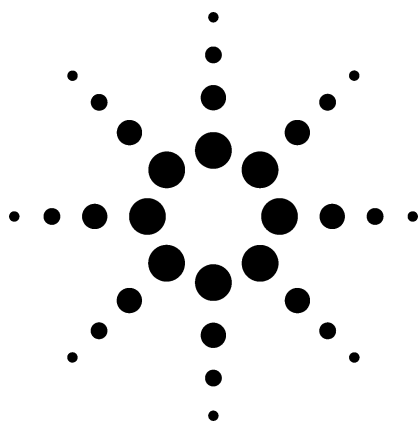




Agilent 7500ce ORS ICP-MS による ガソリンに含まれる元素の直接測定 アプリケーション

石油化学

著者

Glenn Woods
Agilent Technologies Ltd.
5500 Lakeside, Cheadle Royal Business Park
Stockport
UK

要旨

Agilent 7500ce ICP-MS は、ガソリンの元素分析に優れた分析ツールであることを紹介します。この装置により多元素一斉分析において優れた検出限界が得られ、全ての元素をひとつおり分析するのに要する時間は 5 分程度です。**7500ce** に内蔵されたオクタポールリアクションシステム (**ORS**) により、1 つのメソッドと幾つかの分析条件を使ってサンプル中に含まれる全ての測定対象元素を直接測定できます。選択された元素についてガスモードとノンガスモードの両方を比較したデータにより、干渉低減に **ORS** が有効であることを検証しました。また**7500ce ORS** の優れた長期間安定性のデータを示しました。

はじめに

これまで ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析法) は、サンプル導入、プラズマの安定性、インターフェースおよびレンズ表面への炭素析出、および炭素による干渉などの問題により、有機マトリックス中の微量金属測定に最も適した技法とは考えられていなかった。適切なハードウェアのセットアップおよびメソッドロギーなしにこれらの問題を克服することは難しく、たとえ低い蒸気圧を持つ最も容易な有機マトリックスであっても問題になった。

ガソリンの直接導入では、その相対的に高い蒸気圧および苛溶性により、さらに独特な問題が起こる。一般的に高い蒸気圧は、プラズマが維持できても不安定の原因になる。溶媒の苛溶性は、たいていの材質のペリスタルティックポンプチューブが使用不適になる。

しかしながら、入念なシステム設計、最適なサンプル導入システムの選択、およびプラズマ条件の最適化により、これらの障害は比較的容易に克服できる。**7500** シリーズには、市販の ICP-MS で唯一のデジタル駆動半導体高周波電源を搭載している。この水晶制御式の高周波電源 (27.12 MHz) では、高速リアルタイムマッチング回路により、揮発性有機マトリックスの分析時にプラズマの安定性が維持される。27.12 MHz プラズマは、より高い周波数の 40.68 MHz プラズマより高いイオン化温度が得られ [1]、これにより 40.68 MHz プラズマに比較してマトリックスの分解が改善され、金属酸化物の生成比が低くなる [2]。

プラズマへの蒸気圧の影響を低減するため、試料噴霧時に生成する過剰な溶媒蒸気をより多く凝縮するために、スプレーチャンバーを冷却する必要がある。すべての **7500 ICP-MS** には、ペルチェ素子により 0 °C 以下まで冷却可能なスプレーチャンバーが装備されており、そのためプラズマに導入される溶媒を低減できる。蒸気圧の影響をさらに低減するには、内径の小さいインジェクタートーチ (標準の 2.5 mm 内径インジェクタートーチの代わりに 1.0 mm 内径) を使用した。小径のインジェクタにより、溶媒ミストが速やかに気化して蒸気になる影響を最小限にする。



Agilent Technologies

サンプル導入には適切な耐溶媒性のペリスタルティックポンプチューブとネプライザ組み合わせにより試料を導入できるが、汚染の可能性を低減するには、バイトン製のポンプチューブを避ける必要がある。本研究では、汚染を避けるために、ペリスタルティックポンプを使わず、石英同軸ネプライザを負圧吸引で使用した。

