

硫黄標準に関する調査研究

北牧 祐子*

(平成17年11月10日受理)

A Study on Sulfur Standard Materials

Yuko KITAMAKI

1. 緒言

石油などの化石燃料中には、産地によって濃度は異なるものの、少なからず硫黄分が含まれている。燃料中に含まれる硫黄の形状には、元素硫黄、硫化水素、チオール類、スルフィド類、ジスルフィド類、チオフェン類などがある。硫黄分を含む燃料を燃やすと硫酸化物(SO_x)が生成し、大気汚染や酸性雨の原因になる。また硫黄は自動車に搭載された排ガス浄化触媒や燃料電池の改質触媒に付着し、触媒性能を低下させることが知られている。燃料中の硫黄分低減化の動きは、1960年代後半に脱硫技術が工業化されてから現在においてもなお大きな課題となっている。

燃料中の硫黄分が環境や健康に様々な影響を及ぼすことから、世界各国において燃料中の硫黄含有量の規制が年々強化されており、さらなる低硫黄化への取り組みがなされている。日本自動車工業会(Japan Automobile Manufacturers Association; JAMA)が米国自動車工業会(Alliance-AAM)、欧州自動車製造者協会(ACEA)、米国エンジン製造者協会(EMA)と共同して取りまとめた世界燃料憲章(The World Wide Fuel Charter; WWFC)第3版(2002年)では、原油から精製されるガソリンや軽油の硫黄分を完全に除去するのは技術的に難易度が高いことから、燃料中の硫黄分が概ね10~5ppm以下のものをサルファーフリーと考え、排出ガス規制のレベルにより分類された市場(カテゴリー4;最先端の排ガス制御技術及び高度なNO_x、PM後処理システムが要求される市場)における燃料品質の一項目として奨励している¹⁾。

我が国においては平成15年8月に環境省が大気汚染防止法に基づく「自動車の燃料の性状に関する許容限度及び自動車の燃料に含まれる物質の量の許容限度(平成7

年環境庁告示第64号)」を一部改正し、軽油及びガソリン中の硫黄分を50ppmに低減することを規定、平成16年12月31日から施行することを決定した²⁾。実際には石油連盟(Petroleum Association of Japan; PAJ)の積極的な取り組みにより、軽油については平成15年4月からすでに硫黄分50ppmの供給がなされており、さらに平成17年1月からは軽油・ガソリンともに硫黄分10ppm、つまりサルファーフリー燃料の供給がすでに開始されている³⁾。

このように、燃料中の硫黄分の許容量は年々低減化される方向にあるが、規定値を満たしていることを保証するためには、国際単位系すなわちSIにトレーサブルな標準物質を使用して機器の校正を行うことが望ましく、低濃度に調製された硫黄標準供給の必要性が高まっている。通常、校正用標準物質は対象となる主成分物質と希釈溶媒とを質量比混合法を用いて調製されるが、その濃度信頼性を確保するためには、SIトレーサブルな測定法つまり一次標準測定法において純度が決定された高純度標準物質が必要不可欠である。化学標準に関しては、物質標準諮問委員会(CCQM)において、一次標準測定法として5手法(重量法、電量滴定法、滴定法、同位体希釈法、凝固点降下法)が挙げられているが、各手法の特徴と測定精度を正確に把握したうえで採用することが、信頼性における標準供給へと繋がる。

ところで、石油及び石油製品中の硫黄分試験法は、日本工業規格(JIS)において規格化されている⁴⁾。JISにおいて規格化されている手法は複数あり、さらに燃料中の低硫黄化に対応するために2003年には新たに紫外蛍光法の導入もなされるなど、石油業界における硫黄分の精確な測定法に対する注目度がうかがえる。ところが、燃料中の微量硫黄分を測定するために必要な低濃度硫黄標準は国外ではすでに供給されているものの、国内にはない。石油学会が認証している硫黄標準はあるが、その濃度は低いものでも100ppmレベルであり、石油業界を中心と

* 計測標準研究部門 有機分析科 有機標準研究室

する各方面の要求に充分に答えられる濃度とは言えない。国外ではすでに 1ppm 程度の低濃度硫黄標準が供給されているが、石油業界のさらなる低硫黄化や、燃料電池業界においては数十 ppb レベルでの分析を必要としていることから、数 ppm ～数十 ppb レベルの低濃度硫黄標準の開発が望まれている。

現在、有機標準研究室では液体燃料に主眼を置いた低濃度硫黄測定用標準物質の開発を進めており、本調査研究では石油業界を中心とする各界において必要とされる燃料中の硫黄分の現状、各機関からの硫黄標準供給状況、および硫黄分測定法について調査する。最後に、本調査研究の結果を基に、低濃度硫黄標準液供給の方針について述べる。

2. 燃料中の硫黄が及ぼす影響

石油に限らず石炭や天然ガスといった化石燃料には硫黄が含まれている。そのため、これらの化石燃料を燃やすと大気汚染や酸性雨の原因となる SO_x が生成する。例えば世界で起こった大気汚染被害のうち、最大のものではロンドンスモッグ事件（1952年）がある。また日本においては四日市公害（1972年）がよく知られている。大気中に放出される SO_x 量を低減させるためには発生源における対策が必要である。 SO_x による大気汚染を防止するためには、燃料中の硫黄分を除去する方法と燃焼後の排ガスに含まれている硫黄分を除去する方法の2種類が挙げられ、国内外を問わず多くの機関がこの問題に取り組んでいる。また、燃料中の硫黄分の低減は、自動車に搭載された排ガス浄化装置にとっても重要である。自動車排ガス中に含まれる有害物質である一酸化炭素（CO）や窒素酸化物（ NO_x ）の排出規制が強化されるにともない排ガス浄化装置の高性能化が重要になるが、燃料中の硫黄分は排ガス浄化装置の触媒表面を覆ってしまい、触媒性能を低下させてしまう。そのため燃料中の硫黄分の低減は排ガス浄化装置の性能を十分に発揮させるためにも必要である。

