

『GC用真空紫外吸収スペクトル検出器 による定性・定量分析』

Outline

- VUV領域を使用したGC用検出器の紹介
- GCとの接続について
- VUVのデータ解析について
- VUVを使用したアプリケーション
 - ガソリン中のPIONA
 - 脂肪酸エステル
 - テンペン、多環芳香族、農薬、硫黄化合物、その他

VUV = Vacuum Ultra Violet
真空紫外

VUV領域を使用したGC用検出器の紹介

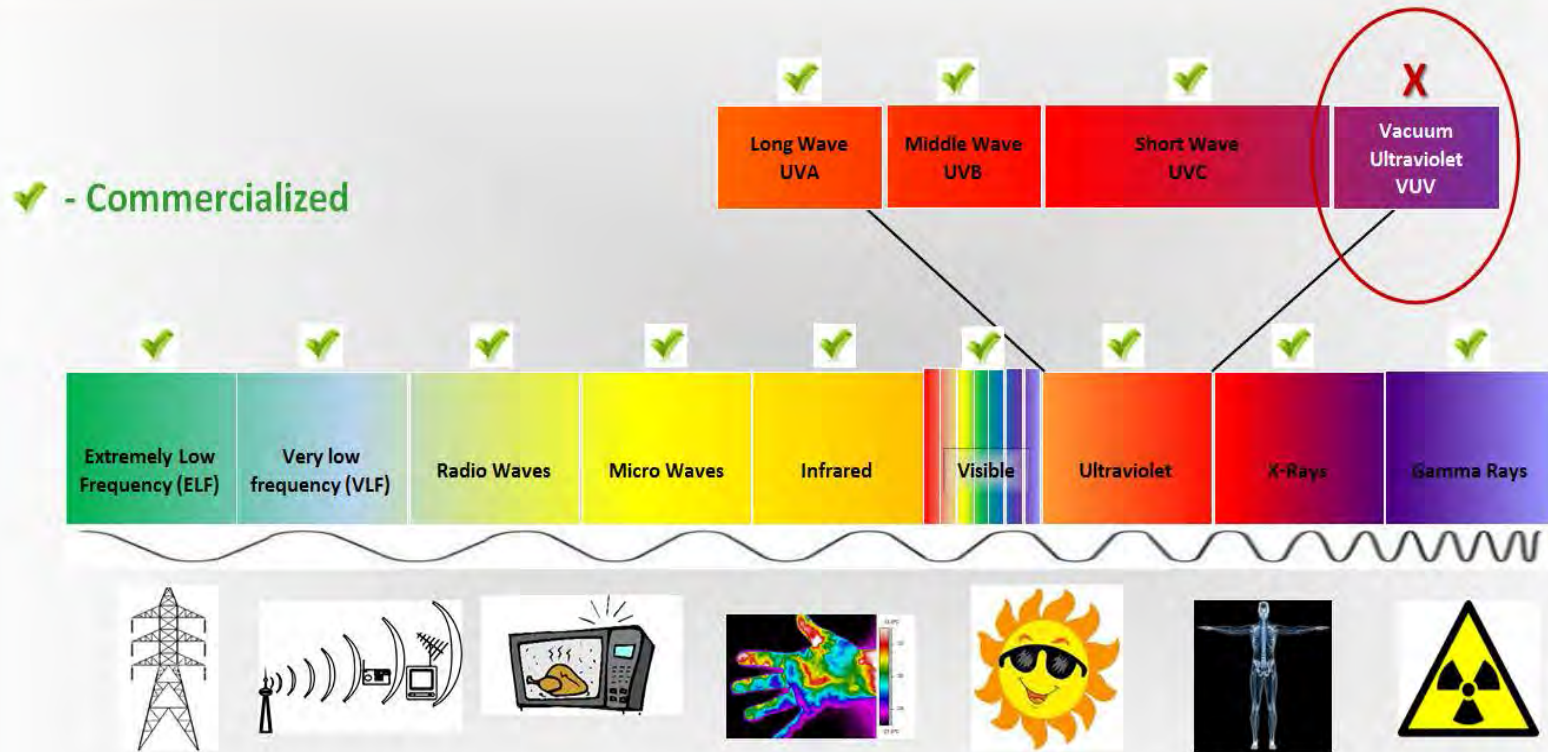
- VUV領域は115～240nm
- VGA-100 は重水素ランプ、光学系、フローセルそしてCCD検出器を使用して120～240nmにおける化合物の吸収スペクトルを収集します。



VGA-100 VUV Detector

VUV領域の紹介

VUV = Vacuum Ultraviolet

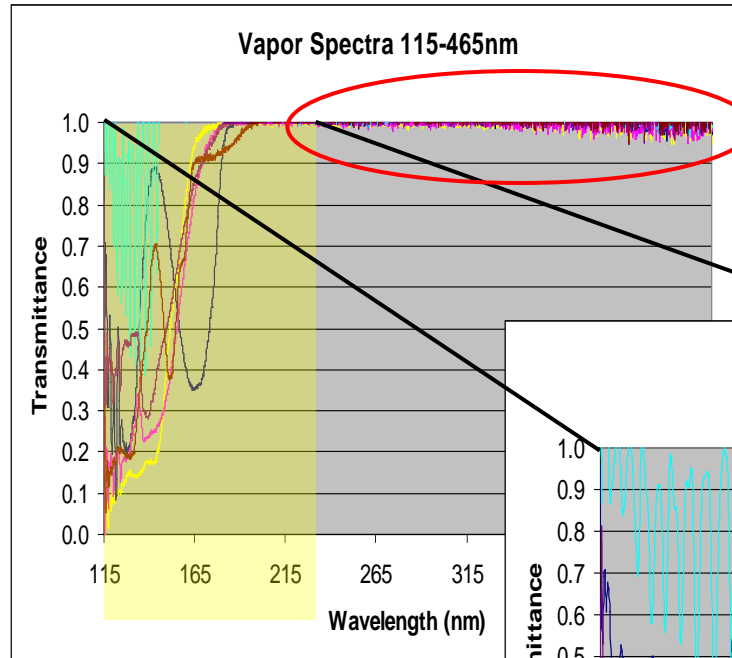


The Electromagnetic Spectrum

VUV Analytics Confidential

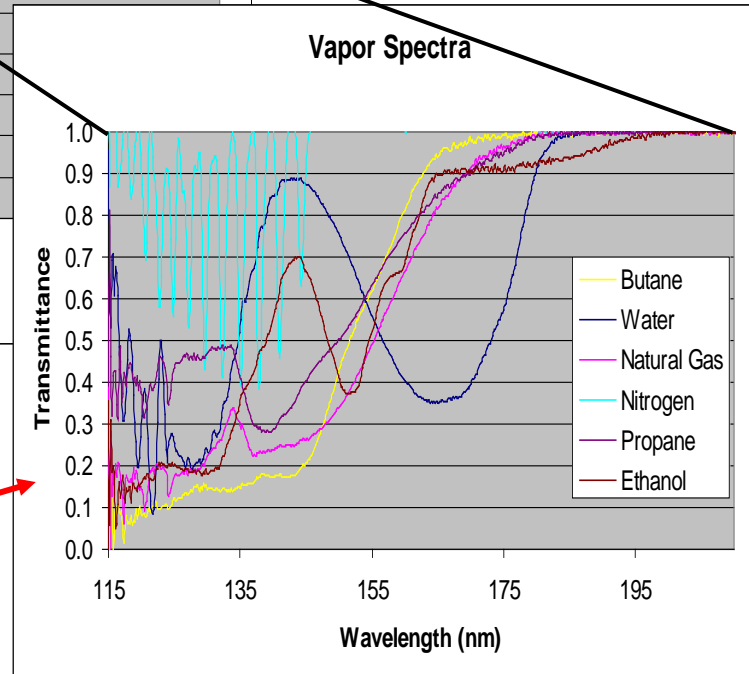


ガス化合物はVUV領域で強い吸収を示します



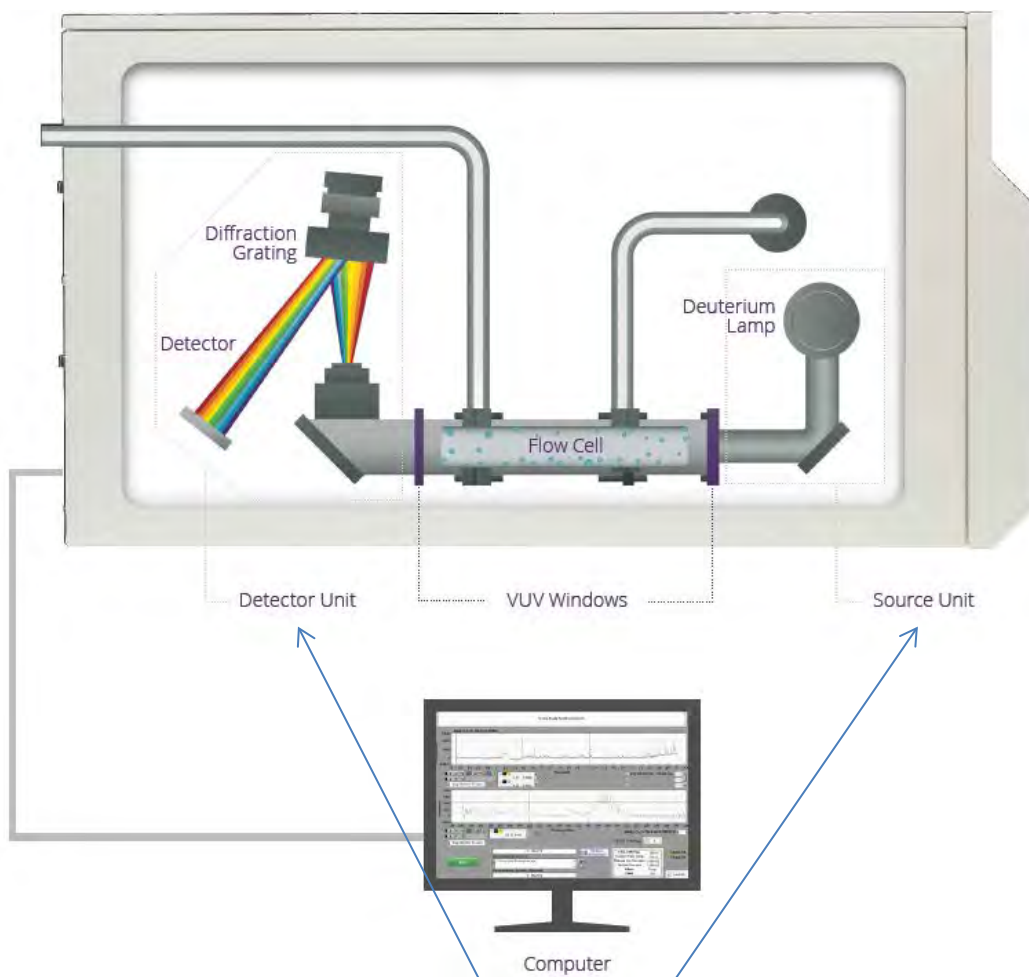
ガス化合物は可視・UV領域において、ほとんど吸収がありません。

VUV領域では全てのガス化合物が吸収を起こします。その吸収はIR吸収の数百倍強いことがあります。



VGA-100はこの強い吸収を利用して化合物の定性定量を行います！

VGA-100の原理概要



1. ジュテリウムランプからVUVを含めた幅広い波長を出しています。
2. その波長をフローセルに流れている化合物が吸収を起こします。
3. フローセル通過後、グレーティングで120-240nmに分光します。
4. それらの波長の強度をCCDで検出し、吸収スペクトルを取り出します。

波長分解能は1nm



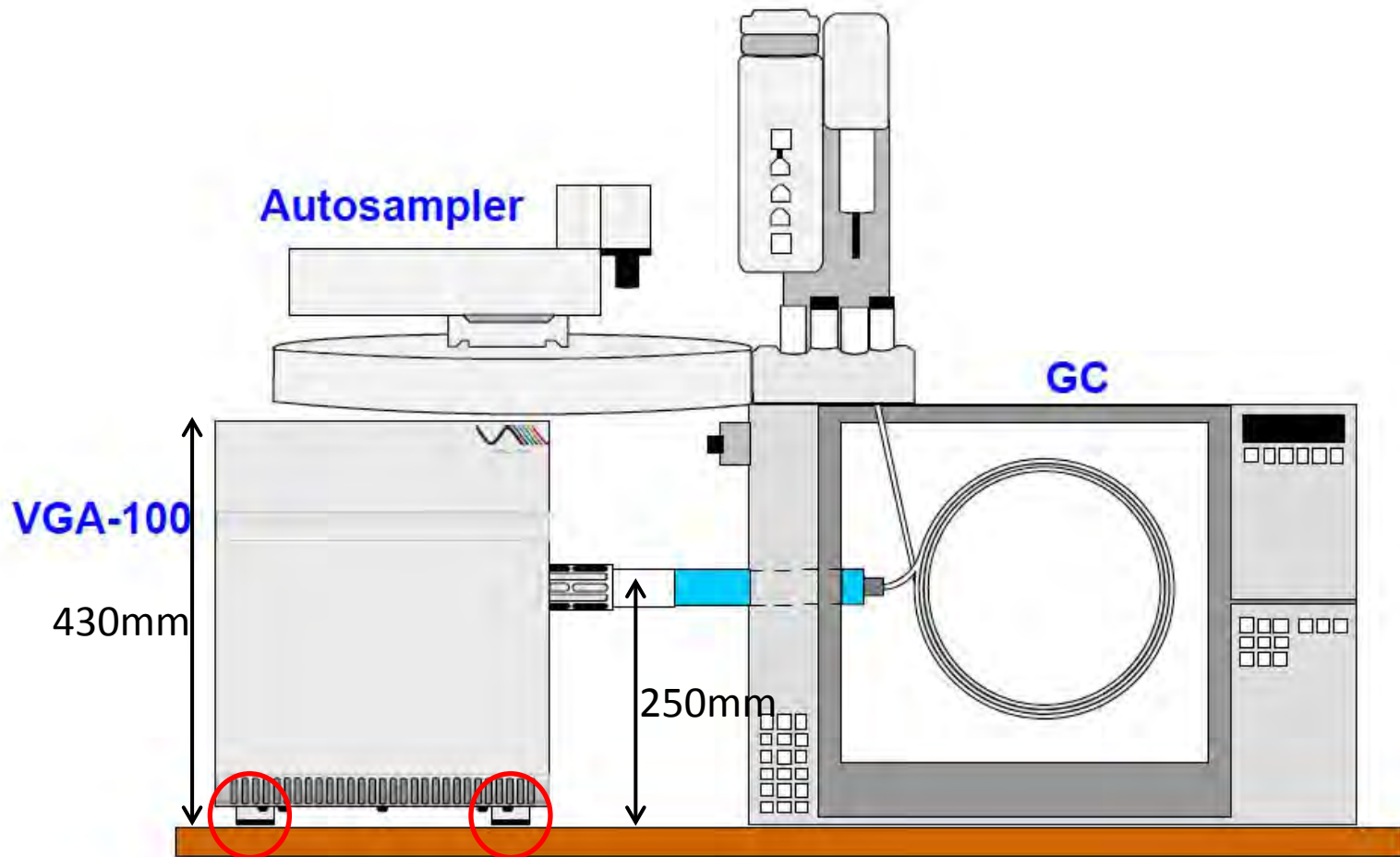
120-240nm範囲の吸収をそれぞれ取り出すことが出来る

メイクアップガスとして不活性ガス(N₂またはAr)

