

GC-MSとGC-SCDの同時分析による 硫黄成分のモニタリング

武守 佑典

ユーザーベネフィット

- ◆ 検出器分岐システムにより、一回の分析で複数の検出器に成分を送ることができ、複数のクロマトグラムが取得可能です。
- ◆ 本システムによりGC-MS（網羅的な分析）とGC-SCD（硫黄成分のみ分析）の同時分析が可能です。

■はじめに

化石燃料には濃度が異なるものの、硫黄化合物が含まれており、最終製品の濃度管理を怠ると、環境汚染や、自動車排ガス浄化装置の触媒性能の低下を引き起こします¹⁾。また、硫黄化合物は様々な触媒を劣化させる触媒毒となる可能性のある物質です。このような背景の中、サンプル中の硫黄化合物をモニタリングし、特定することが重要です。本アプリケーションでは、LabSolutios™ GCMSと検出器分岐システムの組み合わせにより、一回の分析でサンプルをMSとSCD（化学発光硫黄検出器）に同時に送り、硫黄成分の含有確認、同定を短時間で行うことが出来ました。

■ LabSolutionsと検出器分岐システム

GC-MSとGC-SCDの同時分析のため、LabSolutions GCMSと検出器分岐システムを使用しました。システムの概要を図1に示します。

- LabSolutions GCMSのDB版またはCS版はデータベースでデータ管理を行う、LC、GC、LCMS、GCMSの統合ソフトウェアです。1つのソフトウェアでGCおよびGCMSの分析・解析を行うことができます。
- 検出器分岐システムは、分析カラムの下流で分岐し、複数の検出器に分離成分を送り、一度に複数のクロマトグラムを得られます。検出器分岐専用素子には、低デッドボリュームかつ不活性化処理されたサンプル吸着の少ない部品を採用しています。

■本システムの性能確認

本システムの性能確認のため、5種類の硫黄成分をイソオクタンに0.1 ppmになるように調整し、表1の条件で分析しました。

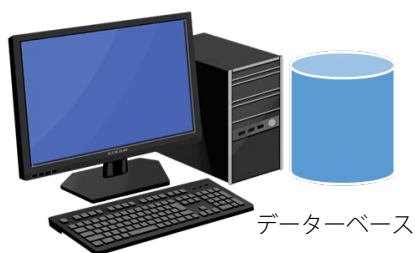
表1 装置構成および性能確認の分析条件

Model	: GCMS-QP2020 NX
GC	
Injection Volume	: 1 µL (AOC-30i使用)
Injection	: SPL
Injection Temp.	: 330 °C
Injection Mode	: スプリット
Split Ratio	: 1 : 15
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 線速度 (45 cm/s)
Column	: SH-I-1MS (30 m × 0.32 mm I.D., 4.00 µm) ^{*1}
Column Temp.	: 50 °C - 15 °C/min - 330 °C (2 min)
Detector	: Nexis™ SCD-2030
Interface Temp.	: 280 °C
Electric Furnace Temp.	: 850 °C
Detector Gas	: H ₂ 80.0 mL/min, N ₂ 40.0 mL/min O ₂ 10.0 mL/min, O ₃ 25.0 mL/min
Detector splitting ^{*2} system	: SMI Flow Device 4-Port Splitter
Resistance tube	: 0.5 m × 0.15 mm I.D. (※MS、SCD側とも)
Detector branch ratio	: SCD : MS = 1 : 1.03
AUX-APC	: 20 kPa
MS (E法)	
Ion Source Temp.	: 230 °C
Interface Temp.	: 300 °C
Ionization Mode	: EI
Measurement Mode	: Scan
Event Time	: 0.3秒

*1 P/N : 227-36011-01

*2 Detector splittingパッケージ (素子+APC)

