

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 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 and Angela Smith
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 7890B ガスクロマトグラフシステムを用いて検出しました。8355 SCD では、0.01 ~ 10 ppm の範囲で直線性のある等モルレスポンスが得られました。2 ppb までの硫黄化合物を容易に検出できました。



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、定量する、高速で効率的な手段となります。さまざまな SCD 以外の硫黄化合物検出器がありますが、SCD は分析用に最も選択的で高感度なメソッドを提供します。

ASTM D5623 [1] 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の合計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 種類の硫黄化合物について考察しています。

Agilent 8355 化学発光硫黄検出器(SCD)は炭化水素による干渉を最低限に抑え、硫黄含有成分に対して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(消光効果)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、SCD の期待される性能を紹介します。膜厚 1 μm の DB-1 カラムを取り付けた Agilent 7890B GC に搭載した 8355 SCD の直線性、安定性、実用検出下限を示します。

分析方法

Agilent 7890B 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 7650A オートサンブラ、Agilent 8355 SCD で構成されています。イソオクタンに標準試薬(Sigma Aldrich)を添加して、約 10,000 ppm とするようにし、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、この混合物をクロマトグラフィー特質(分離)と実用検出下限を示すために使用しました。それぞれの濃度の混合物に内部標準を加えて分析間での再現性を確認しました。

表 1. 硫黄標準の成分

番号	化合物	分子式	直線性グループ
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) ₂ 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	チオフエン	C ₆ H ₆ 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-メチルチオフエン	C ₉ H ₈ S	4
15	3-メチルチオフエン	C ₉ H ₈ S	5
16	3-クロロチオフエン	C ₆ H ₄ ClS	5
17	2-プロモチオフエン	C ₆ H ₄ 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]チオフエン	C ₈ H ₆ S	1
21	2-メチルベンゾチオフエン	C ₉ H ₆ S	3
22	3-メチルベンゾチオフエン	C ₉ H ₆ S	2
23	硫化ジフェニル	(C ₆ H ₅) ₂ S	ISTD

NIST 標準物質 (SRM) 2299 ガソリン中硫黄と NIST SRM 2298 ガソリン (ハイオク) 中硫黄を、別の分析手段として使用しました。NIST 2299 中の総硫黄量は 13.6 ± 1.5 µg/g、NIST 2298 中の総硫黄量は 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 (化合物番号 23) を各溶液に添加しました。

表 2 に、分析条件を示します。

表 2. 分析条件

Agilent 7890B GC	
フロント注入口	スプリット/スプリットレス注入口
温度	275 °C
セプタムパージ流量	3 mL/min
モード	スプリット
スプリット比	10:1
スプリット流量	20 mL/min
ガスセーバ	20 mL/min (5 min)
オープン	40 °C (0.71 min) - 14.1 °C/min - 250 °C
カラム	DB-1 (30 m, 320 µm, 1 µm, p/n 123-1033)
定流量	2 mL/min
Agilent 8355 SCD	
基準温度	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 (O ₂)	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

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 RSD を求めて計算し、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 5.9% でした。平均面積値の RSD は、濃度が高くなると向上し、1 ppm、10 ppm、および 100 ppm ではそれぞれ 2.6%、2.8%、および 2.7% でした。R² 値が 0.996 の 2-メチルベンゾチオフェンを除くすべての分析対象物について、直線性は 0.999 以上を示しました。

表 3. 分析した 22 種類の硫黄化合物の再現性と直線性

番号	分析対象物	0.1 ppm	1 ppm	10 ppm	100 ppm	R ²
1.	エタンチオール	6.7%	3.1%	6.1%	4.7%	0.9992
2.	ジメチルスルフィド	8.4%	5.1%	4.6%	4.5%	0.9995
3.	二硫化炭素	9.5%	3.8%	4.3%	6.4%	0.9992
4.	2-プロパンチオール	6.1%	4.2%	3.3%	3.7%	0.9996
5.	2-メチル-2-プロパンチオール	8.0%	1.8%	3.3%	2.5%	0.9997
6.	1-プロパンチオール	7.6%	2.4%	4.6%	3.2%	0.9999
7.	エチルメチルスルフィド	8.1%	3.9%	3.5%	3.8%	0.9996
8.	2-ブタンチオール	4.9%	1.3%	3.4%	3.6%	0.9997
9.	チオフェン	2.6%	3.2%	3.5%	3.7%	0.9997
10.	2-メチル-1-プロパンチオール	5.8%	2.4%	2.6%	2.3%	0.9998
11.	ジエチルスルフィド	7.1%	1.8%	3.0%	2.1%	0.9997
12.	n-ブタンチオール	6.4%	2.9%	1.6%	2.1%	0.9994
13.	ジメチルジスルフィド	5.6%	2.6%	3.0%	4.0%	0.9997
14.	2-メチルチオフェン	3.6%	2.4%	2.1%	2.1%	0.9998
15.	3-メチルチオフェン	6.1%	1.4%	2.8%	2.1%	0.9997
16.	3-クロロチオフェン	5.6%	1.7%	2.7%	1.9%	0.9997
17.	2-プロモチオフェン	4.3%	2.2%	0.88%	1.5%	0.9998
18.	ジエチルジスルフィド	4.2%	0.94%	0.84%	0.97%	0.9999
19.	ジ-tert-ブチルジスルフィド	2.3%	1.9%	0.80%	0.62%	0.9999
20.	ベンゾ[b]チオフェン	6.1%	2.5%	1.3%	0.78%	0.9994
21.	2-メチルベンゾチオフェン	8.1%	3.5%	0.92%	1.7%	0.9955
22.	3-メチルベンゾチオフェン	3.4%	2.0%	1.9%	1.8%	0.9999