インタフェースおよびイオンレンズへの炭素析出の影響を除くため、酸素をプラズマに導入する必要がある。水溶性溶媒に対しては、溶媒を水で希釈するだけで炭素をCO または CO₂ に酸化するために十分な酸素を供給できる場合が多い。しかしながら疎水性溶媒の場合は、溶媒を直接導入するため、酸素ガスをプラズマに加える必要がある。7500 では、マスフローコントローラを追加して取り付け、スプレーチャンバーの後のサンプルストリームに酸素を供給することが可能である。この構成により、マトリックスの影響を受けないで、なプラズマ条件を容易に最適化できる。

ガソリン中の微量不純物

有機マトリックス中の金属不純物を測定する場合の要件は、製品の最終用途によって異なる。ガソリンの場合、信頼性のある燃焼特性を確保するなどの製品の最終品質を確保するため含まれている不純物をコントロールする必要がある。金属不純物にはバナジウムや鉛など触媒毒として作用するものがあり、その量をコントロールする必要があるが、その他にも腐食性の不純物を除去する必要がある。さらに、環境に及ぼす影響を低減するため、金属不純物を除去して、法的基準に対応する必要がある。不純物の種類および濃度も除去処理に影響し、水溶性塩類のなかには比較的除去が容易なものもあるが、有機溶解性金属（通常ボルフィリン金属錯体）は除去が困難である。経済的な理由から、高濃度の金属不純物を含むガソリンを不純物の比較的少ないガソリンで希釈する方法がよく行われる。

サンプル調製および機器条件

サンプルは大手石油化学会社のガソリンスタンドの給油ポンプから直接採取し、標準の Agilent 7500ce ICP-MS に Agilent 石英同軸ネプライザ、およびスコット式ダブルパス石英スプレーチャンバー（脱溶媒デバイスを必要としない）を取り付けて分析に使用した。O₂ (Ar に 50% 混合) を追加できるようにプラチナインタフェースコーンを使用し、酸素/Ar 混合ガスは別のマスフローコントローラからスプレーチャンバーの後で追加した。このシステムには、1mm 内径インジェクタ付きテーパーチップを取り付けて、プラズマの安定性をさらに改善している。

機器条件は表 1 のとおりである。

表 1 Agilent 7500ce ORS-ICP-MS 分析条件

パラメータ	値
RFパワー	1200 W
プラズマガス流量	15.0 L min ⁻¹
補助ガス流量	1.0 L min ⁻¹
キャリアガス流量	0.70 L min ⁻¹
メイクアップガス流量	0.13 L min ⁻¹
50% O ₂ /Ar 流量	7% FS (~0.14 L min ⁻¹)
サンプリング位置	9.0 mm
スプレーチャンバー温度	-5 °C

ガス、トーチ位置、およびサンプル導入パラメータを含むすべての機器条件は、システムの ChemStation PC から最適化した。ORS セルガス条件は、Mg に干渉する C₂ の低減のために水素流量がわずかに多い (2 mL min⁻¹ 多い) 以外は、基本的に水溶性サンプルの分析条件と同じである。

標準ストック (Conostan oil-based standard) をガソリンで希釈 (重量比) し、校正標準液を調製した。さらに、内部標準ミックス (Be、Y、In、および Bi を含む) を添加して、サンプル調製操作や軽微な粘度差の補正に用いた。4 種の内部標準元素が添加されているため、これらの元素の何れかがサンプル中に存在する場合は、データ解析およびメソッド開発に十分なフレキシビリティが確保される。

データ採取

ORS をヘリウムモード [He]、水素モード [H₂]、およびノンガスモード [No Gas] で操作してデータを採取した。使用するガスは、分析元素により異なっている。

ヘリウムは、マトリックスに起因する干渉の低減に使用され、⁵²Cr に対する ArC などの単一干渉の低減に利用できるほか、As に対する ArCl、CaCl、ArSH などのように同じ質量数に対する異なる複数の物質による干渉を受けている干渉の低減にも利用できる。He は不活性なため、反応生成物は生成されず、エネルギー収受による多原子干渉イオンが低減される (干渉イオンは測定金属イオンと比較してより多くのエネルギーを失い、結果としてイオンビームから排除される)。He モードは、ArO、酸化物イオン (CaO、CeO など)、ハロゲン化物イオン (CaCl など) の干渉低減にも利用でき、複雑なマトリックス中の Fe、As、および干渉を受けている希土類元素 (REE) の測定も改善できる。

