

フローモジュレーション GC_xGC による 石油製品中硫黄化合物の分析



Author

関口 桂

要旨

アジレント・テクノロジー
株式会社

硫黄化合物に対して非常に高い感度と選択性を有し、サンプルマトリクスからの干渉を受けることなく、優れた直線性と化合物の構造に依存しない等モルレスポンス性を有する GC 用化学発光硫黄検出器 (SCD) を使い、脱硫処理前後の軽油に含まれる硫黄化合物の種類と量の変化を調べました。

軽油などの燃料には広範囲の炭化水素類が含まれることから極性の異なる 2 種類のカラムを組み合わせた包括的二次元ガスクロマトグラフィー (GC_xGC) を用い、モジュレータには冷媒を使わないキャピラリ・フロー・テクノロジー (CFT) のフローモジュレーションデバイスを使用しました。GC_xGC の優れた分離能力により、軽油中の硫黄化合物を種類と量の変化を調べる目的では、SCD との組み合せが有効であることを確認しました。

Key word : GC_xGC、フローモジュレーション、硫黄化合物、キャピラリ・フロー・テクノロジー、水素キャリア、SCD

1. はじめに

軽油などの石油系燃料の原料には硫黄化合物などの不純物も含まれるために脱硫等の処理が必要ですが、脱硫処理の効果を確認するには硫黄量の変化の他に、処理過程での硫黄化合物の種類を特定することも重要です。本実験では冷媒を必要としないフローモジュレーション GC × GC システムを用い、脱硫処理過程の軽油を試料として分析を行い、解析方法について検討を行いました。

2. 分析条件

装置 : Agilent 7890B GC/5977A MSD, Agilent 355SCD

オーブン温度 : 50°C(0.5min) – 6°C/min - 300°C(0min)

カラム : ① DB-5ms (30m, 0.25mmI.D. 0.25μm)

② DB-17ht (5m, 0.25mmI.D., 0.15μm)

キャリアガス : 水素

注入法 : スプリット 100:1

注入口温度 : 250°C

カラム流量 :

カラム① 0.8mL/min コンスタントフロー モード

カラム② 20mL/min コンスタントフロー モード

PCM 圧力 : 4psi

モジュレーション条件 : サイクルタイム 1.56sec、サンプリングタイム 1.41sec

FID 温度 : 300°C

FID データ取込速度 : 200Hz

SCD 温度 : 800°C

SCD データ取込速度 : 200Hz

注入量 : 0.1μL

MSD 測定モード : SCAN (測定質量範囲 m/z 30-275)

イオン源温度 : 300°C

四重極温度 : 150°C

トランスマッサーライン温度 : 250°C

検出器リストリクタ寸法 : MSD 1.5m, 0.15mmI.D.、

SCD 0.5m, 0.15mmI.D.、FID 0.6m, 0.18mmI.D.

検出器スプリット比 : MSD : SCD : FID = 1:2:2

二次元クロマト解析ソフトウェア : GC Image^{*1}

(*1 GC Imageは、米国Zoex社の製品です。)

3. 結果

分析手順

以下の手順で分析を行いました。

① GC分析条件の最適化 :

サンプルの沸点範囲、硫黄化合物の種類によりカラムを選択

② 硫黄種テンプレートの作成 :

標準品やMSDデータを使用して溶出位置を確認

③ 実サンプルの測定

④ 硫黄種テンプレートの適用

3-① GC分析条件の最適化

異なる液相の2種類のキャピラリカラムを組み合わせ、フローモジュレーションガスクロマトグラフ (GC) システムを構築しました。検出器には定性用の質量検出器

(MSD) の他に、硫黄化合物だけを選択的に検出する化学発光硫黄検出器 (SCD) を使い、FIDと合わせて3検出器同時に検出できる仕様としました。システム構成を図1に示します。