各モジュールを清掃し乾燥させ、外部からの化合物(CO₂, O₂, N₂など)の吸収を抑える
* 真空ポンプは使用しません。

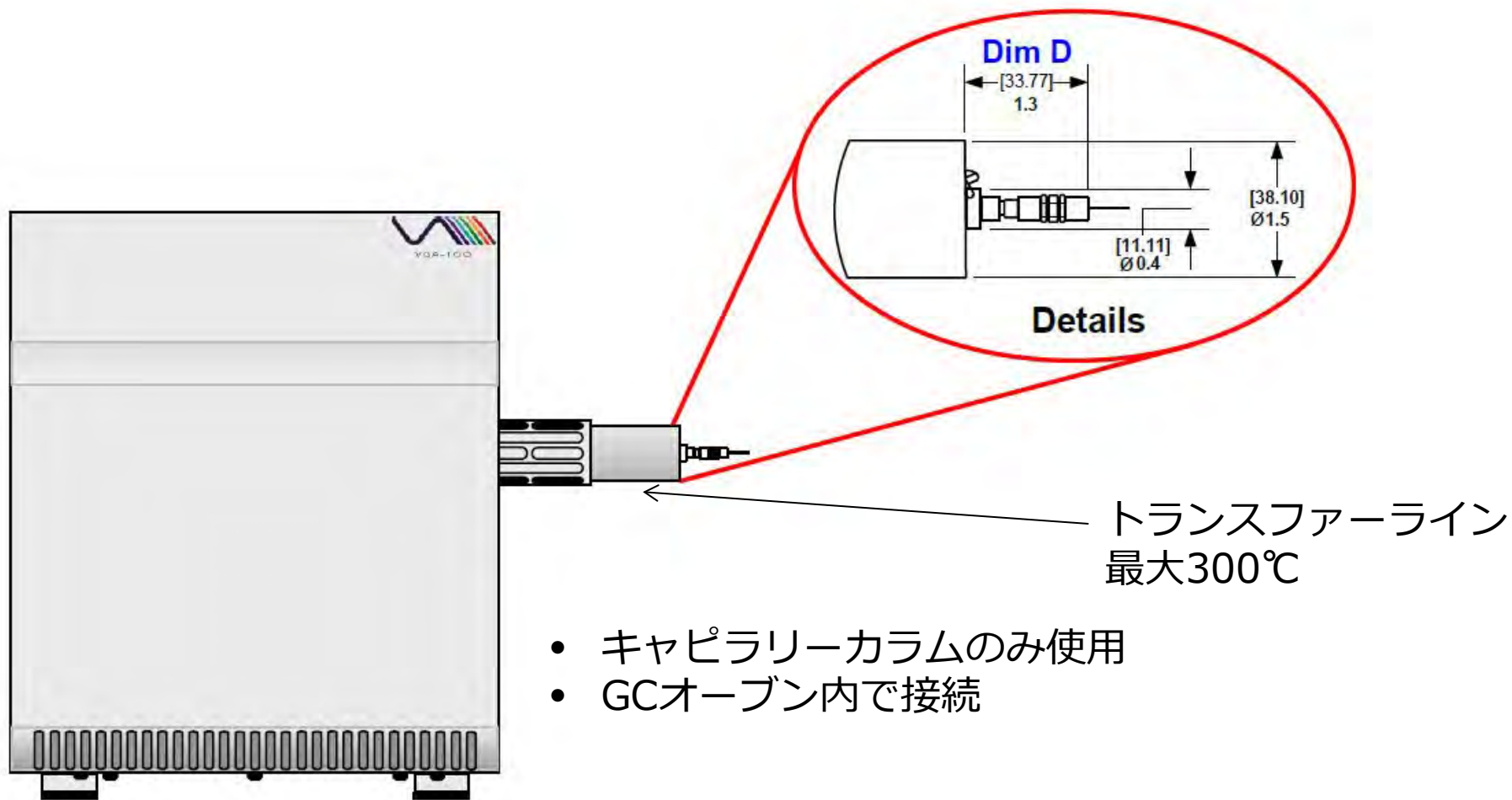
ガスクロとの接続について

GC-VUV



接続するガスクロに合わせて高さ調整は調整可能です

GC-VUV(接続)



使用するガス

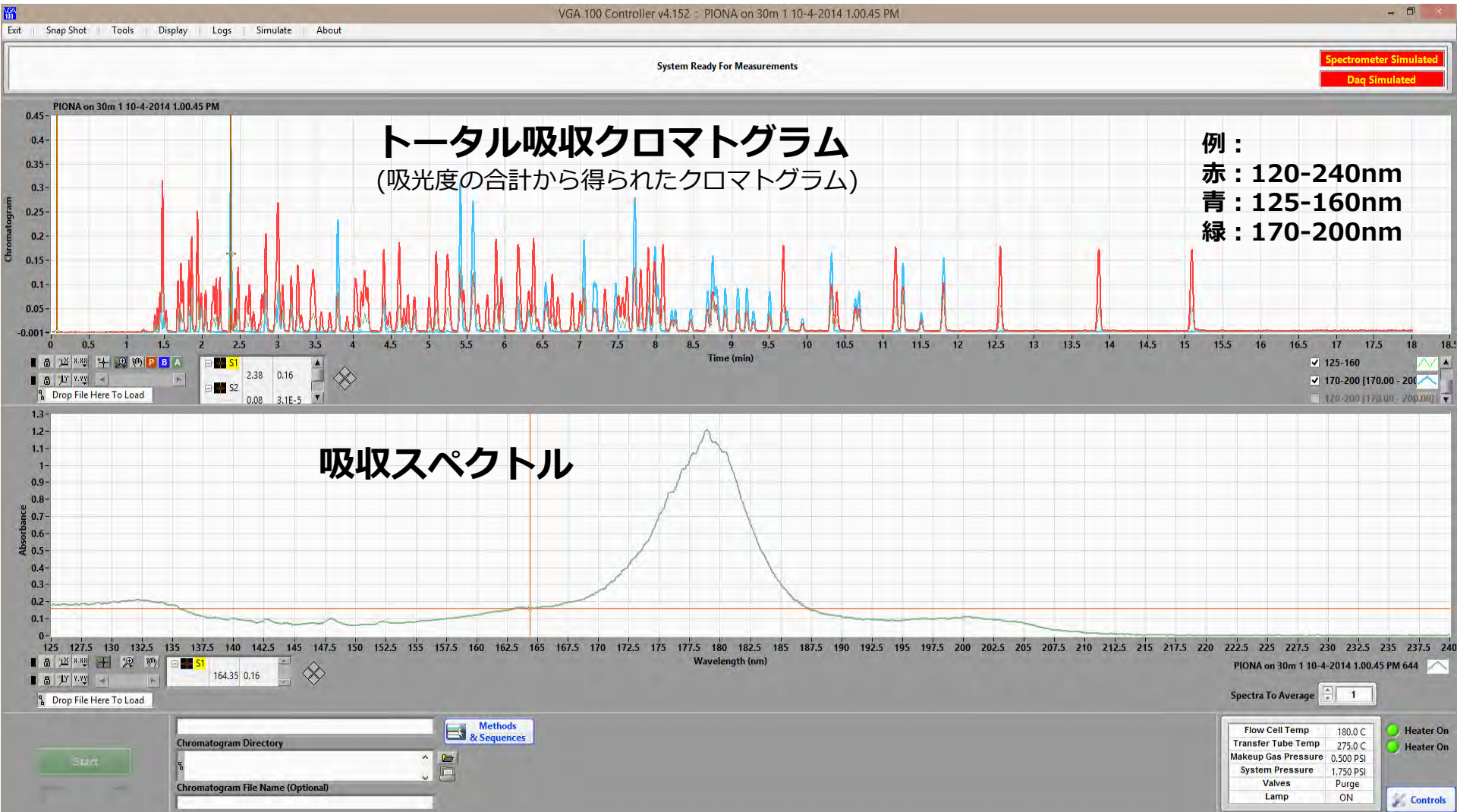
使用ガス	流量	純度(推奨)
キャリアーガス(GCと共通)	最大20ml/min	99.9995%
水素 ヘリウム 窒素		
メイクアップガス	50ml/min	99.9995%
窒素 アルゴン		
バルブ用ガス	-	コンプレッサーエアー
圧縮空気		

- 酸素、水分、炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素、およびハロゲンが含まれていないこと。
- ベースラインに影響を与えます。
- 測定に使用したガスは装置背面にあるポートから排出されます。
- チューブを使用してドラフトへ

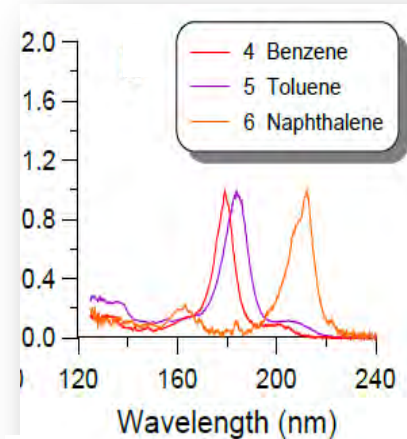
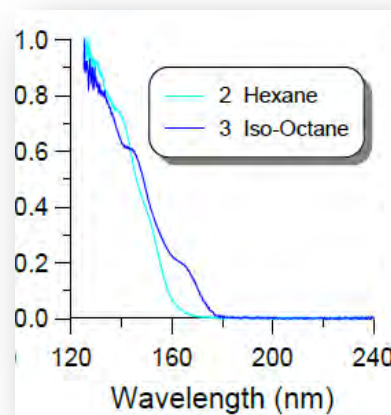
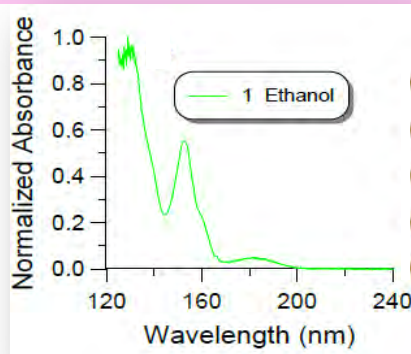
VUVデータの解析について