我が国においては、2005年から軽油及びガソリン中の硫黄分を 50ppm に低減することを環境省が規制したが、実際には2005年1月から、すでに硫黄分 10ppm 以下の軽油及びガソリンの供給が開始されていることは緒言において述べたとおりである。海外においては、欧州では2005年からサルファーフリー燃料を段階的に導入し、軽油およびガソリンともに2009年にはEU全域で硫黄分を 10ppm 以下に規制することが決定している。一方、米国においてはガソリンに関しては2006年から硫黄分 80ppm

以下に、また軽油に関しては2010年から 15ppm 以下に規制することとされている³⁾。図1に日米欧各国におけるガソリン中の低硫黄化への規制状況を示す。

燃料中の硫黄分の低減化は、クリーンエネルギーとして注目を集めている燃料電池にとっても重要である。燃料電池とは水の電気分解の原理の逆を利用したもの、つまり水素と酸素を反応させて電気と熱を発生させる。燃料電池は火力発電のように高温の燃焼を必要としないことから NO_x や SO_x といった有害排ガスの発生が少なく済み、また電気の発生とともに出る熱も利用できる。さらに従来よりもエネルギー効率が高いことから、自動車産業のみならず多方面において実用化が期待されている⁵⁾。燃料電池の燃料は水素と酸素であり、酸素は空気中から取り入れることができる。一方、水素は天然にはほとんど存在しないため、LPG や天然ガス、ナフサ、灯油などを改質して作り出す必要がある。この改質に使用する触媒にとって、燃料中の数 ppm の硫黄すら劣化の原因になるため、さらに脱硫する必要がある。水素製造装置の最初の過程に脱硫触媒が据付けられている。石油系燃料から水素を生成するプロセスを図2に示す⁶⁾。現在この脱硫過程において、燃料中の硫黄分を概ね 50ppb 以下に低減させることができるとされており、脱硫触媒性能を正確に把握するためにも数十 ppb レベルの標準が必要である。

以上のように、ガソリンや軽油といった自動車燃料中の硫黄分許容量が 10ppm 以下であることをはじめ、燃料電池の改質触媒の性能を十分に機能させるためには数十 ppb レベルにまで硫黄分を下げる必要が生じているというのが現状であり、各界において充分な濃度の低濃度硫黄標準の供給を行う必要がある。

