SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

GC　Nexis™ GC-2030

化学発光硫黄検出システムNexis SCD-2030を用いた軽油中の総硫黄量分析

長尾 優[*1]、北野 理基[*1]、Rebecca Kelting[*2]、L. Flamant[*3]、P. Giusti[*3,4]、M. Piparo[*3,4]
*1 株式会社島津製作所、*2 Shimadzu Europa GmbH、*3 TotalEnergies, One Tech – R&D – Downstream Processes & Polymers Gonfreville, *4 International Joint Laboratory – iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization

ユーザーベネフィット

- ◆ Nexis SCD-2030を用いることで、信頼性の高い石油化学試料中の総硫黄分析が可能になります。
- ◆ 従来の総硫黄分析計と異なり、分離分析によって個々の硫黄化合物の定量やそれらの含有パターン解析を行うことができます。

■はじめに

硫黄化合物は大気汚染物質として知られているだけでなく[1)]、石油精製に使用される触媒を被毒するため、その含有量の測定は石油化学製品にとって重要です[2)]。また、微量の硫黄を定量する必要があるため、希釈せずに分析することが望まれ、結果として分析システムには高いマトリックスに耐える検出特性が求められます。代表的な全硫黄分析法として、例えば微量電量滴定酸化法やUV蛍光、滴定または重量測定法が挙げられます[3)]。しかし、これらの分析手法では、硫黄含有量の総量は分かるものの、個々の硫黄化合物の含有パターン情報を得ることはできません。ガスクロマトグラフと硫黄化学発光検出器(SCD)を組み合わせたGC-SCDは、全硫黄含有量の分析に必要な硫黄化合物に対する検出選択性と高い感度を有するだけでなく、クロマトグラフィーによって試料内の個々の硫黄化合物を同定し、定量することが可能な分析法です[2)]。

本稿では、 GC-SCDを用いた軽油試料中の総硫黄量測定のために、液相カラムの分離によって各ピーク群の定性を行った定量分析例と、液相の無い短いカラムによる非分離迅速定量分析の2種の分析アプローチを行った結果を紹介します。

■試料の準備と濃度校正

SCDには等モル感度特性があるため[4)]、ターゲットのピークから十分に分離した1種の硫黄化合物を内部標準物質（ISTD）として使用することで、ISTDと硫黄化合物による全面積の面積比から試料中の総硫黄量を算出することができます。また、非分離の分析においては、標準添加法による定量が可能です。

液相カラムの分析には、総硫黄量が高、中、低濃度の3種の軽油試料を準備しました。各軽油試料には、ISTDとして、2-ブロモチオフェンを約20ppm S添加しました。このとき、添加する標準試料は、各軽油試料で希釈して調製をしました。

液相のないカラムの分析には、総硫黄濃度の小さい軽油試料を用いました。また、標準添加法のために、2-ブロモチオフェンを2~6ppmの濃度範囲となるように添加しました。

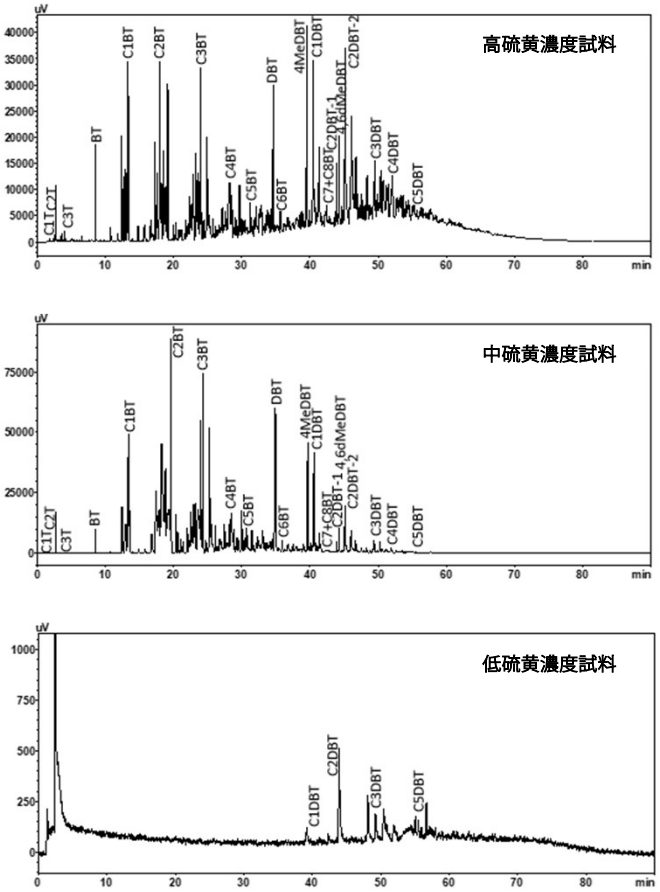

図１　液相カラムを用いた場合の各軽油試料のクロマトグラム
上から、高、中、低硫黄濃度の試料

■分析結果

液相カラムを使用して、3種の軽油試料から得られたクロマトグラムを図1に示します。先述した通り、各試料中の総硫黄量は、全ピーク面積の合計とISTDのピーク面積の比から算出できます。さらに、その分離パターンから、各軽油内の個々の硫黄化合物の特定ができました。クロマトグラム上に、それぞれの硫黄化合物群の略称を記述しました。このように液相カラムを用いた分析の場合、定性と定量を行うことが可能です。なお、低濃度の硫黄量を正確に定量するためには、カラムの性能による信号ノイズやベースラインドリフトなどの影響が大きいため、十分注意する必要があります。