VGA-100 コントロール画面

VGA-100の専用ソフトの画面です。

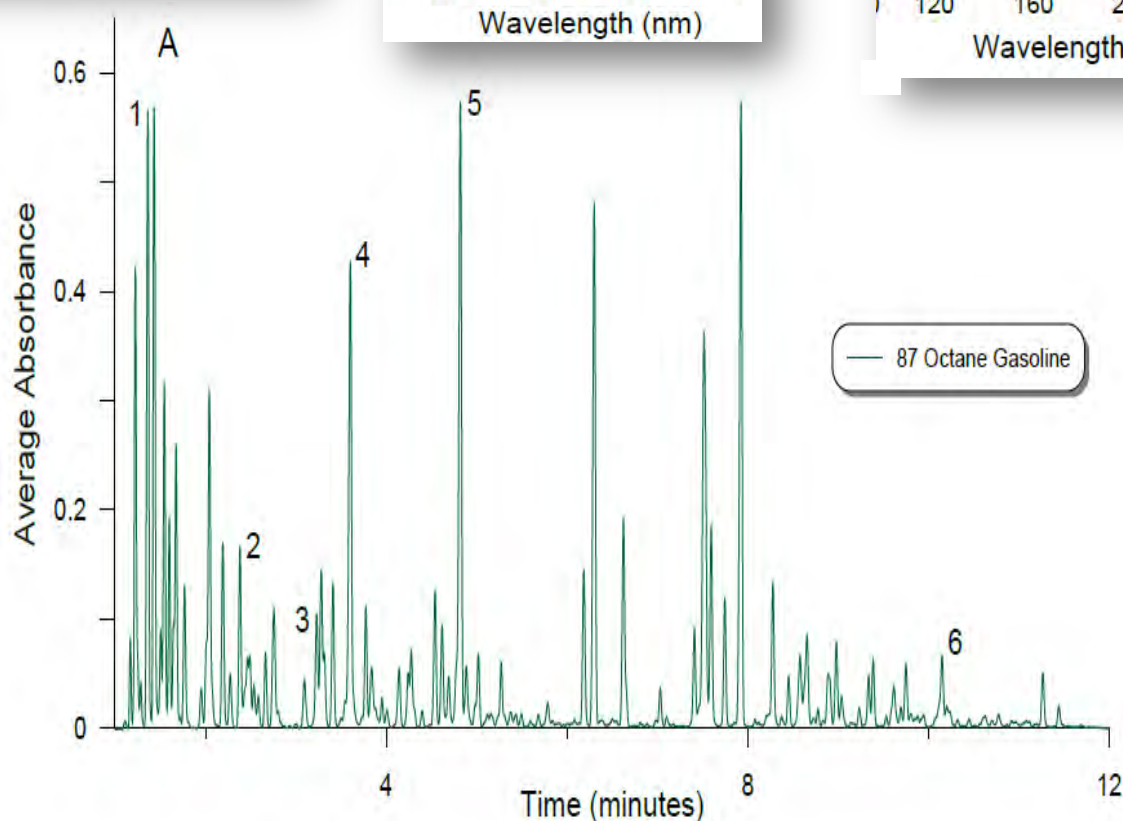


吸収スペクトルは化合物ごとに特徴的です

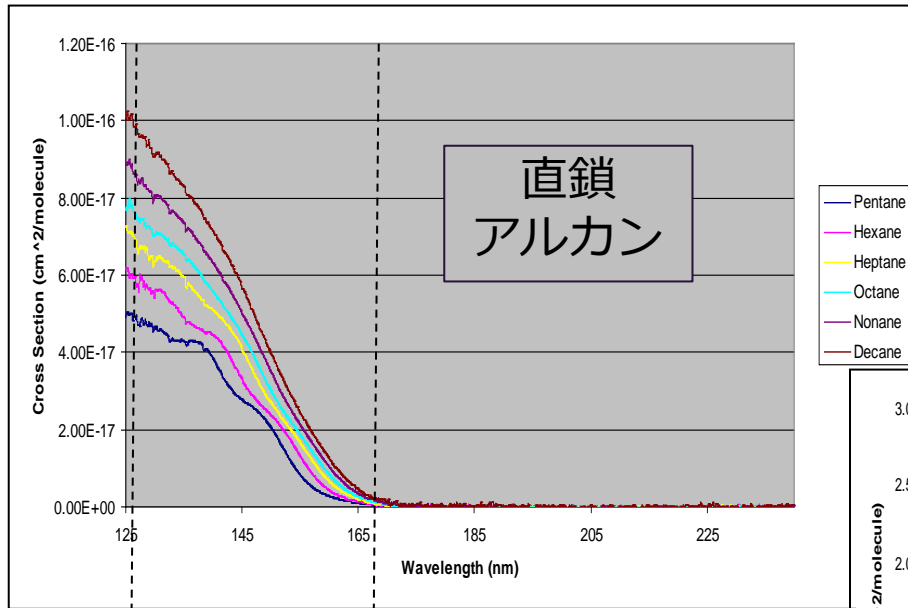


➤ クロマトグラムにあるピークはそれぞれ特徴的な吸収スペクトルを持っています。

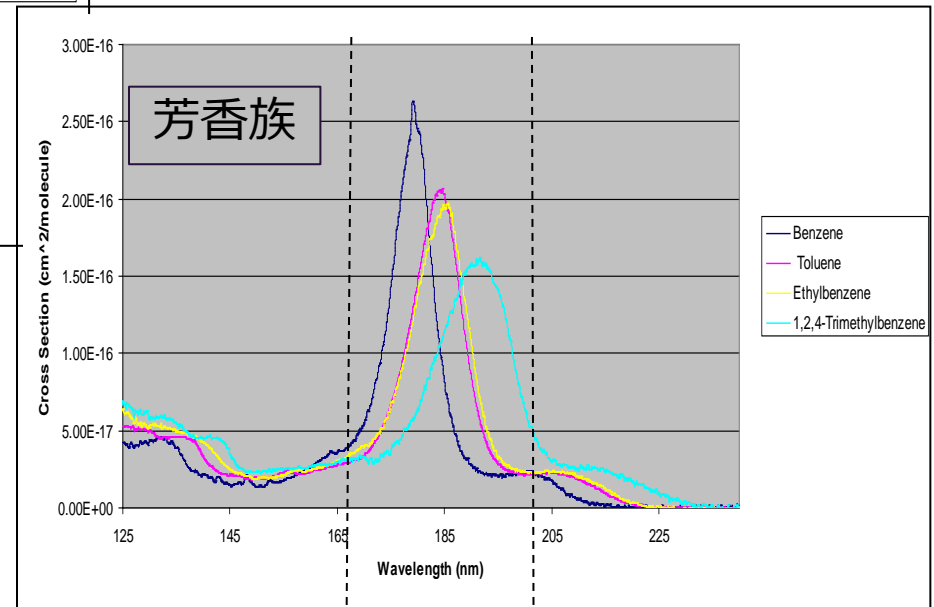
➤ 吸収スペクトルから化合物の構造を推測する事が出来ます。



スペクトルフィルター



化合物の構造によって『関心領域(ROI)』は異なります。



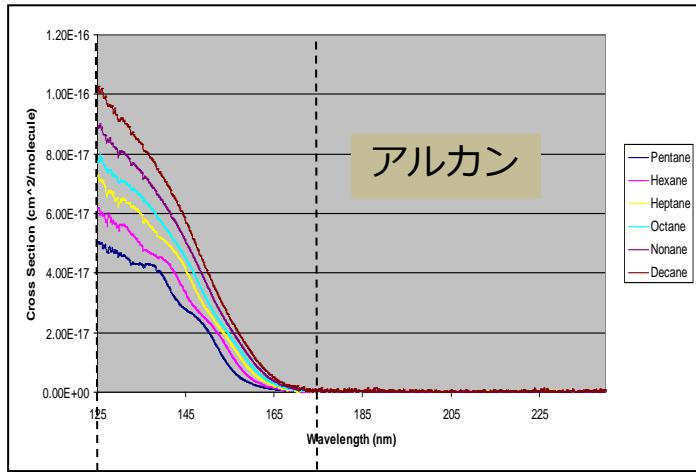
Region of Interest

『スペクトルフィルター』は化合物構造の識別を行うことができます。

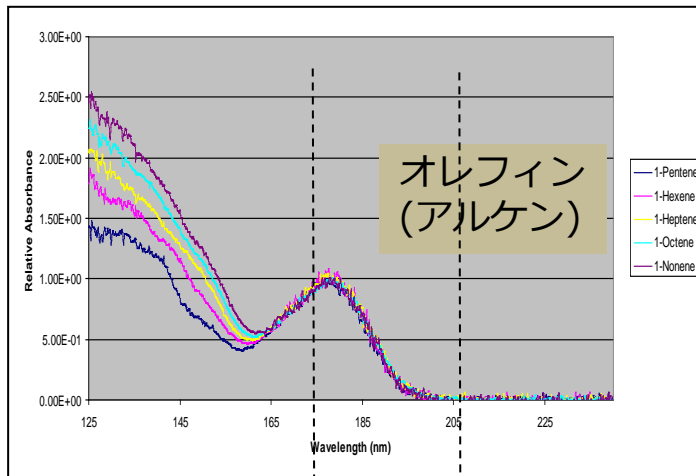
Region of Interest

スペクトルフィルタによる『クラス分け』

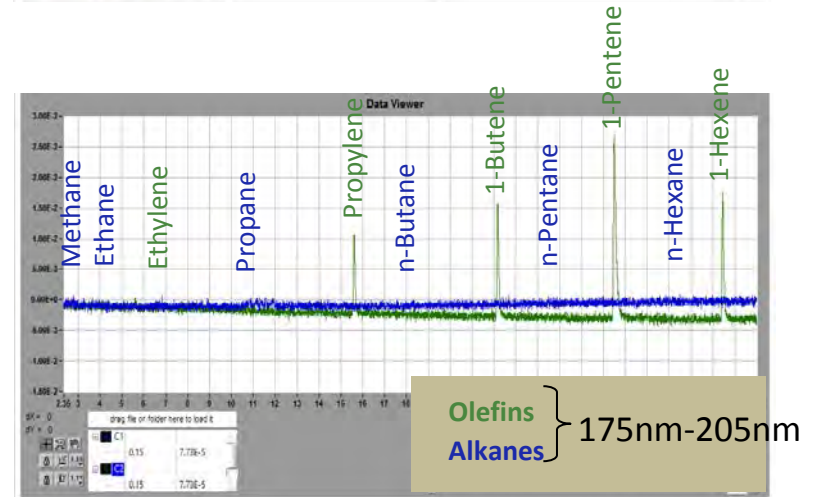
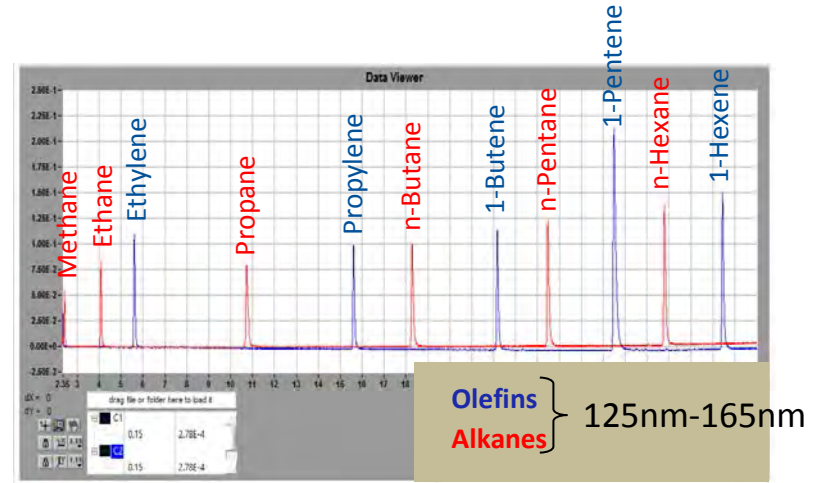
Overlay of Alkane and Olefin Standards



125-165nmレスポンス



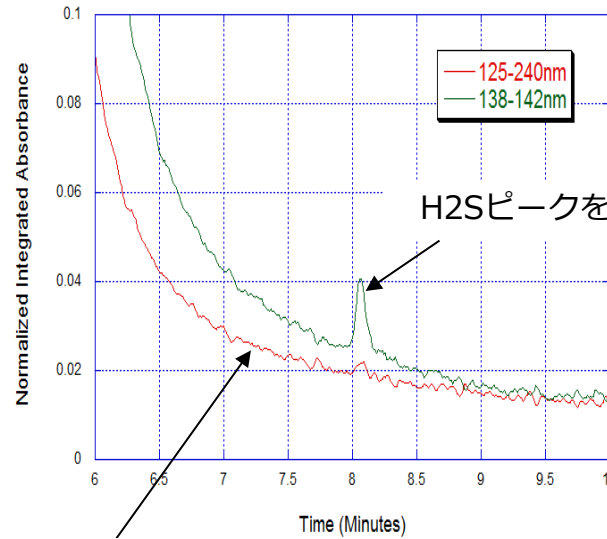
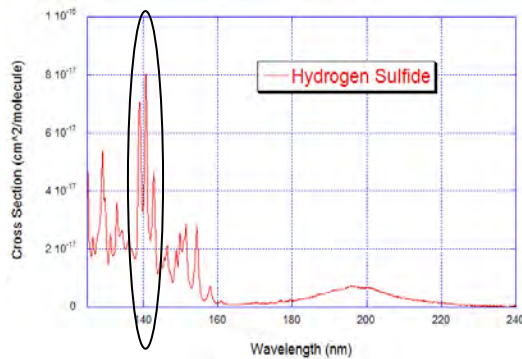
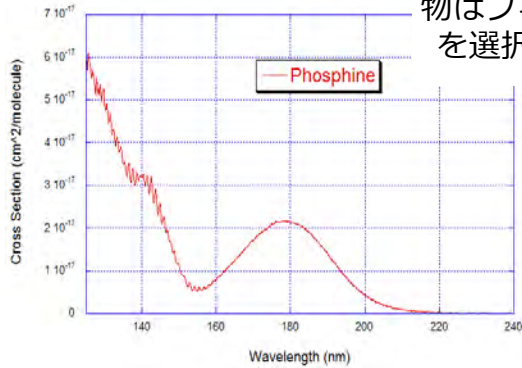
175-205nmレスポンス



スペクトルフィルターによる『クラス分け』

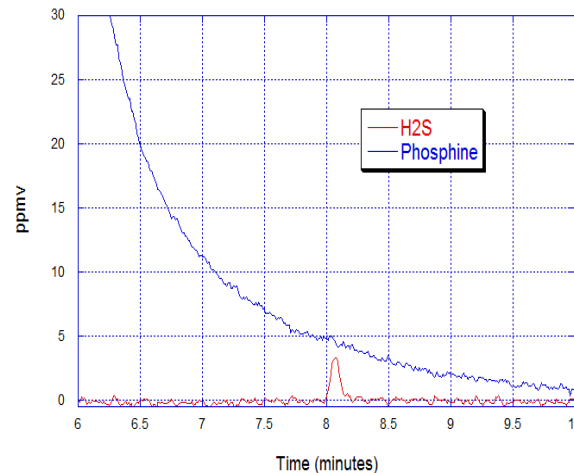
ホスフィンの中に含まれる微量硫化水素の測定

1) 吸収スペクトルがわかっている化合物はフィルター範囲を選択できます。



2) 全波長領域の吸収とH2Sが強く吸収する波長領域の吸収の比較

ホスフィンのみ



3) 同時に、ホスフィン及び硫化水素濃度を測定

VUV ライブラリー

ソフトウェアには約2000化合物のVUV吸収スペクトルが保存されています。
お客様自身で簡単にソフトウェアに登録することが出来ます。

The screenshot displays the 'Analyte Spectra lib' search interface. On the left, a table lists search results with columns for Chi² and Name. A diagonal callout box over the table reads 'Library search shows clear class similarities'. The right side features two plots: 'Search Spectra' (Residual) and 'Gasoline 9-22-2014 12.34.16 PM 16734' (Absorbance). The bottom right shows a search result for '1-Methyl-3-ethylbenzene' with a Chi² of 1.6E-1.

