

ユーザーベネフィット

- ◆ Nexis SCD-2030により試料中の総硫黄量を、カラムによる分離分析なしに簡便に行えます。
- ◆ 検量線を既知濃度の硫黄化合物で作成後、その検量線で試料中の総硫黄量の定量が可能です。
- ◆ 試料中の硫黄化合物のモニタリング等に応用できます。

■はじめに

化学発光硫黄検出器 (SCD) は、硫黄化合物を選択的に高感度に検出するGC検出器で、以下の特性を持ちます。

- 硫黄化合物を含まない成分をSCDに導入した場合、原理的にはピーク検出はされません。
- SCDに導入される硫黄原子の数に対して、線形的に応答する。従って、異なる硫黄化合物種においても、同じS原子数 (Sモル数) が導入された場合、同じ感度 (等モル感度) を持つ。

この特性により、試料をカラムによる分離を行わずにSCDに導入すると、試料中の総硫黄量が容易に確認できることになります。

今回、SCDによる試料中の総硫黄量分析が可能か、カラムによる分離分析の結果と、カラム不使用の非分離分析の結果を比較をすることにより検討を行いました。

■試料調製、分析方法および条件

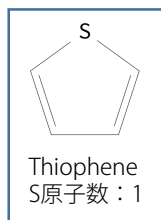
総硫黄量の分析検討を行うために、検量線の標準試料として、thiopheneをヘキサンで希釈しました。検討用の未知試料として、S-methyl thioacetate、diisopropyl sulfide、dimethyl trisulfideの三種類の硫黄化合物を混合し、ヘキサンで希釈しました。調製濃度の詳細等は図1、2に示します。これら試料を使用してカラムを使用した分離分析を行った後、カラムを不活性チューブに変更し非分離の分析を行いました。分析条件は表1、2に示します。分析方法は以下の通りです。

[分離分析での定量 (分析条件: 表1)]

- ① 標準試料を分析し検量線を作成する。
- ② 未知試料を分析する。
- ③ 未知試料の各硫黄化合物を①の検量線より定量する。
- ④ ③で定量した各硫黄化合物の定量値を合算し、総硫黄量とする。

[非分離分析での定量 (分析条件: 表2)]

- ① 標準試料を分析し検量線を作成する。
- ② 未知試料を分析する。
- ③ ①の検量線より②の未知試料を定量する。定量値を総硫黄量とする。



検量線用標準試料	硫黄量※ (M)
1	1.19×10^{-3}
2	1.19×10^{-4}
3	1.19×10^{-5}

図1 検量線用標準試料の構造と調製後の硫黄量 (※ Sとしてのモル濃度)

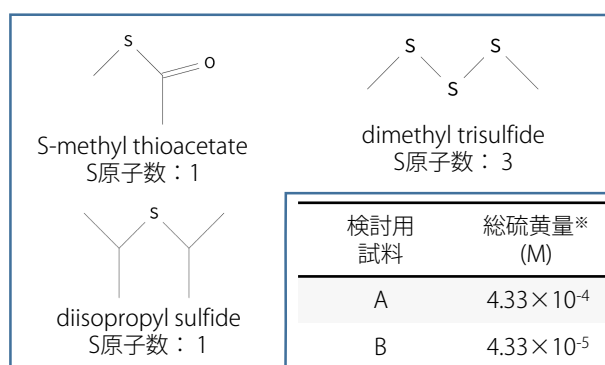


図2 検討用未知試料に含有する硫黄化合物の構造と、未知試料の総硫黄量 (※ Sとしての総モル濃度)

