[Regular Paper]

Reference Material for Calibration of Sulfur in Liquid Fuels at Trace Level

Yuko KITAMAKI* and Kenji KATO

National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563, JAPAN

(Received September 5, 2011)

Sulfur reference material for the calibration of sulfur in liquid fuels at trace level, NMIJ RM 4216-a, have been issued by National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (NMIJ, AIST). Toluene was selected for the candidate reference material. The sulfur reference value of this reference material was determined by analysis of the candidate reference material in ampules. The sulfur reference value is $19 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and the expanded uncertainty ($k=2$) is $5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. The measurement of trace sulfur in the sample was performed using the combustion followed by the ultraviolet fluorescence method. The standard addition method based on the precise gravimetric mixing was applied in the determination.

Keywords

Trace level, Sulfur, Reference material, Fuel, Quality control

1. 緒 言

近年は、産業・環境などの分野において、微量硫黄分を正確に測定することが求められている。そのため、分析機器の発展、特に高感度化や高精度化には非常にめざましいものがある。このような機器の進歩に伴い、実際に分析を行う際には、様々な機器のなかから、分析目的に合った機器を適切に選定して測定を行うことができる場面が多くなってきている。

液体燃料中の硫黄に関して、現在日本では自動車燃料中の硫黄分に対して、10 ppm 以下（サルファーフリー）の規制が設けられている¹⁾。液体燃料中の硫黄分を測定するには、電量滴定法²⁾、蛍光 X 線法³⁾、紫外蛍光法、イオンクロマトグラフィー⁴⁾などがあり、分析対象試料のマトリクス性状や濃度、また測定操作の簡便さなどを考慮して分析方法を選択することができる。一方、これらの分析機器は濃度目盛の校正をする必要がある。校正を適切に行うためには、標準物質を使用する。

液体燃料中の硫黄分を測定するための認証標準物質は、既にいくつかの機関から様々なマトリクスや硫黄濃度のものが供給されている。サルファーフリーに対応する標準物質（ $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下）を挙げると、国外の標準研究機関からは、米国国立標準技術研究所（NIST）から NIST SRM 2298 ($(4.7 \pm 1.3) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、NIST SRM 1616b ($(8.41 \pm 0.12) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、また EU 標準物質・計測研究所（IRMM）から ERM-EF213 ($(9.1 \pm 0.8) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) が供給されている。国内では、(社)石油学会から S0526 ((9.7 ± 0.5) 質量 ppm) が供給されている。(独)産業技術研究所 計量標準総合センター（NMIJ, AIST）からは、機器校正用標準液として、NMIJ CRM 4215-a ($(0.98 \pm 0.02) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)⁵⁾ お

よび NMIJ CRM 4217-a ($(7.81 \pm 0.14) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) を開発し供給を行っている。

一方、クリーンエネルギーとして注目されている燃料電池の使用においては、燃料電池用燃料を製造するための触媒に対して、硫黄が触媒毒となる。そのため、触媒性能を十分に発揮させるためにトレースレベルでの脱硫技術の開発が進められている。しかし、触媒性能評価を適切に行うためのトレースレベル（ $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下）の硫黄標準物質の供給はなかった。そこで NMIJ では、トレースレベルの硫黄標準液、NMIJ RM 4216-a の開発に着手した。

また Kelly らは、2種類の NIST SRM を用いて、分析者が望む濃度の標準液を分析者が調製する方法を提案している⁶⁾。2種類の NIST SRM を質量比で精確に混合調製することにより、機器の校正や検量線の作成に必要な標準液を NIST トレーサブルに調製できる。2種類の認証標準物質を混合して低濃度の標準液を調製する場合、硫黄の認証値が高い標準物質と硫黄分が十分低い標準物質を用意する必要がある。今回開発した NMIJ RM 4216-a は、硫黄分の参考値が $(19 \pm 5) \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ と極めて低い標準液であるため、トレースレベルの硫黄標準液を調製する際の希釈溶媒としても使用することができる。

