



デュアルプラズマ化学発光硫黄検出器と Agilent Intuvo 9000 GC システムによる ASTM D5623 に準拠した 軽油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, PhD
Agilent Technologies, Inc.

概要

ガソリンサンプル中の硫黄化合物をAgilent 8355 デュアルプラズマ化学発光硫黄検出器 (SCD) と組み合わせた Agilent Intuvo 9000 ガスクロマトグラフシステムを用いて検出しました。Agilent 8355 SCD では、0.01 ~ 1 ppm の範囲で良好な直線性が得られました。2 ppb までの硫黄化合物を検出しました。



Agilent Technologies

はじめに

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の測定作業です。石油原料と石油製品に含まれる硫黄含有成分は、精製プロセス全体で厳密にモニタリングされています。多くの場合、硫黄化合物は臭気があり、機器に悪影響を与えます。また、その腐食性から石油産業におけるダウンストリーム（精製、輸送、製品販売）のプロセスにおいて有害になります。したがって、プロセス管理では、硫黄含有成分のみを個別に検出することが極めて重要になります。化学発光硫黄検出器 (SCD) を搭載したガスクロマトグラフ (GC) システムは、さまざまな精製段階において硫黄化合物のみを検出して同定して定量する、高速で効率的な手段です。

ASTM D5623¹ では、軽油中の揮発性硫黄含有成分の測定に関するガイドラインが規定されています。このガイドラインは、沸点が 230 °C 以下の石油製品に適用されます。総硫黄量は全面積値から計算されることが多いですが、このアプリケーションノートでは ASTM D5623 の推奨に準拠して、沸点の範囲が 57 ~ 230 °C の 23 種類の個別の硫黄化合物について考察しています。

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線形応答を実現しています。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（消光効果）がなく、安定したレスポンスを実現しています。Agilent Intuvo 9000 GC システムは、27 cm の設置幅、イナートフローパス、ダイレクトヒーティング技術、およびフェラル不要のカラム接続を実現します。つまり、メンテナンスが容易で頻度が少ないモデルによる、より安定したシステムを実現することができます。このアプリケーションノートでは、Agilent Intuvo 9000 GC システムに関して以前に公開されているアプリケーションノート² と同じ分析条件を使用しています。膜厚 1 μm の Agilent Intuvo DB-1 カラムを搭載したシステムの直線性、安定性、および実際の検出限界を示します。

実験手法

Agilent Intuvo 9000 GC システムは、不活性化処理済みスプリット/スプリットレス注入口、Agilent 7693A シリーズオートサンブラ、およびスタンドアロン型 Agilent 8355 SCD により構成されています。イソオクタンに標準試薬 (Sigma Aldrich) を添加して、約 10,000 ppm となるようにし、原液を作成しました。Agilent 7696A サンプル前処理ワークベンチを使用して、イソオクタン中で原液を 0.1 ~ 100 ppm の範囲の濃度に希釈しました。表 1 に化合物の情報を示します。検量線に関しては、最適な分離とピーク同定を達成するために、22 の分析対象化合物を 5 つのグループに分け、それぞれのグループで 0.1、1、10、100 ppm の濃度を分析しました。その後、すべての化合物を混合し、20

ppb と 10 ppm の濃度に希釈し、この混合物を分離と実用的な検出下限を示すために使用しました。

NIST 標準物質 (SRM) 2299 ガソリン中硫黄、NIST 標準物質 (SRM) 2298 ガソリン（ハイオク）中硫黄をシステム評価のための手段として使用しました。NIST 2299 中の想定される総硫黄量は 13.6 ± 1.5 μg/g です。NIST 2298 中の想定される総硫黄量は 4.7 ± 1.3 μg/g です。内部標準として 10 ppm の硫化ジフェニル（化合物 23 種）を各溶液に添加しました。

