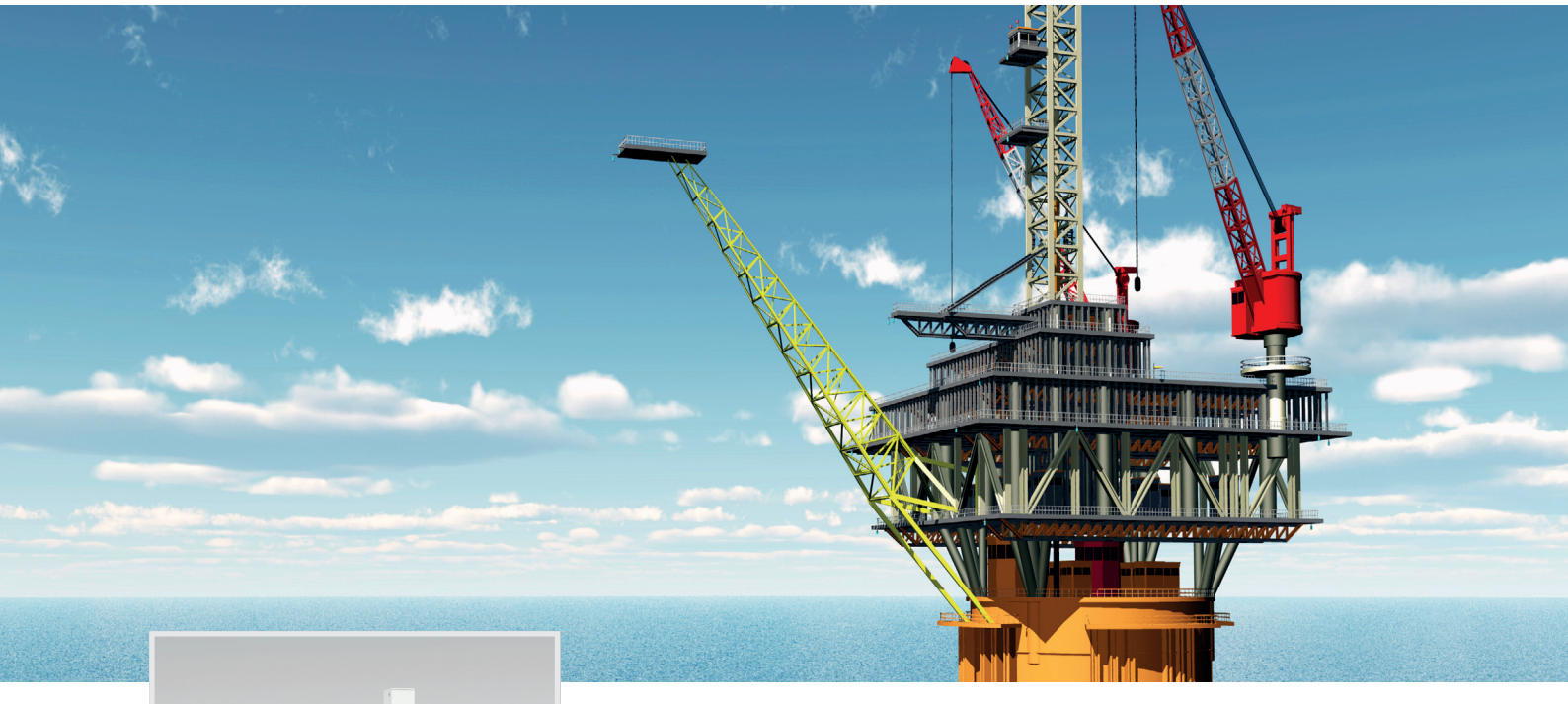

キーワード

性能改善剤（セタン価向上剤）の添加により高濃度の TN が含まれるサンプル中の微量の硫黄の分析

概要

マイクロプラズマ最適化機構（MPO）と紫外蛍光検出法による硫黄の測定

ディーゼル燃料と燃料添加剤 – MPO機能付紫外蛍光検出法による干渉フリーの微量硫黄測定

はじめに

精製所における工程管理や品質管理おいて全硫黄の迅速で正確な測定は非常に重要です。

硫黄の最も信頼できる測定法は、サンプルを燃焼させ生じた SO_2 を紫外蛍光により検出する方法です。

硫黄の濃度にも依存しますが、ほとんどのマトリックスは測定に影響せず正確な結果を得ることができます。しかし、窒素化合物ような干渉を起こす化合物が多く含まれていると、硫黄の測定値に正の誤差を与えることがあります。 これは、NO による交差感度性による影響で、NO も SO_2 と同じ波長帯で蛍光を発する為です。サンプル中の窒素の含有量に従って、TS の結果に TN 含有量の約 0.6-2% が誤差として含まれてしまいます。たとえば、500 ppm の TN が含まれる場合には、TS の測定値が約 3–10 ppm 高く出ることになります。

石油製品には多くの添加剤が含まれ、その多くがセタン価向上剤です。それらは、燃料の発火性（セタン価）を 向上させるために使用します。

この目的の為に窒素を含む化合物、硝酸アミル、硝酸クロロヘキシル、2 硝酸トリエチレングリコール、硝酸 2- エトキシエチル、硝酸 2- エチルヘキシルなどが適当であり、費用対効果も高いことが証明されています。発火性が高くなるという利点がある一方で、これらの物質が最終製品中の窒素の含有量を高くしています。

analytikjena
An Endress+Hauser Company

