報 文

硫化物イオン電極をセンサーとするキャピラリーガス
クロマトグラフ用ガス電極検出器*瀬 尾 義 光^{⑤**}

Gas-electrode detector for capillary GC using a sulfide electrode as a sensor

Yoshimitsu SEO

*Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-01

(Received 9 May 1997, Accepted 17 June 1997)

A capillary gaschromatographic detector for the selective detection of sulfur-containing compounds was developed in our laboratory, which uses a commercially available sulfide electrode as a sensor. Compounds in the sample (split 10 : 1) are separated on a gaschromatographic capillary column using hydrogen as a carrier gas. The components eluted from the column are passed through a fused-silica capillary tube (57 cm×0.53 mm i.d.) packed with silica wool, and heated at 940°C. By this treatment, sulfur compounds can be converted to hydrogen sulfide and hydrocarbon compounds to methane. The decomposition gases are blown upon a glass rod (about 0.1 mmφ) in contact with the sensitive surface of the sulfide electrode. An absorption solution containing 0.1 M NaOH and about 10⁻⁷ M Na₂S flows (1.7 μl/min) through the glass rod, where the hydrogen sulfide is dissolved in the absorption solution. The potentiometric output of the sulfide electrode is digitized and transferred to a home-made microcomputer system. A very sensitive, selective detector is obtained, and its repeatability is good.

Keywords : capillary GC detector; selective detection of sulfur compounds; sulfide electrode as a sensor; gasoline.

1 緒 言

イオン選択性電極をクロマトグラフ用の選択的検出器のセンサーに用いる方法について従来より研究^{1)~4)}を

* ガスクロマトグラフ用ガス電極検出器 (第4報). 前報は瀬尾義光, 梅村 賢, 一瀬光之尉: 分析化学, **44**, 277 (1995).

** 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻: 606-01 京都府京都市左京区吉田本町

行ってきた. その検出器の特長は, イオン電極の有する高い選択性と, 試料成分を分離カラムで分離していることによって, 多量成分中の微量成分の同定, 例えばガソリン中の微量の個々の硫黄化合物の同定が容易になることである. 実際に, 前回この検出器を用いて, 市販のガソリン中の硫黄化合物を選択的に検出して得たクロマトグラムから, 9成分の硫黄化合物を同定し報告した⁵⁾. その際, 分離カラムにキャピラリーカラムを用いている

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

(a) carrier gas, H_2 ; (b) injection port; (c) fused silica capillary column; (d) furnace; (e) hydrogenation tube; (f) micro-injector; (g) absorption solution; (h) sulfide electrode; (i) fiber junction Ag/AgCl electrode; (j) agar bridge; (k) cotton thread

が、キャピラリーカラムの有する高分解能でテイリングのないピークを得ることは困難であった。そこで今回はバンドの広がりの原因がどこにあるかを検討した。最初にセンサー自体について調べ、その結果を基に順次クロマトグラフ系及び検出系について改良を行ったところ、キャピラリーカラム用の選択的検出器として十分使用に耐える実用性のある検出器が得られたので報告する。

2 装置及び方法

2.1 クロマトグラフ系

Fig. 1 に装置の概略図を示す。ガスクロマトグラフ本体は島津製 GC-12A 型で、そのスプリット/スプリットレス試料導入装置 (SPL-G9) を用いてスプリット法で実験を行った。スプリット比は 10 : 1 又は 20 : 1 に設定した。カラムは化学結合型溶融シリカキャピラリーカラム (液相 Supelcowax 10, 長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm) を用いた。電気炉 (長さ 40 cm) は 940°C の温度一定で保持した。(c) の分離カラムで分離された成分は (e) の中空の溶融シリカチューブ (長さ約 57 cm, 内径 0.53 mm) で水素化分解されて、炭化水素はメタンに、ハロゲン化合物はハロゲン化水素に、窒素化合物はアンモニアに、硫黄化合物は硫化水素に変換された。前回は、水素化分解管に長さ 40 cm, 外径 2 mm, 内径 0.4 mm の透明の石英製分解管に石英ウールを充てんして用いたが、今回はその肉厚の石英管に替

