

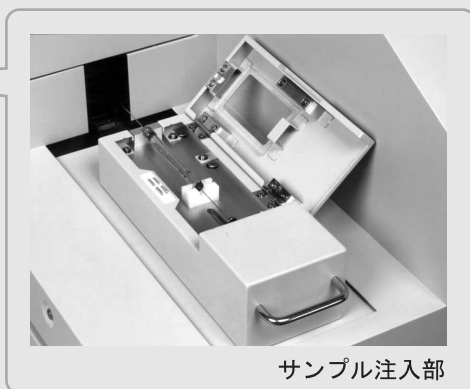
油中硫黄分析計 SLFA-UV21

Sulfur-in-Oil Analyzer SLFA-UV21

野口 慎太郎, 駒谷 慎太郎

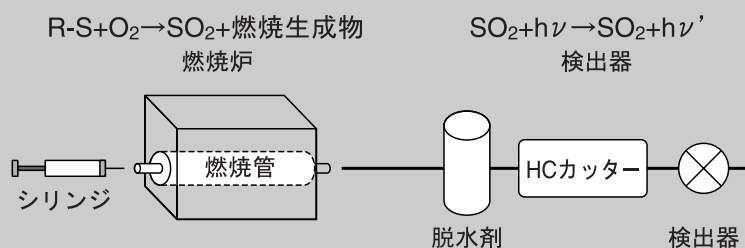


SLFA-UV21



サンプル注入部

■ 測定フロー



要旨

環境保護のために燃料油中の硫黄分の削減が大きな課題となっており、これにともない高感度な燃料中硫黄分析装置が求められている。ホリバは燃烧-紫外線蛍光法を用いた、検出感度 0.027ppm の高感度燃料油中硫黄分析計 SLFA-UV21 を製品化した。本稿では、米国における規制強化の動きを紹介し、SLFA-UV21 の測定原理、構成、試験結果を報告する。

Abstract

Reduction of the sulfur content in fuel oil is an important task for environmental protection, and one that requires equipment capable of measuring fuel sulfur content at high speed. Horiba has now commercialized the high-sensitivity SLFA-UV21 Sulfur-in-Oil Analyzer, with detection sensitivity 0.027 ppm and utilizing a combustion / ultraviolet fluorescence method. This paper describes the trend to regulation strengthening in the USA, presents the SLFA-UV21's measurement principles and construction, and reports on the results of testing using this device.

1 はじめに

大気汚染や酸性雨の原因となる燃料油中の硫黄成分の濃度は各国で法律によって規制されているが、環境問題への関心の高まりとともにより厳しくなりつつある。アメリカでは、ガソリン中の硫黄濃度が2005年に現在の338ppmから30ppmへ、軽油は2007年に500ppmから15ppmへと規制値が変更される予定である。表1に米国における硫黄濃度の規制値を示す。

実施年	規制対象	規制値 (ppm)	
		実施前	実施後
1993	ディーゼル車の燃料	2500	500
1996	船舶用ディーゼル燃料	-	500
1998	ガソリン	400	300 ~ 350
2000	ガソリン (カリフォルニア州のみ)	300	30
2002	軽油 (カリフォルニア州のみ)	500	15
2005	ガソリン	338	30
2007	軽油	500	15

表1 米国における燃料中の硫黄濃度の規制

一方、硫黄の濃度は、米国環境保護局 (U.S. Environmental Protection Agency : EPA) で認可された ASTM (American Society for Testing and Materials) に記載された手法で測定することが義務づけられている。現在、蛍光X線を用いた測定方法 (ASTM D-4294 : EDXRF法, ASTM D-2622 : WDXRF法) が一般的に用いられているが、微量の硫黄を測定するためには感度が不十分である。そこで、ホリバは燃焼-紫外蛍光法を用いた燃料油中硫黄分析計SLFA-UV21を開発、製品化した。

2 SLFA-UV21 の概要

2.1 測定原理

SLFA-UV21はASTM D-5453³⁾で規定されている測定方法に基づいている。燃焼管に注入された試料中の硫黄成分は、酸素雰囲気中で酸化されて二酸化硫黄 (SO₂) になる。このSO₂分子に紫外線 (波長215nm) を照射すると、SO₂分子の一部は励起状態になる。励起状態にある分子は非常に不安定であるため、ただちに基底状態へ遷移する。このとき、それぞれの状態間のエネルギー差に相当する光 (蛍光) が発生する。この蛍光を光電子増倍管 (Photomultiplier : PMT) で検出することによってSO₂の濃度を測定し、それを質量濃度に換算することによって試料中の硫黄成分の濃度を得ることができる。

2.2 SLFA-UV21の構成

図1に示すように、SLFA-UV21は各種操作を行うパソコン、試料を燃焼させるための燃焼部、SO₂ガスを検出する検出部と非常に単純な構成になっている。試料中の硫黄濃度に応じて5~20μlを注射器で採取し、燃焼管に注入する。

1000~1100°Cに保たれた燃焼管内には、ガスの接触断面積を増やすために、石英ガラス製のチップが詰められている。燃焼管内で生成したガス成分のうち水は脱水剤で除去、未燃の炭化水素はHCカッターにて除去した後、SO₂だけが検出器へ導入されるようになっている。この燃焼部には、ホリバの鉄鋼中微量炭素・硫黄分析装置EMIAシリーズの技術が適用されている。