H₂ 反応モードは、以下のような特定の元素で非常に大きな干渉の低減に使用される。つまり Si に対する N₂ および CO、Ca に対する Ar、Mg (ガソリン中の) に対する C₂、および Se に対する Ar₂ である。これらは、すべてよく知られた大きく、安定している干渉で、C₂ (ガソリン中) を除いて、これらは全てプラズマの Ar に起因するものである。

ORS のモード間の切り替えは、1 検体のデータ採取で自動的に実行され、そのため各モード毎にサンプル分析を繰り返す必要はない。さらに、ガスモードを適切に選択することにより、すべての干渉を排除できるため、従来使用されていた干渉補正式は不要である。

セル性能の比較のためのノンガスモード (セルガスなし) で、干渉を受ける幾つかの元素も測定した。

質量数の選択

ORS セルモードにより、通常は多くのサンプルタイプで使用できない質量数での測定が可能になる。たとえば、鉄の 56 amu の同位体 (⁵⁶Fe は ArO および CaO の大きな干渉がある) は、57 amu の同位体 (ArOH および CaOH の干渉がある) より存在比が高い。そのため ORS

セルで He モードを使用して干渉を除去すると、56 amu の同位体を用いて、高感度および低い検出限界 (DL) が得られる。

結果および考察

表 2 には、ガソリンの定量結果および DL を示した。特に、ガスモードと比較してノンガスモードでは Cr および Mg に C 起因の干渉の影響が認められた。太字体で表記されたデータは、参考値である。

実試料の分析において、Cr、Cu、その他いくつかの元素では、それぞれの 2 つの同位体において、ガスモードおよびノンガスモードでの測定を行い、その比較データを示した。He モードにて、最も同位体比の高い同位元素の測定が、デフォルトの分析モードである。

いくつかの元素の検量線を、図 1 から 5 に示した。ノンガスモードでの Mg (図 1a) および Cr (図 2a) の検量線は、ある程度の直線性を示すが、マトリクス (それぞれ C₂ および ArCl) に起因する大きな干渉によるオフセットに注意が必要である。図 1b および 2b からは、ガスモードにより、それぞれの干渉が著しく低減されたことがわかる。

