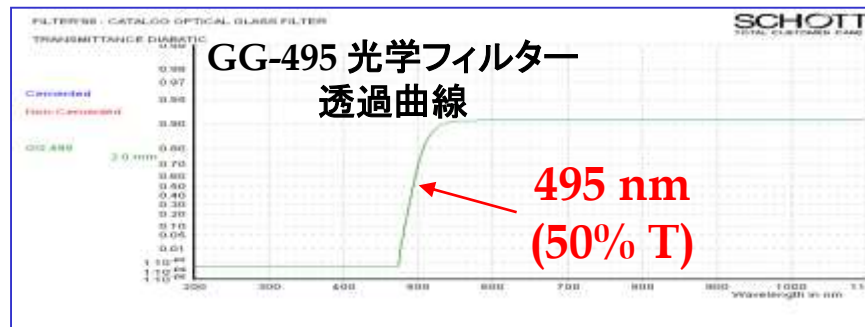
主にS, P, N, Snの4元素を選択的に検出できます。

# PFPDに用いるフィルターの特長 ～選択性～

## S(硫黄)の場合



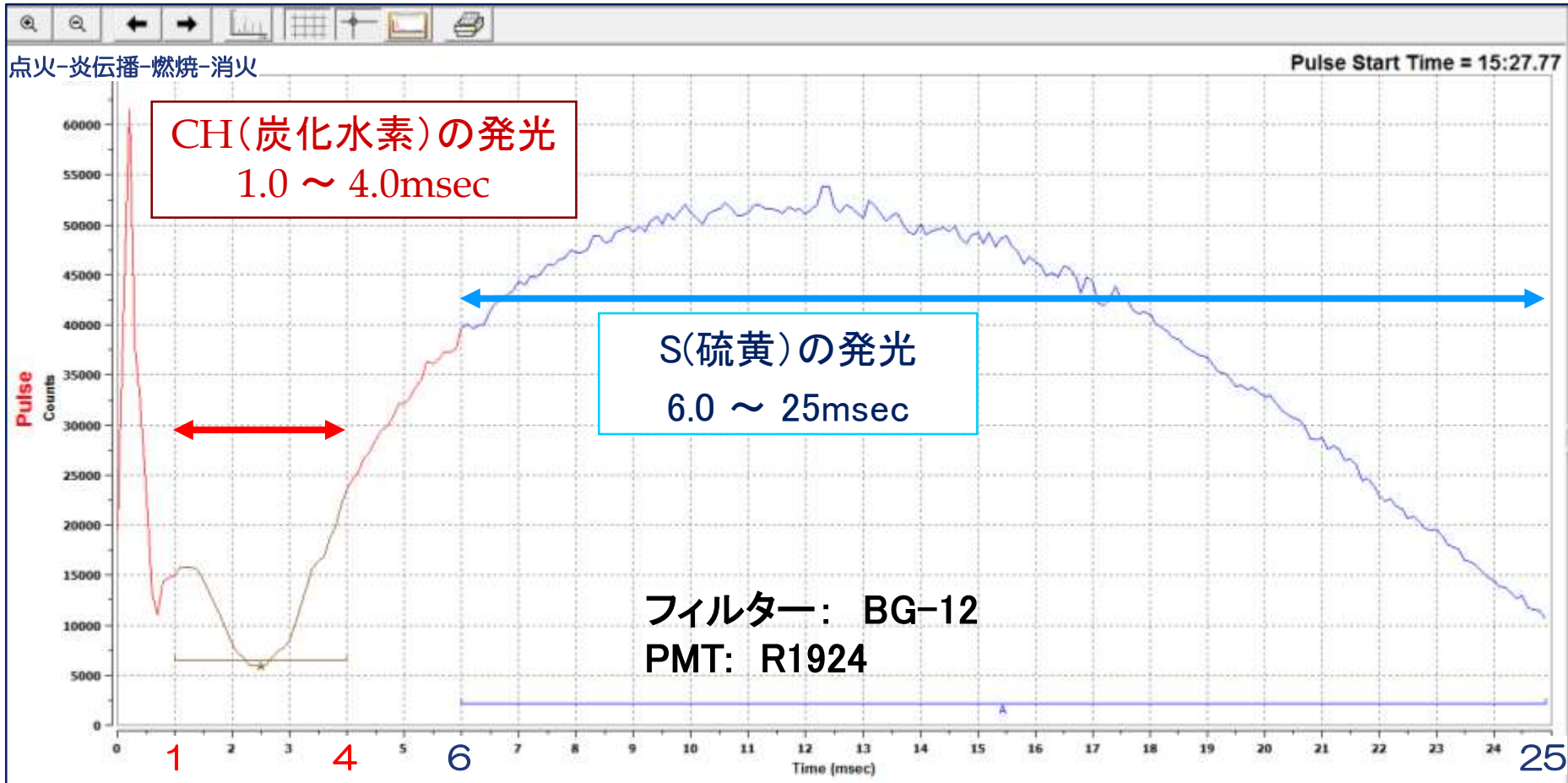
## P(りん)の場合





# PFPDの発光波形 ～1回の燃焼サイクル～

PMTのシグナル

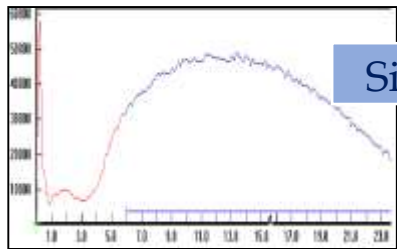


横軸は時間 (msec)

発光の時間差を利用して、純粋な硫黄のスペクトルを採取します

# PFPDのデータ信号/データ出力タイプ/検量線

- 硫黄(S)の発光はその性質から二次曲線出力となります
- PFPDでは二次曲線出力と直線出力の信号を選択できます



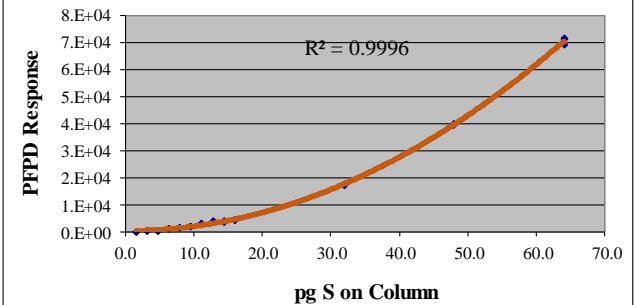
Signal

Model 5383  
PFPD  
コントローラー

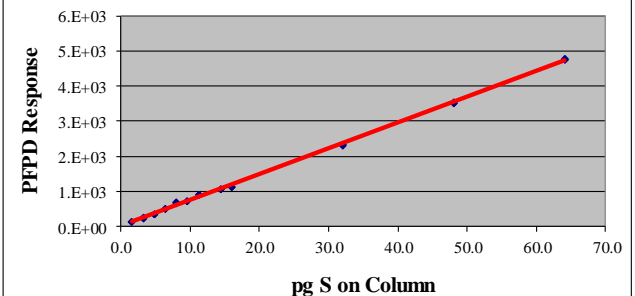


選択

## 二次曲線出力



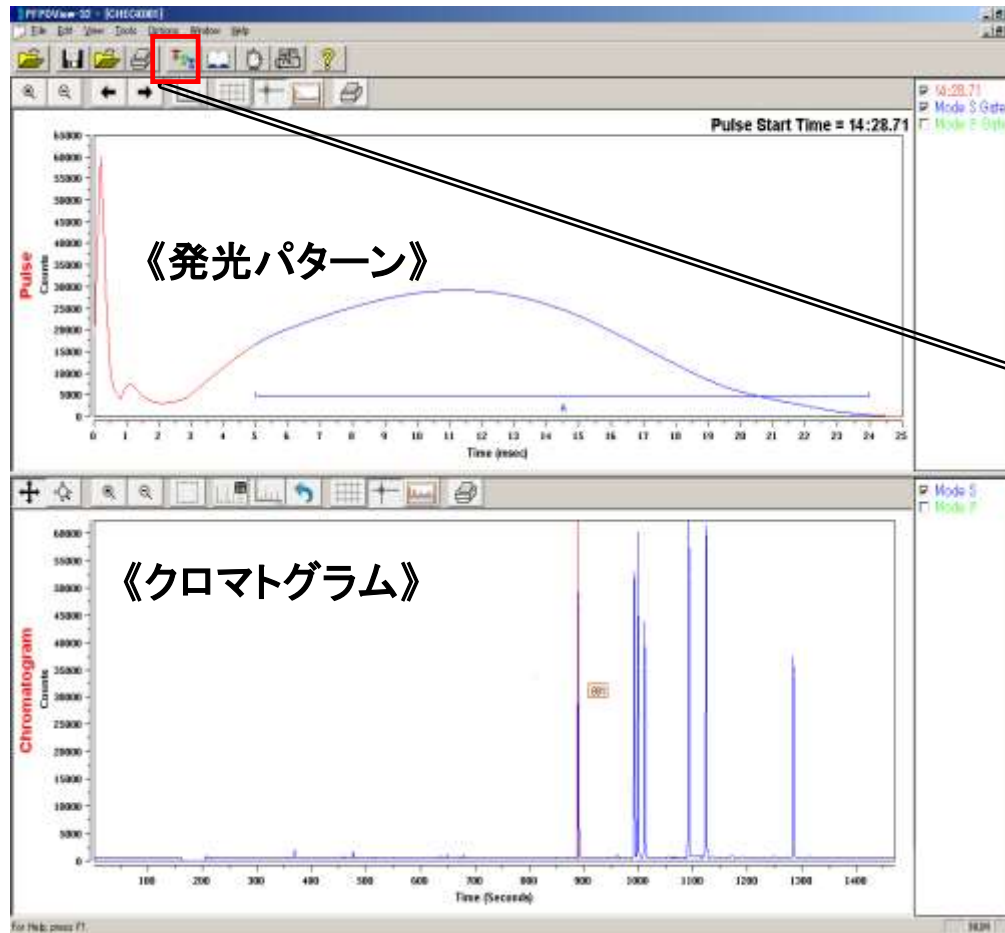
## 直線出力



# PFPDの発光パターンを保存

- 保存された発光データを再解析して硫黄の有無を再確認できます。
- 異なったPFPDパラメータを使って加算の再描画が可能です。
- デュアルゲートモードにより、同時多元素の分析を選択的に検出することができます。

## 【Main画面】



## 【Gate parameter】 設定画面

The 'Gate Parameters' dialog box is shown, containing a table of parameters for GATE A and GATE B, and a section for the current mode settings.

- GATE A -		- GATE B -	
Mode	Start	Stop	Stop
P	5.5	9.0	0.1
S	6.0	24.0	0.1
S-2	6.0	24.0	0.1

Current Mode: Mode: P

A: Start: 5.5 ms, Stop: 9.0 ms, Alpha: 0.000

B: Start: 0 ms, Stop: 0.1 ms

Enable Sqr:

DC Offset: 0

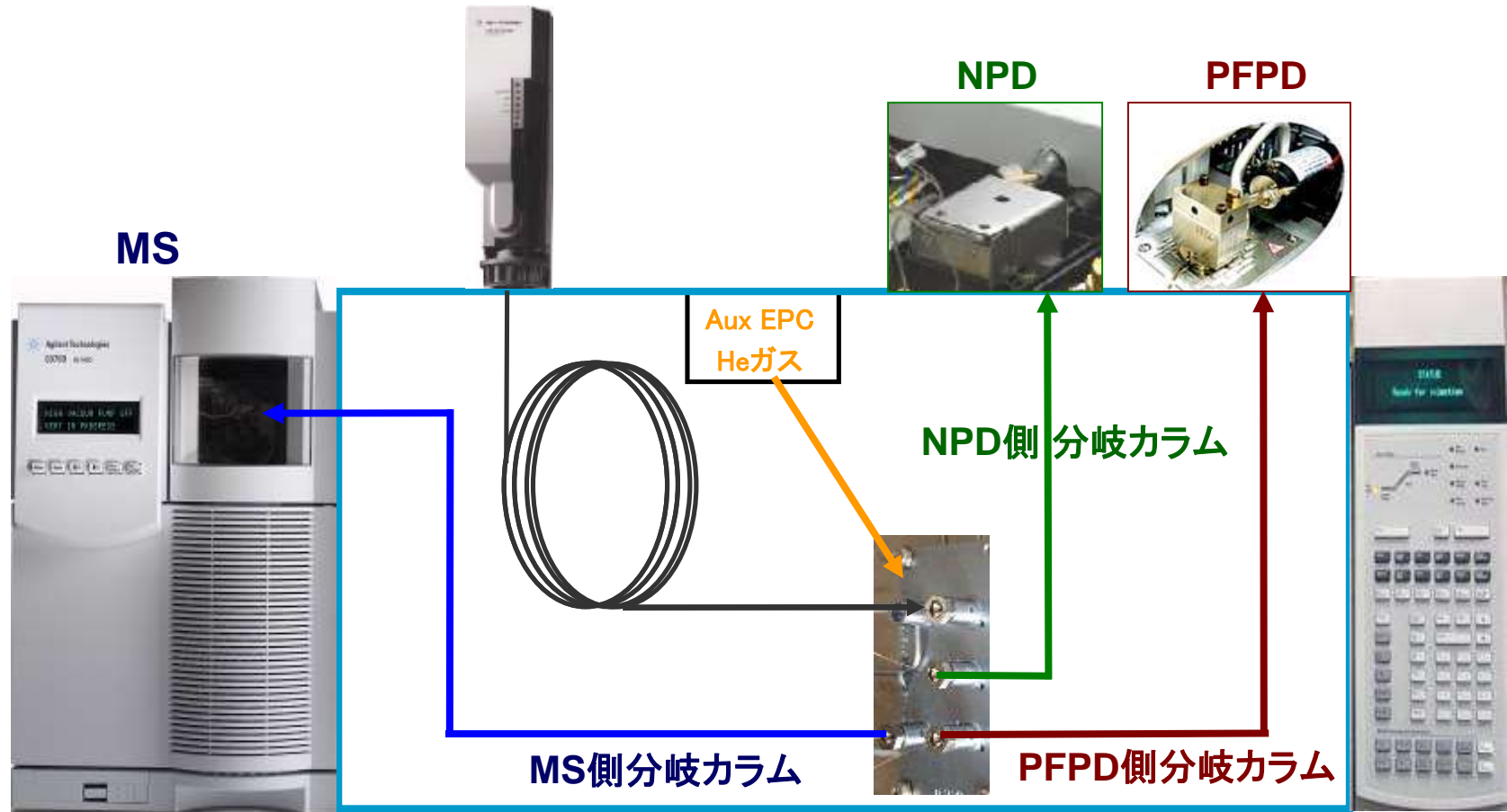
- ①: 発光取込時間の設定
- ②: デュアルゲートモード パラメータ
- ③: AIAフォーマット変換



