



キーワード

高い堅牢性、高分解能、高感度な装置での、高揮発性有機物中の微量元素の分析

概要

高い分解能の光学系、最高の感度、マトリックス耐性により、揮発性有機試料中の微量元素の分析において、最高の検出限界を達成

高分解能 ICP-OESによる軽質ナフサ原料中のケイ素およびその他の微量元素の分析

はじめに

低沸点ナフサ（軽質ナフサ、直留ナフサとも呼ばれる）は、ペンタンおよびヘキサン誘導体を主成分とし、さらに少量の高分子炭化水素誘導体も含む石油留分です。石油産業ではガソリンの製造に、石油化学産業ではエチレン、プロピレン、p-キシレンなど様々な化学製品の製造に使用されています。多くの理由から、ナフサ中の微量元素の含有量のモニタリングは重要な役割を担っています。一部の微量元素（バナジウムなど）は腐食の問題を引き起こす可能性があり、特定の元素が存在するとクラッキングの過程で好ましくない影響を与える可能性があります。特に、石油製品に含まれるケイ素は、水素化触媒や自動車触媒のセンサーに有害な影響を与えるため、その定量が重要視されています。実際、ケイ素は触媒の表面に吸着するため、触媒の活性を低下させ、その結果、金銭的に大きな影響を与えます。そのため、精製工場では、原材料、中間製品、最終製品に含まれる潜在的なケイ素などの微量不純物を、低 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の範囲まで監視することが非常に重要であると考えられます。そのため、ASTM D7111、UOP 296 (Withdrawn)、

UOP 796、EN 228 規格など、多くの規制の対象となっています。

ナフサなどの揮発性有機化合物 (VOC) は、ICP 法を用いて分析することが最も困難なサンプルの一つです。従来の ICP 発光分光分析装置 (ICP-OES) は、サンプル希釈の必要性や分光干渉が生じるため感度が低く、低 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の範囲での規格分析では、ICP-MS 法が選択されることが多くなっていました。また、典型的な分析上の課題として、サンプルの揮発性が高いため短期および長期の安定性が悪く、サンプル中の炭素含有量が高いため煤が発生するリスクが高いことが挙げられます。さらに、炭素由来の発光は、スペクトル形状を複雑化させ、深刻なスペクトル干渉を引き起こす危険性があります。

従来の ICP-OES では、主波長での干渉を適切に除去できないため、多くの分析対象元素において、感度の低い波長を使用せざるを得ませんでした。

ここでは、高分解能 (HR) 分光器 (2 pm @ 200 nm)、高性能トーチ設計、高感度、および高いプラズマ堅牢性を備えた ICP-OES による軽質ナフササンプルの微量元素測定への応用について述べます。さらに、バックグラウンド補正とスペクトル干渉の補正のためのソフトウェアツール (ABC、CSI) の効果も紹介します。

サンプルと測定条件

サンプルと試薬

硫黄含有量の異なる軽質(直留)ナフサ 6 サンプル中の微量元素不純物を分析しました。標準試料、ブランク試料、QC 試料およびサンプルの調製には、以下の試薬を使用しました。

- 1,000 mg/kg イットリウム標準液 (Conostan®, 20 cSt)
- 885 mg/kg 多元素標準液 (Conostan®, S21+K, 20 cSt)
- 100 mg/kg 多元素標準液 (Conostan®, S21+K, 20 cSt)
- 1,000 mg/kg ヒ素標準液 (Conostan®, 20 cSt)
- 100 mg/kg ヒ素標準液 (Conostan®, 20 cSt)
- 100 mg/kg 水銀標準液 (Conostan®, 20 cSt)
- 100 mg/kg セレン標準液 (Conostan®, 20 cSt)
- 1,000 mg/kg 硫黄標準液 (Conostan®, 20 cSt)
- ケロシン (Sigma Aldrich, reagent grade)
- ヘキサン (Merck, LC grade)