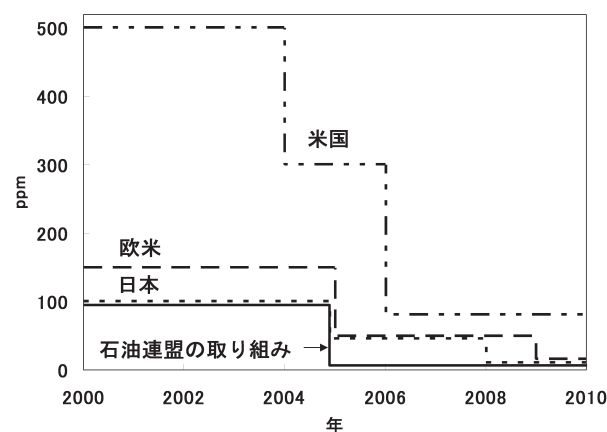


図1 ガソリン中に含まれる硫黄分規制値

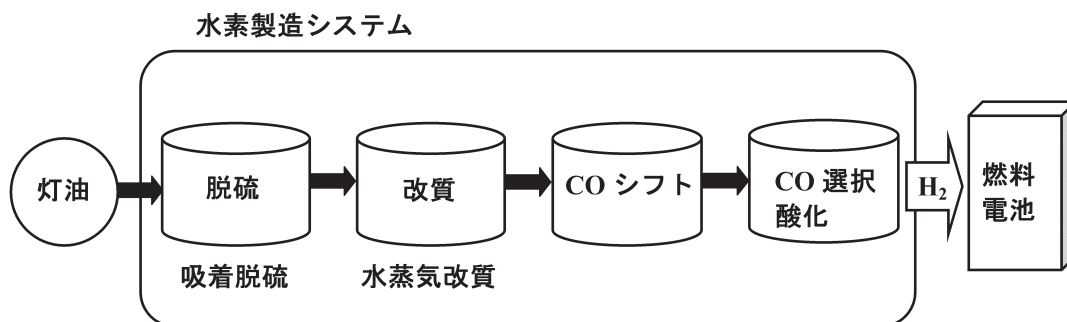


図2 灯油型燃料電池用水素製造システムの概要

表1 各機関において供給されている硫黄標準液

機関名	認証番号	品名	硫黄濃度 (Sとしての質量濃度)
NIST	SRM2721	Crude Oil (Light-Sour)	1.5832%
	SRM2722	Crude Oil (Heavyt-Sweet)	0.21037%
	SRM2294	Reformulated Gasoline (nominal 11% MTBE)	0.00409%
	SRM2295	Reformulated Gasoline (nominal 15% MTBE)	0.0308%
	SRM2296	Reformulated Gasoline (nominal 13% ETBE)	0.00400%
	SRM2297	Reformulated Gasoline (nominal 10% Ethanol)	0.03037%
	SRM2298	Sulfur in Gasoline (High-Octane)	0.00047%
	SRM2299	Sulfur in Gasoline (Reformulated)	0.00136%
	SRM1617a	Sulfur in Kerosine	0.17307%
	SRM2723a	Sulfur in Diesel Fuel	0.00110%
	SRM2724b	Sulfur in Diesel Fuel Oil	0.04265%
	SRM1619b	Sulfur in Residual Fuel Oil	0.6960%
	SRM1620c	Sulfur in Residual Fuel Oil	4.561%
	SRM1621e	Sulfur in Residual Fuel Oil	0.9480%
	SRM1622e	Sulfur in Residual Fuel Oil	2.1468%
	SRM1623c	Sulfur in Residual Fuel Oil	0.3806%
	SRM2717a	Sulfur in Residual Fuel Oil	2.9957%
IRMM	ERM-EF672	Gas Oil	0.0203%
	ERM-EF671	Gas Oil	0.0452%
	ERM-EF104	Gas Oil	0.1019%
	BCR-105	Gas Oil	0.363%
	BCR-106	Gas Oil	0.502%
	BCR-107	Gas Oil	1.040%
(社) 石油学会	S0432	軽油中硫黄分標準物質	100ppm
	S0433	軽油中硫黄分標準物質	200ppm
	S0434	軽油中硫黄分標準物質	500ppm
	S0435	軽油中硫黄分標準物質	800ppm
	S0369	重油硫黄分標準物質	0.1%
	S0245	重油硫黄分標準物質	0.2%
	S0225	重油硫黄分標準物質	0.5%
	S0226	重油硫黄分標準物質	1%
	S0227	重油硫黄分標準物質	2%
	S0266	重油硫黄分標準物質	3%
	S0317	重油硫黄分標準物質	4%

3. 硫黄標準液の供給状況

燃料中の硫黄分低減化への動きは今後もさらに重要視される傾向にあるが、燃料中の微量硫黄分を精確に測定するためには低濃度硫黄標準が必要となる。各機関において現在供給されている硫黄標準の一部を表1に示す。

現在までに海外NMIから供給されている燃料中硫黄分測定用標準（以後、低濃度硫黄標準液と記す）としては、National Institute of Standards and Technology (NIST, U.S.A)⁷⁾ および Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, EU)⁸⁾ から燃料をマトリックスとした組成標準液が頒布されている。またNMI以外では、AccuStandard社がジプチルスルフィドをイソオクタンで1ppmに希釈調製した硫黄標準液を供給している⁹⁾。軽油やガソリンの現在の規制値は50ppmであるが、実際には燃料中の硫黄分はすでに10ppm以下にまで低減されていることを考慮すると、1ppm程度の低濃度硫黄標準液の必要性は非常に高いと思われる。一方、燃料電池などの分野においてはすでに数十ppbレベルでの測定が必要となっていることから、50ppbレベル程度の極低濃度硫黄標準液が必要であると思われるが、現在のところppbレベルの硫黄標準液はどの機関からも供給されていない。

一方、我が国においては(社)石油学会が認証している硫黄標準物質がある¹⁰⁾。しかしその濃度値は低いものでも100ppmレベル(マトリックスは軽油)であり、非常に濃度が高い。そのため測定者は分析のために数回の希釈操作を踏まなくてはならず、希釈操作を必要としない低濃度硫黄標準液の供給が待たれている。

以上のように、ppmレベルのものは海外においては供給されているが、ppbレベルという極低濃度硫黄標準液はその必要性の高さにもかかわらず要求を十分に満たすような濃度のものが整備されていないのが現状である。

4. 硫黄分測定法

SIへのトレーサビリティを確保するためには、一次標準測定法で絶対量を決定する必要がある。緒言において述べたように、一次標準測定法には1)重量法、2)電量滴定法、3)滴定法、4)同位体希釈法、5)凝固点降下法、の5手法があり、いずれかの方法を用いてSIに繋がる形で濃度を決定しなければならない。

燃料中に含まれている硫黄分を定量する方法はこれまでにいくつか提案されており、多くは試料を酸素中で燃焼酸化させた後、重量法あるいは滴定法で硫黄分を定量する。つまり一次標準測定法のうち、重量法、電量滴定

法および滴定法に相当する手法で測定していることになる。本章では、重量法、電量滴定法および滴定法の3手法について、原理、特徴、および問題点を述べることにする。

4.1 重量法

重量法としてはボンベ式質量法(JIS K2541-5)が該当する¹¹⁾。JISによれば、ボンベ法は原油及び石油製品に硫黄分が0.10質量%以上含まれる試料に適用できる。

ボンベ法の原理は、まず炭酸ナトリウム溶液を入れたボンベの中に、精確に秤量した試料を入れ点火線を設置する。ボンベのふたを閉め酸素を3.0~3.5MPaまで圧入し、20℃以下にした水浴中に入れる。酸素の漏れがないことを確認した後、点火し試料を燃焼させる。試料燃焼後、ボンベ内容物を別ビーカーに洗い出し、これに塩化バリウム溶液を加えると硫酸バリウム(BaSO₄)の沈殿が生成する。そしてBaSO₄の重量を測定することによって硫黄分の定量を行う。