2. 実 験**2.1. 値付け方法**

認証標準物質の値付けには、参照標準を必要としない絶対測定法（一次標準測定法）の採用が推奨されており、前述した NIST SRM 2298, NIST SRM 1616b や ERM-EF213 の値付けには、一次標準測定法の一つである同位体希釈質量分析法（IDMS 法）が用いられている。IDMS 法は複雑なマトリクス試料中の微量成分を最も精確に測定する方法である^{7)–9)}。しかし、IDMS 法は複雑な試料前処理操作を必要とし、測定ブランクが大きく、

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: y-kitamaki@aist.go.jp

トレースレベルの硫黄を正確に値付けするのは困難である。近年、Barkerらは、バイオディーゼルおよびディーゼル燃料中の硫黄分析について、蛍光X線法を用いた標準添加法による評価法について検討した¹⁰⁾。蛍光X線法は測定試料マトリクスの炭素／水素比が硫黄の検出応答に大きく影響する。そのため、標準液と実試料のマトリクスが大きく異なると、硫黄の定量値にバイアスがかかるために正確な定量が難しい。しかし、標準添加法を用いることにより、マトリクス効果をキャンセルした測定が可能となる。IDMS法で評価した $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ レベルの認証標準物質(NIST SRM 2723a, ERM-EF674a)について、蛍光X線法による標準添加法で定量した結果は、IDMS法による認証値の拡張不確かさの範囲内でよく一致していた。このことは、標準添加試料の調製を質量比で正確に行うことで、一次標準測定法と同様の適切な定量値が得られることを示している。

そこでNMIJでは、NMIJ RM 4216-aの開発にあたり、試料調製を質量比で行う標準添加法を用いて値付けを行うことにした。しかし、トレースレベルの測定においては、蛍光X線法では感度が十分ではない。そこで、より高感度な測定方法である紫外蛍光法を用いることにした。

2.2. 候補標準の選定および調製

日本では、液体燃料中の硫黄分析において、硫黄標準液を調製するときの希釈溶媒にトルエンがよく使用されていることから、NMIJ RM 4216-aの候補標準にはトルエンを選定した。NMIJ RM 4216-aは、市販品として入手可能なトルエン中に含まれる硫黄分に対して正確に値付けしたものである。

市販のトルエン中に含まれる硫黄分は、同じ試薬グレードでも、試薬の生産ロットによって数 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ～数十 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 程度と大きく異なる。そこで、候補標準を選定するにあたり、数種類の市販トルエンを入手して燃焼-紫外蛍光法による評価を行った。得られたピーク面積を比較し、シグナルが最も低かったトルエンを候補標準とした。選定した高純度トルエン(分光分析用)は関東化学(株)により、アルゴン雰囲気下において350本の茶褐色アンプル瓶に30 mLずつ小分けされた。

2.3. 試薬および装置

標準添加試料の調製において、添加する標準液としてはNMIJ CRM 4215-aを使用した。燃焼-紫外蛍光法における硫黄化合物形態の違いによる値付けへの影響を検討するために、添加する標準液としてNIST SRM 2298を用いた分析も行った。

硫黄分の分析には、微量硫黄分析計TS-100V((株)三菱化学アナリテック製)を用いた。なお、トレースレベルの硫黄を検

出するために濃縮ユニットであるTRU-100((株)三菱化学アナリテック製)をTS-100Vの燃焼管下流に接続した。キャリアガスは、液化アルゴンを気化させたアルゴンおよび酸素(>99.5%)をパイプラインで供給しているものを使用した。燃焼に関する測定条件は、キャリアガス流量(アルゴン: $250\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 酸素: $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 補助ガス流量(試料燃焼中は酸素: $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 試料を燃焼していないときはアルゴン: $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 燃焼管温度(上部: 900°C , 下部: 1000°C), 試料注入量: $250\text{ }\mu\text{L}$, 試料注入速度: $1.2\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ である。濃縮ユニットは、試料を注入し始めてからトラップ温度 200°C で生成ガスをトラップさせた。トラップ時間は400 s(試料をすべて燃焼させ濃縮させるに十分な時間)である。その後、 800°C に上昇させて紫外蛍光検出器で測定した。

