高感度・ハイスループット全硫黄測定

ASTM D5453 – 垂直導入・紫外蛍光法による軽質炭化水素、火花点火エンジン燃料、およびディーゼルエンジン燃料の測定

キーワード

燃料および関連サンプルに含まれる多種多様な硫黄含有量の信頼性の高い高速分析。 高感度、超微量分析、高濃度サンプルの前処理、さまざまなマトリックスに対する要求

概要

濃度に依存しない TS 測定のためのダブルファーネス技術と HiPerSens 紫外蛍光検出器による垂直燃焼測定

はじめに

燃焼炉による酸化分解と紫外蛍光検出の組み合わせによる総硫黄（TS）の測定は、石油精製所や派生燃料生産等の多くのラボにおいて行われています。硫黄分析は、燃料および関連するマトリックスの管理および法的な制限のチェックなどのプロセス管理や品質管理の日常業務に不可欠です。さらに、処理工程での検査、添加剤または超高純度の最終製品を分析する場合には、硫黄含有量に関する情報を最短時間で取得することが重要です。 これは触媒毒、製品品質の低下、法的制限の超過などの望ましくない影響を避けるためです。 特に微量および超微量のアプリケーションに関しては、サンプルを分析するラボ技術者の数が減ってきているという事実もあり、結果の信頼性と処理時間の点で分析業務に大きな負担をかけています。 結果を出すことに時間がかかったり正確な結果が得られないことは、企業の生産活動と収益性に大きく影響します。 時は金なりですが、最速で信頼性の高い分析を保証する技術は非常に重要になってきています。

燃焼管へ直接サンプルを注入する垂直モードは、サンプル導入用のボートインレットを利用する水平モードと比較して、スループットが 2 倍以上向上します。このほかにも垂直モードはプロセスブランクが低く、ピークもシャープに出るという特長もあります。これらの特長から垂直モードは非常に魅力的な方法ですが、測定できるサンプルに制限があります。沸点が最高 400℃、粘度が 10 cSt

analytikjena
An Endress+Hauser Company

未満のサンプルにのみ適用できます。 ダブルファーネステクノロジーを備えた multiEA 5000 S は、分析時間を最適化し、あらゆるタイプのマトリックスの効率的な燃焼を可能にします。

サンプルとメソッド

サンプルと試薬
燃料と関連サンプル（ディーゼル、ガソリン、灯油、HEL など）を分析しました。

使用した試薬
- イソオクタン (C_8H_{18})，ガスクロマトグラフ用スプラソルブ (Merck Art.-No.: 1.15440.1000)
- ジベンゾチオフェン ($C_{12}H_8S$)，合成用 (Merck Art.-No.: 8.20409.0025)
- 標準キット 検量線とテスト用 (Analytik Jena, Art.-No.: 402-889.164, 402-889.167, 402-889.061)

サンプル前処理
すべてのサンプルの粘度は低く（<10 cSt)、沸点も 400° C 未満でした。 マイクロシリンジによる直接注入が可能であったため、前処理は必要ありませんでした。 プロセスブランクが低く鋭いピークが得られるために、微量および超微量範囲の硫黄含有量の分析には垂直モードが適しています。

検量線
イソオクタンで希釈したジベンゾチオフェン（S）を標準溶液として使用して、広い濃度範囲の検量線を作成しました。 燃焼を最適化すると干渉成分が検出前に除去されるため、同一マトリックスによる検量線の作成は不要でした。 検量線は、様々な濃度の標準でチェックをしました。

