

Application News

No. G306

ガスクロマトグラフィー

ASTM D5504 に準拠した Nexis™ SCD-2030 による天然ガス中の硫黄成分分析

石油化学製品の製造において、天然ガス中に存在する微量な硫黄化合物は設備の腐食や触媒反応の阻害による品質悪化に寄与するため、一般的に製造プロセスの中で除去されています。したがって、微量硫黄化合物の分析は石油化学製品の品質管理のみならず、製造設備の安全性管理や製造プロセスの評価に対しても非常に重要な意味を持ちます。

本稿では、新型化学発光硫黄検出システム Nexis SCD-2030 を用いて、天然ガス中の揮発性硫黄成分（14 種）を ASTM D5504 に準拠した条件で分析を行い、直線性や面積再現性の確認をした例をご紹介します。

Y. Nagao, S. Li

■ 気体試料の準備

14 硫黄化合物混合ガス（ガス①）、希釈用ガス（窒素）（ガス②）および標準天然ガス（ガス③）の 3 種類のポンペを用意しました。サンプルの調製には 200 mL の注射筒を使用しました。

表 1 に、各種ガスの成分組成を示します。

表 1 本分析に使用した各種ガスの成分組成

① 14 種硫黄化合物混合ガス			② 希釈用ガス（窒素）		
Index	化合物	濃度(v/v)	Index	化合物	濃度(v/v)
	Balance Nitrogen	99.999 %		Balance Nitrogen	99.9995 %
1	Hydrogen sulfide	0.93 ppm			
2	Carbonyl sulfide	0.96 ppm			
3	Methyl mercaptan	0.99 ppm			
4	Ethyl mercaptan	0.98 ppm			
5	Dimethyl sulfide	1.00 ppm			
6	Carbon disulfide	1.02 ppm			
7	2-Propanethiol	0.95 ppm			
8	t-Butanethiol	1.09 ppm			
9	1-Propanethiol	1.00 ppm			
10	Methyl ethyl sulfide	0.98 ppm			
11	Thiophene	1.02 ppm			
12	Diethyl sulfide	0.99 ppm			
13	n-Butanethiol	0.95 ppm			
14	Dimethyl disulfide	0.97 ppm			

③ 標準天然ガス		
Index	化合物	濃度(v/v)
	Balance Methane	86.595 %
1	Nitrogen	0.10 %
2	Carbon dioxide	0.30 %
3	Ethane	8.50 %
4	Propane	3.50 %
5	n-Hexane	0.05 %
6	Isopentane	0.05 %
7	n-Pentane	0.05 %
8	Isobutane	0.40 %
9	n-Butane	0.40 %
10	Oxygen	0.06 %

*1 以降の文書では①に含まれる各硫黄成分濃度を 1 ppm と記述しています。

■ 装置構成および分析条件

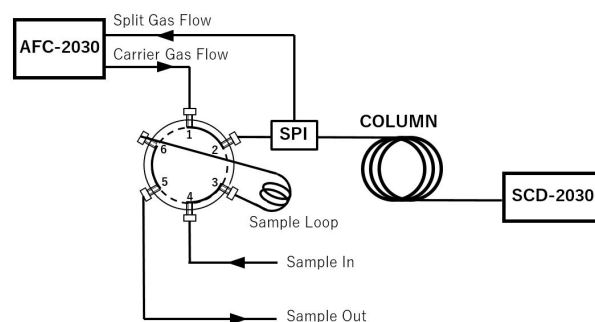


図 1 装置構成

本システムの構成図を図 1 に示します。このシステムでは独立温調可能なガス分析専用のスプリット/スプリットレスユニット SPI (Splitter Injector) を搭載しています。サンプルは 6-port バルブ (Restek 製) を切り替えることにより GC に導入します。微量硫黄化合物種の吸着を防ぐため、全サンプル経路 (バルブ、計量管、ガス配管、SPI、カラム、etc.) には Sulfinert 不活性処理済みの部品を使用しています。

表 2 に装置構成および分析条件を示します。

表 2 装置構成および分析条件

System Configuration:	
Main Unit	: Nexis GC-2030
Valve	: 6-port Valve
Sample loop volume	: 1 mL
Injector	: SPI
Column	: SH-Rtx™-1 (60 m×0.53 mm I.D. df=7 μm)
Post Column	: Deactivated fused silica tubing (0.3 m×0.32 mm)
Detector	: SCD-2030
Analysis Method :	
Injector Temp.	: 150 °C
Split ratio	: 1 : 9 (10 % to column)
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: Constant Column Flow mode (6.0 ml/min)
Column Temp.	: 30 °C (1.5 min) - 10 °C/min - 200 °C (3 min)
SCD	
Interface Temp	: 200 °C
Furnace Temp	: 850 °C
H ₂ flow rate	: 100 ml/min
N ₂ flow rate	: 10 ml/min
O ₂ flow rate	: 12 ml/min
O ₃ flow rate	: 25 ml/min

