

アジレントのデュアルプラズマ化学発光 硫黄検出器による ASTM D5504 に準拠した 天然ガス中の硫黄化合物の検出

アプリケーションノート

著者

Rebecca Veeneman

概要

Agilent 7890B ガスクロマトグラムと Agilent 8355 デュアルプラズマ化学発光硫黄検出器を組み合わせ
て使用し、天然ガスサンプル中の硫黄化合物を検出しました。8355 SCD では、0.15 ~ 10 ppm の範囲
で等モルレスポンスが得られました。



Agilent Technologies

はじめに

石油化学業界は、クリーンアップ、精製、ブレンド、特性解析の各プロセスを可能な限り効率的に実行することによって利益を生み出します。硫黄化合物を扱う場合、こうしたプロセスの大半に悪影響が及ぶことがあります。各プロセスをいかなる時でも最適化できるようにするためには、硫黄化合物を確実にかつ日常的に測定できることが絶対条件です。

天然ガスや石油ガスの処理では、硫黄化合物は2種類の形態で存在します。1つは、採掘時に自然に生じる汚染です。もう1つは、トレーサビリティや安全性の目的で使用される硫黄着臭剤です。

ガスクロマトグラフ (GC) と化学発光硫黄検出器 (SCD) を併用することで、さまざまな精製段階に存在する硫黄化合物を迅速かつ効率的に同定し、定量することができます。SCD 以外にもさまざまな硫黄化合物検出器がありますが、SCD は非常に選択的かつ高感度な分析メソッドを提供します。

ASTM D5504 は、メタン含有量の高い気体燃料中の揮発性硫黄含有化合物の測定についてのガイドラインを示しています。規制対象になることが多く、規制委員会や生産および配送施設でモニタリングされている他のタイプの硫黄化合物含有燃料ガスにも、このガイドラインが適用されています。

Agilent 8355 SCD では炭化水素による干渉を最低限に抑えることにより、硫黄含有成分に対する直線性のある等モルレスポンスを実現しています。この結果、FPD のように対象成分ごとにレスポンス係数を計算したり、2次応答のデータを線形化する必要がなくなり、データ取得や分析がより簡単に行えます。さらに、Agilent 8355 SCD は、炭化水素によるクエンチングがなく、安定したレスポンスを実現しています。このアプリケーションノートでは、膜厚 4.3- μm の DB-Sulfur SCD カラムを搭載した 7890B GC にインストールされた 8355 SCD の直線性、安定性、および実際の検出限界を取り上げています。

分析方法

Agilent 7890B GC は、不活性処理済み 2 バルブシステムおよび Agilent 8355 SCD と組み合わせで構成しました。サンプル導入は、不活性処理済み Ultimate Union に不活性処理済みチューブで接続した 10 ポートガスサンプルバルブによって行われました。標準は、6 ポートガスサン

プルバルブを接続したオンライン希釈装置を使用して希釈しました。図 1 に、使用したバルブの構成を示します。表 1 に、化合物の情報を示します。このアプリケーション用に硫黄標準をヘリウムとブレンドしましたが、このシステムではマトリックスを導入することも可能です。

