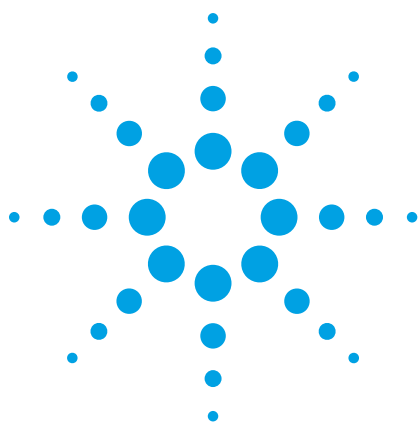




マイクロ波プラズマ原子発光分光 によるエタノール燃料中の Cr、Ni、Pb、V の測定

アプリケーションノート

エネルギー・燃料

著者

George L. Donati*, Renata S.
Amais*, Daniela Schiavo†、
Joaquim A. Nóbrega*

* Group of Applied Instrumental
Analysis, Department of Chemistry,
Federal University of São Carlos,
São Carlos, SP, Brazil

† Agilent Technologies
São Paulo, SP, Brazil



概要

マイクロ波プラズマ原子発光分光分析装置 (MP-AES) による簡単な希釈手順を用いた、エタノール燃料中 Cr、Ni、Pb、V の測定方法をご紹介します。サンプル前処理が簡単で、特殊なガスや高価なガスは必要ありません。この分析で得られる検出下限 (0.3~40 µg/L) はいずれも、燃料燃焼による環境負荷やエンジン性能における燃料汚染の影響に関する主要法規制の要件を満たしています。



Agilent Technologies

はじめに

エタノール燃料は、1970年代の最初の石油危機以来、自動車で広く使用されるようになっていました。最近では、数多くのフレックス燃料エンジンの発売と、再生可能エネルギーの使用による環境上の利点により、世界中でエタノールの生産と消費が拡大しています。ブラジルでは、エタノール燃料はサトウキビからつくられます。サトウキビは収穫量が多く、持続可能なエネルギーの1つに数えられます [1]。

燃料中に金属が存在すると、酸化分解反応により、エンジン性能が低下したり、燃料品質が悪化したりすることがあります [2]。また、サトウキビの生育した土壌の分解により、一部の毒性元素が自然にエタノール中に混入することもあります。あるいは、製造、保管、輸送の際に毒性元素が燃料に入りこむケースもあります。そのため、こうした毒性元素により、燃料燃焼後の空気汚染が拡大するおそれがあります [3]。

このアプリケーションノートでは、Agilent 4100 マイクロ波プラズマ原子発光分光分析装置 (MP-AES) を用いたエタノール燃料の直接分析による Cr、Ni、Pb、V の測定方法を紹介します。この装置は、磁気的に結合したマイクロ波エネルギーにより生じる窒素プラズマをベースにしています。そのおもな利点としては、ランニングコストやメンテナンスコストの削減が挙げられます。窒素ガスジェネレータとエアコンプレッサだけで十分に機器を動作できるため、他のガスは必要ありません。この実験では、1 % v/v HNO₃ 水溶液を用いたエタノールの希釈により、正確な分析結果を簡単に得ることができました。

実験手法

使用機器

Agilent 4100 MP-AES を使用しました。サンプル導入システムの構成は、溶媒耐性チューブ、ダブルパスサイクロニックスプレーチャンバ、不活性 OneNeb ネブライザです。水溶液による希釈以外の前処理をおこなわずに、燃料サンプルを直接導入するため、外部ガスコントロールモジュール (EGCM) を用いて空気を窒素プラズマに導入し、トーチおよびブレ光学ウィンドウでの炭素析出を防止しました。空気を導入することで、プラズマを安定化させ、バックグラウンド発光を低減する効果も得られます。

Agilent MP Expert ソフトウェアのオートバックグラウンド補正機能を用いて、バックグラウンド補正を自動的におこないました。この機能は、各元素のバックグラウンドスペクトルを記録および保存し、差し引きします。バックグラウンドスペクトルはブランク溶液から得られるものです。その後、すべてのサンプル溶液から、このスペクトルが差し引かれます。また、モニタリングする各波長について、ネブライザ圧力や観測ポジションなどのパラメータを自動的に最適化することもできます。表 1 と 2 に、エタノール燃料サンプル中の Cr、Ni、Pb、V の測定に用いた機器動作条件と設定を示しています。

表 1. エタノール燃料サンプルの直接分析に用いた Agilent 4100 MP-AES 動作条件

機器パラメータ	動作条件
ネブライザ	不活性 OneNeb
スプレーチャンバー	サイクロニックスダブルパス
読み取り時間 (秒)	5
反復回数	3
安定化時間 (秒)	15
バックグラウンド補正	Auto

表 2. Cr、Ni、Pb、V の測定に用いたネブライザ圧力と EGCM 設定

元素	波長 (nm)	ネブライザ圧力 (kPa)	EGCM
Cr	425.433	240	高
Ni	352.454	180	高
Pb	405.781	100	高
V	437.923	240	高

