

# 燃料油中硫黄分分析における燃焼管式空気法への

## イオンクロマトグラフ分析の適用

石井栄勇

### 1 目的

大防法のばい煙発生施設のうち硫黄酸化物等のばい煙の排出量を常時測定することが義務づけられている施設について、千葉県では煙道に設置された自動測定器の測定値を発生源テレメータシステムで常時把握している。硫黄酸化物排出量については硫黄分自動測定器の精度を確認するため、使用している燃料油を採取し、JIS K 2541に規定する方法で測定し確認を行っている。燃料油中の硫黄分の分析方法はいくつかの方法が規定されているが、分析結果に疑義が生じた場合は燃焼管式空気法によると示されている。この方法は燃料油を空気で燃焼させ硫黄分を硫黄酸化物とした後、吸収液に吸収させ NaOH 溶液で滴定し硫黄分の濃度を求める方法である。しかし、分析に長時間を要し、また熟練した技術が求められる。そこで、最近各方面の JIS 規格に採用されているイオンクロマトグラフ分析 (IC 分析) を燃料油中硫黄分の分析に使用できないか検討し、良好な結果が得られたので報告する。

### 2 方法

#### 2・1 測定燃料油

本年度採取した 17 事業所 29 施設の燃料油  
試料数 61(29 施設×2 回, 再測定 3)

#### 2・2 分析方法

(7) JIS K 2541 に規定する燃焼管式空気法

(4) IC 分析

燃焼管式空気法により滴定が終了した溶液を水で Vml にメスアップしたものについて、分析を行った。分析条件は表 1 のとおり。

IC 分析の硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)濃度から、次に示した式により S 分濃度(%)を求めた。

$$S = (n - n_0) \times \frac{V}{1000} \times \frac{M_S}{M_{SO_4}} \times \frac{1}{1000M} \times 100$$

n : 試料の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度(mg/l)

n<sub>0</sub> : ブランクの SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度(mg/l)

V : メスアップ体積(ml)

M<sub>S</sub> : S の分子量 M<sub>SO<sub>4</sub></sub> : SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の分子量

M : 試料のはかり採り量(g)

表 1 IC の分析条件

|        |   |
|--------|---|
| 装置名    | : Dionex DX-120   |
| 分離カラム  | : IonPac AS12A  |
| ガードカラム | : IonPac AG12A  |
| 溶離液    | : 2.7mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /<br>0.3mM NaHCO <sub>3</sub> |
| 流量     | : 1.4ml/min   |
| サブレッサー | : ASRS-I (リサイクルモード)   |
| 検出器    | : 電気伝導度検出器  |

### 2・3 使用機器

燃焼管式空気法試験器 : 吉田科学器機 QS-A2

イオンクロマトグラフ分析装置 : DIONEX DX-120

### 3 結果と考察

滴定法と IC 分析法による分析結果の比較を図 1 にサンプル全体について示した。分布が低濃度に集中しているため、低濃度部分を段階別に拡大し図 2~4 に示した。

それぞれ横軸は滴定法、縦軸は IC 分析法によって求めた硫黄分濃度(%)である。

図 1 のサンプル全体は相関は非常に高いが、傾きは 1.07 と 1 より大きく、S 分が 2%付近の高濃度側では IC 分析の方がやや高くでていることが分かる。

図 2 は S 分濃度 0 ≤ S ≤ 1% の範囲を示す。プロットは、ほぼ直線上にあり両者の値は極めて一致していることが分かる。回帰式は y=1.00x-0.00 (R=1.00) と完全に一致した式となった。

図 3 の  $0 \leq S \leq 0.1\%$  の範囲でも、回帰式  $y=1.01x-0.00$  ( $R=1.00$ ) で、両者は、ほぼ一致した値となった。

図 4 は S 分濃度  $0 \leq S \leq 0.01\%$  の範囲を示す。この範囲は相関も低く、両者の値は一致しなくなる。滴定法の方が大きめにできる傾向があった。この原因として、IC 分析で塩化物イオン及び硝酸イオンが微量に存在することも確認され、IC 分析は、これらのイオンが硫酸イオンと分離されるため、別々に濃度を読みとることができる。一方、滴定

法では、これらのイオンが加算されて定量されるため、低濃度の範囲 ( $0 \leq S \leq 0.01\%$ ) では、高めの値になってしまうと考えられる。JIS の滴定法は測定範囲が  $0.01\%$  以上であり、低濃度域は信頼性が低い。今回の結果からも、このことがよく示された。

現在の JIS は滴定法であるが、IC 分析で滴定法の測定範囲内  $0.01\% \leq S$  において、両者の値がほぼ一致しており IC 分析の値を用いても問題ないと考えられる。