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1に、4種類の分析対象物の両対数検量線を示しています。両対数プロットで検量線を示したのは、幅広い濃度間での直線性を表すためです。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しています。なお、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。

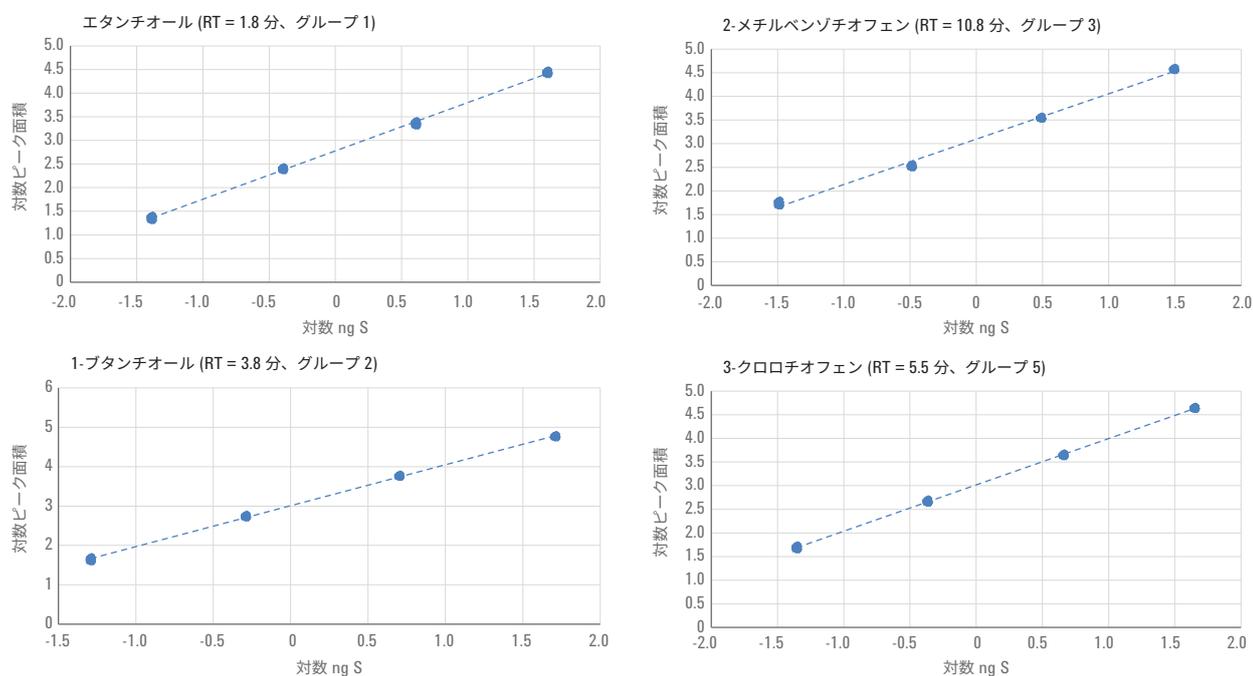


図1. 分析対象の4種類の硫黄化合物の検量線。これらの検量線は、調査した22種類の分析対象物の代表的なものです。

検出下限 (LOD) の評価

SCD の実用的な検出下限 (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混合し 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 に示します。10 ppm では、ジエチルスルフィド (ピーク 11) と 1-ブタンチオール (ピーク 12) はある程度ピーク幅が大きいですが、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ノイズと分離できています。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。

