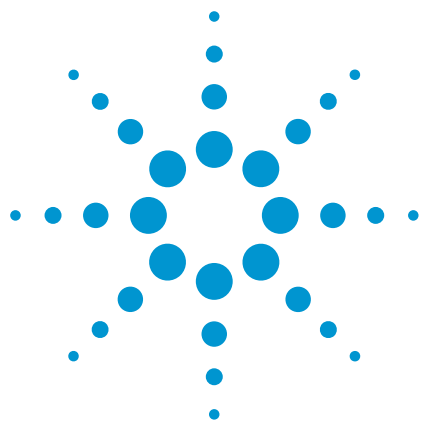




Agilent 5100 SVDV ICP-OES による バイオディーゼル油の分析 (ASTM D6751 および EN 14214 適合性)

アプリケーションノート

石油化学

著者

Neli Drvodelic

Agilent Technologies
Melbourne, Australia



はじめに

バイオディーゼルは、野菜や動物由来の油などの「バイオ」原料から合成されたアルキルエステルにもとづく再生可能燃料で、使用量は 1990 年代から着実に増え続けています。バイオディーゼルの等級は「B」で表します。たとえば B100 は 100 % 純バイオディーゼル、B20 は 20 % バイオディーゼルと 80 % 石油系ディーゼルの混合燃料を表します。一般に、B20 以下の等級の混合燃料は、自動車エンジンなどディーゼル駆動の機器でそのまま、またはわずかな改良で使用できます。バイオ燃料製造企業には、燃料中の Na および K、Ca および Mg、S および P の最大含有量など、幅広い規格への適合が義務付けられており、最終製品の品質保証試験の一環として、バイオ燃料に含まれる金属汚染物質が綿密に管理されています。米国 ASTM 規格 D6751 (混合燃料のバイオディーゼル成分に関する規格) および欧州連合 EN 規格 14214 (B100 または混合バイオ燃料に関する規格) で定められている規制濃度を表 1 に示します。

この業界では、ICP-OES を使用したラディアルビューまたはアキシシャルビューでの測定によるバイオディーゼル中の金属の分析手法が確立され、広く使用されています。



Agilent Technologies

このアプリケーションノートでは、Agilent 5100 シンクロナス・パーティカル・デュアルビュー (SVDV) ICP-OES を用いたバイオディーゼルの分析について考察します。

Agilent 5100 SVDV ICP-OES では、測定対象の元素と必要な検出下限にもとづいて、プラズマビュー (ラディアルまたはアキシヤル) を柔軟に選択できます。

また、きわめて堅牢なプラズマが長期にわたる分析安定性を確保します。さらに、サンプルの高速分析によりアルゴンガスの消費量と運用コストを低減しつつ、卓越した分析性能を発揮します。

表 1. バイオディーゼル中の元素汚染物質に関する米国および欧州の規格

金属	ASTM D6751 mg/kg	EN 14214 – 2012 mg/kg
グループ I 金属: Na および K	5 (合計)	5 (合計)
グループ II 金属: Ca および Mg	5 (合計)	5 (合計)
リン	10	4
硫黄	15	10

実験

使用機器

Agilent 5100 SVDV ICP-OES には、ガラス製同軸ネブライザと Agilent 有機溶媒導入キット (内径 1.4 mm インジェクタ付きトーチ、有機溶媒用チューブ、ダブルパスサイクロニックスプレーチャンバ) を装着しました。この機器は、27 MHz で動作するソリッドステート RF (SSRF) システムを搭載しています。この RF システムにより、安定性と堅牢性の高いプラズマが実現され、有機サンプルの分析においても長期にわたり優れた分析安定性を発揮します。RF システムは、プラズマ条件の変化にすばやく適応できるため、5100 SVDV ICP-OES は、メタノールやガソリンなどの揮発性有機溶媒から、ケロシンをはじめとする溶媒などの半揮発性溶媒にいたる幅広い有機サンプルを、水溶液の分析時と同様の低ガス流量のプラズマ条件で容易に分析できます。今回の実験では、すべての測定をプラズマのアキシヤルビューで実施しました。サンプルは、Agilent SPS 3 オートサンブラで自動導入しました。