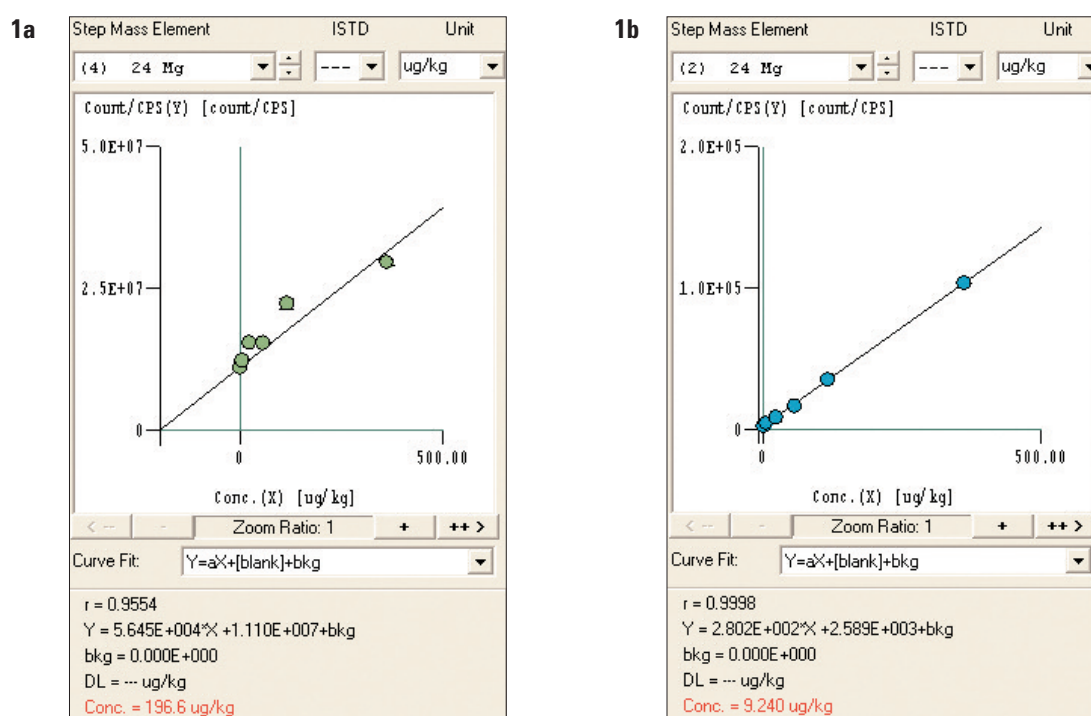


図 1 1a) マグネシウム検量線 (ノンガスモード)。C₂ 干渉 のため、定量値 196.6 μg/kg で値の逸脱に注目 (左図)。1b) マグネシウム検量線 (H₂ モード) 定量値 9.24 μg/kg の値に注目 (右図)。

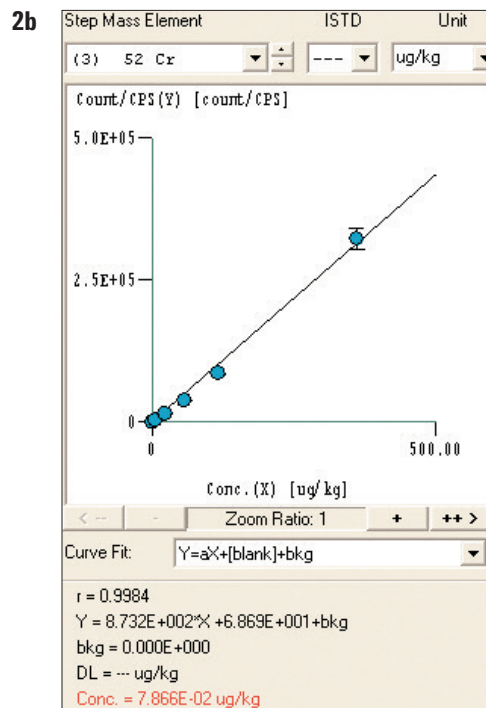
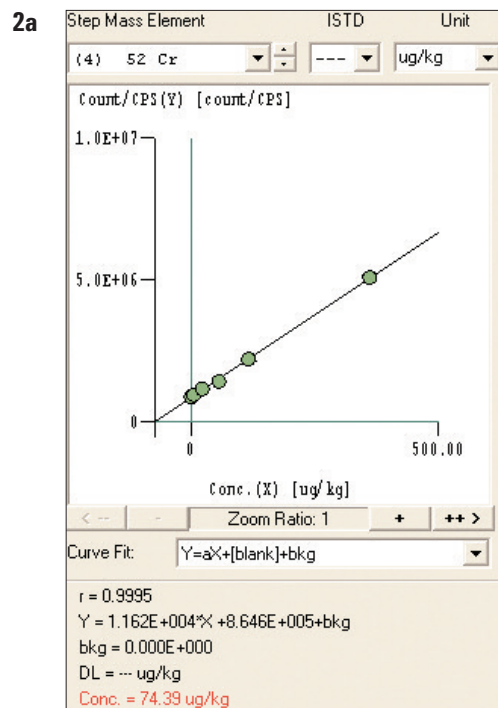


図2 2a) クロム検量線 (ノンガスモード) ArC 干渉のため、定量値 **74.4 $\mu\text{g/kg}$** の値に注目。
 2b) クロム検量線 (He モード)。定量値 **0.078 $\mu\text{g/kg}$** の値に注目。

