



## キーワード

すすを形成しない最短の測定時間でのバイオ燃料サンプルとその前駆体の完全燃焼測定

## 概要

フレームセンサー技術とプロセスパラメーターの最適化を使用した、時間およびマトリックスに最適化した燃焼測定

## バイオ燃料とその前駆体の N / S / Cl 測定

### はじめに

代替燃料生産のための新しい方法は、関心が高まっている分野です。いわゆる第一世代バイオ燃料といわれるデンプンと砂糖の発酵、および植物油と動物油のエステル交換または、水素化分解に基づく技術はすでに確立されていますが、倫理的および生態学的な理由で限られた資源を利用していました。次の有望なアプローチとしては、セルロースに富むバイオマスと廃棄物の変換技術の第二世代バイオ燃料が注目されてきました。燃料生産に生物由来の材料を使用する場合、結果として生じる大量の有害な窒素、硫黄、塩素を含む炭化水素を監視する必要があります。これは所定の規制と法的制限 (Tier 1 ~ 4) の遵守だけでなく、生産プロセスと環境への悪影響を避けるためでもあります。したがって、原料、中間体、および最終製品の厳密な監視が重要です。これらはマトリックス起源が異なり、分解の挙動も同じように異なります。すべてのサンプル成分の完全燃焼は、正しい元素分析の前提条件となります。以前はこれが時間のかかる課題であり、各サンプルマトリックス用の特定のポートプログラムの開発経験が必要でした。さらに、すすの形成と分析装置の汚染によりメンテナンスが頻繁に必要であり、正確な結果を得るには多数の繰り返し測定が必要でした。プロセスのわずかな変化、異なるマトリックス組成、またはサンプル量が結果の正確さに影響しました。

これを克服するために、フレームセンサー技術が開発され、任意のマトリックスタイプ、量、および組成に合わせて燃焼プロセスを自動的に最適化できるようになりました。完全燃焼によりすすの形成をなくし、メンテナンスの手間を最小限に抑えました。

## サンプルと測定条件

multi EA 5100 を使用して、さまざまなバイオ燃料と前駆体の窒素、硫黄、塩素の含有量を測定しました。multi EA 5100 は、HiPerSens 検出システムを搭載し、ppb から wt% までの幅広い濃度範囲の測定をカバーします。

## サンプルと試薬

装置の性能を確認するために、標準物質と 6 つのサンプル（原料、中間体、最終製品）を測定しました。

測定したサンプルは、バイオ燃料生産の分野からの代表的なサンプルです。サンプル 1、2、4 は、高粘度および高元素含有量の原料およびプロセス材料です。最終製品（サンプル 3、5、6）は異なるバイオ燃料です。それらは低揮発性であり、低粘度であり、望ましくない不純物として微量の対象元素を含んでいます。

## サンプル前処理

水平モードの multi EA 5100 をフレームセンサー技術と組み合わせて使用すると、サンプルを前処理せずに直接分析できます。フレームセンサーは、あらゆる有機サンプルマトリックスを理想的条件で燃焼します。粘度や揮発性、可燃性に関係なく、マトリックスの全成分を測定するには、固体または液体に対してたった 1 つのメソッドで十分です。

## 検量線

イソオクタンで希釈した 2,4,6-トリクロロフェノール (Cl)、ジベンゾチオフェン (S) およびピリジン (N) の液体標準液を使用して、適切な濃度範囲で検量線を作成しました。

## 装置

窒素、硫黄、塩素を測定するための CLD、UVFD、クーロメトリー検出器を接続した multi EA 5100 を測定使用しました。測定モードは、水平モードで行いました。システムにはフレームセンサーと自動サンプル注入と分析装置へのサンプル導入のための、MMS マルチマトリックスサンプラーを備えたオートボートドライブが接続されています。フレームセンサーは、さまざまなサンプルにおいてマトリックスに対して最適化したサンプル導入と燃焼を保証します。