表1 分離分析の条件

Model	: Nexis GC-2030 (SPL) / SCD-2030
Injection Volume	: 0.5 μ L
Injection Temp	: 220 $^{\circ}$ C
Injection Mode	: スプリット (Split Ratio 1 : 30)
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 線速度 (30.0 cm/s)
Column	: SH-Rtx™-1 (30 m \times 0.25 mm I.D., 0.25 μ m)
Column Temp.	: 50 $^{\circ}$ C (3.5 min) - 30 $^{\circ}$ C/min - 200 $^{\circ}$ C
Interface Temp.	: 200 $^{\circ}$ C
Electric Furnace Temp.	: 850 $^{\circ}$ C
Detector Gas	: H ₂ 100.0 mL/min N ₂ 10.0 mL/min O ₂ 12.0 mL/min O ₃ 25.0 mL/min

表2 非分離分析の条件

Model	: Nexis GC-2030 (SPL) / SCD-2030
Injection Volume	: 0.5 μ L
Injection Temp	: 220 $^{\circ}$ C
Injection Mode	: スプリット (Split Ratio 1 : 50)
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 圧力 (10 kPa)
Column	: 不活性フューズドシリカチューブ (15 m \times 0.2 mm I.D.)
Column Temp.	: 200 $^{\circ}$ C (ホールド10 min ^{*1})
Interface Temp.	: 200 $^{\circ}$ C
Electric Furnace Temp.	: 850 $^{\circ}$ C
Detector Gas	: H ₂ 100.0 mL/min N ₂ 10.0 mL/min O ₂ 12.0 mL/min O ₃ 25.0 mL/min

*1 安定した分析のために、10分程度の分析インターバルが必要です。

■ 標準試料のクロマトグラムと検量線

標準試料の分離分析のクロマトグラムと検量線を図3に、非分離分析のクロマトグラムと検量線を図4に示します。横軸にチオフェン中の硫黄量、縦軸を面積値として検量線を作成しました。

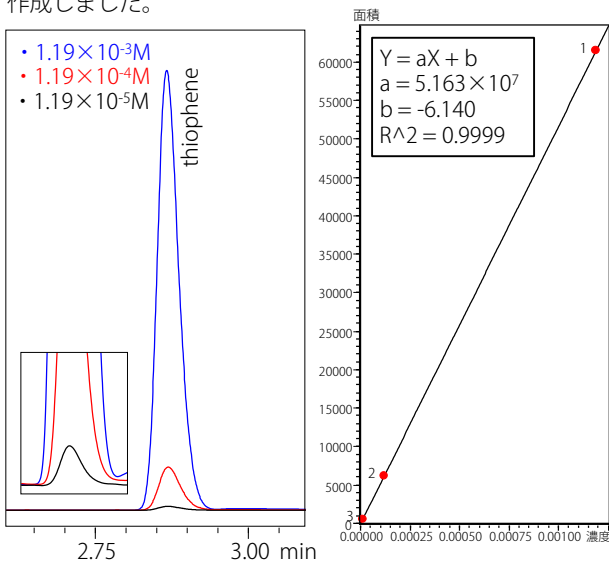


図3 分離分析のクロマトグラムと検量線

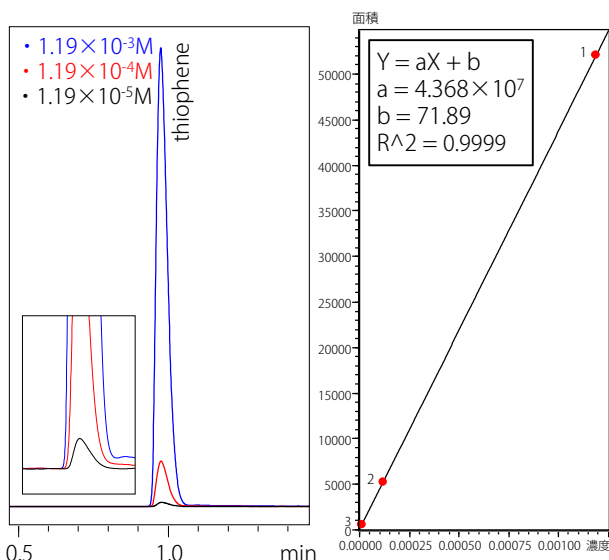


図4 非分離分析のクロマトグラムと検量線

■ 未知試料のクロマトグラムと定量結果

検討用未知試料B（総硫黄量： 4.33×10^{-5} M）の分離分析のクロマトグラムを図5に、非分離分析のクロマトグラムを図6に示します。

分離分析ではチオフェンの検量線を用いて、未知試料中の各硫黄化合物を定量後、それらを合計して総硫黄量としました。非分離分析では、チオフェンの検量線を用いて、未知試料の総硫黄量を定量しました。（非分離のため未知試料中の各硫黄化合物は定量できません。）