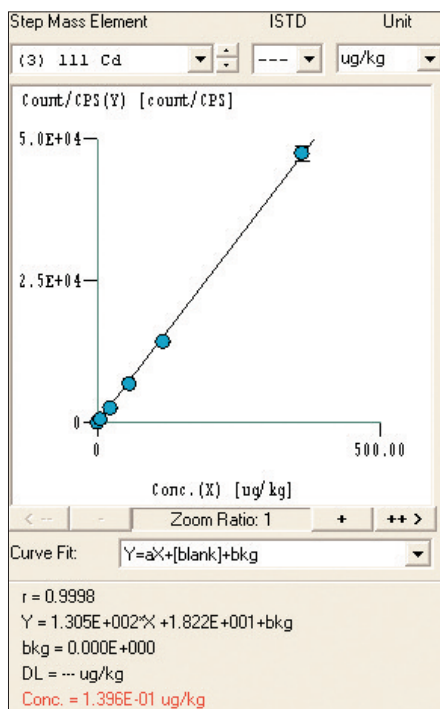


図3 カドミウム検量線 (He モード)。

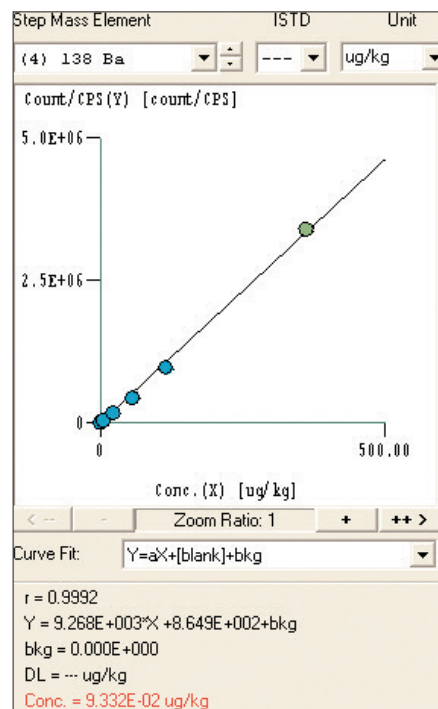


図4 バリウム検量線 (ノンガスモード)。

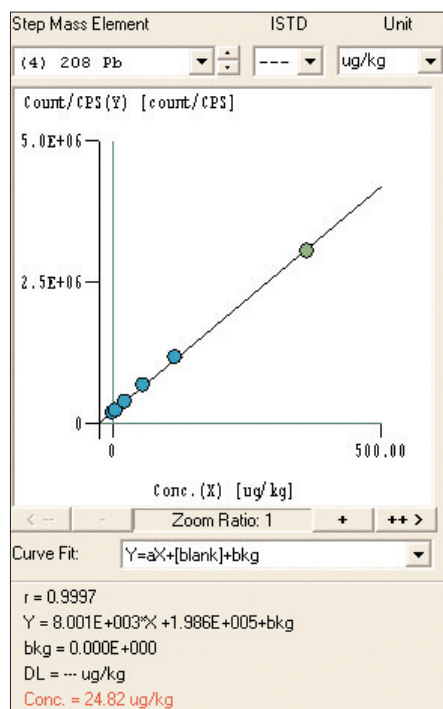


図 5. 鉛の検量線 (ノンガスモード).

ガソリン中のリンおよびケイ素は、比較的高濃度なため、これらの元素のDLは、一般的な有機マトリクスでの値より高くなっていることに注意する必要がある。

ノンガスモードではサンプルマトリクス起因の全ての干渉が認められる。特に炭素起因の干渉が認められる。たとえば、ノンガスモードではCrはArCの干渉を、AlはCNの干渉を受ける。この結果、セルへのガスの導入の有無により、定量結果に違いが生じる。Cdに対するMoO干渉が低減されるため、CdもHeモードで改善した。

表 2 ガソリン中の元素定量値および DL *。

元素	質量数	チューン	濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	SD	3 σ DL
B	11	H ₂	2.11	0.2584	0.775
Na	23	No gas	1.57	0.009118	0.027
Mg	24	H ₂	9.24	0.08363	0.251
Mg	24	No gas	196.60	1.565	4.695
Al	27	He	1.36	0.2526	0.758
Al	27	No gas	56.86	0.1229	0.369
Si	28	H ₂	316.80	10.91	32.730
P	31	No gas	310.40	0.9064	2.719
Ca	40	H ₂	5.31	0.1445	0.434
Ti	47	He	0.18	0.1515	0.455
V	51	He	0.04	0.004013	0.012
Cr	52	He	0.08	0.001157	0.003
Cr	52	No gas	74.39	0.275	0.825
Cr	53	He	0.05	0.005534	0.017
Cr	53	No gas	32.61	1.035	3.105
Mn	55	He	0.33	0.01104	0.033
Fe	56	He	2.85	0.03929	0.118
Fe	56	No gas	8.35	0.1046	0.314
Ni	60	He	0.17	0.02741	0.082
Cu	63	He	2.10	0.04912	0.147
Cu	65	He	2.16	0.04511	0.135
Zn	66	He	12.18	0.5757	1.727
Mo	95	No gas	1.76	0.02916	0.087
Ag	107	No gas	1.03	0.01434	0.043
Cd	111	He	0.14	0.03079	0.092
Cd	111	No gas	0.88	0.04549	0.136
Sn	118	No gas	0.51	0.003098	0.009
Ba	138	No gas	0.09	0.003994	0.012
Pb	208	No gas	24.82	0.0648	0.194

*ガスを適切に選択したモードと、ノンガスモードで干渉がある元素を測定した結果 (太字) を比較して示した。ノンガスモードの結果は、従来のICP-MS(セル無し)でも同様に得られる。単位: $\mu\text{g/kg}$.