重量法の主な留意点はBaSO₄の沈殿生成過程である¹²⁾。通常、沈殿物を定量するときには、まず濾紙を用いて沈殿物をろ過し、その後ろつぽで焼いて水分を取り除き、デシケーター中で室温まで戻す操作を行う。そのため、生成したBaSO₄沈殿粒子が小さいと、沈殿物生成に使用したビーカー壁面への付着分、およびろ過の際に濾紙の目を通過してしまうことによる測定誤差が非常に大きくなってしまふことが懸念される。よって、なるべく粒子の大きい結晶性の沈殿物を生成させることが重要となる。粗大な沈殿物を生成させるためには、穏やかに加熱しながら塩化バリウム溶液を少量ずつ滴下することが肝要である。BaSO₄沈殿物は吸着性を有しているため、一度に塩化バリウムを添加すると生成したBaSO₄沈殿物に塩化バリウムが吸着されてしまい、定量誤差の原因になることが考えられるので一滴ずつ添加していく必要がある。また、BaSO₄沈殿物生成後、一定時間以上静置すなわち熟成させる必要がある。このため、生成したBaSO₄沈殿物を天秤で秤量できるまでには相当の時間が必要になる。

さらにボンベ法は、ボンベ内部や電極表面、さらに試料皿に残った付着物を取り除く必要があるなど、沈殿物生成やろ過以外にも非常に煩雑な操作が要求される。

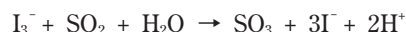
4.2 電量滴定法

電気分析(electroanalysis)とは、対象となる化学種の電気的な性質を利用する分析法であり、電気的な性質を用いて滴定の終点を求めることによって定量する分析法を電気滴定(electrometric titration)という。電気滴定法

のうち、ファラデーの法則を利用する測定法を電量滴定法 (coulometric titration) といい¹³⁾、通常の滴定において必要となる滴定溶液の調製が不要かつ装置が安価であることから広く用いられている分析法の1つである。電量滴定法は公定分析法として、日本工業規格のJIS K2541-2に微量電量滴定酸化法として規定されている¹⁴⁾。

微量電量滴定酸化法の原理は次の通りである。まず、高温 (800~1100°C) に加熱した燃焼管に試料を入れ、酸素あるいは空気気流中で燃焼させる。燃焼管には横型と縦型があり、それぞれ特徴がある。横型燃焼管は試料ボードに試料を乗せて導入するため、試料の形状が固体、液体のいずれにも適用できる。ただし試料ボードを移動させるための試料移動速度を試料の性状ごとにプログラムする必要がある。移動速度があまりに速いと燃焼酸化反応が不十分になり回収率の低下を招くことが考えられ、逆に移動速度が遅すぎるとすすが発生し、燃焼管内を汚染してしまう可能性がある。一方、縦型燃焼管は燃焼管の上部から試料を滴下導入するだけであるから適用できる試料の形態は液体のみである。しかし、一回の測定に大量の試料を使用することができるという利点がある。図3に縦型燃焼管における装置概略図を示す。

燃焼管内では、硫黄化合物は酸素と反応して大部分はSO₂ (二酸化硫黄) となる。燃焼生成したSO₂は、続いて滴定セルに通され、電解液に含まれる三ヨウ化物イオンと反応する。



この反応で要した三ヨウ化物イオンは電量滴定によって補充される。

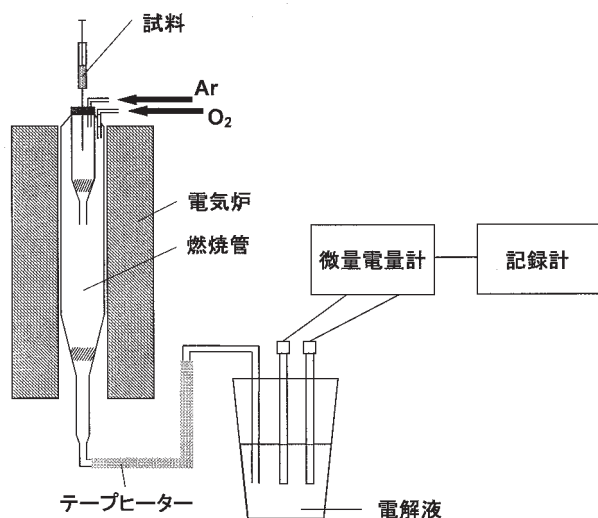
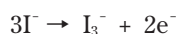
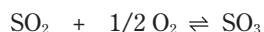


図3 縦型燃焼管式電量滴定装置



このときに消費された電気量から硫黄分を求める。

電量滴定法において注意しなければならない点は、燃焼酸化の結果得られるSO₂の生成率である。先に述べたように、硫黄化合物は酸素と反応して大部分はSO₂になるが、一部はさらに反応してSO₃になる。



SO₃の状態では電量滴定に適用できないため、SO₃転化分の硫黄分に関しては定量できず値が低く見積もられる要因となる。そのため、SO₂の生成率がなるべく100%に近くなるように燃焼管の温度や導入する酸素量などの反応条件を細かく検討する必要がある。

電量滴定法に関して、さらに不確かさ要因として挙げられる点は、燃焼ガス中の水分の存在である。燃焼ガス中の水分は燃焼生成したSO₂をSO₃にしてしまうため回収率の低下が懸念される。このため、生成した燃焼ガスを滴定セルに通す前にリン酸溶液に通すことによって脱水し、SO₃への転化率を抑える必要がある。