Chi ²	Name (right-click for options)
1.0892E-5	1-Methyl-3-ethylbenzene
5.8569E-5	1-Methyl-3-isopropylbenzene
7.8800E-5	m-Xylene
1.1618E-4	1-Methyl-2-isopropylbenzene
1.3529E-4	1-Methyl-3-n-propylbenzene
1.3769E-4	1-Methyl-2-n-propylbenzene
1.6438E-4	m-Xylene (200C)
2.2360E-4	tert-butyl-2-methylbenzene
2.2900E-4	tert-butyl-2-ethylbenzene
2.7490E-4	1,2-Dimethylbenzene
2.6925E-4	tert-butyl-4-ethylbenzene
3.2314E-4	1-Methyl-2-isopropylbenzene
3.4078E-4	1-Methyl-4-ethylbenzene
3.8200E-4	1-Methyl-4-n-propylbenzene
4.2493E-4	1-Methyl-2-ethylbenzene (200C)
5.0014E-4	1,2,4-Trimethylbenzene (200C)
6.6086E-4	p-Xylene
7.1420E-4	1,3-Trimethylbenzene
7.1581E-4	Lilial
7.2760E-4	1,2-Dimethyl-3-ethylbenzene
7.4892E-4	1,2-Dimethyl-4-ethylbenzene
8.2641E-4	p-Xylene (200C)

Library search shows clear class similarities

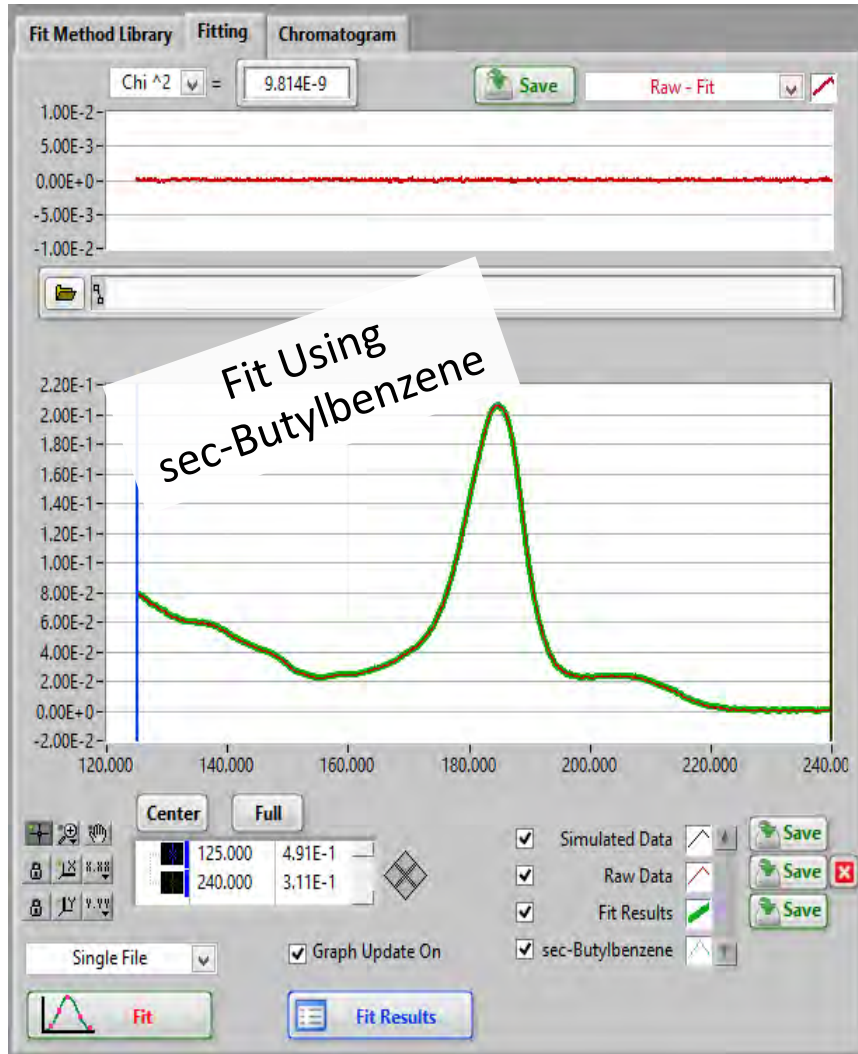
Search Spectra
Search Restrictions: Off
Wavelength (nm): 120 to 240
Residual

Gasoline 9-22-2014 12.34.16 PM 16734
Absorbance vs Wavelength (nm): 120 to 240

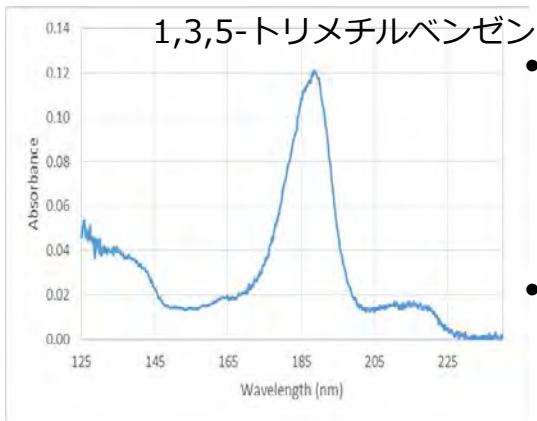
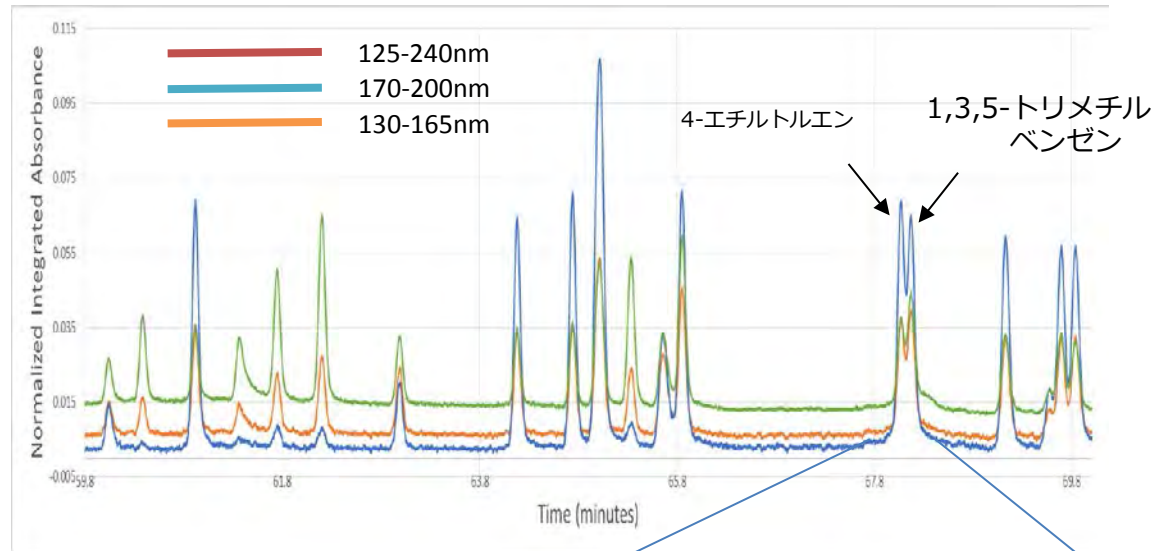
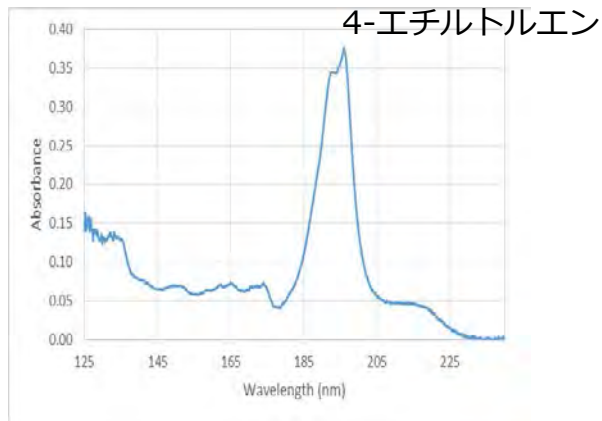
Search Results:
Wavelength: 125 nm, Chi²: 1.6E-1
Gasoline 9-22-2014 12.34.16 PM 16734
1-Methyl-3-ethylbenzene

フィッティング作業

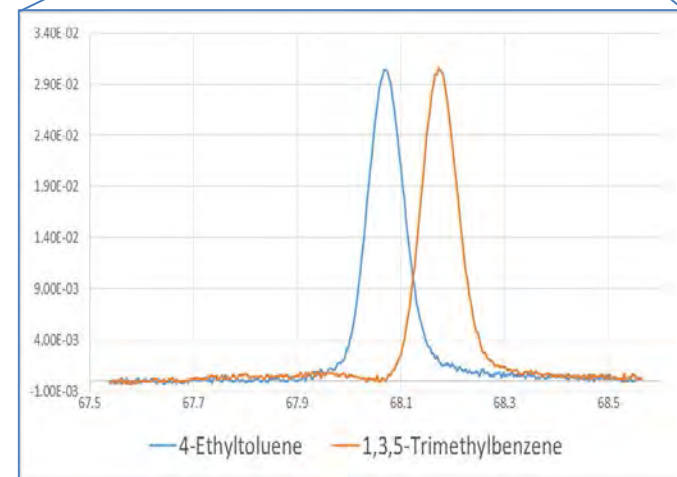
似た吸収スペクトルを持った化合物でも同定することができます。



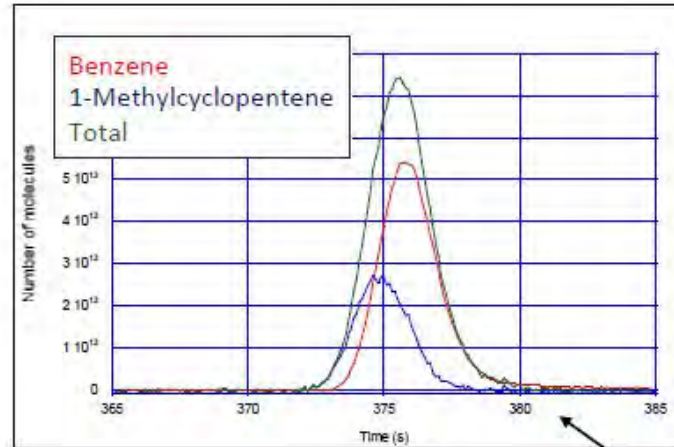
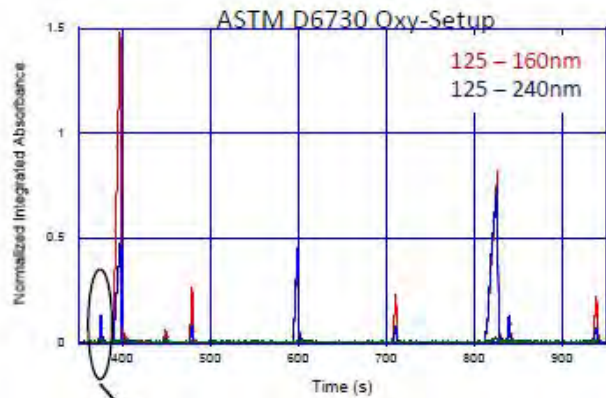
デコンボーション機能



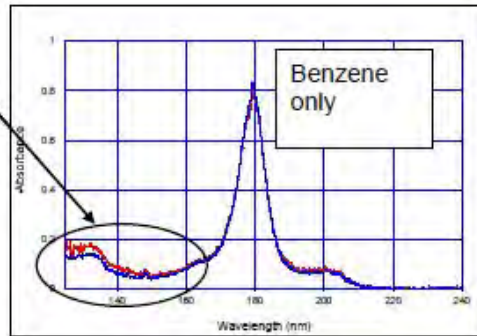
- 化合物はそれぞれ吸収断面積を持っています。その値は化合物ごとに異なりVUVライブラリーに保存されている。
- 共溶出したピークエリアは化合物の濃度と吸収断面積に比例します。
- 共溶出した化合物の吸収断面積がわかれば濃度を算出できる。



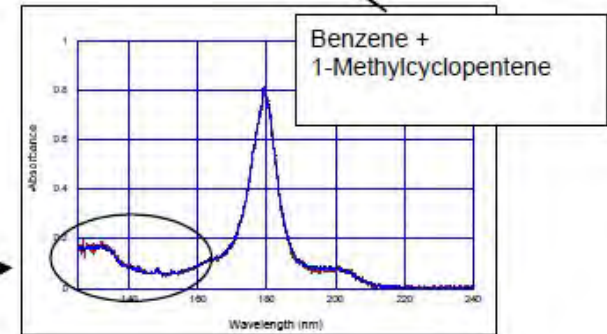
デコンボリューション機能



①
ベンゼンの吸収スペクトルをVUVライブラリーから共溶出したスペクトルにフィッティング



②
さらに1-メチルシクロペンタンの吸収スペクトルをフィッティング



定量方法について

VUVにおける濃度算出

- 内部標準添加法
- 絶対検量線法
- 吸収断面積を用いた半定量法

吸収断面積を用いた半定量法

- 吸収断面積(120 – 240 nm)
- ランベルト・ベール

$$PA = \sum_{j=1}^m A_{\text{int},j} = \frac{1}{\ln(10)} R \frac{d}{F} \Sigma_{\text{av}} N_{\text{col}}$$

- ✓ PA : ピークエリア
- ? N_{col} : 分析物の濃度
- ✓ Σ_{av} : 吸収断面積
- ✓ F : セルを通るトータル流量
- ✓ R : サンプリングレート
- ✓ d : セル容量と経路長

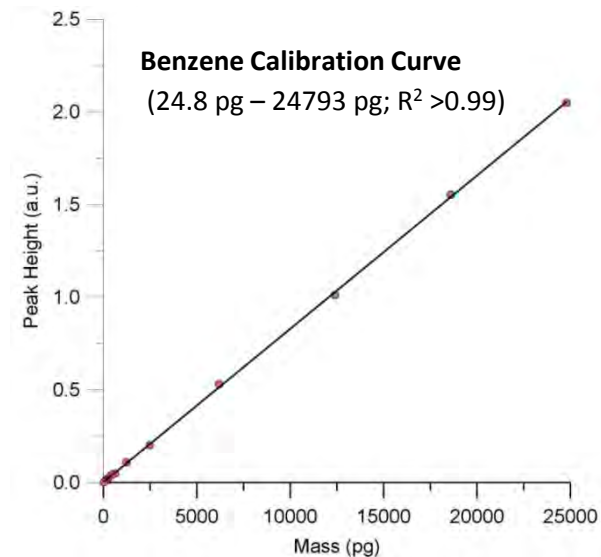
VGA-100の仕様

- ルーチンメンテナンスはありません。
 - 真空ポンプは使用しません。
 - 非破壊分析
 - 重水素ランプは消耗品。2000時間程度で交換が必要になります。
- 省スペース
 - 330(w) x 760(d) x 430(h)mm
 - 54kg
- フローセル
 - 直径：1mm、長さ：10cm、容量：78.5uL
 - 特殊石英
- 圧力制御
 - 吸収スペクトルを一定に保つため

VGA-100の仕様

Property	Value
分析対象	気体化合物 (例外：N ₂ , H ₂ , He)
スペクトル範囲	120-240 nm
スペクトル 分解能	1 nm
検出限界(LOD)	<1 ppm (<1 ng)
直線性(LDR)	4 桁
再現性	<2% RSD N=5

	LOD (pg on column)
Water	246
Methanol	169
Benzene	15
Octane	56
Naphthol	30
β-estradiol- TMS	30
Nicotine	19
Captan	186



