

ノ ー ト

誘導結合プラズマ発光分光分析法によるバイオエタノール中
硫黄定量における硫化ジメチル態硫黄の特異的な発光強度の増大角井 園子¹, 下妻 直人¹, 京谷 智裕^{®1}, 澤村建太郎¹,
山口 克誠¹, 池田 史郎¹, 中根 堯¹

1 緒 言

ガソリンへの混合等, 次世代燃料として近年注目されているバイオエタノール^{1)~3)}中の硫黄の定量方法は, 2006年10月に制定された自動車規格 (JASO M361: 2006, 自動車燃料—混合用エタノール)⁴⁾で, 紫外蛍光法 (JIS K 2541-6)⁵⁾と波長分散蛍光 X 線法 (JIS K 2541-7)⁵⁾が規定されている。これらは, 基本的に原油及び石油製品規格⁵⁾を継承したもので, 前者では燃焼後 SO₂になるもの⁶⁾を対象とすることから, 主として揮発性の硫黄を, 後者では硫黄の総量が測定される。一方, 硫黄の総量を測定する他の方法としては, 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) 及び質量分析法 (ICP-MS) もあるが, JASO 規格には採用されていない。ICP-OES と ICP-MS は液体試料の高感度な多元素同時定量法として広く普及した手法であることから, 既にガソリン⁷⁾やワイン⁸⁾等の有機溶媒中の硫黄定量にも数多く応用されている。したがって, ICP-OES や ICP-MS をバイオエタノールに有効に適用できれば, 硫黄だけでなく, 同時に他の微量金属元素も簡便迅速に定量できることから, 多様な原料組成を反映するバイオエタノール^{1)~3)}の有用な品質管理手法となり得る可能性がある。しかしながら, これまで多くの分析手法研究がなされてきた原油や石油⁵⁾⁶⁾等と比べると, ガソリンへの混合を目的としたバイオエタノール^{1)~3)}中の硫黄定量に関する研究事例は十分とは言い難い。

著者らは, 環境省が宮古島で実施しているバイオエタノール生産技術開発・E3 実証試験事業³⁾に参加し, バイオエタノール濃縮脱水プロセスの開発を担当しており, 生産されたバイオエタノールが上述の JASO 規格を満たしているかどうかの検証試験を実施している。このため, エタノール中に存在する硫黄の簡便な分析法を必要としている。

そこで本研究では, まず, バイオエタノール中の硫黄の定量に, 広く普及している ICP-OES を適用する際の基礎的事項を検討した。すなわち, エタノールのプラズマへの

直接導入条件, 硫黄標準溶液の調整法, 硫黄化学形態の発光強度への影響及び前処理としての密閉容器内酸化分解法を検討するとともに, 実際のバイオエタノール試料へ適用し, 従来法 (JIS K 2541 シリーズの中の燃焼を基礎とする方法)⁵⁾である微量電量滴定法 (JIS K 2541-2), 紫外蛍光法 (JIS K2541-6) 及び酸水素炎燃焼法 (JIS K 2541-1) と比較した。その結果, ICP-OES では, 硫化ジメチル態硫黄が存在すると, 前処理として酸化処理を行わないと大幅な過大評価をもたらすこと, すなわち, サンプルごとに化学形態を考慮する必要のあることが判明した。このような知見は従来見当たらず, 実際の適用に当たって重要と考えられるので報告する。

2 実 験

2・1 バイオエタノール試料

本研究で使用したバイオエタノール試料は, 環境省平成 18 年度地球温暖化対策技術開発事業によって実施された, 沖縄県宮古島バイオエタノール生産設備実証試験プラントで採取された 2 サンプル (Lot No.6070717 と 6071017) を使用した。

2・2 硫黄の定量

2・2・1 ICP-OES リガク CIROS120-EOP を使用した。測定波長は 180.731 nm で, 真空紫外域測定のための酸素除去フィルターと検出器としてリニア CCD (電荷結合素子) アレイを装着している。エタノール試料は水等での希釈は行わずに直接導入法を採用した。すなわち, 有機溶媒用トーチ, 同軸型ネブライザー, 及びエタノールの安定した直接導入のために冷却導入装置 (-10°C) を使用して, ペリスタポンプで 1 mL/min で導入した。プラズマ条件は, プラズマ出力: 1650 W, プラズマガス: 18 L/min, 補助ガス: 1.2 L/min, ネブライザーガス: 0.55 L/min であり, トーチへのすす付着を低減させるために酸素ガスを 30 mL/min で混入した。本研究では, 基本的にこの装置を使用した, 硫黄化学形態の発光強度への影響を見る実験においては, この装置に加え, 島津製 ICPS-