サンプル前処理

サンプル 5.00 g を±1 mg の範囲で正確に HDPE プラスチック容器に秤量し、5.00g のケロシンで希釈しました。定量は、表 1 に記載された濃度による検量線により行いました。検量線用標準液は、オイル分析用単一元素および多元素標準液から調製しました。必要な量の標準液を正確に量り、ケロシンを加えて溶液の質量を 5.00 g にしました。最後にヘキサンを加えて全量を 10.00 g としました。ブランクは 5.00 g のケロシンと 5.00 g のヘキサンを混合しました。装置の長期安定性を評価するための試験液は、ヘキサンとケロシンの 1 : 1 混合液に単一元素および多元素の標準物質を添加し、以下の最終濃度となるように調製しました: 0.1 mg/kg (As, Hg, Sb, Se, Zr), 10 mg/kg (S), 1.0 mg/kg (Si とリストのその他の元素)。

内標準原液は、イットリウムのオイル分析用標準液 4.00g を HDPE プラスチック容器に正確に秤量し、ケロシンを加えて溶液の質量を約 20.00g としました。最終濃度は 200mg/kg となります。ブランク、サンプルおよび標準溶液に、100 µL の内標準原液を添加しました。また、一部の元素については、オイル用多元素標準液 (Conostan®, S21+K, 100 mg/kg) を用いて、希釈液 (希釈倍率: 2、希釈液: ケロシン) に適切な標準濃度を加えて、標準添加法による分析も行いました。ブランク測定は、ヘキサン 5.00g をケロシン 5.00g で希釈したものをしました。

検量線

各元素の検量線は、予想される濃度範囲に応じて選択しました。表 1 に示したように、各元素について少なくとも 2 つの検量線用標準を使用しました。

表 1: 検量線用標準濃度

標準	濃度 [mg/kg]							
	B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Sn, Ti, V, Zn	Al, P, Pb, Si	As	Hg	S	Sb	Se	Zr
Calibration 0	0	0	0	0	0	0	0	0
Standard 1	0.0102	0.0102	0.0273	0.0261	-	0.0319	0.0291	0.0303
Standard 2	0.1012	0.1012	0.0537	0.0506	-	0.0626	0.0551	0.0566
Standard 3	-	1.125	-	-	-	-	-	-
Standard 4	-	9.947	-	-	-	-	-	-
Standard 5	-	-	-	-	52.11	-	-	-
Standard 6	-	-	-	-	250.1	-	-	-