Fig. 2 Detector cell in detail

(a) gas inlet; (b) liquid inlet; (c) sulfide electrode; (d) glass rod; (e) cotton thread

え、肉の薄い市販の中空のメガボアカラム用溶融シリカチューブ (長さ 57 cm, 外径 0.7 mm, 内径 0.53 mm) を用いて熱の伝達効率を上げた。更に、中空で用いたために分解が困難な試料があったので、電気炉を 2 倍の長さの 40 cm にした。この水素化分解管でメタンや硫化水素などの無機ガスに変換された成分を、キャリアガスと共にガラス製プレスフィットユニオンで結合された分離カラムと同じ、内径 0.25 mm の未処理の溶融シリカチューブを経て検出系に導入した。

2.2 検出系

Fig. 1 の (f) は送液用のインジェクターで、(g) の吸収液 (0.1 M NaOH と約 10^{-7} M Na_2S) をハミルトン製 (1002LT 型) ガスタイトシリンジ (2 ml) で 1 分間に 1.7 μl の流量で、上述の未処理の溶融シリカチューブと同じチューブに通して送液した。従って、吸収液は 1 日 8 時間作動して約 1 ml で十分である。従来、このシリンジは採血用の注射器 (5 ml) を使い、送液用チューブにはテフロン管を用いていたが、それらが流れの不安定性、すなわち不良なピーク再現性の原因の一つであった。(h) はオリオン製硫化物イオン電極 (94-16 型) で、(i) はベックマン製ファイバー結合型銀/塩化銀参照電極 (39070 型) であり、(j) の寒天橋と (k) の糸状の綿花を介してイオン電極の感応素子面と接している。

センサー部分の詳細を Fig. 2 に示す。(a) はガスの入り口、(b) は吸収液の入り口で、吸収液は硫化物イオン電極 (c) の感応素子面に付着させたガラス棒 (d)

(約 0.1 mm ϕ) に沿って流れ、続いて糸状の綿花 (c) に沿って流れる。(a) のセンサー端に、ノズルとして用いるために市販の熔融シリカチューブ (長さ 6 mm, 外径 0.15 mm, 内径 0.05 mm) をテフロンチューブを介して接続した。そのシリカチューブの先端は直角に切り、更にその切り口をペーパーで磨いたものをガラス棒に沿って流れている吸収液に吹き付けて、硫化水素などのガスを吸収させた。なお、ガラス棒とシリカチューブの先端は Fig. 2 に示した角度でパブリングする手前まで 5 倍の拡大鏡を見ながら接近させた。

水素フラームイオン化検出器 (FID) の空気の供給には、通常のコンプレッサーに替えて、光進ミニモ製ミニポンプ (ASF 7010D) を用いた。

3 結果及び考察

3・1 センサーの応答特性

2・2 の検出系で示したセンサー上に付着したガラス棒に沿って流れている吸収液の上に、微量の硫化ナトリウムを含む溶液を、マイクロシリンジ (10 μ l) で少量流してピークを描きそのピーク幅を調べた。その結果、吸収液の流量によって異なるが、1 秒以内の半値幅を持った鋭いピークが得られることが分かった⁶⁾。このことからピークの広がりにはセンサー固有の特性によるものではないことが明らかになった。