5100 SVDV ICP-OES は、Ar/O₂ 混合ガスを補助ガスラインから自動供給可能な 3 ポートガスモジュールを備えています。プラズマに酸素を添加する場合、トーチに堆積する炭素の除去が必要になることがありますが、垂直方向のプラズマにより、1 次溶媒としてケロシンを用いた今回の実験では酸素添加が不要でした。

スペクトル干渉補正 (FACT)

有機溶媒で希釈したサンプルを分析する場合、特定の元素が炭素によるスペクトル干渉を受けることがわかっています。今回実施したバイオディーゼルの分析では、低い検出下限を得るために、K および Na に FACT 補正を適用しました。従来のオフピークバックグラウンド補正では、分析対象物ピーク下のバックグラウンド信号を十分な真度と精度で効果的に測定できないからです。特許取得済みのアジレントの FACT バックグラウンド補正を用いると、すべての元素について補正ポイントを手動で決定する必要がないため、メソッド開発が簡素化されます。また、C による複雑なバックグラウンド構造を FACT でモデル化することにより、分析対象物の信号をより高い真度で測定できます。FACT モデルは、ブランクおよび分析対象物のスペクトルをもとに容易に作成できます。ケロシン系溶媒に溶解したバイオディーゼルマトリックス中の低濃度の Na を測定する場合は、FACT により 1 桁低い定量下限を実現できます。しかも、分析時間が長くなることもありません。表 3 に、FACT バックグラウンド補正とバックグラウンド補正フィッティングを適用した場合の Na および K のメソッド検出下限 (MDL) を示します。これらの値から、FACT バックグラウンド補正の方がより低濃度の定量が可能なことがわかります。

表 2 に、メソッドと機器の使用条件を示します。表 3 に、分析時に選択した波長とキャリブレーションパラメータを示します。

表 2. Agilent 5100 SVDV ICP-OES で使用したメソッドおよび機器のパラメータ

パラメータ	設定
Ar/O ₂ 添加	不要
サンプルチューブ	黒/黒 Solva Flex
ドレインチューブ	青/青 Solva Flex
SPS 3 洗浄	ケロシン
バックグラウンド補正	フィッティングおよび FACT
読み取り時間 (秒)	10
繰り返し回数	3
サンプル取り込み遅延 (秒)	20
安定化時間 (秒)	10
洗浄時間 (秒)	20 (高速ポンプ: オン)
ポンプスピード (rpm)	10
RF 出力 (kW)	1.40
補助ガス流量 (L/min)	1.0
プラズマ流量 (L/min)	12.0
ネブライザ流量 (L/min)	0.55

標準溶液の調製とサンプル前処理

キャリブレーションに用いた標準溶液は、Ca、Mg、Na、K、および P を 20 ppm 含む Conostan Custom Blend 多元素バイオディーゼル標準試料 (Conoco Specialty Products 社 Conostan Division (米国オクラホマ州ポンカシティ) より入手) から 0.5 ppm、1 ppm、および 2 ppm に調製しました。標準溶液は測定前に振とうし、溶液中に P を均一に混合しました。

標準ブランク溶液は、金属バイオディーゼルブランクと希釈液を 1:10 の割合で混合して調製しました。

硫黄標準溶液は、硫黄 20 ppm を含む単一元素標準試料 (Conostan 社より入手) から別に調製しました。希釈液にはケロシン (D60 Recosol) を使用しました。すべての溶液は、Conostan バイオディーゼルブランクを用いて重量/重量比ベースで粘度を一定にし、各溶液中の合計油濃度が 10 % (w/w) になるようにしました。B100 バイオディーゼルサンプルは、地域のバイオディーゼル販売店から入手しました。濃度 0.5 ppm の元素の回収率を測定するために、B100 サンプル (0.75 g) に 0.25 g のバイオディーゼル標準試料 (20 ppm) を添加し、この溶液とケロシン (10 g) を 1:10 の割合で混合しました。また、B100 サンプルは、バイオディーゼル標準試料のかわりにバイオディーゼルブランクを使用して同じ方法で調製しました。