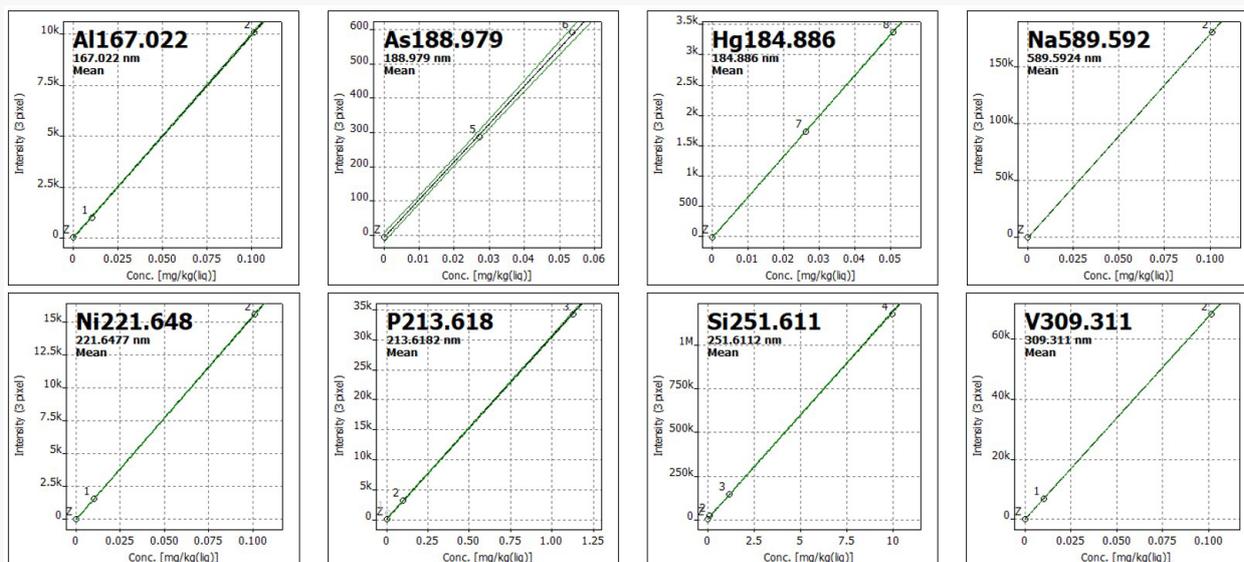


図 1: 代表的な検量線

装置

分析は、PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES で行いました。サンプル導入系には、ディップチューブ付きサイクロンスプレーチャンバー、内径 1.0 mm のインジェクターチューブ、および耐溶剤チューブからなる有機キットを用いました。さらに、この分析では、ペルチェ冷却式スプレーチャンバー (Isomist™) を 0.4 mL/min のガラス製コンセントリックネブライザーと合わせて使用しました。

装置パラメーター

個々の設定は、表 2 に示すとおりです。

表 2: 測定条件

パラメーター	標準プラズマ条件 ^A	酸素添加条件 ^B
パワー	1450 W	1450 W
プラズマガス	15 L/min	15 L/min
補助ガス	1.75 L/min	0.25 L/min
ネブライザーガス	0.30 L/min	0.25 L/min
酸素ガス	0 L/min	0.05 L/min
ネブライザー	コンセントリック, 0.4 mL/min, ほうけい酸ガラス	コンセントリック, 0.4 mL/min, ほうけい酸ガラス
スプレーチャンバー	Isomist™, ディップチューブ付き冷却スプレーチャンバー (T = -5°C), 50 mL, ほうけい酸ガラス	
アウター/インナーチューブ	石英/石英	石英/石英
インジェクター	石英, 内径: 1 mm	石英, 内径: 1 mm
ポンプチューブ	バイトン (黒, 黒)	バイトン (黒, 黒)
サンプルポンプ流量	0.4 mL/min	0.4 mL/min
遅延時間	60 s	60 s
トーチ位置 ^C	-3 mm	0 mm

* A ... 有機マトリックスからの非特異的なスペクトル干渉に影響されない元素に対する設定

B ... 有機マトリックスからの非特異的なスペクトル干渉やインジェクターへの炭素の析出を低減する為のプラズマへの酸素添加の設定

C ... インジェクターとコイルの間隔を広げることで、インジェクター先端部への炭素の堆積を抑制

メソッドパラメーター

表 3: 測定条件

元素	波長 [nm]	測光方向	積分モード	積分時間 [s]	測定パラメーター			
					ピクセル数	ベースライン補正	多項式次数	補正
Al	167.022	axial	ピーク	3	3	ABC ¹	auto	CSI ² , Y ³
As	188.979	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	CSI, Y
B	249.773	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI, Y
Ba	455.403	axial	ピーク	1	3	static	auto	CSI, Y
Ca	396.847	axial	ピーク	1	3	ABC	auto	CSI, Y
Cd	214.441	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	Y
Cr	267.716	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI, Y
Cu	324.754	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI, Y

表 3: 測定条件 (続き)

