

# Agilent 4200/4210 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 原油の直接多元素分析

## アプリケーションノート

石油化学、エネルギー、および燃料

### 著者

Jenny Nelson<sup>1</sup>, Greg Gilleland<sup>1</sup>, Laura Poirier<sup>2</sup>,  
David Leong<sup>2</sup>,  
Paul Hajdu<sup>2</sup> and  
Francisco Lopez-Linares<sup>2</sup>

1. Agilent Technologies, Inc., USA,

2. Petroleum and Material Characterization Unit,  
Chevron Energy Technology Co. USA



### 概要

石油産業では、生産サイクルのすべての段階で、原油の金属濃度を把握することが非常に重要です。石油貯留槽内での原油の移動をモニタリングするために金属が使用されます。金属は、ビジネスチャンスを示します。また、触媒の効率に影響を及ぼしたり、触媒を不活性化したりします。最終製品の品質と仕様に不可欠なものでもあります。石油化学工場の廃棄物や土地造成による土壌汚染などの環境問題を回避するためにも、金属が綿密にモニタリングされます。

Verified for Agilent  
**4210 MP-AES**



**Agilent Technologies**

通常、石油ラボで水性サンプルまたは有機サンプル中の元素を同定および定量する際には、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES)、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)、フレイム原子吸光 (FAAS)、蛍光 X 線 (XRF)、および中性子放射化分析 (NAA) などの技法を使用します。ただし、マイクロ波プラズマ原子発光分光分析 (MP-AES) 技術も、この産業に適したものであり、複雑な有機マトリックスを含めた幅広い種類のサンプルの多元素分析に使用されることが増えています。さらに、石油産業が操業している現地または遠隔地で、元素分析が必要となることがしばしばありますが、場所によっては実施が困難である場合があります。アジレントの 4200 MP-AES では、磁気結合マイクロ波エネルギーを使用して、窒素ガスにより堅牢な安定したプラズマを生成します。プラズマに必要な窒素は、Agilent 4107 窒素ジェネレータを使用して空気から直接抽出するか、または窒素ボンベから取得します。従来のフレイム原子吸光技法および ICP 技法と比べ、MP-AES では、原子化ソース/イオンソースを維持するために、アセチレンやアルゴンガスのような高価な可燃性ガスは不要となります。その結果、ランニングコストを削減し、自動分析を安全に実施できます。

油の分析における元素の測定向けに、いくつかの ASTM メソッドがあります。例えば、ASTM D7691 では、有機溶媒によって希釈した後の原油中の S、V、Fe、および Ni の分析に、ICP-OES を指定しています。ASTM D5708 と D5863 の両方で、それぞれ ICP-OES による Ni、V、および Fe の測定と、FAAS による Ni、V、Fe、および Na の測定に、酸分解または有機溶媒を用いた直接希釈を指定しています。

このアプリケーションノートでは、*o*-キシレンでの単純な 1:10 希釈の後の、Agilent 4200 MP-AES による 20 種の原油サンプル中の V、Ca、Fe、Ni、および Na の分析について説明します。ICP-OES と ICP-MS を組み合わせて使用して得られた結果も、比較のために示します。このアプリケーションは、アジレントの 4210 MP-AES にも適用できます。

## 実験方法

### 使用機器

すべての測定は、Agilent 4107 窒素ジェネレータから供給された窒素を使用して Agilent 4200 MP-AES で実施しました。サンプル導入システムは、MicroMist ネブライザ、ダブルパスガラス製サイクロニックスプレーチャンバ、および耐溶媒サンプルチューブで構成されています。外部ガス制御モジュール (EGCM) アクセサリを使用して、プラズマに空気を注入することにより、トーチ内で炭素沈殿物の堆積を防ぎ、有機サンプルの分析に伴うプラズマの不安定化を克服し、プラズマ中の炭素種に起因するバックグラウンド発光を低減しました。

機器は、直観的に使用できる MP Expert ソフトウェアによって制御されます。MP-AES は、連続した波長範囲を特徴としており、MP Expert ソフトウェアは、シンプルなメソッド開発用に元素が選択されると、推奨波長、ネブライザ流量、および EGCM 設定を自動的に追加します。強力な自動バックグラウンド補正モードは、有機マトリックスに起因するバックグラウンド発光を容易に処理するため、ユーザーが介入しなくても正確な補正が行われます。