また検出部は、大気汚染監視用SO₂測定装置として永年にわたり実績のあるAPSA-360シリーズとの共通化を図った。

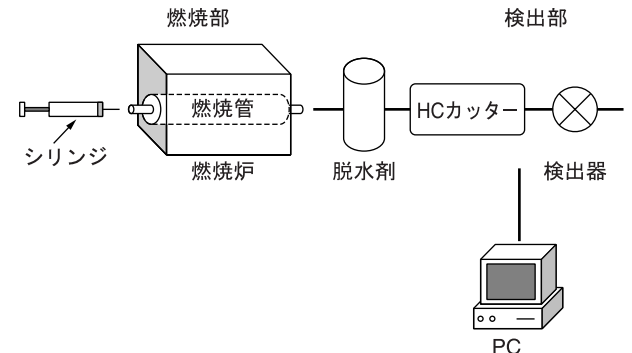


図1 SLFA-UV21の構成

3 SLFA-UV21 の性能

3.1 測定精度

表2にASTM D-5453に記載されている測定精度を示す。表中rおよびRは、それぞれ併行精度 (Repeatability) と室間再現精度 (Reproducibility) を示す。ASTM D-5453において、rは同じ測定者が同じ装置で測定した2回の測定結果に適用する。一方、Rは異なる測定者が異なる装置で測定した2回の測定結果に適用するものである。併行精度、室間再現精度はいずれも最大値と最小値の差で規定されるものである。これを標準偏差 (S.D.) で表すには、rを2.8で割り算する。表2に標準偏差も記載する。

Concentration (mg/kg S)	S.D.	r	R
1	0.07	0.2	0.6
5	0.21	0.6	1.9
10	0.36	1.0	3.3
50	1.21	3.4	10.9
100	2.04	5.7	18.3
400	5.71	16.0	51.9

S.D. = r/2.8

r : 併行精度

R : 室間再現精度

表2 ASTM D-5453記載の測定精度

表3および図2は、SLFA-UV21の実測試験結果を示す。実測結果のr, R, S.D.は、いずれもASTM記載の値より小さく、十分な測定精度であることが確認できた。

試料種	ラベル値(ppm)	測定値(ppm)	標準偏差(ppm)
灯油	10	10.0	0.16
灯油	50	50.5	0.28
灯油	97	97.0	0.13
灯油	199	199.0	0.93
軽油	105	105.0	1.20
軽油	204	209.4	0.30
軽油	297	307.9	2.03
軽油	397	379.0	1.27
軽油	474	474.0	0.25
ガソリン	55	55.0	0.18
ガソリン	112	112.0	0.34
ガソリン	486	486.0	0.40
ガソリン	701	725.6	2.78

表3 SLFA-UV21による各種燃料中硫黄測定結果

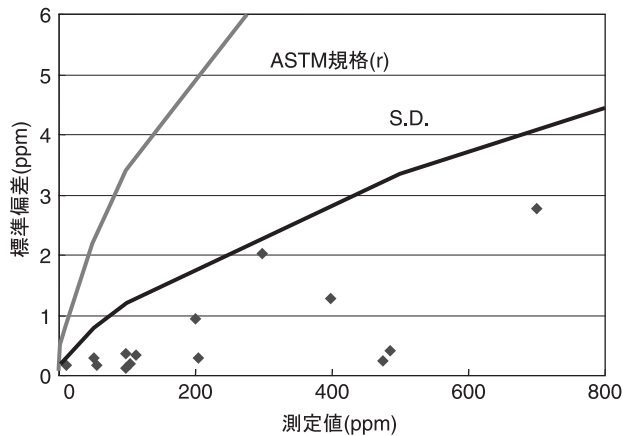


図2 SLFA-UV21の測定精度とASTMの精度規格

3.2 検出限界

図3に低濃度領域の標準偏差の関係を示す。この図から、硫黄濃度0mg/kg付近の標準偏差が0.009ppmであり、その3倍の値で表される検出限界は0.027ppmに相当することがわかる。この値は、従来の蛍光X線法(約5ppm)と比較すると2桁以上低いものである。このことは、EPAが低濃度領域の測定方法としたASTM D-5453を認可した1つの大きな要因でもある。

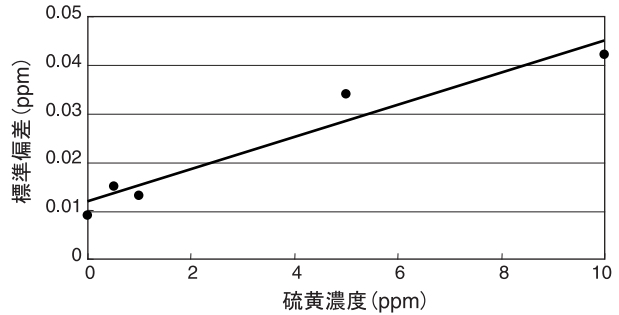


図3 低濃度領域の標準偏差

4 おわりに

以上、燃料油中の低濃度硫黄成分を精度良く測定することができるSLFA-UV21の装置概要、性能について紹介した。SLFA-UV21は、ホリバが得意とするガス分析技術、装置化ノウハウなどをフルに活用した製品である。このことが、品質の高さもさることながら、非常に短い期間で信頼性の高い製品を開発できたことの大きな理由の1つでもある。

本製品が、ホリバの関連製品ともども地球環境を守るために役立つことを期待している。今後とも、関係各位のさらなるご協力をいただきたいと願っている。



野口 慎太郎
Shintaro NOGUCHI
科学計測開発部



駒谷 慎太郎
Shintaro KOMATANI
科学計測開発部
チームリーダー