SMI FLOW DEVICE 2-Way Splitter with APC : 221-88100-41



データベース

LabSolutions GCMS DB版またはCS版はGCMS/GCどちらの分析も可能

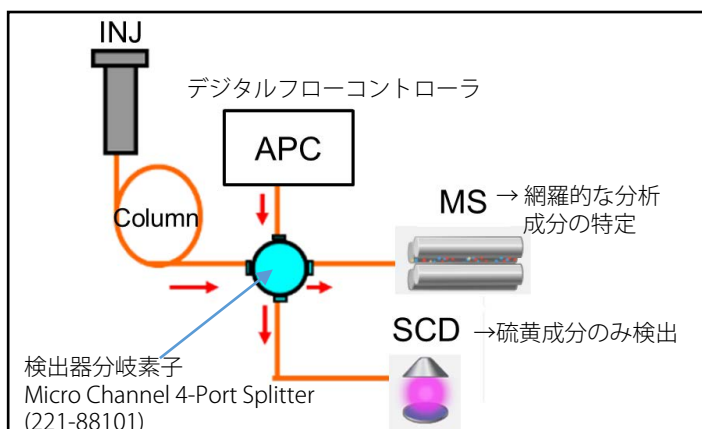


図1 LabSolutions GCMSと検出器分岐システム

■ 本システムの性能確認結果

各硫黄濃度0.1 ppmのサンプルを本システムで分析したGC-SCDのクロマトグラムを図2に示しました。0.1 ppmと低濃度でも分析可能なことが確認できました。特に、吸着性の高いアミン類である、2,2'-Dithiodipyridineも良好に分析ができました。

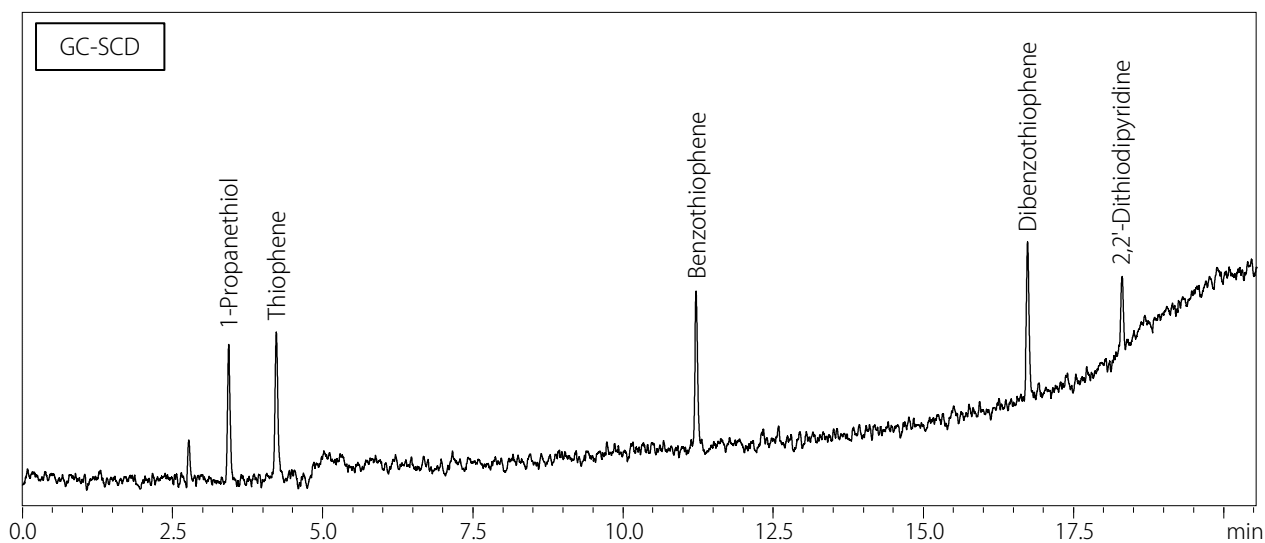


図2 各硫黄濃度0.1 ppmのサンプル分析時のGC-SCDのクロマトグラム

■ 本システムによる軽油サンプルの分析

実サンプルとして軽油硫黄分標準物質：Sulfur Content 300 mass ppm level（石油学会、P/N：S0711）を表2の条件で分析しました。

表2 装置構成および軽油サンプルの分析条件

Model	: GCMS-QP2020 NX
<u>GC</u>	
Injection Volume	: 1 uL (AOC-30i使用)
Injection	: SPL
Injection Temp.	: 330 °C
Injection Mode	: スプリット
Split Ratio	: 1 : 50
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 線速度 (35 cm/s)
Column	: SH-Rxi 1MS (30 m × 0.32 mm I.D., 4.00 μm)
Column Temp.	: 120 °C - 15 °C/min - 330 °C (10 min)
Detector	: Nexis SCD-2030
Interface Temp.	: 280 °C
Electric Furnace Temp.	: 850 °C
Detector Gas	: H ₂ 80.0 mL/min, N ₂ 40.0 mL/min O ₂ 10.0 mL/min, O ₃ 25.0 mL/min
Detector splitting system	: Micro Channel 4-Port Splitter
Resistance tube	: 0.5 m × 0.15 mm I.D. (※MS、SCD側とも)
Detector branch ratio	: SCD : MS = 1 : 1.03
AUX-APC	: 20 kPa
<u>MS (EI法)</u>	
Ion Source Temp.	: 230 °C
Interface Temp.	: 300 °C
Ionization Mode	: EI
Measurement Mode	: Scan
Event Time	: 0.3秒