機器の使用条件と分析対象の設定を、表 1a および表 1b に示します。

表 1a. Agilent 4200 MP-AES の使用条件

パラメータ	値
EGCM 設定	低
ポンプ速度 (rpm)	5
サンプルチューブ	Viton 有機チューブ 黒/黒
廃液チューブ	Viton 有機チューブ 青/青
読み取り時間 (秒)	3
繰り返し回数	3
サンプル取り込み遅延 (秒)	55
安定化遅延 (秒)	10
取り込み中の高速ポンプ	使用
バックグラウンド補正	自動

表 1b. 分析対象および波長とネプライザ流量のリスト。

元素	波長 (nm)	ネプライザ流量 (L/min)
Ca	396.847	0.7
Fe	259.940	0.7
K	769.897	0.7
Na	588.995	0.7
Ni	341.476	0.7
V	311.070	0.7
Sc (内部標準)	335.372	0.7

### 標準およびサンプル

今回の調査では、幅広い API 比重、窒素および硫黄 (N&S) 含有量、および密度をカバーする、20 種の原油サンプルを分析しました。

それぞれの原油サンプルを *o*-キシレン (Fisher Scientific 社) で重量比 1:10 で希釈しました。鉱物油のマトリックス移動相溶媒 (Fisher Scientific 社)、分散剤 (Chevron Oronite)、および内部標準としてのスカンジウム (Conostan<sup>®</sup>) をすべての標準、サンプル、およびブランクに追加して、各溶液での全体の油の濃度を 10 % (w/w) にしました。サンプルを希釈することで、酸分解と比較して、サンプル前処理の時間が最小限まで短縮され、分析対象の損失や汚染を最小限にしながら、さまざまなサンプルをタイムリーに分析できます。

事前に前処理された *o*-キシレン希釈剤で Conostan<sup>®</sup> S-21+K 標準によって重量比で希釈することにより、0、2、5、および 10 ppm の濃度で V、Ca、Fe、Ni、Na、および K を対象としてキャリブレーション標準を前処理しました。マトリックス移動相溶媒およびスカンジウム内部標準を含む *o*-キシレン希釈剤を、キャリブレーション用のブランクとして分析しました。

Ca、Fe、K、Na、Ni、および V の回収率をテストするため、原油サンプルに、885 ppm の Conostan<sup>®</sup> S-21+K 標準を添加しました。

## 結果と考察

### 有効なキャリブレーション範囲

Fe の検量線を図 1 に示します。MP-AES の有効な範囲がはっきりと分かります。すべての相関係数は 0.999 を超えました (表 2)。

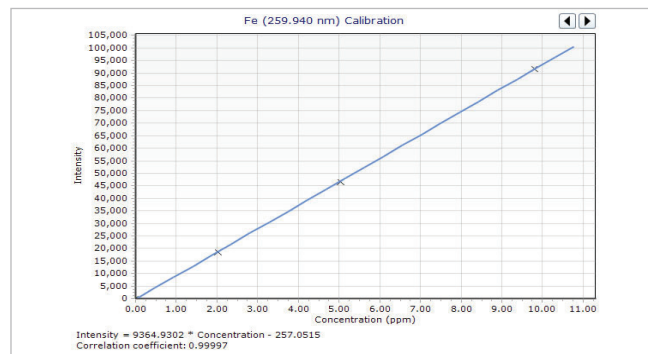


図 1. Fe 259.940 nm の検量線。

表 2. 波長および有効な検量線濃度範囲。

元素および波長 (nm)	濃度範囲 (ppm)	相関係数	検量線タイプ
Fe 259.940	0 ~ 10	0.9999	一次関数
V 311.070	0 ~ 10	1.0000	有理関数
Ni 341.476	0 ~ 10	0.9999	有理関数
Ca 396.847	0 ~ 10	1.0000	有理関数
Na 588.995	0 ~ 10	1.0000	有理関数
K 769.897	0 ~ 10	0.9998	有理関数

### メソッド検出下限

10 回連続でブランクの読み取り値を測定することによって、メソッド検出下限 (MDL) (3σ) を計算しました。MDL (表 3) のデータから、Agilent 4200 MP-AES が優れた検出下限を実現できることが分かります。

表 3. Fe、V、Ni、Ca、Na、および K のメソッド検出下限 (ppm)

元素/波長 (nm)	MDL (ppm)
Fe 259.940	0.016
V 311.070	0.009
Ni 341.476	0.008
Ca 396.847	0.015
Na 588.995	0.022
K 769.897	0.190

### QC 添加回収率テスト

メソッドの有効性をチェックするために、3 つの別個の品質管理 (QC) 添加回収率テストを実施しました。まず、検量線の間接点の濃度 (5 ppm) で、継続的キャリブレーション確認 (CCV) 用サンプルを 7 回分析しました。回収率は認証値の ±10 % の範囲内でした。