表 1. 硫黄標準成分

化合物	分子式	キャリブレーショングループ	
1	エタンチオール	CH ₃ CH ₂ SH	1
2	ジメチルスルフィド	(CH ₃) ₂ S	2
3	二硫化炭素	CS ₂	3
4	2-プロパンチオール	(CH ₃) ₂ CHSH	4
5	2-メチル-2-プロパンチオール	(CH ₃) ₃ CSH	5
6	1-プロパンチオール	CH ₃ (CH ₂) ₂ SH	1
7	エチルメチルスルフィド	CH ₃ CH ₂ SCH ₃	2
8	2-ブタンチオール	CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃	3
9	チオフェン	C ₄ H ₄ S	4
10	2-メチル-1-プロパンチオール	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH	5
11	ジエチルスルフィド	CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	1
12	n-ブタンチオール	CH ₃ (CH ₂) ₃ SH	2
13	ジメチルジスルフィド	CH ₃ SSCH ₃	3
14	2-メチルチオフェン	C ₆ H ₆ S	4
15	3-メチルチオフェン	C ₆ H ₆ S	5
16	3-クロロチオフェン	C ₆ H ₅ ClS	5
17	2-ブロモチオフェン	C ₆ H ₅ BrS	2
18	ジエチルジスルフィド	(C ₂ H ₅) ₂ S ₂	1
19	ジ-tert-ブチルジスルフィド	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	4
20	ベンゾ[b]チオフェン	C ₈ H ₆ S	1
21	2-メチルベンゾチオフェン	C ₉ H ₆ S	3
22	3-メチルベンゾチオフェン	C ₉ H ₆ S	2
23	硫化ジフェニル	(C ₆ H ₅) ₂ S	ISTD

表 2 に、分析条件を示します。

表 2. 分析条件

パラメータ	値
Agilent Intuvo 9000 GC	
シリンジ	10 μ L
溶媒洗浄	注入前 3 \times 溶媒 A、イソオクタン (2 μ L) 2 \times 溶媒 B、アセトン (2 μ L) 注入後 2 \times 溶媒 A、アセトン (2 μ L) 2 \times 溶媒 B、アセトン (2 μ L)
サンプル洗浄	2 \times 1 μ L
サンプルポンピング	6
キャリアガス	ヘリウム
注入口	スプリット/スプリットレス注入口 (スプリットモード)
	300 $^{\circ}$ C
スプリット比	10:1
スプリット流量	20 mL/min
セプタムパージ流量	3 mL/min
ガス節約	5 分後に 20 mL/min
Intuvo Guard Chip	300 $^{\circ}$ C
カラム	Agilent Intuvo DB-1 30 m \times 320 μ m、1 μ m
カラム流量	2 mL/min
カラム温度プログラム	40 $^{\circ}$ C (0.71 分) 14.1 $^{\circ}$ C \sim 250 $^{\circ}$ C (1 分)
Agilent 8355 SCD	
基準温度	280 $^{\circ}$ C
バーナー温度	800 $^{\circ}$ 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	50 mL/min
オゾン発生器 (O ₂)	36 mL/min
公称バーナー圧力	5 torr
範囲	6
データレート	5 Hz

結果と考察

再現性と直線性

直線性については、0.1～100 ppm の範囲で注入された 22 種類の分析対象物で評価しました。スプリット比が 10:1 の場合、オンカラムで同等な濃度は 0.01～10 ppm になります。再現性は 5 回の繰り返し注入から計算し、各濃度で分析対象物ごとに算出しました。表 3 に、再現性と R² 値を示します。内部標準として硫化ジフェニルを使用し、濃度ごとに約 30 ppm (～5 ng S) で各標準に添加しました。0.1 ppm 標準の面積値の RSD は 4.1% でした。RSD は、1 ppm、10 ppm、および 100 ppm と濃度が高くなるに従って、それぞれ 3.2%、2.9%、および 2.2% と向上しました。ほとんどの分析対象物において、相関係数は 0.999 以上でした。図 1 に、R² 値が多少低い 2 種類の分析対象物を含む、4 種類の分析対象物の両対数検量線を示します。両対数プロットを示したのは、幅広い濃度間での直線性を表すためです。さらに、4 種類の濃度それぞれに 5 つのデータポイントをプロットしています。これは、再現性において高い信頼性を示すためです。選択した 4 種類の分析対象物は、評価対象となる 22 種類の化合物を代表するものです。