¹ 株式会社物産ナノテク研究所: 305-0074 茨城県つくば市高野台 2-1 三井物産株式会社ナノテクパーク内

Table 1 Comparison among analytical results of sulfur in biomass ethanol obtained by ICP-OES, microcoulometry, ultraviolet fluorescence and oxyhydrogen flame combustion methods

| Biomass ethanol sample | Concentration/mg kg ⁻¹ | | | |
|------------------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------------|------------------------------|
| | ICP-OES | Microcoulometry | Ultraviolet fluorescence | Oxyhydrogen flame combustion |
| Lot No. 6070717 | 52 | 8 | 7 | 9 |
| Lot No. 6071017 | 51 | 8 | 7 | 9 |

8000 も使用して、装置による現象の再現性を確認した。

ICPS-8000 での測定条件は次である。測定波長は 180.731 nm で、検出器は光電子増倍管方式である。エタノール試料は、有機溶媒導入用トーチとスコット型チャンパーを使用して直接導入した。プラズマ条件は、プラズマ出力：1400 W、クーラントガス：20 L/min、プラズマガス：1.4 L/min、キャリアーガス：0.4～0.5 L/min である。

検量線用の硫黄標準溶液としては、硫酸イオン態硫黄を使用した。すなわち、硫酸の水溶液 (MERCK Sulfur ICP Standard 1000 mg/L S CertiPUR, 硫黄として 1000 mg/L) と硫酸ナトリウム水溶液 [関東化学製イオンクロマトグラフ (IC) 用, 硫酸イオンとして 1000 mg/L] を、それぞれ試薬特級エタノールで希釈して調製し、比較した。硫黄化学形態の発光強度への影響を見る実験においては、和光純薬製試薬特級の硫化ジメチル (DMS) とジメチルスルホキシド (DMSO), 同社製悪臭物質試験用の二硫化ジメチル (DMDS), 及び関東化学製 1 級の硫酸ジメチルを使用し、それぞれを試薬特級エタノールで希釈して用いた。

前処理として密閉容器内酸化分解を実施した場合には、和光純薬製試薬特級の硝酸、過酸化水素及び酢酸を使用した。密閉容器としては、加圧酸分解用のステンレス外筒で覆われたポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製容器を使用した。

2・2・2 燃焼法 従来、原油及び石油製品に対して実施されてきた燃焼法をベースとする JIS 規格の 3 方法⁵⁾を実施した。すなわち、微量電量滴定法 (JIS K 2541-2)、紫外蛍光法 (JIS K 2541-6)、及び酸水素炎燃焼法 (JIS K 2541-1) を、それぞれ新日本検定協会、ジャパンエネルギー分析センター、及びケイエヌラボアナリシスに外注して実施した。

3 結果及び考察

3・1 ICP-OES 法と燃焼法の比較

まず、ICP-OES における検量線用の硫黄標準溶液として、硫酸水溶液と硫酸ナトリウム水溶液をそれぞれエタノールで希釈したものを比較した。両者の発光強度に顕著な差はなく、どちらを使用してもよいと思われたが、後者

では高濃度 (10 mg L⁻¹ 程度) で白濁したため、前者を採用した。実際のバイオエタノールに ICP-OES 法を適用して硫黄を定量し、その結果を微量電量滴定法 (JIS K 2541-2)、紫外蛍光法 (JIS K 2541-6) 及び酸水素炎燃焼法 (JIS K 2541-1) と比較した結果を Table 1 に示す。JIS 規格の 3 方法の内、微量電量滴定法と紫外蛍光法は、燃焼して SO₂ になるもの⁶⁾、すなわち主として揮発性の硫黄を対象とし、SO₄²⁻ 等の不揮発性の硫黄は検出しない。一方、酸水素炎燃焼法は、硫黄の総量を測定する。このように JIS 規格の 3 方法は厳密には測定対象が一致していないにもかかわらず、おおむね一致した結果 (7～9 mg kg⁻¹) が得られた。これは今回の試料中の硫黄が、ほぼすべて揮発性の高い成分であることを示している。一方、ICP-OES 法では、51～52 mg kg⁻¹ となり、JIS 規格による方法より 6.4 倍も高い値が得られた。そこで、ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC-MS) と IC 法を実施して硫黄の存在形態を確認したところ、今回のサンプル中の硫黄はほぼすべて DMS 態であることが分かったので、次のように、硫黄化学形態の発光強度への影響を検討した。

