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を用いた軽油中の硫黄化合物の高精度分析

長尾 優*1、北野 理基*1、Kelting Rebecca*2、Pierre Giusti*3、Marco Piparo*3
*1 株式会社島津製作所、*2 Shimadzu Europa GmbH、*3 Total Refining and Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, International Joint Laboratory - iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization

ユーザーベネフィット

- ◆ Nexis SCD-2030は、マトリクスの影響を受けずに、石油化学試料中の硫黄化合物を高感度かつ選択的に検出できます。
- ◆ 高い再現性と回収率が得られるため、信頼性の高い定量結果が得られます。
- ◆ 等モル感度特性により、各化合物の標準試料を準備することなく定量でき、定量分析のプロセスを低減できます。

■はじめに

石油化学製品において硫黄化合物は非常に重要です。例えばH_2Sはそれ自体が健康リスクを持つ他、大気汚染物質（SO_2やSO_3）の原因物質であり[1)]、精製過程における触媒毒となることが知られています[2)]。このことから、軽油やガソリンなどの燃料中の硫黄の総量は10 ppm程度まで減少しています。一方、硫黄濃度は低くても有害性を持つため、潜在的な毒物についても微量レベルで同定する必要があります。従って未希釈の石油化学試料を分析することが目的となり、結果として高マトリクスの干渉に対応できる高感度検出器が必要となります。

化学発光硫黄検出器（SCD）は硫黄化合物を選択的かつ高感度に測定できる検出器です。また硫黄が同一モル数の場合、同じ感度を持つため（等モル感度特性）、個々の化合物に対して検量線を作成する必要がなく、高マトリクス試料の定量分析を迅速に行うことができます[2)]。

本稿では、Nexis SCD-2030（図1）を用いて軽油中の硫黄化合物の感度、再現性、等モル感度および回収率を調査した結果を紹介します。

図 1　化学発光硫黄検出システムNexis™ SCD-2030

■サンプルの準備

10 mg/L以下に脱硫した軽油に、軽油に関連する硫黄物質群：硫化物、メルカプタン、チオフェンに属する7種の異なる硫黄化合物を添加し、軽油試料を作成しました。また、回収率とマトリクスによる影響を調べるため、溶媒試料としてヘキサンに同様に硫黄化合物を添加し、ヘキサン溶液を作成しました。軽油では単一の硫黄化合物が高濃度で存在する可能性が低いため、10、100、500 mg/L程度の硫黄濃度を測定範囲としました。結果として、表1に示した通り、低濃度の硫黄濃度で1～4 mg/L S（Level 1）、中濃度の硫黄濃度で16～40 mg/L S（Level 2）、高濃度の硫黄濃度で82～200 mg/L S（Level 3）の各成分を添加したサンプルを準備しました。

表 1　硫黄化合物と各試料中の硫黄濃度

No.	Compound	Level 1 (mg/L S)	Level 2 (mg/L S)	Level 3 (mg/L S)
1	Thiophene	4.02	40.18	200.89
2	Butyl mercaptan	3.62	36.25	181.23
3	2-Methylthiophene	3.39	33.87	169.34
4	tert-Butyl disulfide	3.97	39.72	198.61
5	Benzothiophene	2.56	25.59	127.97
6	Ethyl phenyl sulfide	2.29	22.95	114.74
7	Dibenzothiophene	1.65	16.54	82.69

■マトリクスの影響確認

図2にLevel 1の軽油試料とヘキサン溶液でクロマトグラムを比較したものを示しました。軽油試料では炭化水素との共溶出により、ヘキサン溶液と比較してピーク幅は広がったものの、深刻なピークシフトやピーク形状不良はありませんでした。また、同等のピーク面積が得られました。このことから、マトリクス効果による負の影響はないことが分かりました。この結果からは、Nexis SCD-2030の高いマトリクス処理能力は、軽油とヘキサン溶液間のデータ比較を容易にするだけでなく、軽油のようにマトリクス負荷の大きい試料中の微小量の硫黄化合物でも、溶媒中と同等に高感度かつ選択的に検出できることが確認できます。

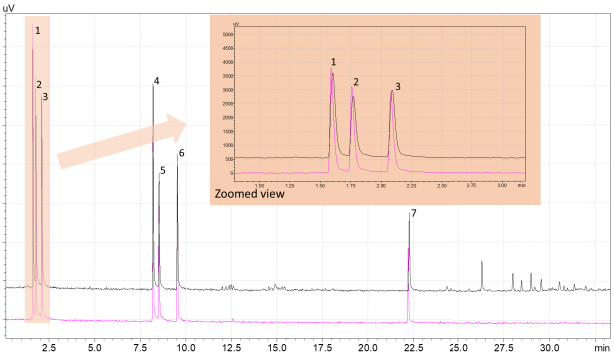

図 2　Level 1の軽油試料（黒）とヘキサン溶液（ピンク）のクロマトグラム比較
比較のためベースラインをシフトしています。

■保持時間・面積再現性

表2にLevel 1の軽油試料の連続6回分析における各化合物の保持時間再現性および面積再現性を示しました。保持時間ではRSD<0.05 %で、面積値はRSD<4 %と良好な再現性が得られ、低濃度の測定について、本セットアップにて信頼性の高い測定結果が得られることが分かりました。

