

センサーガスクロによる硫黄化合物 の高感度分析

2016/3/4

日本写真印刷株式会社

FIS株式会社

内容

- センサーガスクロ (SGC) の概要 (構造、検出器、周辺機器)
- 歯科医用口臭測定器の概要 (呼気中硫黄化合物分析器)
- 微量 H_2S の検出 (水素中の硫黄化合物分析--検討中)

SGCの特徴（基本コンセプト）

■ 微量試料で高感度に計測

- ・ 試料 1～5cc
- ・ ppbオーダーから計測可能

■ 検知対象ガスを特定（用途限定）

- ・ 特定ガス成分を分析

■ 簡単操作・短時間計測

- ・ 測定時間 4分または8分
- ・ 試料注入で自動測定
- ・ 自動解析

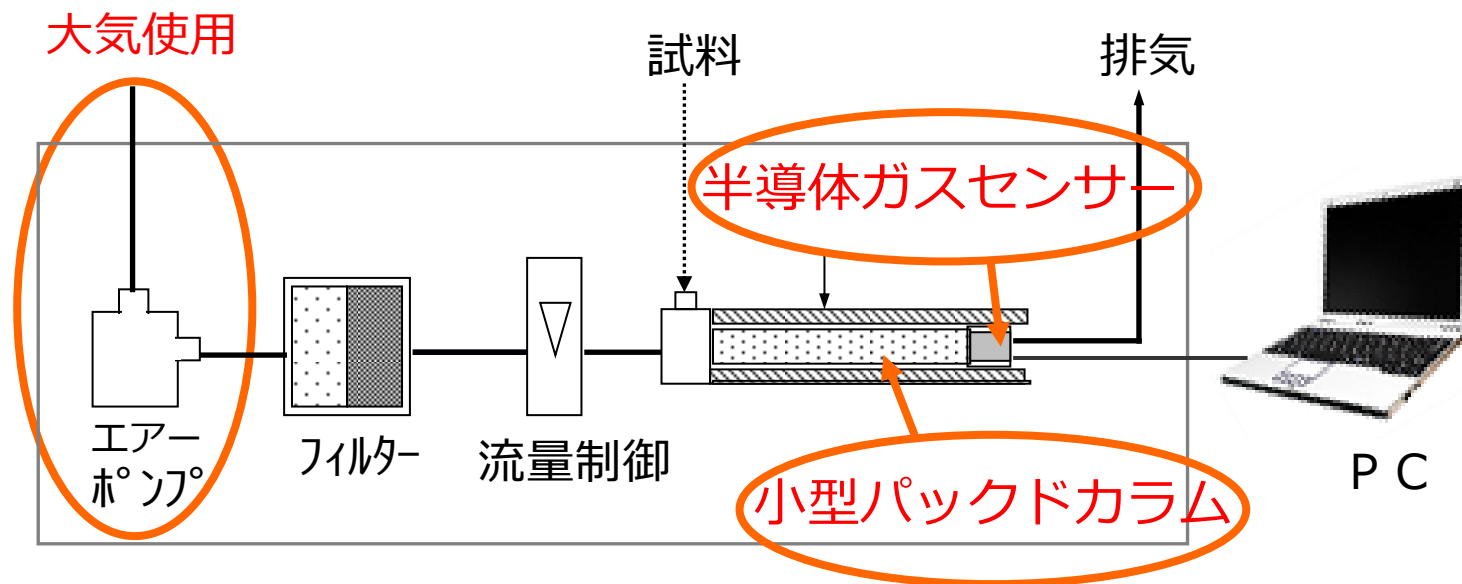
■ キャリアガス用高圧ポンプ不要

- ・ 大気を浄化して使用
- ・ 小型 軽量 ポータブル

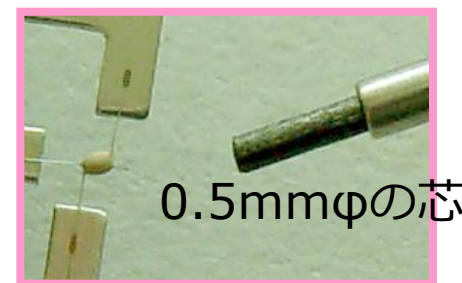
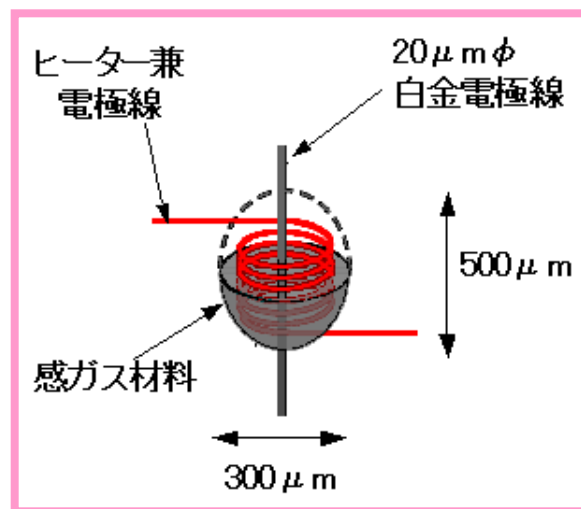