表 3. 分析した 22 種類の硫黄化合物の再現性と直線性

分析対象物	0.1 ppm (%)	1 ppm (%)	10 ppm (%)	100 ppm (%)	R ²
エタンチオール	8.5	4.6	5.4	3.9	0.998
ジメチルスルフィド	5.5	5.9	6.9	4.1	0.997
二硫化炭素	3.9	6.8	4.0	7.3	0.997
2-プロパンチオール	3.1	3.6	3.9	3.7	0.999
2-メチル-2-プロパンチオール	4.3	2.6	1.6	1.0	0.999
1-プロパンチオール	6.7	2.2	5.3	2.9	0.999
エチルメチルスルフィド	3.8	5.3	5.1	3.0	0.999
2-ブタンチオール	3.1	4.2	2.4	3.8	0.999
チオフェン	3.9	3.6	4.5	4.0	0.999
2-メチル-1-プロパンチオール	3.0	3.2	1.4	1.1	0.999
ジエチルスルフィド	6.9	2.6	3.7	1.9	0.999
n-ブタンチオール	4.0	3.7	3.7	1.9	0.994
ジメチルジスルフィド	3.3	3.5	2.2	4.0	0.999
2-メチルチオフェン	2.8	3.5	2.7	1.7	0.999
3-メチルチオフェン	4.4	3.3	1.5	0.9	0.999
3-クロロチオフェン	4.7	3.2	1.2	0.8	0.999
2-ブロモチオフェン	2.8	0.9	2.30	0.5	0.999
ジエチルジスルフィド	3.1	1.20	1.60	0.56	0.999
ジ-tert-ブチルジスルフィド	2.5	1.9	0.66	0.74	0.999
ベンゾ[b]チオフェン	4.7	0.7	1.2	0.54	0.999
2-メチルベンゾチオフェン	2.7	1.4	1.20	0.6	0.998
3-メチルベンゾチオフェン	1.5	2.4	0.6	0.2	0.999

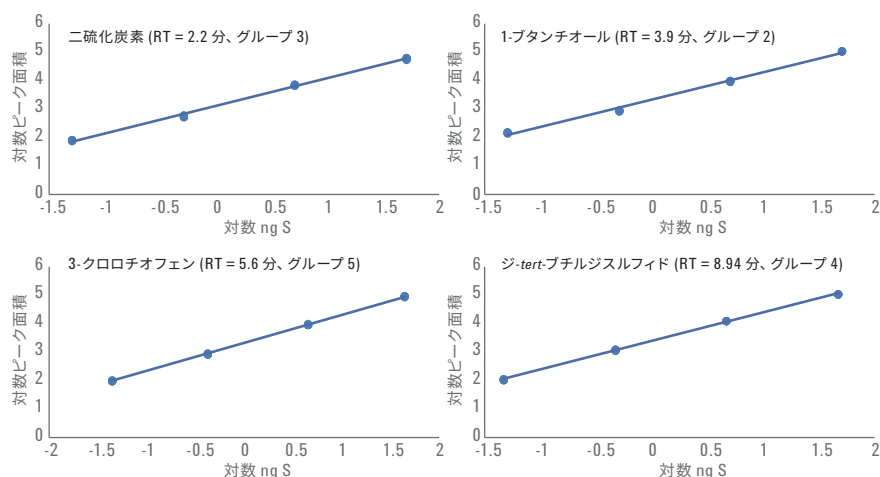


図 1. 4 種類の対象硫黄化合物の検量線により、システムの再現性を表示。濃度それぞれに 5 つのデータポイントをプロットしています。これらのプロットは、調査した 22 種類の分析対象物を代表するものです。

検出下限 (LOD) の評価

システムの実用的な LOD を測定するために、22 種類の分析対象物を内部標準の硫化ジフェニルと組み合わせて 1 つの混合物にしました。図 2 のクロマトグラムに、10 ppm (図 2A) および 20 ppb (図 2B) における、混合物に対する SCD のレスポンスを示します。それぞれのピークに対応する化合物を表 1 に示しました。10 ppm では、ほとんどの分析対象物が優れたピーク形状と分離を示しています。23 のピークはすべて、14 分未満で溶出されました。

20 ppb (図 2B) では、ほとんどの分析対象物がベースラインと区別できています。20 ppb 標準のスプリット比は 10:1 であるため、実際の LOD は 2 ppb と算出されます。

NIST 標準物質の評価

機器の実用的な能力を示すために、NIST SRM を評価しました。図 3 に、NIST SRM 2299 (図 3A) および NIST SRM 2298 (図 3B) のクロマトグラムを示します。硫化ジフェニル (ISTD として 10 ppm で添加) は約 13.5 分で高いピークを示していますが、総硫黄量の測定には含まれ

