

Application News

No. G308

ガスクロマトグラフィー

ベンゼン中チオフェンの分析 -FPD(S)と SCD の分析比較-

ガスクロマトグラフィーを用いた硫黄化合物種の微量分析には、選択的高感度検出器である蛍光光度検出器 (FPD(S)) や化学発光硫黄検出器 (SCD) が選択されます。これらの検出器は、その検出原理から、硫黄化合物に対する検出特性が異なります。例えば、ベンゼン中のチオフェンを分析する手法として、ASTM D4735 では FPD が、D7011 では SCD が用いられますが、これらはそれぞれの手法において分析するチオフェンの濃度域が異なります。

本稿では、ベンゼン中チオフェンの分析を例に、FPD と SCD、および汎用検出器である水素炎イオン化検出器 (FID) の測定結果を比較し、それらの差異をご紹介します。

Y. Nagao

■ 装置構成および分析条件

表 1 に本分析で用いた装置構成および分析条件を示しました。FID、FPD では検出器ガスとして水素、空気が、SCD では水素、窒素、酸素の準備が必要です。

GC の条件において、SCD は陰圧系、FID/FPD は大気圧系のため、キャリアガス線速度とカラム流量の両パラメータが同時に一致しません。本分析では、線速度が全ての検出器において 37.7 cm/s とするよう設定しました。

■ 各検出器におけるクロマトグラムの比較

ベンゼン中チオフェン標準溶液 (10 ppm(v/v)) の各検出器による分析結果を図 1 に示しました。ここでは検出器間の比較のため、クロマトグラムの拡大およびベースラインシフトを行っています。

主成分であるベンゼンについて着目すると、FID では強く検出されますが、FPD では正負ピークの混ざったピークシ

ックのような形で検出されています。FPD において、硫黄原子を含まない炭化水素成分によるクエンチング (消光) が起こり、クロマトグラム上で負ピークとして現れることがあり、分離状態によってはアナライクのピーク形状などに悪影響を及ぼすことがあります。従って、FPD の分析では、予め FID などによって目的成分以外の溶出位置を確認することが重要です。一方、SCD ではベンゼンはほぼ検出されませんでした。SCD はその検出原理上、硫黄化合物に対して FPD よりも高い選択性を持つためです。

表 1 装置構成および分析条件

Main Unit	: Nexis™ GC-2030/AOC-20i plus
Column	: SH-Rtx™-WAX (30 m×0.32 mm I.D., df=1 μm)
Injection Volume	: 1 μL
Injection Mode	: Split
Split Ratio	: 1:15
Injection Unit Temp.	: 200 °C
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: Linear Velocity 37.7 cm/s
Column Flow	
	FID/FPD 2.20 mL/min
	SCD 1.17 mL/min
Column Temp.	: 75 °C
Detector	: FID-2030
Interface Temp.	: 200 °C
Detector Gas	: H ₂ 32 mL/min, Air 200 mL/min
Makeup Gas	: He 24 mL/min
Detector	: FPD-2030
Filter	: S
Detector Temp.	: 200 °C
Detector Gas	: H ₂ 40 mL/min, Air 60 mL/min
Detector	: SCD-2030
Interface Temp.	: 200 °C
Furnace Temp.	: 850 °C
Detector Gas	: H ₂ 100 mL/min, N ₂ 10 mL/min, O ₂ 12 mL/min, O ₃ 25 mL/min

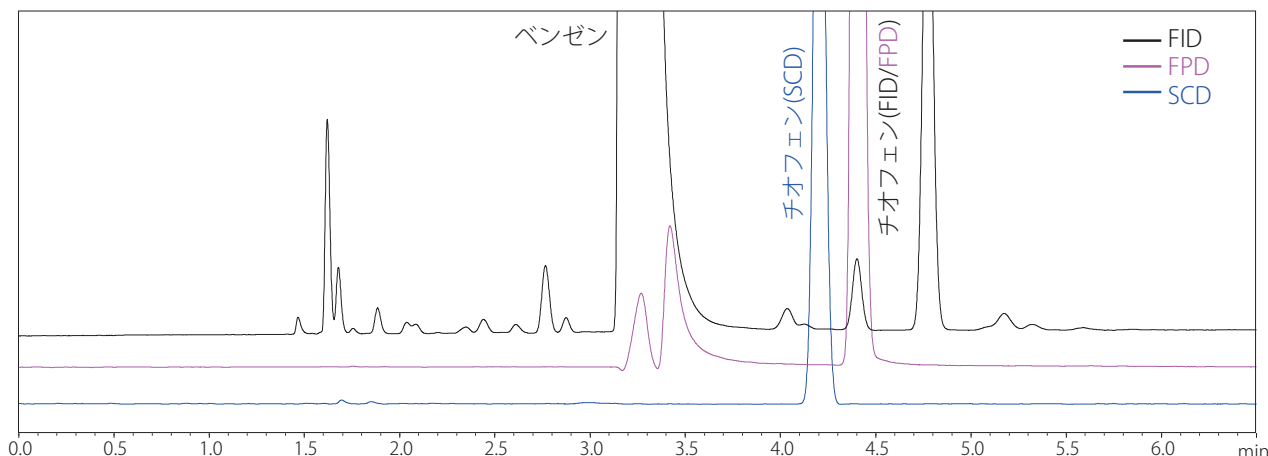


図 1 各検出器におけるベンゼン中チオフェン (10 ppm(v/v)) のクロマトグラム比較
比較のためベースラインをシフトし、FPD と SCD については、目視にてノイズレベルが同等になるよう拡大しています。
また、FID、FPD と SCD は別 GC を用いて分析したため、保持時間が若干異なっています。