センサーガスクロマトグラフ (SGC) の基本構成

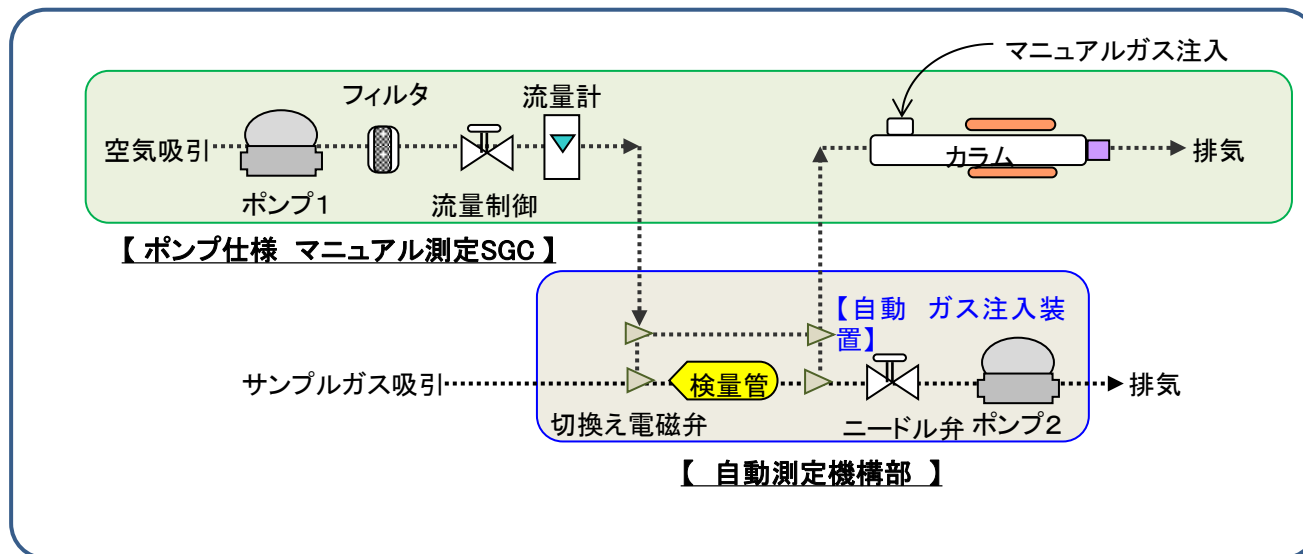
■ 構成



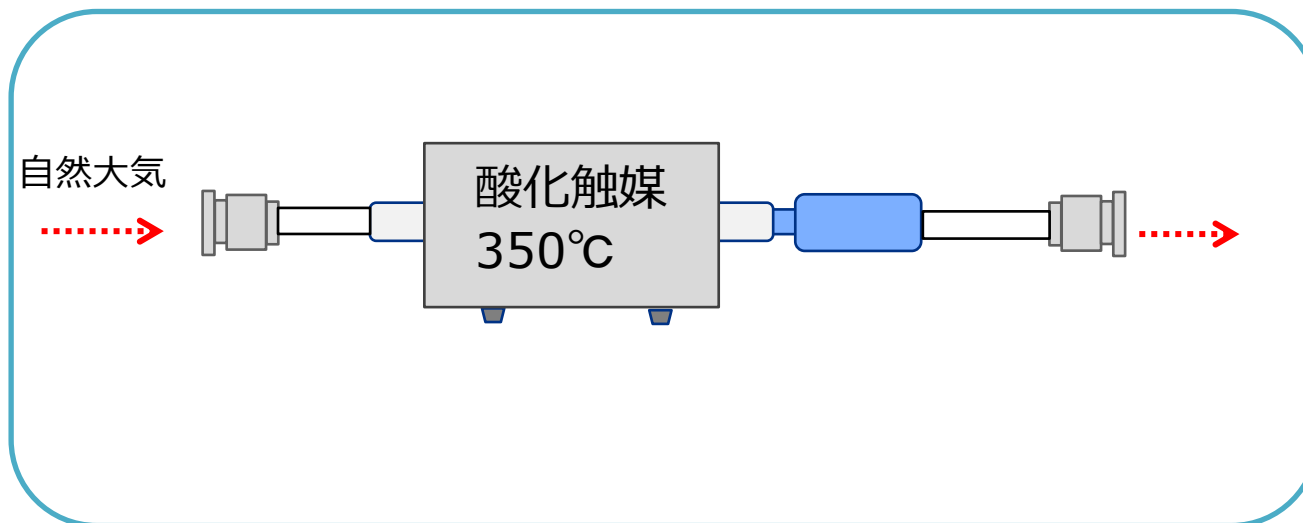
■ ガスセンサー素子構造



高機能化オプション



検量管式
微量成分
自動注入
装置



触媒式
キャリアガス
浄化装置



市販SGC7機種

仕様

商品名	Sensor Gas Chromatograph						
型式	ODSA-P2-A	ODNA-P2-A	ODNA-P2-B	SGHA-P2-A	SGHA-P2-B	SGEA-P2-A	SGVA-P2-A
測定方式	ガスクロマトグラフィー						
検出器	金属酸化半導体ガスセンサー						
測定対象ガス 測定濃度域	硫化水素: 2~1000 ppb メチルメルカプタン: 5~1000 ppb 硫化ジメチル: 5~1000 ppb	アンモニア: 10~10000 ppb	トリメチルアミン: 10~10000ppb アンモニア: 100~10000ppb	水素: 10~10000 ppb CO: 10~10000 ppb	水素: 1000~100000 ppb CO: 1000~100000 ppb	アセトアルデヒド: 5~10000 ppb エタノール: 100~100000 ppb アセトン: 20~50000 ppb イソブレン: 10~10000 ppb	トルエン: 5~1000 ppb エチルベンゼン: 5~1000 ppb m-キシレン p-キシレン: 5~1000 ppb o-キシレン: 5~1000 ppb スチレン: 5~1000 ppb
分析用途例	環境悪臭、呼気、付臭剤、ペット臭、腐敗臭、脱臭効果 等	環境悪臭、魚臭、呼気、工場内環境、トイレ臭、ペット臭、脱臭効果 等		呼気、高純度ガス中の不純物、大気、金属中水素、細胞中水素 等		呼気、室内・工場内環境、各種部材の品質管理 等	
キャリアガス	浄化大気						高純度ボンベエア
オプション設定① (空気浄化装置)	○			標準装備	×		
オプション設定② (自動サンプリング装置)	○						
最小表示分解能	0.1 ppb						
試料ガス導入方式	シリンジによる手動注入						
測定時間	4分		8分	4分		8分	
試料ガス注入量	2 cc				1 cc	5 cc	
初期安定化時間	5~60分						
外形寸法(突起部含まず)	W260 × H135 × D340 mm					W260 × H135 × D435 mm	
重量(本体のみ)	5.5 kg				6.5 kg	6.0 kg	