4.3 滴定法

先に述べた電量滴定法は燃焼生成したSO₂の定量であるが、燃焼によって生じたSO₂をさらに硫酸 (H₂SO₄) にし、中和滴定によって硫黄分を求める手法が滴定法である¹⁵⁾。原理は、電量滴定法と同様に燃焼管を用いた燃焼酸化によってSO₂を生成した後、過酸化水素吸収液に通す。すると、吸収されたSO₂は硫酸となる。



この溶液を水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液で中和滴定することによって硫黄分を求めることができる。この手法の利点は、硫黄酸化物はすべてH₂SO₄になるため、燃焼酸化反応時のSO₃の生成成分による影響がないことである。



測定対象がH₂SO₄である中和滴定法は、燃焼時のSO₃の転化率よりもむしろ吸収液中の過酸化水素との反応率が重要となる。そのため、燃焼ガスを吸収液に通す時間や吸収液の濃度に関して十分な検討を行う必要があるであろう。また滴定溶液を調製・標定しなければならず、電量滴定法と比較するとやや簡便さに欠ける。しかしSIにつなげるには、例えばアルカリ溶液の標定に計量標準総合センター (NMIJ) の無機標準研究室から認定されているフタル酸水素カリウム (NMIJ CRM 3001-a) を用いることによって可能となる。

硫黄分測定法の3法に関して、特徴および問題点を比較した結果を表2に示す。

表2 硫黄分測定法の特徴と問題点

硫黄分測定法	特徴
重量法	○ 高濃度の場合は精度がよい × 煩雑な操作が必要 × 不確かさ要因が多い
電量滴定法	○ 装置が安価 ○ 滴定溶液の調製が必要ない × SO ₃ の転化率を考慮する必要がある × 燃焼ガス中の水分の除去が必要
滴定法	○ SO ₃ の転化率は影響しない ○ 燃焼ガス中の水分の影響がない × H ₂ SO ₄ への反応率を考慮する必要がある

5. 硫黄選択的検出器

4章では燃料中の硫黄分を直接測定する方法を述べたが、いずれの方法も低濃度域に関しては精度が充分ではない。そのため低濃度硫黄標準液の開発に関しては、硫黄分を直接測定するよりも高濃度の原料の純度を測定し、希釈溶媒を用いて必要な濃度まで希釈調製するほうがより高精度であると考えられる。原料の純度を値付ける際には、原料中に含まれている不純物を同定・定量し、100%から差し引くことによって純度値を決定する差数法を採用することがあるが、原料中に含まれている不純物を同定・定量するためには、まず不純物を分離する必要がある。複数混合成分から目的成分を分離する最も有効な手法としてはクロマトグラフィー (Chromatography) が挙げられる。

クロマトグラフィーとは20世紀に開発された分離手法の中で最も優れた方法の1つである。1906年にロシアの植物学者であったM. Tswettが植物色素のクロロフィルを分離した手法を「クロマトグラフィー」と命名し、その後1931年にR. Kuhnらが、Tswettの研究をカルテノイドの研究において改良(Kuhnはカルテノイドおよびビタミンに関する研究で1938年にノーベル化学賞を受賞している)、さらにA.J.P. MartinとR.M.L. Syngeは、従来の吸着クロマトグラフィーに対して分配クロマトグラフィーを開発し、アミノ酸分析へ応用した業績が認められて、1952年にノーベル化学賞を受賞している。このようにクロマトグラフィーは、この100年で大きな発展を遂げ、さらなる開発が続けられている。クロマトグラフィーは2つの相、つまり固定相 (Stationary phase) と移動相 (Mobile phase) が平衡状態で保たれている系に試料を導入すると、各試料成分は2相の間でそれぞれ相互作用し、その分布状態の差に基づいて分離される手法である。移動相に液体を用いた手法を液体クロマトグラ

フィー (Liquid chromatography ; LC)、気体を用いた手法をガスクロマトグラフィー (Gas chromatography ; GC) といい、さらに固定相の種類や分離手段などによっても細かく分類されるため、対象試料成分の性質をよく理解した上で手法を選択すると、有効な分離が得られる。

GCは1952年にJamesとMartinによって開発された手法であり、試料成分は試料導入部へ導入された直後に気化されキャリアーガスによってカラムへ運ばれるため、対象試料成分は揮発しやすく、かつ熱に安定であるものに限られる。しかし分離時間や分離能はLCよりも優れており、さらに1958年にはGolayによって中空キャピラリーカラムが開発され高分解能が得られるようになったことを受け、石油化学工業分野の発展とともに急速に普及した。

クロマトグラフィーの検出器には大きく分けて非選択的検出器と選択的検出器がある。本章では、硫黄化合物に高選択的に応答するGC検出器である炎光光度検出器 (Flame photometric detector ; FPD)、パルス式炎光光度検出器 (Pulsed flame photometric detector ; PFPD) および化学発光硫黄検出器 (Sulfur chemiluminescent detector ; SCD) について述べる。

5.1 FPD

FPDは1966年にBrodyとChaneyによって導入された硫黄、リンおよびスズ化合物に選択的な検出器であり¹⁶⁾、現在の硫黄分析において最も一般的に使用されている検出器である。検出部の構造を図4に示す。検出原理は水素/空気還元炎中で硫黄化合物を燃焼させることによって分解され、励起状態になった硫黄が、基底状態に戻るときに発する光を干渉フィルターで分光し検出する。詳細は明らかではないが、提案されている反応メカニズムを以下に示す¹⁷⁾⁻¹⁹⁾。