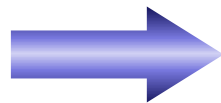
---

# PFPD アプリケーションデータ

# Agilent キャピラリーフローテクノロジーによる GC / MS / NPD / PFPD 同時分析

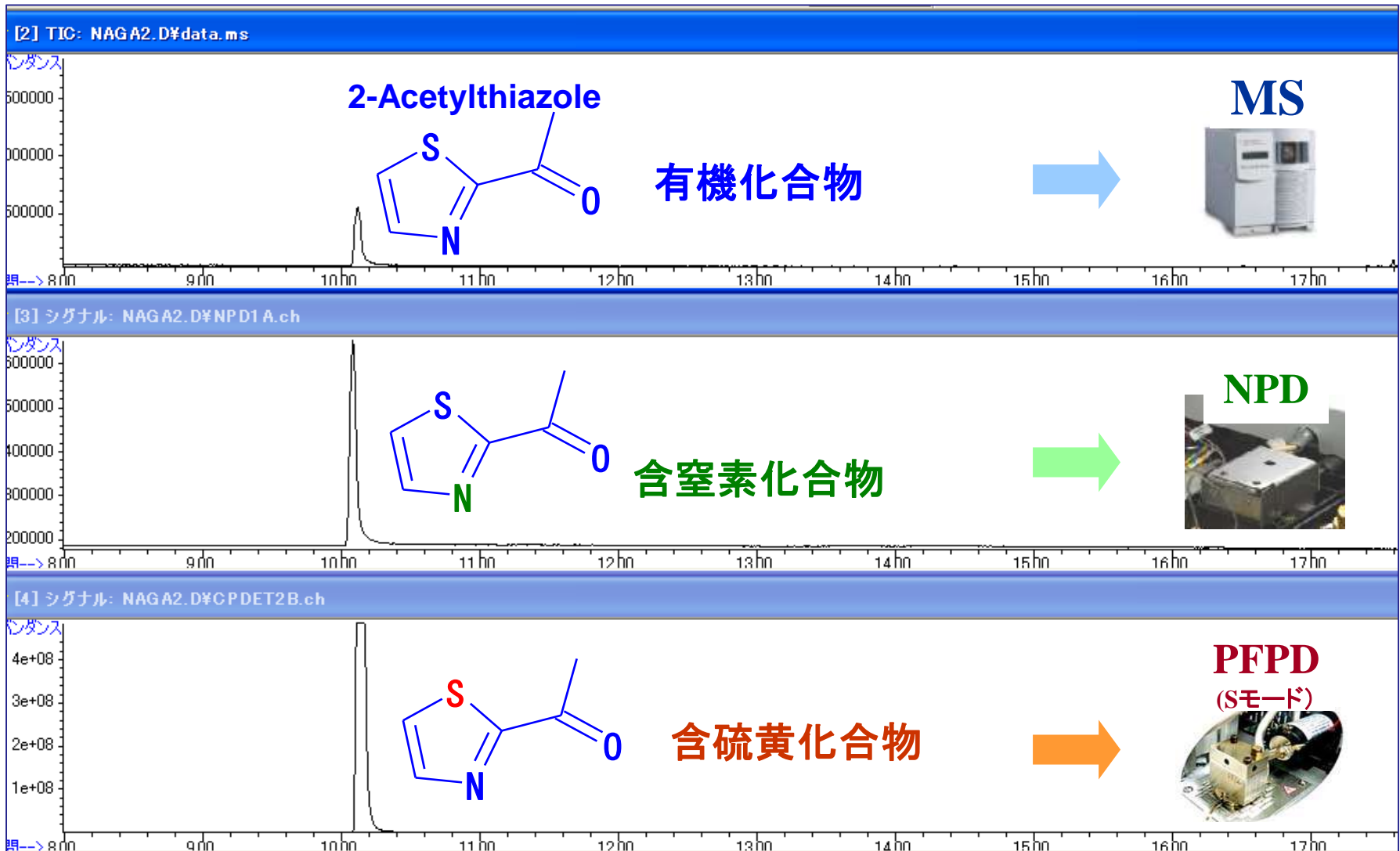


Agilent キャピラリーフローテクノロジーとの組み合わせが最適



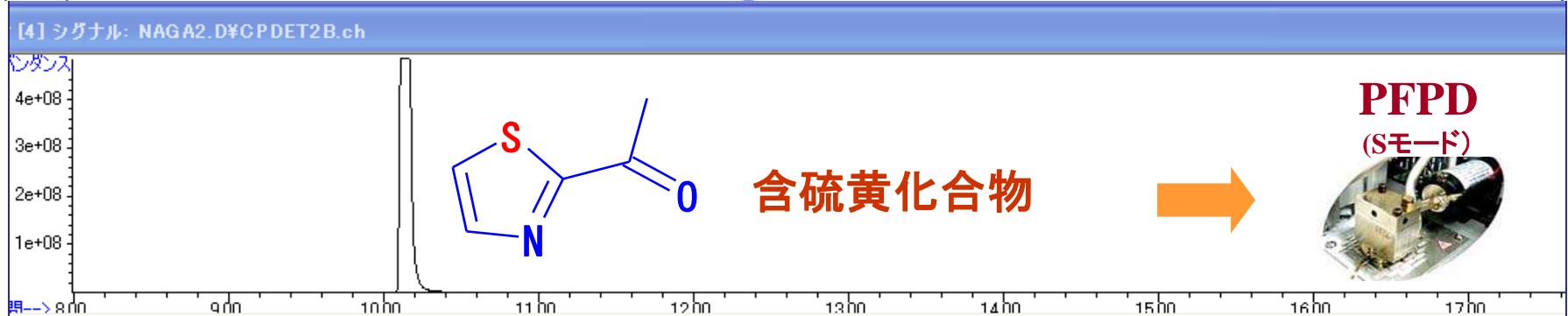
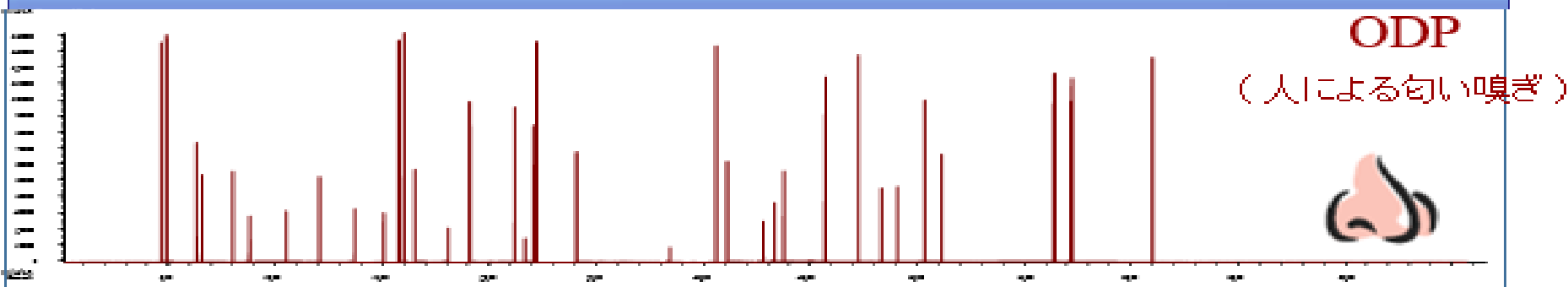
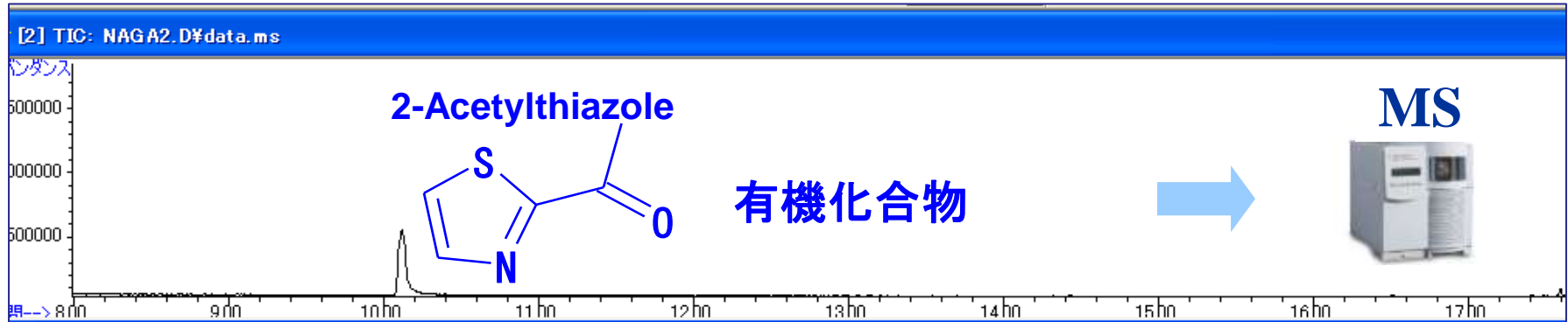
MSを含む多検出器同時分析  
多くの情報入手できます

# Agilent キャピラリフローテクノロジーによる GC / MS / NPD / PFPD (Sモード) 同時分析



3つの検出器による“リテンションタイムも合わせた同時分析”

# Agilent キャピラリフローテクノロジーによる GC / MS / NPD / PFPD (Sモード) 同時分析

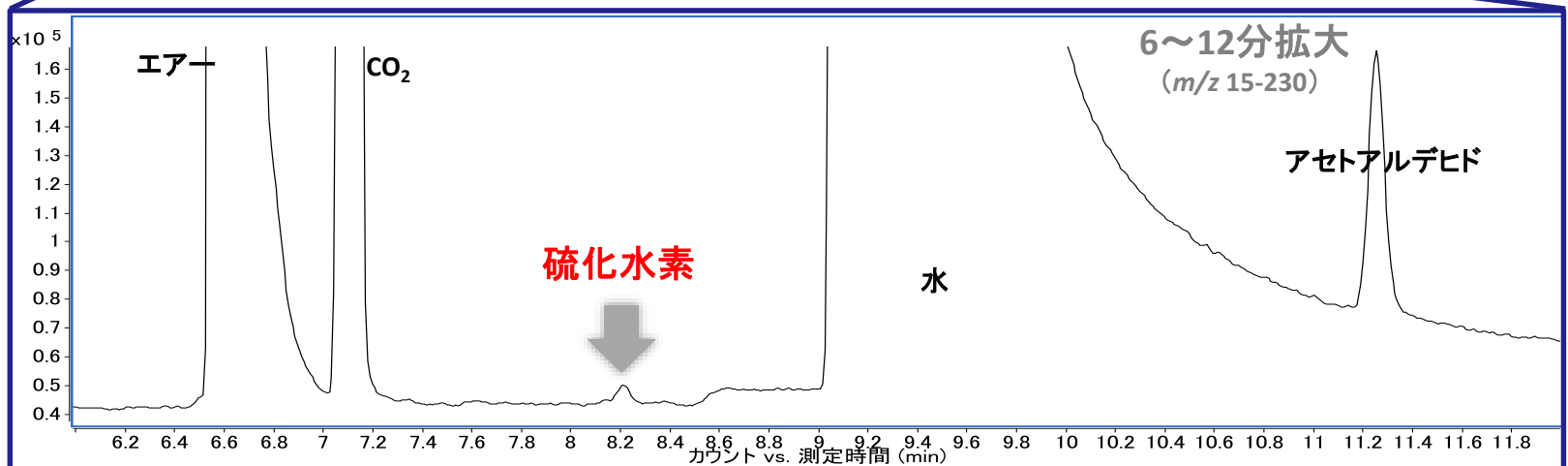
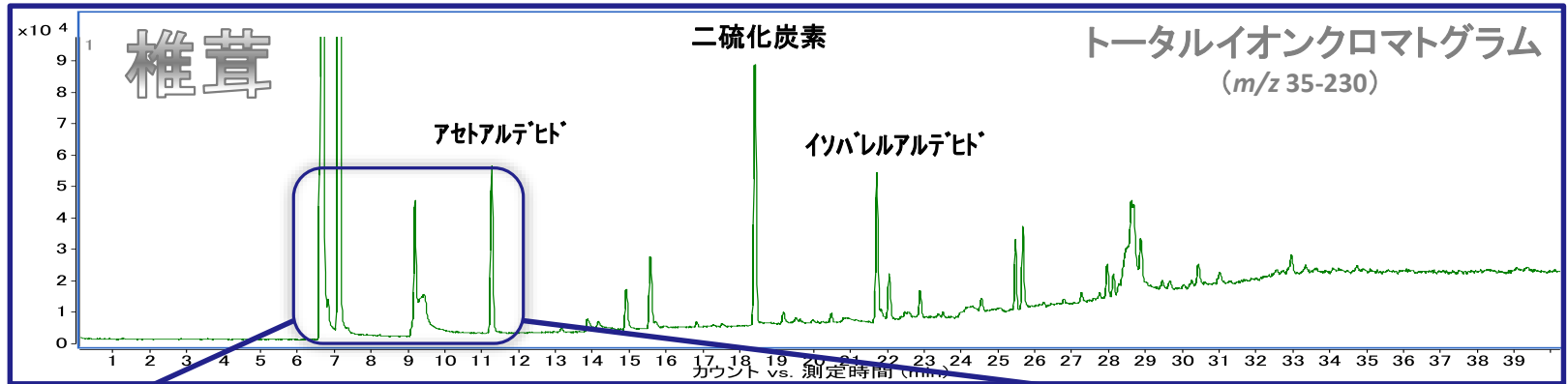