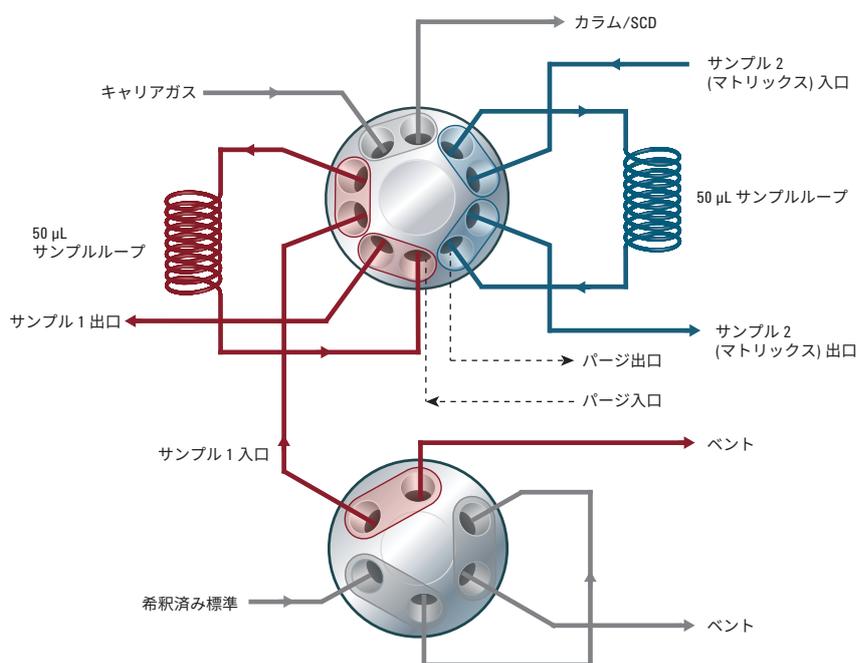


図 1. 希釈とサンプル導入のために使用した 2 バルブシステムの図

表 1. 硫黄標準の成分

化合物名	分子式
硫化水素	H_2S
硫化カルボニル	COS
メチルメルカプタン	CH_3SH
エチルメルカプタン	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$
ジメチルスルフィド	CH_3SCH_3
二硫化炭素	CS_2
2-プロパンチオール	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{H}_5$
tert-ブチルメルカプタン	$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$
1-プロパンチオール	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SH}$
チオフェン	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$
n-ブチルメルカプタン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$
ジエチルスルフィド	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$
メチルエチルスルフィド	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_3$
2-メチル-1-プロパンチオール	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SH}$
1-メチル-1-プロパンチオール	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHSHCH}_3$

表 2 に、分析条件を示します。

結果と考察

再現性と直線性

直線性については、約 0.1 ~ 10 ppm の範囲で 15 種類の分析対象物を評価しました。表 3 に、各分析対象物の各濃度での再現性 (10 回注入のピーク面積の RSD として計算) と R² 値を示しています。低い 2 つの濃度において、RSD は高くとも 6.3 % でした。濃度が 5.5 ppm と 1.5 ppm ではそれぞれ、2.0 % と 2.7 % の良好な平均 RSD が得られました。1-プロパンチオールなどの分析対象物でも高い面積の RSD を示しました。これは、1-プロパンチオールとチオフェンとの間の分離が不十分なためです。後半に溶出する分析対象物も低い応答が原因で高い RSD の値を示しました。最高濃度の 9.9 ppm での平均 RSD は 5.0 % でした。直線性はおおむね良好で平均 R² の値は 0.996 でした。

表 2. 分析条件

パラメータ	設定値
Agilent 7890B GC	
サンプル導入	10 ポート GSV
温度	150 °C
オープン	30 °C (1.5 min) - 15 °C/min - 250 °C (3 min)
カラム	Agilent DB-Sulfur SCD、70 m × 530 μm、4.3 μm (G3903-63003)
定流量	6 mL/min
Agilent 8355 SCD	
ベース温度	250 °C
バーナー温度	800 °C
上部 H ₂ 流量	38 mL/min
下部 H ₂ 流量	8 mL/min
反応ガス流量	60 mL/min
オゾン発生器	40 mL/min
公称バーナー圧力	366 torr
リアクションセルの公称真空圧	3 ~ 5 torr

表 3. 分析した 15 種類の硫黄化合物の再現性と直線性

分析対象物	9.9 ppm	5.5 ppm	1.5 ppm	0.793 ppm	0.149 ppm	R ²
硫化水素	4.4%	1.0%	0.7%	5.8%	6.7%	0.999
硫化カルボニル	2.3%	0.4%	2.4%	6.0%	6.5%	0.9996
メチルメルカプタン	4.6%	0.9%	1.7%	6.4%	10%	0.9979
エチルメルカプタン	5.3%	1.0%	1.6%	5.4%	ND	0.9982
ジメチルスルフィド	4.0%	0.6%	1.1%	4.0%	9.0%	0.9997
二硫化炭素	4.2%	0.8%	0.6%	4.2%	4.3%	0.9999
2-プロパンチオール	5.8%	4.3%	4.9%	9.4%	ND	0.9753
tert-ブチルメルカプタン	5.7%	1.3%	3.3%	6.6%	ND	0.9976
1-プロパンチオール	9.0%	5.5%	4.7%	ND	ND	0.9934
チオフェン	4.6%	1.2%	1.8%	4.8%	3.5%	0.9999
n-ブチルメルカプタン	4.8%	0.9%	1.4%	3.5%	4.8%	0.9998
ジエチルスルフィド	6.1%	5.5%	ND	ND	ND	0.9833
メチルエチルスルフィド	5.4%	1.4%	2.3%	8.9%	ND	0.9986
2-メチル-1-プロパンチオール	3.9%	2.6%	7.6%	7.8%	ND	0.9979
1-メチル-1-プロパンチオール	5.3%	2.4%	3.5%	9.4%	ND	0.9990