ここでMは第三の原子または分子である。

励起状態のS₂*が基底状態S₂に戻るときに発する光hνを干渉フィルターで選択して測定することにより、硫黄化合物を選択的に検出することができる。このとき硫黄化合物には394nmのフィルターが用いられる (リン化合物には526nm、またスズ化合物においては600nmのフィルターを用いる)。

FPDはその原理や検出器構造がシンプルであるため他

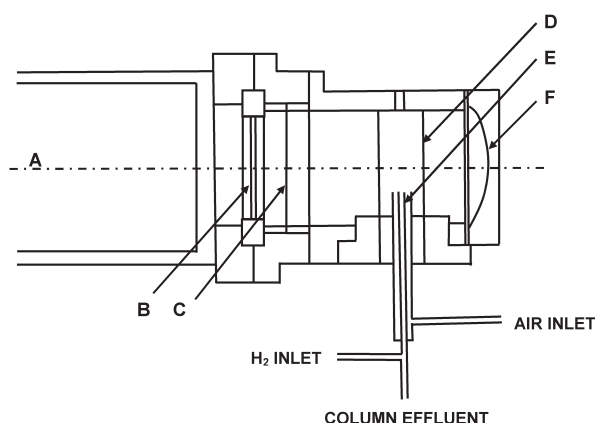


図4 Flame photometric detector. A, photomultiplier tube; B, optical filter; C, lens; D, quartz tube; E, burner; F, mirror.

の検出器に比べてイニシャルコストが安価、かつメンテナンスも容易であるという理由によりGCにおける硫黄化合物分析において最もよく利用されている検出器であるといえる。

ところで S_2 の発光強度と硫黄化合物濃度との関係は直線ではなく、2次曲線である²⁰⁾。まず、発光強度 I は全て S_2^* によるものだとすると、

$$I = k[S_2^*] \quad (6)$$

S_2^* は次式のような可逆反応において生成されると仮定する。



ここで K は平衡定数である。(6)式を(7)式を用いて S 濃度で表すと、

$$I = k[S_2^*] \\ = kK[S]^2$$

すなわち発光強度 I は S 濃度の2乗に比例、つまり検量線は2次曲線になる。実際には上式のように導かれた2次関係から若干逸脱することがあるが、これはフレイム状態が最適ではない、クエンチングの影響、などが考えられる。しかし通常の測定においては2次曲線として扱うことが多い。この理由により、FPDのダイナミックレンジは 10^3 ほどであり、他の検出器に比べると狭いという欠点がある。

5.2 PFPD

FPDの選択性をさらに拡張させるために、Amiravらによってパルス式炎光度検出器(PFPD)が考案された²¹⁾。特徴は、FPDは連続炎であるのに対し、PFPDは断続的(パルス)炎であるということである。図5に示すように

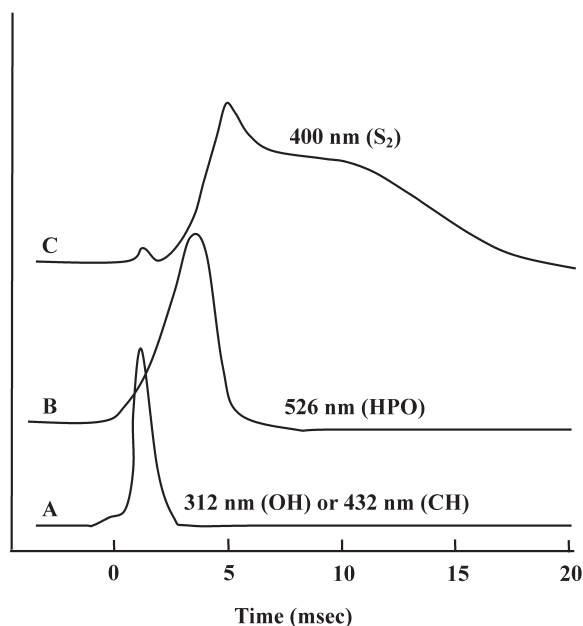


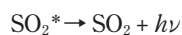
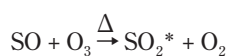
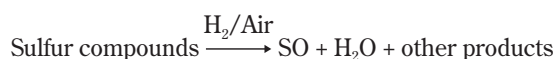
図5 Pulsed-flame photometric emission through a monochromator, versus time: (A) emission from a pulsed flame of H_2 /air at 312 nm (OH^* emission) or from cyclohexane seeded in the flame at 432 nm (CH^* emission); (B) emission from dimethyl phosphate in cyclohexane seeded in H_2 /air flame at 526 nm (HPO^* emission); (C) emission from a 0.1% solution of dimethyl sulfoxide in cyclohexane seeded in H_2 /air flame at 400 nm (S^* emission). A hydrogen-rich flame was used throughout.

