

SCDによる
ガス中硫黄化合物分析

第342回ガスクロマトグラフィー研究懇談会
2016年3月4日

アジレント・テクノロジー株式会社
アプリケーションセンター
関口 桂

The Measure of Confidence

内容

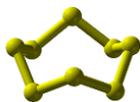
- はじめに
- 硫黄分析システムの構成
 - 検出器
 - カラム
 - サンプル導入
- まとめ

The Measure of Confidence

Agilent Technologies

はじめに：硫黄分析の必要性

- 極性があり、反応性も高く、微量に存在することが多いが、微量でも製品に与える影響が大きい
 - 燃料：触媒の劣化
 - 食品/飲料：風味への影響
 - 環境：大気汚染、悪臭
- サンプリングや分析の際には吸着や分解が起きやすいため工夫が必要
- スタンダードの安定性に懸念が伴う



→ スタンダード、サンプルの導入方法を最適化し、高感度で分析できる検出器を使用して測定する必要がある

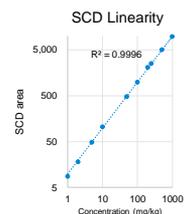
The Measure of Confidence

Agilent Technologies

検出器： 化学発光硫黄検出器 (SCD)

特徴

- 高い選択性
- サンプルマトリクスからの干渉を受けにくい
- 優れた直線性、広いダイナミックレンジ
- 化合物に依存しないレスポンス
- 広範囲なカラム流量に対応



➔ 低濃度硫黄の分析に最適

The Measure of Confidence

Agilent Technologies

Page 4

SCD: フルレンジの広いダイナミックレンジ → 広範囲な濃度のサンプルに対応

Concentration	Mean	Standard Deviation	Percent RSD
0.1 ppm	0.099	0.007	6.8
1 ppm	0.92	0.06	6.3
10 ppm	1.0	0.2	2.4
100 ppm	97	3	3.3
1,000 ppm	1025	46	3.5

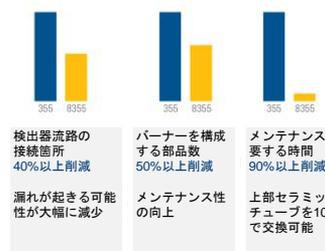
サンプル：tert-butyl disulfide

The Measure of Confidence

Agilent Technologies

SCDバーナーの工夫

デザインの簡素化がもたらすメリット



すべての検出器パラメータをGCからコントロール可能

The Measure of Confidence

Agilent Technologies

カラム： 硫黄分析に使用されているカラム

- **PoraPLOT Q/HP-PLOT Q (PT)**
H₂S, COSの分析に使用できるがH₂Sの吸着が起きやすい (<100ppm)
- **100% PDMS, CP-Sil 5 CB Sulfur, 1 > φ1 < 5um**
非常に不活性でH₂Sや MeSH の吸着が起きにくいマトリックスとの分離が難しい場合もある。ブリード由来のSCD感度低下が起きることがある **COSとC3類が重なる**
- **SilicaPLOT, GasPro**
C8までの炭化水素分析などでも広く使用され汎用性が高い。不活性だが低濃度の場合にH₂Sや MeSH の吸着が起きることがある。50ppb以上の濃度なら問題ない。
高沸点の硫黄化合物には不向き **H₂SとC3類が重なる**
- **Select Low Sulfur**
H₂S, MeSH に対して優れた回収率 (< 10 ppb) プロピレンマトリックスに非常に適している。
使用温度範囲は限られている (max 185°C) **H₂Sとエチレンが重なる**
- **DB-Sulfur SCD**
H₂S, MeSH に対して優れた回収率 (< 10 ppb) プロピレンを除く広範囲のマトリックスに対応。SCDでの感度低下が起きにくい **COSとC3類が重なる**

The Measurement of Confidence

Agilent Technologies

カラム： 硫黄化合物分析用カラム



Agilent J&W DB-Sulfur SCD GCカラム

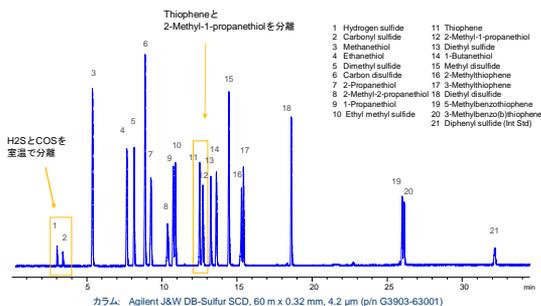
- ブリードが少ない低極性厚膜カラム
- 硫黄に対して不活性
- 硫化水素からC24までの含炭酸化水素化合物の分析に適応
- 微量分析に最適
- SCD分析でのデータの改善とメンテナンス回数の削減を実現