Applications

Universal Detector = Broad Markets

Environmental



Specialty Gas



Oil & Gas



Agrochemical



Forensics



Fragrances & Flavors Petrochemical

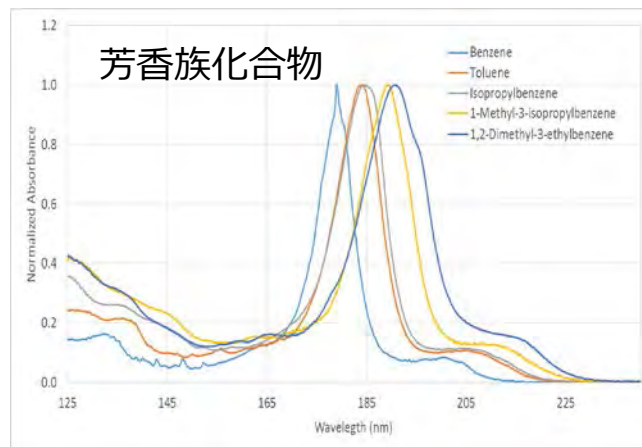
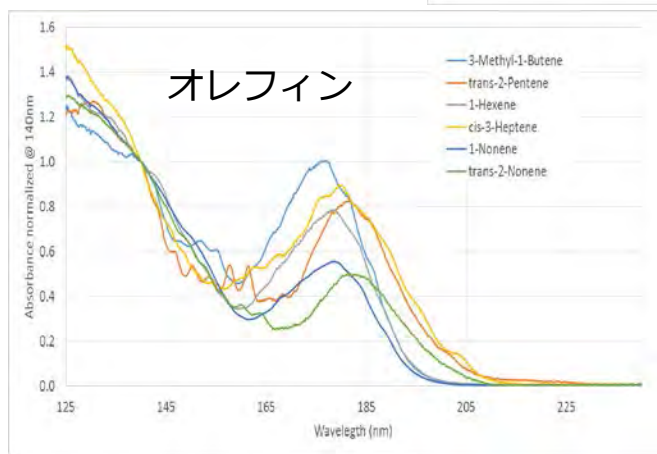
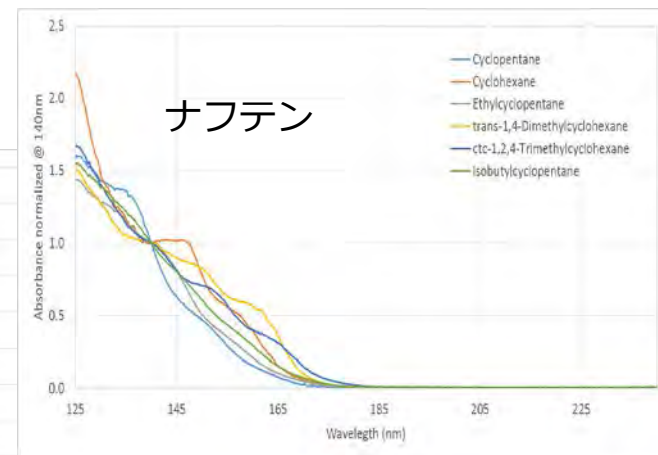
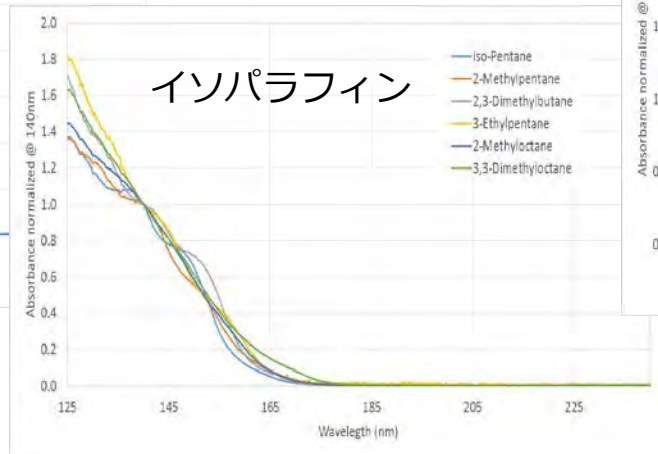
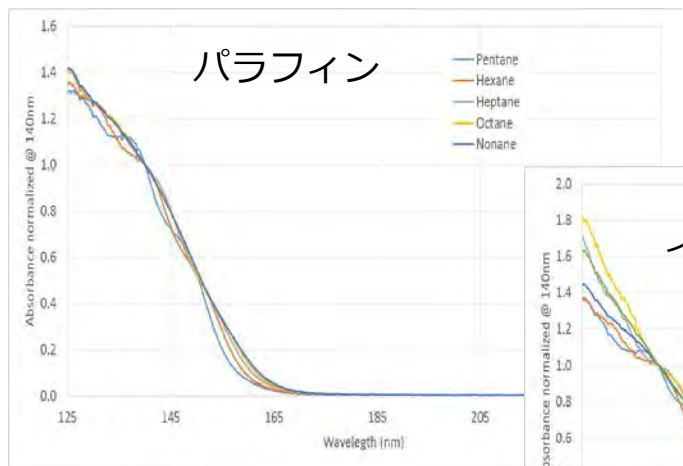


Food & Beverage Safety

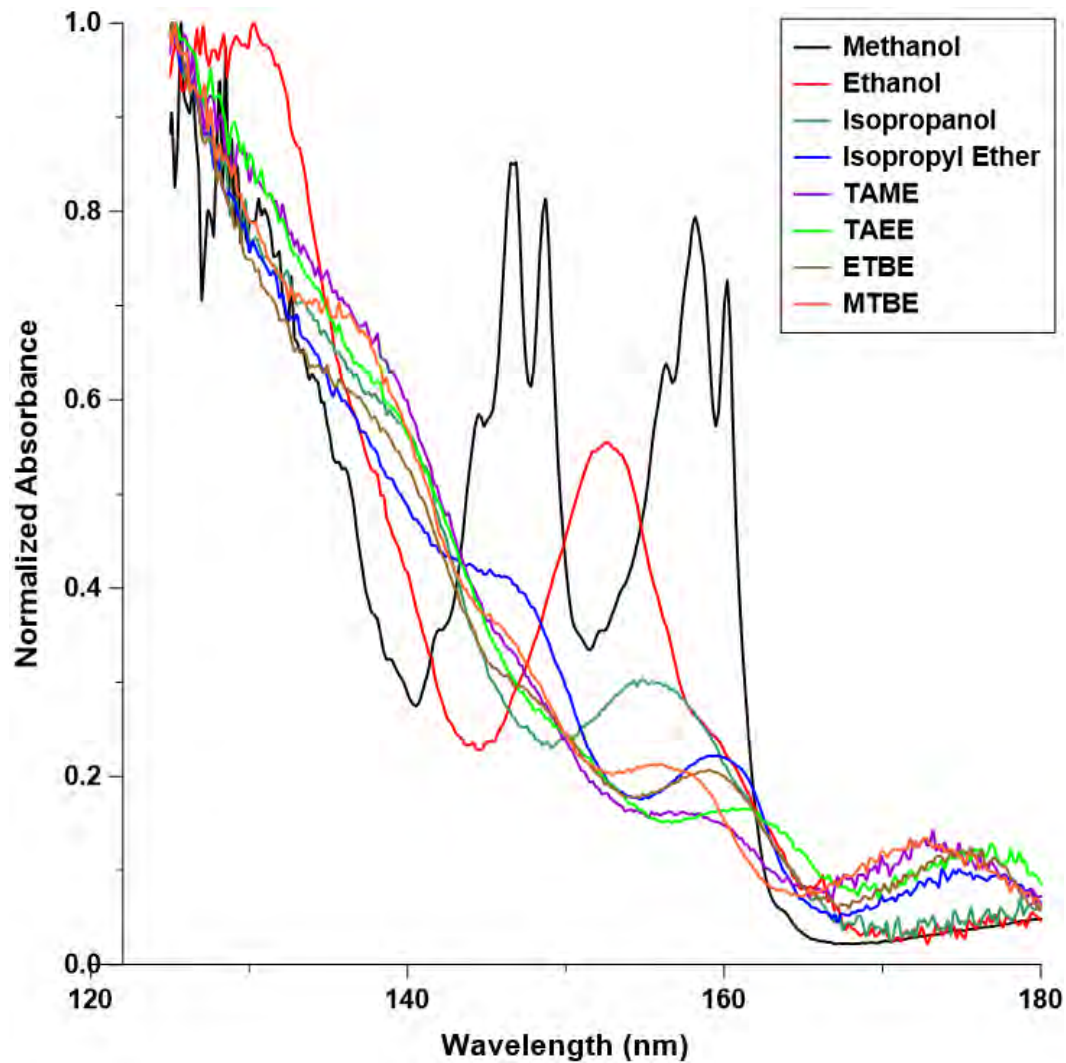


ガソリン中のPIONA

Fuels – PIONA Analysis



含酸素化合物

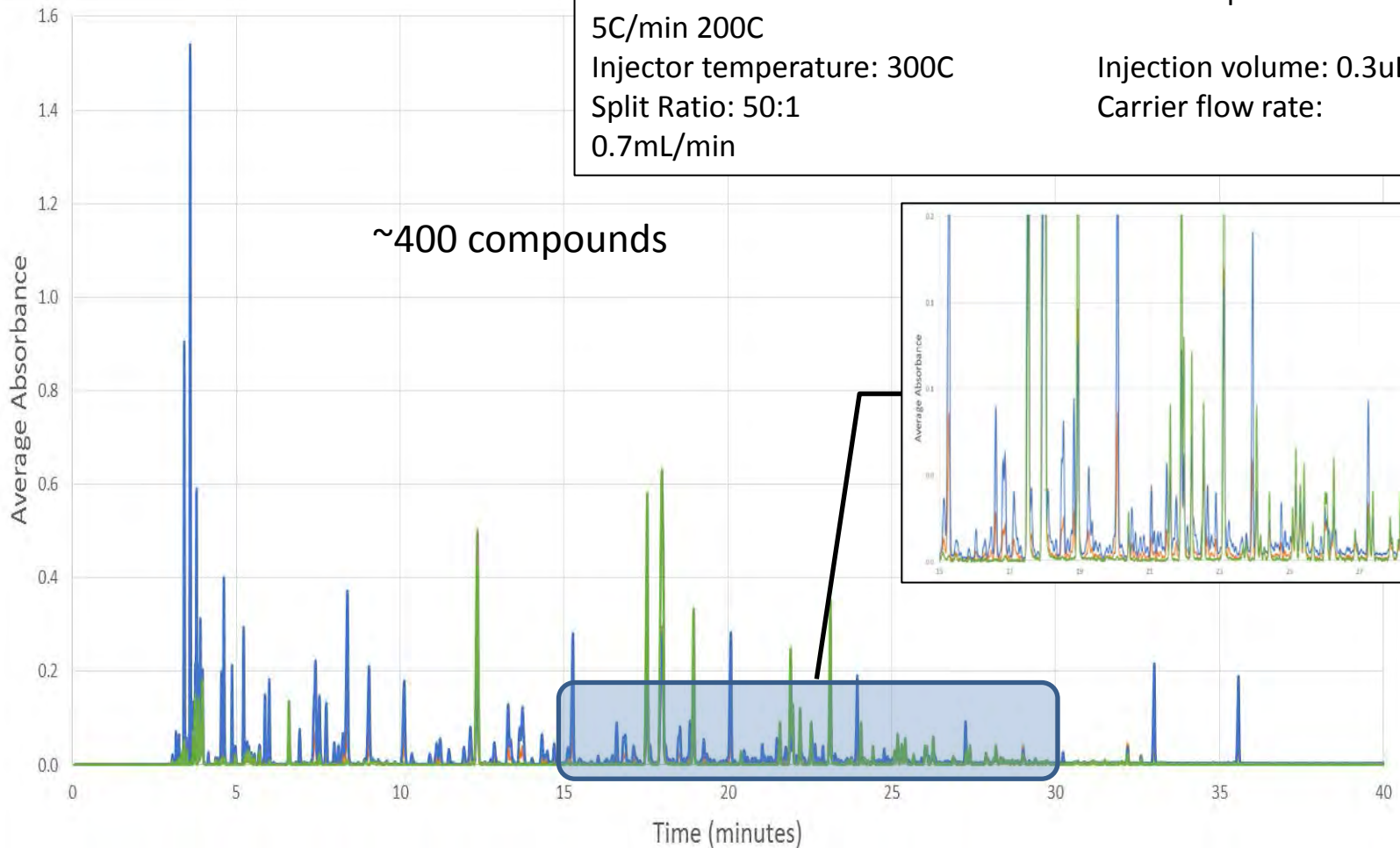


PIONA VI Sample 30m Column

Restek 30m Rxi-1ms column
5C/min 200C
Injector temperature: 300C
Split Ratio: 50:1
0.7mL/min

Oven ramp: 30C 10min
Injection volume: 0.3uL
Carrier flow rate:

