Agilent 4100 MP-AES マイクロ波プラズマ発光分光分析計による石油燃料中の金属不純物の直接測定

アプリケーションノート

エネルギーおよび燃料 (ガソリン)

著者

Phil Lowenstern, Elizabeth Reisman

Agilent Technologies
Melbourne, Australia



はじめに

エンジンまたはタービンのコンポーネントの性能は、ガソリンや石油ディーゼル燃料に含まれる特定の微量元素により、時間とともに低下することがあります。燃料の品質を保証し、稼働部品を腐食や堆積から保護するには、これらの元素を監視することが重要です。例えば、ASTM メソッド D6751 では、Ca と Mg の合計濃度を 5 ppm まで、Na および K については最大限界値 5 ppm と指定しています [1]。このメソッドはバイオ燃料に関するものですが、ガスタービンの燃料オイルなど、他の石油燃料にも同様に適用できます [2]。

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光度計 (MP-AES) を使用し、希釈や分解を行わずにガソリン中の微量元素を測定する方法について説明します。

Agilent Technologies

4100 MP-AES は、磁気結合マイクロ波エネルギーを使用して、堅牢で安定した窒素プラズマを生成する高速シーケンシャル原子発光分光光度計です。この安定したプラズマは、水溶液中と困難なマトリックス中の元素を分析することができます。窒素プラズマを使用することにより、4100 MP-AES ではアセチレンの可燃性ガスや亜酸化窒素の高価で危険なガスが不要になります。その結果、フレーム原子吸光分光法などの従来の元素分析技術に比べて運用コストが削減され、長期自動運転が可能になり、生産性が向上します。

実験方法

機器

プラズマに空気を注入することで、トーチの炭素の堆積を防ぎ、有機サンプルの分析に生じるプラズマの不安定性を解決し、バックグラウンド発光を軽減できるように、Agilent 4100 MP-AES にオプションの外部ガス制御モジュール (EGCM) を取り付けました。EGCM、不活性 OneNeb ネブライザ [3]、およびダブルパスガラスサイクロニックスプレーチャンバで構成される有機溶媒キットを使用して機器を設定しました。OneNeb ネブライザによって噴霧化効率が上昇し、小さい液滴の狭い範囲での分布が実現します。この結果、低流量で分析を実行できるため、プラズマへの溶媒ローディングが減少すると同時に、優れた感度が維持されます。

ガソリンサンプルは揮発性が高いため、IsoMist 冷却スプレーチャンバを使用してプラズマへの溶媒ローディングを軽減したことにより、プラズマの安定性が向上し、バックグラウンド発光をさらに抑えることができました。

この機器を、アジレント独自のワークシートベースの MP Expert ソフトウェアを使用して制御しました。これは Microsoft® Windows® 7 オペレーティングシステムで動作し、使用経験の少ない測定者でもすばやくメソッドを開発できる自動最適化ツールを備えています。例えば、このソフトウェアによって、推奨される波長、ネブライザ圧力、EGCM 設定が元素の選択時に自動的に追加されます。

MP Expert ソフトウェアは、マトリックスが多い試料の場合に適用される標準添加法も提供します。分析とメソッド開発を簡略化する機能として、スペクトル上で直接リアルタイムに変更することができ、使いやすいオフピークバックグラウンド補正マーカがあります。

機器の測定条件と対象化合物の設定を表 1a および 1b に示します。

表 1a. Agilent 4100 MP-AES のメソッド

機器パラメータ	設定
ネブライザ	OneNeb ユニバーサル
スプレーチャンバ	ダブルパスガラス サイクロニック
サンプルチューブ	オレンジ/緑、耐溶媒性
廃液チューブ	青/青、耐溶媒性
読み取り時間	3 秒
繰り返し回数	3 回
安定化時間	45 秒
サンプル取り込み中の最初のポンプ	オン
バックグラウンド補正	オフピーク
ポンプ速度	5 rpm
検量	標準添加
冷却スプレーチャンバの温度	-10 °C

表 1b. 対象化合物の表示位置、ネブライザ圧力、および EGCM 設定

元素および波長 (nm)	ネブライザ圧力 (kPa)
Mg 285.213	240
Ca 422.673	240
Na 588.995	240
K 766.491	240

サンプルおよびサンプル前処理

ガソリン燃料標準溶液は、サンプルに油系金属標準溶液、S21+K (Conostan) をスパイクして調製し、最終濃度を 0.89 ppm、1.92 ppm、および 3.94 ppm としました。

ガソリンサンプルは、サンプル前処理を行わずに直接分析しました。

スパイク回収率テストでは、ガソリンサンプルに S21+K をスパイクし、スパイク濃度を 1.1 ppm としました。

結果と考察

検出下限

メソッド検出下限は、10 回のブランクガソリンを測定して 3 σ の標準偏差で濃度計算をしました。ガソリンの検出下限は、この分析の要件には十分に対応できる値です。これらの検出下限は、Agilent 4100 MP-AES が EGCM、OneNeb ネブライザ、冷却スプレーチャンバと組み合わせたときに、分析困難な有機サンプルを分析できることを示しています。