本システム
GCMS-QP™2020NX + Nexis™ SCD-2030 + AOC-30i

■軽油サンプルの分析結果

軽油サンプルを本システムで分析した場合の、GC-MSのトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図3、GC-SCDのクロマトグラムを図4、5に示しました。TICとGC-SCDのクロマトグラムは同時に取得しています。TICからは主成分である炭素数等の多くのピークが検出されています。

一方、GC-SCDのクロマトグラムから、TICでは他の化合物と重なり見逃されていた硫黄成分のみを検出できていることがわかります。軽油サンプル中の硫黄成分は、Rt: 6.7分の付近に比較的高濃度の硫黄成分と、その他複数の硫黄成分の存在を確認しました。

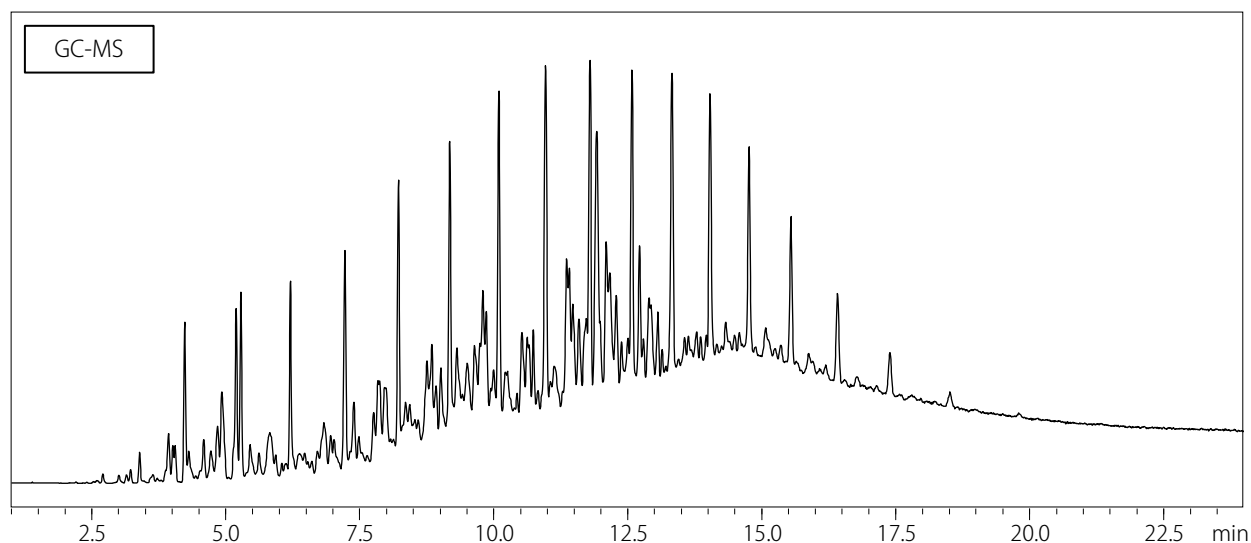


図3 軽油硫黄分標準物質を同時分析時のGCMSのトータルイオンクロマトグラム

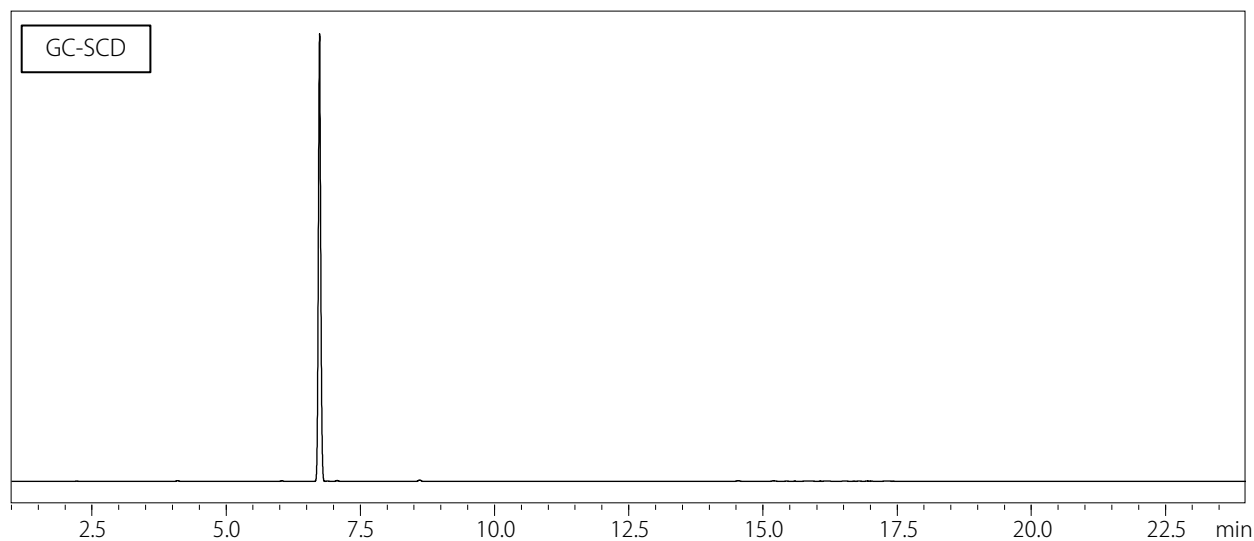


図4 軽油硫黄分標準物質を同時分析時のGC-SCDのクロマトグラム (全体)

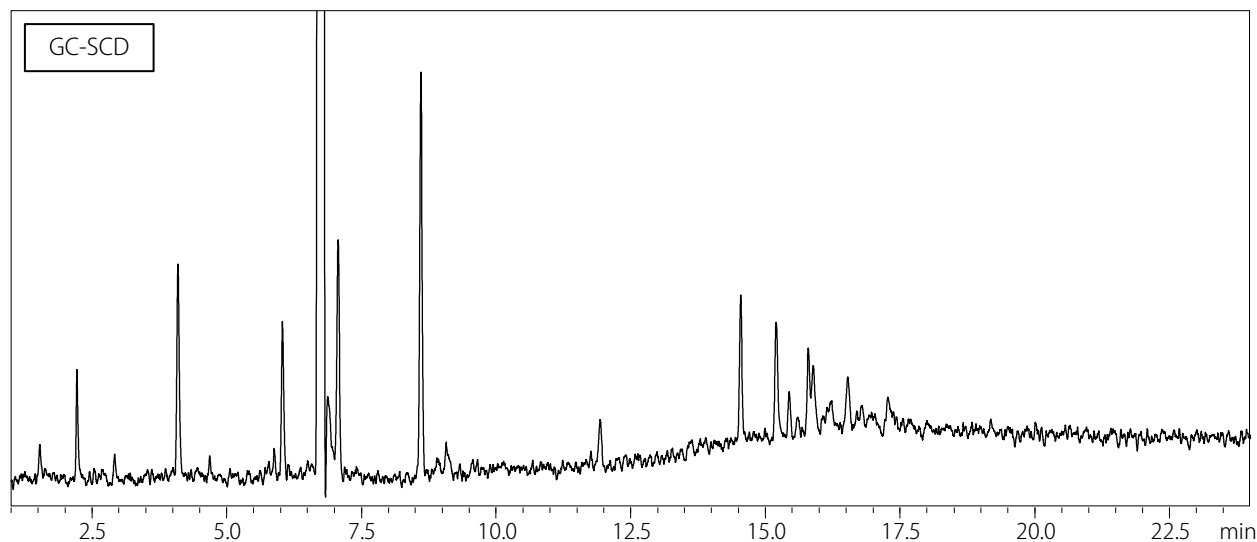


図5 軽油硫黄分標準物質を同時分析時のGC-SCDのクロマトグラム (拡大)