3・2 選択性の検討

試料はガロン瓶 (3.5 l) のふたの内側にシリコンゴムシートを挟んで注入セプタムとし、そのセプタムからジエチルスルフィド、アセトニトリル、チオフェン、エチレンクロロプロミドをそれぞれ 5 μ l をマイクロシリンジで注入して、4 成分混合ガス試料を調製し、その 20 μ l をガスタイトシリンジでガスクロマトグラフ (GC) の注入口から注入した。得られたクロマトグラムを Fig. 3 に示した。(a) はジエチルスルフィド (1), アセトニトリル (2), チオフェン (3), エチレンクロロプロミド (4) を FID で検出して得た非選択的なクロマトグラムを示し、(b) は (a) の (1) のピークを拡大したものであり、時間軸の一目盛りは 10 秒である。(c) は同じ試料の同じ量をガス電極検出器で硫黄化合物である (1) と (3) を選択的に検出して得たクロマトグラムである。窒素を含むアセトニトリルや塩素及び臭素を含むエチレンクロロプロミドのピークは検出されていない。(d) は (c) の (1) のピークを拡大したもので、時間軸は (b) と同じ一目盛り 10 秒である。(b) の FID によるピーク (理論段数 32700 段) と (d) のガス電極検出器

Fig. 3 Comparison of FID and sulfide electrode detector for test samples

1: diethyl sulfide (0.60×10^{-9} g); 2: acetonitrile (0.55×10^{-9} g); 3: thiophene (0.75×10^{-9} g); 4: ethylene chlorobromide (1.23×10^{-9} g). Column: fused silica capillary, supelcowax 10, 30 m $\times$ 0.25 mm i.d., 0.25 μ m film; Injector: split ratio 20 : 1; Column temp.: 60°C; Carrier gas: H_2 1.4 ml/min (μ =28.5 cm/s); (a) non-selective detection by use of FID; (b) enlarged diethyl sulfide peak shown in (a); (c) selective detection of sulfide electrode detector; (d) enlarged diethyl sulfide peak shown in (c).

によるピーク (理論段数 30500 段) を比べると、ほとんど同じピーク幅を持ったクロマトグラムが得られている。ここで用いた (a) の FID は島津製 GC-12A 用で、そのインテグレーター出力端子から自作のデータ取得システム⁷⁾に信号を取り込ませてクロマトグラムを描かせた。それによって通常のコンプレッサーを使う場合の約 20 倍に感度が増大している。従って、ガス電極検出器の感度は通常の FID の約 20 倍である。なお、ガス電極検出器から得られた信号は、上述のデータ取得システムで濃度の対数に比例する信号を、コンピュータのソフトウェアで逆対数変換して線形化したものである。スプリット比は FID, ガス電極検出器ともに 20 : 1 であった。

3・3 検量線の作成

次に試料にジエチルスルフィドを用いて検量線を作成

Fig. 4 Chromatograms of test samples for the comparison of the responses

1: *tert*-butyl sulfide (3.57×10^{-9} g); 2: 3-methylthiophene (4.66×10^{-9} g); 3: ethyl isothiocyanate (4.57×10^{-9} g); (a) FID; (b) sulfide electrode detector; Column temp.: 75°C ; Injector: split ratio 10 : 1; other GC conditions same as in Fig. 3.

した。試料は3・2で述べたガロン瓶を5本用意し、それぞれに5, 10, 20, 50 μl を注入して調製した。その20 μl をガスタイトシリンジでGC用注入口から注入してクロマトグラムを描き、そのピーク面積から検量線を作成した。その結果、検出下限から10倍の濃度範囲(1.43~14.3 ppm)において直線関係が成立している。なお、高濃度の領域で直線関係が成立することは既報⁸⁾で確認している。

3・4 定量性の検討

試料に分解の容易な *t*-ブチルスルフィド、分解の困難な 3-メチルチオフェン、分子中に窒素を含むイソチオシアン酸エチルを3・2に述べたガロン瓶に、それぞれ8 μl をマイクロシリンジで注入して、3成分混合ガスを調製した。その20 μl をガスタイトシリンジでGCの注入口から繰り返し注入してクロマトグラムを描き、そのピーク面積比から定量性を検討した。得られたクロマトグラムの一例をFig. 4に示した。(a)は水素化分解後FIDで検出して得たクロマトグラムを示し、(b)はガス電極検出器で検出して得たクロマトグラムを示す。まず、水素化分解後のFIDの応答が分子中の炭素