塩素の測定はサンプル量 100 $\mu$ L、窒素と硫黄は 40 $\mu$ L で行いました。サンプルの分解は、石英管内での効率的な無触媒高温燃焼によって行いました。燃焼のプロセスは、フレームセンサーによりすべてのマトリックスに対して燃焼条件が自動的に制御および最適化されています。これにより、最短時間でマトリックスの影響のない最適な結果が得られます。プロセスは 2 つの段階に分かれています。最初の燃焼の第一段階では、不活性ガス流中で揮発性サンプル成分の蒸発に続き、形成されたガス状生成物を酸素の多い雰囲気中で燃焼します。第二段階では、より重い不揮発性サンプル成分と形成された熱分解生成物を純粋な酸素で、完全に酸化します。ここでフレームセンサーは、サンプルを確実に蒸発させ、酸素中で完全に酸化できるように調整します。この目的のために、燃焼の結果生じる燃焼炎をリアルタイムで監視しています。モニターした炎の値は、待機ポイント、最小待機時間、最大分析速度など、各マトリックスの最適な燃焼分解プログラムを計算するために使用されます。これにより、個々のサンプル成分に合わせたプロセスを完全自動最適化できます。よって測定結果の品質が向上し、測定時間も短縮できます。乾燥した気体状の反応生成物は、硫黄の紫外蛍光、窒素の化学発光検出器に移動します。塩素の検出は、微量電量滴定によって行いました。

装置に搭載しているオートプロテクションシステムは、最高の操作安全性（粒子およびエアロゾルトラップ）および形成された HCl の高感度セルへの完全な移動（凝縮損失なし）を保証します。微量電量滴定による塩素含有量の測定は、multi EA 5100 では、50  $\mu$ g/L Cl の検出限界ですが、使用するセルの種類に応じて、最大 10 wt% の Cl 含有量の直接分析まで可能です。

### メソッドパラメーター

メソッドライブラリーに保存されている水平モードの標準メソッド設定を使用しました。燃焼プロセスのパラメーター設定を次の表にまとめます。

表 1: 測定パラメーター

パラメーター	設定値
ファーネス温度	1050 °C
2段階目燃焼	60 秒
アルゴン (一段階目)	200 mL/分
酸素 メインガス	200 mL/分
酸素 (二段階目)	200 mL/分
サンプル吸引	2 µL/秒
サンプル注入	3 µL/秒

### 検出パラメーター

メソッドライブラリーの標準メソッドを使用しました。検出システムのデータ検出パラメーターを次の表にまとめます。

表 2: 検出パラメーター

パラメーター	設定値	パラメーター	Cl 検出設定値
最大積算時間	800 秒	最大積算時間	1200 秒
開始 (N)	1.9 ppb	開始値	300 cts
しきい値 (N)	2.0 ppb	最大ドリフト	100 cts/秒
開始 (S)	1.0 ppb	しきい値	25
しきい値 (S)	1.1 ppb	セル温度	23 °C
安定	7	滴定遅延	30 秒

### 結果と考察

バイオ燃料生産分野での原料から中間体、超高純度燃料までの代表的なサンプルを測定しました。表 3 に示した結果は、3 回の繰り返し測定の平均値です。

表 3: N / S / Cl 測定の結果

サンプル	TS ± RSD	TN ± RSD	TCl ± RSD
BCO* (作物)	0.40 wt % ± 0.42 %	0.41 wt % ± 0.62 %	23.4 ppm ± 3.32 %
コーン油	20.3 ppm ± 1.92 %	54.2 ppm ± 0.18 %	8.82 ppm ± 1.10 %
バイオディーゼル (コーン油原料)	0.87 ppm ± 2.83 %	2.00 ppm ± 2.30 %	<< 0.10 ppm %
クルードトル油	0.36 wt % ± 0.61 %	99.9 ppm ± 2.89 %	8.36 ppm ± 3.32 %
B-t-L** (トル油原料)	5.33 ppm ± 1.57 %	0.38 ppm ± 2.57 %	<< 0.10 ppm (< LOD)
バイオエタノール (セルロース原料)	0.73 ppm ± 1.83 %	0.06 ppm ± 11.2 %	0.56 ppm ± 11.2 %
標準 1.44 ppm N / S / Cl	1.42 ppm ± 1.28 %	1.39 ppm ± 2.21 %	1.47 ppm ± 1.83 %

\* BCO = バイオクルードオイル, \*\* B-t-L = bio mass to liquid (バイオマスからの液体)

マトリックスごとに最適化した燃焼により、3% RSD 以内の結果を得るには 3 回の測定で十分でした。これはサンプルの処理時間に著しく影響し、それによりサンプルのスループットが向上します。得られた測定結果とその再現性は、分解プロセスが最適であったことを表しています。測定システムの性能は、窒素、硫黄、塩素の標準物質を分析することで確認できました (表 3 を参照)。