次に、原油サンプルに 885 ppm で S21+K を添加して、高濃度でメソッドを検証しました。すべての回収率は ±10 % の範囲内でした。最後に、燃料油中の微量元素標準物質である認証標準サンプル NIST 1634c (NIST、メリーランド州ゲイザースバーグ) を、バナジウム (認証値 28.19 ppm) およびニッケル (認証値 17.54 ppm) のみについて 7 回分析しました。回収率は ±10 % の範囲内でした。データの概要を表 4 にまとめています。

表 4. CCV サンプル、S21 + K を添加した原油サンプル、および燃料油中の NIST 1634c 微量元素 CRM の添加回収率の結果。

	元素/波長 (nm)					
	Fe 259.940	V 311.070	Ni 341.476	Ca 396.847	Na 588.995	K 769.897
5 ppm の CCV サンプル (平均、n=7)	4.83	4.94	4.96	5.03	4.94	5.04
回収率 (%)	97	99	99	101	99	101
885 ppm の S-21+K を添加したサンプル (平均、n=7)	862.9	894.4	876.5	853.0	834.9	940.9
認証値 (ppm)	885.0	885.0	885.0	885.0	885.0	885.0
回収率 (%)	98	101	99	96	94	106
NIST 1634c CRM (平均、n=7)	-	30.95	18.03	-	-	-
認証値 (ppm)	-	28.19	17.54	-	-	-
回収率 (%)	-	110	103	-	-	-

#### 原油サンプルの添加回収率

すべての分析対象について、3 回繰り返して 79.89 ppm で S21 + K を原油サンプルに添加することによって、メソッドの真度をチェックしました。添加回収率の結果を表 5 に示します。すべての分析対象で、回収率は認証値の ±10 % の範囲内でした。この結果から、4200 MP-AES が Fe、V、Ni、Ca、および K の添加を正確に分析できることが分かります。

表 5. 原油サンプル中の濃度 79.89 ppm の添加回収率テストの結果。

	元素/波長 (nm)					
	Fe 259.940	V 311.070	Ni 341.476	Ca 396.847	Na 588.995	K 769.897
平均 (ppm)	74.24	78.23	75.82	76.45	72.43	75.60
添加濃度 (ppm)	76.89	76.89	76.89	76.89	76.89	76.89
回収率 (%)	97	102	99	99	94	98

#### 原油サンプルの分析

MP-AES 用に開発済みのメソッドを、20 種の原油サンプル中の Fe、V、Ni、Ca、および Na の測定に適用しました。表 6a および表 6b に、原油サンプルのうちの S1、S10、および S20 の 3 つの結果を示します。この結果から、異なる石油サンプルの間で各元素の濃度が異なることが分かります。サンプル「S20」は、2 回繰り返して分析しました。その 2 回の結果は十分に一致しています。

表 6a. 原油サンプル S1、S10、および S20 中の金属不純物の濃度測定値 (ppm)。

サンプル	Fe 259.940 (nm)	SD	V 311.070 (nm)	SD	Ni 341.476 (nm)	SD
S1	0.46	0.13	13.86	0.03	9.51	0.05
S10	9.65	0.57	0.13	0.03	0.87	0.03
S20	130.99	1.05	87.48	0.21	68.08	0.18
*S20b	130.81	0.86	87.08	0.32	68.15	0.06

表 6b. 原油サンプル S1、S10、および S20 中の金属不純物の濃度測定値 (ppm)。

サンプル	Ca 396.847 nm	SD	Na 588.995 nm	SD
S1	<LOD	-	<LOD	-
S10	5.05	0.33	5.99	0.39
S20	58.29	0.27	26.59	0.41
*S20b	59.43	0.62	25.89	0.22

\* S20 の重複サンプル

<LOD は、結果が検出下限を下回っていたことを示します。

#### ICP-MS/ICP-OES によって得られた結果の比較

MP-AES による 20 種の原油サンプル中の Ni、V、Fe、および Ca の定量測定値は、ICP-OES と ICP-MS を組み合わせて使用して得られたデータと十分に一致しており、それらの技法間で良好な相関を示しました (図 2)。