ODSAの検知可能な硫化物一覧

機種		ガス名	検知下限濃度	条件変更
ODSA	検知対象ガス	硫化水素	2 ppb	不要
		メチルメルカプタン (メタンチオール)	5 ppb	不要
		硫化ジメチル (DMS)	5 ppb	不要
	検出可能ガス	イソプレン	1 ppb	不要
		エタンチオール (エチルメルカプタン)	5 ppb	不要
		tert-ブチルメルカプタン (TBM)	5 ppb	不要
		アリルメルカプタン	10 ppb	要
		アリルメチルスルフィド	10 ppb	要
		テトラヒドロチオフェン (THT)	50 ppb	要
		二硫化ジメチル (DMDS)	50 ppb	要
		二酸化イオウ	100 ppb	不要
		二硫化炭素	-	-
		硫化カルボニル	-	-



1.呼気中硫黄化合物分析器オーラルクロマ（歯科用）



測定手順 (サンプリング)



前歯でシリンジを固定



口唇をしっかり閉じる
(空気を吸い込まないように注意)

30秒～1分間、口腔
ガスを溜める(鼻呼吸)



プランジャーをゆっくり
一度引いて、再度押し戻
し、もう一度引いてから、
口から離す

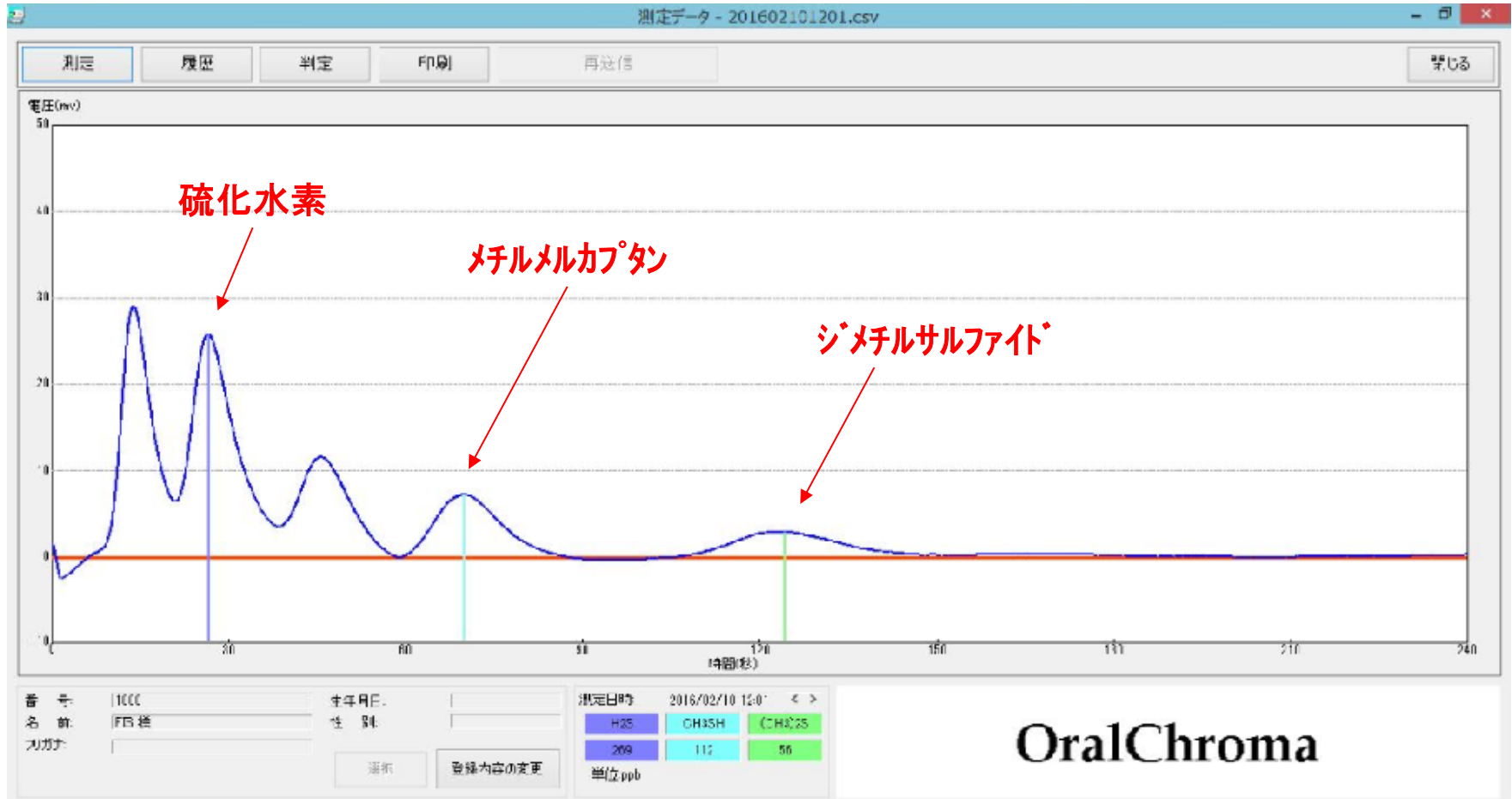


先端を拭きとり、
1mlに調整



OralChromaに注入後、
自動測定開始 (4分間)

測定画面



判定画面

番号: 130221 名前: FIS Inc. 様 フリガナ: エフアイエス(株) サマ 性別: 男 生年月日: 1992.11.20	<h2 style="margin: 0;">OralChroma™</h2>
---	---