標準添加試料を質量比混合法にて正確に調製するために、化学天秤XS205(メトラー・トレド製)を使用した。この天秤の校正は、計量法校正事業者登録制度(JCSS)により行った。

3. 結果

3.1. 均質性試験

アンプル詰めされたNMIJ RM4216-a中の硫黄分に対して均質性試験を行った。均質性試験は、小分けされた350本のアンプルの中から、ランダムに10本を抜き取って行った。ただし10本のうちには、アンプル溶封順で最初と最後の2本を含めている。各アンプル中の試料は、測定バイアル5本に約5 mLずつ採取した。計50本の測定バイアル中の試料は、燃焼-紫外蛍光法にて各1回ずつ測定した。なお測定順は、アンプル溶封順ではなく、ランダムに行った。測定結果をTable 1に示す。評価はISO Guide 35に従い、得られたピーク面積を用いて分散分析を行い、測定の精度を含めたアンプル間変動 u_{ba} を算出した¹¹⁾。その結果、均質性に伴う相対不確かさは2.11%と求められた。

3.2. 調製ばらつき評価

S1単位にトレサブルな標準物質の値付け方法の一つに質量比混合法がある。標準ガスや無機標準液などの一次標準物質は質量比で調製される場合が多い。しかし、トルエンなどの有機溶媒は揮発性が高いため、一般的に安定して秤量することは難しい。そこで、秤量中における試料の揮発による調製濃度の変化を防ぐために、調製容器はアルミシールバイアルとミニナートバルブ(GL Science)を使用した。ミニナートバルブを用いることにより、揮発性の高い有機溶媒も正確に秤量するこ

Table 1 Homogeneity Study of NMIJ RM 4216-a

Ampule No.	1	66	108	151	185	216	250	289	330	363
Peak area	3770477 ^{a)}	2345272	2440703	2257802	2020941	1988882	1955316	1840724	1783092	1754021
	2101198	1853097	2448178	1910672	1934686	1819355	2143010	1766994	2060443	2013545
	2263414	2254479	1937760	1973139	2233724	2233517	2490838	2559052	2451767	2083629
	2019763	2010317	2135470	2013421	2246896	2056942	2113482	2134002	2253868	2139469
	2457970	2183348	2136230	1922840	2192758	2141022	1946952	2119540	2166896	2251521
Average	2210586	2129303	2219668	2015575	2125801	2045944	2129920	2084062	2143213	2048437
SD	193536	197281	220566	141495	139924	154347	220606	311895	247259	186190
Total Average	2113305									

a) This measurement result was rejected by the Grubbs outlier test.

とができる¹²⁾。しかし、試料調製には、秤量精度だけでなく調製時における調製操作の精度（調製ばらつき）も評価する必要がある。

調製ばらつきを見積もるために、硫黄分が約 $50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ になるように、測定試料を同一日に3回独立に調製し、紫外蛍光法で測定した。調製方法は、風袋（ミニナートバルブを取り付けたアルミシールバイアル）を秤量した後、ガスタイトシリンジでトルエン（和光純薬工業(株)、インフィニティピュアグレード）約20 mLを注入し秤量した。トルエンを入れた秤量値から風袋の秤量値を差し引くことで、トルエンの採取量を求めた。その後、別のガスタイトシリンジでNMIJ CRM 4215-a 約1 mLを注入し秤量した。NMIJ CRM 4215-aを入れた秤量値からトルエンを入れたときの秤量値を差し引くことで、NMIJ CRM 4215-aの精確な採取量を求めた。なお、秤量時の気温と湿度を記録し、浮力補正に用いた。