3つの検出器による“リテンションタイムも合わせた同時分析”

# 食品の分析例 ～椎茸～ HSS - GC / MS / PFPD (Sモード)

椎茸のHSS-GC/MS分析でのクロマトグラムです。

干し椎茸(2.0g、1mLル-プ)



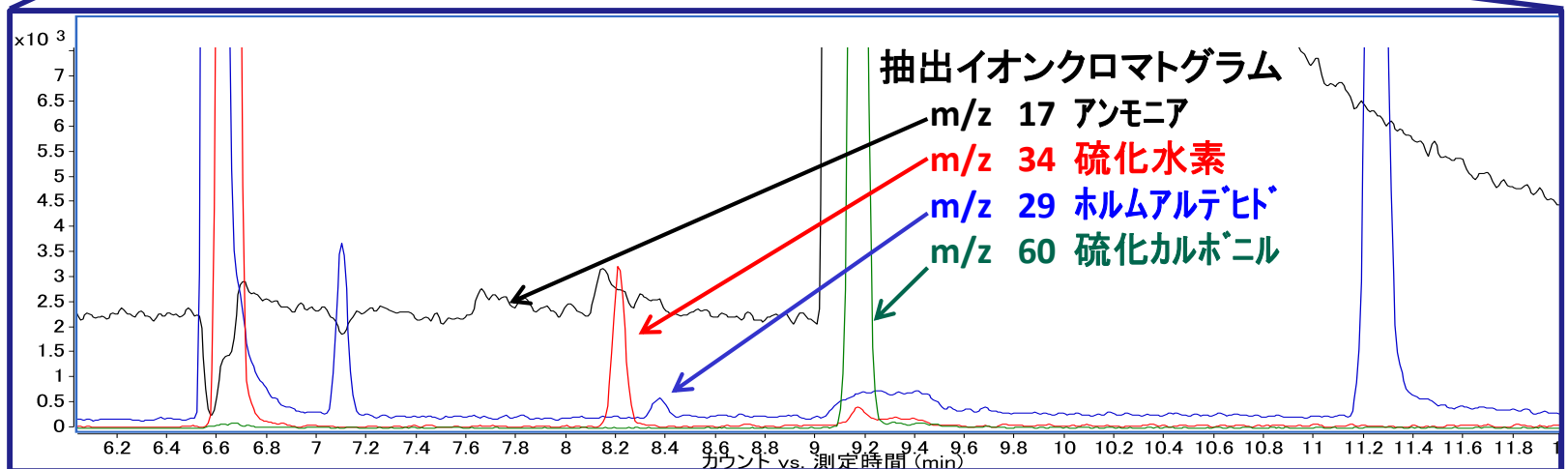
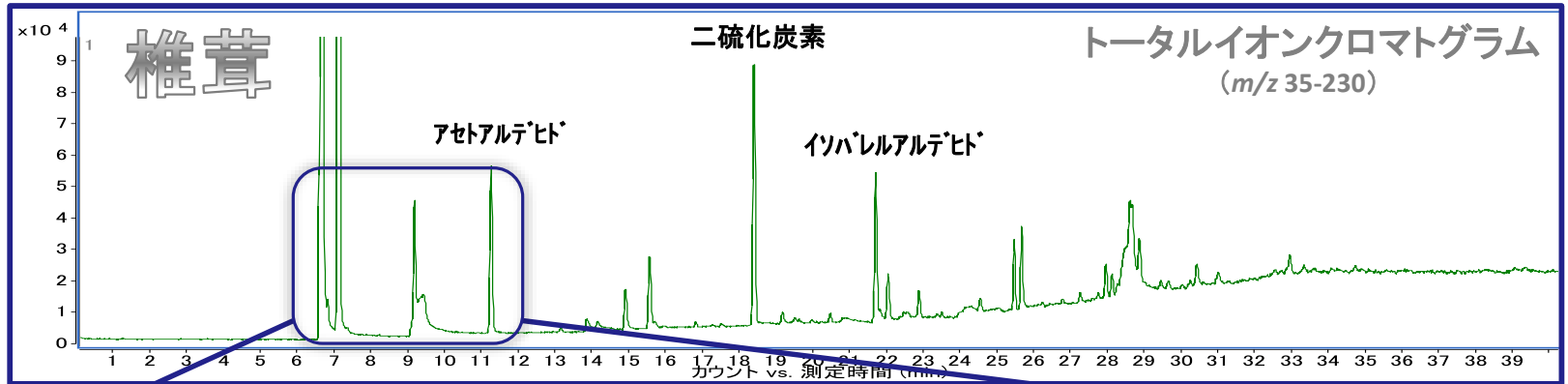
カラム HP-1 90m、オープン初期温度35度、スプリット10:1



# 食品の分析例 ～椎茸～ HSS - GC / MS / PFPD (Sモード)

椎茸のHSS-GC/MS分析でのクロマトグラムです。

干し椎茸(2.0g、1mLル-7)



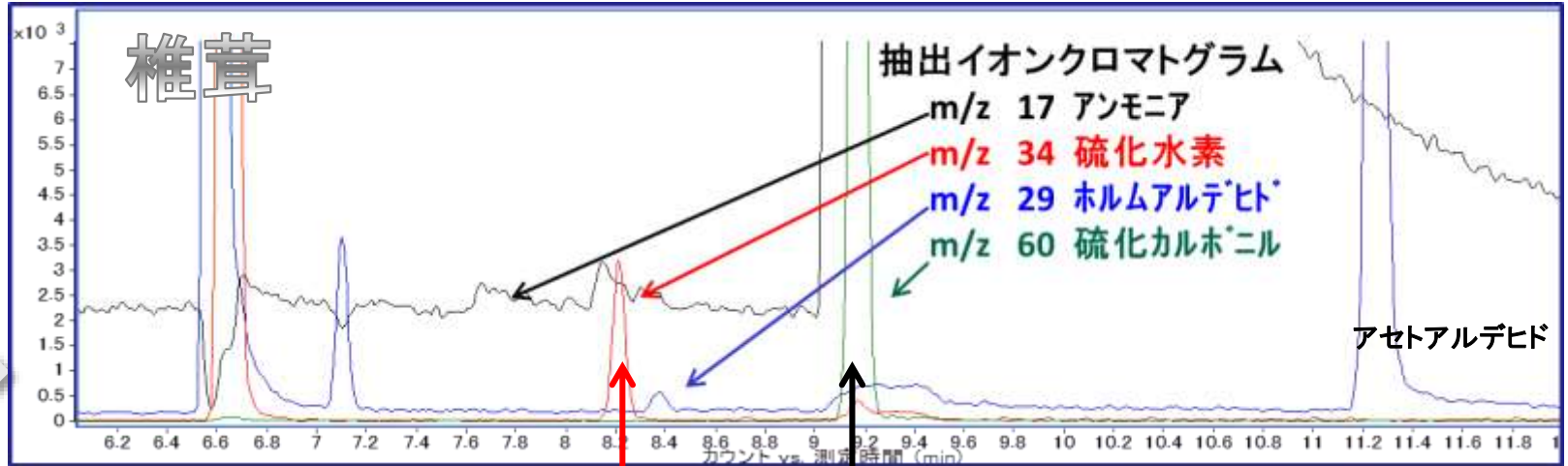
カラム HP-1 90m(60m+30m)、オープン初期温度35度、スプリット10:1

# 食品の分析例 ～椎茸～

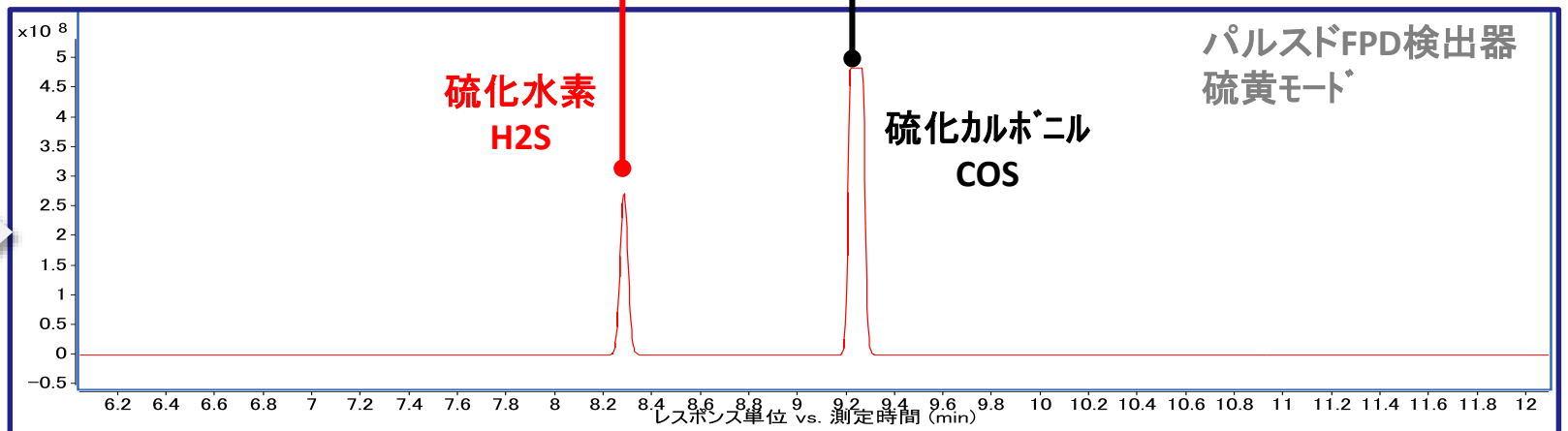
## HSS - GC / MS / PFPD (Sモード)

椎茸のHSS-GC/MS分析でのクロマトグラムです。

干し椎茸(2.0g、1mLル-ブ)