測定値(2013/02/21) 単位:ppb

	高			
	+			
	612	74	46	
	認知閾値	112	26	8
	低			
ガスの種類	硫化水素 H ₂ S	メチルメルカプタン CH ₃ SH	ジメチルサルファイド ² (CH ₃) ₂ S	

認知閾値(いき)値
どのような臭い(い)識別可能な濃度(人間の鼻が臭いを感じる境界値:個人差あり)

前回(記録はありません。)

H ₂ S :	CH ₃ SH :	(CH ₃) ₂ S :
--------------------	----------------------	-------------------------------------

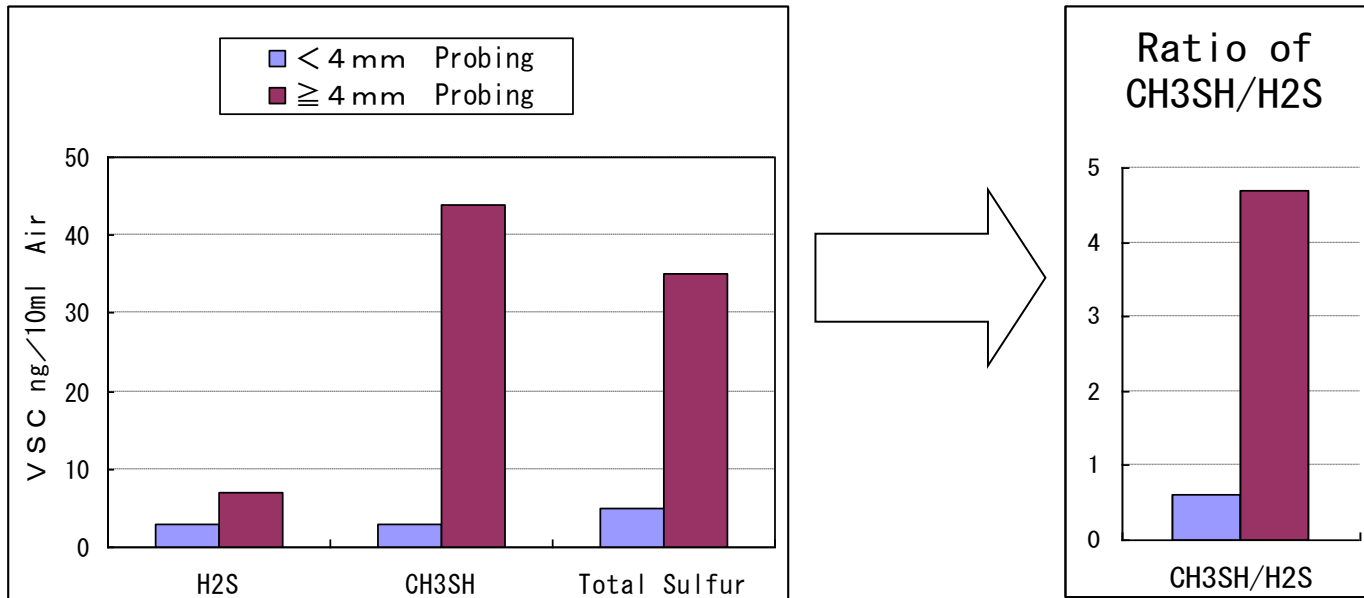
+	+	+	明らかに口臭を感じ明確に不快感を感じる範囲
-	-	-	
H ₂ S	CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S	
+	+	+	やや口臭を感じる範囲(さほど不快感はない)
-	-	-	
H ₂ S	CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S	
+	+	+	口臭はあるがほとんど臭いを感じない範囲
-	-	-	
H ₂ S	CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S	
+	+	+	
-	-	-	
H ₂ S	CH ₃ SH	(CH ₃) ₂ S	

