



# マイクロ波プラズマ原子発光分光装置によるディーゼルおよびバイオディーゼル中の Si 測定

## アプリケーションノート

エネルギー・燃料

### 著者

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

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

† Agilent Technologies  
São Paulo, SP, Brazil



### はじめに

石油化学製品中に金属が存在すると、エンジン性能に影響を与えたり、機械の寿命が短くなったりすることがあります。自動車から放出される毒性のガスや粒子の量を増やす原因にもなります。たとえば、シロキサンなどの Si 化合物は、消泡剤としてディーゼルに添加されます。燃焼中、これらの化合物は分解され、酸化ケイ素が生成されます。酸化ケイ素は排気システムの触媒元素上でコーティング層を形成し、空気汚染を大幅に拡大するおそれがあります [1]。そのため、この分野では規制が一般的になりつつあり、最近成立したブラジルの法律では、ディーゼル中の Si および Al の最大濃度が  $80 \text{ mg kg}^{-1}$  と定められています [2]。



Agilent Technologies

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) を用いたディーゼルおよびバイオディーゼル中の Si の測定について説明します。この装置では、磁気的に結合されたマイクロ波エネルギーを用いて、堅牢で安定したプラズマを生成します。窒素ジェネレータによりガスが供給され、その他のガスは不要になり、使用コストが大幅に削減されます。

複数のサンプル前処理手順を評価し、90 % エタノールで希釈したサンプルを分析して機器の堅牢性を調べました。このケースでは、マトリックスマッチングをしないメソッドと水性標準溶液を用いた場合でも、良好な回収率が得られました。

## 実験手法

### 使用機器

すべての測定で 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。このネブライザは、サイズ分布幅の狭い小さな粒子で構成される、均質性の高いエアロゾルを生成します。これにより、噴霧効率と感度が向上します [3]。

外部ガスコントロールモジュール (EGCM) を用いて、プラズマに空気を導入し、トーチおよび光学コンポーネントでの炭素析出を防止しました。この装置には、プラズマの安定性を高め、有機サンプル分析におけるバックグラウンドを低減する効果もあります。

Agilent MP Expert ソフトウェアを使えば、自動バックグラウンド補正 (Auto) により、精度と正確性を高めることができます。Auto バックグラウンド補正では、分析する各標準およびサンプル溶液から得られたバックグラウンドスペクトルが記録および保存され、自動的に差し引かれます。MP Expert ソフトウェアでは、使用する各波長について、ネブライザ圧力と観測位置の最適化も実行されます。この実験では、分析検量線の作成に用いた標準溶液を使って、そうしたパラメータを迅速かつ簡単に最適化しました。Si 測定に用いた機器の測定条件と設定を表 1 および 2 に示しています。

表 1. ディーゼルおよびバイオディーゼルサンプル中の Si 測定に用いた Agilent 4100 MP-AES 測定条件

機器パラメータ	測定条件
ネブライザ	不活性 OneNeb
スプレーチャンバ	サイクロニックダブルパス
読み取り時間 (秒)	10
くり返し回数	3
安定化時間 (秒)	15
バックグラウンド補正	Auto

表 2. Si 観測位置、ネブライザ圧力、外部ガスコントロールモジュール (EGCM) の設定

サンプル	波長 (nm)	ネブライザ圧力 (kPa)	EGCM
マイクロエマルジョン	251.611	100	中
	288.158	120	中
水性	251.611	120	中
	288.158	160	中

ディーゼルおよびバイオディーゼルサンプルの分解には、45 mL PFA 容器を設置した密閉容器マイクロ波分解装置 (Ethos 1600、Milestone、ソリーゾレ、イタリア) を使用しました。