総硫黄量の定量結果を表3に示します。表3の定量結果より、分離・非分離分析ともに総硫黄量の定量値がほぼ同じ値になりました。更に、総硫黄量の理論値と同等の値になることが確認出来ました。

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。

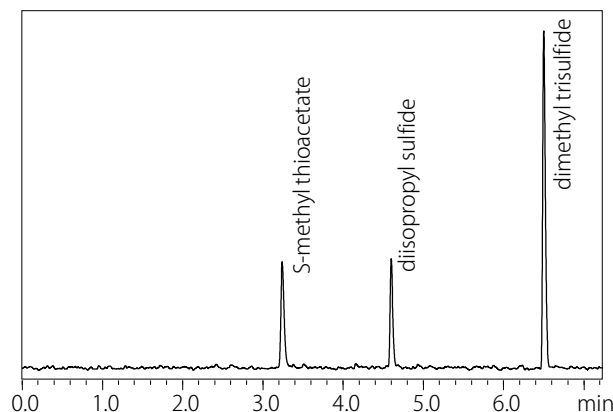


図5 未知試料Bの分離分析のクロマトグラム

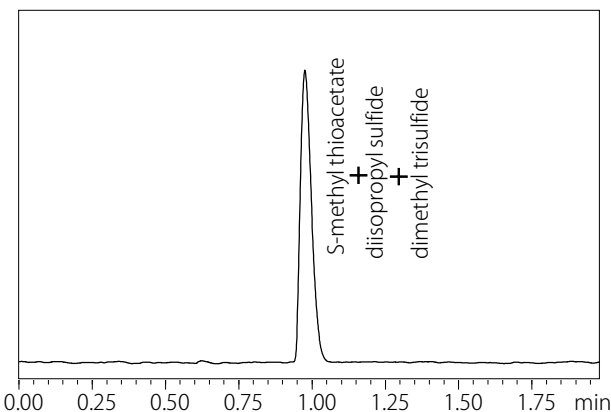


図6 未知試料Bの非分離分析のクロマトグラム

表3 総硫黄量の定量結果（単位：M）

化合物名	検討用未知試料A			検討用未知試料B		
	理論硫黄量	分離定量値	非分離定量値	理論硫黄量	分離定量値	非分離定量値
S-methyl thioacetate	1.11×10^{-4}	1.01×10^{-4}		1.11×10^{-5}	9.31×10^{-6}	
diisopropyl sulfide	8.46×10^{-5}	9.26×10^{-5}		8.46×10^{-6}	8.34×10^{-6}	
dimethyl trisulfide	2.38×10^{-4}	2.67×10^{-4}		2.38×10^{-5}	2.44×10^{-5}	
総硫黄量	4.33×10^{-4}	4.61×10^{-4}	4.74×10^{-4}	4.33×10^{-5}	4.21×10^{-5}	4.23×10^{-5}

■ まとめ

SCDの特性を利用して、試料中の総硫黄量の分析検討を行いました。分離は行わず、一つのピークを総硫黄とするために不活性チューブを接続し、非分離で簡単に総硫黄量を定量することができました。更に、通常のカラムを使用した分離分析と同等の定量値となることが分かりました。Nexis SCD-2030の特性を利用し、適切な条件で分析を行うことにより、簡単に試料中の総硫黄量の比較や定量が行えることが確認できました。これにより、石油製品、化学製品、樹脂、食品等の試料中の総硫黄量の簡易分析への応用が期待できます。