セタン価向上剤の量が、硫黄の検出に大きな影響を与えています。これは重大な問題であり、いくつかの燃料の “実際の” TS が、規定された最大限界 15ppm(ASTM D4814, D6751//DIN EN 590, DIN EN 14214) 近くの 10ppm まで含有しています。もし硫黄含有量を添加剤の添加後に測定すると、許容値より高い結果となってしまいます。燃料は指定された閾値 (例 . ULSD,grade S15) を超えてしまい、要求に従っていないこととなります。これは、時間とコストのかかる “後処理” が必要ということです (例. 高純度の燃料へのブレンド)。しかしながら、これらの不要コストと労力は、干渉のない検出法を使用すれば簡単に防ぐことができます。
従来の硫黄分析計での添加剤の窒素による問題は、特許のマイクロプラズマ最適化機構 (= MPO) により克服しました。マトリックスの組成を問わず、正しい TS 測定が行えるようになりました。 これは、反応ガスの直接イオン化によって干渉物質を干渉しない種へ変換することにより実現しました。

装置

HiPerSens® 紫外蛍光検出器とマイクロプラズマ最適化機構を搭載した multi EA® 5000 S を測定に使用しました。この装置は、5 ppb から 1 wt-% までの非常に広範囲の濃度を測定することができます。 サンプル量は、1 – 100 µl と硫黄含有量に合わせて調整することができ、測定時間も短かく再現性も高いという利点があります。革新的な MPO テクノロジーで窒素酸化物の影響もなくなりました。 たとえ硫黄の含有量が低くても、正確で再現性の良い結果が得られます。

分解工程の最適化には、ダブルファーネス法を使用しました。 高い精度を得るために、燃焼プロセスを分析するサンプルマトリックスにあわせて最適化しました。サンプルは、液体測定モードのマルチマトリックスサンプラーを使用して全自動で装置に導入しました。サンプル 40 µl を燃焼管の蒸発ゾーンに注入しました。サンプルは酸素を追加注入した 1050℃燃焼菅内で 2 相燃焼法で燃焼しました。燃焼生成ガスは、乾燥・不純物除去後、MPO モジュールを搭載した紫外蛍光検出器で測定しました。
反応ガスの直接イオン化によって、MPO はすべての干渉化合物を干渉のない種に変換します。追加の試薬（触媒）やガス (NO, O_2) は不要です。
再現性が良い為に、3 回繰り返し測定で十分に信頼できる結果を得る事ができました。