評価したすべての化合物について直線性は非常に良好でした。図 2 に、4 種類の分析対象物の検量線を示しています。4 種類の分析対象物は、評価した 15 種類の化合物の代表的なもので、様々な構造グループや RT を網羅し

て直線性を実証しています。各濃度で 5 回の繰り返し注入をプロットし、濃度範囲全体で優れた再現性を示しています。

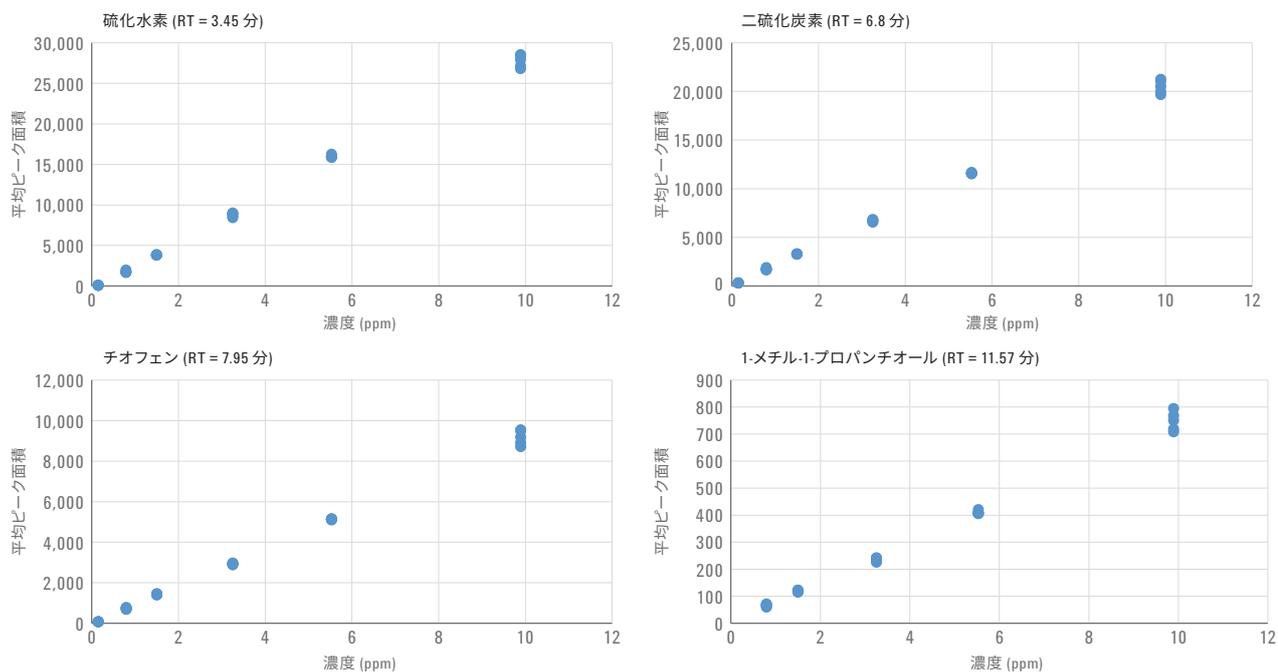


図 2. 分析対象の 4 種類の硫黄化合物の検量線プロット。これらの検量線は、調査した 15 種類の分析対象物の代表的なものです。

検出下限 (LOD) の評価

約 1.5 ppm の標準を使用し、混合物に含まれる各化合物について実際の検出下限を計算しました。表 4 に示すように、検出下限は硫化水素の 0.076 pg/sec から 1-プロパンチオール の 5.548 pg/sec の範囲です。ジエチルスルフィドは、メチルエチルスルフィドとの共溶出が原因で、1.5 ppm 濃度では検出されませんでした。分離しにくい分析対象物 (例えば、1-プロパンチオールとジエチルスルフィド) は、高い検出下限を示しています。再現性と同様に、後半に溶出する化合物も、応答が低いため高い検出下限を示します。図 3A は、この検出下限の測定で使用した 1.5 ppm 標準の代表的なクロマトグラムです。図 3B は、比較のために、150 ppb 濃度のクロマトグラムを示しています。