番号	分析対象物	番号	分析対象物
1.	エタンチオール	13.	ジメチルスルフィド
2.	ジメチルスルフィド	14.	2-メチルチオフェン
3.	二硫化炭素	15.	3-メチルチオフェン
4.	2-プロパンチオール	16.	3-クロロチオフェン
5.	2-メチル-2-プロパンチオール	17.	2-プロモチオフェン
6.	1-プロパンチオール	18.	ジエチルスルフィド
7.	エチルメチルスルフィド	19.	ジ- <i>tert</i> -ブチルスルフィド
8.	2-ブタンチオール	20.	ベンゾ[b]チオフェン
9.	チオフェン	21.	2-メチルベンゾチオフェン
10.	2-メチル-1-プロパンチオール	22.	3-メチルベンゾチオフェン
11.	ジエチルスルフィド	23.	硫化ジフェニル (IS)
12.	<i>n</i> -ブタンチオール		

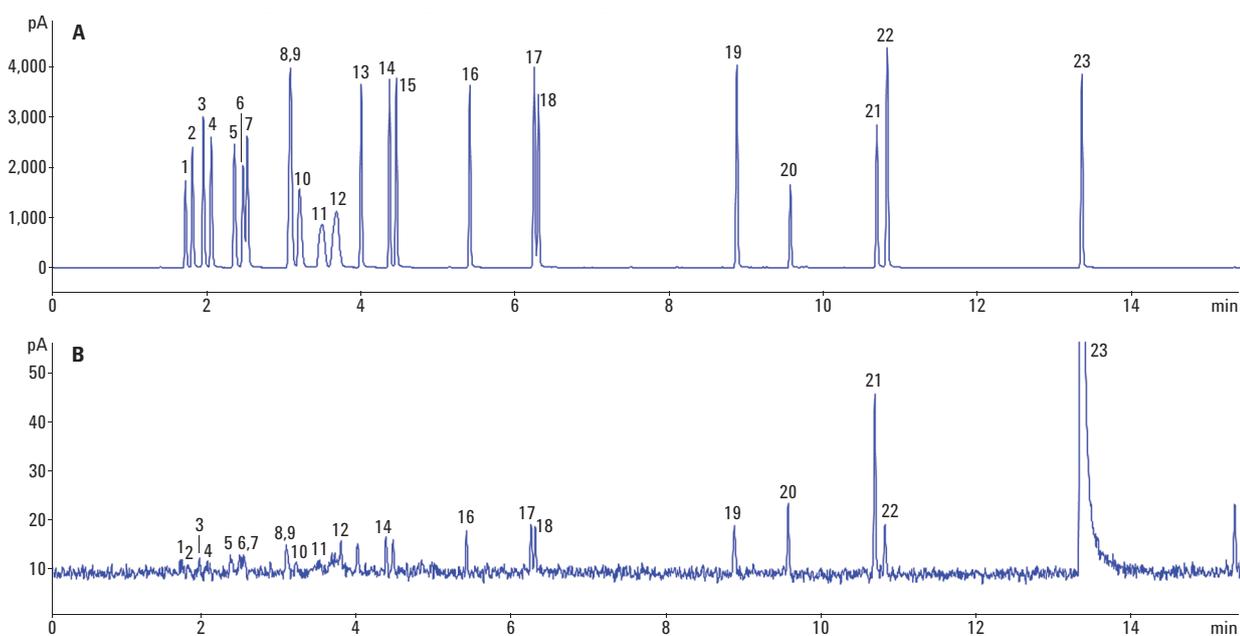


図 2. A) 22 種類すべての硫黄化合物に内部標準として硫化ジフェニルが添加された 10 ppm 標準のクロマトグラム
 B) 22 種類すべての硫黄化合物に内部標準として硫化ジフェニルが添加された 20 ppb 標準のクロマトグラム

NIST 標準物質の評価

SCD の性能を示すために、NIST 標準物質 (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、総硫黄量の計算には含まれていません。NIST 2299 の総硫黄量は、12.5 $\mu\text{g/g}$ 、NIST 2298 の総硫黄量は、3.5 $\mu\text{g/g}$ でした。これらの測定値とともに、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度も同様に、非常に優れていました。