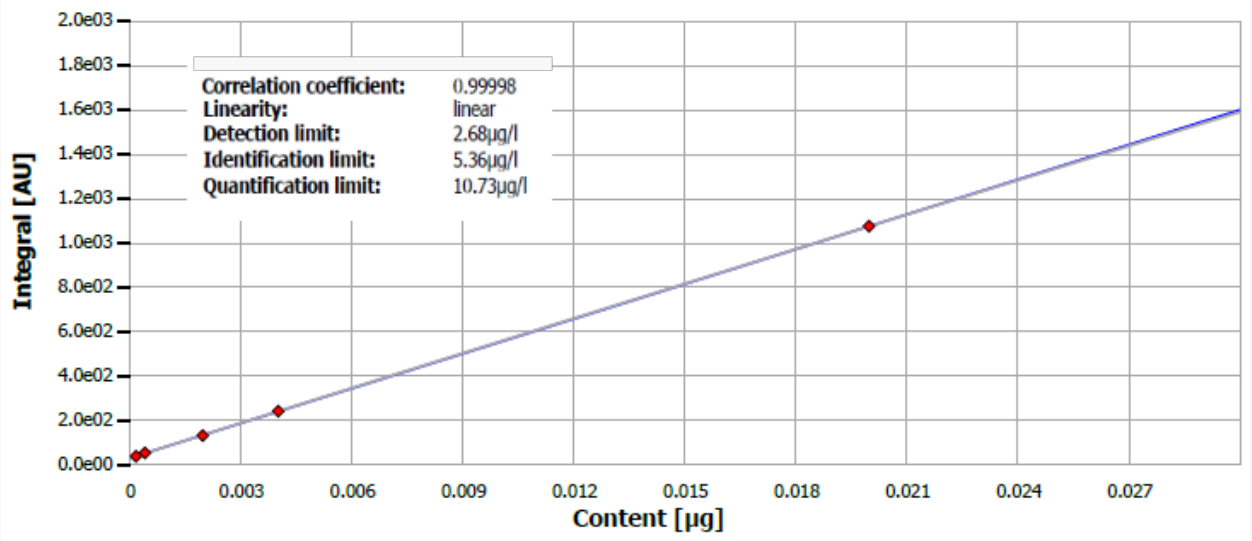

図 1: 微量範囲のキャリブレーションの例

装置
測定は、全硫黄検出の HiPerSens 紫外蛍光検出器を接続した multiEA 5000 S を使用して行いました。 サンプル導入には、全自動のマルチマトリックスサンプラー（MMS）を使用しました。

分析は垂直モードで行いました。垂直モードは、精確かつ迅速な測定に特に適しています。 プロセスブランクが非常に低くシャープなピークが得られるために、数 ppb の濃度範囲でも大きなピークが得られます。

サンプルは石英ガラス燃焼管の蒸発ゾーンに直接注入します。 サンプル注入は、液体モードのマルチマトリックスサンプラー（MMS）によって完全自動で行いました。触媒を使用しない 2 段階燃焼プロセスは、最高 1,050° C の温度でサンプルを熱分解します。 最初のプロセスでは不活性ガス流でサンプル中の揮発成分の蒸発が起き、その後形成したガス状

図 2: 垂直モードのmulti EA 5000 S と MMS

生成物を不活性ガスに酸素を注入した雰囲気中で燃焼します。第 2 段階目では、より重い不揮発性成分と熱分解生成物を純酸素中で定量的に酸化します。 石英燃焼管は、均一な蒸発を保証し燃焼プロセスを調整し、不完全燃焼を防ぎます。 最適な分析条件で燃焼を行うことで、再現性のある迅速な測定が行われます。 装置に搭載されている自動保護システムは、粒子やエアロゾルをトラップします。反応ガスを十分に乾燥後、精製した SO_2 ガスを確実に紫外蛍光検出器（UVFD）へ移送します。 multi EA 5000 S は、5 µg/L という低い検出限界を実現しました。

メソッドパラメーター

multiEA 5000 のメソッドライブラリのメソッド ASTM D5453-V を測定に使用しました。 このメソッドは、粘度が 10 cSt 以下、沸点が 400° C 以下の液体サンプルの分析に適しています。 他のサンプル、例えば粘性の高い液体、粒子を含む液体、または沸点が 400° C を超える液体については、水平操作モードを適用して最小限のメンテナンスで最高の分析結果を確保する必要があります。 表 1 に垂直モードでの燃焼プロセスパラメーター設定を示します。

表1 : 垂直モードのmultiEA 5000の測定条件

パラメーター	設定値
ファーネス温度	1,050 ℃
2段階目燃焼時間	60 s
Ar 流量 (1段階目)	200 mL/min
O_2 メイン流量	300 mL/min
O_2 流量 (2段階目)	200 mL/min
サンプル吸引速度	2 µL/s
サンプル量	40 µL
サンプル注入速度	0.3 µL/s