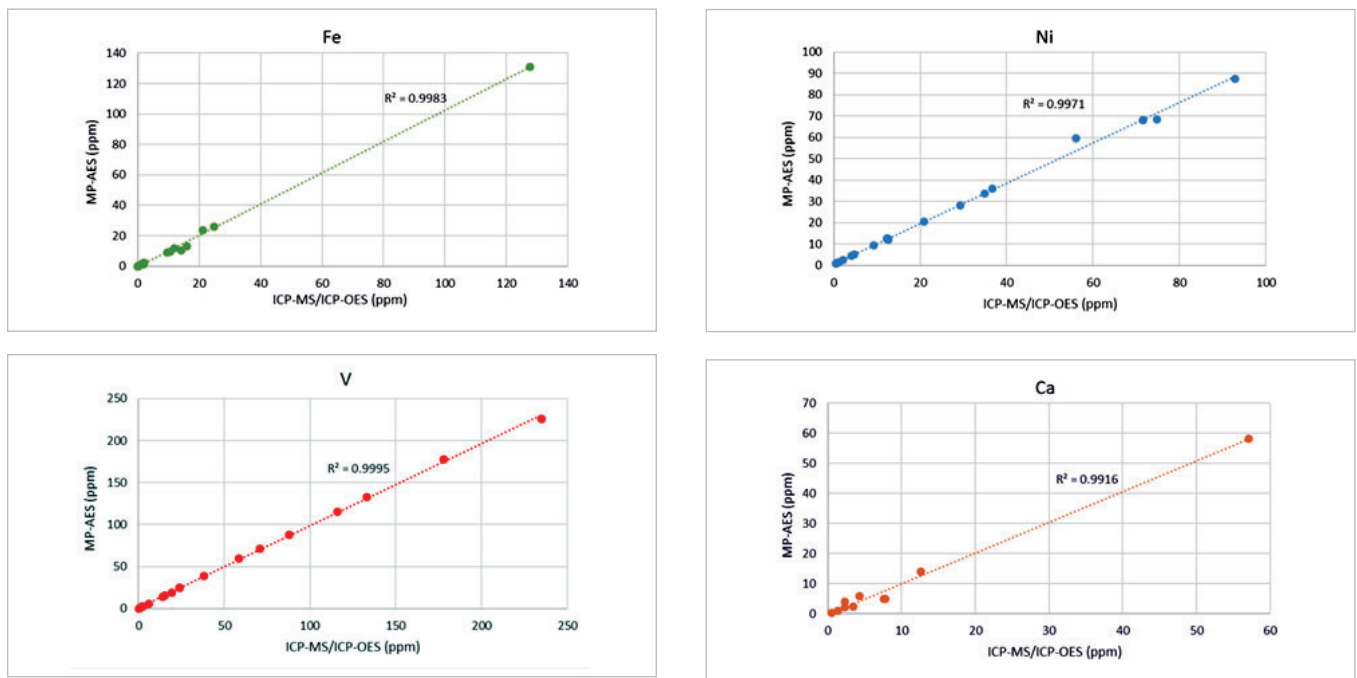


図 2. ICP-MS と ICP-OES の組み合わせおよび MP-AES を使用して得られた原油サンプル中の Ni、V、Fe、および Ca の測定値の比較 (相関係数を含む)。

## 結論

$\alpha$ -キシレンで単純な 10 倍希釈を行った後に、EGCM アクセサリを搭載した Agilent 4200 MP-AES を使用して 20 種の原油サンプルを分析し、ASTM D7691 で定義されている前処理メソッドおよび手順と比較して良好な結果が得られました。

この分析にて困難なマトリックス中の Ni、V、Fe、Ca、Na、および K について優れた検出下限と添加回収率を実現しました。

3 つの QC テスト用試料の分析で得られた回収率は、実際の値/認証値の  $\pm 10\%$  の範囲内でした。原油サンプルの幅広い API 範囲を評価しました。また、MP-AES の結果は、ICP-OES または ICP-MS で得られた測定値と十分に一致しました。

4200 で窒素ベースのプラズマを使用すると、アセチレンなどの危険なガスが不要となるため、継続的なガス供給に関連するランニングコストが大幅に削減され、ラボにおける自動分析の安全性が大きく向上します。

同時自動バックグラウンド補正を容易にする新世代の MP Expert ソフトウェアと、アプリケーションに特化したソフトウェアアプレットやプラグ&プレイ型のハードウェアなど、メソッド開発およびトーチ調整を簡素化する一連の使いやすい機能によって、最小限のトレーニングで生産性が大幅に向上します。

## 参考文献

J. Nelson, G. Gilleland, L. Poirier, D. Leong, P. Hajdu, and F. Lopez-Linares, Elemental Analysis of Crude Oils Using Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy, *Energy & Fuels*, 2015, 29 (9), 5587–5594.

**Verified for Agilent  
4210 MP-AES**



本文献の結果は 4200 を用いて得られた  
ものですが、4210 を用いて確認されています。

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンタ

**0120-477-111**

**email\_japan@agilent.com**

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。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。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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016

Printed in Japan, September 1 2016

5991-7104JAJP



**Agilent Technologies**