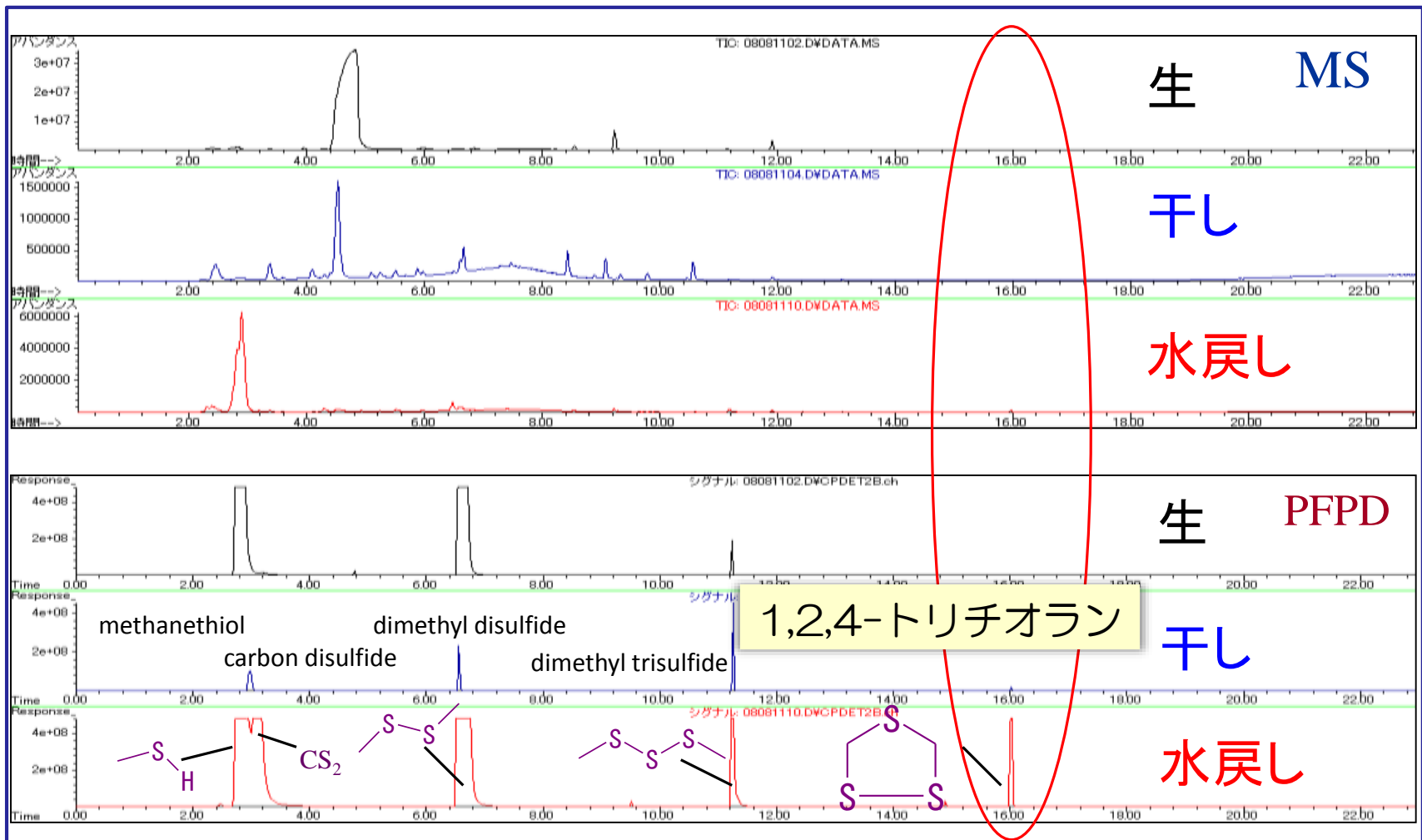
同時分析



カラム HP-1 90m(60m+30m)、オープン初期温度35度、スプリット10:1

# 食品の分析例 ～椎茸～

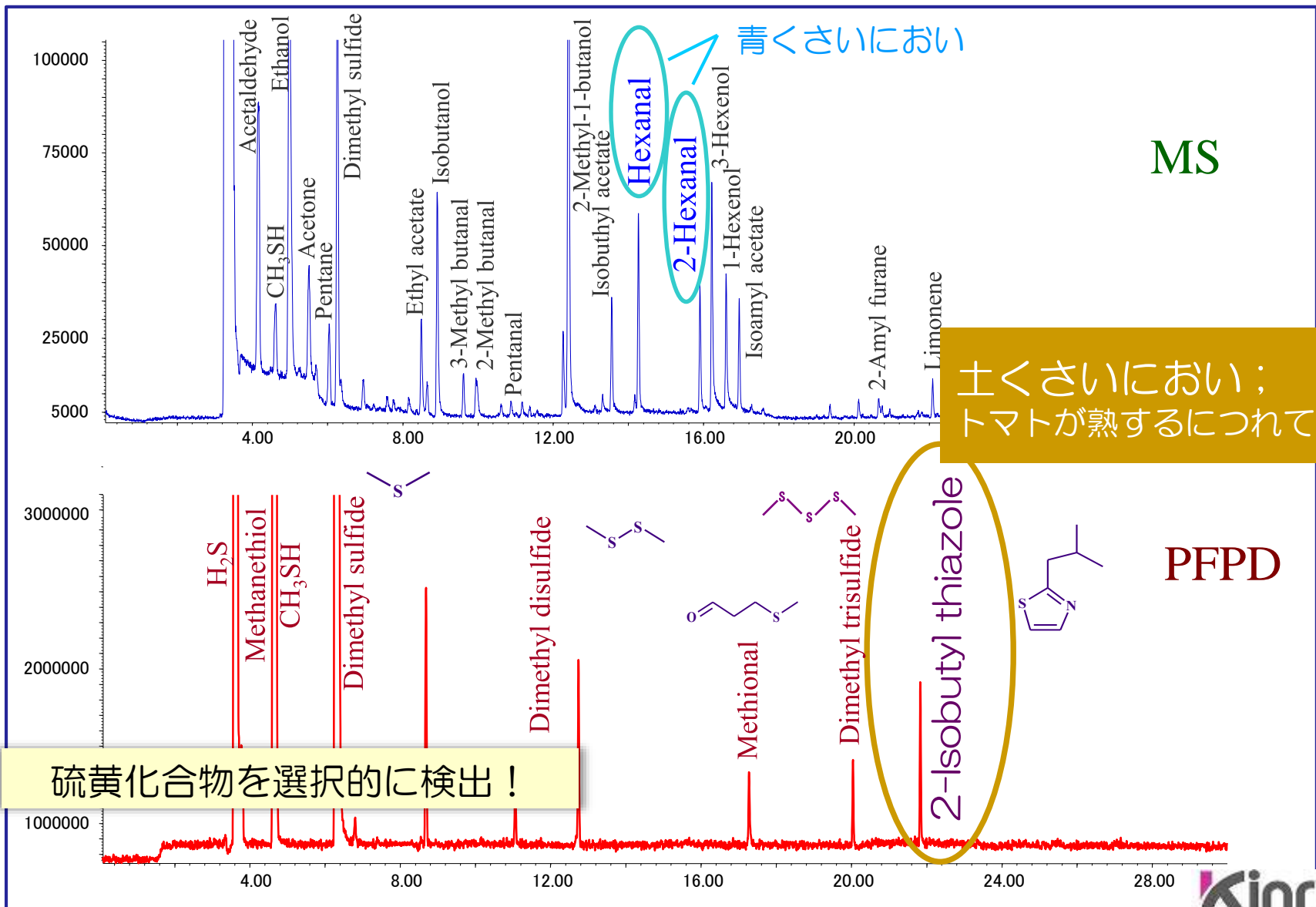
## P&T - GC / MS / NPD / PFPD (Sモード)



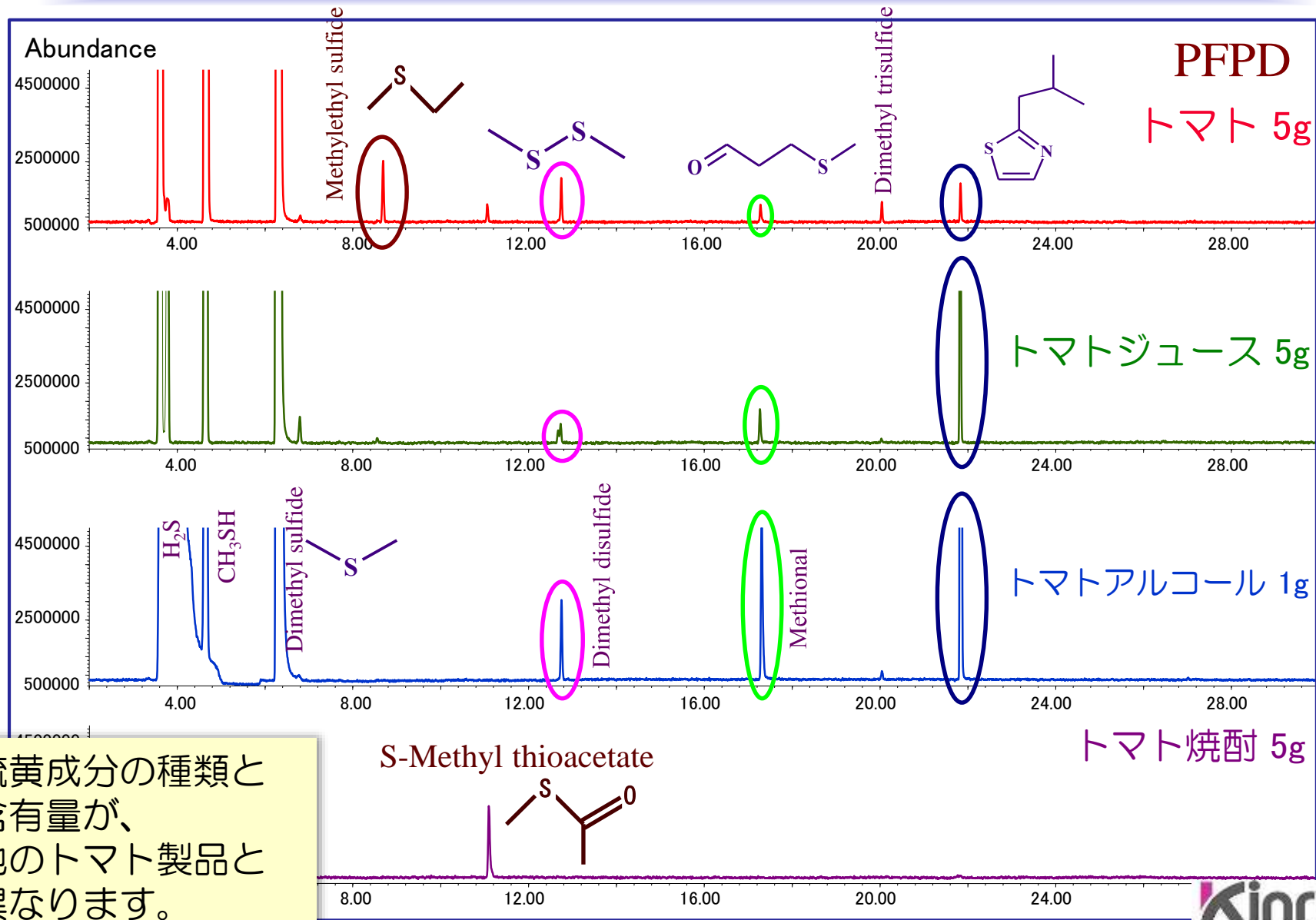
干椎茸を水で戻した際に生成すると言われている硫黄化合物が、PFPDでは一目瞭然です。特に水で戻した干椎茸の特有香气成分である1,2,4-トリチオランの違いがよく検出できています。

# 食品の分析例 ～トマト～

## HSS - GC / MS / PFPD (SEモード)



# 食品の分析例 ～トマト加工品～ HSS - GC / MS / PFPD (SEMモード)

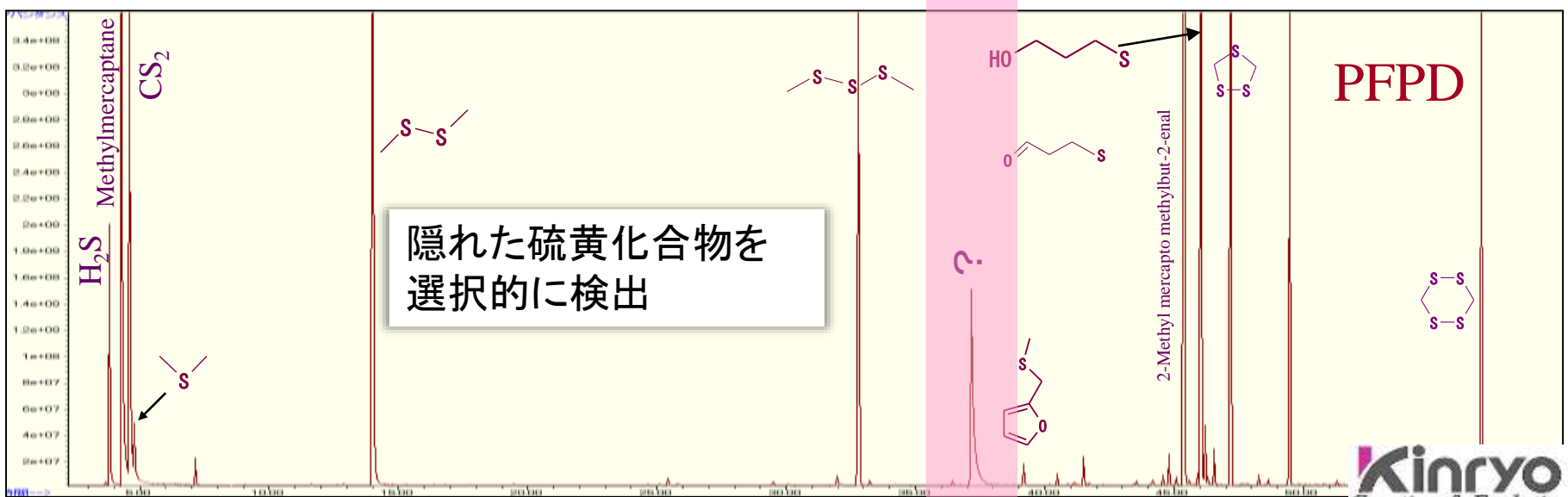
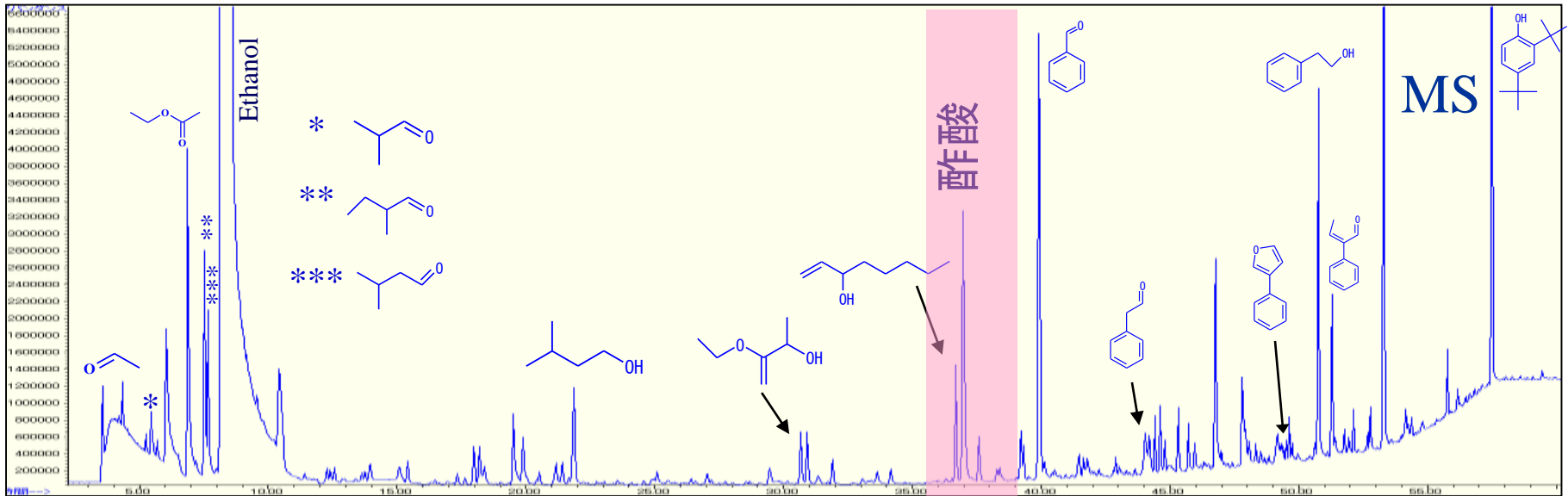