サンプルと試薬

サンプル前処理
全てのサンプルは、通常の粘度の揮発性の低い液体で、前処理は不要でした。

検量線
イソオクタンで溶解、希釈したジベンゾチオフェンを用いました、0-100ppm で検量線を作成しました。

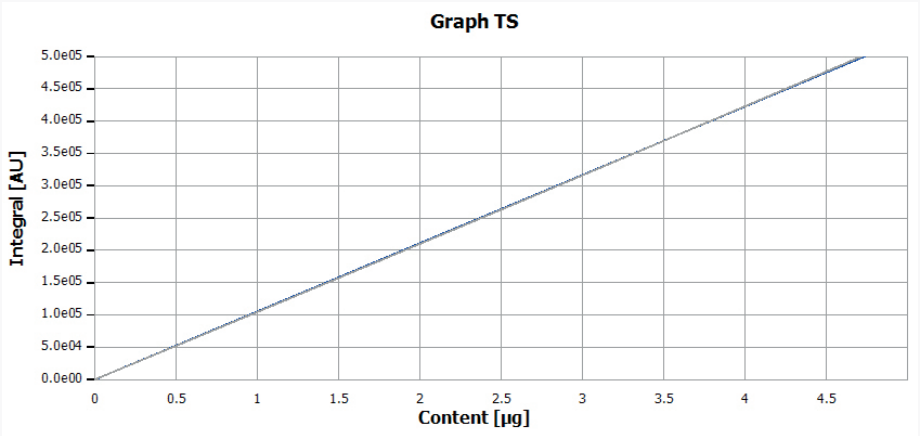

図 1: 硫黄の検量線

結果と考察

MPO を使用した時と使用しなかった時の TS 測定結果を表 1 に示します。窒素含有添加剤サンプル測定での MPO の効果を見る為に、両方の測定方法でサンプルを測定しました。
同時に化学発光検出器で TN の測定も行いました。
それぞれのサンプルの TS 測定ピークを図 2 – 6 に示します。

表 1: 測定結果

サンプル	MPO		TN 濃度
	オフ	オン	
	TS ± RSD	TS ± RSD	TN ± RSD
ディーゼル燃料 1	185 µg/L ± 3.41 %	190 µg/L ± 2.38 %	373 µg/L ± 2.93 %
ディーゼル燃料 2	10.5 mg/L ± 0.24 %	9.8 mg/L ± 1.18 %	73 mg/L ± 0.13 %
添加剤	12.3 mg/L ± 1.88 %	6.87 mg/L ± 1.99 %	563 mg/L ± 0.16 %
100 mg/L N　標準溶液	1.03 mg/L ± 1.67 %	22.4 µg/L ± 4.81 %	100 mg/L ± 0.56 %
混合標準 100 mg/L N + 1.00 mg/L S	1.93 mg/L ± 0.85 %	1.02 mg/L ± 0.13 %	100 mg/L ± 0.33 %