~400 compounds



125 - 240 125 - 160 170 - 200

VUV-PIONA Mass % Results

ASTM proficiency samples from each month in 2014 and January 2015

Simultaneously determined parameters

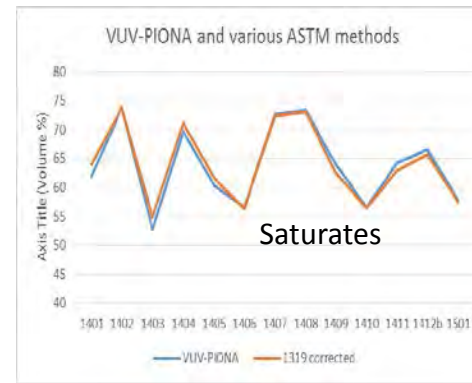
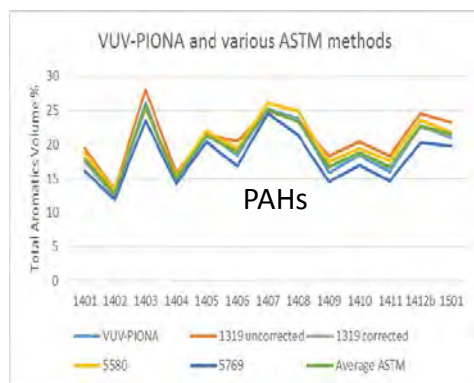
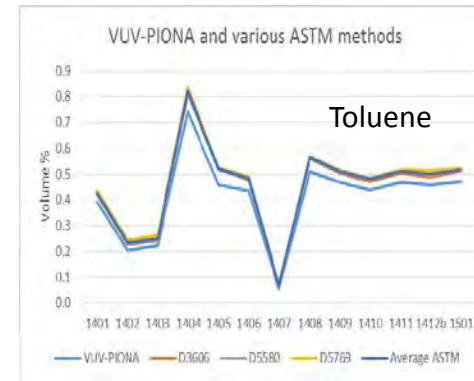
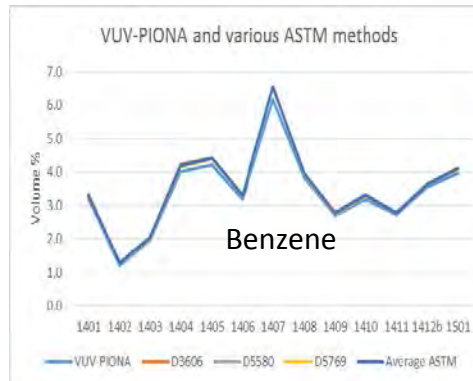
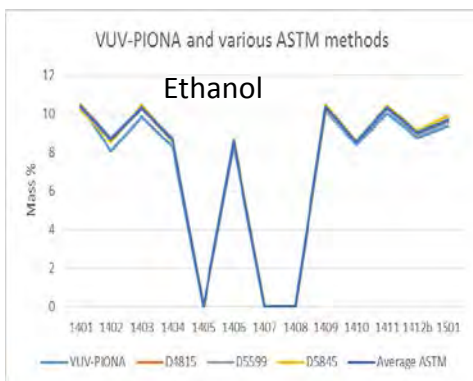
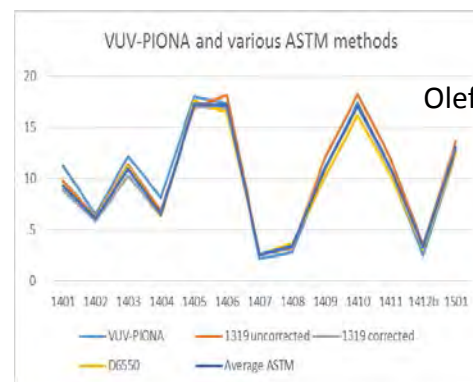
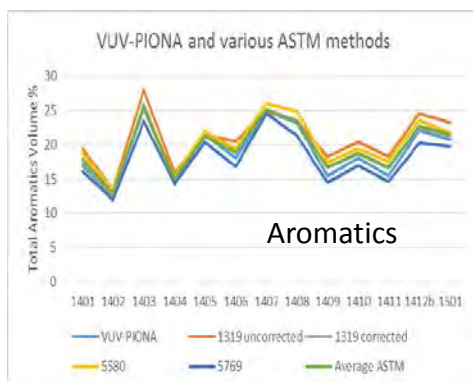
Each entry = average of 5X repeats (Mass %)	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412b	1501
P	12.03	12.97	6.94	10.57	14.43	10.65	12.63	10.30	9.49	10.52	9.57	8.98	10.04
I	38.55	55.40	38.08	43.01	33.88	36.83	51.78	47.41	42.80	36.95	42.94	43.07	39.34
O	10.31	6.11	10.96	7.49	16.76	16.04	2.03	2.61	10.01	16.11	9.83	2.32	11.53
N	7.36	1.86	3.20	12.75	8.50	5.78	3.31	11.28	8.37	5.79	8.37	10.07	4.62
A	20.72	15.29	30.82	17.69	26.12	21.83	29.87	27.51	18.58	21.78	18.62	26.02	24.70
Ethanol	10.38	8.08	9.83	8.26	0.00	8.36	0.00	0.00	10.12	8.39	10.02	8.75	9.35
Naphthalene	0.27	0.10	0.10	0.09	0.16	0.25	0.18	0.31	0.21	0.23	0.21	0.30	0.19
1,2-Methylnaphthalene	0.37	0.14	0.02	0.11	0.12	0.22	0.20	0.57	0.35	0.20	0.34	0.49	0.20
Benzene	0.48	0.26	0.27	0.91	0.56	0.53	0.07	0.61	0.56	0.53	0.56	0.55	0.57
Toluene	3.87	1.49	2.32	4.90	5.09	3.81	7.38	4.53	3.22	3.81	3.24	4.16	4.71
Ethylbenzene	0.89	0.20	0.45	0.99	1.15	0.95	1.55	1.26	0.93	0.96	0.93	1.19	1.13
m,p,o-Xylene	5.50	1.34	3.95	4.95	6.70	5.53	8.52	6.81	4.41	5.54	4.45	6.42	6.48
Total Saturates	57.95	70.23	48.23	66.33	56.81	53.26	67.72	69.00	60.66	53.26	60.89	62.12	53.99

VUV-PIONA Mass % Results

再現性:

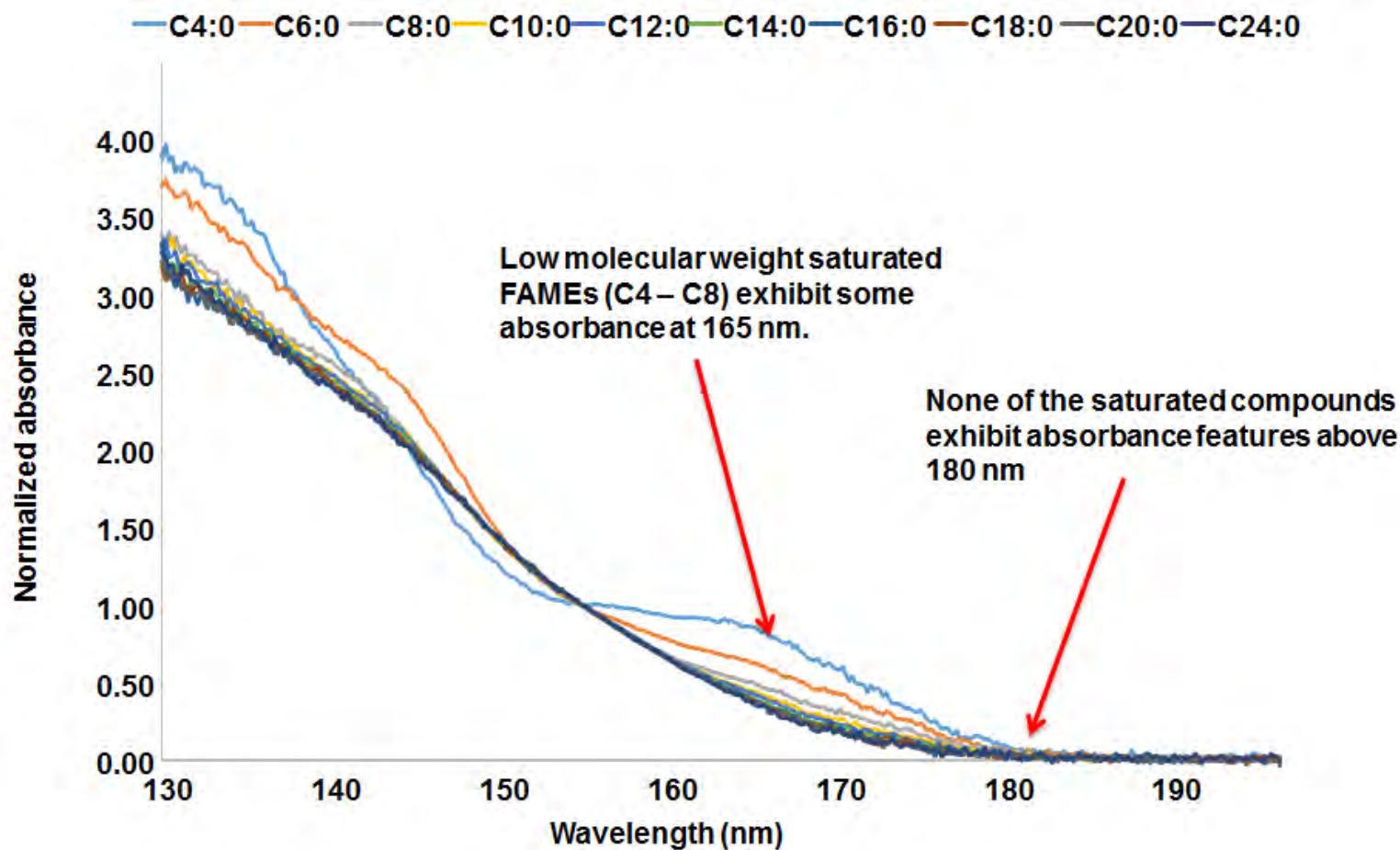
Average of 5X reps Std. Dev. of all 13 samples (Mass %)	
P	0.24
I	0.29
O	0.11
N	0.23
A	0.11
Ethanol	0.03
Naphthalene	0.02
1,2- Methyl-naphthalene	0.02
Benzene	0.00
Toluene	0.01
Ethylbenzene	0.01
m,p,o-Xylene	0.03
Total Saturates	0.13