部品番号	品名・仕様	最高温度
G3903-63001	DB-Sulfur SCD 60m, 0.32mm, 4.2um	250°C/270°C
G3903-63002	DB-Sulfur SCD 40m, 0.32mm, 0.75um	270°C/290°C
G3903-63003	DB-Sulfur SCD 70m, 0.53mm, 4.3um	250°C/270°C
G3903-63004	DB-Sulfur SCD 40m, 0.32mm, 3.0um	250°C/270°C

The Measurement of Confidence

Agilent Technologies

DB-Sulfur SCD 分析例

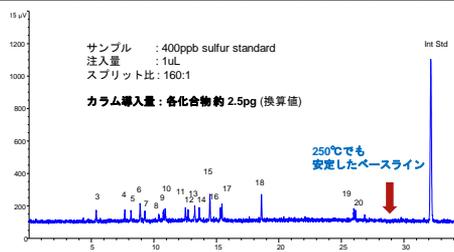


The Measurement of Confidence

Agilent Technologies

DB-Sulfur SCD: 硫黄化合物の感度

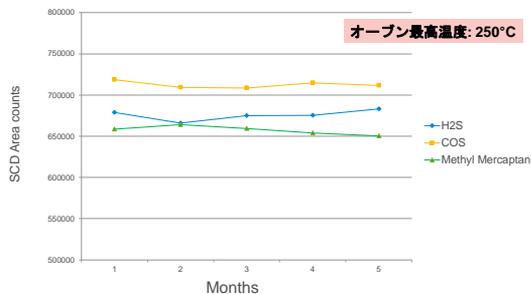
Peak No.	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SN	3.0	3.1	2.7	4.4	2.8	2.1	2.9	3.3	3.5	3.0	3.8	3.5	6.3	3.2	4.4	6.3	3.1	2.9