得られたピーク面積 A_{meas} は、Eq. (1) に示すように独立に調製した各試料の調製濃度 C_x で規格化し、規格化ピーク面積 A_{norm} に変換した。調製ばらつきは、規格化ピーク面積 A_{norm} を分散分析して求めた。

$$A_{\text{norm}} = \frac{A_{\text{meas}}}{C_x} \times 50 \quad (1)$$

分散分析の結果、調製に伴う相対不確かさは1.58 % と評価した。

3.3. 特性値および不確かさの算出

3.3.1. 測定バックグラウンドの評価

値付けは標準添加法で行った。標準添加法はマトリクス効果をキャンセルできるという利点がある一方、微量分析の場合においては、測定中のバックグラウンドを適切に評価し補正する必要がある。本開発において、使用した微量硫黄分析計はトレースレベルの硫黄を測定することが可能である。しかし、試料を導入しないで測定を行った時も、硫黄のピークがわずかに見られたため、これを測定バックグラウンドとして補正した。

濃縮ユニットを取り付けた紫外蛍光法の場合に考えられる測定バックグラウンドには、キャリアガス中の不純物、装置内の材質やコンタミネーションに起因するものが考えられる。この測定バックグラウンドについて、NMIJ CRM 4215-a の開発時に、トラップ時間（400～1200 s）が長くなるほどバックグラウンドシグナルが直線的に増大することを報告した⁵⁾。すなわち、装置内を流れるキャリアガス量が多くなるほど、キャリアガス中の不純物や装置内のコンタミネーション成分などが濃縮ユニット内で濃縮されるために、測定バックグラウンドとして現れると推察した。

装置内でのコンタミネーションが主な測定バックグラウンド要因であると仮定すると、装置を稼働させ続ければ、装置内が徐々にクリーンアップされ、測定バックグラウンドは低減されると思った。そこで、測定バックグラウンドを連続50回（約15時間）測定し、バックグラウンドシグナルの経時変化について検討した。

測定は、測定前にあらかじめ装置を立ち上げ、燃焼炉の温度およびガス流量を測定開始直前の状態で約3時間放置した後で行った。クリーンアップとして、試料を注入しない条件をつくるために、オートサンプラーから試料採取用のガスタイトシリ

Fig. 1 Effect of the Measurement Time on Background Signal

Fig. 2 Preparation Scheme of Standard Addition Samples for the Determination of Sulfur in NMIJ RM 4216-a

ンジを取り外して測定を行った。結果を Fig. 1 に示す。測定を開始して約30回目（約10時間）までは、わずかではあるが徐々にシグナル値が減少する傾向が見られたが、それ以降は減少傾向は見られなくなった。この結果から、あらかじめ装置内を半日から一日程度十分にクリーンアップしておけば、測定中は常に一定のバックグラウンドが現れると考えられた。よって、NMIJ RM 4216-a の値付けおよび不確かさ評価においては、バックグラウンドを測定し実験的に評価して、その結果を補正することにした。ただし、装置内のクリーンアップに要する時間は、測定履歴によっては、もっと多くの時間をかける必要がある場合もあると考えられる。

3.3.2. 特性値の決定および不確かさ算出

特性値を標準添加法で決定するにあたり、測定試料は、NMIJ RM 4216-a に添加する標準液として NMIJ CRM 4215-a を用いて調製した。調製した試料濃度は添加量ゼロを含めて4、5点である。調製スキームを Fig. 2 に示す。調製方法は3.2. で述べたように、ミニナートバルブ付アルミシールバイアルを用いて行い、秤量時の気温と湿度を記録し浮力補正に用いた。NMIJ RM 4216-a の採取量は約20 mL、CRM 4215-a の採取量は0～1 mL である。