硫黄成分の種類と含有量が、他のトマト製品と異なります。



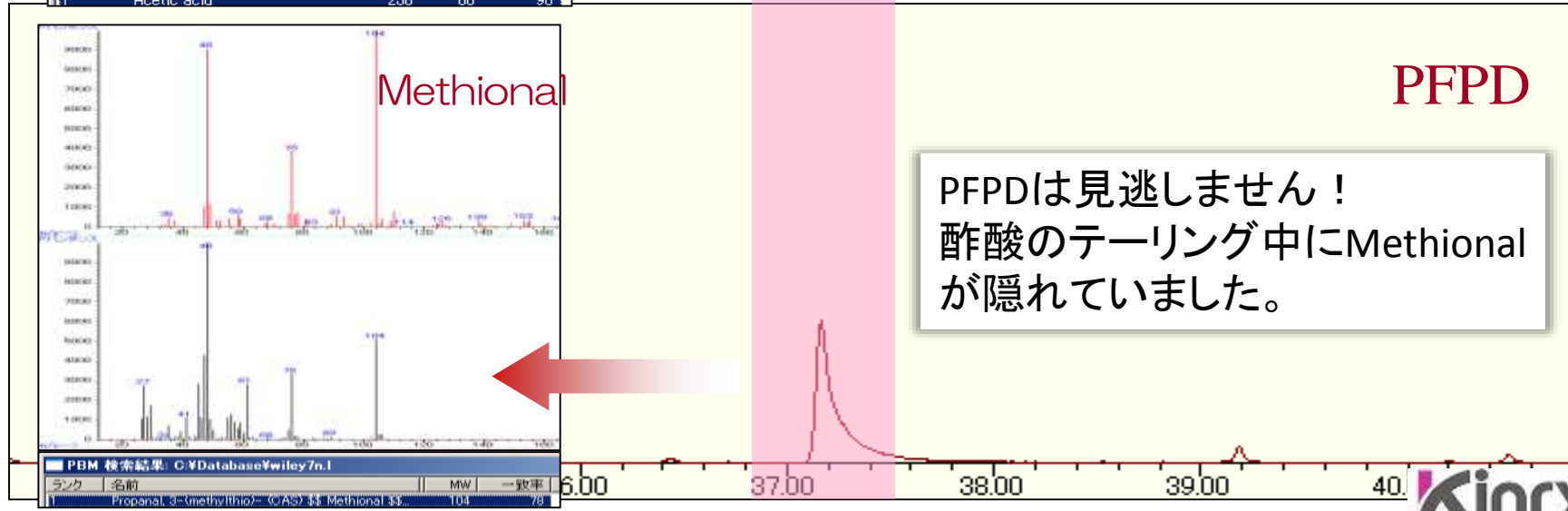
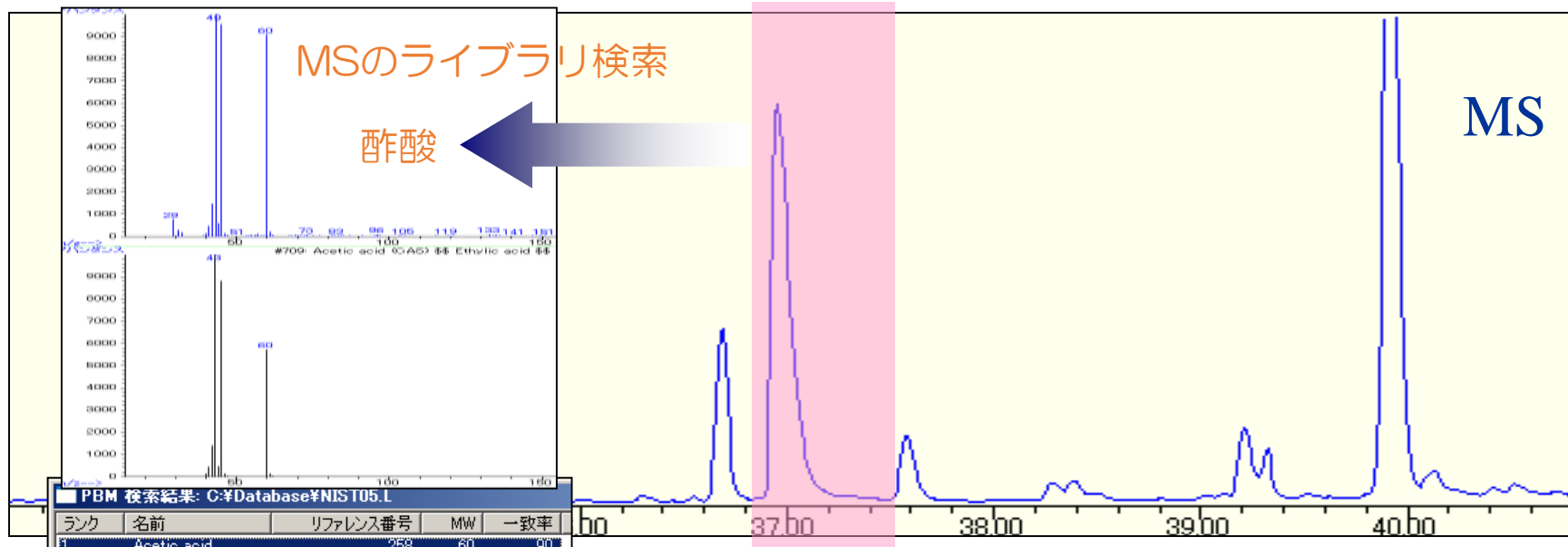
# 食品の分析例 ~めんつゆ~

## SPME - GC / MS / PFPD (SEモード)



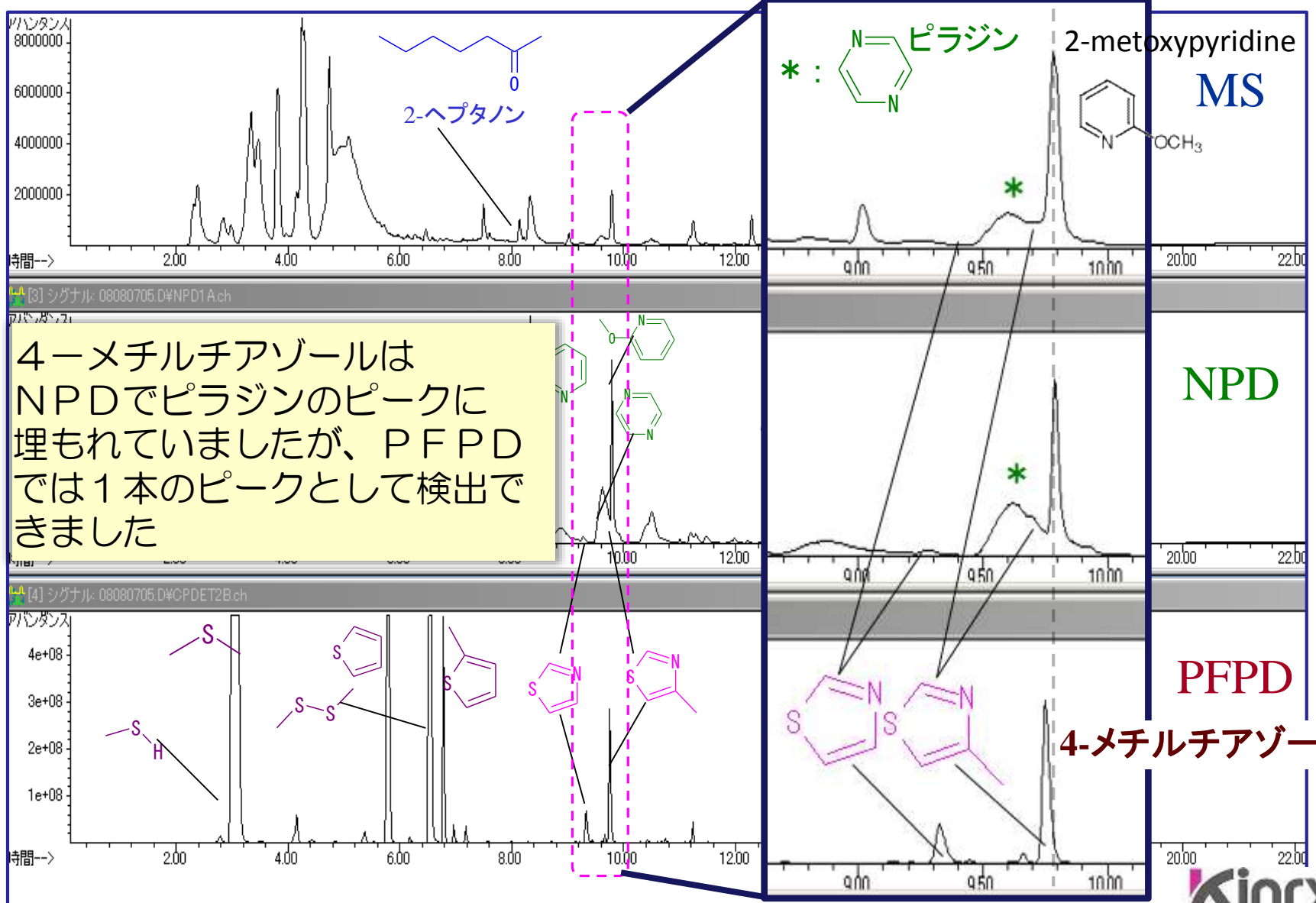
# 食品の分析例 ~めんつゆ~

## SPME - GC / MS / PFPD (SEMモード)

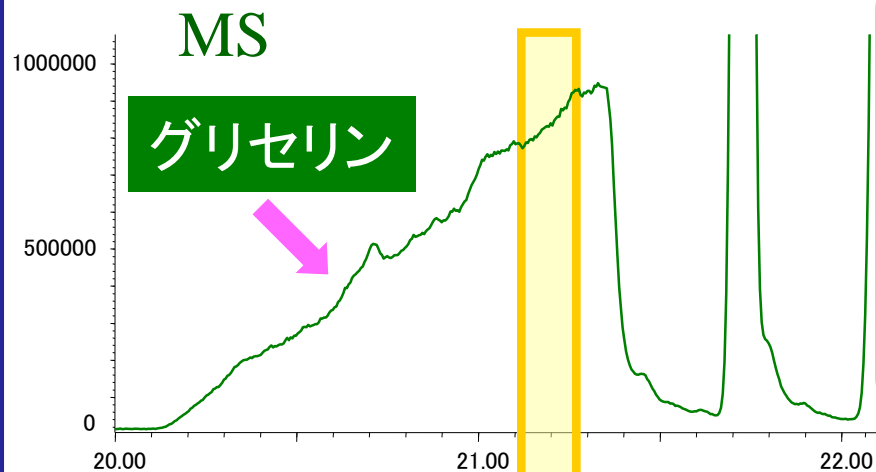


# 食品の分析例 ～缶コーヒー～

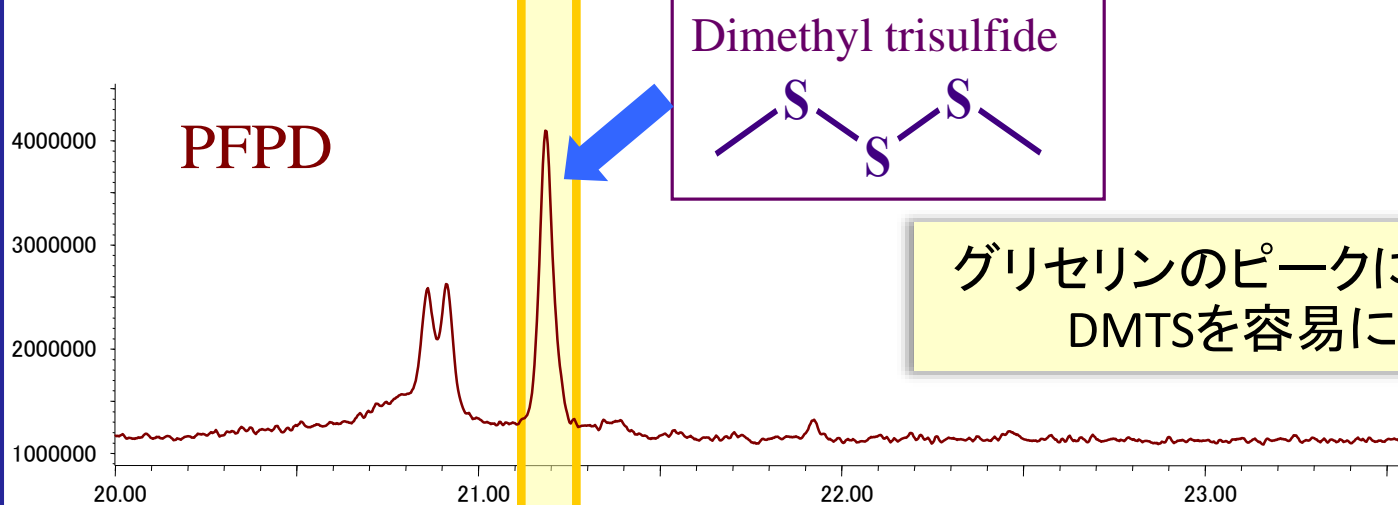
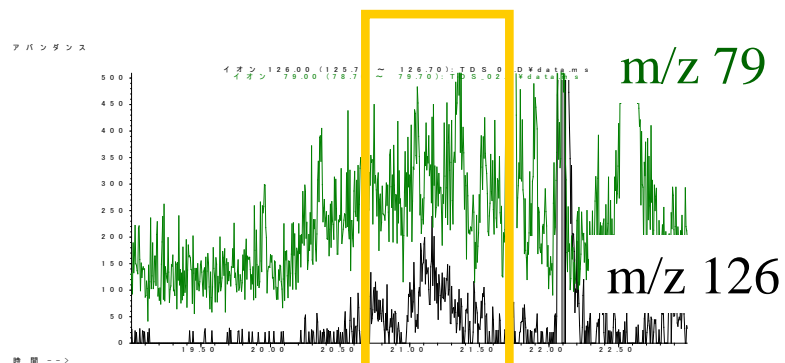
## P&T - GC / MS / NPD / PFPD