元素	波長 [nm]	測光方向	積分モード	積分時間 [s]	測定パラメーター			
					ピクセル数	ベースライン補正	多項式次数	補正
Hg	184.886	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	CSI, Y
Fe	259.940	axial	ピーク	2	3	ABC	auto	CSI, Y
K ⁴	766.491	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI, Y
Mg	280.271	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI, Y
Mn	257.610	axial	ピーク	2	3	ABC	auto	CSI, Y
Mo	202.030	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	Y
Na ⁴	589.592	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI, Y
Ni	221.648	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI, Y
P	213.618	axial	ピーク	5	3	ABC	auto	CSI, Y
Pb	220.353	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	CSI, Y
S	180.672	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	Y
Sb	217.581	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI, Y
Se	196.028	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	CSI, Y
Si	251.611	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	Y
Sn	189.611	axial	ピーク	10	3	static	auto	CSI, Y
Ti	334.941	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI, Y
V	309.311	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI, Y
Zn	202.548	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	Y
Zr	343.823	axial	ピーク	3	3	ABC	auto	CSI, Y

* 1 ... 自動ベースライン補正

2 ... 有機物由来のスペクトル干渉補正

3 ... 内標準補正 (イットリウム)

4 ... 酸素添加条件で分析

結果と考察

ナフサ中の微量元素の測定は、検量線法を用い、最小の希釈倍率 (DF) で、最良の検出限界を達成しました。そのため、検量線とブランク溶液は、揮発性の高いナフサ留分と似通ったヘキサンを使用しました。揮発性有機化合物 (VOC) 中の微量元素の分析は、ICP-OES にとって最も困難な課題の一つです。サンプルの揮発性が高いため、プラズマの状態が不安定になり、シグナルドリフトが激しくなり、得られる結果の精度や正確性が低下することがよくあります。そのため、従来の ICP-OES では、揮発性の低い溶媒での希釈 (高い希釈倍率) やプラズマガス組成の変

更が必要でした。この高周波発生装置と垂直方向の V シャトルトーチとの組み合わせにより、PlasmaQuant 9100 Elite は、低い希釈倍率で VOC を高精度で正確に、長期安定的に測定することができます。さらに、トーチの位置を最適化することで、ススの発生を最小限に抑え、長期間の安定した測定を保証します。表 4 は、検量線法によるサンプル分析の結果をまとめたものです。PlasmaQuant 9100 Elite の 2 pm @ 200 nm という高いスペクトル分解能と CSI ソフトウェアツールの組み合わせにより、分析対象元素とバックグラウンドシグナルの十分な分離が得られました。その

表4: サンプルの結果およびメソッド固有の検出限界 (MLD) (希釈倍率を考慮した検出限界)

元素	MLD [µg/kg]	Sample A [mg/kg]	Sample B [mg/kg]	Sample C [mg/kg]	Sample D [mg/kg]	Sample E [mg/kg]	Sample F [mg/kg]
Al	0.55	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
As	4.20	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
B	0.80	0.006	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Ba	0.67	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Ca	0.42	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Cd	0.18	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Cr	1.01	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Cu	1.18	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Hg	0.54	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	0.012
Fe	0.70	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
K	7.59	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Mg	0.10	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Mn	0.09	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Mo	1.87	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Na	3.90	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Ni	1.55	<MLD	<MLD	<MLD	0.021	<MLD	<MLD
P	5.29	0.183	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	0.113
Pb	4.14	<MLD	0.006	2.86	0.287	<MLD	<MLD
S	19.5	490	442	488	60.7	222	0.587
Sb	6.30	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Se	4.41	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Si	3.83	3.62	0.990	2.49	0.172	0.900	17.9
Sn	2.08	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Ti	0.22	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
V	0.74	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD
Zn	0.44	<MLD	<MLD	<MLD	0.005	<MLD	<MLD
Zr	1.22	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD	<MLD

ため、ナフサに多く含まれる炭素に起因する非特異的なバックグラウンドは、分析対象元素の発光線から効率的に分離され、スペクトルの干渉が排除されています (図 2 参照)。最も感度の高い発光線を使用することができるため、すべての分析対象元素に対して最高の感度を実現しています。さらに、ABC や CSI などのソフトウェアツールを使って、ベースラインやスペクトルの補正を自動的に実行することで、データ評価を容易に行うことができます。その結果、