Table 1 Comparison of FID responses obtained from several sulfur compounds

	Sample		
	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{S}$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS}$
Molar ratio	0.538	1	1.103
	0.540	1	1.215
	0.549	1	1.175
	0.574	1	1.357
	0.532	1	1.133
	0.555	1	1.212
	0.513	1	1.022
	0.561	1	1.172
Ratio of peak areas	0.559	1	1.190
	0.552	1	1.058
	0.516	1	1.100
	0.562	1	1.206
	0.527	1	1.130
	0.545	1	1.164
	0.0194	—	0.0865
	SD		

数に比例⁹⁾しているかどうかを(水素化分解までの分析系が正常に作動しているか否かを)(a)のクロマトグラムから確かめた。その結果をTable 1に示す。各ピークはCRT上で拡大してから面積を求めた。その面積を分子中の炭素数で割り、3-メチルチオフェン(ピーク2)のピーク面積を1として表示している。例えば各成分のピーク面積を分子中の炭素数で割ると、 $670.5/8 = 83.8$; $775.5/5 = 155.1$; $377.0/2 = 188.5$ となる。これらの値を155.1で割ると、1行目のピーク面積比の値0.540 : 1 : 1.215が得られる。3番目のピーク(イソチオシアン酸エチル)の炭素数は3であるが、2で割った。その理由は、2で割ると試料のモル比(0.538 : 1 : 1.103)である理論値と一致するからであり、すなわち、チオシアン基の炭素-窒素結合は切れていないことを意味している。測定によって求めたピーク面積比の平均値は0.545 : 1 : 1.164であり、理論値とほぼ一致している。12回の繰り返し測定による相対標準偏差は *t*-ブチルスルフィドで3.56%、イソチオシアン酸エチルで7.43%であった。次に、ガス電極検出器の応答が分子中の硫黄の数に比例しているかどうかをFig. 4(b)のクロマトグラムから確かめた。その結果をTable 2に示す。(a)と同じ試料を用いたので、そのモル比はTable 1と同じ0.538 : 1 : 1.103である。3成分とも一分子中に含まれる硫黄の数は1個なので、得られたピーク面積を1で割り、2番目のピーク(3-メチルチオ

Table 2 Comparison of sulfide electrode detector responses obtained from several sulfur compounds

	Sample		
	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{S}$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS}$
Molar ratio	0.538	1	1.103
Ratio of peak areas	0.577	1	0.942
	0.509	1	0.969
	0.528	1	1.027
	0.478	1	0.910
	0.536	1	0.964
	0.524	1	1.116
	0.635	1	1.084
	0.558	1	1.092
	0.538	1	0.987
	0.525	1	1.020
	0.542	1	1.122
Average	0.538	1	1.028
	SD	0.0395	0.0743

フェン) 面積で割るとピーク面積比が得られる。分離カラムに試料を 12 回注入して得られたピーク面積比の平均値は 0.538 : 1 : 1.028 であり, 相対標準偏差はそれぞれ *t*-ブチルスルフィドで 7.34%, イソチオシアン酸エチルで 7.23% であり, 共に良い結果が得られている。特に, 相対標準偏差が既成の検出器である FID と比べほとんど変わらないということは, 再現性については FID に匹敵する検出器が得られたことになる。又, 従来は 4 d 法による測定値の棄却を行っていたが, 今回は安定性が良いためにその必要がなかった。

3・5 ガソリンの分析

Fig. 5 はガソリン中に含まれる硫黄化合物を本検出器で選択的に検出して得られたクロマトグラムである。(a) は全体図で, (b) は 13 分まで, (c) は 13 から 26 分まで横軸を拡大して表示している。ガソリン (レギュラー) の硫黄分は 0.0024% wt であり, コスモ石油からの直送サンプルである。各ピークの同定は行っていないが, 今後個々の成分の定性と定量を試みる予定である。なお, 既報³⁾ではガソリン中の個々の硫黄成分を同定したが, それらの成分を本法で更に確認した。