+ 測定値が認知閾値以上
- 測定値が認知閾値より低い

印刷 閉じる

三成分ガスを分離できることの有意性

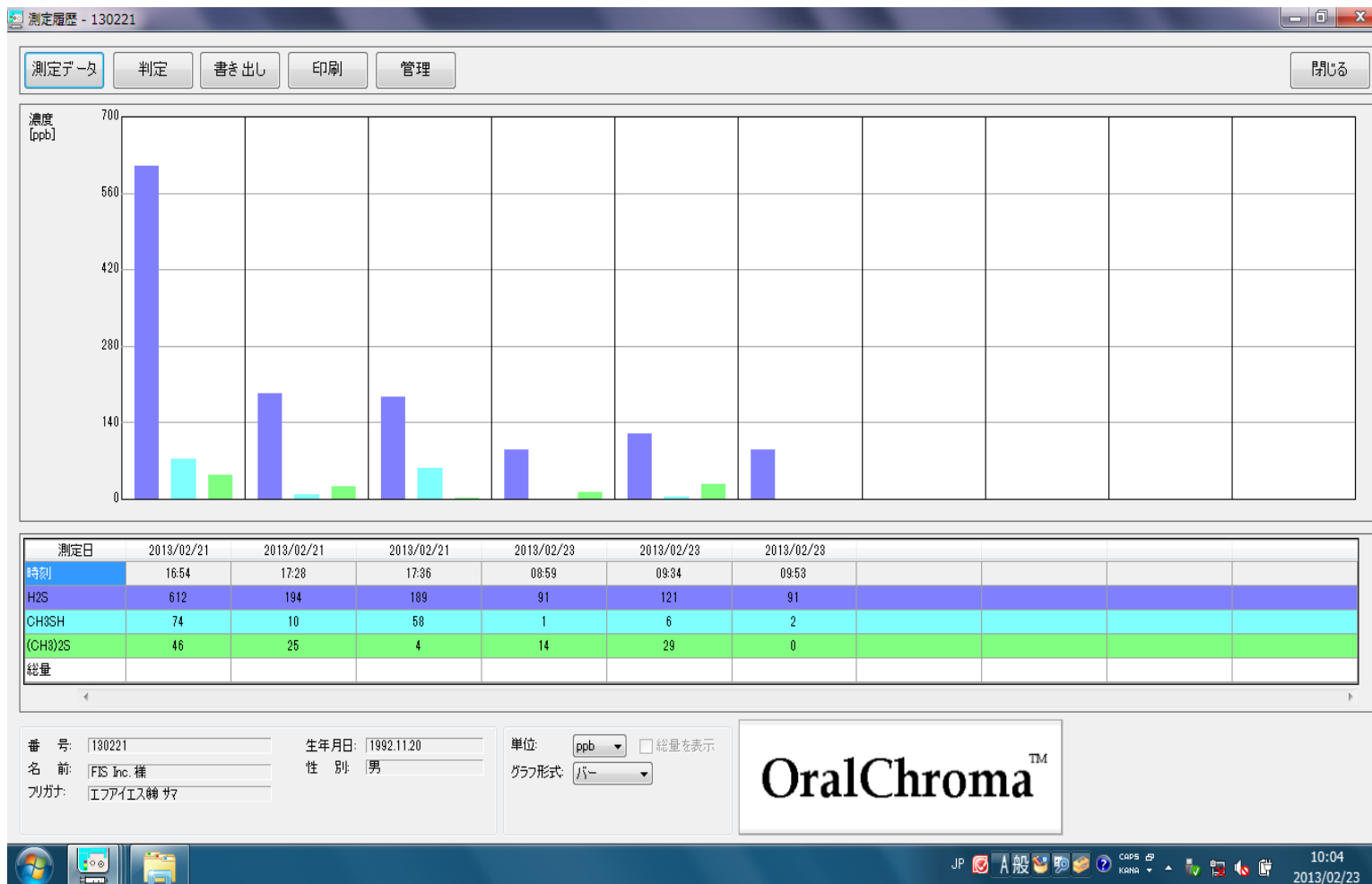
歯周ポケット4ミリ（中等度以上の疾患を示す指標）点を境界としたガス濃度との関連



<メチルメルカプタン（CH₃SH）が歯周病特有の濃度分布（比）を示す文献より抜粋引用>

※歯周ポケット4ミリ以上の患者は、それ未満の患者よりも特にメチルメルカプタン濃度が高い。（44ng対2.6ng）
 ※メチルメルカプタン/硫化水素比も、同様の結果である。（4.64:0.58）

患者様の履歴



呼気中硫黄化合物分析器の特性まとめ

- 簡単な操作で呼気中硫化物の濃度が成分ごとに測定できる
- 硫化物濃度より口臭の有無を表示できる
- 歯周病等の疾病の程度が分かる
- 治療効果を示すことができる