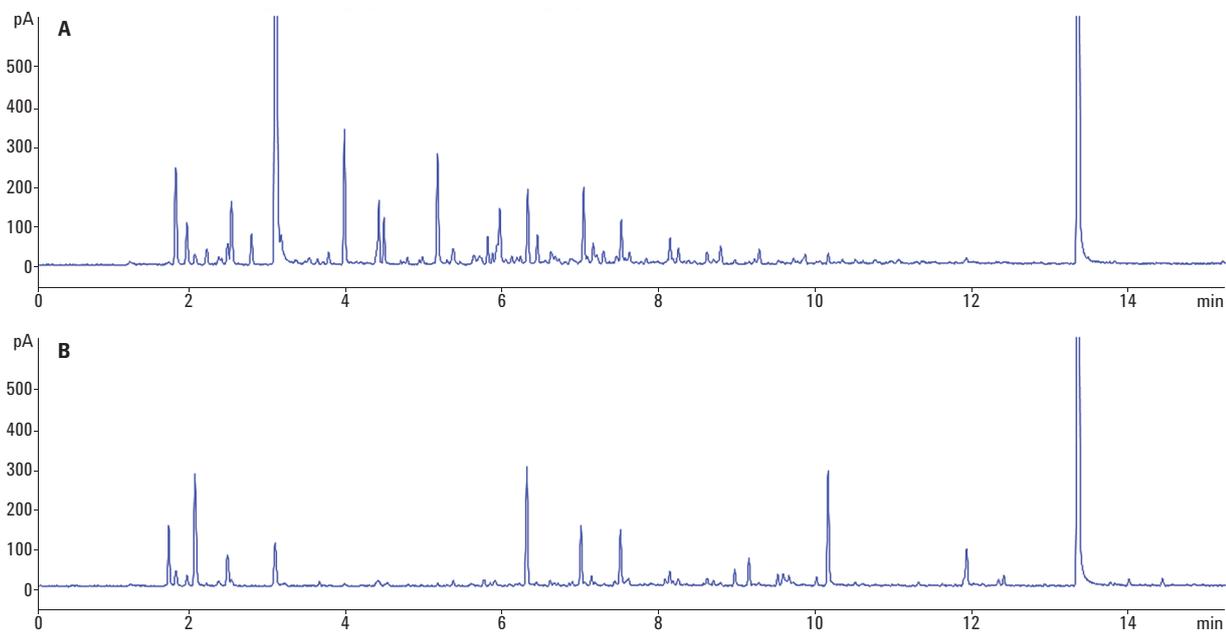


図 3. A) NIST SRM 2299 (ガソリン中の硫黄) の分析によるクロマトグラム、B) NIST SRM 2298 (高オクタン価のガソリン中の硫黄) の分析によるクロマトグラム

安定性試験

SCD では時間が経過しても相対的に安定性のある応答を得られます。t-ブチルジスルフィド (~3 ng S) の相対応答係数が経時的にモニタリングされ、SCD の安定性を示しています。各分析シーケンスの始めと終わりに安定性混合物を分析することにより、2 週間のうちに 240 近くの分析を完了しました (例えば、直線性および NIST SRM 評価)。相対応答係数の平均は 0.96 でした。標準偏差と RSD はそれぞれ、0.02 と 2.1 % でした。2 週間にわたって、相対応答係数は非常に安定していました。図 4 は日ごとの相対応答係数を示しています。2 週間のテスト期間中、安定性のあるデータを収集できました。各データポイントはエラーバー付きで表示され、該当する日の平均値を基に標準偏差の 3 倍を示しています。データのギャップは、機器がスタンバイモードのときを表しています。つまり、機器をスリープまたはスタンバイモードにした後でも、高い信頼性の運転モードに短時間で戻すことができます。

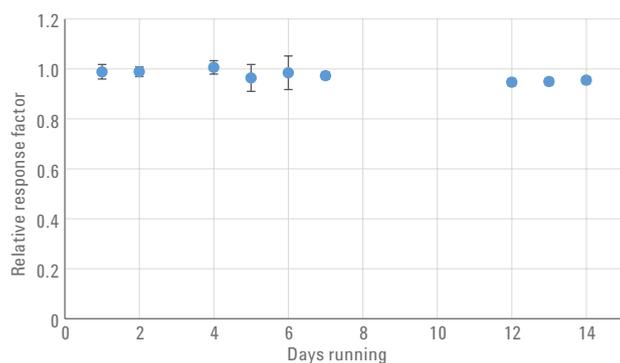


図 4. 2 週間にわたる相対応答係数のデータ。2 週間にわたって収集された 238 の分析では、相対応答係数は標準偏差の 3 倍以上になりませんでした。

結論

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。8355 SCD は、線形化が不要な等モルレスポンスを提供します。このため、軽油の分析において、パルス炎光光度検出器 (PFPD)、炎光光度検出器 (FPD)、水素炎イオン化検出器 (FID) などの他の手法に比べ、明確な利点があります。

面積の再現性は、測定した 10^3 の範囲で非常に優れています。直線性も非常に良好で、化合物の 95 % で 0.999 以上でした。硫黄含有化合物は、20 ppb 標準 (2 ppb オンカラムに相当) から容易に同定することが可能でした。これは、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。また、8355 SCD も NIST ガソリン標準について優れた結果を提供し、2 週間にわたって安定性のある相対応答係数を示しました。

参考文献

1. ASTM 5623: Standard test method of sulfur compounds in light petroleum liquids by gas chromatography and sulfur selective detection.

詳細情報

本文書のデータは代表的な結果を記載したものです。アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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, February 29, 2016

5991-6577JAJP



Agilent Technologies