### 試薬と標準溶液

サブボイリング蒸留システム (Milestone) を用いてあらかじめ精製した硝酸 (Merck、ダルムシュタット、ドイツ) と、過酸化水素 30 % m/m (Synth、サンパウロ、SP、ブラジル) を用いてサンプルを分解しました。ポリオキシレン (10) オクチルフェニルエーテル (Triton X-100、Acros Organics、ヘール、ベルギー)、n-プロパノール、軽油 (Tedia、リオデジャネイロ、RJ、ブラジル) を用いて、さらなる精製をおこなわずに、マイクロエマルジョンの前処理をおこないました。1000 mg/L Si 原液 (Tec-Lab、Hexis、サンパウロ、SP、ブラジル) を希釈して、水系標準溶液およびマイクロエマルジョン標準溶液を作成し、分解したサンプルおよびマイクロエマルジョンで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、Hexis、サンパウロ、SP、ブラジル) を用いて、サンプルを直接希釈しました。エタノール希釈ディーゼルおよびバイオディーゼルサンプルの添加実験では、有機溶媒中の Si 1000 mg/L 原液 (Conostan、Quimlab、ジャカレイ、SP、ブラジル) を使用しました。分解サンプルおよび 90 % v/v エタノールで単純希釈したサンプルの両方における Si 測定について、HNO<sub>3</sub> 1 % v/v 中の水系標準溶液を用いた直接検量法を実施しました。

## サンプルとサンプル前処理

バイオディーゼルサンプルは、材料分析開発センター (CCDM、サン・カルロス連邦大学、サン・カルロス、SP、ブラジル) から入手しました。ブラジルの法律に従い [4]、バイオディーゼル 5 % v/v を含むディーゼル燃料サンプル (B5) 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。

マイクロ波分解装置、n-プロパノール中でのマイクロエマルジョン前処理、エタノール希釈という 3 つのサンプル前処理手順を評価しました。サンプル分解には、50 % v/v HNO<sub>3</sub> (7 mol/L) と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % m/m 3.0 mL を使用しました。表 3 に、使用した加熱プログラムを示しています。

表 3. ディーゼルおよびバイオディーゼルサンプルのマイクロ波酸分解に用いた加熱プログラム

ステップ	適用電力 (W)	時間 (分)	温度 (°C)
1	250	2	80
2	0	3	80
3	550	4	120
4	650	5	200
5	750	5	200

ディーゼルまたはバイオディーゼル 1.0 mL にトリトン X-100 0.5 mL と 20 % v/v HNO<sub>3</sub> 水溶液 0.5 mL を加え、マイクロエマルジョンを作成しました。n-プロパノールにより体積を 10 mL とし、ボルテックスミキサーにより混合液を 2 分間均質化しました [5]。マイクロエマルジョン標準溶液の前処理中、サンプルを鉱油 0.2 mL に置き換え、サンプルマトリックスの粘度をシミュレーションしました。エタノールによるサンプルの直接希釈にあたっては、サンプル 1 mL に溶媒 9 mL を加えました。

## 結果と考察

### 各種溶液における機器検出下限

Si 1.0 mg/L 標準溶液と各 10 回の連続ブランク測定により得られたバックグラウンド相当濃度 (BEC) とシグナル/バックグラウンド比 (SBR) を用いて、1 % v/v HNO<sub>3</sub> 溶液とマイクロエマルジョン溶液の検出下限 (LOD) および定量下限 (LOQ) を算出しました。LOD と LOQ を表 4 に示しています。

表 4. MP-AES による Si 測定の性能指標

a = 検出下限からの直線ダイナミックレンジ

b = 2 mg/L Si 溶液の相対標準偏差 (n = 10) で表される再現性

	HNO <sub>3</sub> 1 % v/v			マイクロエマルジョン		
	LOD (µg/L)	LDR <sup>a</sup> (桁)	RSD <sup>b</sup> (%)	LOD (µg/L)	LDR <sup>a</sup> (桁)	RSD <sup>b</sup> (%)
Si (251.611 nm)	20	2.3	1.6	5	2.6	1.6
Si (288.158 nm)	240	0.9	1.3	5	2.5	0.4

Si に関する規則を踏まえると [2]、前述した 3 つの手順は、すべて品質管理アプリケーションにおける十分な感度を備えているといえます。注目すべきは、4100 MP-AES の生成するプラズマの安定性が高く、高濃度の n-プロパノールやエタノールを導入しても消えないという点です。また、数時間の分析後、トーチにもブレ光学ウィンドウでも、炭素析出は観察されませんでした。