次に、液相のない短いカラムを用いた低硫黄濃度の軽油の分析例を図2に示しました。分離は行われず、すべての硫黄化合物が一本のピークとして現れました。これにより、クロマトグラフィーの分析時間が大幅に短縮され、迅速な測定が可能となりますが、硫黄化合物の定性情報を損ないます。

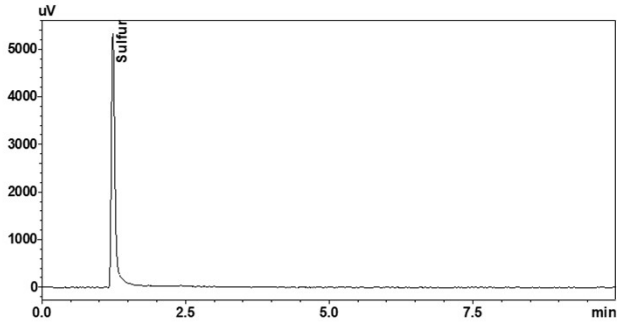

図 2　液相のないカラムによる低硫黄濃度の軽油のクロマトグラム

表1に、各測定によって得られた軽油試料中の硫黄含有量および、全硫黄分析装置（Total Sulfur Analyzer: TSA）を用いて得られた定量値をまとめました。すべての軽油の定量結果において、硫黄の含有量にかかわらず、SCD分析はTSAの結果に対して10%の偏差以内であり、硫黄化学発光検出における全硫黄定量の信頼性が確認されました。また、低硫黄濃度の試料に対して液相カラムと液相なしのカラムでの定量結果では同じ定量値が得られ、TSAによる結果からの偏差は5.1%でした。

表2に液相カラムにより定性した硫黄化合物群とその定量値を示します。

表 1　SCD、TSAによる軽油中の総硫黄量（mg/kg）

	全硫黄分析装置（TSA）	SCD 液相カラム	SCD 液相なしカラム
低濃度	7.9	8.3	8.3
中濃度	5040	5298	-
高濃度	11100	12128	-

表 2　液相カラムによる硫黄化合物群の定性結果と定量値（mg/kg）

硫黄化合物群	高濃度	中濃度	低濃度
Thiophene, sulfurs, mercaptans	1	n.d.	0.3
C1 thiophenes	2	1	n.d.
C2 thiophenes	10	n.d.	n.d.
C3+ thiophenes	58	3	n.d.
Benzothiophene	59	21	n.d.
C1 benzothiophenes	507	544	n.d.
C2 benzothiophenes	767	1327	n.d.
C3 benzothiophenes	967	1173	n.d.
C4 benzothiophenes	646	533	n.d.
C5 benzothiophenes	689	411	n.d.
Dibenzothiophene	n.d.	195	n.d.
C6 benzothiophenes	693	198	n.d.
4M dibenzothiophene	234	148	n.d.
C1 dibenzothiophenes (4Mを除く)	623	250	0.1
C7+C8 benzothiophenes	425	38	n.d.
4,6DM dibenzothiophene	141	32	n.d.
C2 dibenzothiophenes (4,6DMを除く)	1518	248	0.8
C3 dibenzothiophenes	1237	94	1.1
C4 dibenzothiophenes	980	46	n.d.
C5+ dibenzothiophenes	2410	34	5.9

図 3　Nexis™ SCD-2030

■装置構成・ソフトウェア

【分析システム】
化学発光硫黄検出システム：Nexis SCD-2030

【前処理装置】
液体試料用オートインジェクタ：AOC-30i

【分析カラム】
液相カラム：SH-1 (30 m x 0.32 mm x 1 µm; P/N 227-36099-01)
液相なしカラム：Non-polar Fused Silica tubing (15 m x 0.2 mm; Merck, P/N 25755)

【ソフトウェア】
LabSolutions LC/GC

■まとめ

化学発光発行検出システムNexis SCD-2030により、石油化学試料に含まれる全硫黄含有量の信頼性の高い定量分析が可能です。液相カラムを用いた分離分析では、試料に含まれる硫黄化合物のパターンを明らかにし、液相なしカラムを用いた分析では、全硫黄量の迅速分析が可能です。

本稿で報告した分析手法は、フランスTotalEnergies社と共同で開発しました。

■参考文献

1) R. L. Tanner, J. Forrest, L. Newman, "Determination of atmospheric gaseous and particulate sulfur compounds. [Atmospheric SO_2 sampling, calibration, and data processing]," Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA, Tech. Rep. BNL-23103. Jan. 1977.

2) X. Yan, "Unique selective detectors for gas chromatography: Nitrogen and sulfur chemiluminescence detectors," *J. Sep. Sci.*, vol. 29, pp. 1931-1945, Jun. 2006.

3) S. C. Bajia, R. J. Singh, B. Bajia, S. Kumar, "Determination of sulfur content in petroleum products – an overview," *J. Sulfur Chem*, vol. 38, pp. 450–464, Feb. 2017.

4) Nexis SCD-2030による硫黄化合物種の感度比較-等モル感度測定-　Application News No.G330

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。

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
01-00331-JP　初版発行：2022年 3月
島津コールセンター　0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

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。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm
会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただきますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。
新規登録は、https://solutions.shimadzu.co.jp/ よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

Nexis™ SCD-2030
化学発光硫黄検出ガスクロマトグラフシステム

AOC-30シリーズ
オートインジェクタ/オートサンプラ

関連分野

石油・化学工業

価格お問い合わせ

製品お問い合わせ

技術お問い合わせ

その他お問い合わせ