Comparison to ASTM Proficiency Tests



脂肪酸メチルエステル

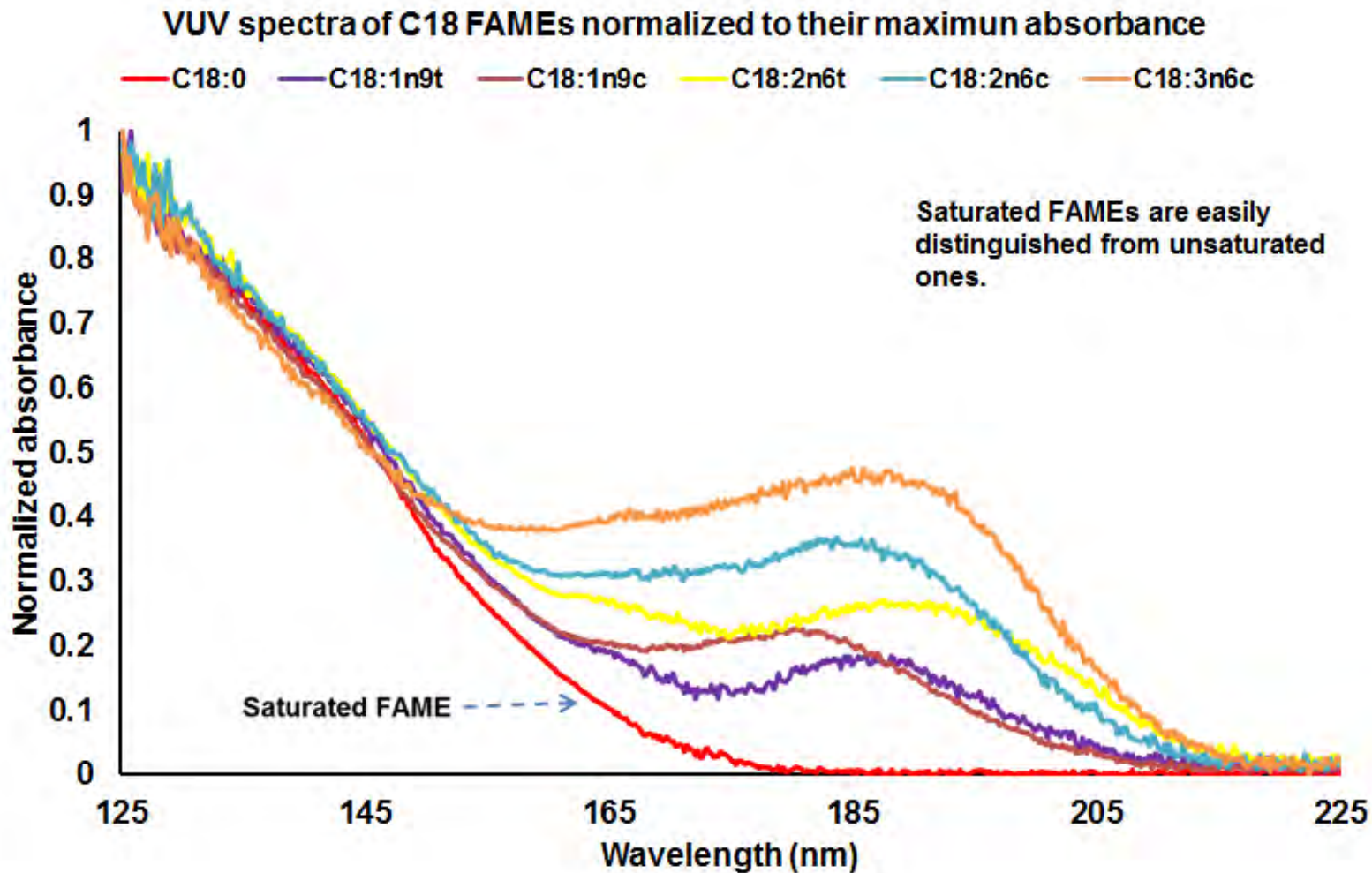
飽和化合物



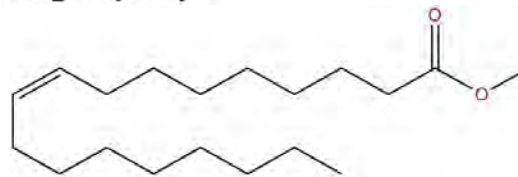
バイオディーゼル中の成分



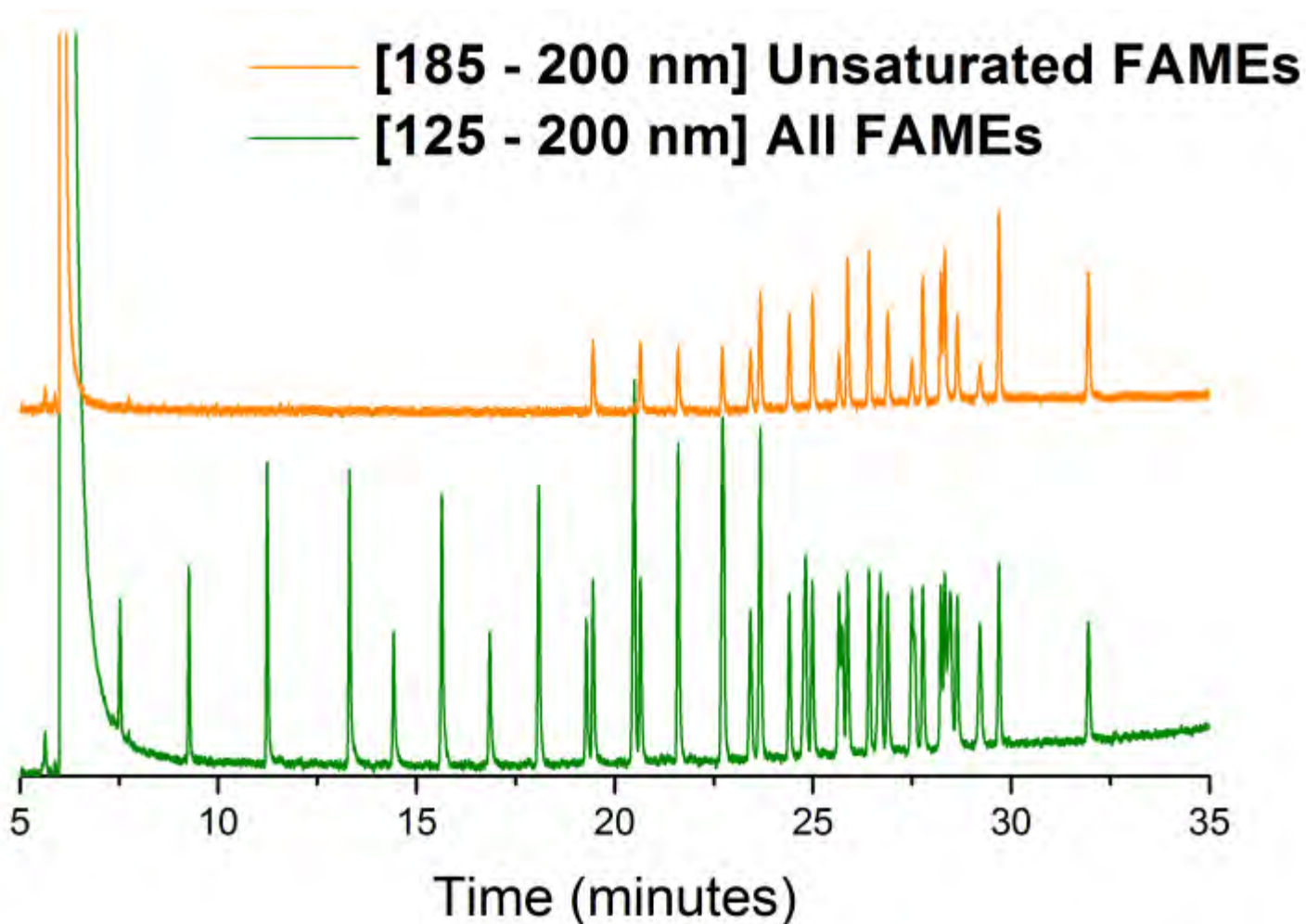
飽和化合物と不飽和化合物



C18:1n9t オレイン酸メチルエステル



飽和化合物と不飽和化合物の分離

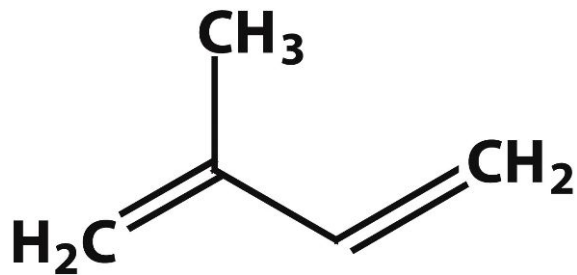


従来法とは違ったアプローチの脂肪酸メチルエステルの測定方法

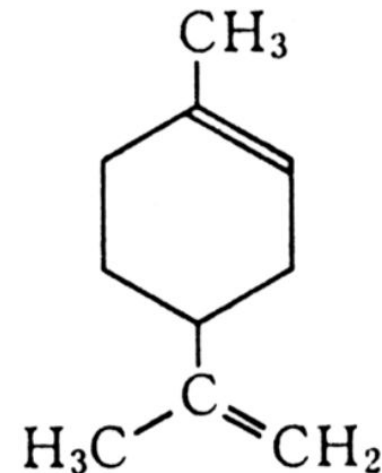
テルペン

テルペン

- イソプレンがいくつかが結合した構造を基本とする化合物
- 香料医薬など付加価値の高い化合物が多数

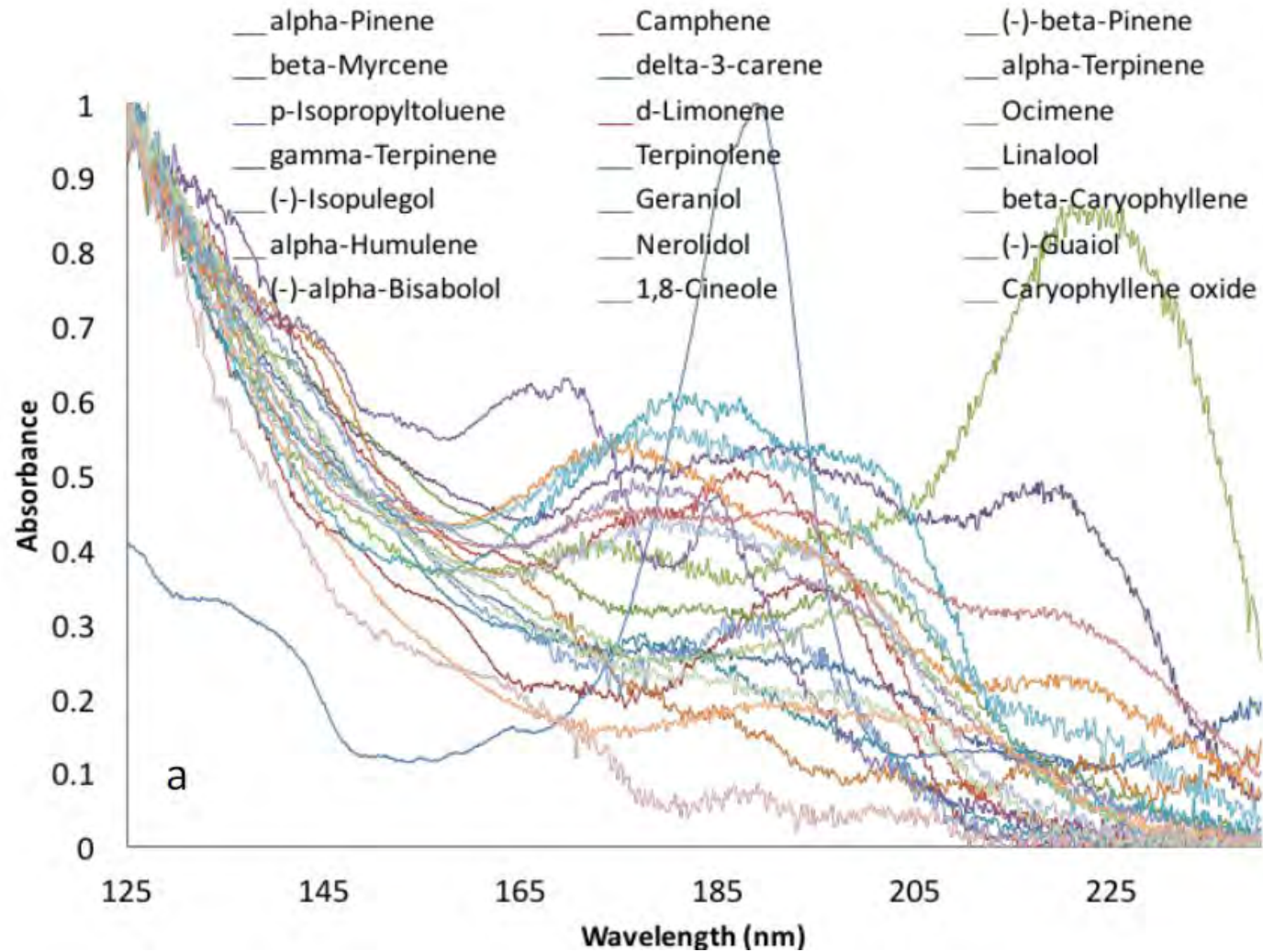


Isoprene



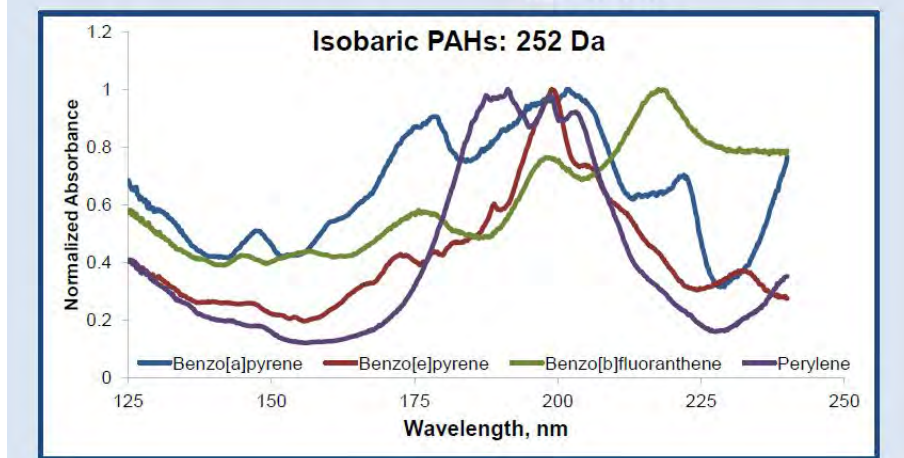
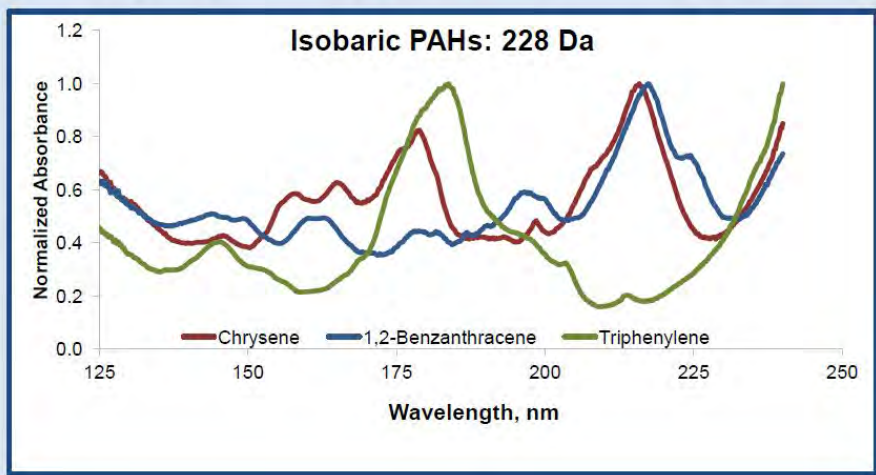
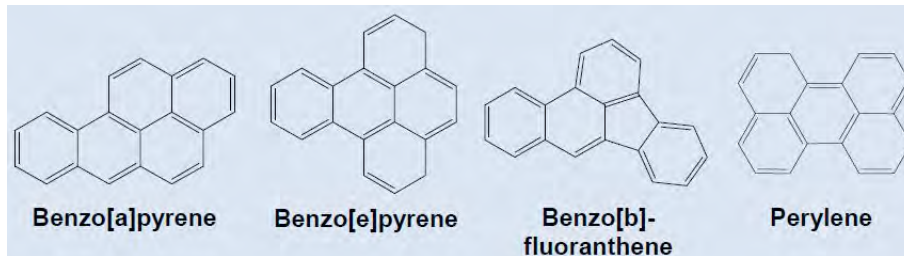
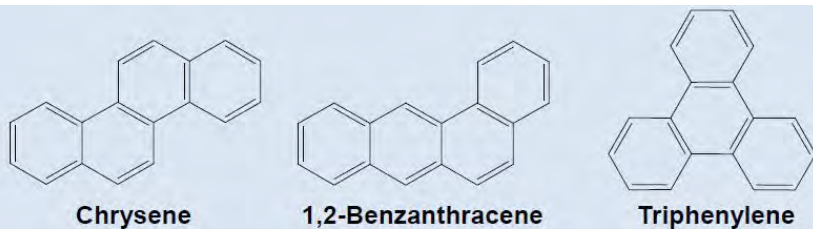
例：リネモン
レモンの香り

テルペン類



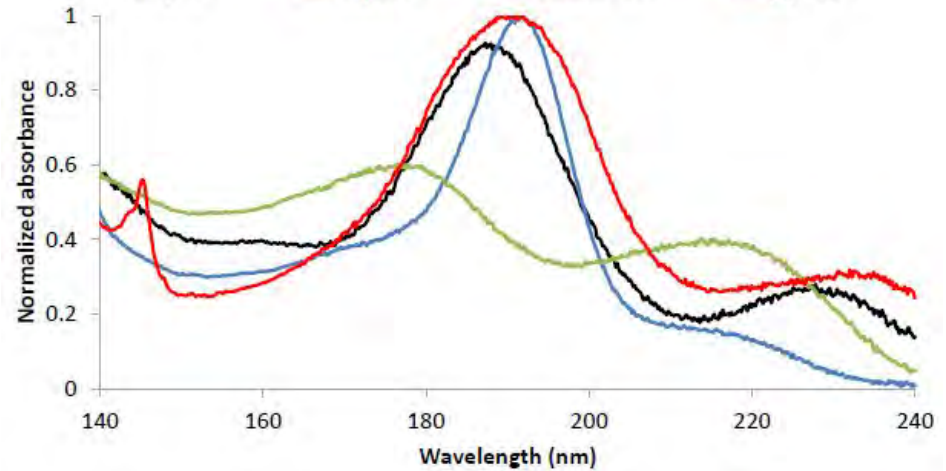
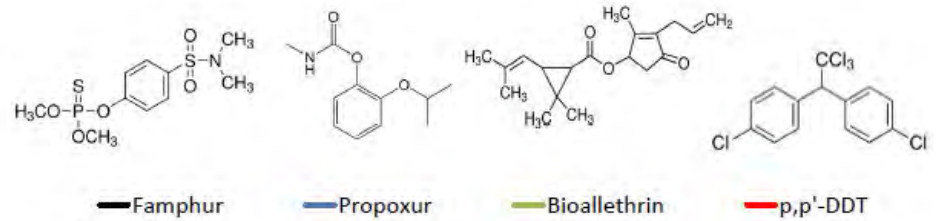
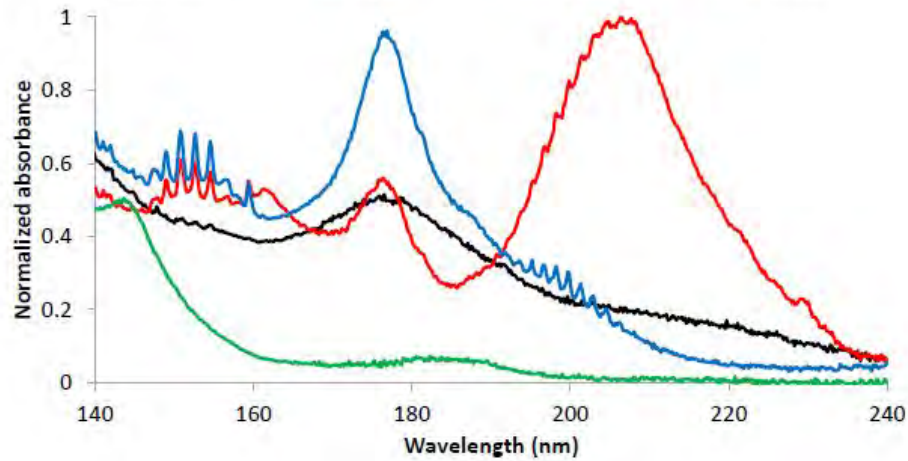
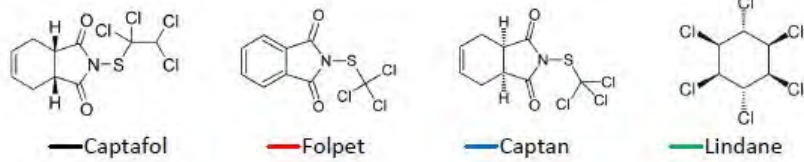
多環芳香族(PAHs)

