



キーワード

有機溶媒中の低濃度元素のルーチン分析（ジェット燃料中の銅）

概要

グラファイトファーンネス法を用いた novAA 800 G/D による有機マトリックス中の容易で信頼性の高い分析および contrAA 800 G/D による最高の検出限界

ASTM D 6732-04 に準拠したジェット燃料中の銅の微量分析

はじめに

ジェット燃料またはケロシンはさまざまな炭化水素の混合物で、通常ガスタービンエンジン搭載の航空機の燃料として使用されます。製造や輸送の過程（パイプ、真鍮の継手、ベアリングなど）で銅を含む合金が広く使用されているため、ケロシンに微量レベルの銅による汚染が起こる可能性があります。しかし、超低レベル（通常 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下）の銅でも、酸素の存在と燃焼時の高温が組み合わせると、燃料の酸化分解プロセスが触媒作用によって促進され、エンジン内に溶解できない残留物が蓄積する可能性があります。^[1,2] これは、エンジンの性能を著しく低下させ、メンテナンスコストを大幅に増大させる可能性があります。したがって、容易で信頼性の高い分析方法が重要です。定量限界は非常に低いものの、調べる必要があるのは 1 元素だけなので、グラファイトファーンネス原子吸光法（GF-AAS）はジェット燃料中の銅の含有量を分析する最良の方法です。グラファイトファーンネス炉とオートサンプラー AS-GF を搭載した 2 つの原子吸光分析装置、従来型の原子吸光分析装置 novAA 800 と連続光源原子吸光分析装置 contrAA 800 を用いて分析しました。novAA 800 は特別な装備を必要とせず、このマトリックスにおいてコスト効率と信頼性

が高い測定が可能です。contrAA 800 はさらに、吸収線のスペクトル近傍に干渉がないか確認することができるため、最高の性能を提供するだけでなく、測定した内容を総合的に判断することができます。どちらの装置での測定も、ASTM D 6732-04 に準拠して行われます。GF-AAS 測定は溶媒に依存しないため、有機溶媒中の微量元素の分析に一般的な測定方法を提案します。

novAA 800 G および contrAA 800 G はグラファイトファーンネス法のための装置ですが、同シリーズの Duo 装置と呼ばれる novAA 800 D や contrAA 800 D はより多くのアプリケーションに適用できるようにフレーム法も使用できます。そのため、他の ASTM 規格に準拠したガソリン、燃料、または潤滑油中の高濃度元素の測定などの用途に使用することが可能です。

サンプルと測定条件

サンプルと試薬

- ジェット燃料: ケロシン (低臭, Thermo Scientific)
- オイル分析標準 S-21+K (100 mg/kg Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn, CONOSTAN)

サンプル前処理

測定には、従来型の原子吸光分析装置 novAA 800 G/D および連続光源原子吸光分析装置 contrAA 800 G/D を使用しました。これらの装置はオートサンプラー AS-GF および PTFE 製の耐有機溶媒サンプルカップ (2 mL 用 407-230.075、5 mL 用 407-230.072) が搭載されています。ジェット燃料の測定には、グラファイトチューブ以外に必要なアクセサリやキットは必要ありません。測定に必要な装置パラメーターは表 1 に、使用したファーンеспログラムは表 2 に示します。

表 1: ジェット燃料中の銅の定量のための装置パラメーター

パラメーター	仕様
装置種類	novAA 800 G/D contrAA 800 G/D
チューブ種類	プラットフォーム
ガス種類	アルゴン
サンプル注入量	10 µL
マトリックス修飾剤	なし
バックグラウンド補正	なし (novAA), IBC (contrAA)
洗浄溶媒	ケロシン
測定波長	324.7540 nm
繰り返し測定回数	3
測定ピクセル (contrAA 800 G)	3

表 2: ファーンеспログラム (novAA 800 G/D および contrAA 800 G/D 共通)