質量比混合法で調製した標準液の硫黄濃度とピーク面積の関係は直線回帰である。

$$Y = bx + a \quad (2)$$

ここで、 x は調製した標準液の硫黄濃度（試料中に元々含まれている硫黄分は除く）、 Y は得られたピーク面積、 a は Y 切片、 b は回帰線の傾きである。標準添加法では、得られるピーク面積は、試料中に元々含まれている分析対象成分由来のシグナルと添加した標準由来のシグナルで構成されていることが理想的である。しかし今回のように、測定バックグラウンドがある場合は、補正を行う必要がある。そこで、3.3.1. で述べたように、値付けのための測定を行う前にあらかじめ、測定バックグラウンドを評価し、その結果を以下のように補正することにした。

測定で得られたピーク面積 Y は、NMIJ RM 4216-a に元々含まれている硫黄のシグナル y_{toluene} 、添加された硫黄のシグナル y_{spike} 、および測定バックグラウンドシグナル y_{bk} の合計である。

$$Y = y_{\text{toluene}} + y_{\text{spike}} + y_{\text{bk}} \quad (3)$$

Eq. (2) と Eq. (3) より、測定試料中の硫黄によるシグナルは、

$$y_{\text{toluene}} + y_{\text{spike}} = bx + a - y_{\text{bk}}$$

である。よって、NMIJ RM 4216-a 中の硫黄分 x_s は、 $(y_{\text{toluene}} + y_{\text{spike}}) = 0$ のときの x 値として、Eq. (4) のようにバックグラウンドを補正して算出される。

$$x_s = \frac{a - y_{\text{bk}}}{b} \quad (4)$$

Fig. 3 に、NMIJ RM 4216-a 中の硫黄を測定した結果を示す。また、Table 2 に定量値の不確かさ $u(x_s)$ のバジェット表を示す。Table 2 に示すように、定量値の不確かさ $u(x_s)$ は、回帰線から得られる定量値の不確かさ¹³⁾ と y_{bk} の測定ばらつきを合成して

The dotted line is the analyzer background. Sulfur concentration of samples are 0 to 50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Fig. 3 The Determination of Sulfur in NMIJ RM 4216-a

算出した。上記の操作による NMIJ RM 4216-a 中の硫黄の定量は、測定日を変えて、独立に3回行った。結果を Table 3 に示す。以上の測定結果から、硫黄分の特値は3回の定量結果の平均として $19 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ と決定した。

3回の定量結果の平均によって求めた NMIJ RM 4216-a 中の硫黄分の測定不確かさは、測定値の平均の不確かさと各測定の不確かさを合成して求めた。測定値の平均の不確かさ $u(\bar{x})$ は、ISO Guide 35 を参考に以下のように求めた¹¹⁾。測定値の平均の標準偏差 s は、

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^3 (x_{s,n} - \bar{x})^2}{n-1}} = 2.84 \quad (5)$$

$$u(\bar{x}_s) = \frac{s}{\sqrt{n}} = 1.64 \quad (6)$$

よって、3回の測定結果による測定値の不確かさ u は Eq. (7) の式を用いて算出した。

$$u = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^3 u^2(x_{s,n})}{n^2} + u^2(\bar{x}_s)} = 2.16 \quad (7)$$

NMIJ RM 4216-a の主な不確かさ要因は、均質性、調製ばらつき、添加した標準液 NMIJ CRM 4215-a 中の硫黄分、定量の不確かさであるとし、特値の不確かさの見積もりを行った。不確かさのバジェット表を Table 4 に示す。Table 4 より、相対拡張不確かさ ($k=2$) は 0.24 (24%) と見積もられたため、特値の拡張不確かさは、 $19 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \times 0.24 = 5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ と決定した。

3.4. 硫黄化合物形態の違いによる値付けへの影響

NMIJ RM 4216-a の値付けに用いた添加標準液は NMIJ CRM 4215-a である。これは硫黄化合物としてチオフェンを用い、トルエンに添加した標準液である。そのため、今回検討した値付け方法において、チオフェン以外の硫黄化合物を添加する標準液として用いても、定量値へ影響しないことを検討した。添加する標準液には NIST SRM 2298 を使用した。NIST SRM 2298 の硫黄分認証値は NMIJ CRM 4215-a に最も近い。そのため、調製から測定におけるすべての過程において、値付け時と同様

