

Application News

No. G305A

ガスクロマトグラフィー

ASTM D5623 の対象成分を用いた Nexis™ SCD-2030 の基本性能評価

ASTM D5623 において、ガソリン等の約 230 °C 以下の最終沸点を持つ燃料中の硫黄化合物分析には、ガスクロマトグラフ化学発光硫黄検出器 (GC-SCD) が使用されます。

Nexis SCD-2030 は炭化水素によるクエンチングの影響を最低限に抑え、複雑な炭化水素マトリックスに含まれる硫黄化合物に対しても高い選択性及び直線性を示します。

本アプリケーションニュースでは Nexis SCD-2030 を用いた ASTM D5623 の対象硫黄化合物成分の分析結果をご紹介します。

Y. Nagao, E. Kobayashi



図 1 Nexis™ SCD-2030

装置構成および分析条件

表 1 に装置構成および分析条件を示します。低濃度の硫黄化合物の吸着を防ぐために、不活性処理を施した試料気化室 SPL-2030 (P/N : S221-77100-61) を使用しました。

表 1 装置構成および分析条件

Main Unit	: Nexis GC-2030 /AOC-20i plus
Column	: SH-I-1MS (30 m × 0.32 mm I.D. df= 4 μm) *1
Detector	: SCD-2030
Injection Volume	: 1 μL
Injection Mode	: Split
Split Ratio	: 1 : 9
Injection Unit Temp.	: 275 °C
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: Constant Column Flow Mode (2.8 mL/min)
Column Temp.	: 40 °C (3 min) -10 °C/min - 250 °C (16 min)
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

*1 P/N : 227-36011-01

硫黄標準試料のクロマトグラム

ASTM D5623 対象硫黄化合物 19 成分を用いて STD1 (10 成分、トルエン溶媒) 及び STD2 (9 成分、ヘキサン溶媒) を調製しました。溶媒による対象成分ピークへの影響を考慮し、トルエン、ヘキサンの 2 種類の溶媒を使用しました。それぞれの標準試料には内部標準物質 (I.S.) として 1 ppm Diphenyl sulfide を用いました。10 ppm の STD1 及び STD2 のクロマトグラムを図 2 に示します。

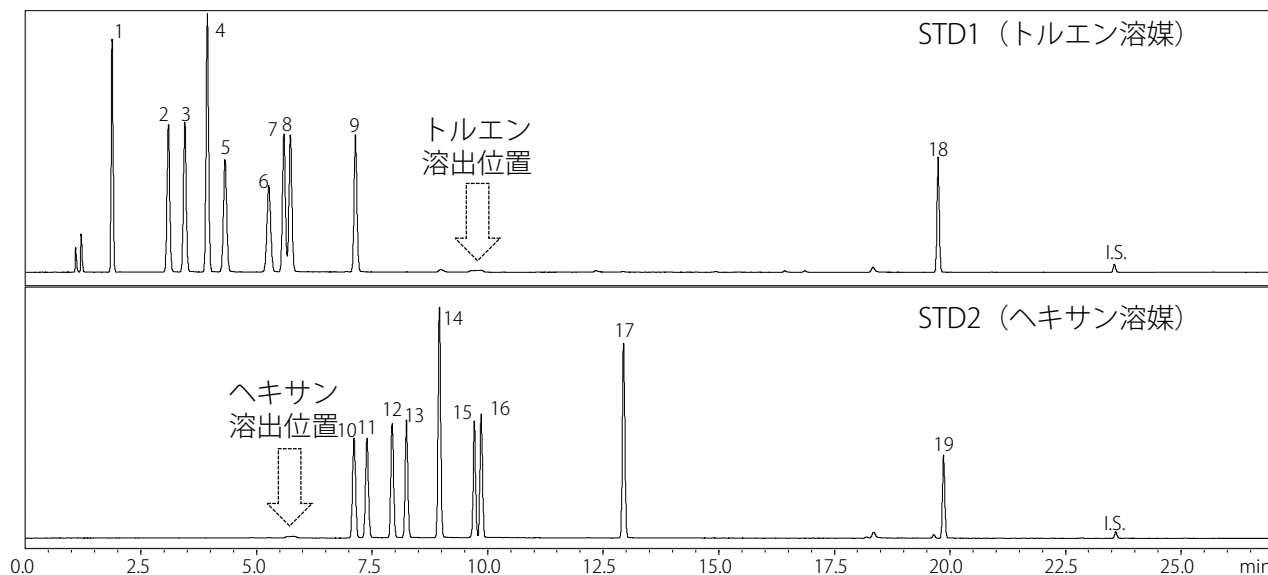


図 2 19 種類の硫黄化合物のクロマトグラム (各 10 ppm)

■ 硫黄標準試料の再現性および直線性

ターゲット物質と内部標準物質の面積比を使用し、硫黄化合物種の再現性と直線性を確認しました(表2)。0.1~100 ppmにおける各成分の再現性 RSD%(n=5)と直線性で、良好な結果が得られました。参考として、2-Propanethiol (No. 5) と Methyl disulfide (No. 14) の検量線を図3に示しました。