キャピラリ・フロー・テクノロジーのデバイスであるフローモジュレータと3-wayスプリッタをオーブン内に取り付けた写真を図2に示します。

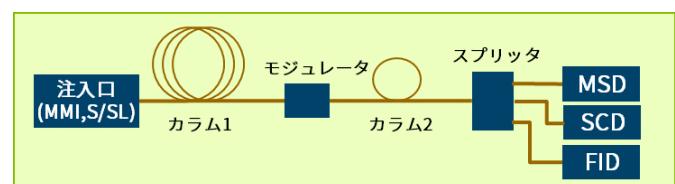


図1. システム構成図

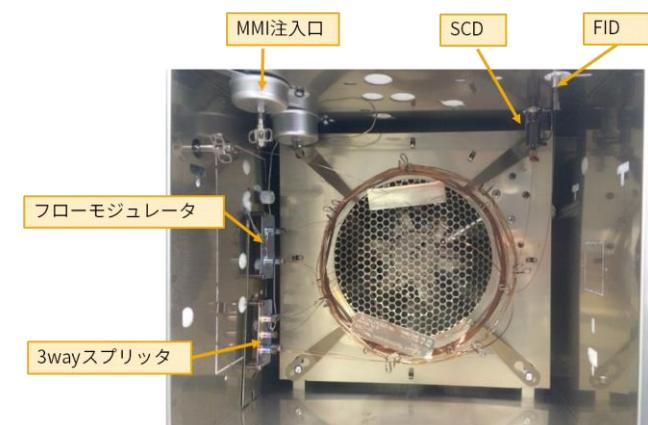


図2. GCオーブン内部の写真

分離カラムには30mのDB-5msと5mのDB-17htを用い、キャリアガスには広い範囲の線速度に対応できる水素を用いました。SCDは化合物の構造によらず硫黄の量に比例したレスポンスが得られることから、ジベンジルジスルフィド(DBDS)による検量線を作成し、硫黄量に換算してサンプル中の硫黄分の定量を行いました。

モジュレーションにより1化合物あたり4-5本のピークになるように条件の最適化を行いました (図3)。

3-② 硫黄種テンプレートの作成

硫黄化合物や炭化水素の標準品、さらにはMSDのデータを用い、2次元クロマトグラムでの溶出位置を示す硫黄種テ

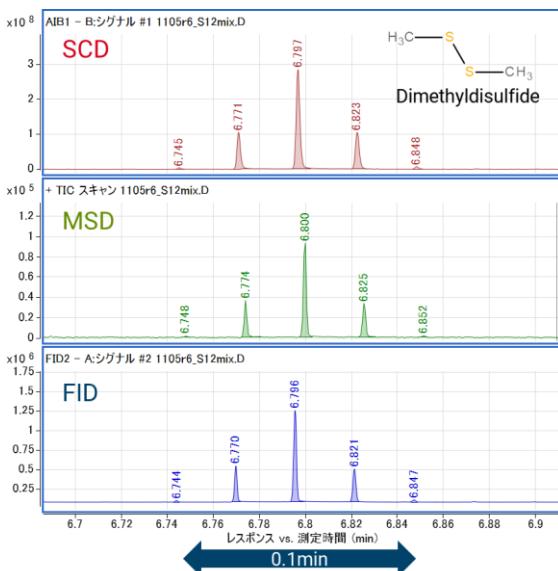


図3 モジュレーションを行った化合物ピークの一次元クロマトクロマトグラムの例

ンプレートと炭化水素種のテンプレートを作成しました（図4）。

3-③ 実サンプルの測定

脱硫処理前後の軽油の2次元クロマトグラムの例を図5に示します。FIDのクロマトグラムおよびSCDのクロマトグラムから脱硫処理前後の成分の変化が確認できます。

3-④ 硫黄種テンプレートの適用

②で作成した硫黄種テンプレートを軽油サンプルに適用し、硫黄化合物の種類と量の変化を調べました。SCDクロマトグラムから得られた硫黄化合物の量と組成比の変化の例を図6に示します。この例ではベンゾチオフェン