### 精度

両サンプルマトリックスを用いた添加実験により、3 つの手順の精度を評価しました。分解サンプルおよびマイクロエマルジョンについて、水溶液中でそれぞれ 3.0 または 1.0 mg/L の Si を、分解後に添加するか、マイクロエマルジョン前処理中にサンプルに直接添加しました。エタノール希釈手順については、2 種類の添加濃度 (有機溶媒中で 0.5 および 1.0 mg/L の Si) を評価しました。結果を表 5 に示しています。回収率はいずれも 80 ~ 102 % でした。

OneNeb ネブライザにより得られる均質な粒子、EGCM による効率的なバックグラウンド低減、ソフトウェアの Auto 機能による信頼性の高いバックグラウンド補正という組み合わせにより、炭素含有量の多いマトリックスの分析における精度と正確性が実現します。

表 5. サンプル分解後のディーゼルおよびバイオディーゼルの Si 測定のための添加実験、90 % v/v エタノールで希釈またはマイクロエマルジョン前処理。  
濃度の単位は mg/L

a = 水溶液中の添加溶液      b = 有機溶媒中の添加溶液

サンプル	Si 波長 (nm)	分解 <sup>a</sup>		エタノール <sup>b</sup>		マイクロエマルジョン <sup>a</sup>	
		添加	回収	添加	回収	添加	回収
バイオディーゼル	251.611	3.0	3.05 ± 0.07	0.5	0.45 ± 0.03	1.0	0.89 ± 0.05
				1.0	0.99 ± 0.09		
	288.158	3.0	3.05 ± 0.01	0.5	0.40 ± 0.04	1.0	0.89 ± 0.06
				1.0	1.02 ± 0.17		
ディーゼル	251.611	3.0	3.09 ± 0.10	0.5	0.47 ± 0.01	1.0	0.96 ± 0.03
				1.0	0.91 ± 0.01		
	288.158	3.0	3.07 ± 0.15	0.5	0.46 ± 0.01	1.0	0.96 ± 0.04
				1.0	0.95 ± 0.01		

## 結論

Si 測定は簡単な分析ではなく、特に、粘度が高く、炭素含有量の多い燃料マトリックスでは困難です。この研究では、エタノールによる希釈と、水溶液を用いた検量法により、正確な Si 測定を実施することができました。検証したサンプル前処理手順は、毒性溶媒の使用量が少ないため、環境に優しいものです。また、無人のルーチン自動分析により、優れたサンプルスルーブットが簡単に実現します。冷却スプレーチャンバを使わずに Agilent 4100 MP-AES に高炭素含有サンプルをロードした場合でも、炭素析出や性能の低下は見られませんでした。この機器の最大の利点は、高価な可燃性ガスを必要としないことに由来する分析コストの低さとラボの安全性です。コスト、性能、多元素機能という点から考えると、Agilent 4100 MP-AES はフレーム AA に代わる効果的な選択肢となり、ここで分析した Si などの主要元素で優れた性能を得られます。ディーゼルおよびバイオディーゼルサンプル中の Si 測定には、単純さとサンプルスルーブットの高さから、エタノールによるサンプル希釈と水溶液を用いた検量法を推奨します。

## 参考文献

- [1] Sánchez, R., Todolí, J. L., Lienemann, C. P. & Mermet, J. M. (2009). Effect of the silicon chemical form on the emission intensity in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for xylene matrices. *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 391–401.
- [2] Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels. Resolution ANP 52 of December, 2010, DOU 30/12/2010.
- [3] Aguirre, M. A., Kovachev, N., Almagro, B., Hidalgo, M. & Canals, A. (2010). Compensation for matrix effects on ICP-OES by on-line calibration methods using a new multi-nebulizer based on Flow Blurring technology. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 1724–1732.
- [4] Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels. Resolution ANP 6 of October, 2009, DOU 26/10/2009.
- [5] Amais, R. S., Garcia, E. E., Monteiro, M. R. & Nóbrega, J. A. (2012). Determination of Ca, Mg, and Zn in biodiesel micro-emulsions by FAAS using discrete nebulization. *Fuel*, 93, 167–171.



**[www.agilent.com/chem/jp](http://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 May 21, 2012  
Publication number: 5991-0490JAJP



**Agilent Technologies**