ほとんどの分析対象元素で 1 µg/kg の範囲のメソッド固有の検出限界が達成され (表 4 参照)、要求される基準値での分析対象成分の精密かつ正確な定量を保証します。PlasmaQuant 9100 Elite は、プラズマを含むサンプル導入系の炭素を除去することで、スペクトル中の炭素系信号の抑制を可能にします。プラズマに少量の酸素を流して炭素を二酸化炭素に変え、システムの換気によって簡単に炭素の影響を取り除くことができます。図 3 (右) のスペクトル

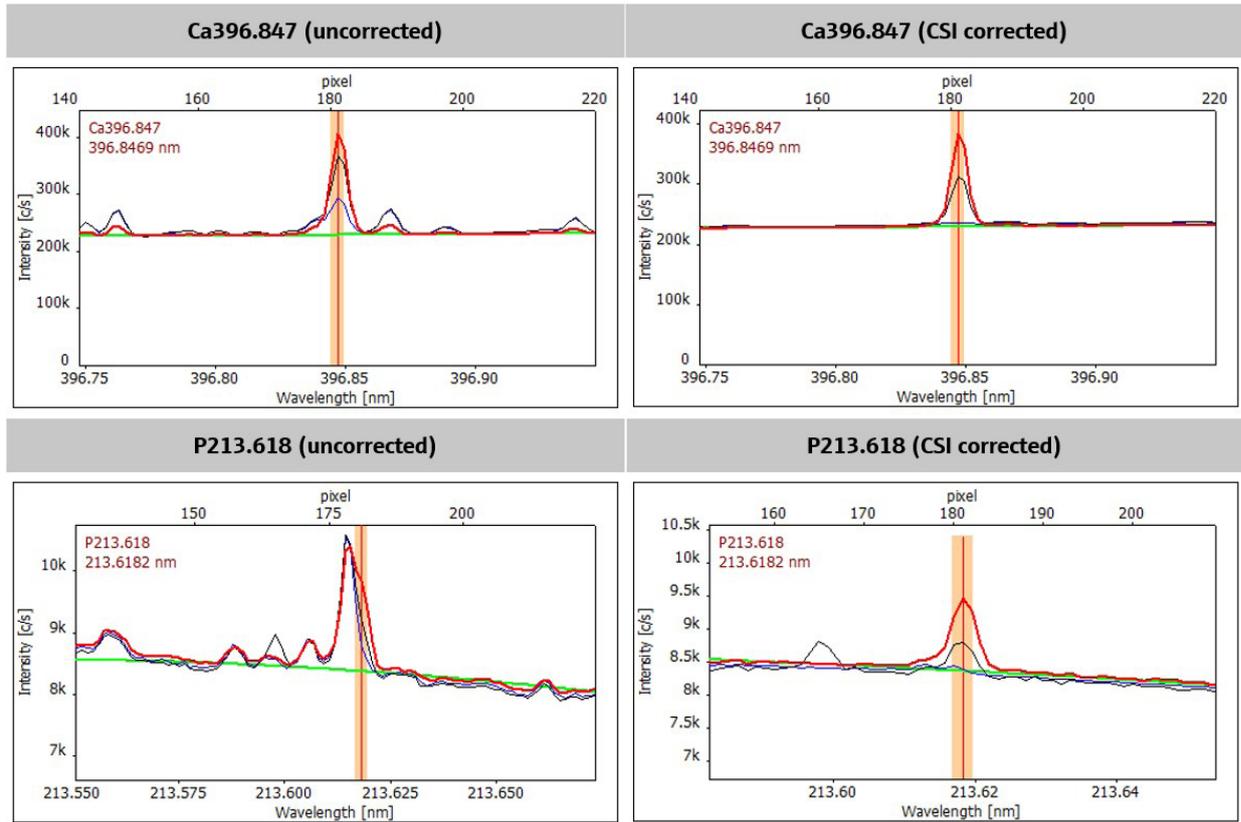


図 2: 高解像度スペクトルとスペクトル干渉の補正ソフトウェアツールの適用
(赤: サンプル, 黒: 10 µg/kg Std., 青: Cal. 0, 緑: ベースライン補正)

