

## 燃料エタノール中の 塩化物イオンおよび硫酸イオンの分析

大矢 知佳

### ユーザーベネフィット

- ◆ ASTM D7319-07に準拠した燃料エタノール中の塩化物イオン、硫酸イオンの評価を簡便に実施できます。
- ◆ 直線性、再現性の良いデータを取得することができます。
- ◆ 分析時間の短縮と操作性の向上が実現できます。

### ■はじめに

植物由来の代替燃料として燃料用エタノールが知られています。燃料用エタノールは環境に配慮した再生可能エネルギーであり、ガソリンと混合して自動車燃料としても用いられています。しかし、塩化物イオンや硫酸イオンが存在すると、エンジン中で残渣を形成しエンジンの機能低下を引き起こすことも知られています。ASTM D4806-08a<sup>1)</sup>では燃料エタノールに関する規格が定められており、燃料エタノール中に含まれる塩化物イオン濃度は40 mg/kg以下、硫酸イオン濃度は4 mg/kg以下と定められています。ASTM D7319-07<sup>2)</sup>ではイオンクロマトグラフィーによる燃料エタノール中塩化物イオンおよび硫酸イオンの分析法が記載されています。

本稿ではサプレッサ式イオンクロマトグラフHIC-ESPによる、ASTM D7319-07に準拠した塩化物イオンおよび硫酸イオン分析についてご紹介します。

### ■標準試料の分析

表1に分析条件、図1に塩化物イオンおよび硫酸イオンの標準溶液の測定結果を示します。今回使用したイオンクロマトグラフHIC-ESPは陰イオン分析用サプレッサICDS™-40Aを搭載しています。ICDS-40Aはイオン交換膜を用いた電気透析式のサプレッサです。分析と並行してサプレッサの再生を行えるため、分析サイクル時間の短縮とシンプルな流路構成により操作性の向上が実現できます。

表1 分析条件

System	: HIC-ESP
Column	: Shim-pack™ IC-SA2* <sup>1</sup> (250 mm×4.0 mm I.D., 9 μm)
Guard Column	: Shim-pack IC-SA2 (G)* <sup>2</sup> (10 mm×4.6 mm I.D., 9 μm)
Mobile Phase	: 0.6 mmol/L Sodium carbonate 12.0 mmol/L Sodium Hydrogen Carbonate
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 30 °C
Injection Volume	: 5 μL
Vial	: Shimadzu Vial, LC, 4 mL Polypropylene* <sup>3</sup>
Detection	: Conductivity

\*1 P/N: 228-38983-91

\*2 P/N: 228-38983-92

\*3 P/N: 228-31537-91

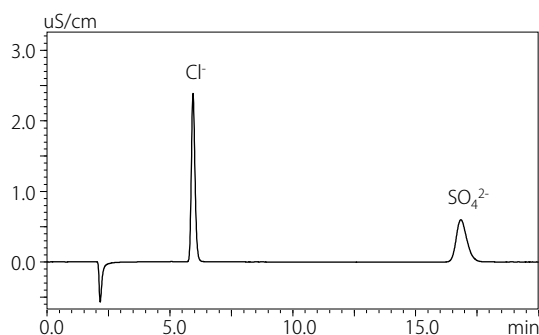


図1 塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) および硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 標準液のクロマトグラム

### ■直線性

ASTM D7319-07に準拠した濃度範囲で、塩化物イオンに対して6点、硫酸イオンに対して6点の検量点を用いて検量線を作成しました。表2に塩化物イオンおよび硫酸イオンの検量線範囲と寄与率 (r<sup>2</sup>)、図2に塩化物イオンおよび硫酸イオンの検量線を示します。検量線の寄与率 (r<sup>2</sup>) は塩化物イオン、硫酸イオンともに0.999以上となり良好な直線性が得られました。

表2 塩化物イオンおよび硫酸イオンの検量線範囲と寄与率 (r<sup>2</sup>)

成分	検量線範囲 (mg/L)	寄与率 (r <sup>2</sup> )
Cl <sup>-</sup>	0.3 - 50	≥ 0.999
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.3 - 50	≥ 0.999

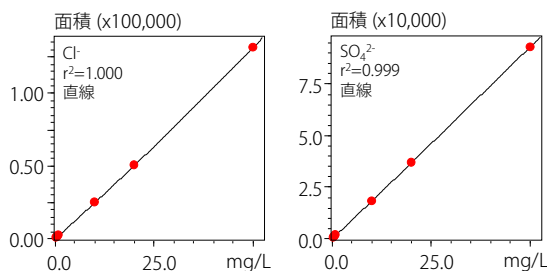


図2 塩化物イオンおよび硫酸イオンの検量線

## ■前処理

ASTM D7319-07では、燃料エタノールについて以下の2項目の分析が定められています。

- 項目1：燃料エタノールを前処理なしで直接注入し、塩化物イオンと硫酸イオンを分析する。
- 項目2：酸化剤存在下、硫酸イオンに酸化される硫黄化合物の総量を分析する。

今回は項目1と2の定量値を比較するため、本来前処理を行わない項目1の試料にも項目2の過酸化水素と同量のエタノールを加え、燃料エタノールの量を統一しました。また、項目2についての前処理方法を図3に、ASTM D7319-07に準じたイオン種の表記を表3にそれぞれ示します。