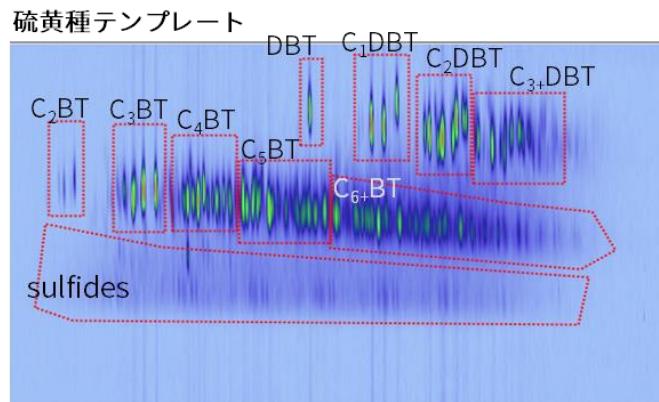


図4. 硫黄種テンプレート（上）と炭化水素種テンプレート

BT:ベンゾチオフェン、DBT:ジベンゾチオフェン

ン類が量、割合ともに大きく減少していることが確認できました。また、ジベンゾチオフェン類も量は減っているものの、割合が高くなっていることが示されました。

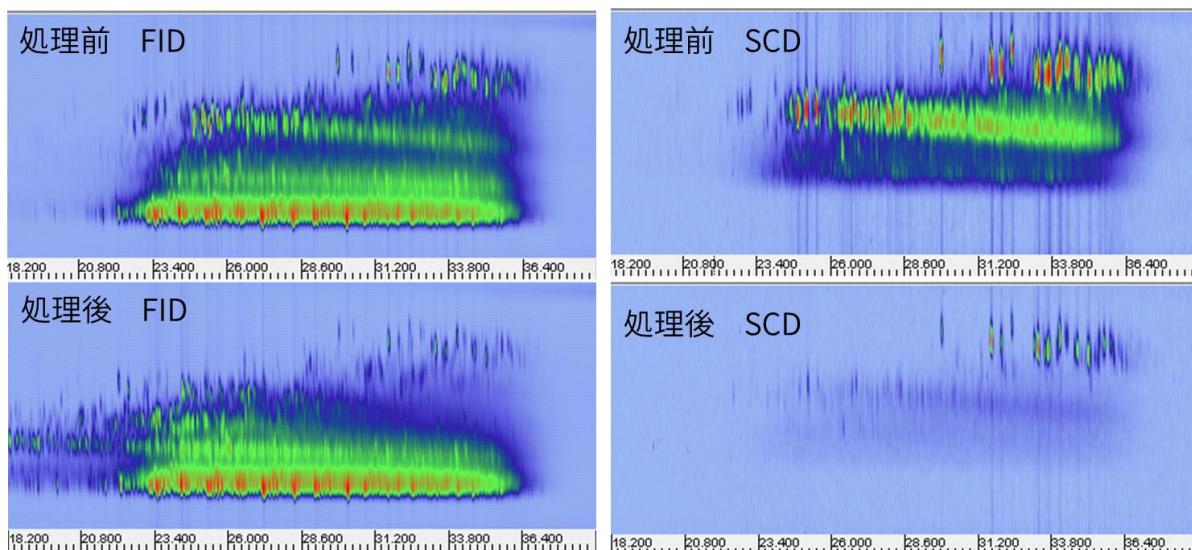


図5 脱硫処理前後の軽油サンプルの2次元クロマトグラム（左：FID、右：SCD）

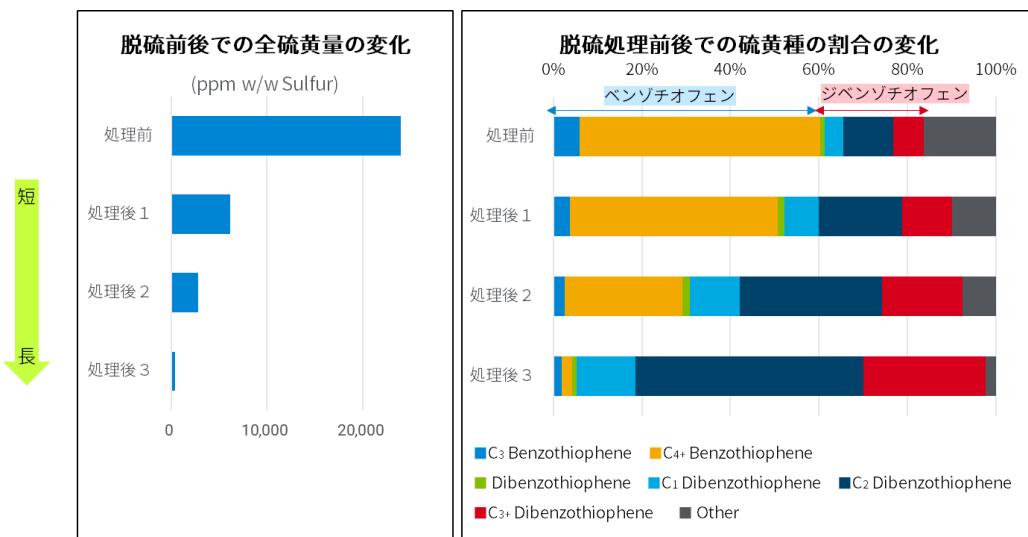


図 6 脱硫処理過程での全硫黄量および硫黄種の変化の例

4. まとめ

フローモジュレーションGC × GCを用い軽油中の硫黄化合物の硫黄種別の定性と定量を行いました。本構成のシステムでは高価なヘリウムや冷媒は一切使うことなく、精度の高い圧力と温度コントロールによりすべてのパラメータを制御することができました。安価なランニングコストで使用できることから燃料の組成解析に極めて有効な手段であることが示されました。

※本アプリケーションノートの内容は第45回石油・石油化学討論会で発表したものです。

参考文献

- 1) 7890A GCのモジュレーションに基づく包括的GCシステム、アジレント・テクノロジー アプリケーションノート Pub No.5989-8060JAJP

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カストマーコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2018

Printed in Japan, October 29, 2018

GC-MS-201810SE-001