結果と考察

表 3 に示すメソッド検出下限 (MDL) は、分析中に標準ブランク溶液を 10 回繰り返し測定した値の 3 シグマにもとづいています。この結果から、このメソッドの感度が、バイオディーゼル中の Ca、K、Mg、Na、P、および S の測定に関する米国および EU 規格の規定感度を超えていることがわかります。

表 3. 分析に使用した Agilent 5100 ICP-OES の波長およびキャリブレーションパラメータとメソッド検出下限 (MDL)。すべての結果は各溶液での値です。

元素	λ (nm)	使用したバックグラウンド補正	キャリブレーション範囲 (mg/kg)	相関係数	MDL (ppm)
Ca	422.673	フィッティング	0~2	0.99995	0.004
K	766.491	FACT	0~2	0.99996	0.008
K	766.491	フィッティング	0~2	0.99935	0.048
Mg	279.553	フィッティング	0~2	0.99994	0.0004
Na	588.995	FACT	0~2	0.99991	0.002
Na	588.995	フィッティング	0~2	0.99996	0.048
P	213.618	フィッティング	0~2	0.99986	0.013
S	181.972	フィッティング	0~2	0.99967	0.031

検量線の直線性

図 1 および図 2 に、Na および P の検量線を示します。また、6 種類の全元素のキャリブレーション標準の濃度範囲と相関係数を表 3 にまとめます。相関係数は 0.999 を超え、各キャリブレーションポイントのキャリブレーション誤差は 10 % 未満でした。