# 食品の分析例 ～白ワインの分析～ TDS - GC / MS / PFPD (SEMモード)



抽出イオンクロマトグラムでも検出は難しい

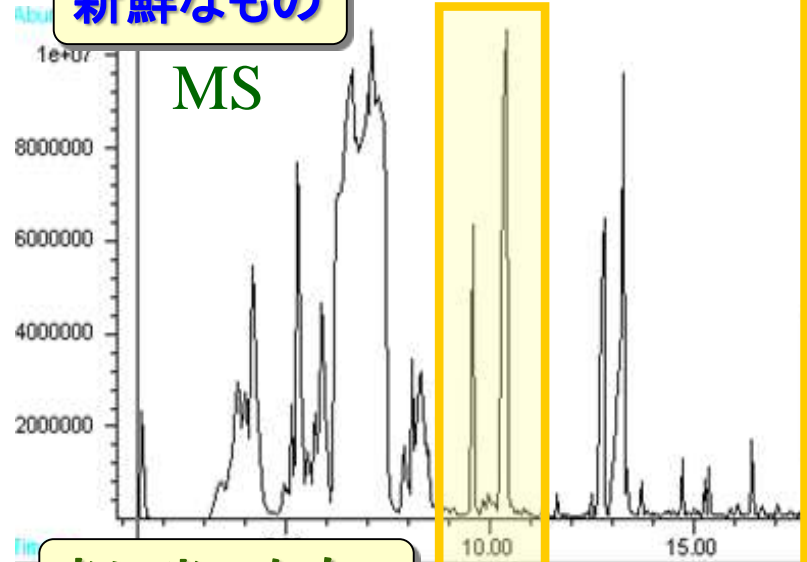


グリセリンのピークに埋もれた  
DMTSを容易に検出

# 食品の分析例 ～ビール～ Twister - GC / MS / PFPD (SEMモード)

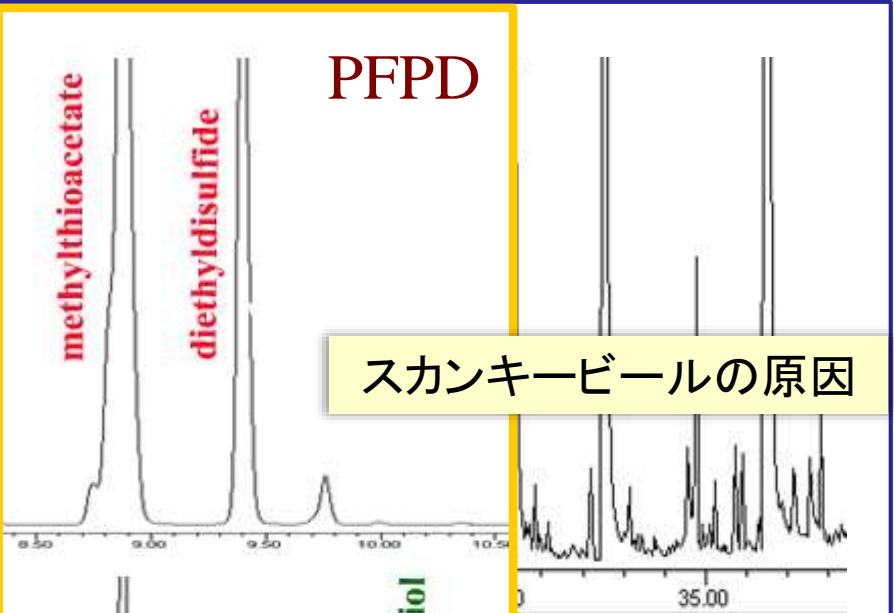
新鮮なものの

MS



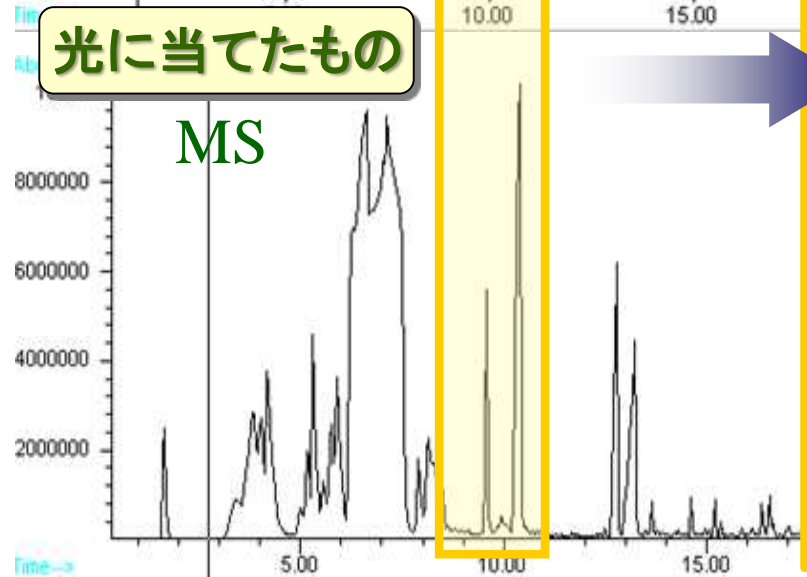
methylthioacetate  
diethyldisulfide  
PFPD

スキャンキービールの原因

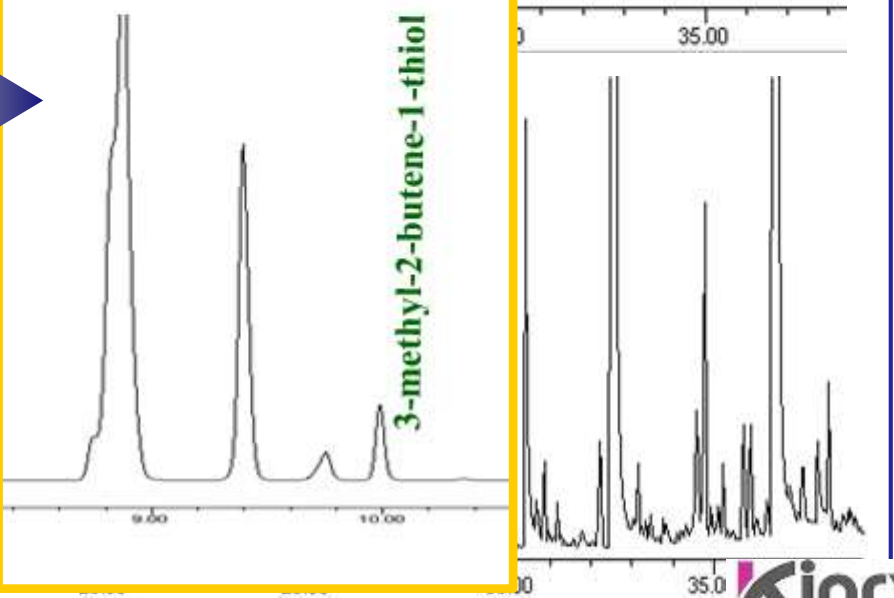


光に当てたものの

MS



3-methyl-2-butene-1-thiol

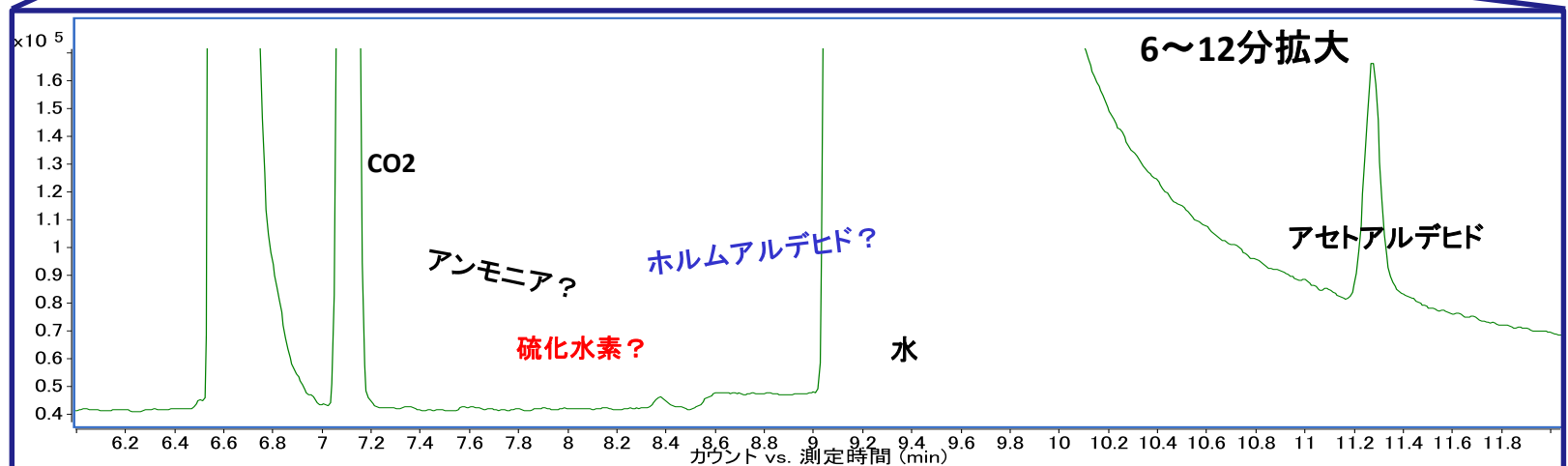
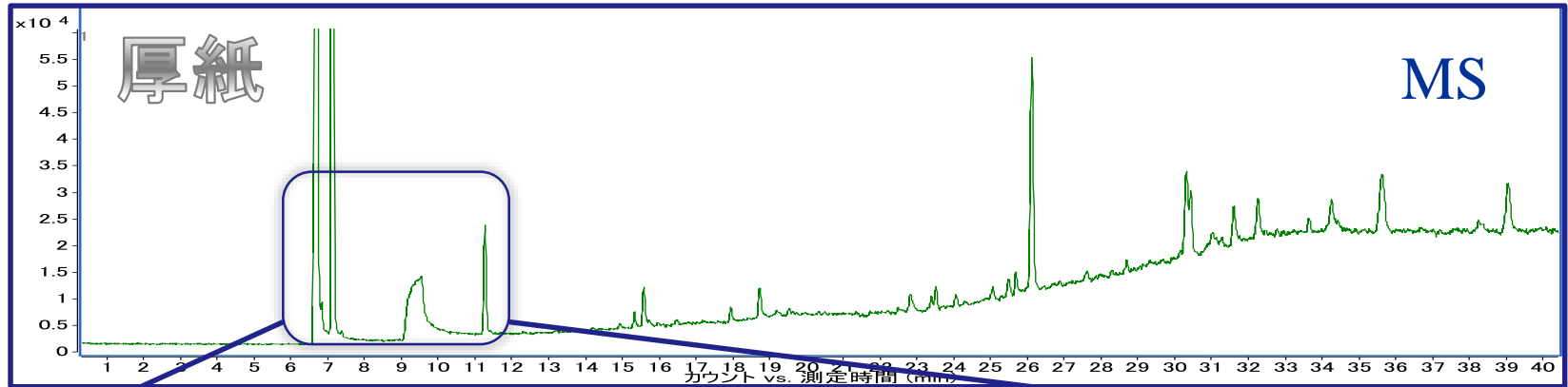




# 材料の分析例 ～厚紙～ HSS - GC / MS / PFPD (Sモード)

今度は厚紙のGC/MS分析でのクロマトグラムです。

厚紙(1.5g、1mLルーフ)

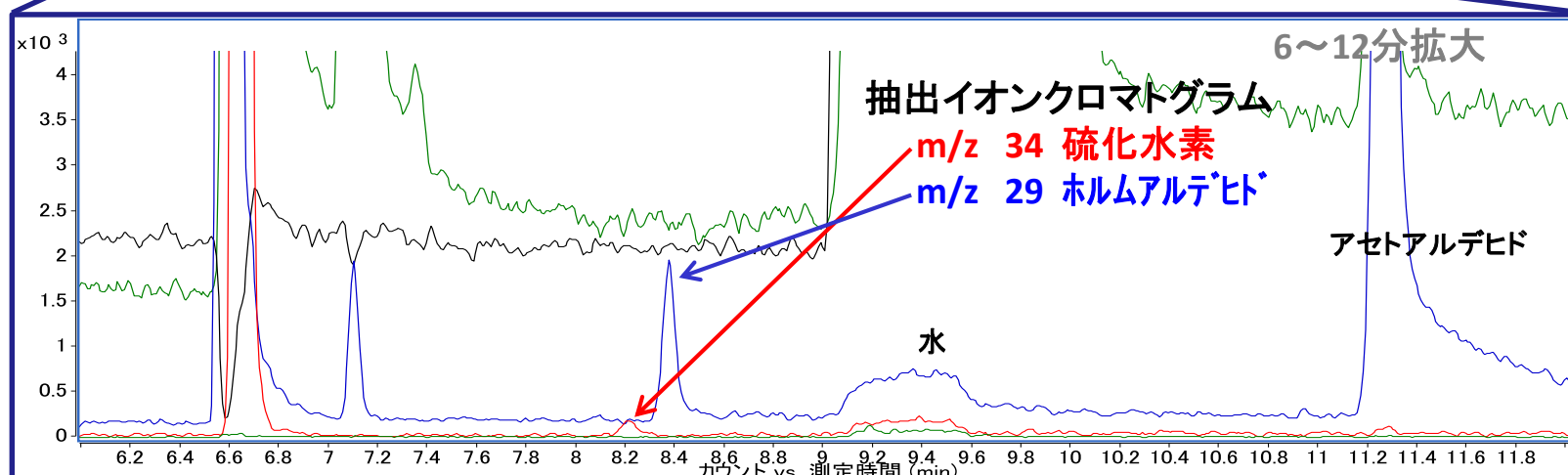
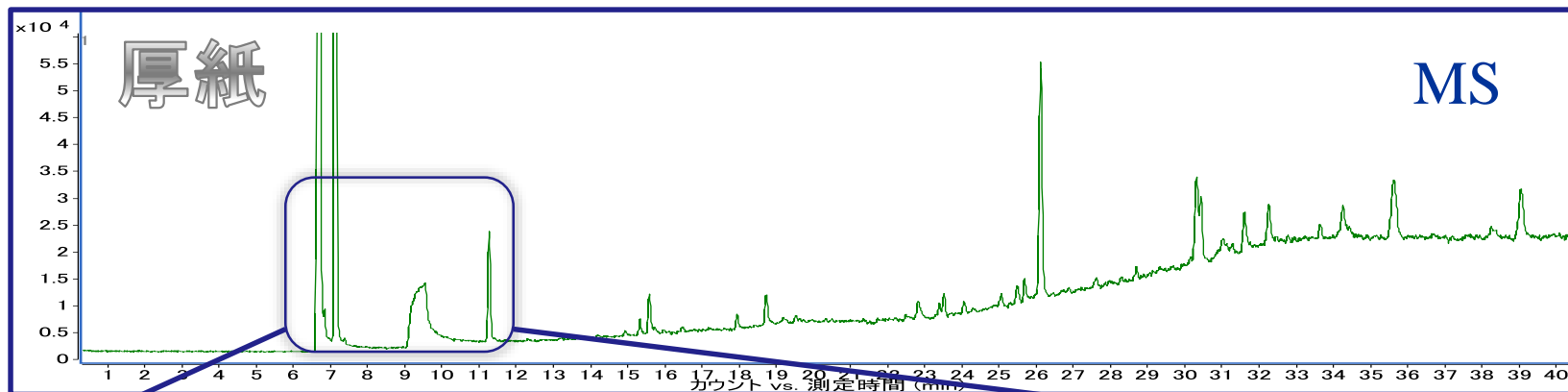