試薬と標準溶液

すべての溶液の前処理には、サブボイリング蒸留システム (Milestone、ソリーゾレ、イタリア) によりあらかじめ精製した硝酸 (Merck、ダルムシュタット、ドイツ) を使用しました。それぞれ 1000 mg/L の Cr、Ni、Pb、V を含む単元素原液 (Tec-Lab、Hexis、サンパウロ、SP、ブラジル) を用いて標準溶液を作成し、添加実験をおこないました。分析グレードのエタノール (J. T. Baker、ピッツバーグ、NJ、USA) を用いて、検量線の作成に使用する標準溶液のマトリックスマッチングをおこないました。

サンプルとサンプル前処理

エタノール燃料サンプル (水和エタノール) をサン・カルロス (SP、ブラジル) のガソリンスタンドで入手しました。ブラジルの法規則の規定では、水和エタノール燃料に含まれる水の最大許容量は 4.9 % v/v です [4]。サンプルを HNO₃ 1 % v/v で 10 倍に希釈しました。1 % v/v HNO₃ 中にそれぞれ Cr、Ni、Pb、V を含む有機標準溶液の適量を希釈し、外部キャリブレーションメソッドに使用する標準溶液を作成しました。各標準溶液にエタノールを加え、最終濃度を 10 % v/v としました。

結果と考察

性能指標

サンプル分析前に、各分析対象物の分析性能を評価しました。バックグラウンド相当濃度 (BEC)、シグナル/バックグラウンド比 (SBR)、各 10 回の連続ブランク測定 of 相対標準偏差から、検出下限 (LOD) と定量下限 (LOQ) を算出しました。表 3 に、得られた LOD および LOQ を示しています。これらのデータからは、フレイム原子吸光分光法 (FAAS) などと比べた場合の 4100 MP-AES の優れた分析性能が見てとれます。マイクロ波プラズマは、特に Cr や V などの難揮発性元素で大きな効果を発揮します。このケースでは、プラズマでの到達温度が高いため、優れた LOD が得られます。亜酸化窒素-アセチレンフレイムを用いる FAAS 分析のように特殊なガスを導入する必要はありません [5]。

エタノール燃料サンプルの直接分析の精度を評価するために、添加実験をおこないました。結果を表 4 に示しています。分析したすべての元素で、回収率は 92~108 % でした。このことは、有機化合物や Cu、Na、Fe などの元素により生じるマトリックス効果が小さいことを示しています。

表 3. MP-AES によるエタノール燃料中 Cr、Ni、Pb、V 測定の性能指標
* 機器の検出下限と定量下限
† サンプル希釈 (HNO₃ 1 % v/v 中に 1:9 v/v エタノール燃料) を考慮した検出下限

元素	LOD* (µg/L)	LOQ* (µg/L)	サンプルの LOD† (µg/kg)
Cr	0.7	2.2	9
Ni	16	52	200
Pb	40	130	490
V	0.3	0.9	4

表 4. エタノール燃料サンプル中 Cr、Ni、Pb、V 測定の添加実験

元素	添加 (µg/L)	検出 (µg/L)	回収率 (%)
Cr	20	21.2 ± 1.2	106
	100	95.1 ± 1.2	95
	500	460 ± 30	92
Ni	100	95.3 ± 0.8	95
	400	430 ± 10	108
Pb	1000	990 ± 10	99
	20	19.8 ± 1.6	99
V	100	98.4 ± 1.4	98
	500	460 ± 20	92

結論

Agilent 4100 MP-AES を用いたエタノール燃料の直接分析は、ルーチン分析に容易に導入できるシンプルで効果的なメソッドです。3 種類のサンプルを分析したところ、いずれも分析対象元素による汚染は見られませんでした (すなわち、元素濃度が検出下限未満)。1 % v/v HNO₃ を用いた簡単な希釈注入手順により、Cr、Ni、Pb、V を正確に測定できました。EGCM により、トーチとプレ光学コンポーネントでの炭素析出が防止され、バックグラウンドシグナルの低減および精度向上という効果が得られました。

参考文献

- [1] Silva, J. E., Silva, F. A., Pimentel, M. F., Honorato, R. S., Silva, V. L., Montenegro, M. C. B. S. M. & Araújo, A. N. (2006). A flow-batch internal standard procedure for iron determination in hydrated ethanol fuel by flame atomic absorption *spectrometry*. *Talanta*, 70, 522–526.
- [2] Oliveira, M. F., Saczk, A. A., Okumura, L. L., Fernandes, A. P., Moraes, M. & Stradiotto, N. R. (2004). Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury film electrode. *Anal. Bioanal. Chem.*, 380, 135–140.
- [3] Saint'Pierre, T. D., Maranhão, T. A., Frescura, V. L. A. & Curtius, A. J. (2005). The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by electrothermal vaporization - inductively coupled plasma mass spectrometry using external calibration. *Spectrochim. Acta Part B*, 60, 605–613.
- [4] Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels. Resolution ANP 7, D.O.U. 10.2.2011.
- [5] Amorim, F. A. C., Welz, B., Costa, A. C. S., Lepri, F. G., Vale, M. G. R. & Ferreira, S. L. C. (2007). Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. *Talanta*, 72, 349–359.

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2012
Published August 9, 2012
Publication number: 5991-0771JAJP



Agilent Technologies