3・2 硫黄化学形態の発光強度への影響

硫酸ナトリウム、DMSO、DMS、DMDS 及び硫酸ジメチルを用いて、それぞれ硫黄として濃度既知のエタノール溶液を調製して、硫黄化学形態の発光強度への影響を検討した。また、現象の再現性と使用装置の影響を確認するため、リガク製 CIROS120-EOP に加えて島津製 ICPS-8000 も使用して比較した。すなわち、各々の化学形態の硫黄からの発光強度について、硫酸イオン態硫黄の発光強度を用いて作成した検量線で定量して回収率を求めた。検量線用の硫酸イオン態物質として、CIROS120-EOP では硫酸水溶液を、ICPS-8000 では硫酸ナトリウム水溶液を使用した。その結果を Table 2 に示す。DMS 態硫黄のみ大幅な過大評価 (5.6 倍と 21 倍) となり、顕著な発光強度の増大が生じることが分かった。これは、DMS のプラズマへの導入効率が、他の化学形態と比べて著しく高いことを意味している。また、DMS 態硫黄の発光強度増大現象は異なる装置でも再現されること、過大評価の程度は装置によって異なることも分かった。これと同じ現象がエタノール溶液だけでなく、水溶液系サンプルでも生じるのかどうかは、

Table 2 Effects of sulfur species and ICP instruments on the analytical results

| Instruments used | Sulfur-containing substances used | Sulfur added/mg L ⁻¹ | Sulfur found/mg L ⁻¹ | Recovery, % |
|------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------|
| CIROS120-EOP | Sodium sulfate | 5.0 | 5.0 ^{a)} | 100 |
| | Dimethyl sulfoxide (DMSO) | 5.0 | 6.0 ^{a)} | 120 |
| | Dimethyl sulfide (DMS) | 5.0 | 28.0 ^{a)} | 560 |
| ICPS-8000 | Dimethyl sulfide (DMS) | 1.0 | 21 ^{b)} | 2100 |
| | Dimethyl disulfide (DMDS) | 1.4 | 1.1 ^{b)} | 79 |
| | Dimethyl sulfate | 2.5 | 2.5 ^{b)} | 100 |

a) Determined by a calibration curve with standard solutions prepared from sulfuric acid; b) Determined by a calibration curve with standard solutions prepared from sodium sulfate

Table 3 Recoveries of dimethyl sulfide (DMS) form-sulfur in four acid decomposition procedures using a PTFE closed-vessel with a stainless-steel jacket

| Sample taken/mL | Condition of acid decomposition | Recovery of DMS form-sulfur, % | | | | | | | |
|-----------------|--|--------------------------------|-----|--------------------------|-----|--------------------------|-----|-----|----|
| | | 5 mg L ^{-1 a)} | | 10 mg L ^{-1 a)} | | 20 mg L ^{-1 a)} | | | |
| | | n = 1 | 2 | n = 1 | 2 | n = 1 | 2 | | |
| 10 | 30% H ₂ O ₂ , 1 mL | RT ^{b)} | 0.5 | 120 | 118 | 140 | 123 | 108 | 92 |
| | | | | 3.0 | 82 | 88 | 77 | 80 | 84 |
| 10 | 30% H ₂ O ₂ , 1 mL + 6% HNO ₃ , 0.5 mL | RT | 3.0 | 88 | 86 | 80 | 82 | 80 | 83 |
| 10 | 30% H ₂ O ₂ , 1 mL + CH ₃ COOH, 0.46 mL | RT | 3.0 | 102 | 100 | 99 | 98 | 96 | 93 |

a) Prepared as 10 mL ethanol solution; b) Room temperature

水溶液中硫黄の定量に ICP-OES はあまり適用されていないことから報告例⁹⁾も少なく、更なる検討が必要である。Table 1 の ICP-OES の値を、CIROS120-EOP での DMS 態硫黄の過大評価の倍率 5.6 で割ってみると、9.3 と 9.1 mg kg⁻¹ となり、硫黄の総量を測定する酸素素炎燃焼法の値 (9 mg kg⁻¹) とよく一致する。したがって、Table 1 での ICP-OES と燃焼法 (JIS 法) との結果の不一致の原因は、ICP-OES での DMS 態硫黄の特異な発光強度増大現象を考慮しなかったためと思われる。この影響を抑え、硫黄の形態を揮発し難いものに変えるために、次のように前処理として密閉容器内での DMS 態硫黄の酸化分解処理を検討した。