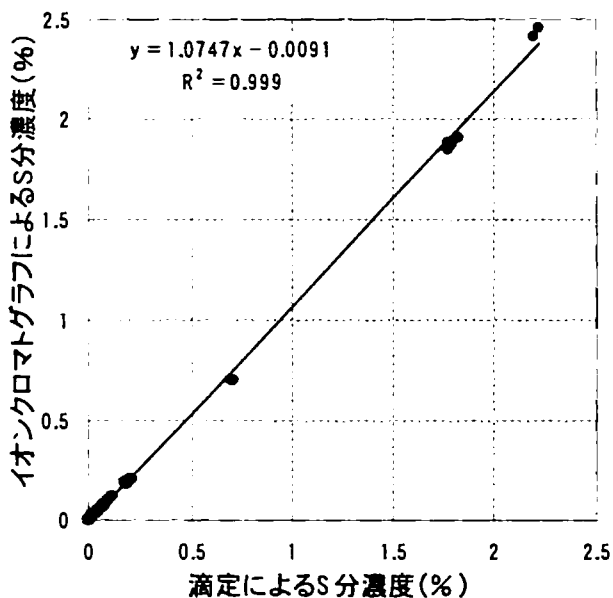


図 1 : サンプル全体 (検体数 61)

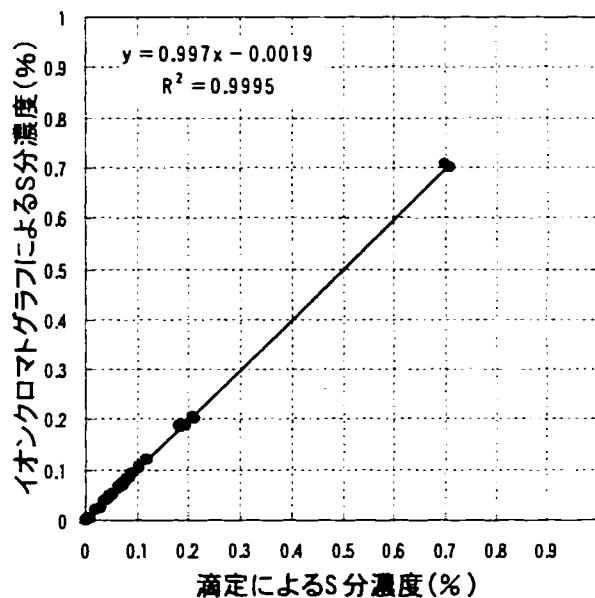


図 2 :  $0 \leq S \leq 1$  (検体数 55)

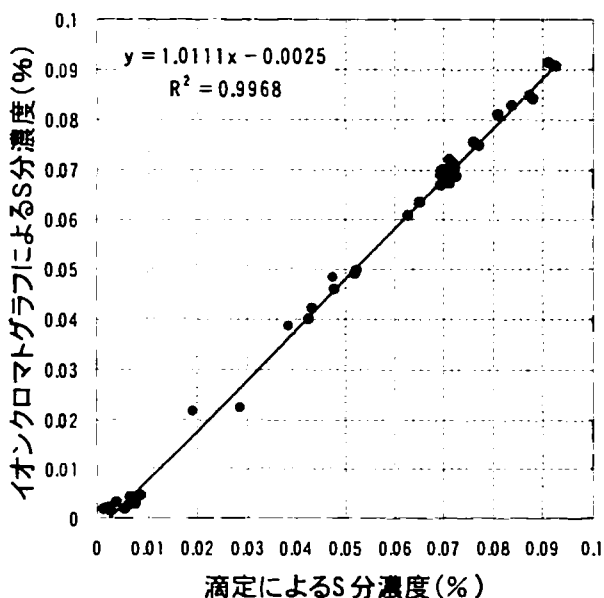


図 3 :  $0 \leq S \leq 0.1$  (検体数 43)

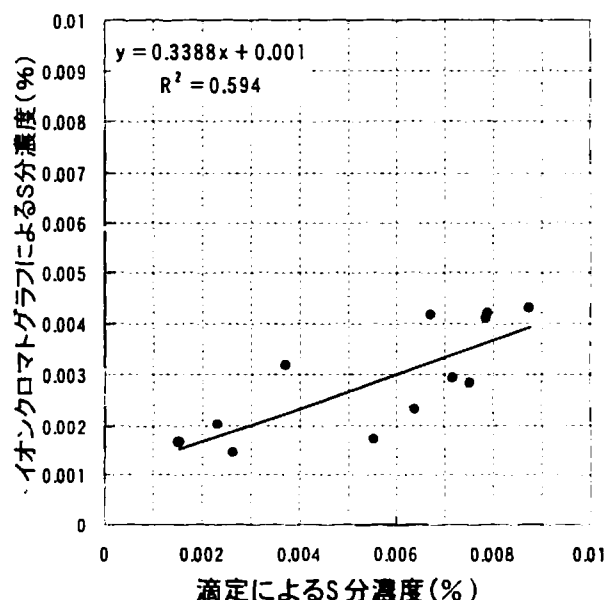


図 4 :  $0 \leq S \leq 0.01$  (検体数 12)