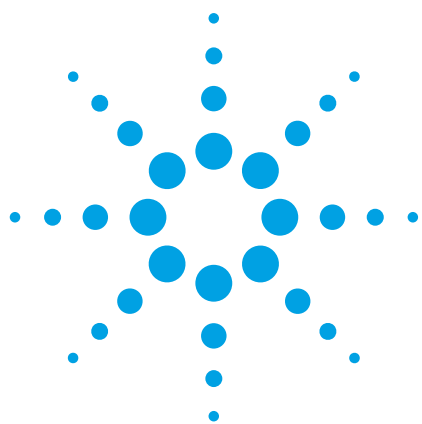




ICP-MS を用いた炭化水素燃料中の微量金属不純物の分析

アプリケーションノート

エネルギーと燃料

著者

高橋 純一

アジレント・テクノロジー株式会社



はじめに

炭化水素燃料とは、ガソリンやディーゼルなどの自動車燃料や、家庭内および商業用発電に使用される燃料油などを言います。これらの溶媒は炭化水素処理において早期の蒸留留分として得られるので、金属不純物の濃度は一般的に低くなります。軽質・中間留分燃料の分析では以下が重要なポイントとなります。

1. 軽質留分は高揮発性溶剤で、プラズマ内に導入すると、プラズマを維持するのが難しくなります。
2. 不純物の濃度は一般的に低いため (サブ ppm)、分析には低い検出限界を持つ装置が必要です。



Agilent Technologies

Agilent 7700x を用いた潤滑油の分析メソッドは他のアプリケーションノートにて既に確立されています (参考文献 1)。本研究では、市販の燃料サンプルを購入し、分析しました。本メソッドを評価するため、粘性や揮発性などが市販の燃料とは異なる、NIST 標準物質 (SRM) 1634c (残留燃料) を用いて分析しました。

実験方法

装置および分析条件

装置およびサンプル導入の条件は以前のアプリケーションノートを参考にしました (参考文献 1)。測定条件は参考文献 1 に従いました。通常のコリジョンモードの代わりに高エネルギーヘリウムコリジョンモードを用い、感度の向上をはかり、燃料に含まれるより低濃度の金属の分析を可能にしました。装置条件および測定条件を表 1 および表 2 に示します。

試薬

CONOSTAN 社 (ケベック、カナダ) の S-21 21 元素混合液を含むオイルベースの有機金属標準液を用いました。関東化学株式会社より購入したケロシンを希釈溶液として用いました。ケロシンの精製は行いませんでした。

表 1. 装置条件

パラメータ	値
装置	Agilent 7700x ICP-MS
試料導入系	内径 0.25 mm 同軸型ネブライザおよび 700 mm キャピラリーチューブ 石英トーチ、内径 1.5 mm インジェクタ
サンプル取り込み	負圧吸引
インターフェース	白金製サンプリングコーンおよびスキマーコーン
オートサンブラ	Agilent I-AS

サンプル前処理

サンプル購入後、燃料油を PFA ボトルに移し、-30 °C で保管しました。サンプルは分析前に最低 30 分常温で保管しました。5 mL のサンプルを 50 mL のメスフラスコに加え、正確に秤量しました。5 ppm のイットリウムを 300 µL (ケロシンにて w/w) フラスコに加えました。フラスコを 50 mL までメスアップし、秤量しました。希釈倍率は質量より計算しました。

表 2. ICP-MS 測定条件

セルモード			H ₂	He
	安定待ち時間	秒	5	30
プラズマ				
	RF 出力	W	1600	
	サンプリング深さ	mm	8	
	キャリアガス	L/min	0.6	
補助ガス				
	20 % O ₂ + 80 % Ar	L/min	0.4	
	スプレーチャンバ温度	°C	-5	
レンズ設定				
	引出電極 1	V	0	
	引出電極 2	V	-100	
	オメガバイアス	V	-55	
	オメガレンズ	V	6.3	
	セル入射	V	-40	
	セル出射	V	-70	-150
	偏向レンズ	V	-2.4	-70
	プレートバイアス	V	-60	-150
セル				
	H ₂ 流量	mL/min	6	
	He 流量	mL/min		10
	オクタポールバイアス	V	-20	-100
	エネルギーディスクリミネーション	V	5	10
測定				
	積分時間	秒	0.66 x 3	ポイント
	内部標準元素		イットリウム	

キャリブレーション

5 ppm の Conostan S-21 プレ混合標準溶液 (ケロシンにてw/w) を原液として使用し、0、2、10、50 ppb (w/w) の溶液を調製しました。イットリウムの内部標準溶液を全ての溶液に加えました (w/w)。検量線より検出限界 (DL) およびバックグラウンド相当濃度 (BEC) を計算し、表 3 に示しました。

表 3. ケロシン中の各元素の DL および BEC

	m/z	モード	DL (ppb)	BEC (ppb)
B	10	H ₂	0.85	2.1
Na	23	H ₂	0.41	2.8
Mg	24	H ₂	0.59	0.66
Al	27	He	0.03	0.11
Ca	40	H ₂	0.42	0.68
Ca	44	H ₂	0.63	0.60
Ti	49	He	0.14	0.01
V	51	He	0.005	0.01
Cr	52	H ₂	0.045	0.16
Fe	54	H ₂	0.11	0.078
Mn	55	He	0.01	0.005
Ni	60	He	0.02	0.02
Cu	63	He	0.05	0.26
Zn	66	He	0.21	0.33
Zn	67	He	0.33	0.29
Mo	95	He	0.005	0.005
Ag	107	He	0.01	0.01
Cd	114	He	0.005	0.01
Sn	118	He	0.005	0.01
Ba	137	H ₂	0.018	0.008
Pb	208	He	0.005	0.01