3.3 密閉容器内での酸化分解処理

予備実験で、硝酸よりも過酸化水素のほうが、更に加熱するよりも室温静置のほうが、DMS 態硫黄の発光強度を下げる (硫酸イオン態硫黄の発光強度に近づける) 効果が大きいように思われたので、使用する酸は過酸化水素をベースとし、処理温度は室温で検討した。すなわち、試薬特級エタノールに DMS を溶解させて調製した 3 種類 (5, 10, 20 mg L⁻¹) の硫黄濃度既知のエタノール溶液 10 mL をそれぞれ PTFE 製容器に取り、そこに 30% 過酸化水素 1 mL, 30% 過酸化水素 1 mL と 6% 硝酸 0.5 mL, 30% 過酸化水素 1 mL と酢酸 0.46 mL をそれぞれ添加した場合に

つき、Table 3 に示す条件で各 2 回ずつ実施した。試料と酸を PTFE 製容器に密閉した後は、室温で静置するのみとした。処理後の液は ICP-OES 測定し、硫酸イオン態硫黄 (硫酸水溶液から調製) の発光強度を用いて作成した検量線で定量して回収率を求めた。Table 3 に示されるように、全体的に見ると回収率は 77~140% となり、密閉系での酸化分解処理によって、当初の DMS 態硫黄の回収率 560% (Table 2) から大きく改善された。限定された条件内での *n* 数の少ない検討ではあるが、結果として、30% 過酸化水素 1 mL と酢酸 0.46 mL の混合液を用いて、室温で 3 時間静置する方法が最も良好な結果 (回収率: 93~102%) が得られた。他の二つの酸条件下でも最適な静置時間を見いだせるかもしれないが、それに関しては更なる検討が必要である。次に、この処理への硫黄形態の影響を見るために、DMS 態硫黄と硫酸イオン態硫黄を混合し、その比率を変えた硫黄濃度既知のエタノール溶液を 3 つ調製し、それぞれ 10 mL を PTFE 製容器に取り、上述の最適条件 (30% 過酸化水素 1 mL と酢酸 0.46 mL の混合液、室温で 3 時間静置) で処理して、Total 硫黄としての回収率を求め、それを各試料 2 回ずつ実施した結果を Table 4 に示す。その結果、良好な結果を確認した。現時点では、硝酸よりも酢酸を混ぜたほうが良い結果 (DMS 態硫黄の発光強度が硫酸イオン態硫黄のそれに近づく) が得られる理由については不明である。

Table 4 Effect of mixing ratio of sulfate and dimethyl sulfide on recoveries in the acid decomposition procedure using 1 mL of 30% hydrogen peroxide and 0.46 mL of acetic acid

| Total sulfur | 10 mg L ^{-1 a)} | | 15 mg L ^{-1 a)} | | 15 mg L ^{-1 a)} | |
|-----------------------------|--------------------------|-----|--------------------------|----|--------------------------|----|
| Mixing ratio | | | | | | |
| Sulfate form | 1 | | 1 | | 2 | |
| Dimethyl sulfide form | 1 | | 2 | | 1 | |
| Recovery of total sulfur, % | <i>n</i> = 1 | 2 | <i>n</i> = 1 | 2 | <i>n</i> = 1 | 2 |
| | 109 | 103 | 97 | 95 | 99 | 99 |

a) Prepared as 10 mL ethanol solution

Table 5 Comparison among analytical results of sulfur in biomass ethanol obtained by ICP-OES and ICP-OES combined with acid decomposition

| Biomass ethanol sample | Concentration/mg kg ⁻¹ | | |
|------------------------|--|------------------------------------|---|
| | ICP-OES Not corrected ^{a)} | ICP-OES Corrected ^{b)} | ICP-OES combined with acid decomposition using hydrogen peroxide and acetic acid ^{c)} |
| Lot No. 6070717 | 52 | 9.3 | 11 |
| Lot No. 6071017 | 51 | 9.1 | 10 |

a) Values listed in Table 1; b) Values calculated using the recovery (560%) of DMS-sulfur listed in Table 2; c) 30% H₂O₂, 1 mL + CH₃COOH, 0.46 mL

