

## GC-FPD によるガソリン中硫黄化合物の分析

### Analysis of Sulfur Compound in Gasoline by GC-FPD

FPDを用いたGC分析においては、炭化水素等の夾雑成分が大量に溶出すると、クエンチングと呼ばれる消光現象が見られます。クエンチングが起こるとクロマトグラム上に影響を及ぼし、同時に溶出する成分のレスポンスが変動し、正常な応答を得ることが出来ません。ガソリンのように多くの炭化水素類を含む試料中の微量硫黄成分分析は、分離が困難なために分析は難しいとされてき

ました。パックド/キャピラリー両方のカラム対応のためにFPDノズル部形状を見直し新設計されたFPD-2014を用いて、燃焼ガス流量比の最適化により、クエンチングの軽減を検討した結果とガソリン中の微量硫黄化合物分析への応用例をご紹介します。

S. Shibamoto

#### 検出器ガス流量比による選択性の変化

Change in selectivity depending on flow ratio of detector gases

FPD検出器ガス（水素，空気）流量を変化させた場合、炭化水素と含硫黄化合物の感度比がどのように変化するかを検討しました。炭化水素にn-Hexane，含硫黄化合物にはDodecanethiolを用いて感度比を調べ選択性の指標としました。

Fig.1に示したように、水素，Air流量比を変化させることでn-Hexane，Dodecanethiol共にレスポンスが大きく変化しており、選択性が変化していることが解ります。選択性の高い流量条件で分析を行なうことにより、クエンチングの影響を軽減できると考えられます。

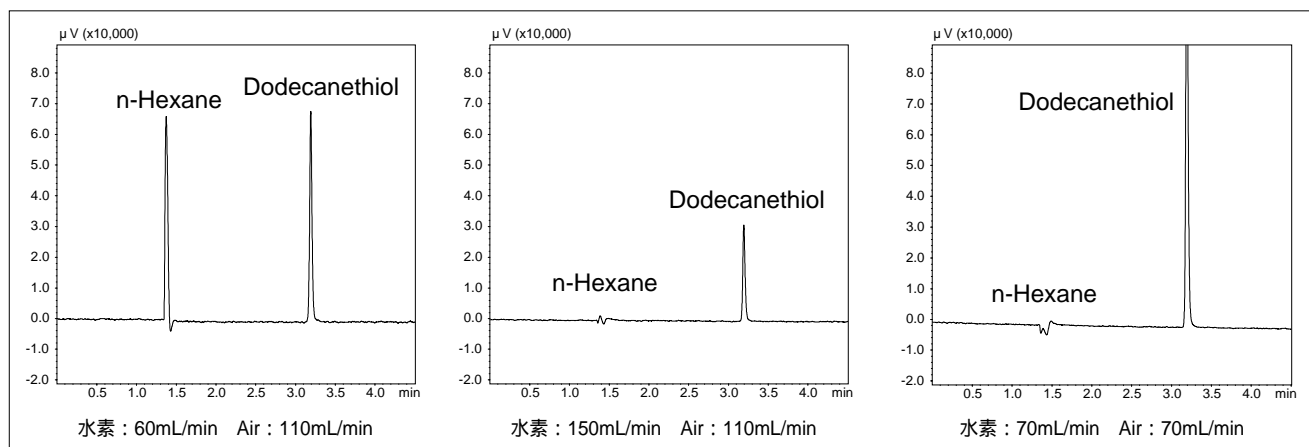


Fig.1 水素-Air比による選択性の変化  
The change of selectivity depending on the ratio of Hydrogen-Air

Table 1 分析条件  
Analytical Conditions

Column	: Rtx-1 30m X 0.25mmI.D. df=0.25μm	Injection port	: 260°C	Split Ratio	: 1:20
Column Temp	: 180°C	Detector	: 260°C FPD S mode		
Carrier Gas	: He 150kPa(1.26mL/min, 35.3cm/sec)	Sample	: 10ppm Dodecanethiol / n-Hexane		

#### ガソリン中硫黄化合物の分析

Analysis of sulfur compound in gasoline

炭化水素のレスポンスが小さく、硫黄化合物の感度が低くなり過ぎない水素 - Air流量比を選んで、ガソリン中の含硫黄成分分析に適用できるかどうかを検討しました。この際炭化水素成分と含硫黄成分の溶出状況とを比較できるように分析カラム出口を2分岐し、FID，FPDの同時検出を行ないました。

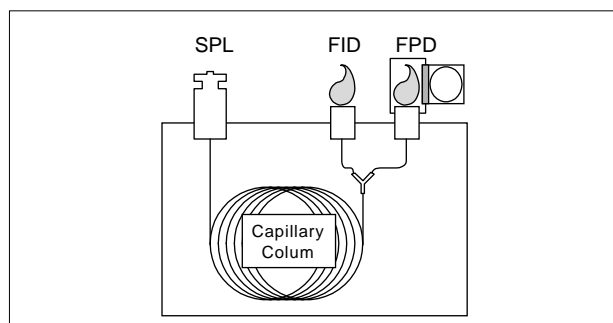


Fig.2 装置構成  
GC Configuration

Fig.3にThiopheneを10ppm添加したハイオクガソリンをFID, FPD Sモードで同時検出したクロマトグラムを示しました。分析条件はTable 2に示しました。スプリット