ていません。NIST 2299 の総硫黄量 (5 回注入の平均) の測定値は、 $14.4 \pm 0.6 \mu\text{g/g}$ でした。NIST 2298 の総硫黄量 (4 回注入の平均) の測定値は、 $4.0 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ でした。これらの測定値はともに、予想された許容範囲内となる結果でした。これらの標準サンプルのピーク形状と分離能も同様に、非常に優れていました。

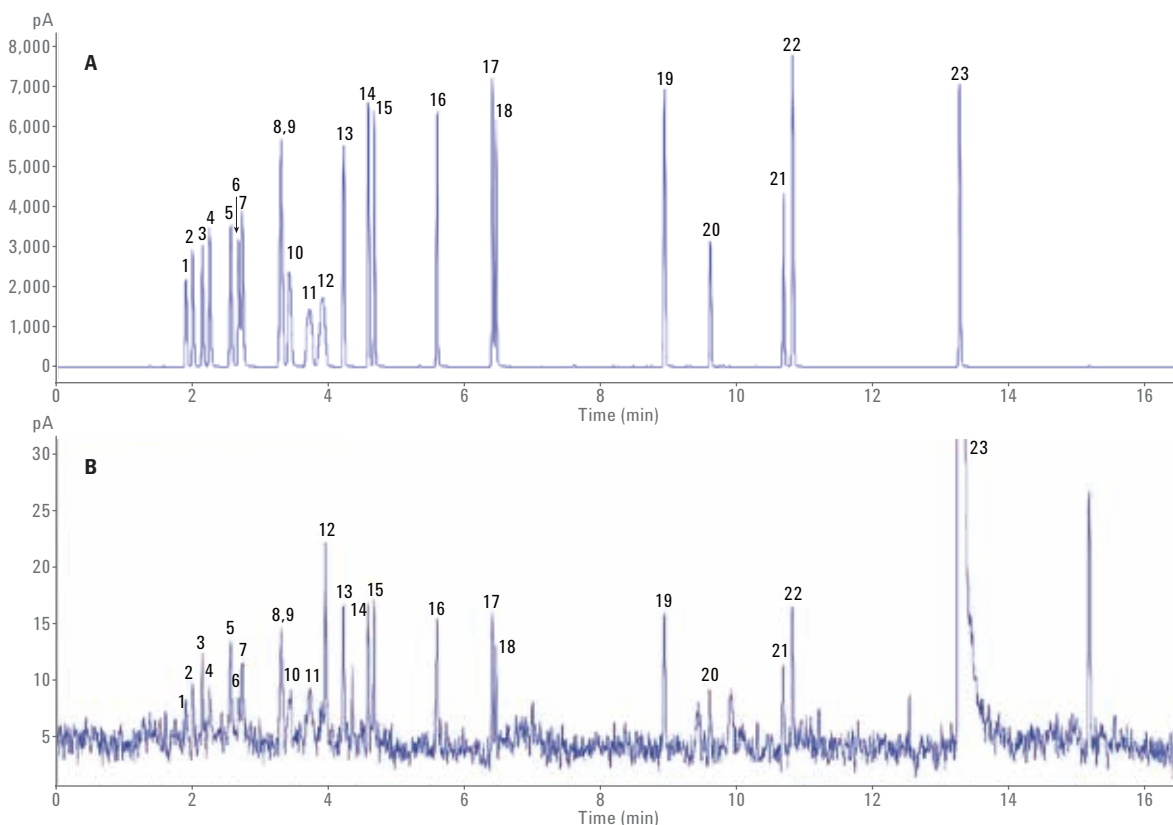


図 2. A) 22 種類すべての硫黄化合物を含み、内部標準として硫化ジフェニルが添加された 10 ppm 標準のクロマトグラム
B) 22 種類すべての硫黄化合物を含み、内部標準として硫化ジフェニルが添加された 20 ppb 標準のクロマトグラム