では、バックグラウンドレベルがおよそ 10 分の 1 に低下している一方で、シグナル/バックグラウンド比は同じに保たれており、複雑なスペクトルに対する効果を確認することができます。これにより、ナトリウムの感度が約 15 倍に向上し、検出限界は 5µg/kg 以下となりました。その上、ベースラインがより滑らかになり、より信頼性の高いベースラインフィッティングが適用できるようになり、その結果、微量検出領域での精度が大幅に向上しました。

ナフサは、原油の産地によって、芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素の組成や硫黄濃度が大きく異なることが知られています。これらの化学的な違いは、サンプルの構成によって、分析元素の回収率に影響を与える種々のマトリックス効果につながる可能性があります。検量線用標準液中のナフサ留分の代替物質としてヘキサンを用い、検量線法を用いた分析手法の適用性を検証するため、添加回収試験を実施しました。そこで、2 つのサ

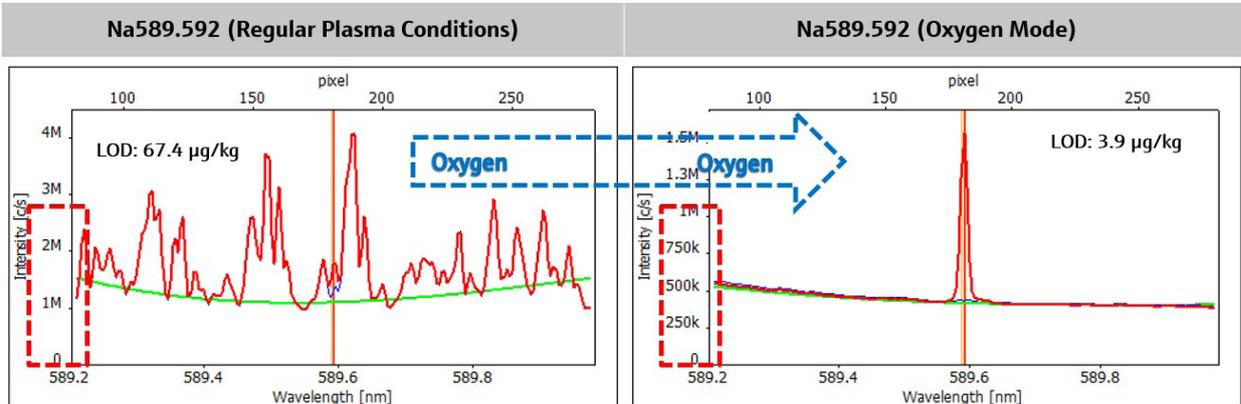


図 3: 酸素添加がシグナル強度およびスペクトル干渉に与える影響(Na589.592; red: 1 mg/kg Std., blue: Cal. 0, green: ベースライン補正)

ンプル（硫黄含有量が高いものと低いもの）に、多元素標準液（表 5）を 0.5mg/kg ずつ添加しました。添加回収試験により、ほとんどの分析元素について検量線法が適用可能であることが、明確に確認できました。銅、カリウム、ナトリウムの各分析波長は、サンプル特有のマトリックス効果（表 5 の下線部）の影響を受けています。このため、これ