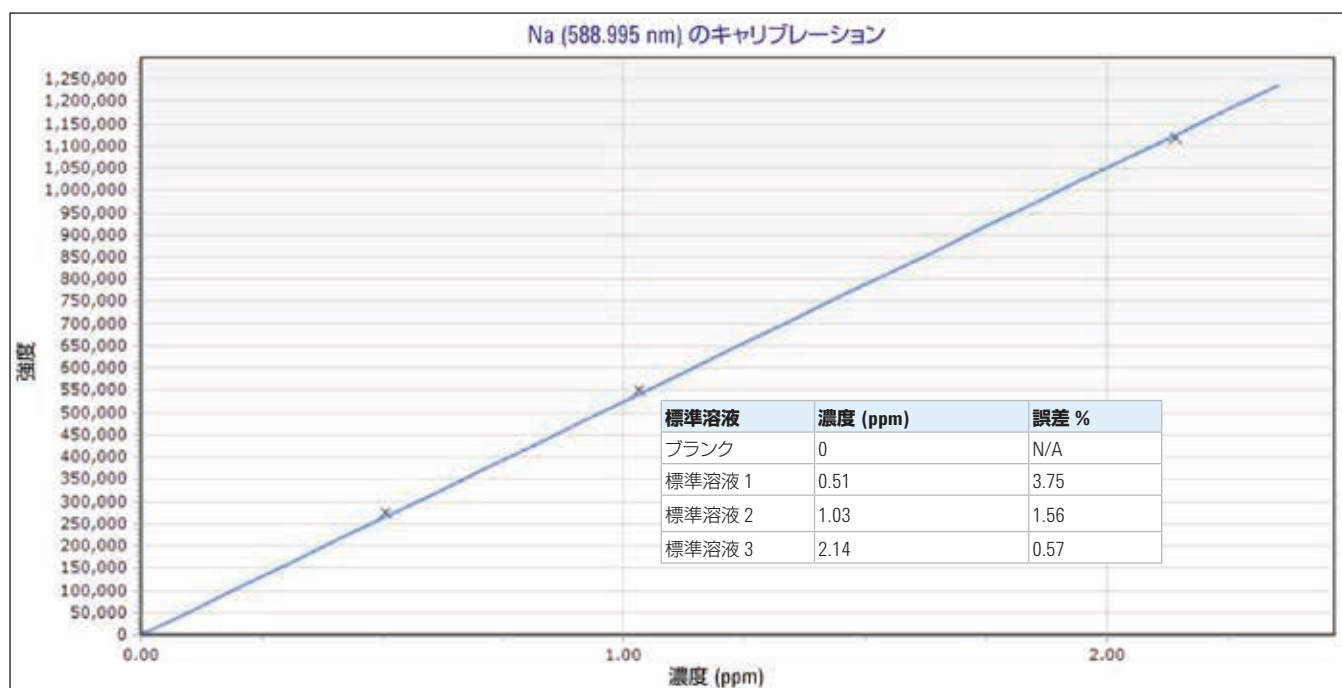


図 1. FACT バックグラウンド補正を用いた Na 588.995 nm の検量線は、広範囲にわたって優れた直線性を示し、相関係数は 0.99991 です。

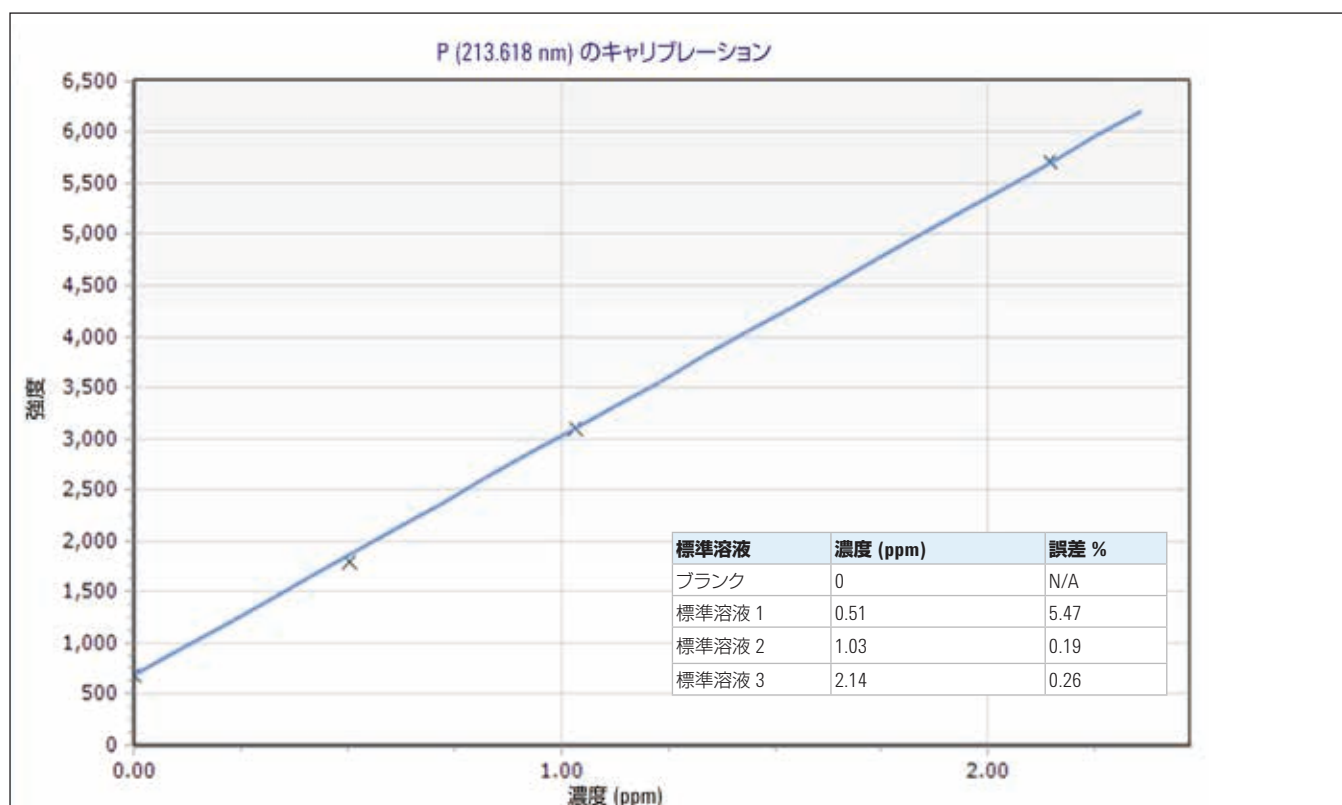


図 2. FBC バックグラウンド補正を用いた P 213.618 nm の検量線は、広範囲にわたって優れた直線性を示し、相関係数は 0.99986 です。

添加回収率

B100 サンプルに添加した対象 6 元素の濃度はそれぞれ約 0.5 ppm です。どの元素の回収率も目標値の $\pm 5\%$ 以内でした (表 4)。この卓越した回収率は、ICP-OES がバイオディーゼル燃料サンプル中の必要濃度の Ca、K、Mg、Na、P、および S を正確に測定できる性能を備えていることを示します。B100 サンプル中の Ca、K、Mg、Na、P、および S の測定値はすべて、ASTM D6751 および EN 14214 規格で定められている規制限度を下回っていました。

表 4. B100 バイオディーゼルサンプル中の 6 元素の測定値と添加回収率 (0.5 ppm)。すべての測定結果は各溶液での値です。

元素	λ (nm)	B100 サンプル (ppm)	添加溶液 (ppm)	添加回収率 %
Ca	422.673	0.005	0.52	105
K	766.491	< MDL	0.49	97
Mg	279.553	< MDL	0.50	100
Na	588.995	0.005	0.49	97
P	213.618	0.39	0.90	102
S	181.972	0.26	0.79	103

高いサンプルスループットと少ないアルゴンガス消費量