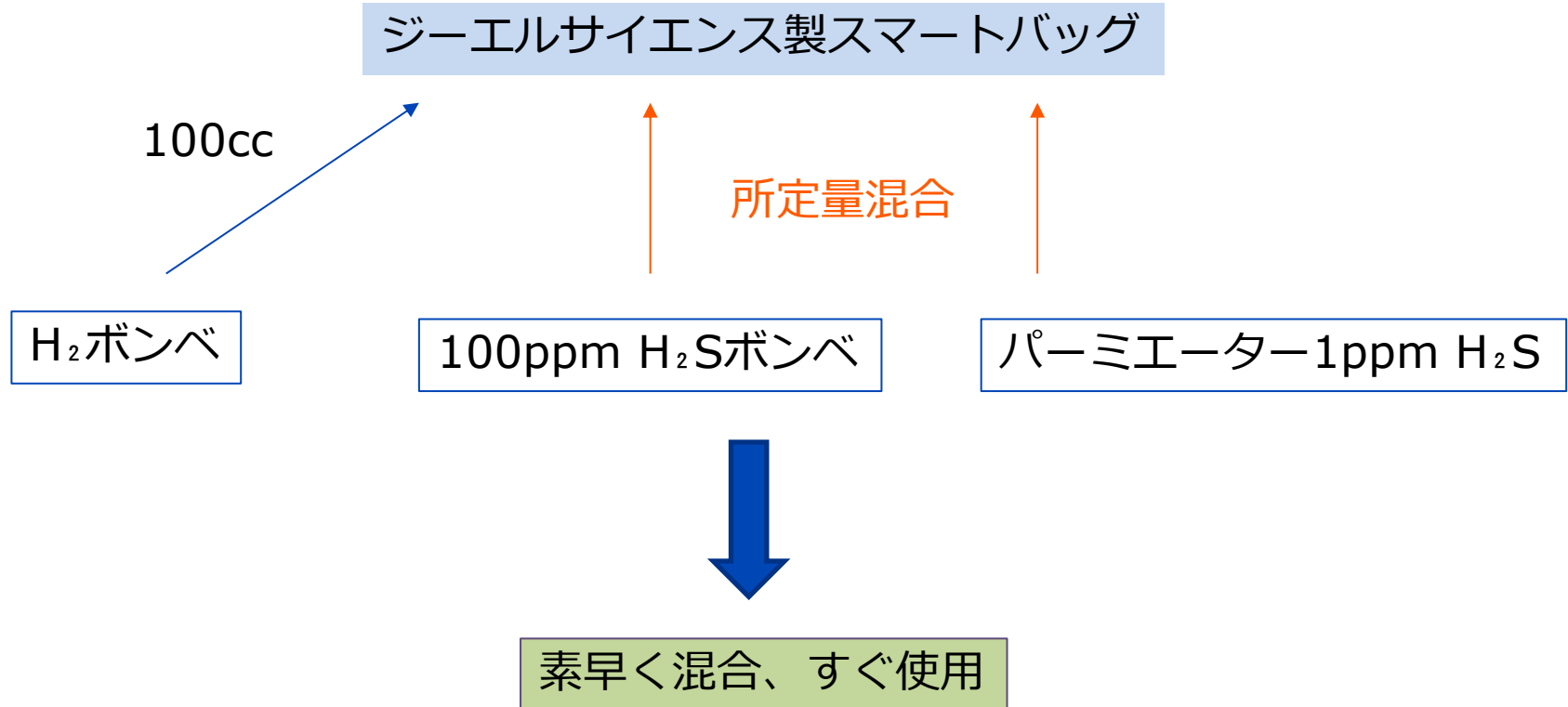


2.H₂ガス中の硫化水素の微量分析表 1 ISO14687-2FCV 用水素燃料規格の変遷^{2), 5), 8)}

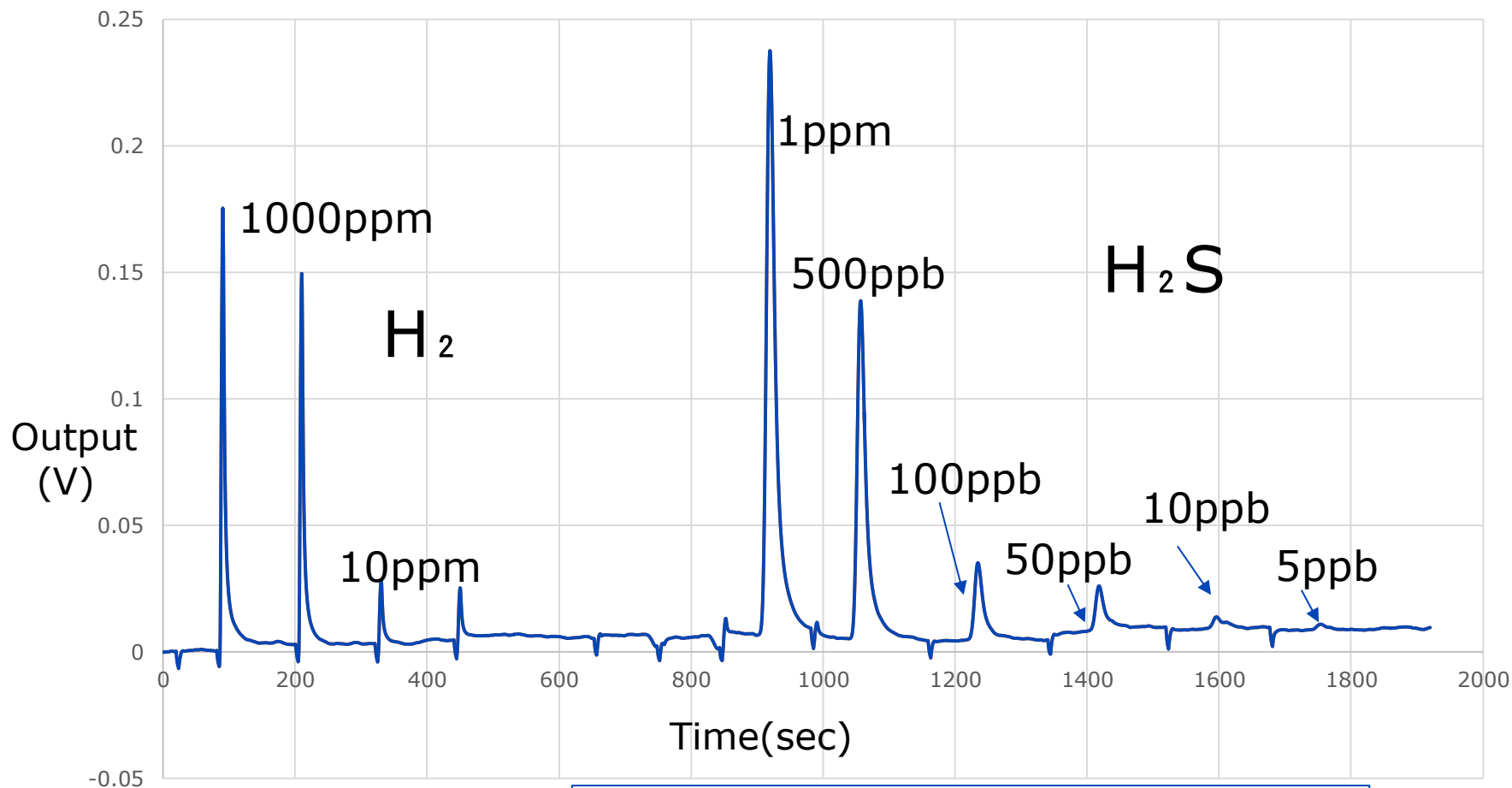
仕 様	ISO14687-2	ISO/TS14687-2	ISO14687
	2012 年	2008 年	1999 年
	Grade D	Grade D	Type I, Grade A
純度	99.97 %	99.99 %	98 %
全炭化 水素	2 ppm	2 ppm	100 ppm
H ₂ O	5 ppm	5 ppm	合わせて 1,900 ppm
O ₂	5 ppm	5 ppm	
He	300 ppm	100 ppm	
Ar, N ₂	100 ppm	100 ppm	
CO ₂	2 ppm	2 ppm	---
CO	0.2 ppm	0.2 ppm	1 ppm
S	0.004 ppm	0.004 ppm	2 ppm
HCHO	0.01 ppm	0.01 ppm	---
HCOOH	0.2 ppm	0.2 ppm	---
NH ₃	0.1 ppm	0.1 ppm	---
窒素化合物	0.05 ppm	0.05 ppm	---
粒子	1 mg/kg	1 µg/L (10 µm 以下)	問題なき こと