複数の同位体のある元素では、セルモードでの測定で、両者が一致しているかに注目したい。これは、セルが効果的にマトリクス起因およびプラズマ起因の干渉を低減していることの良い目安になる。

He は不活性なため、マスペクトルの他の領域での干渉を形成する副反応は起こらない。さらに、ヘリウムは測定対象のイオンと反応せず - 基本的に、すべての多原子イオンによる干渉を低減する単純な分子フィルタとしての役割を果たす。

添加回収率

ガソリン中の金属成分に関する、入手可能な市販の標準物質はない。そのため、メソッドの性能を確認するためにサンプル中の添加回収試験を行った。このサンプルでの添加回収率を、表 4 に示す。添加回収率は非常に良かった。Pb はその他の元素より高い値を示したが、これはおそらく、既にこのサンプル中の濃度が相対的高いためと考えられる。P および Si は、元のサンプル中の濃度が高いため、添加濃度を高くした。

表3 ガソリンマトリックス中での添加回収率

	添加 (56.2µg/kg)	回収率
Na/23 [No gas]	57.4569	102.2
Mg/24 [H ₂]	58.435	103.9
Al/27 [He]	55.7417	99.2
Ca/40 [H ₂]	59.7195	106.2
Ti/47 [He]	59.566	106.0
V/51 [He]	52.5743	93.5
Cr/52 [He]	54.9369	97.7
Cr/53 [He]	55.508	98.7
Mn/55 [He]	56.1541	99.9
Fe/56 [He]	57.075	101.5
Ni/60 [He]	58.916	104.8
Cu/63 [He]	54.745	97.4
Cu/65 [He]	55.647	99.0
Zn/66 [He]	56.38	100.3
Mo/95 [No gas]	50.02	89.0
Ag/107 [No gas]	58.948	104.9
Cd/111 [He]	61.739	109.8
Sn/118 [No gas]	54.4923	96.9
Ba/138 [No gas]	51.775	92.1
Pb/208 [No gas]	67.24	119.6
	添加 (360.82µg/kg)	回収率
Si/28 [H ₂]	388.39	107.6
P/31 [No gas]	396.62	109.9

機器の安定性

この結果は、7500ce ORS メソッドがこのサンプルマトリクスに対して大変優れていることを示している。もし長時間の測定で、再現性や安定性が悪いならば、この手法は日常のルーチンの測定には価値がない。そこでこのメソッドの安定性を評価するために、標準を添加したガソリン試料を、約 5 時間にわたり連続して測定した。図 6 は、その約 5 時間の間の測定結果を示した。これは最初の測定値で正規化して表示した。7500ce の安定性は、優れていることが証明され、日常のルーチンの測定への適用性を示している。

結論

通常は低濃度では ICP-MS では適用できない元素の多くが、ORS セルでガスモードを使用することで、ICP-MS でも測定できることを示した。例えば、以下のような C 起因の干渉の低減が上げられる。Mg に対する $^{12}\text{C}_2$ 、Al に対する $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ 、 ^{28}Si に対する $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 ^{52}Cr に対する

$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 、 ^{53}Cr に対する $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$ 。同様に以下の他のに起因する干渉も低減できる。 ^{63}Cu に対する $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$ 、 ^{56}Fe に対する $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ および $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 、 ^{57}Fe に対する $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}$ および $^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}$ 、 ^{66}Zn に対する $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ および $^{34}\text{S}^{(16}\text{O})_2$ 、および種々のマトリクスに起因する、可能性のある多数の干渉。何よりも、結合エネルギーとその物理プロセスに基づき必要な反応性ガス (H_2) による干渉の低減は、主な干渉のなかでは最も強いもの (Mg、Ca、および Si) に対してのみ必要である。これにより、セットアップおよび操作がシンプルになる。1組のセル条件を設定すれば良く、サンプルについての事前知識が不要であり、そして毎日の設定または更新が必要な干渉補正式が不要なため、メソッド作成が素早く簡単にできる。

参考文献

1. B. Capelle, J. M. Mermet, J. P. Robin; (1982) *Appl Spectrosc* **36**, 102–106.
2. C. J. Park, K. W. Lee; (1991) *J Anal At Spectrom*; **6**, 431–437.