ピーク読み取りのパラメーター

使用した標準メソッドの設定を次の表に示します。

表 2: 読み込みパラメーター – 垂直モード

パラメーター	設定
最大測定時間	360 s
開始	0.1 cts
停止	0.11 cts
安定	7

結果と考察

燃料、それらのブレンド、およびその他の関連する処理過程での代表的なサンプルを分析しました。 表 3 にサンプルとテスト標準の 3 回の繰り返し分析の平均値を示します。すべてのサンプルと標準は 40 µL の注入量で測定を行っています。

表 3: サンプルと標準の全窒素測定結果

サンプル	TS	SD
ラフィネート	0.08 mg/L	±0.01 mg/L
C8 芳香族炭化水素	0.13 mg/L	±0.01 mg/L
改質剤	0.19 mg/L	±0.02 mg/L
プラットフォーマー	0.40 mg/L	<0.01 mg/L
重質ガソリン	0.60 mg/L	<0.01 mg/L
軽質ガソリン	0.96 mg/L	±0.02 mg/L
ガソリン-1	1.92 mg/L	±0.02 mg/L
ケロシン	2.32 mg/L	±0.03 mg/L
軽油 (ダーク)	3.56 mg/L	±0.03 mg/L
軽油 (自動車燃料)	4.09 mg/L	±0.02 mg/L
ガソリン-2	5.50 mg/L	±0.02 mg/L
Jet A	6.17 mg/L	±0.03 mg/L
軽油 （船舶用燃料）	10.2 mg/L	±0.30 mg/L
暖房油エクストラライト (HEL)	94.2 mg/L	±0.10 mg/L
TS 標準 (c = 0.10 mg/L)	0.10 mg/L	<0.01 mg/L
TS 標準 (c = 1.00 mg/L)	0.99 mg/L	<0.01 mg/L
TS 標準 (c = 10.0 mg/L)	10.0 mg/L	<0.01 mg/L
TS 標準 (c = 100 mg/L)	100 mg/L	±0.61 mg/L

図 3–7 代表的なサンプルと標準のピークプロファイル

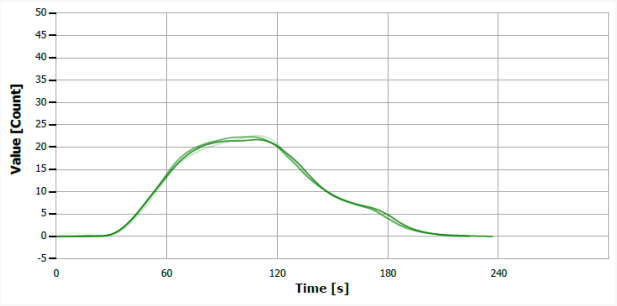

図 3: “ガソリン-1”

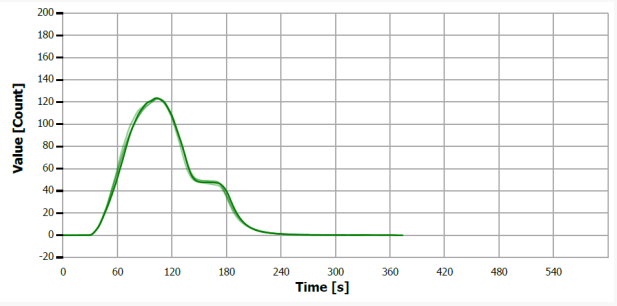

図 4: “軽油 （船舶用）”

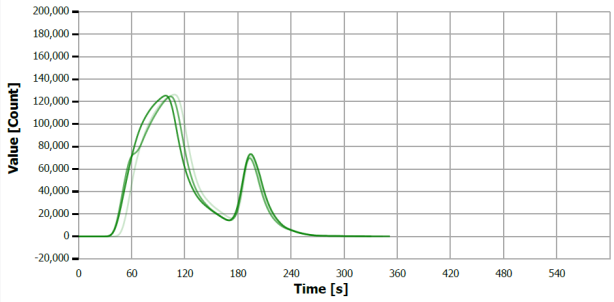

図 5: “暖房油 （HEL）”