上述の最適な酸化分解処理条件で、実際のバイオエタノール 2 試料を再測定した結果を Table 5 に示す。また、最初 (Table 1) の結果を、試薬の DMS 態硫黄で求めた過大評価の倍率 5.6 で割った値も比較のために示してある。その結果、計算で補正した値 (9.3 と 9.1 mg kg⁻¹) は、硫黄の総量を測定する酸水素炎燃焼法の値 (9 mg kg⁻¹) とよく一致した。一方、密閉容器内で酸化分解処理して再測定した値 (11 と 10 mg kg⁻¹) は若干高めの数値となったが、試薬で調製した模擬試料だけでなく実際のバイオエタノールにおいても、ほぼ同様の酸化処理効果を得られることが確認できた。

4 結 言

バイオエタノール中硫黄の定量に ICP-OES を適用する場合、通常よく使用されている硫酸イオン態硫黄で作成された検量線を用いると、DMS 態硫黄が存在すると大幅な過大評価をもたらす。したがって、硫黄の存在形態を事前に確認した上で、検量線用標準物質を選択するか、あるいは発光強度を硫酸イオン態硫黄のそれに近づけるために密閉容器内での酸化処理が必要である。

本研究は、環境省平成 18 年度地球温暖化対策技術開発事業の

一環として行われた。また、ICP 発光分光分析装置 ICPS-8000 での測定は、(株)住化分析センターにご協力いただいた。ここに記して、関係者の皆様に感謝いたします。

文 献

- 湯川英明: “バイオマスエネルギーの特性とエネルギー変換・利用技術”, 第 3 講バイオマスからの燃料用エタノールの製造と利用, p. 87 (2002), (エヌ・ティー・エス).
- 市川伸一, 水野豪仁, 池田史郎: ゼオライト, **21**, 96 (2004).
- 池田亜希子: 化学と工業, **59**, 1233 (2006).
- 社団法人自動車技術会: 自動車規格, 自動車燃料—混合用エタノール, JASO M361: 2006 (2006).
- 日本規格協会: JIS K2541-1~7 原油及び石油製品—硫黄分試験方法 (2003).
- 北牧祐子: 産総研計量標準報告, **4**, 227 (2006) とその中の引用文献.
- J. Heilmann, S. F. Boulyga, K. G. Heumann: *Anal. Bioanal. Chem.*, **380**, 190 (2004).
- J. Cmelik, J. Machat, E. Niedobova, V. Otruba, V. Kanicky: *Anal. Bioanal. Chem.*, **383**, 483 (2005).
- E. Fujimori, S. Iwata, K. Minamoto, K.-H. Lee, A. Itoh, K. Chiba, H. Haraguchi: *Anal. Sci.*, **20**, 189 (2004).

Remarkable Emission Intensity of Dimethyl Sulfide Form-Sulfur on the Determination of Sulfur in Biomass Ethanol by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

Sonoko KAKUI¹, Naoto SHIMOTSUMA¹, Tomohiro KYOTANI¹, Kentaro SAWAMURA¹,
Katsunobu YAMAGUCHI¹, Shiro IKEDA¹ and Takashi NAKANE¹

¹Bussan Nanotech Research Institute, Inc., Mitsui & Co. Ltd., Nanotech Park, 2-1, Koyadai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0074

(Received 6 February 2007, Accepted 12 March 2007)

Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) was applied for the determination of sulfur in biomass ethanol and compared with three conventional combustion-based methods of microcoulometry, ultraviolet fluorescence and oxyhydrogen flame combustion. The three combustion-based methods gave similar results. However, ICP-OES with standard solutions prepared from sulfate form-sulfur caused a serious overestimate due to the presence of dimethyl sulfide (DMS). The emission intensity of DMS form-sulfur was much higher than that of sulfate form-sulfur due to its high introducing efficiency to a plasma. Consequently, DMS form-sulfur caused a 6 to 21-times overestimate, depending on the ICP instruments used. In order to suppress this phenomenon, it was recommended to carry out PTFE closed-vessel acid decomposition with a mixture of hydrogen peroxide and acetic acid prior to an ICP-OES measurement.

Keywords : biomass ethanol; sulfur; ICP-OES; dimethyl sulfide; PTFE closed-vessel acid decomposition.