The Measurement of Confidence

Agilent Technologies

DB-Sulfur SCD 長期安定性

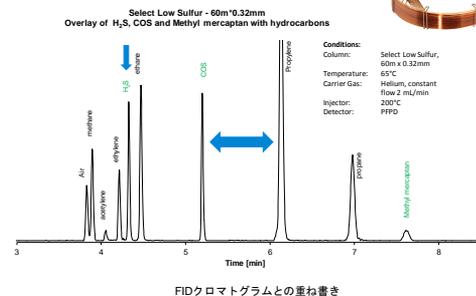


データ提供: Jim Luong, Ronda Gras, Myron Hawryluk of Dow Chemical Canada

The Measurement of Confidence

Agilent Technologies

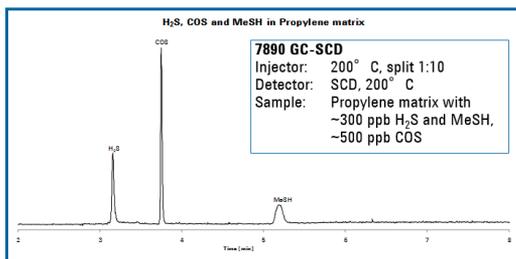
Select Low Sulfurカラム 分析例



The Measurement of Confidence

Agilent Technologies

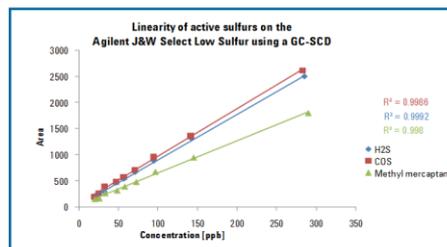
Select Low Sulfurカラム
プロピレン中の硫黄化合物



The Measure of Confidence

Agilent Technologies

Select Low Sulfurカラム
直線性

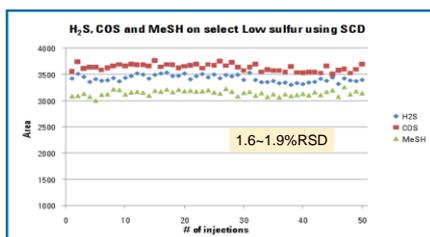


20-290ppbv, 7890/SCD

The Measure of Confidence

Agilent Technologies

Select Low Sulfurカラム
安定性

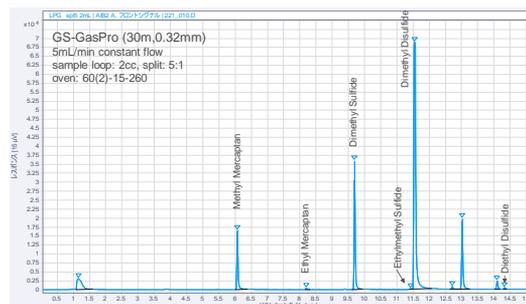


7890GC/355SCD H2S:475ppb, COS:471ppb, MeSH:483ppb

The Measure of Confidence

Agilent Technologies

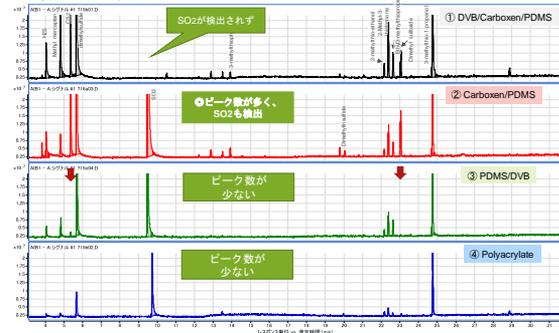
サンプル導入: サンプルループ
LPガス中の硫黄化合物



The Measure of Confidence

Agilent Technologies

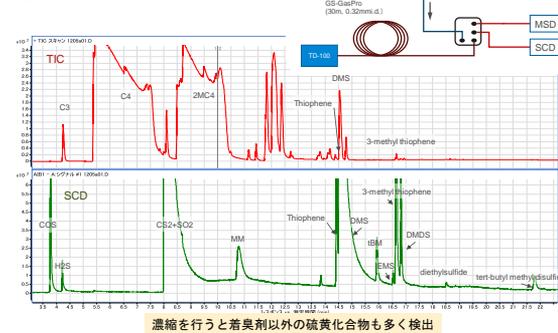
サンプル導入: SPME
ワインのヘッドスペース



The Measure of Confidence

Agilent Technologies

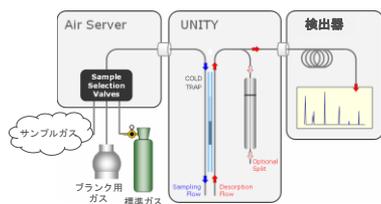
サンプル導入: チューブ捕集-熱脱着
燃料ガス



The Measure of Confidence

Agilent Technologies

サンプル導入:
エアサーバーを使った
オンラインサンプリング+熱脱着システム



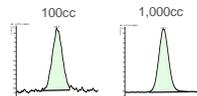
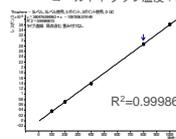
3チャンネル搭載のエアサーバーによりサンプルガス、
キャリブレーション用標準ガス、ブランクガス分析の
自動化が可能



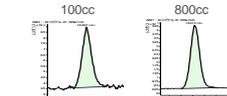
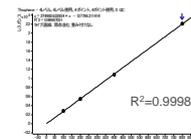
エアサーバー
サンプリング容量とSCDレスポンス

Thiophene 2.8ppb/N2

サンプリング容量
100,200,400,800,1000cc
コールドトラップ温度: 25°C

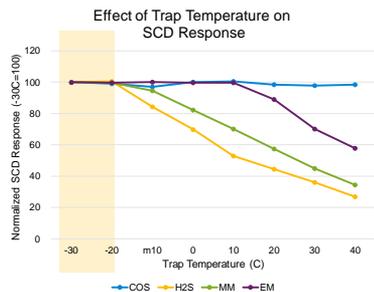


サンプリング容量
100,200,400,800cc
コールドトラップ温度: -30°C



コールドトラップ温度の影響

サンプリング容量: 100cc



まとめ

- ガス中の微量硫黄化合物測定には感度、選択性が高い**選択型検出器**が有効です。
- 新しいSCDは**すべての検出器パラメータをGCからコントロール**でき、新デザインのバーナーにより**メンテナンスにかかる時間も大幅に短縮**され、低濃度の硫黄化合物分析に適しています。
- 微量の硫黄化合物を分析する際にはカラムの選択も重要であり、硫黄分析専用に関連された**DB-Sulfur-SCD**や**Select Low Sulfur**は硫化水素やメルカプタン類など吸着されやすい成分の分析に適したカラムです。
- トラップを冷却したオンラインサンプリングを行えば硫化水素やメチルメルカプタンの熱脱着分析が可能であり、sub ppbレベルの成分分析にも対応が可能です。