表2 各硫黄化合物の面積比再現性と直線性

No.	化合物	0.1 ppm	1 ppm	10 ppm	100 ppm	STD No	相関係数 R ² (0.1-100 ppm)
1	Methyl mercaptan	7.1	1.8	5.1	3.0	1	0.9999
2	Ethyl mercaptan	6.5	1.5	3.7	2.3	1	0.9999
3	Dimethyl sulfide	6.8	1.3	3.7	2.4	1	0.9999
4	Carbon disulfide	7.3	1.9	4.4	2.7	1	0.9999
5	2-Propanethiol	6.7	1.4	2.9	2.0	1	0.9999
6	2-Methyl-2-propanethiol	9.7	2.8	2.5	1.9	1	0.9999
7	1-Propanethiol	6.3	1.4	2.9	1.9	1	0.9999
8	Ethyl methyl sulfide	7.7	1.8	2.8	2.2	1	0.9999
9	Thiophene	6.7	1.7	2.8	2.0	1	0.9999
10	2-Butanethiol	8.5	3.4	1.7	2.4	2	0.9999
11	2-Methyl-1-propanethiol	8.5	3.1	1.7	2.3	2	0.9999
12	Diethyl sulfide	4.8	2.9	1.9	2.3	2	0.9999
13	1-Butanethiol	9.1	3.8	1.8	2.4	2	0.9999
14	Methyl disulfide	1.9	2.6	2.1	2.3	2	1.0000
15	2-Methylthiophene	9.7	3.2	1.8	2.3	2	0.9999
16	3-Methylthiophene	6.0	2.8	1.5	2.4	2	0.9999
17	Diethyl disulfide	3.7	2.8	1.8	2.4	2	0.9999
18	5-Methylbenzothiophene	9.4	1.5	1.9	1.8	1	0.9999
19	3-Methylbenzothiophene	9.6	4.1	1.7	2.5	2	0.9999

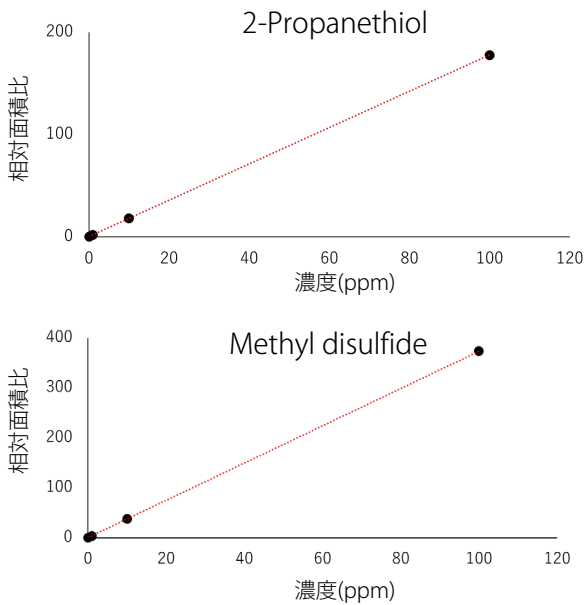


図3 硫黄化合物の検量線

■ 硫黄標準試料の分析長期安定性

Nexis SCD-2030 は業界初の横置き方式のレドックスセルを採用しており、セル内の反応領域と反応時間を十分に確保することでサンプルの酸化還元反応を促進し、安定した分析を実現しています。

分析の長期安定性を評価するため、表2で示した19種類の硫黄化合物を10 ppm(w/w) (硫黄濃度) に調製し、16日間連続分析しました。沸点の異なる4成分、1-Butanethiol、Methyl disulfide、Diethyl disulfide、3-Methyl-benzothiophene (沸点98℃~273℃) と Diphenyl sulfide (内部標準物質) のレスポンスファクター変動と絶対面積値変動を16日間モニタリングした結果を図4に示します。各プロットは連続分析の平均値を示し、誤差範囲として標準偏差の3倍(3σ)の値をエラーバーにより示しました。

各日にちの分析データについても、レスポンスファクター及び絶対面積値はすべて標準偏差の3倍値以下であり、良好な長期安定性及び日内再現性が得られました。

表3 長期安定性分析における硫黄化合物の相対標準偏差

化合物	1-Butanethiol	Methyl disulfide	Diethyl disulfide	3-Methyl-benzothiophene
レスポンスファクター RSD(%)	1.4	1.2	1.9	1.6
絶対面積 RSD(%)	3.5	3.6	3.8	3.4

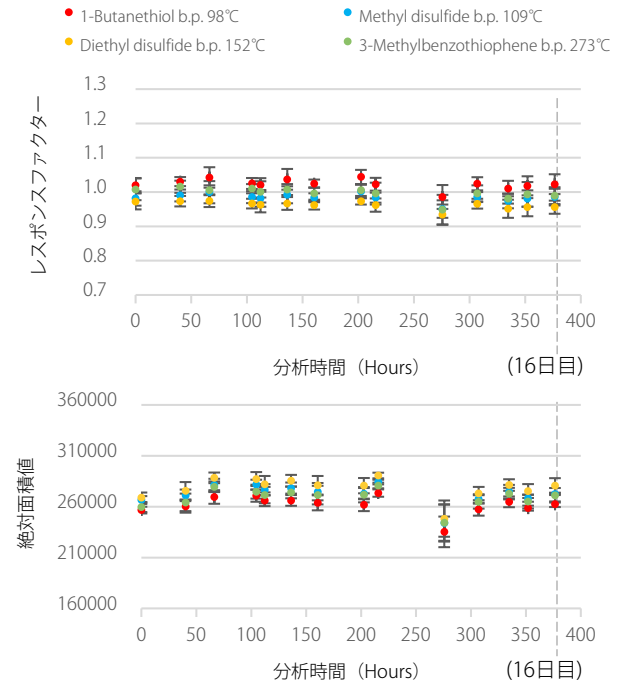


図4 レスポンスファクター(相対面積値)と絶対面積値の時間推移

■ まとめ

Nexis SCD-2030 により D5623 対象硫黄化合物の分析を行い、良好な感度、再現性、直線性、長期安定性を確認できました。

Nexis は、株式会社島津製作所またはその関係会社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
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

初版発行：2019年3月
A改訂版発行：2023年3月
島津コールセンター ☎ 0120-131691

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。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」、「®」を明記していません。