ステップ	名称	温度 [°C]	昇温速度 [°C/s]	保持時間 [s]	ガス流量
1	乾燥	85	10	10	Max
2	乾燥	100	10	15	Max
3	乾燥	150	10	10	Max
4	灰化	200	25	10	Max
5	灰化	800	150	20	Max
6	オートゼロ	800	0	6	Stop
7	原子化	2300	1000	8	Stop
8	クリーニング	2450	500	4	Max

検量線

有機溶媒の検量線には重量に基づく方法が必要です。そのため、100 mg/kg の標準原液 0.5 g を適当な容器に入れ、50 g になるようにケロシンを加えて 1 mg/kg の中間ストック溶液を調製します。溶液は 15 分超音波洗浄し、完全に混和させました。その後、この中間ストック標準を 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 g、および品質管理試料をそれぞれ 0.50 g 適切な容器に量り、ケロシンを加えてそれぞれ 10.0 g に調製し、検量線用標準試料を調製しました。検量線溶液の最終濃度は表 3 にまとめ、それぞれの装置の検量線は図 1 および 2 に示しました。

表 3: グラファイトファーネス法の検量線濃度

標準	濃度 [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Cu]
Cal.-Std. 0	0
Cal.-Std. 1	19.67
Cal.-Std. 2	40.57
Cal.-Std. 3	59.66
Cal.-Std. 4	80.33
Cal.-Std. 5	99.96

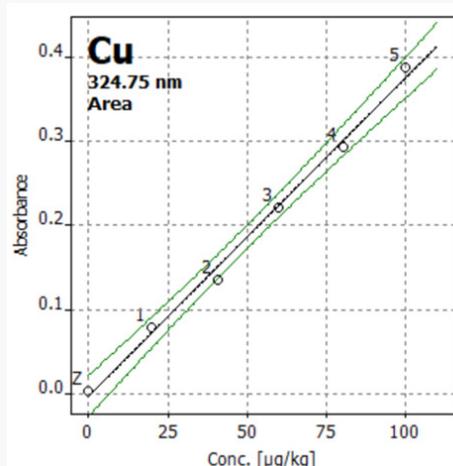


図 1: novAA 800 Gによる銅の検量線
直線、 $R^2(\text{adj})=0.991$

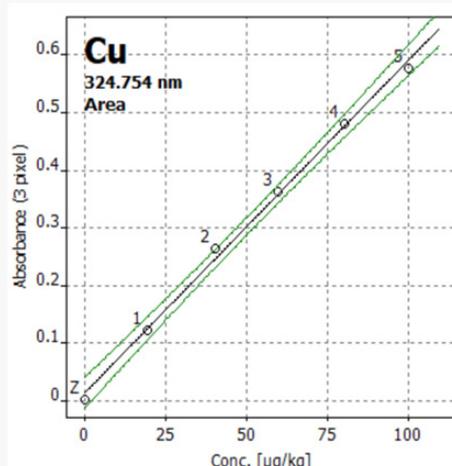
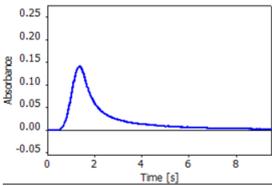
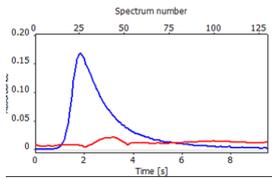
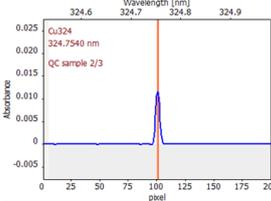
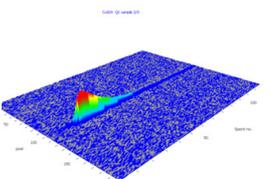


図 2: contrAA 800 Gによる銅の検量線
直線、 $R^2(\text{adj})=0.995$

結果と考察

ジェット燃料中の銅の測定結果を示します。表 4 に、novAA 8000 G/D および contrAA 800 G/D による測定の典型的なシグナル形状を示します。連続光源原子吸光分析装置 contrAA 800 では、スペクトル近傍および 3D スペクトルも表示しています。これは、スペクトル干渉の可能性に関して有益な情報を提供しますが、今回は干渉はありませんでした。