Table 3 Sulfur Determination in RM 4216-a by the Standard Addition Method

n	$x_{s,n} [\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$	$u(x_{s,n}) [\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$
1	15.7	1.5
2	20.2	3.8
3	20.9	1.1
Properly value	18.9	2.16

Table 2 Uncertainty Budget of the Measurement Value

Source of uncertainty	Value x_i	Standard uncertainty $u(x_i)$	Unit	$c_i (= \partial f / \partial x_i)$	$ c_i u(x_i)$
Measurement	15.65	1.36 ^{a)}	$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	1	1.36
Background signal	556363	58108.8		$1/b$	5.88×10^{-1}
Combined standard uncertainty	15.7		$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		1.5

a) The standard uncertainty of measurement was estimated by using Eq. (5.10) in Ref. 13.

Table 4 Estimation of the Uncertainty Budget of RM 4216-a

Source of uncertainty	Relative standard uncertainty	c_i	$ c_i u(x_i)$
Homogeneity	0.0211	1	0.0211
Preparation variation	0.0158	1	0.0158
CRM 4215-a (starting material)	0.01 ^{a)}	-1	0.01
Measurement of sulfur in RM 4216-a	0.014 ^{b)}	1	0.014
Relative combined standard uncertainty			0.12
Relative expanded uncertainty (the coverage factor; $k=2$)			0.24

a) The certified value of CRM 4215-a is $(0.98 \pm 0.02) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (the coverage factor is $k=2$). Therefore, standard uncertainty is $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

b) In the Table 3, the standard uncertainty of the properly value of NMIJ RM 4216-a is estimated $2.16 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. The relative standard uncertainty to the properly value can be estimated 0.114.

の操作で NMIJ RM 4216-a 中の硫黄分の評価を行うことができる。また、NIST SRM 2298 は、ハイオクタンガソリン中に含まれる硫黄分を IDMS 法で値付けした標準物質であり、硫黄分に関して正確に値付けされている一方、含まれている硫黄化合物形態に関する情報はない。しかしながら、マトリクスがガソリンであることから、チオフェンと同程度に揮発性の高い硫黄化合物が含まれていると推測された。NIST SRM 2298 を添加する標準液として用いて候補標準を測定した結果、NMIJ RM 4216-a 中の硫黄分は $(19 \pm 9) \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ と評価された。NIST SRM 2298 を添加標準液として用いた結果の拡張不確かさが大きい理由は、NIST SRM 2298 の認証値の不確かさが NMIJ CRM 4215-a よりも大きいこと、および検討実験時の測定ばらつきが大きかったことが要因である。それでも、定量値は NMIJ CRM 4215-a を添加標準液に使用して得られた特性値と同程度の結果となった。見積もられた拡張不確かさが大きいために断定することはできないが、標準添加法で値付けを行う際に、添加標準液と実試料の性状が大きく異ならなければ、添加標準液中に含まれる硫黄化合物形態の違いによる影響は、本標準液の値付けにおいて、大きな影響はなかった。つまり、本値付けにおいては、添加標準液として硫黄化合物をチオフェンで代表しても影響はないと推測した。

4. 結 論

硫黄分析におけるトレースレベルの校正に利用可能な標準液 NMIJ RM 4216-a を開発した。NMIJ RM 4216-a の参考値は、燃焼-紫外蛍光法を用いた標準添加法による分析で決定した。トルエン中のトレースレベルの硫黄分を分析するために、濃縮ユニットを燃焼管下流に接続した。これにより、トルエン中の硫黄分を測定できる。一方で、測定バックグラウンドの補正が必要となった。装置内を十分にクリーンアップした後、バックグラウンド信号を測定前にあらかじめ評価して、値付けの際の補正に使用した。