各分子の発光時間は全て同じではなく、それぞれ時間差を持っている。例えば炭素の発光は2~3msecで終了しているが、硫黄の発光はそれより遅れる。この遅れた発光はブロードバンド光フィルターを通すことによって炭素による妨害を制御することができる。このためPFPDは28種類の元素を選択的に検出することが可能であり、硫黄化合物に対してはFPDよりも感度が向上する。また炭素による発光を取り除くことができることから、ベースラインノイズはFPDに比べて低くなる。

しかしパルス炎を制御するためにキャリアーガスのカラム流量に制限がかかること、また検出原理はFPDと同じであることから検量線は2次曲線であること、さらにイニシャルコストが高いという点が欠点としてあげられる。

5.3 SCD

FPDおよびPFPDは水素炎中で分解・励起した化合物が基底状態に戻るときに発する光を検出するのに対し、SCDは炎中で生成した化合物を反応セルに送り、そこでオゾン(O_3)と反応させ励起した化合物が基底状態に戻るときに光を検出する²²⁾。その反応機構は次の通りである。

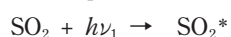


FPDやPFPDは SO_2^* の発光を測定するため検量線は2次式であるのに対し、SCDは検出するのは SO_2^* であるため検量線は直線であり、そのダイナミックレンジも 10^5 と非常に広い。

SCDは硫黄化合物の選択的かつ高感度検出に関して非常に有効な検出器であるといえるが、FPD及びPFPDに比べてバーナー部分が汚染しやすいことにより感度変化が大きいこと、さらにランニングコストが高いことなどの欠点を持つ。

6. 紫外蛍光法

燃料中の硫黄分のさらなる低減化にともない微量の硫黄分を高感度に測定するため、2003年に新たにJIS規定された方法が紫外蛍光法である²³⁾。紫外蛍光法の原理は、酸素気流中において燃焼管内で試料を燃焼酸化させて SO_2 を生成させ、燃焼生成ガス中の水分を除去する過程までは電量滴定法と同様である。その後、紫外線を照射すると SO_2 は励起状態になる。励起状態の SO_2 が基底状態に戻る際に放出する蛍光を光電子増倍管で増幅し、検出することによって試料中の硫黄分を求める。



この手法は電量滴定法と同様に SO_2 を測定するため、 SO_3 転化率を極力低くするために燃焼管に導入する酸素量および燃焼温度を十分に検討する必要がある。しかし紫外蛍光法は、燃焼生成ガスをそのまま測定するため重量法のように生成物が残ることがなく、また電量滴定法や滴定法のように廃液が出ない。また試料前処理段階では手操作が入るが、調製した試料を導入してしまえば自動的に結果が得られるため滴定法のように滴定溶液を調製する必要もなく、煩雑な操作も必要がない。つまり、測定操作に特別な技術を必要としない。さらに紫外蛍光法の最大の利点は、非常に高感度であるということであり、注入量にもよるが検出限界は概ね20ppb、さらに触媒吸脱着装置を用いて濃縮操作を行えば、その検出下限値は約5ppbにまで下がる²⁴⁾。

7. 硫黄標準の開発

低濃度硫黄標準液の開発方法としては、一次標準測定法を用いて値付けを行う方法は、現在の一次標準測定法では硫黄分を低濃度まで精度よく測定することは困難であるため、現実的ではない。NISTやIRMMでは同位体希釈法(Isotope Dilution method; ID法)を採用しているが、ID法は環境中の組成元素分析においては最も高精度な手法とされているものの、硫黄に関しては感度が充分ではなく、ppbレベルでの測定はできない。そのため、高純度硫黄化合物中の硫黄分を決定し、希釈溶媒を用いて質量比混合法すなわち質量単位でSIに繋げる方がより精度の高い標準物質になると考えられる。

7.1 原料の選定および認証方法

原油中の硫黄分は、産地や採取深度によって含有量が異なり、また原油の各留分中に含まれる硫黄化合物も異なる。軽質留分(ナフサ・灯油など)中の硫黄化合物の形態はチオール類、スルフィド類、ジスルフィド類、チオフェンなど比較的単純な構造を持つものが多いのに対し、重質留分になるにしたがって多環硫化物などの複雑な構造が多く含まれるようになる。また脱硫法によっても燃料中に残留する硫黄分の形態には違いが生じる。

石油及び石油製品中の硫黄分試験法に関するJISによると、測定方法によってキャリブレーション用として奨励されている硫黄化合物は異なるが、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジブチルスルフィド、ジブチルジスルフィドなどが挙げられており、特にジブチルスルフィドの使用は微量電量滴定酸化法、紫外蛍光法および蛍光X線法の各法において奨励されている^{14), 23), 25)}。ジブチルジスルフィドは硫黄分析用試薬として試薬メーカーから市販されており、よく使用されている。また、自動車燃料は常圧蒸留の後に接触分解脱硫を行うため、難脱硫化合物であるアルキルチオフェン類の割合が多いと予想される。これらの候補物質のうち、純度の高いものが得られやすいこと、純度測定および不純物の同定・定量が容易であること、さらに保存安定性が高い、などを考慮していくつかの硫黄化合物を選定する。

選定した硫黄化合物の評価方法であるが、最終的に得る濃度値は硫黄化合物としてではなく全硫黄分(Total Sulfur)である。高濃度硫黄化合物中の硫黄分測定法としては、4章で述べた重量法、電量滴定法、滴定法などが挙げられる。いずれの方法を用いるにしても本来は燃料中に含まれている硫黄分測定法であり、高濃度硫黄化合物中の硫黄分の純度付けには精度にやや不安があるが、測

定方法や精度を比較してみると、滴定法が最も有効な手段であると思われる。また、硫黄分測定法と並行して、高純度硫黄化合物の純度および含まれる不純物の硫黄化合物を同定・定量し、これらの化合物中の硫黄含有量から硫黄分を算出する手法を併用することで、複数の視点から硫黄分を決定することが考えられる。選定した硫黄化合物中の硫黄分を決定した後、希釈溶媒を用いて必要な濃度まで希釈調製することで値を付ける予定である。