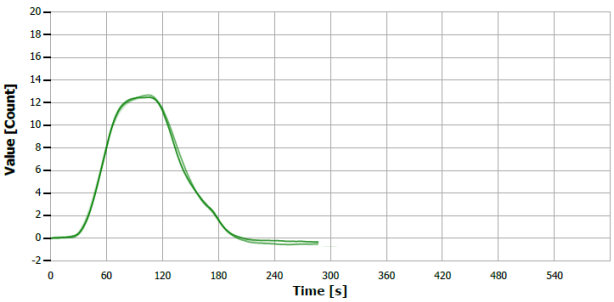

図 6: “TS 標準 1.00 mg/L”

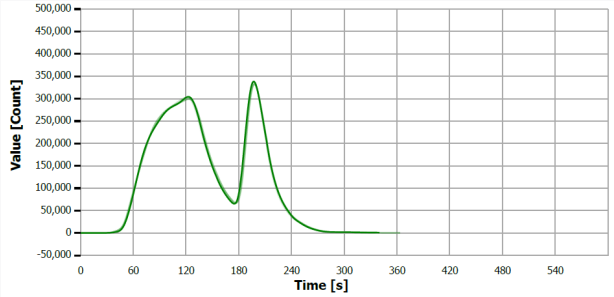

図 7: “TS 標準 100 mg/L”

マトリックスに対して最適化した燃焼により、高濃度含有サンプルで信頼性の高い結果を得るには、2 ～ 3 回繰り返し測定で十分と言えます。 最適な条件で測定することで、サンプル処理時間を短縮化することができ、より高いサンプルスループットを可能にしました。 分析結果とその再現性から、分解・燃焼プロセスが最適であったことを証明しています。 分析システムの全体的な性能は、既知の硫黄濃度の標準物質の分析で検証しました。結果を表 3 に示します。

結論

multiEA 5000 S とマルチマトリックスサンプラー（MMS）の組み合わせにより、さまざまな硫黄含有量のサンプルにおいて、精確で信頼性の高い結果を短時間で得られるようになりました。ダブルファーネス技術により、硫黄含有量と燃焼特性に関係なく、最短時間であらゆるマトリックスに対して最高の結果を得られるようになりました。ファーネスモードの変更で、各サンプルマトリックスと濃度レベルにあわせた最適分析条件に簡単に調整・変更できます。垂直燃焼モードから水平燃焼モードへ、またはその逆への切り替えには 10 分もかかりません。モードの切り替えは日常的な作業を簡素化し、操作とメンテナンスの労力も削減できます。また、メンテナンスやモード切り替えによる装置の停止時間が短いので、サンプルスループットを大幅に向上させることができます。

独自の HiPerSens テクノロジーにより、硫黄の測定範囲はわずか 5 µg/L から 10,000 mg/L までと非常に広範囲です。最適なサンプル分解と、大容量メンブランドライヤーを含む効率的な自動保護システムにより、優れた再現性を実現しました。 112 ポジションのマルチマトリックサンプラーを使用すると、高いサンプルスループットを簡単に実現できます。測定サンプル数が少ない場合は、サンプラーの代わりにオートインジェクターの使用を推奨します。

必要に応じて適切なサンプル導入システムを追加するだけで、ガスや固体分析のシステムに拡張することができます。またオプションや検出器の追加で、窒素、塩素、炭素、TOC、AOX、EOX などの元素や環境関連パラメーターの測定を行うことも可能です。

この資料に記載している内容は、発行時点の内容であり、情報は変更される場合があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書に優先する場合があります。

株式会社アナリティクイエナジャパン
神奈川県横浜市保土ヶ谷区神戸町134
横浜ビジネスパークイーストタワー11階
Tel 045-340-5740
Fax 045-340-5745
sales@analytik-jena.co.jp
www.analytik-jena.de/jp

jp · 06/2024
© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Pictures (p. 1) ©: Shutterstock/ Avigator-Fortuner