今回考案した評価方法において、適切に評価された高濃度の硫黄標準液を添加する標準として用い、質量比で適切に調製を行えば、燃焼-紫外蛍光法で測定を行う際には、硫黄化合物形態の違いによる影響は評価した拡張不確かさの範囲内では見ら

れなかった。

NMIJ RM 4216-a は、(独)産業技術総合研究所 計量標準総合センター (NMIJ, AIST) から 2009 年より頒布されている。参考値は $(19 \pm 5) \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ である。NMIJ RM 4216-a を用いることによって、トレースレベルの硫黄分を測定する際の機器校正をすることができる。また、NMIJ CRM 4215-a, NMIJ CRM 4217-a など、より高い濃度の硫黄標準液と組み合わせることによって、 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下のレベルの標準液を調製する際の希釈溶媒としても利用することができる。

References

- 1) Petroleum Association of Japan, <http://www.paj.gr.jp/index.html>.
- 2) White, D. C., *Anal. Chem.*, **49**, 1615 (1977).
- 3) Miskolczi, N., Bartha, L., Antal, F., Dudas, C., *Talanta*, **66**, 1264 (2005).
- 4) Andrew, M., Burholt, I. M. V., Kernoghan, N. J., Lynch, T. P., Mackison, R., Meador, D., Price, J. A., Schofield, P., *J. Chromatogr.*, **640**, 111 (1993).
- 5) Kitamaki, Y., Shimizu, Y., Kato, K., *Anal. Bioanal. Chem.*, **391**, 2089 (2008).
- 6) Kelly, W. R., MacDonald, B. S., Leigh, S. D., *J. ASTM Int.*, **4**, 2 (2007).
- 7) Kelly, W. R., Vocke Jr., R. D., Mann, J. L., Turk, G. C., *Metrologia*, **44**, 08008 (2007).
- 8) Kelly, W. R., Paulsen, P. J., Murphy, K. E., Vocke Jr., R. D., Chen, L. T., *Anal. Chem.*, **66**, 2505 (1994).
- 9) Hearn, R., Berglund, M., Ostermann, M., Pusticek, N., Taylor, P., *Anal. Chim. Acta*, **532**, 55 (2005).
- 10) Barker, L. R., Kelly, W. R., Guthrie, W. F., *Energy & Fuels*, **22**, 2488 (2008).
- 11) JIS Q 0035, "Reference materials —General and statistical principles for certification," Japanese Standards Association, Tokyo (2008).
JIS Q 0035, "標準物質—認証のための一般的及び統計的な原則," 日本規格協会, 東京 (2008).
- 12) Ueno, H., *THE CHEMICAL TIMES*, No. 1, 3 (2003).
- 13) Miller, J. N., Miller, J. C., "Statistics and chemometrics for analytical chemistry," Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., Tokyo (2006), p. 142.
Miller, J. N., Miller, J. C., "データのとり方とまとめ方—分析化学のための統計学とケモトリックス (第2版)," 共立出版, 東京 (2006), p. 142.

要 旨

液体燃料中のトレースレベル硫黄分分析用標準液の開発

北牧 祐子, 加藤 健次

(独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門, 305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1 つくば中央第3事業所

(独)産業技術総合研究所 計量標準総合センター (NMIJ, AIST) では, トレースレベルの硫黄分を精確に測定するための校正用標準液, NMIJ RM 4216-a を開発した。開発した標準液は, 液体燃料中のトレースレベルの硫黄分を測定するときの機器校正用として使用できる。標準液の原料には高純度トルエ

ンを用い, 硫黄分の参考値は, アンブル詰めした候補標準を分析して値付けした。硫黄分の参考値は $19 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 拡張不確かさは $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($k=2$) である。測定には, 燃焼-紫外蛍光法を採用し, トルエン中の硫黄分の決定は標準添加法で行った。

.....