表 2　Level 1の軽油試料の保持時間および面積再現性（n=6）

No.	Compound	保持時間 (min)	保持時間 RSD(%)	面積 RSD(%)
1	Thiophene	1.61	0.02	1.33
2	Butyl mercaptan	1.78	0.03	1.90
3	2-Methylthiophene	2.10	0.04	2.99
4	tert-Butyl disulfide	8.21	0.04	2.75
5	Benzothiophene	8.54	0.04	2.78
6	Ethyl phenyl sulfide	9.55	0.03	1.17
7	Dibenzothiophene	22.28	0.01	3.93

■等モル感度特性

硫黄の含有量に比例して検出感度が決定される等モル感度特性を利用すると、硫黄強度による検量線を作成することで、未知の硫黄化合物の定量分析が可能となります。本分析では等モル特性を調べるため、相対感度係数（relative response factors：RRF）を用いました。各化合物の面積およびS濃度から計算した、感度係数（RF）を全化合物で平均し、その平均値に対する相対値をRRFとしました。完全に等モル感度を持つ場合、すべての成分においてRFは同じであり、RRFは100となります。ヘキサン溶液および軽油試料にて得られたRRFを表3、4に示しました。ヘキサン溶液で90から115、軽油試料で75から120のRRFとなり、単硫化物だけでなく、二硫化物において、また複数の濃度において有効な等モル感度特性が確認できました。

表 3　ヘキサン溶液における各硫黄化合物の相対感度係数（RRF）

No.	Compound	Level 1	Level 2	Level 3
1	Thiophene	103.5	98.4	106.3
2	Butyl mercaptan	104.5	93.5	100.2
3	2-Methylthiophene	105.5	95.1	103.0
4	tert-Butyl disulfide	94.3	97.8	94.7
5	Benzothiophene	89.7	99.2	90.8
6	Ethyl phenyl sulfide	109.1	114.7	106.7
7	Dibenzothiophene	93.3	101.3	98.3

表 4　軽油試料における各硫黄化合物の相対感度係数（RRF）

No.	Compound	Level 1	Level 2	Level 3
1	Thiophene	103.7	98.3	104.8
2	Butyl mercaptan	93.7	74.8	81.4
3	2-Methylthiophene	107.9	99.5	104.5
4	tert-Butyl disulfide	100.6	100.9	98.1
5	Benzothiophene	90.5	98.5	92.9
6	Ethyl phenyl sulfide	107.4	120.2	113.1
7	Dibenzothiophene	96.2	108.0	105.1

■回収率

脱硫した軽油試料とヘキサン溶液の3種の濃度レベルにおける硫黄化合物の面積を比較し、回収率を計算した結果を表5に示しました。すべての測定において回収率は0.8から1.1の範囲でした。

表 5　各濃度レベルにおける回収率

No.	Compound	Level 1	Level 2	Level 3
1	Thiophene	1.03	1.01	1.01
2	Butyl mercaptan	0.92	0.81	0.83
3	2-Methylthiophene	1.05	1.06	1.04
4	tert-Butyl disulfide	1.09	1.04	1.06
5	Benzothiophene	1.03	1.00	1.05
6	Ethyl phenyl sulfide	1.01	1.06	1.08
7	Dibenzothiophene	1.06	1.08	1.09

■まとめ

化学発光硫黄検出システムNexis SCD-2030を用いて、マトリクス負荷の高い石油化学試料について、低濃度の硫黄化合物の分析を行いました。高い選択性と再現性が確認でき、信頼性の高い測定が可能であることがわかりました。また、等モル感度特性によって、未知の硫黄化合物の定量を容易にする可能性が示唆されました。また、硫黄成分濃度に依存せず、良好な回収率が得られることが分かりました。

Nexis SCD-2030を用いることで、石油化学試料に関連する低濃度および高濃度の硫黄化合物の正確な測定が可能です。

本稿で報告した分析手法は、フランスTotal社と共同で開発しました。

TOTAL
Total Recherche et Technologie Gonfreville

＜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.

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

01-00026-JP　初版発行：2021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。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm
閲覧には、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/

© Shimadzu Corporation, 2021

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

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