7.2 希釈溶媒

希釈溶媒には当然のことながら有機溶媒を使用する。検量線を作成するための濃度調製に使用する溶媒としては国外ではイソオクタンが多用されており、日本においてはトルエンが使用されることが多い。どちらの溶媒で希釈調製するにしろ、溶媒中には極微量ながら硫黄分が含まれており、その濃度値を硫黄分として加味あるいは不確かさとして付与する必要がある。現段階において、紫外蛍光装置に触媒吸脱着装置を連結させた高感度測定法により希釈溶媒中の硫黄分を測定した結果、高度に蒸留精製された希釈溶媒中においてさえ概ね10ppbほどの硫黄分が含まれていると推定される。この濃度レベルを高精度に測定するためにはバックグラウンドの検討が重要である。

8. 総括

本調査研究では、低濃度硫黄標準液を開発するに当たり、燃料中の硫黄分が及ぼす影響と、これに対する法規制、および低濃度硫黄標準の供給状況について調べた。さらに硫黄分測定法の手法と特徴についても調査し、開発手順について検討していることをまとめた。

燃料中の低硫黄化は今後もますます進むと考えられるが、特にシングル ppm 及びそれ以下の硫黄標準が十分に供給されていないために、低濃度測定時における機器の校正が行えず、定量の際には、分析者は各々で必要な濃度まで希釈調製して検量線を作成しなければならない。その際においても使用する硫黄化合物、希釈溶媒および調製方法が特に決められているわけではないため、測定値の信頼性は充分ではないというのが現状である。また測定法においても、極低濃度硫黄分を高精度に測定する手法が現在のところ確立されておらず、現段階では開発手順として高濃度硫黄化合物中の硫黄分を決定した後、質量比混合法で必要濃度まで希釈調製することを検討しているが、この場合においてもっとも重要な点は希釈溶媒中に含まれている硫黄分をどのように付与するかであ

り、今後の検討課題である。

謝辞

本調査研究を行うにあたり、多大なるご指導を賜った加藤健次科長に深く感謝いたします。また有機標準研究室の皆様より多くの助言を受けており、ここにお礼申し上げます。

参考文献

- 1) JAMA ニュースリリース,
http://release.jama.or.jp/sys/news/detail.pl?item_id=195
- 2) 環境省 HP 報道発表資料,
<http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=4299>
- 3) 石油連盟,
<http://www.paj.gr.jp/html/data/eco/low sulphur.html>
- 4) JIS K2541-1~7 原油及び石油製品—硫黄分試験方法, 日本規格協会 (2003) .
- 5) NEDO,
<http://www.nedo.go.jp/kaisetsu/envm/envm2/index.html>
- 6) 斎藤一仁：灯油型燃料電池における水素製造技術開発, PETROTECH, Vol.27 No.7 (2004) 538-541.
- 7) NIST,
<http://www.nist.gov/>
- 8) IRMM,
<http://www.irmm.jrc.be/html/homepage.htm>
- 9) AccuStandard 社,
<http://www.accustandard.com/>
- 10) 石油学会,
<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jpi/>
- 11) JIS K2541-5 原油及び石油製品—硫黄分試験方法, 日本規格協会 (2003) .
- 12) (社)日本化学会編: 環境汚染物質シリーズ 硫黄化合物, (丸善株式会社, 1975) 72-74.
- 13) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 編: 化学辞典, ((株)東京化学同人, 1994) .
- 14) JIS K2541-2 原油及び石油製品—硫黄分試験方法 日本規格協会 (2003) .
- 15) JIS K2541-3 原油及び石油製品—硫黄分試験方法 日本規格協会 (2003) .
- 16) S. S. Brody and J. E. Chaney: Flame Photometric Detector, the application of a specific detector for phospho-

- rus and for sulfur compounds - sensitive to subnanogram quantities, *J. of Gas Chromatogr.*, 4 (1966) 42-46.
- 17) (社)日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編: キャピラリーガスクロマトグラフィー - 応用と基礎-, (朝倉書店, 1997) , 45-46.
- 18) T. Sugiyama, Y. Suzuki and T. Takeuchi; Characteristics of S₂ emission intensity with a flame photometric detector, *J. Chromatogr.*, 77 (1973) 309-316.
- 19) T. Sugiyama, Y. Suzuki and T. Takeuchi; Characterization for the selective detection of sulphur compounds by flame photometry, *J. Chromatogr.*, 85 (1973) 45-51.
- 20) S. O. Farwell and C. J. Barinaga; Sulfur-Selective Detection with the FPD: Current Enigmas, Practical Usage, and Future Directions, *J. Chromatogr. Sci.*, 24 (1986) 483-494.
- 21) E. Atar, S. Cheskis and A. Amirav: Pulsed Flame - A Novel Concept for Molecular Detection, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 2061-2064.
- 22) 三木康朗: 燃料中の低濃度硫黄の分析, *PETROTECH*, Vol.26 No.8 (2003) 675-678.
- 23) JIS K2541-6 原油及び石油製品-硫黄分試験方法 日本規格協会 (2003) .
- 24) (株) ダイアインストルメンツ 吸脱着装置 TRU-100 型カタログ .
- 25) JIS K2541-7 原油及び石油製品-硫黄分試験方法 日本規格協会 (2003) .