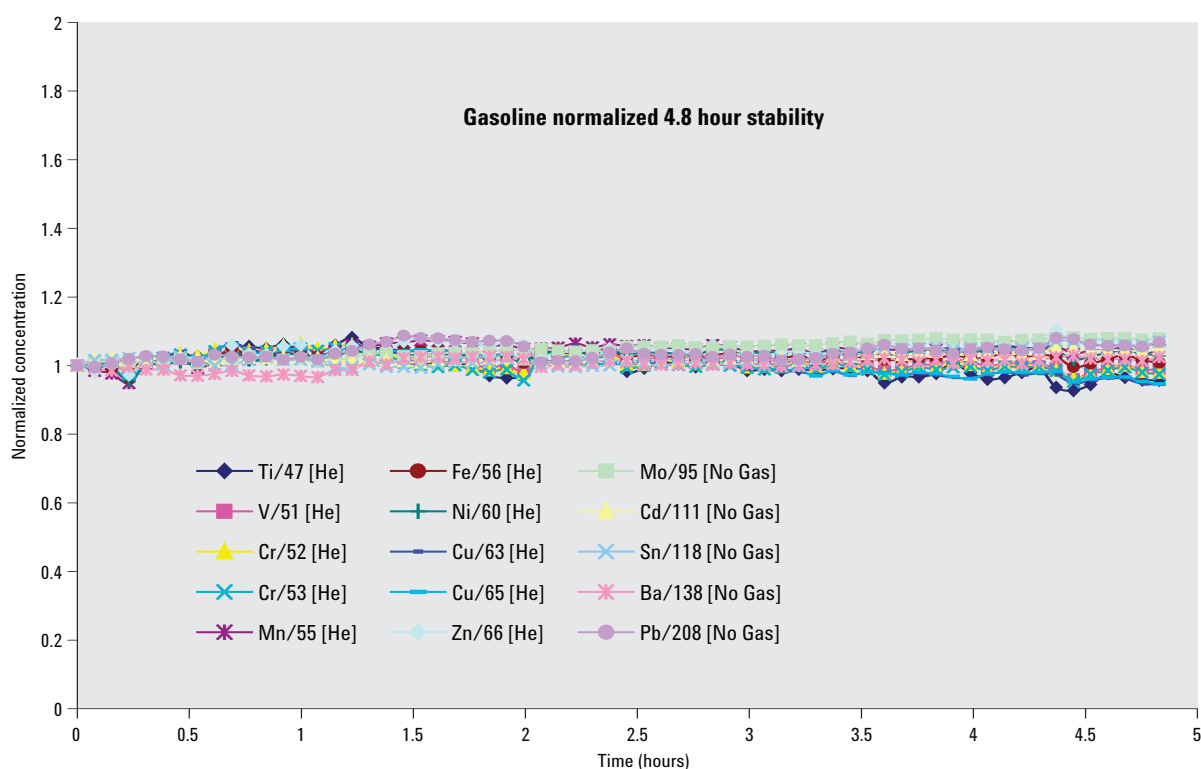


図 6. 最初の分析にノーマライズした 48 時間の安定性、連続吸引した添加ガソリンサンプル

詳細情報

弊社製品とサービスについて更に詳しい情報をご希望の
お客様は弊社Web サイト（www.agilent.com/chem/jp）
をご覧ください。

お問い合わせは： 0120-477-111
横河アナリティカルシステムズ株式会社
〒192-0033 東京都八王子市高倉町9-1

Agilent は、万一この資料に誤りが発見されたとしても、また、本資料の使用によ
り付随的または間接的に損害が発生する事態が発生したとしても一切免責とさせて
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
without notice.

© Agilent Technologies, Inc. 2005

Printed in Japan
November 4, 2005
5989-4147JAJP



Agilent Technologies