今回の実験では、5100 SVDV ICP-OES は 80 秒というサンプル間サイクル時間を達成しました。これは、1 時間あたり 45 サンプルに相当し、アルゴンガスの消費量はサンプルあたりわずか 27 リットルでした。この優れたコスト効率は、Agilent SPS 3 オートサンプラと、1 回の測定ですべての波長を読み取り可能な 5100 SVDV ICP-OES の高速 Vista Chip 2 検出器の組み合わせにより実現したものです。

結論

アキシアルビューモードでの測定が可能な垂直配置トーチを搭載した Agilent 5100 SVDV ICP-OES は、バイオディーゼルのルーチン分析に伴う課題を解決します。今回の実験で選択したすべての波長において、卓越したメソッド検出下限と添加回収率が得られたことが、これを裏づけています。

垂直方向のトーチにより、混合ガス (Ar/O_2) の添加も不要でした。

また、サンプルスループットがサンプルあたり 80 秒、アルゴンガスの消費量がサンプルあたりわずか 27 L だったことから、このメソッドの優れたコスト効率が実証されました。

5100 SVDV ICP-OES では FACT バックグラウンド補正が可能です。他の手法では解消できないスペクトル干渉もすべて補正できるため、バイオディーゼルサンプルの分析において低いメソッド検出下限が得られます。実際、今回の実験では、Na および K の MDL は、FACT バックグラウンド補正によりほぼ 1 桁改善されました。

今回の実験で分析した B100 バイオディーゼルサンプルは、EU および ASTM 規格の要件を満たしていました。

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. 2014

Published November 19, 2014

Publication number: 5991-5333JAJP



Agilent Technologies