結果と考察

市販の燃料油の分析結果を表 4 に示します。「アルコール」とは、キャンプ用品であるストーブやランプに用いられ、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールの混合溶液です。

S-12 多元素標準溶液 10 ppb を添加したディーゼル油サンプルについて、7 時間の長期安定性試験を行いました。イットリウム内部標準溶液によって補正された濃度を RSD% と共に図 1 に示します。

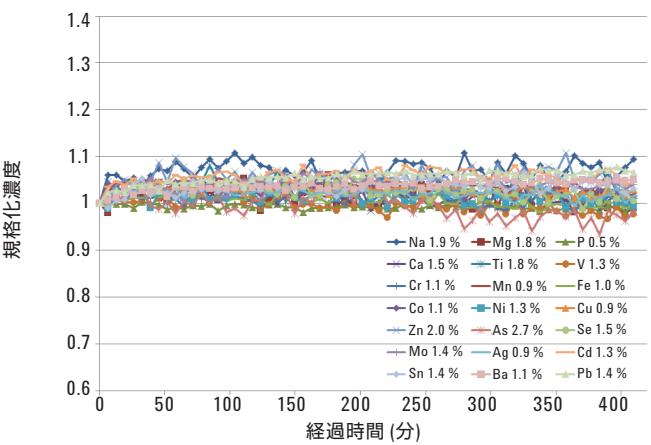


図 1. ディーゼル油中 10 ppb 多元素スパイク溶液の 7 時間長期安定性試験

表 4. 燃料油中の金属不純物の濃度 (µg/kg、ppb)

		ケロシン*	アルコール**	ホワイト ガソリン A**	ホワイト ガソリン B**	ディーゼル油*	レギュラー ガソリン*	高オクタン価ガソリン*
¹⁰ B	H ₂	n. d.	920	16	25	1.5	5	n. d.
²³ Na	H ₂	n. d.	19	n. d.	25	4.1	n. d.	n. d.
²⁴ Mg	H ₂	n. d.	5.2	3.6	37	6.6	2.6	n. d.
²⁷ Al	He	0.4	8	n. d.	31	8.3	1.4	n. d.
⁴⁰ Ca	H ₂	0.3	6.4	3	42	10	11	0.3
⁴⁸ Ti	He	0.1	0.9	0.2	33	8.1	1.8	0.2
⁵¹ V	He	0.5	0.5	0.4	31	7.7	1.4	0.9
⁵² Cr	H ₂	0.1	1.8	1.3	37	8	1.9	0.3
⁵⁵ Mn	H ₂	0.3	2.6	1.3	36	8	2.2	0.4
⁵⁴ Fe	H ₂	1.2	41	0.6	39	8.9	10	0.6
⁵⁹ Co	He	0.2	1.1	0.1	0.9	0.3	0.2	0.4
⁶⁰ Ni	He	0.4	2	0.9	30	6.4	1.9	0.1
⁶³ Cu	He	2.1	14	4.8	41	7.4	2.8	0.5
⁶⁶ Zn	He	58	78	8.2	35	52	250	3.6
⁹⁵ Mo	He	0.1	0.6	0.2	31	6.9	1.5	0.3
¹⁰⁷ Ag	He	0.1	4.7	0.1	27	6.8	1.5	0.2
¹¹⁴ Cd***	He	0.1	12	0.5	30	6.4	1.5	0.3
¹¹⁸ Sn	He	n. d.	610	3.8	36	7.4	2	0.2
¹³⁸ Ba	H ₂	0.9	0.2	0.1	30	8.4	17	0.4
²⁰⁸ Pb	He	0.3	0.9	0.4	27	6.6	1.6	0.4

*ガソリンスタンドより購入

**キャンプ用品店より購入

***Cd の同位体として通常用いられる Cd 111 で同等の性能が見られました。しかし、本アプリケーションでは、燃料油および潤滑油サンプル中の Sn の濃度レベルが低い、高感度で DL がよい Cd 114 のデータを採用しました。

NIST SRM 1634c 分析

NIST 1634c 残留燃料油は他の燃料油と比べ、高粘性で揮発性は低いです。試料調製の前に粘性を低くするため、NIST サンプルの入ったボトルを 70 °C の高温槽にて 10 分置き、その後超音波処理を行いました。洗浄したガラスビーカーにおよそ 7 g のサンプルを移し、約 60 g のケロシンを加えて完全に溶解するまで再び超音波処理を行いました。ケロシンによる希釈後、イットリウム内部標準液を加え、分析サンプルを調製しました。希釈倍率は質量より計算しました。結果を表 5 に示します。

表 5. NIST SRM 1634c の分析結果 (mg/kg、ppm)

元素	参照 mg/kg	結果 mg/kg
Na	37	37.7
V	28	28.0
Co	0.15	0.147
Ni	17	17.2
As	0.14	0.148
Se	0.10	0.102
Ba	1.8	1.87

結論

Agilent 7700x ICP-MS を用いて種々の炭化水素燃料域の微量金属不純物を定量し、低 BEC および中 ppt レベルの DL を達成しました。7 時間の長期安定性試験の SD が 2 % 以下と良好な結果が得られ、燃料油の標準物質である NIST 1634c の定量結果は認証値と良く一致しました。ストーブのアルコール、ガソリンから残留燃料油まで、粘度および揮発性の異なる燃料サンプルを高純物ケロシンに希釈し、ICP-MS を用いて測定しました。

参考文献

1. 高橋 純一、笠原 慧、「ICP-MS を用いた潤滑油中無機不純物の分析」、アジレント・テクノロジー、アプリケーションノート 5991-3263JAJP

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。

本資料に記載の情報、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・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Published October 11, 2013

Publication number:5991-3264JAJP



Agilent Technologies