*1 カラムオープン温度の初期値は ASTM D5504 に準拠して 30 °C に設定しました。室温によっては、温度制御できない可能性があります。

■ 標準硫黄混合ガス試料の直線性及び再現性

ASTM D5504 では、硫黄成分の定量に外部標準法を指定しています。本検討では 14 種の硫黄化合物について直線性を調べました。14 種硫黄化合物混合ガス (ガス①) を、希釈用ガス (ガス②) で希釈し、4 種類の濃度 {50 ppb、100 ppb、500 ppb、1 ppm} の 14 種硫黄化合物混合試料を調製しました。図 2 にそのクロマトグラムを示します。また、各成分の直線性及び 1 ppm のピーク面積再現性 (n=5) の結果を表 3 に示します。

Nexis SCD-2030 では酸化還元炉の高い反応効率と電子式流量コントローラーの精密な流量制御によって、試料濃度に依存せず安定的に硫黄化合物を検出できます。検量線の相関係数 R^2 はいずれの成分においても 0.999 以上の値と良好な直線性であり、また面積再現性においても良好な結果が得られました。

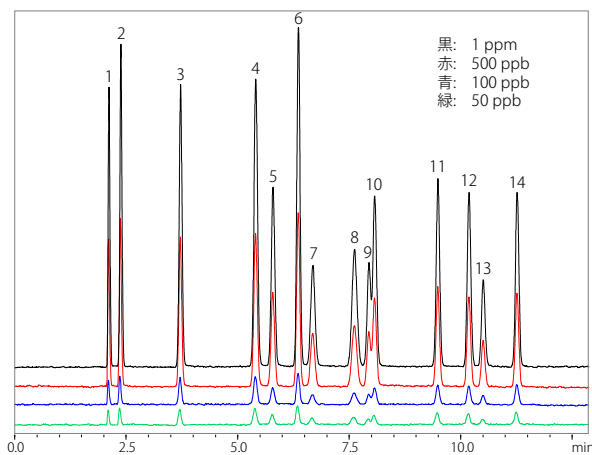


図 2 14 種硫黄化合物混合試料のクロマトグラム (50 ppb、100 ppb、500 ppb、1 ppm)

表 3 14 種類の硫黄混合標準での直線性、再現性

Index	化合物	直線性	再現性
		(50 ppb、100 ppb、500 ppb、1 ppm) R^2	n=5 (1 ppm) Peak Area RSD%
1	Hydrogen sulfide	0.9999	1.09
2	Carbonyl sulfide	0.9999	0.35
3	Methyl mercaptan	0.9998	0.91
4	Ethyl mercaptan	1.0000	0.90
5	Dimethyl sulfide	0.9998	0.68
6	Carbon disulfide	1.0000	0.29
7	2-Propanethiol	0.9998	1.39
8	t-Butanethiol	0.9999	0.51
9	1-Propanethiol	0.9994	2.15
10	Methyl ethyl sulfide	0.9995	0.68
11	Thiophene	0.9998	1.06
12	Diethyl sulfide	0.9996	0.85
13	n-Butanethiol	0.9997	2.31
14	Dimethyldisulfide	0.9997	0.87

Nexis は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
Sulfinert は、SilcoTek Corporation の米国およびその他の国における商標または登録商標です。
Rtx は、Restek Corporation の米国およびその他の国における商標または登録商標です。

■ 天然ガス中の硫黄成分分析

ASTM5504 におけるシステム適合性試験では炭化水素共存下における硫黄化合物の分析性能を評価します。本システムにおける炭化水素の影響を調べるため、10 mL の 14 種炭硫黄化合物混合ガス (ガス①) を希釈ガス (窒素) (ガス②) で 20 倍に希釈し、14 種硫黄化合物標準ガス (各 50 ppb) を調製しました。比較用に、10 mL の 14 種炭硫黄化合物混合ガス (ガス①) を炭化水素を含む標準天然ガス (ガス③) により 20 倍に希釈し、14 種硫黄化合物天然ガス (各 50 ppb) を調整しました。

得られたクロマトグラムを図 3 に示します。14 種硫黄化合物標準ガス (各 50 ppb) : (黒) および 14 種硫黄化合物天然ガス (各 50 ppb) : (赤) のクロマトグラムでは、14 成分の硫黄化合物が同様に検出されました。また、標準天然ガス (ガス③) : (青) のクロマトグラムより、天然ガス中の炭化水素成分は検出されないことが確認できました。これらの結果から、Nexis SCD-2030 は炭化水素によるクエンチングの影響を受けずに低濃度の硫黄化合物を選択的に検出できることがわかりました。

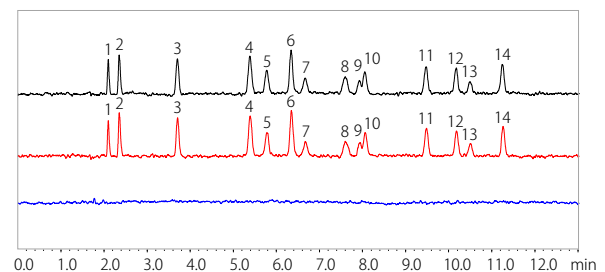


図 3 標準試料、実試料、標準天然ガスのクロマトグラムの比較 (比較のため、クロマトグラムをベースシフトをしています)
黒：14 種硫黄化合物混合標準ガス (各 50 ppb)
赤：14 種硫黄化合物混合天然ガス (各 50 ppb)
青：標準天然ガス

■ まとめ

Nexis SCD-2030 により揮発性硫黄成分を ASTM D5504 に準拠した条件で分析を行い、良好な感度、再現性、直線性、選択性を確認できました。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2019年3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。