表 4. 1.5 ppm 標準から 15 種類の化合物の混合物について求めた実用検出下限

ピーク	分析対象物	検出下限 (pg/sec)
1	硫化水素	0.076
2	硫化カルボニル	0.18
3	メチルメルカプタン	0.45
4	エチルメルカプタン	1.0
5	ジメチルスルフィド	0.19
6	二硫化炭素	0.090
7	2-プロパンチオール	1.4
8	<i>Tert</i> -ブチルメルカプタン	1.6
9	1-プロパンチオール	6.2
10	チオフェン	0.21
11	<i>n</i> -ブチルメルカプタン	0.22
12	ジエチルスルフィド	ND
13	メチルエチルスルフィド	0.39
14	2-メチル-1-プロパンチオール	3.2
15	1-メチル-1-プロパンチオール	2.4

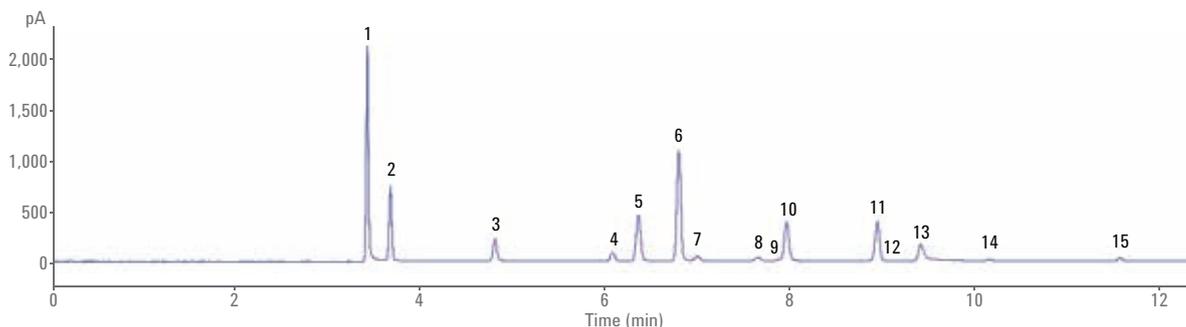


図 3A. 1.5 ppm での硫黄標準のクロマトグラム。この濃度を使用して、この混合物の検出下限を計算しました。

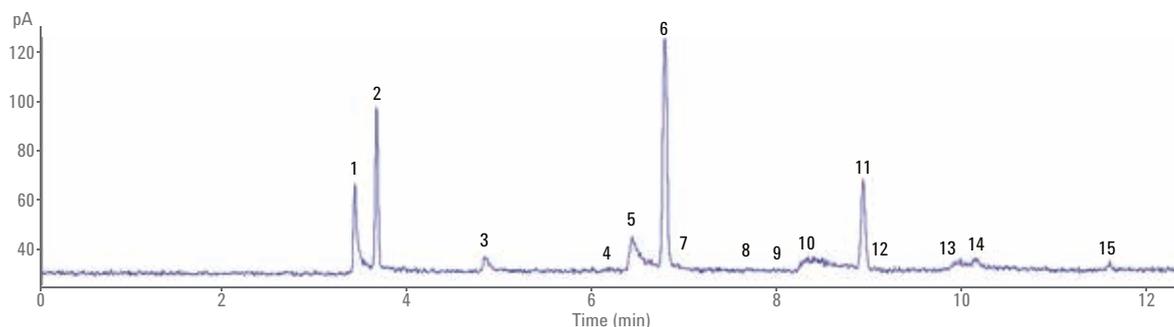


図 3B. 150 ppb での硫黄標準のクロマトグラム。いくつかの分析対象物は検出されていませんが、硫化水素 (1)、硫化カルボニル (2)、二硫化炭素 (6)、*n*-ブチルメルカプタン (11) は優れたピーク形状を示しています。

結論

石油化学業界で非常に重要になるのは、さまざまなプロセスでの硫黄化合物の測定作業です。硫黄化合物は、自然に存在するか、または天然ガスや液化石油ガスに添加されるもので、このようなガスの定量は品質管理や安全性の目的のために必要です。

Agilent 8355 デュアルプラズマ化学発光硫黄検出器では、幅広い硫黄含有化合物について直線性のある応答を得られます。面積値の再現性は、検討した 150 ppb までのほとんどの分析対象物について非常に良好な値を示しました。標準中のすべての分析対象物の直線性は非常に優れており、化合物の半分以上で実用検出下限は 0.5 pg/sec 以下を示しました。この検出下限は流量と分析対象物によって変化しますが、濃度値に換算して 500 ppb とほとんど等価となり、多くの ASTM アプリケーションに対応する十分な値です。

参考文献

1. ASTM D5504-98: Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

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いません。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. 2016

Printed in Japan, April 4, 2016

5991-6819JAJP



Agilent Technologies