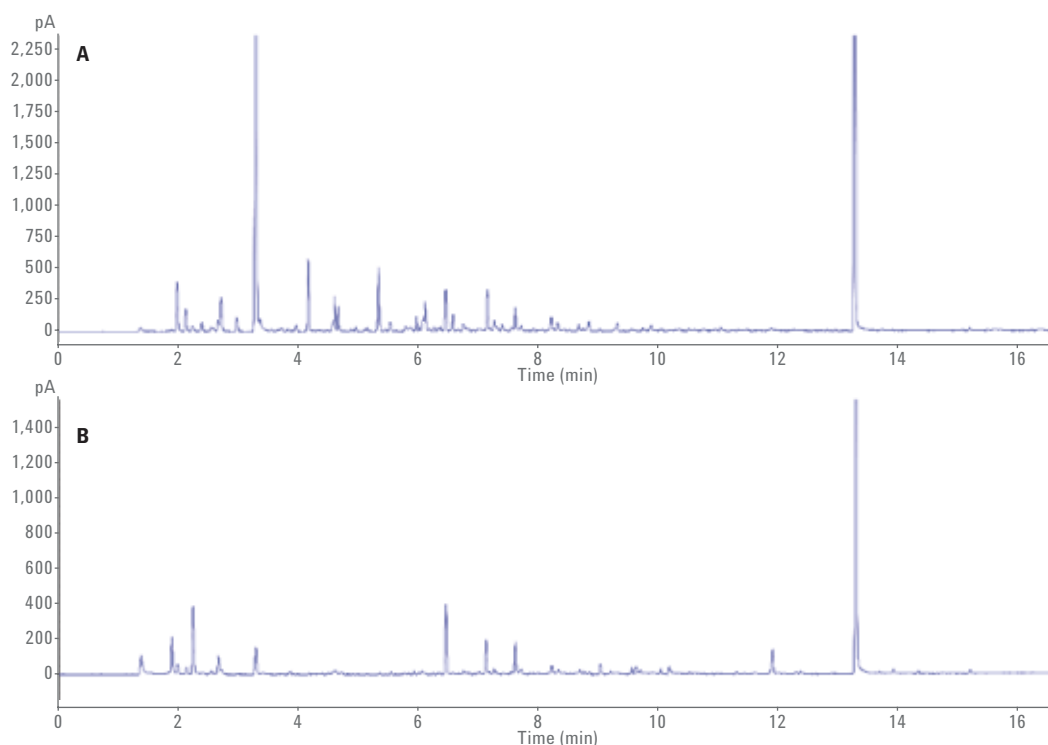


図 3. A) NIST SRM 2299 (ガソリン中の硫黄) の分析によるクロマトグラム
 B) NIST SRM 2298 (高オクタン価のガソリン中の硫黄) の分析によるクロマトグラム

結論

Agilent 8355 デュアルプラズマ化学発光硫黄検出器を Agilent Intuvo 9000 GC システムおよび Agilent Intuvo DB-1 カラムと組み合わせることにより、幅広い硫黄含有成分に対して高い直線性が得られました。面積値の再現性は、測定した 3 桁にわたって非常に優れていました。直線性も非常に優れており、ほとんどの化合物において 0.999 以上でした。硫黄含有成分は 20 ppb を容易に検出できました (オンカラムで 2 ppb に相当)。この結果は、実際の LOD が ASTM D5623 メソッドだけではなく、さまざまマトリックス中に含まれる硫黄化合物の測定を目的としたその他の ASTM メソッドにも対応していることを示しています。Agilent 8355 SCD を Agilent Intuvo 9000 GC システムおよび Agilent Intuvo DB-1 カラムと組み合わせることにより、NIST ガソリン標準に対して卓越した結果を実現しています。

スタンドアロン型の Agilent 8355 SCD を搭載した Agilent Intuvo 9000 GC システムは、最低 2 ppb までの幅広い硫黄含有成分を検出可能な小型で安定したプラットフォームを提供します。Agilent Intuvo のイナートフローパスおよびフェラル不要の接続により、信頼性の高い堅牢なサンプルパスが実現されると同時に、SCD では個々の種が安定して検出されます。

参考文献

1. ASTM D5623: Standard test method of sulfur compounds in light petroleum liquids by gas chromatography and sulfur selective detection.
2. Veeneman, R.; Smith, A. Detection of Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids According to ASTM D5623 with an Agilent Dual Plasma Sulfur Chemiluminescence Detector, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-6577EN.

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. 2016

Printed in Japan, September 1, 2016

5991-7215JAJP



Agilent Technologies