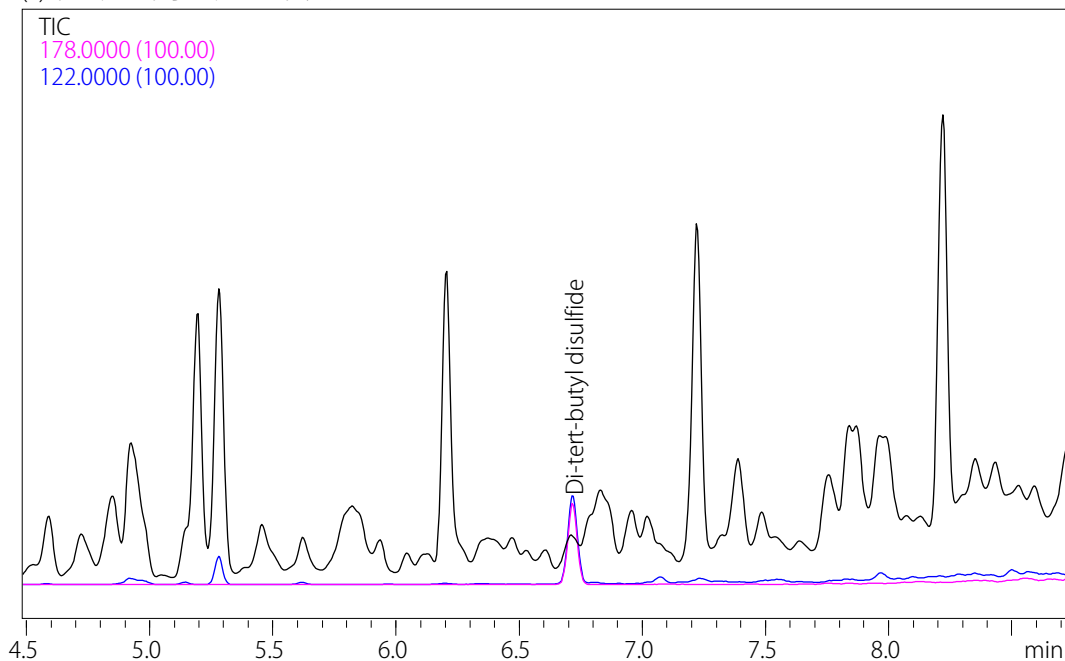
■ 硫黄成分の特定

同硫黄成分の同定のため、GC-SCDで検出された硫黄成分付近（Rt：6.7分付近）に注目しました。GC-MSのTIC中において、その時間あたりをライブラリ検索すると、Di-tert-butyl disulfideと同定することが出来ました（図6）。このように、GC-SCDとGCMSの同時分析より、見逃されていた硫黄化合物を検出、同定することが出来ました。

■ まとめ

LabSolutions GCMSと検出器分岐システムの組み合わせにより、一回の分析でサンプルをMSとSCDに同時に送り、分析を行いました。GCMSとGC-SCDの同時分析により、GCMSのみの分析では他の成分と重なり、見逃していた硫黄化合物を同定することができました。

(a) トータルイオンクロマトグラム



(b) ライブラリ検索結果

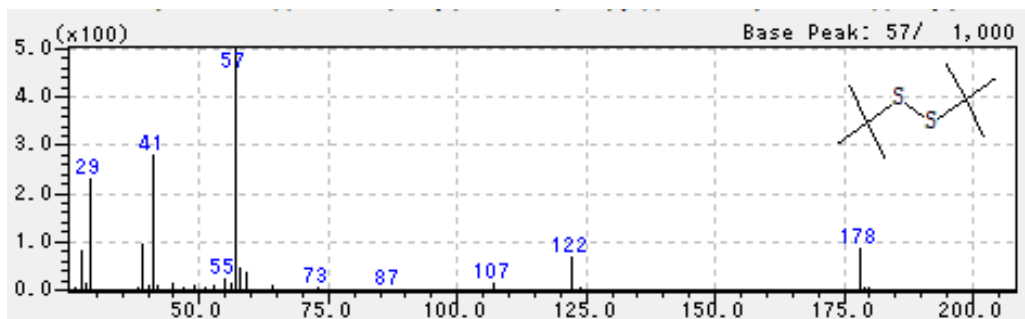


図6 GC-SCDで硫黄成分が検出され溶出時間付近のGCMSの(a)トータルイオンクロマトグラムと(b)ライブラリ検索結果

<参考文献>

- 1) 北牧祐子：硫黄標準に関する調査 研究産総研計量標準報告 Vol. 4, No. 3 (2006)

LabSolutions、GCMS-QP、および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：2021年 7月
A改訂版発行：2022年 7月
01-00206B-JP B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」、「®」を明記していない場合があります。