■ FPD・SCDの感度比較

表1の分析条件において、チオフェンの標準溶液(0.1、10 ppm(v/v))を連続5回測定し、得られたチオフェンピークのS/Nを各検出器で比較しました(表2)。0.1 ppmでは、SCDでFPDよりも高いS/Nが得られました。一般にSCDはFPDに比べ硫黄成分への感度が良く、低濃度まで検出が可能です。一方、10 ppmでは、FPDでSCDよりも高いS/Nが得られました。これは、FPDはその検出原理上、濃度の約二乗に比例した面積値が得られるためであり、高濃度側ではS/NがSCDよりも高くなります。

表2 各検出器における各濃度チオフェンのS/N (n=5の平均値)

検出器	濃度 ppm(v/v)	
	0.1	10
FID	-	92
FPD(S)	7.2	6085
SCD	13.6	1305

■ FPD・SCDの検量線

チオフェンの標準溶液(0.05~10 ppm(v/v))を分析し、FPDにより得られた検量線を図2に、SCDにより得られた検量線を図3に示しました。

FPDでは面積値は濃度の約二乗に比例するため、面積値、濃度の両対数にて直線の検量線を作成します。また、検量線を一度に直線近似できる濃度範囲は 10^3 程度であり、通常、測定対象の濃度付近でのみ検量線を作成します。図2に0.05~1 ppmあるいは0.5~10 ppmの範囲について、検量線を作成したところ、直線性は良好でした。

一方、SCDでは濃度と面積値の実測値にて直線の検量線を作成します。また、直線近似できる濃度範囲はFPDよりも広く、 10^4 以上です。図3に示した通り、0.05~10 ppmの広い濃度範囲で良好な直線性が得られました。

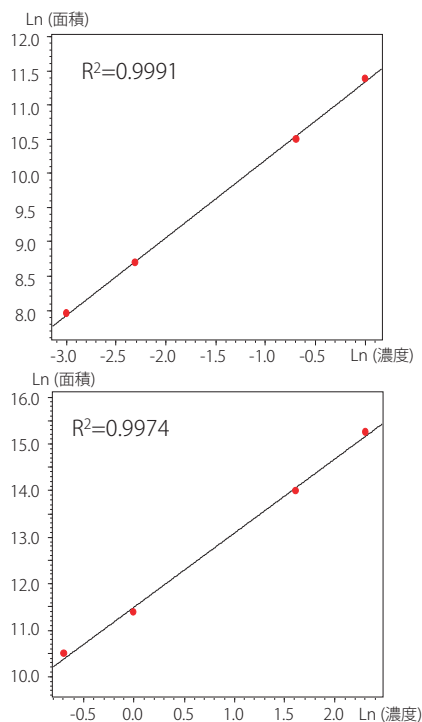


図2 FPDによるチオフェンの検量線
(上: 0.05~1 ppm, 下: 0.5~10 ppm)

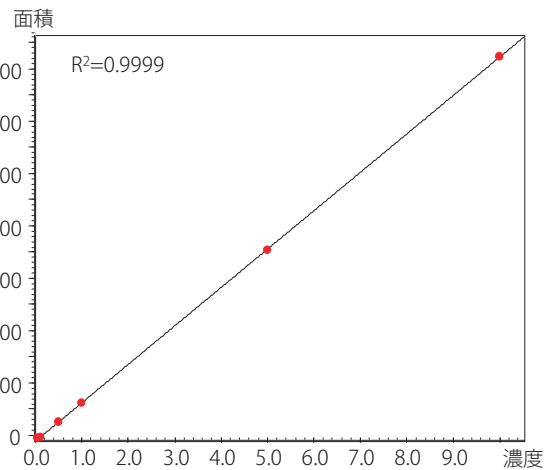


図3 SCDによるチオフェンの検量線 (0.05~10 ppm)

■ 再現性の比較

検量線を作成した標準溶液(0.05~10 ppm(v/v))について、FPD、SCDでそれぞれ再現性を調べました(表3)。両検出器とも、良好な再現性が確認できました。FPDではベンゼンによるチオフェンのピーク形状への若干の影響が表れており、ベンゼンの影響を受けにくいSCDでは比較して良好な再現性が得られたと考えられます。

表3 各検出器におけるチオフェンの面積再現性 (n=5)

濃度 ppm(v/v)	FPD		SCD	
	面積平均値 $\mu V \cdot s$	再現性 RSD%	面積平均値 $\mu V \cdot s$	再現 RSD%
0.05	2852	7.21	325	5.37
0.1	5990	3.61	711	4.69
0.5	36022	1.78	3540	0.74
1	87598	1.77	7076	0.83
5	1176572	1.24	36318	0.21
10	4189355	0.54	73249	0.22

■ まとめ

硫黄化合物の選択的高感度検出器である、炎光光度検出器(FPD(S))、化学発光硫黄検出器(SCD)を用いてベンゼン中のチオフェンの分析比較をしました。

両検出器においてベンゼン中のチオフェン分析に関して十分な感度と再現性が得られますが、FPDはSCDに比べ、分析対象の硫黄化合物と他成分との分離をより考慮する必要があります。

硫黄化合物種のGC分析において、SCDはFPDよりも、選択性・感度が高く、また広い濃度範囲において良好な直線性が得られるため、優位な検出器です。一方で、FPDは光学フィルターを交換することによって、PもしくはSnを含む化合物種を選択的に検出することも可能です。装置使用および分析の目的に応じて適した検出器をお選び下さい。

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。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。