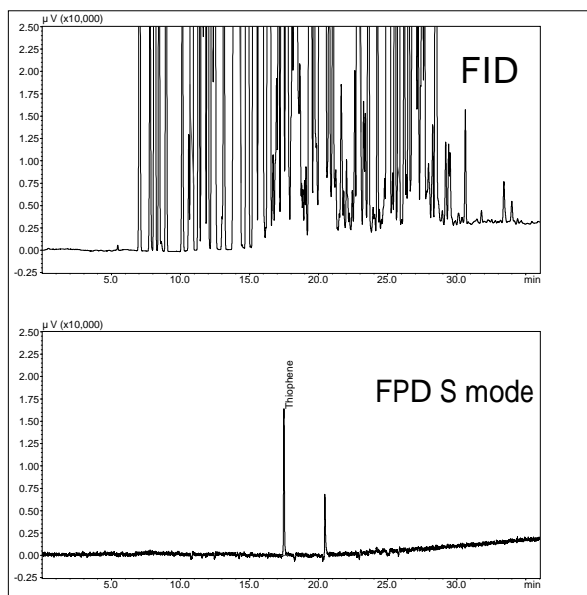


Fig.3 Thiopheneを10ppm添加したハイオクガソリンの分析例  
FPD and FID Chromatograms of Premium gasoline  
with 10ppm Thiophene added

Fig.4にThiopheneを1ppm添加したレギュラーガソリンをFID, FPD Sモードで同時検出したクロマトグラムを示しました。スプリット比1:10で、2検出器に分岐された状態で、1ppmのThiopheneがほとんど妨害を受けずに充分検出可能であることがわかります。しかしスプリット比を下げて検出器に入る炭化水素等の量が増加するとク

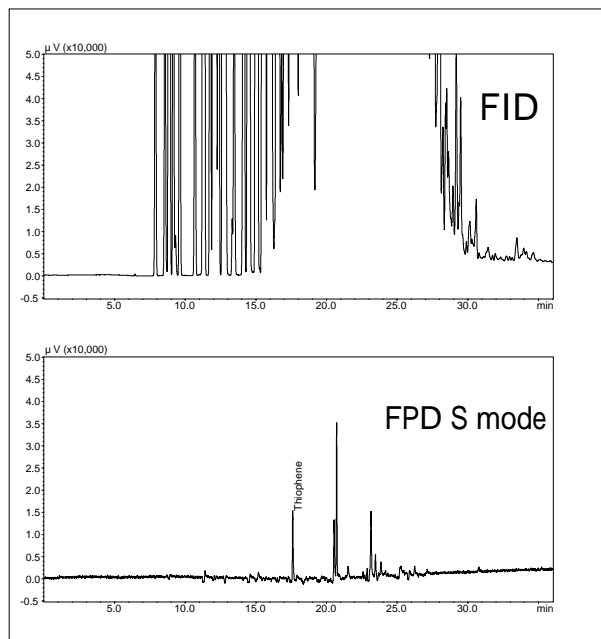


Fig.4 Thiopheneを1ppm添加したレギュラーガソリンの分析例  
FPD and FID Chromatograms of Regular gasoline  
with 1ppm Thiophene added

比1:30で2検出器に分岐された状態で、FPDのSモードで同時に溶出する炭化水素の成分の妨害を受けずに分析出来ていることがわかります。

Table 2 分析条件  
Analytical Conditions

Column	: Rtx-1 60m × 0.32mm I.D. df=5.00μm
Column Temp	: 40°C(4min) - 10°C/min - 260°C(10min)
Carrier Gas	: He 23.7cm/sec Constant Linear Velocity Mode (100kPa, 1.58mL/min)
Injection port	: 260°C
Detector	: FPD 260°C (S mode, Capillary nozzle)
	H <sub>2</sub> : 90mL/min Air: 110mL/min
	FID 280°C
	H <sub>2</sub> : 40mL/min Air: 400mL/min
	Make-up Gas: He 30mL/min
Sample	: Thiophene/Gasoline

エンチングの影響が大きくなります。クエンチングのクロマトグラム上への影響を最小にするためには水素 - Airの流量比を微調整する必要があります。そのため分析条件の最適化を図るには検出器ガス流量を微調整しやすいAPC (電子式フローコントローラ)の使用をお勧めします。

Fig.5にスプリット比1:10で分析した際のハイオクガソリン中Thiopheneの直線性を示しました。Thiopheneは大きな炭化水素のピークと重なると直線性が悪化する傾向にあります。直線性の改善には分離を改善するかスプリット比を上げて検出器に到達する炭化水素量を減少させる必要があります。

以上のことから炭化水素系試料中の硫黄成分の高感度分析時には感度と夾雑成分によるクエンチングの両方を考慮に入れて各分析条件の最適化を図る必要があります。装置、試料固有の微調整も必要となるため、注意が必要です。

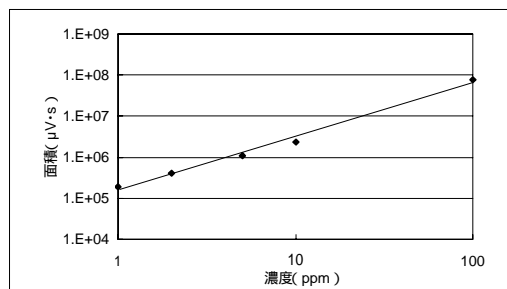


Fig.5 ガソリン中のThiopheneの直線性  
Calibration Curve of Thiophene in Premium gasoline