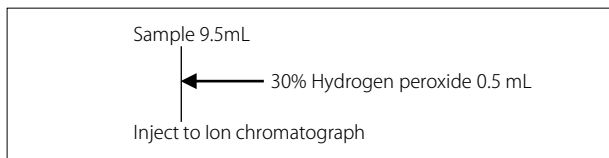


図3 前処理方法（項目2）

表3 ASTM D7319-07に準じたイオン種の表記

表記	イオン種
Total inorganic chloride	前処理なしで測定した塩化物イオン
Total inorganic sulfate	前処理なしで測定した硫酸イオン
Potential inorganic sulfate	酸化剤存在下で測定した硫酸イオン

## ■燃料エタノール中塩化物イオンおよび硫酸イオンの分析

市販の燃料エタノールに塩化物イオンと硫酸イオン標準液をそれぞれ10 mg/Lになるよう添加し、項目1の前処理なしのもの、項目2の前処理を行ったもの、またイオンを添加していないもの、計3種類の試料を測定し、結果を比較しました。表4に試料とASTM記載のイオン種、図4に燃料エタノールのクロマトグラムの比較、表5に塩化物イオンおよび硫酸イオン添加前の燃料エタノールの定量結果、表6に塩化物イオンおよび硫酸イオン添加後の燃料エタノールの定量結果と回収率を示します。酸化剤の有無にかかわらず、塩化物イオンおよび硫酸イオンのピークが良好な形状で確認できました。なお、保持時間4分付近のピークは燃料エタノールの夾雑物に由来します。

また各試料における繰り返し再現性を、5回連続分析した濃度の相対標準偏差（%RSD）で評価しました。表7に結果を示します。塩化物イオン、硫酸イオンともに良好な再現性を確認しました。また、酸化剤存在下で測定した硫酸イオンの方が前処理なしで測定した硫酸イオンよりも再現性が良好になる傾向が見られました。図5に項目2の試料を5回連続分析したクロマトグラムの重ね描きを示します。

なお、試料の注入量はASTM記載の20 μLより少ない5 μLで測定していますが、十分な再現性が得られています。

表4 試料とASTM記載のイオン種

試料	ASTM記載のイオン種	ASTM記載のイオン種	
		Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
試料1 燃料エタノールのみ	-	-	-
試料2 項目1+塩化物イオンおよび硫酸イオン10 mg/L	Total inorganic chloride	Total inorganic sulfate	
試料3 項目2+塩化物イオンおよび硫酸イオン10 mg/L	-	Potential inorganic sulfate	

ICDSおよびShim-packは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

# 株式会社 島津製作所

分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

01-00265-JP 初版発行：2022年3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。  
<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022

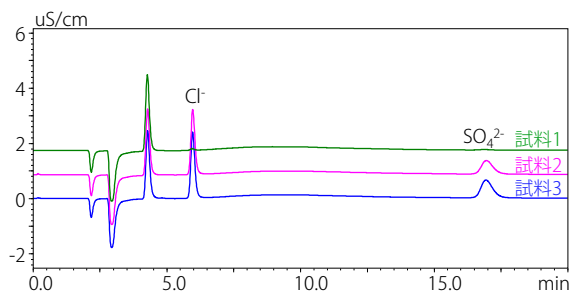


図4 燃料エタノールのクロマトグラムの比較

表5 塩化物イオンおよび硫酸イオン添加前の燃料エタノールの定量結果（試料1）

	濃度 (mg/L)	換算値*4 (mg/kg)
Chloride	0.473	0.577
Sulfate	0.377	0.460

\*4 mg/Lからmg/kgへの換算には、燃料エタノールの比重に0.82を用いました。

表6 塩化物イオンおよび硫酸イオン添加後の燃料エタノールの定量結果と回収率（試料2および試料3）

	濃度 (mg/L)	換算値*4 (mg/kg)	回収率 (%)
Total inorganic chloride	9.92	12.1	94.5
Total inorganic sulfate	8.38	10.2	80.1
Potential inorganic sulfate	10.9	13.3	105

表7 5回繰り返し分析における定量値の再現性（%RSD）

	定量値の再現性（%RSD）
Total inorganic chloride	0.31
Total inorganic sulfate	8.10
Potential inorganic sulfate	0.29

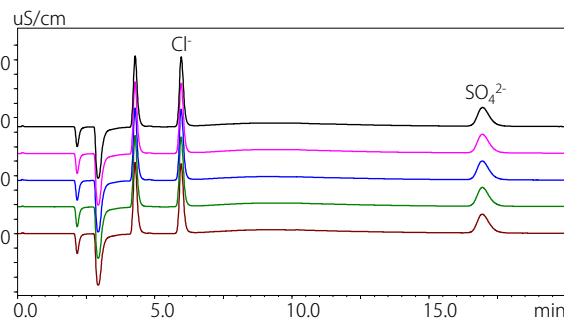


図5 5回連続分析したクロマトグラム（試料3）

## ■まとめ

本稿では、ASTM D7319-07に基づく燃焼エタノール中の塩化物イオンおよび硫酸イオンの分析についてご紹介しました。イオンクロマトグラフHIC-ESPを用いることで、規格に準拠した塩化物イオンおよび硫酸イオンの測定ができました。またイオン交換膜を用いた電気透析式のサブレッサ ICDS-40Aを用いることで、サブレッサで生じるピーク拡散を抑制し、安定した分析が可能です。

### <参考文献>

1) ASTM D4806-08a, Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, [www.astm.org](http://www.astm.org)

2) ASTM D7319-07, Standard Test Method for Determination of Total and Potential Sulfate and Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Direct Injection Suppressed Ion Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007, [www.astm.org](http://www.astm.org)