カラム HP-1 90m(60m+30m)、オープン初期温度35度、スプリット10:1

# 材料の分析例 ～厚紙～ SPME - GC / MS / PFPD (Sモード)

今度は厚紙のGC/MS分析でのクロマトグラムです。

厚紙(1.5g、1mLルーフ)

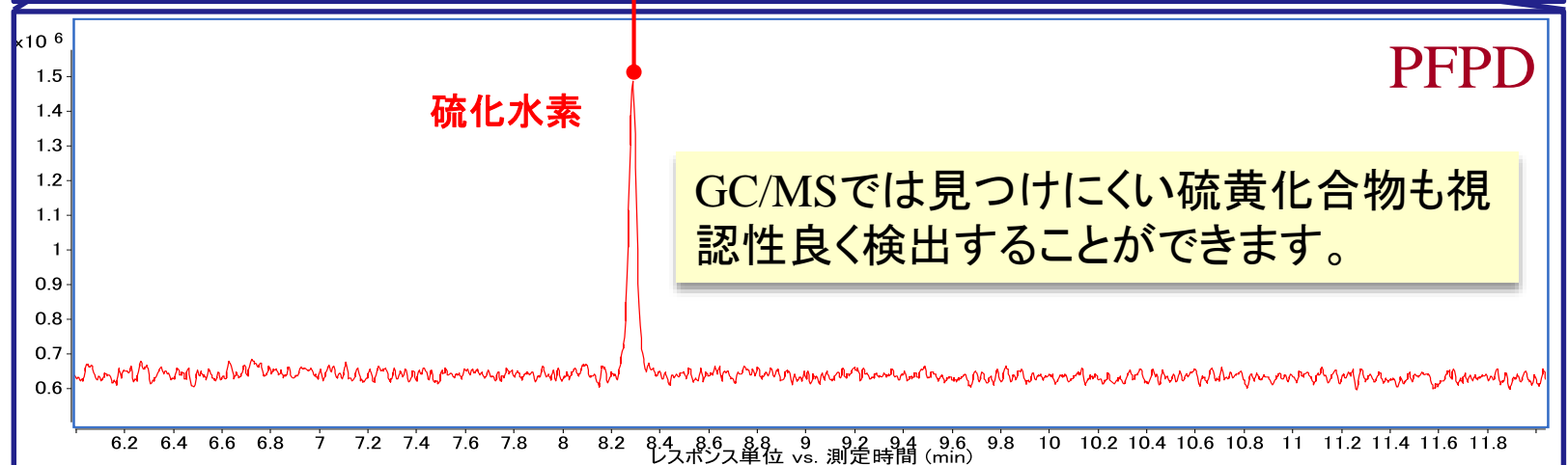
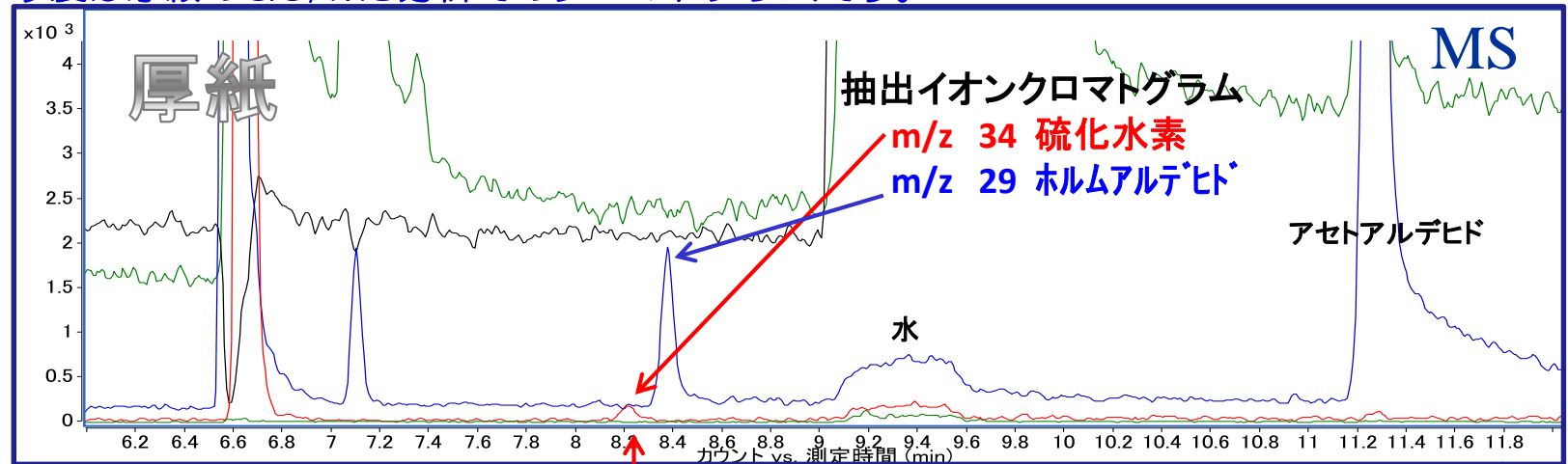


カラム HP-1 90m(60m+30m)、オープン初期温度35度、スプリット10:1

# 材料の分析例 ～厚紙～ SPME - GC / MS / PFPD (SEMモード)

今度は厚紙のGC/MS分析でのクロマトグラムです。

厚紙(1.5g、1mLルーフ)

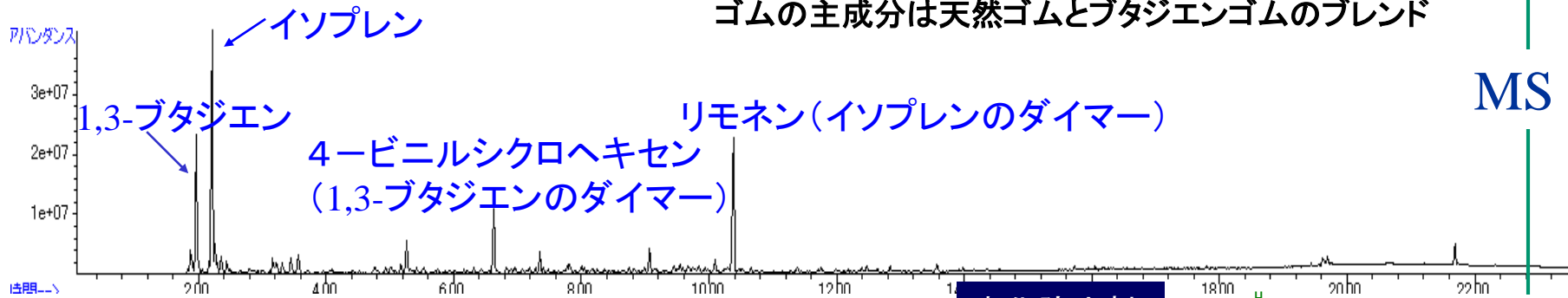


カラム HP-1 90m(60m+30m)、オープン初期温度35度、スプリット10:1

# 材料の分析例 ～タイヤ～

## 熱分解 - GC / MS / NPD / PFPD (Sモード)

ゴムの主成分は天然ゴムとブタジエンゴムのブレンド

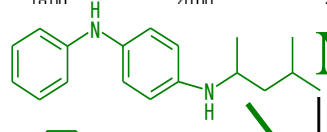


MS

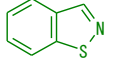
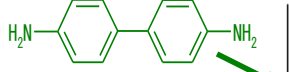
1分析でゴムの主成分と添加剤の情報を得ることができます。  
 NPDでゴムの老化防止剤であるDMBPPD及びその熱分解物  
 PFPDでチアゾール系の加硫促進剤であるMBTS及びその分解物

老化防止剤

DMBPPD

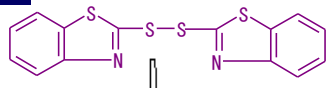


NPD

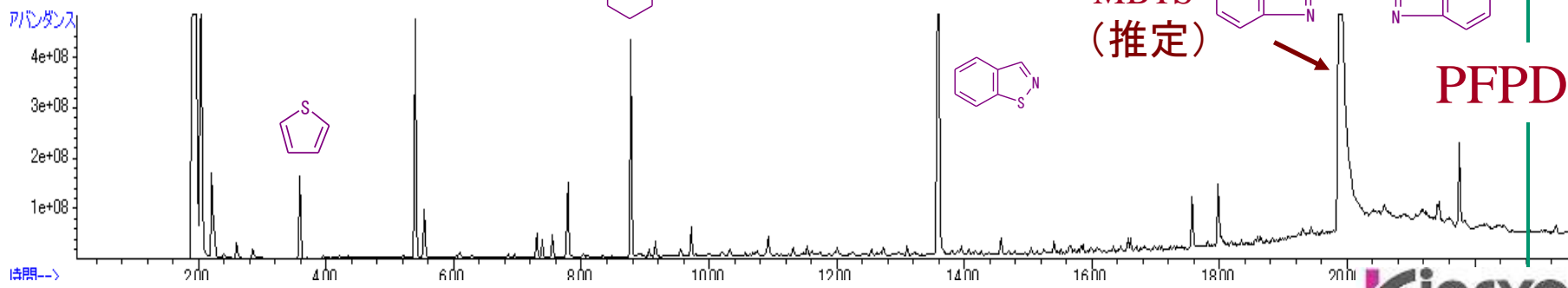


加硫促進剤

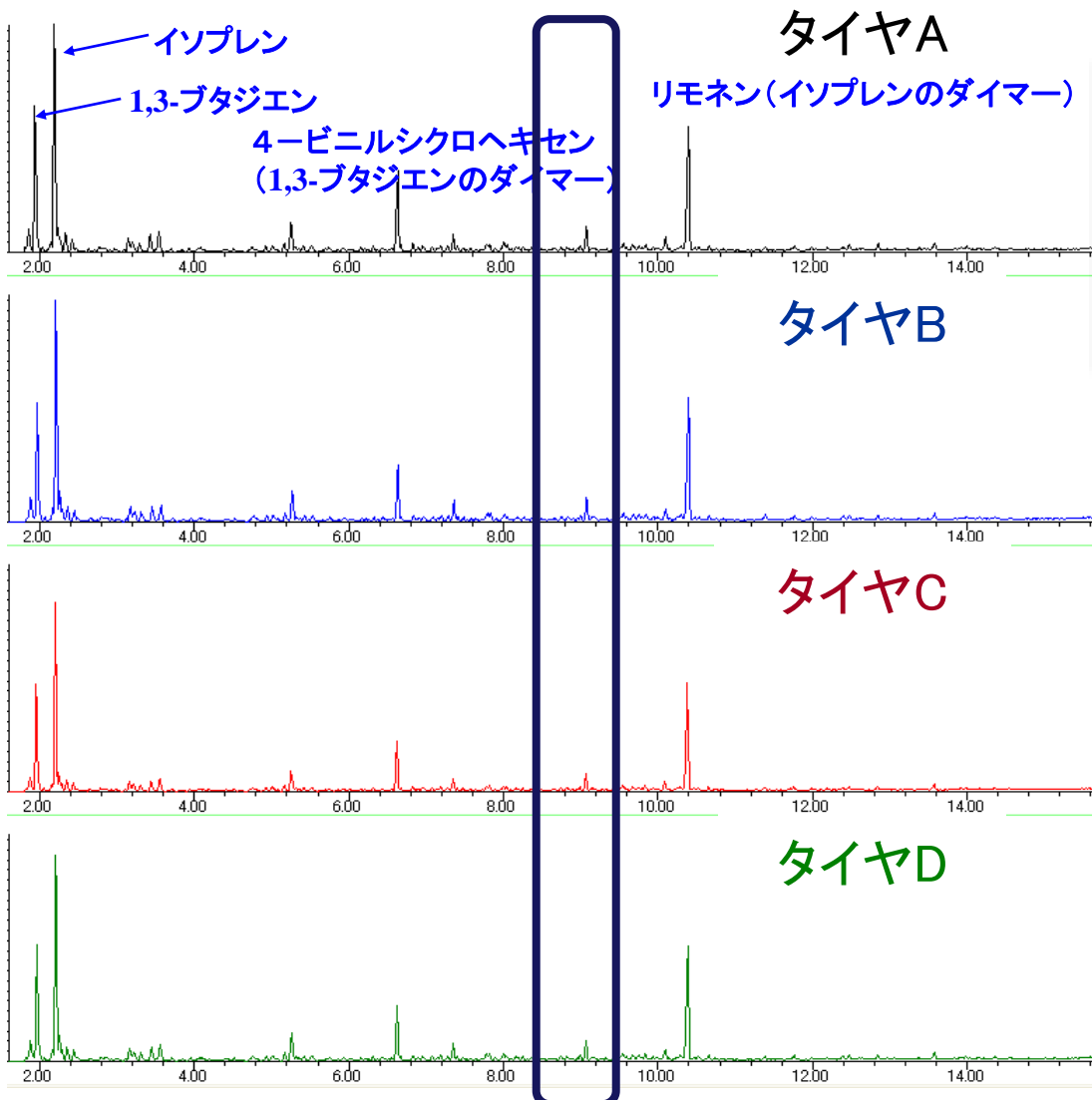
MBTS (推定)



PFPD



# 材料の分析例 ～タイヤの種類による違い～ 熱分解 - GC / MS / NPD / PFPD (Sモード)



タイヤA

リモネン(イソプレンのダイマー)