Fig. 6 は前報に用いた市販のガソリン (レギュラー) 中の硫黄化合物を本検出器で選択的に検出して得たクロマトグラムであり, 各ピークの成分は既報³⁾に示した方法で確認した。その結果, 本法により同じ成分が確認さ

Fig. 5 Chromatogram of sulfur compounds in gasoline

(a) the whole, (b) and (c) enlarged portions. Sample size: 3 μl ; Column temp.: 60°C; Other GC conditions same as in Fig. 4.

Fig. 6 Chromatogram of sulfur compounds in gasoline

1: thiophene; 2: dimethyl disulfide; 3: 2-methylthiophene; 4: 3-methylthiophene; 5: ethyl methyl disulfide; 6: 2,5-dimethylthiophene; 7: 2-ethylthiophene; 8: diethyl disulfide; GC conditions same as in Fig. 5.

れた。なお, ガソリン以外はガス試料を調製して用いたので, 水素化分解管に石英ウールを充てんする必要はなかったが, ガソリンの場合は石英ウール (約 5 cm) を

充てんして用いないと、多量の炭化水素が共存するため炭素のデボジットは生じないが、再現性のあるクロマトグラムを得ることは現時点では困難であった。

以上、本検出器は高感度、高選択的でかつ応答速度も速い検出器であることが判明した。なお、感度、選択性に関しては本検出器に匹敵するものとして硫黄化学発光検出器 (sulfur chemiluminescence detector)¹⁰⁾がある。

(1996年5月、第57回分析化学)
討論会において発表

文 献

- 1) 瀬尾義光: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **28**, 334 (1979).
- 2) T. Kojima, M. Ichise, Y. Seo: *Anal. Chim. Acta*, **101**, 273 (1978).
- 3) T. Kojima, M. Ichise, Y. Seo: *Talanta*, **19**, 539 (1974).
- 4) 小島次雄, 一瀬光之尉, 瀬尾義光: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **20**, 20 (1971).
- 5) 瀬尾義光, 梅村 賢, 一瀬光之尉: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 277 ((1995).
- 6) 瀬尾義光, 原田正純: 日本化学会第 65 春季年会講演予稿集 I, p. 58 (1993).
- 7) 瀬尾義光: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **37**, T5 (1988).
- 8) 瀬尾義光: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **35**, 54 (1986).
- 9) 瀬尾義光: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 252 (1984).
- 10) R. L. Shearer, D. L. O'Neal, R. Rios, M. D. Baker: *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 24 (1990).

要 旨

イオン選択性電極をセンサーとする GC 用ガス電極検出器をキャピラリーカラム用の選択的検出器として用いるための改良を行った。著者らの開発したガス電極検出器は、応答速度がキャピラリーカラムと結合するには十分ではなく、安定性も必ずしも満足のいくものではなかった。その原因がどこにあるかを検討した。その結果、センサー自身にあるのではなく、以下に示した 6 点にあり、その 6 点を改造した。1) 直接試料導入法に替え、スプリット法を採用した。2) 吸収液の送液用導管に用いたテフロン管を熔融シリカチューブに替えた。3) 肉厚の石英製水素化分解管に替え、市販の熔融シリカチューブを用いた。4) センサーに付着している綿花に替えて、ガラス棒を使用した。5) 流れの安定性をよくするために、採血用の注射器の代わりにガスタイトシリンジを用いた。6) 自製のガス吹き付け用ガラス製ニードルに替えて、市販の熔融シリカチューブをニードルに用いた。以上の改良を行ったところ、キャピラリーカラムと結合して用いても実用性のある検出器が得られることを、センサーに硫化物イオン電極を用いて実証した。応用例としてガソリン中の硫黄化合物の検出に利用した。