表 2. ガソリンに含まれる Mg、Ca、Na、K のメソッド検出下限 (ppb)

元素	波長 (nm)	ガソリンの MDL (ppb)
Mg	285.213	2.7
Ca	422.673	4.3
Na	588.995	5.3
K	766.491	29.4

検量

ガソリンサンプルの測定時には、ケロシンでサンプルを希釈した場合でも、サンプルの高い揮発性によって精度の高い分析が困難になります。この理由により、この分析には標準添加法を使用しました。

標準添加とは、サンプル前処理を行わずに、ガソリンサンプルを直接分析できるという意味でもあります。MP-AES の安定した窒素プラズマによって、これらの揮発性サンプルを容易に処理することができ、表 3 に示すように、この分析で測定された元素について優れた相関係数が見られました。オフピークバックグラウンドポジションを持つ Mg 285.213 の一般的なスペクトルと Mg 285.213 の検量線を図 1 および 2 に示します。

表 3. Mg、Ca、Na、K の検量相関係数

元素	波長 (nm)	相関係数
Mg	285.213	0.99993
Ca	422.673	0.99934
Na	588.995	0.99939
K	766.491	0.99975

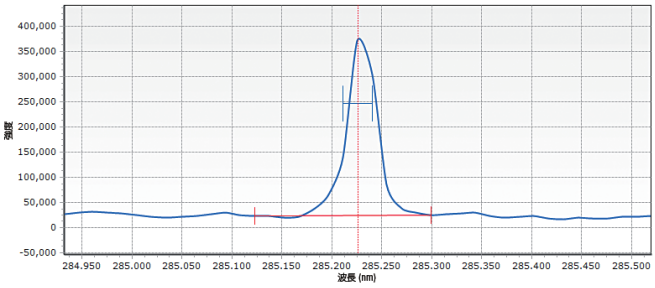


図 1. スパイクサンプル中の Mg 285.213 の代表的なスペクトル

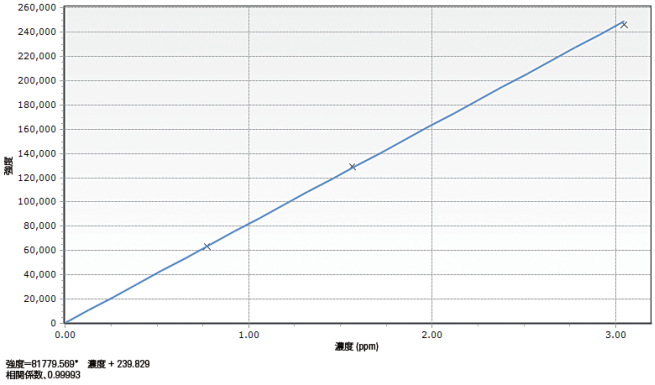


図 2. Mg 285.213 の検量線

スパイクの回収率

ガソリンサンプルのスパイク回収率の結果を表 4 に示します。スパイク濃度は 1.1 ppm であり、すべての回収率は目標値の ± 10 % 以内でした。この優れた回収率は、4100 MP-AES が、ガソリンサンプルに必要なレベルで Mg、Ca、Na、K を正確に測定できることを示しています。

表 4. ガソリンに含まれる Mg、Ca、Na、K のスパイク回収率の結果

元素および波長 (nm)	サンプル (ppm)	スパイクサンプル (ppm)	回収率 (%)
Mg 285.213	< MDL	1.11	100
Ca 422.673	< MDL	1.06	95
Na 588.995	< MDL	1.11	100
K 766.491	0.05	1.12	96

結論

OneNeb ネブライザ、EGCM、および IsoMist 冷却スプレーチャンバを備えた Agilent 4100 MP-AES は、高揮発性ガソリンのルーチンおよび直接分析に理想的なソリューションです。窒素ベースのプラズマ励起ソースは、有機溶媒ローディングに高い許容レベルを示し、標準添加などの MP Expert ソフトウェアのパワフルな機能により、困難なサンプルの分析が可能になります。インジェクタへのススの堆積を防止する制御された空気を EGCM を通じてプラズマに注入することにより、この分析で見られるレベル (低 ppm) でスパイクガソリンサンプルについて優れた検量、検出下限、および回収率を達成しました。

さらに、Agilent 4100 MP-AES のランニングコストは、フレーム AA などの同様の技術の中で最も低く、不燃性ガスを使用することで、アセチレンや亜酸化窒素などに関連する安全上の問題も解決します。また、Agilent 4100 MP-AES によってサンプルスループットも向上し、各元素用のホローカソードランプも不要になります。

参考文献

1. ASTM D6751 – 11b, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, ASTM International.

2. ASTM D2880 – 03, Standard Specification for Gas Turbine Fuel Oils, ASTM International.

3. J. Moffett and G. Russell, “Evaluation of a novel nebulizer using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer”, Agilent Application Note 5990-8340EN

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. 2011

Published September 1, 2011

5990-8973JAJP

Agilent Technologies