多環芳香族(PAHs)



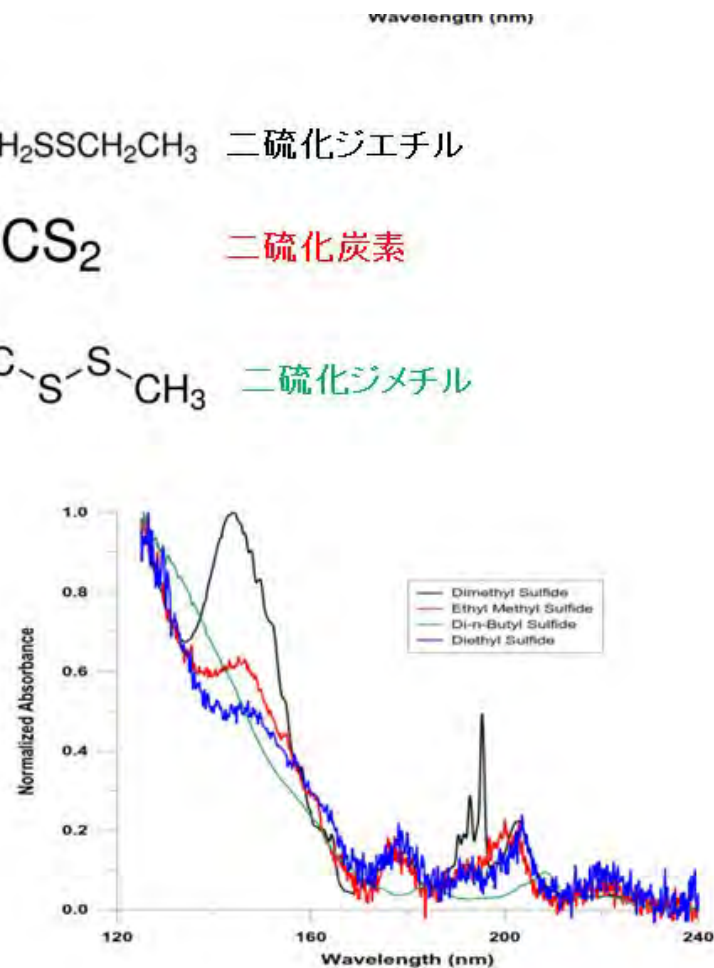
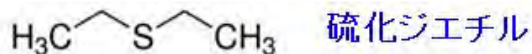
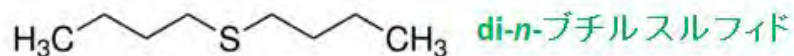
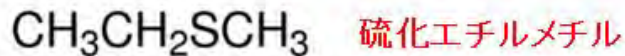
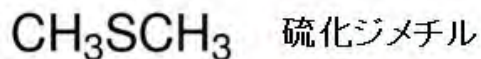
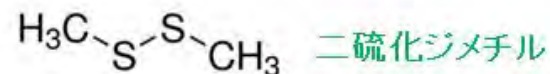
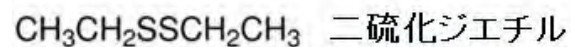
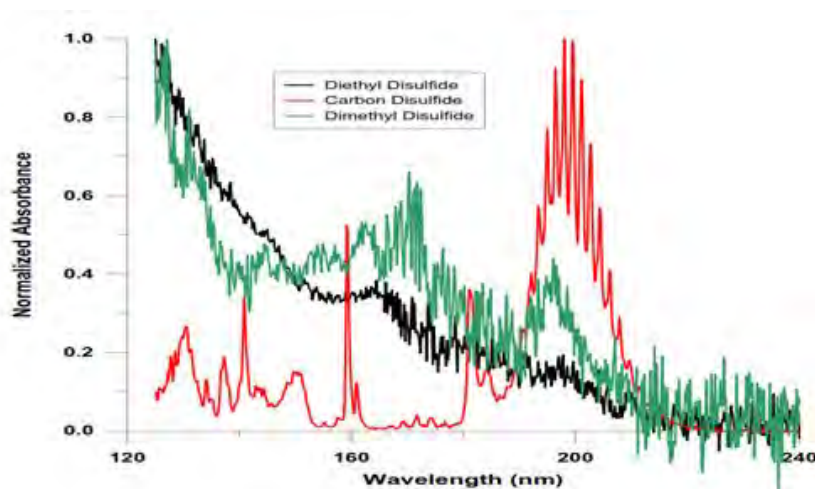
農薬

農薬



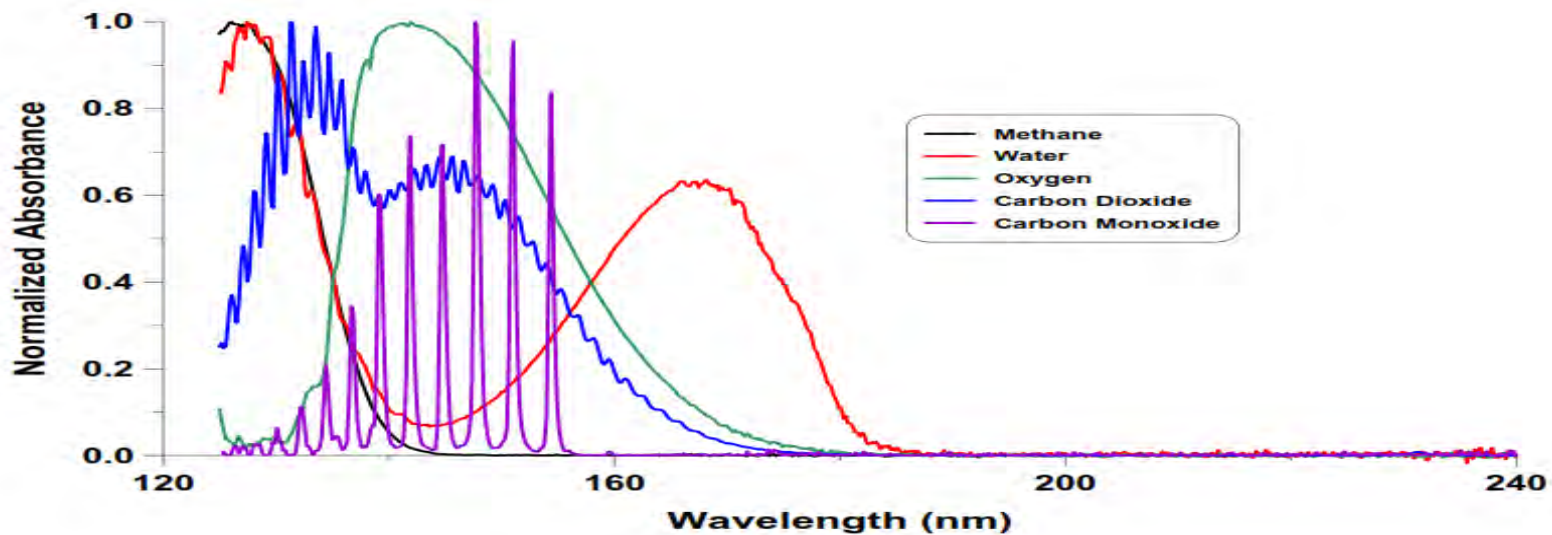
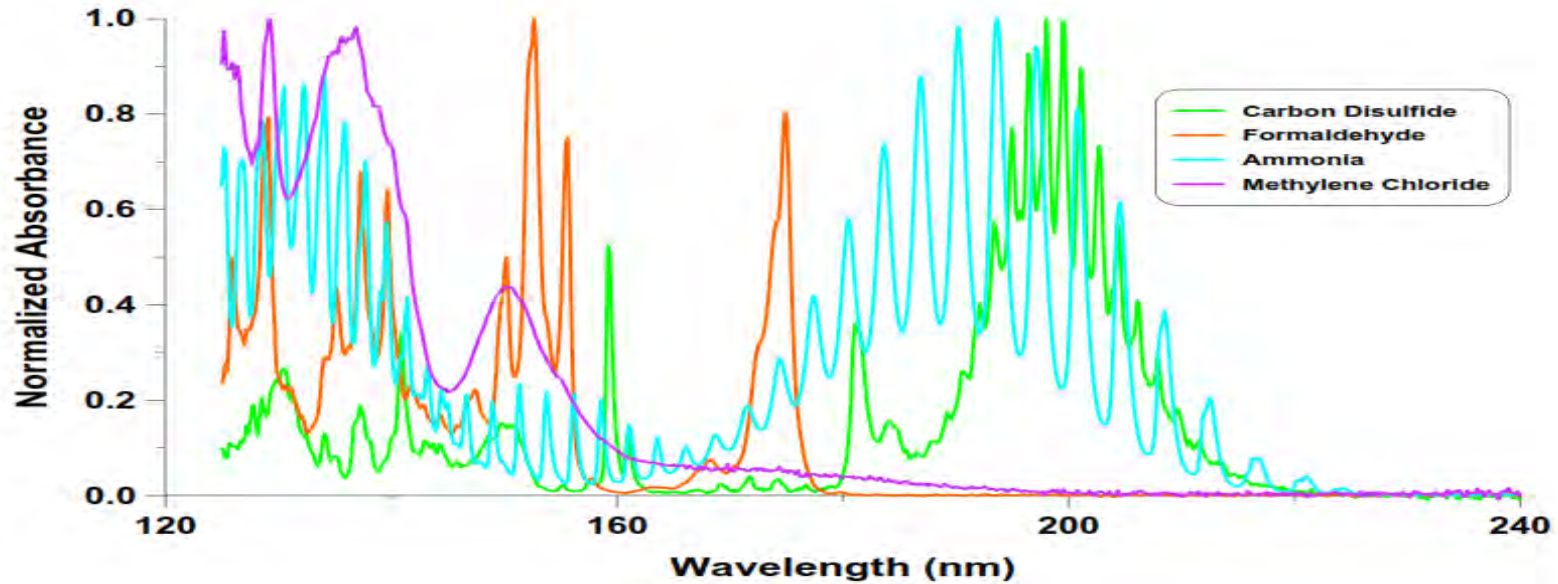
硫黄化合物

硫黄化合物

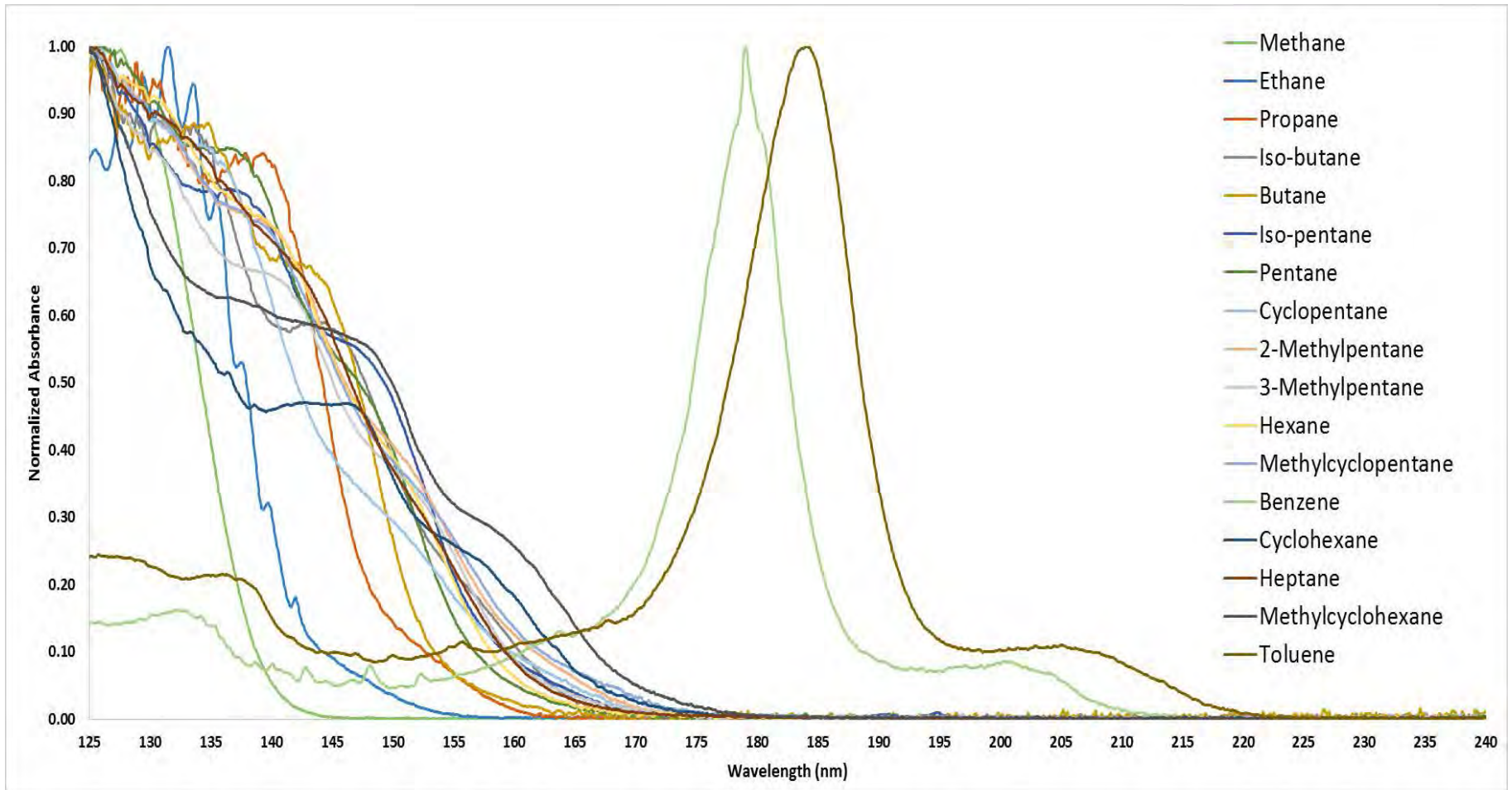


その他

無機ガスなど



天然ガス中の有機化合物



VGA-100のまとめ

- ユニバーサル検出器
- 優れた定性能力
 - スペクトルフィルター
 - デコンボーション機能
 - VUVライブラリー
- 標準品を使用しない半定量
- ユーザーフレンドリー

ご清聴ありがとうございました