JARI Research Journal 20130806

ガス調整



H₂、H₂Sの濃度特性（大気中）

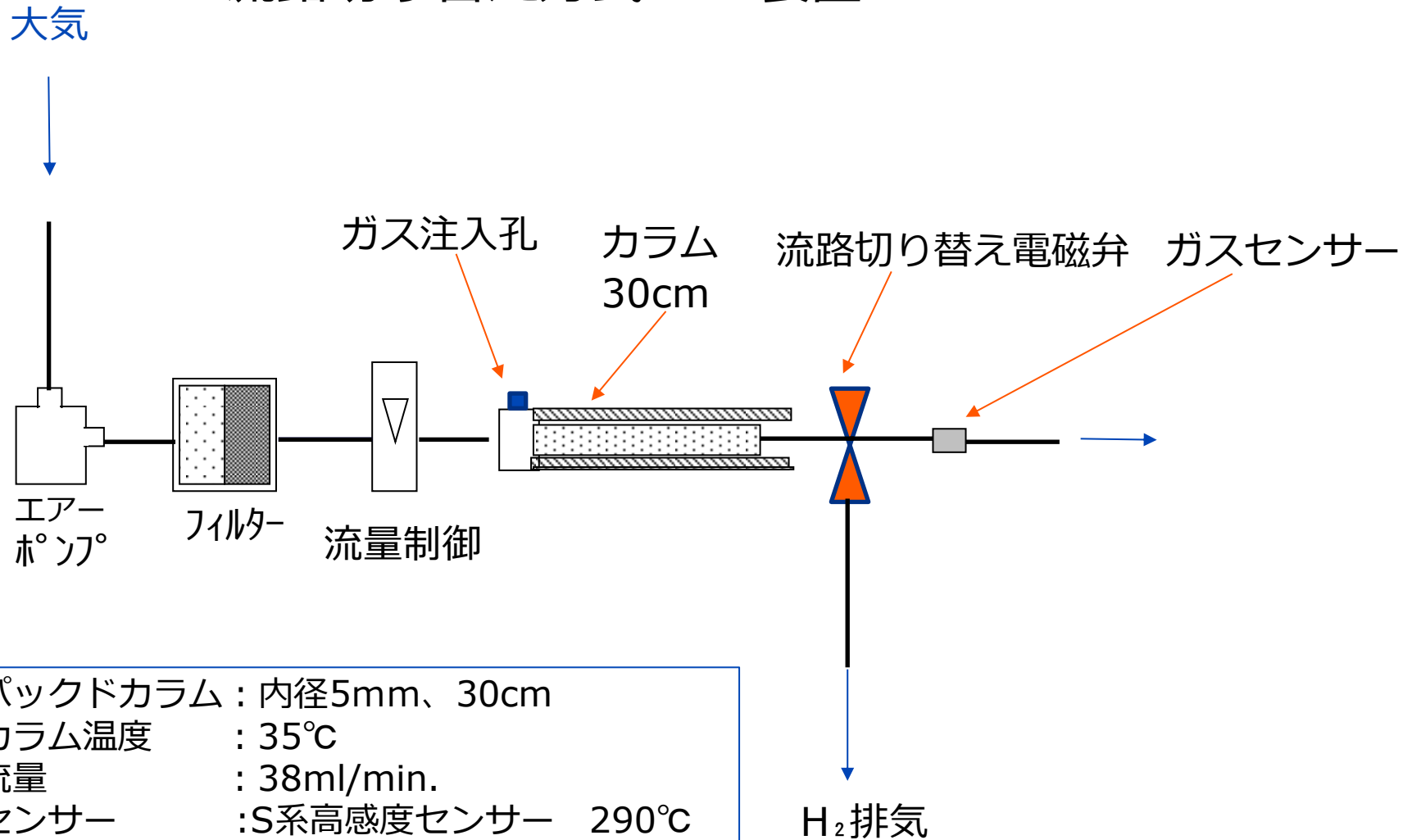


SGC概要

パックドカラム : 内径5mm、30cm
カラム温度 : 35°C
流量 : 38ml/min.
センサー : S系高感度センサー 290°C
サンプルガス : 1cc