図 1a ~ c に、クルードトール油のピークプロファイルを示します。

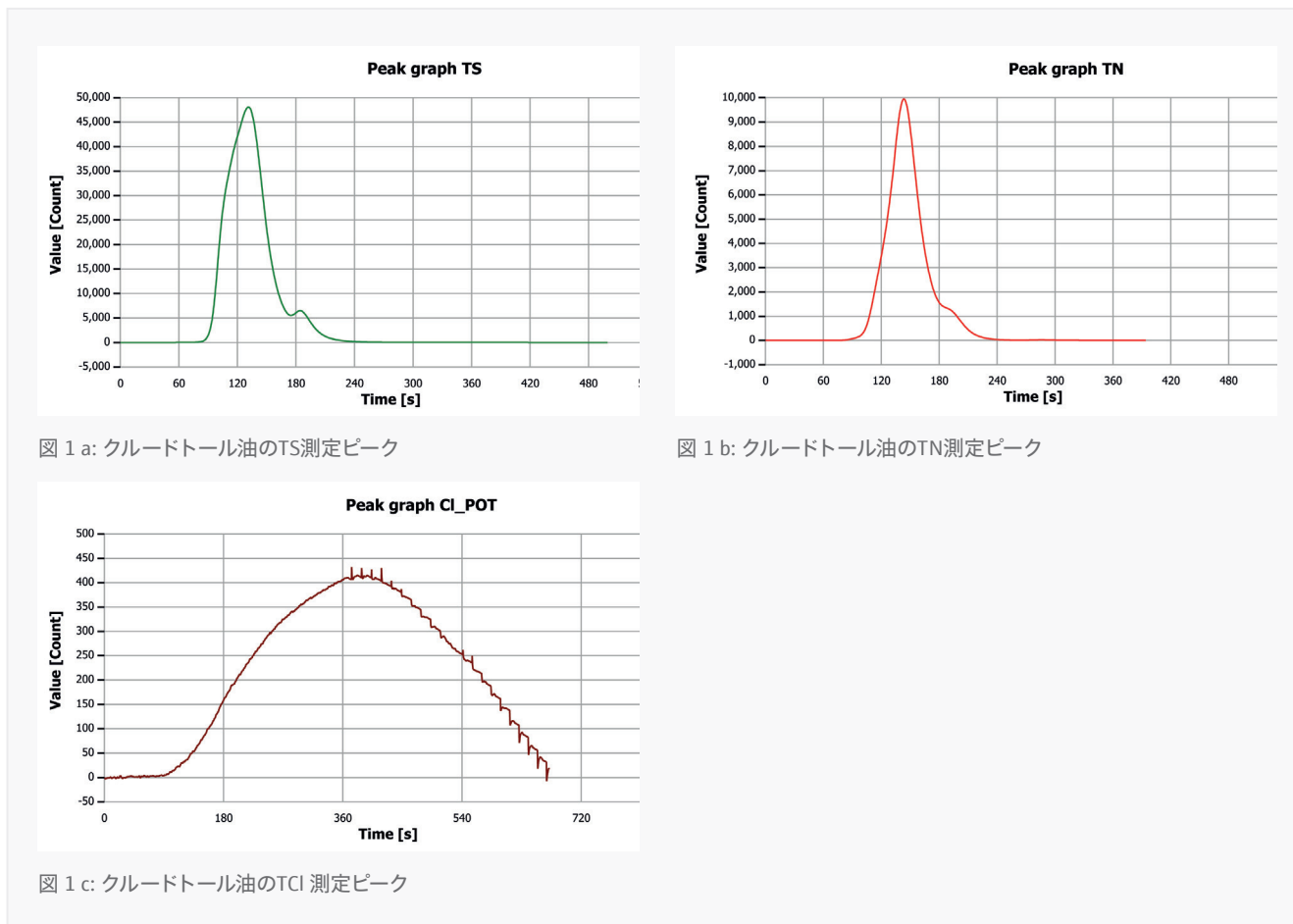


図 1 a: クルードトール油のTS測定ピーク

図 1 b: クルードトール油のTN測定ピーク

図 1 c: クルードトール油のTCl 測定ピーク

## 結論

フレームセンサー技術を備えた multi EA 5100 で、測定時間およびマトリックスに対する分解の自動最適化測定を行いました。これは、純粋なバイオ燃料やその前駆体などの困難なマトリックスの高速で信頼性の高い測定に不可欠です。サンプルごとに特定のポートプログラムの開発に労力をかけることなく、メンテナンスの必要性も最小限に抑え、最大の効率を保証します。

高濃度マトリックスのサンプル量を減らすことで、測定時間をさらに最適化できます。同じプロセスと検出パラメーターを適用できます。

窒素、硫黄、および塩素の HiPerSens 検出システムにより、時間のかかる前処理を追加することなく、広い濃度範囲でサンプルを測定できました。サンプル処理時間は効果的に短縮しました。

この文書は、発行時の情報とデータに基づき作成しており、情報は変更される可能性があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書より優先される場合があります。