タイヤB

タイヤC

タイヤD

MS

MSでは全てのサンプルから天然ゴム、ブタジエンゴムの熱分解生成物が検出されておりゴム4種間の差違を見出すのは難しい。



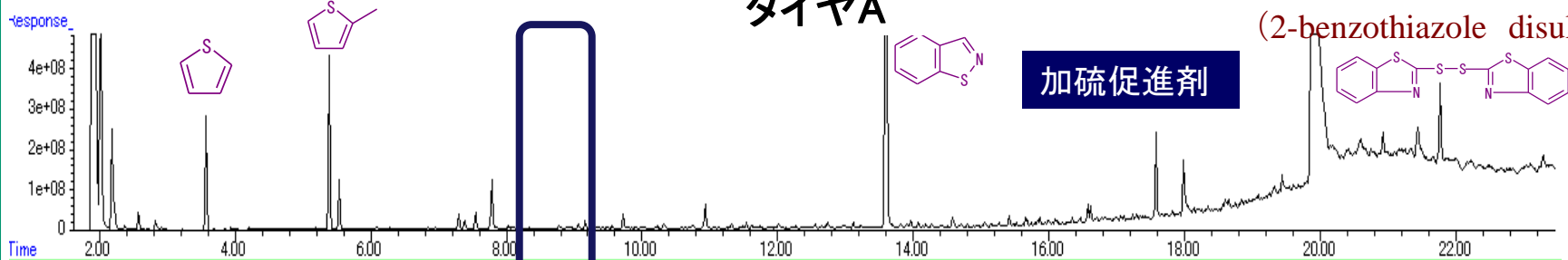
# 材料の分析例 ~タイヤの種類による違い~ 熱分解 - GC / MS / NPD / PFPD (Sモード)

PFPD

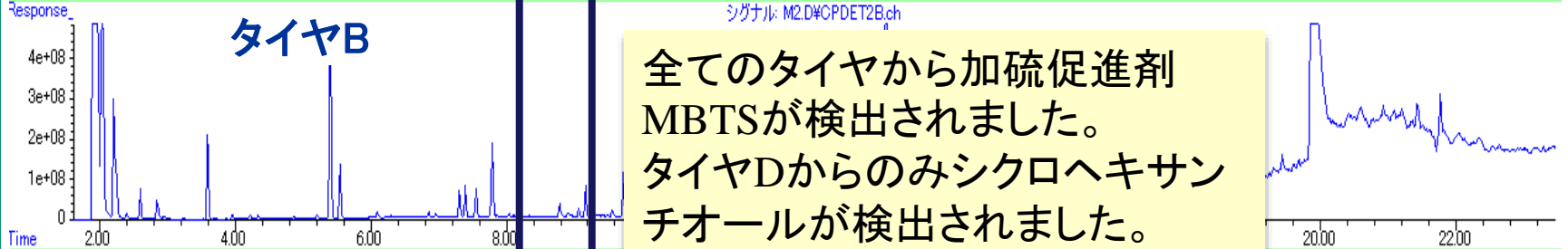
タイヤA

MBTS

(2-benzothiazole disulfide)

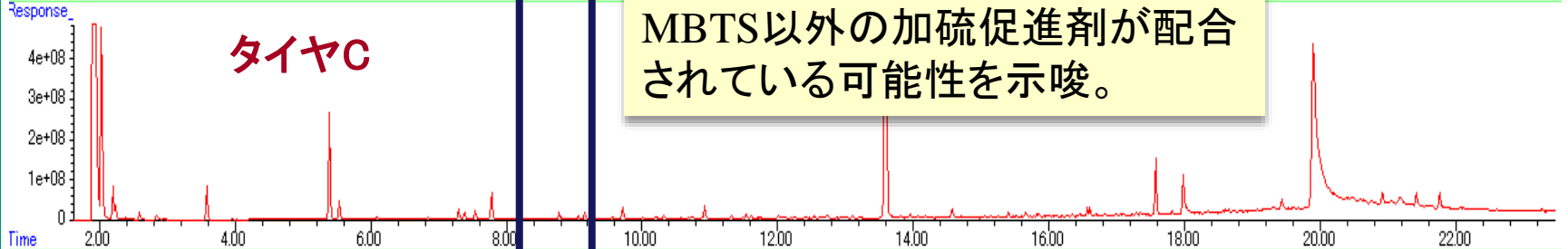


加硫促進剤

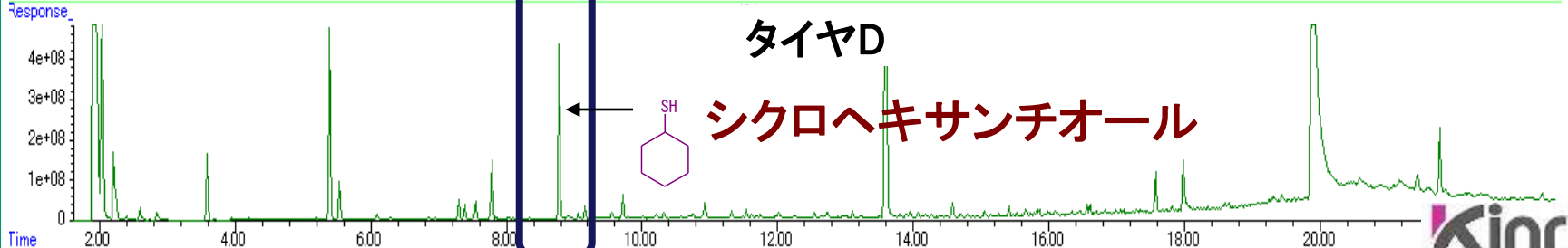


タイヤB

全てのタイヤから加硫促進剤  
MBTSが検出されました。  
タイヤDからのみシクロヘキサ  
チオールが検出されました。  
MBTS以外の加硫促進剤が配合  
されている可能性を示唆。



タイヤC

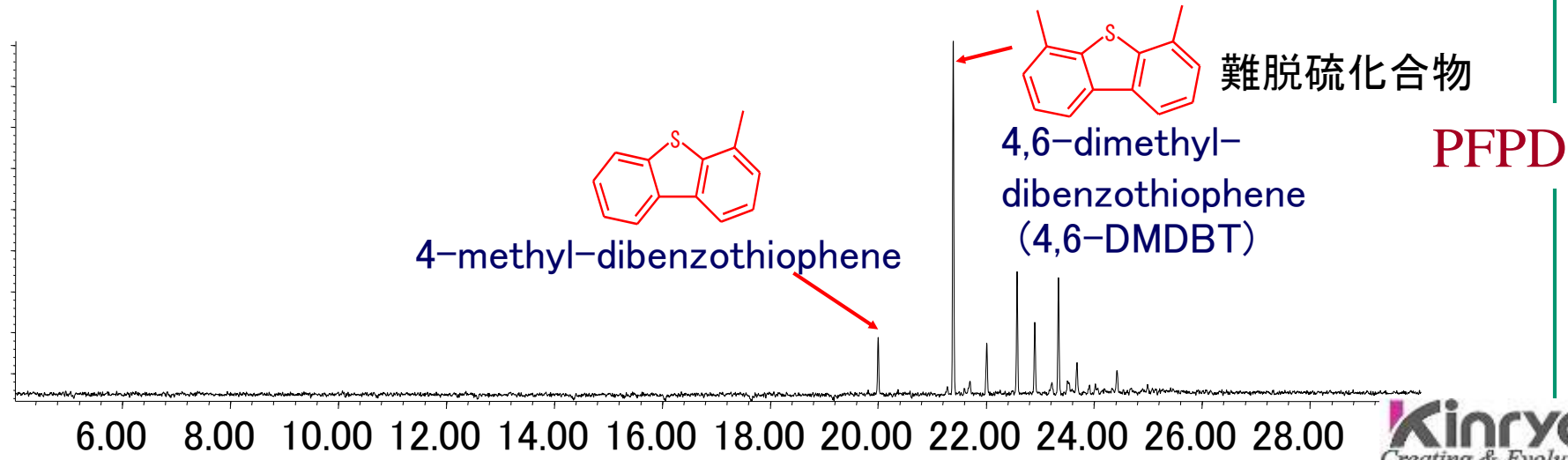
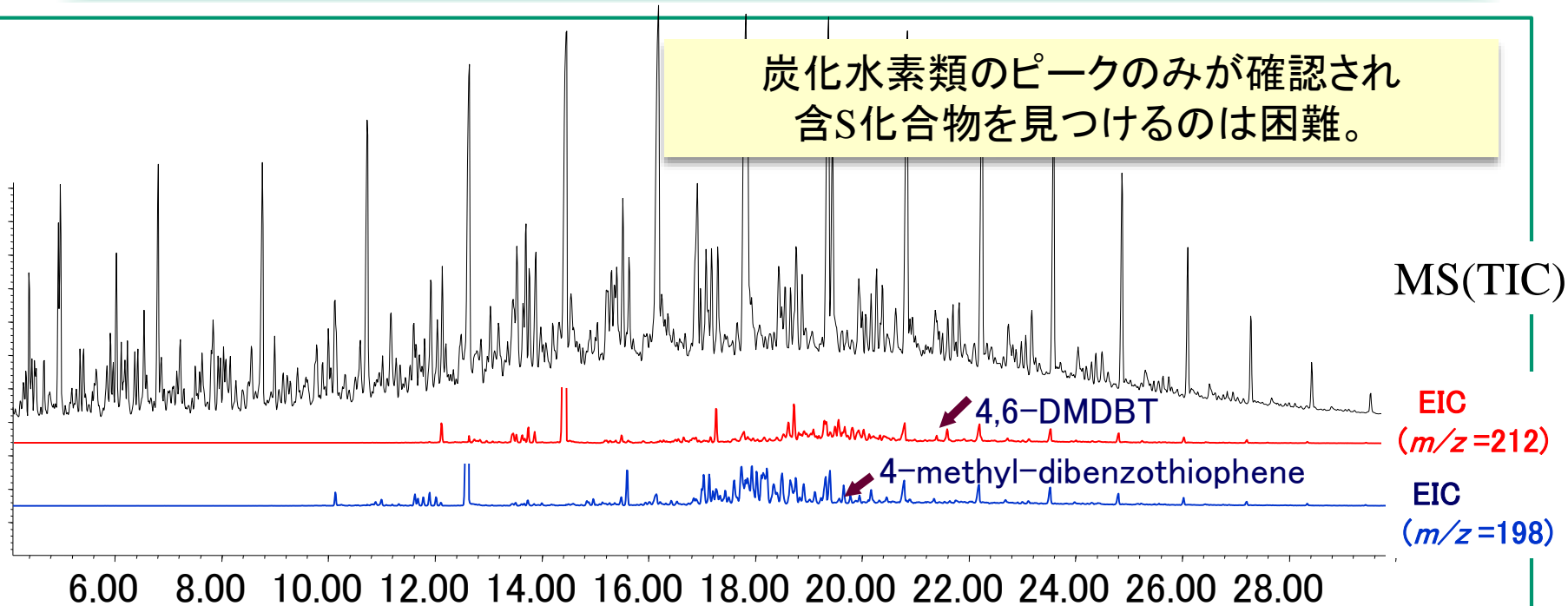


タイヤD

シクロヘキサチオール

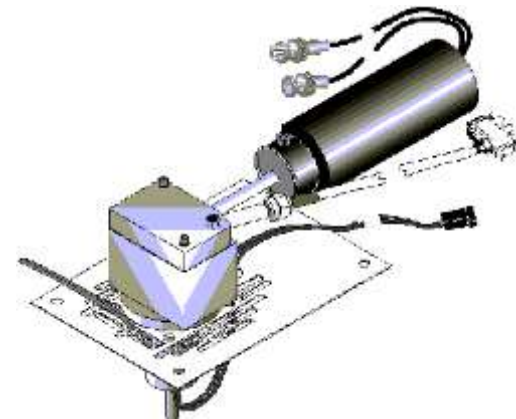
# 材料の分析例 ～軽油の分析～ GC / MS , GC / PFPD (Sモード)

炭化水素類のピークのみが確認され  
含S化合物を見つけるのは困難。



# PFPD（硫黄モード）のまとめ1

- **高感度** : < 1 pg S/sec
- **高選択性**
  - S :  $10^5 \sim 10^6$  S/C
- **検量線を二次曲線 or 直線で作成**
  - **定量**: 直線で容易なキャリブレーション  
(但しダイナミックレンジは2~3桁)
  - **定性**: 二次曲線で視認性UP



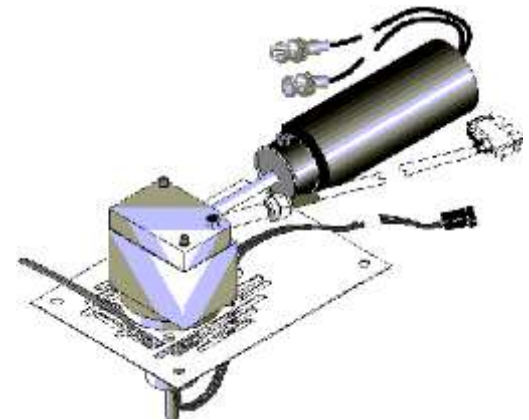
**Kinryo**  
Creating & Evolution

Agilent社のキャピラリ・フロー・テクノロジーとの組み合わせが最適です。

- MSや他の高選択性検出器との同時測定
  - ⇒ 多くの情報を短時間に入手できます。
- 高選択性なので、マトリックスの影響を受けません。
  - ⇒ クロマトグラムが見易く、解析時間を短くできます。
- MSでの検出が難しい硫黄化合物も選択的かつ高感度に検出
  - ⇒ 定性が容易になり、化合物の見落としが低減されます。

# PFPD（硫黄モード）のまとめ2

- **ガス消費量の節約**
  - Air : 10mL/min
  - H<sub>2</sub> : 10mL/min
  - Make upガス(Air) : 10mL/min
- **取扱が簡単**
- **硫黄以外の元素も選択的に分析できます。**  
(オプション)



ご清聴ありがとうございました。