表 4: 銅の測定の典型的なシグナルとスペクトル近傍

装置	シグナルプロファイル	スペクトル近傍	3Dスペクトル	注釈
novAA 800 G (QCサンプル 51.33 µg/kg)		従来型のAASでは表示できません	従来型のAASでは表示できません	バックグラウンド補正は必要ありません
contrAA 800 G (QCサンプル 51.33 µg/kg)				IBCモードで補正

分析方法を検討するために、別途用意した濃度既知の品質管理用サンプルを測定しました。novAA 800およびcontrAA 800のそれぞれの回収率を表5に示します。11回測定によってブランク法で決定された、それぞれの装置の検出限界および定量下限も表5にまとめました。
その結果、従来型のAAS、novAA 800 G/Dと連続光源AAS、contrAA 800 D/Gのどちらでもアプリケーションを実行できることが確認され、後者の方がわずかに精度と感度が高くなりました。

表 5: QC管理チェックの分析パラメーター

パラメーター	novAA 800 G/D	contrAA 800 G/D
QCサンプル濃度	51.33	51.33
測定濃度 [µg/kg]	54.79	51.58
回収率 [%]	106.7	100.5
QC ブランク LOD [µg/kg]	0.73	0.58
QC ブランク LOQ [µg/kg]	2.20	1.74

QC: 品質管理
LOD: 検出限界
LOQ: 定量下限

結論

ASTM D 6732-04 に準拠してグラファイトファーネス原子吸光分析装置でジェット燃料中の銅の濃度を調査しました。2つの異なる装置：従来型の novAA 800 G/D および連続光源の contrAA 800 G/D を使用しました。

ASTM D 6732-04 で規定されたメソッドパラメーターを使用して、どちらの装置でも直線の検量線を作成することができました。検量線は contrAA ($R^2(\text{adj.}) = 0.995$) の方が novAA ($R^2(\text{adj.}) = 0.991$) よりわずかに優れていました。メソッドと装置の品質を確認するために、品質管理として、既知濃度を添加したケロシンサンプルを測定しました。回収率は novAA が 106.7%、contrAA が 100.5% でした。検出限界および定量下限は検量線を使用した 11 回測定の QC ブランク法によって測定しました。どちらの場合も、検出限界は $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 以下が得られましたが、ここでも contrAA の方が $0.73 \mu\text{g}/\text{kg}$ に対し $0.58 \mu\text{g}/\text{kg}$ と、わずかに良好な結果値を示しました。さらに低い検出限界を必要とする場合には、今回使用した $10 \mu\text{L}$ から 20 または $30 \mu\text{L}$ に注入量を変更することで、容易に達成できます。

要約すると、ジェット燃料中の銅の測定にはどちらの装置も適していることが示されましたが、contrAA は全体的にやや良い結果を示しました。

全体として、どちらの装置でも、サンプルをさらに調製したり分解したりせずに、有機サンプル中の微量元素の測定を簡単かつ単純に行うことができます。したがって、これは novAA 800 G/D および contrAA 800 G/D を使用した GF-AAS による有機試料の測定は信頼性が高く、容易に行えることを示しています。特に、フレーム法およびグラファイトファーネス法を両方搭載した novAA 800D および contrAA 800D はフレーム法を使用して、より高い元素濃度の分析をすることも可能です。



図 3: contrAA 800D



図 4: novAA 800D

References

- [1] Schenk, L.; Johnson, R.; Monita, C.; Investigation of Effects of Trace Metals in the Thermal Stability of JP-7 Fuels. Southwest Research Institute. 1971, Technical Report AFAPL-TR-71-98
- [2] Doyle, A., Tristao, M.L.B., Felcman, J.; Study of fuel insolubles: Formation conditions and characterization of copper compounds. Fuel. 2006, 85/14-15, 2195-2201

この文書は、発行時の情報とデータに基づき作成しており、情報は変更される可能性があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書より優先される場合があります。