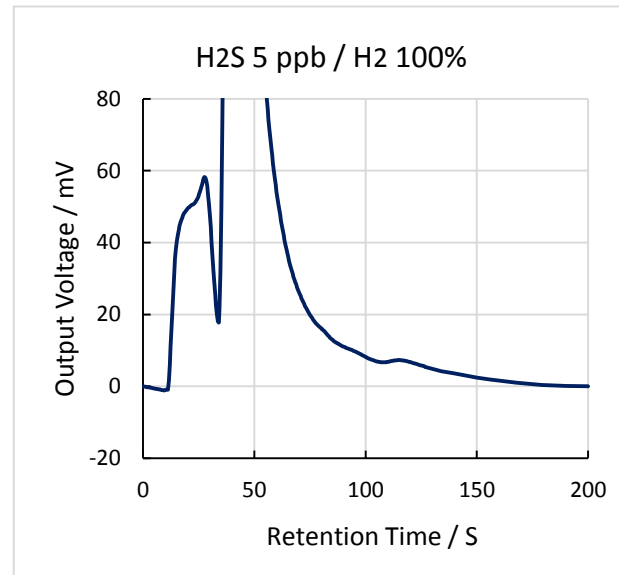
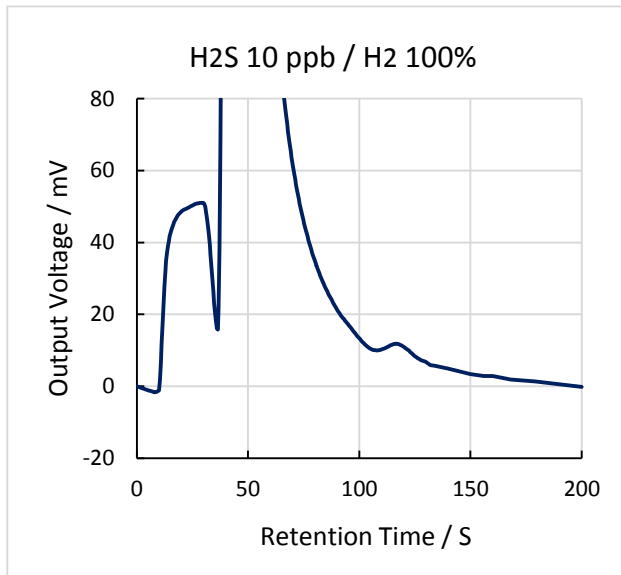
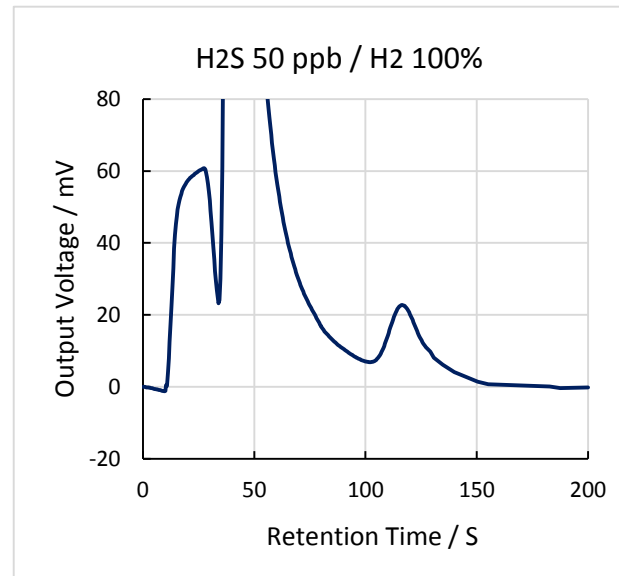
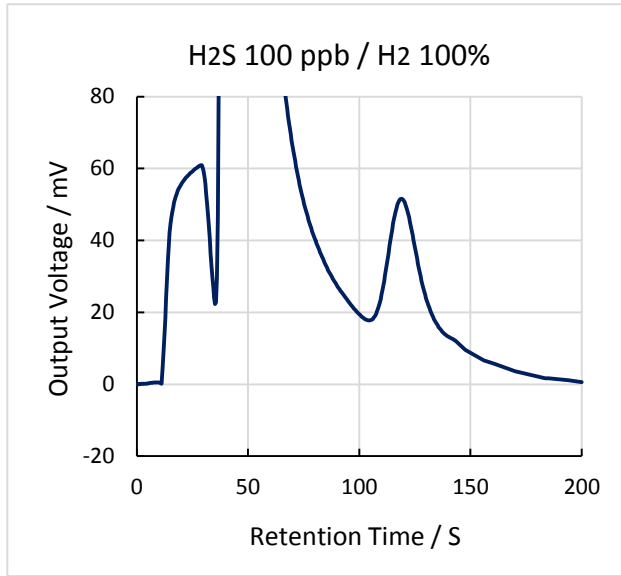


流路切り替え方式SGC装置



パックドカラム : 内径5mm、30cm
 カラム温度 : 35°C
 流量 : 38ml/min.
 センサー : S系高感度センサー 290°C
 流路切り替え : ガス注入後8秒目から12秒間
 サンプルガス : 1cc

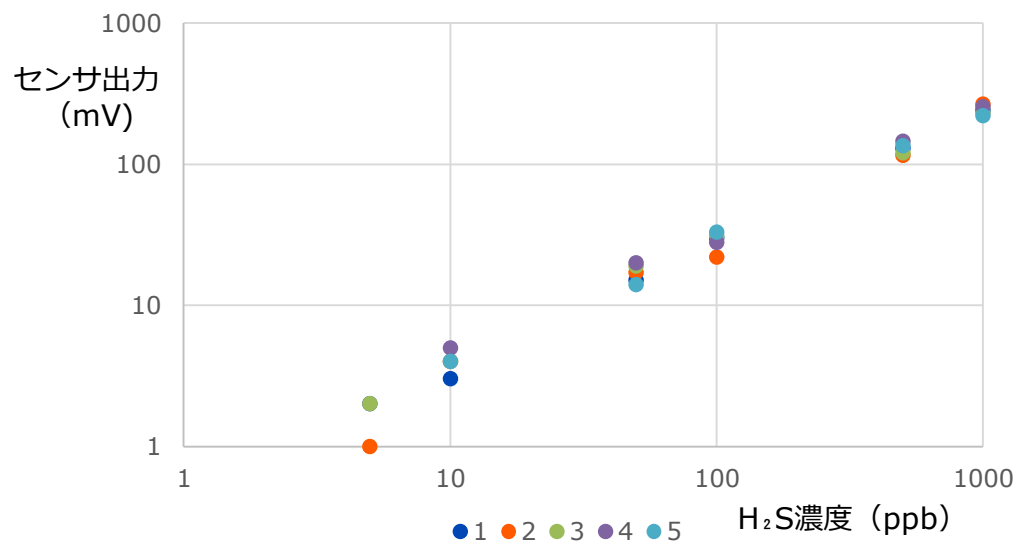
流路切り替え方式によるH2S濃度特性



流路切り替え方式H₂S測定結果

センサ出力 (mV)

H ₂ S濃度 (ppb)	1	2	3	4	5
1000	265	230	256	240	220
500	130	116	120	145	135
100	31	30	22	28	33
50	15	17	19	20	14
10	3	4	4	2	4
5	2	—	1	2	—



H₂中硫黄化合物分析器の特性まとめ

- 流路切り替え方式のSGC装置はH₂中微量H₂Sの分析に使用できる
- センサー種、動作条件、カラム条件等の検討で精度、感度改善が期待できる
- H₂中CO, NH₃等の微量成分分析の可能性がある