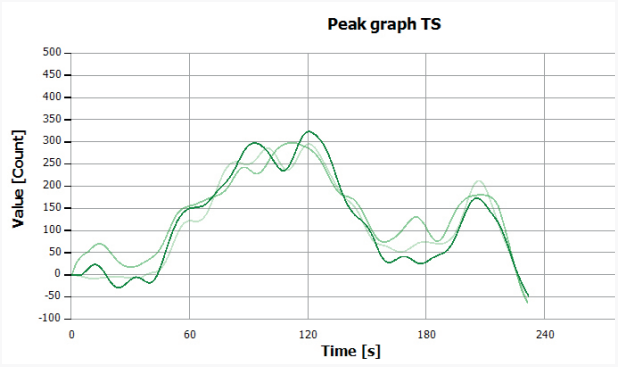

図 2: “ディーゼル燃料I 1” MPOオン

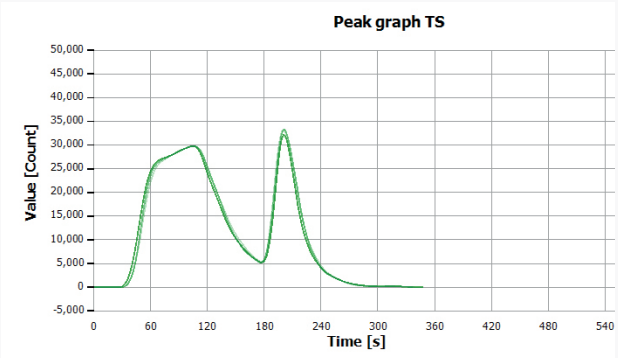

図 3: “ディーゼル燃料 2” MPOオン

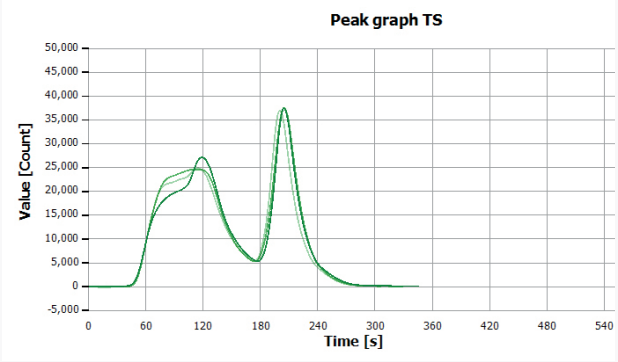

図 4: “添加剤” MPOオン

ディーゼル燃料 1 は、窒素を微量しか含んでいない為に、ほとんど同じ結果でした。性能向上剤（セタン価向上剤）による高濃度の TN を含むディーゼル燃料 2、添加剤 は、MPO テクノロジーの効果が明らかでした。窒素の含有量により、2 つのサンプルの誤差値に違いが出ています。MPO 無しの紫外蛍光検出法では、一酸化窒素の交差感度性の影響で、正の誤差が検出されました。これらのサンプル中の “正しい” TS 含有量の測定は、MPO テクノロジーが必要でした。

このテテクノロジーの効果は、TN 標準溶液の分析でもはっきりとわかります。ちょうど 100mg/L N が 1mg/L S となる事が解りました。従来の紫外蛍光法での測定 (図 5) では、TS の結果は、100mg/L TN 含有標準で高い値となりました。MPO 法を使用した時 (図 6) には、同じサンプルで正しい値が得られています。

結論

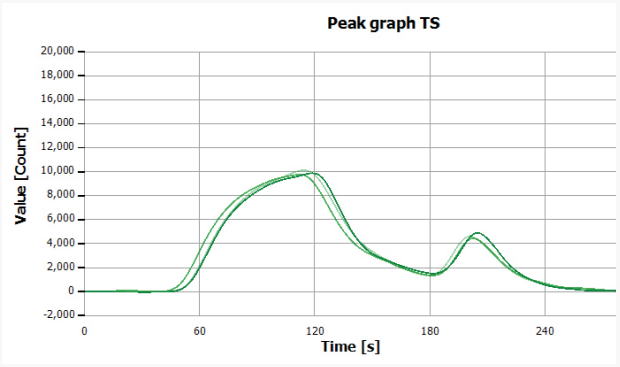

図 5: ”混合標準”の MPOオフの測定ピーク

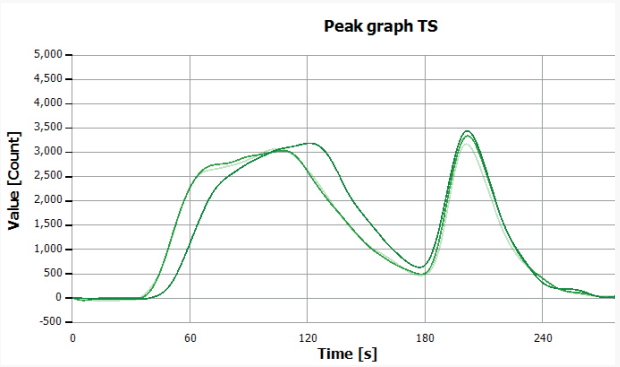

図 6: ”混合標準”の MPOオンの測定ピーク

multi EA® 5000 S とマイクロプラズマ最適化機構（MPO）は、高濃度の窒素を含有するサンプルでも正しい測定値を保証します。この結果は、ディーゼル燃料と該当する添加剤を含む物質の品質管理には非常に重要な事です。もちろん、このテクノロジーの応用の可能性は石油燃料のアプリケーションに限った事ではありません。すべての固体の有機物（例えば、ポリマー、脂肪）、液体（例えば、油圧オイル、潤滑油）、およびガス /LPG で正しい硫黄濃度を高濃度の窒素存在下で測定する必要がある時に使用できます。

multi EA® 5000 S は、モジュールタイプの装置なので、固体、液体、ガス、LPG など様々なサンプルの窒素 (TN), 塩素 (TX) 炭素 (TC) の測定に対応した装置へのアップグレードも可能です。

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 · 06/2017
© Analytik Jena AG | Pictures ©: Istock/MR1805