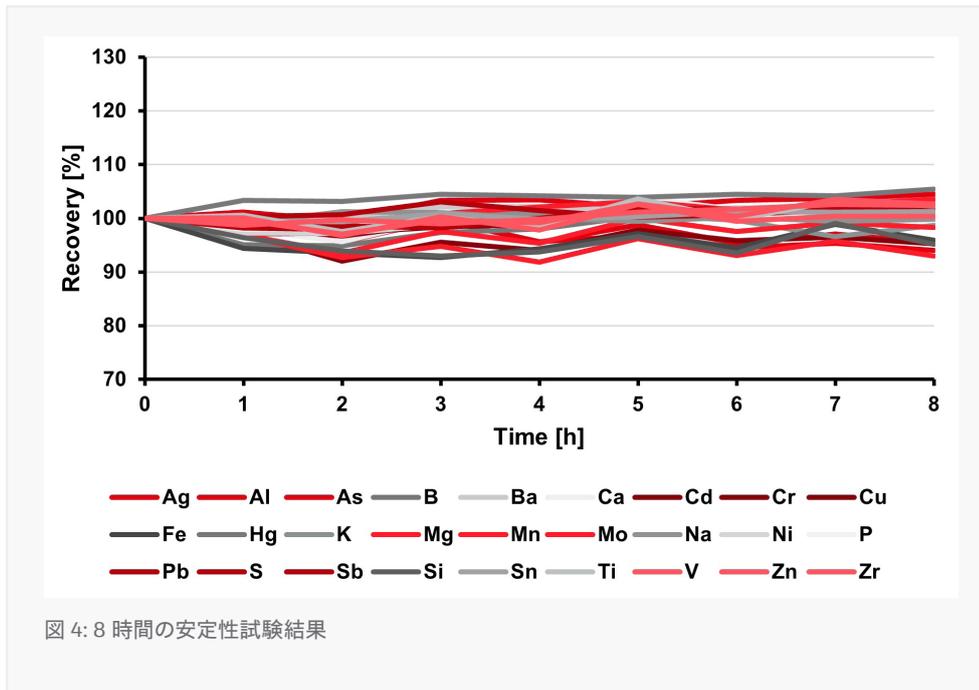
らの影響を補正するには、標準添加法を使用する必要があります。

表 5:硫黄含有量の高い(試料 C) および低い(試料 F) ナフサ試料における異なる添加回収率 (0.5mg/kg) (ヘキサシとケロシンによる検量線法) と硫黄含有量の高いナフサ試料(試料 C) による、標準添加での添加回収率

元素	Sample C (high S)	Sample F (low S)	Sample C Std. Add.
	回収率 [%]		
Al	100	106	100
B	90	91	106
Ba	98	95	107
Ca	99	100	100
Cd	90	104	100
Cr	98	103	99
Cu	<u>28</u>	<u>78</u>	104
Fe	99	104	104
K	90	<u>57</u>	105
Mg	97	100	98
Mn	97	100	100
Mo	97	99	99
Na	100	<u>77</u>	95
Ni	98	105	100
P	98	111	96
Pb	98	105	105
Si	101	96	104
Sn	95	101	94
V	98	100	99
Zn	96	92	97

長期安定性の評価は、添加試験液を 1 時間ごとに分析することで行いました（“サンプルと試薬” の項を参照）。これらの測定の間、代表的なナフササンプル（ケロシンで 1: 1 に希釈）を常に導入していました。RSD 値 2.8% 未満で 92% から 105% の回収率を達成し、有機マトリックスに対する PlasmaQuant 9100 Elite の優れたプラズマ堅牢性と優れた性能が実証されました。図 4 は、すべての分析対

象元素について、試験液の 8 時間にわたるシグナル測定結果を示しています。



まとめ

以上の結果から、PlasmaQuant 9100 Elite は、ナフササンプルの品質管理に適していると言えます。高分解能、プラズマ堅牢性、長期安定性により、微量元素の定量を容易に行うことができます。さらに、インテリジェントタッチ設計、酸素導入のオプション、そして、ソフトウェアツールなどの特徴もあります。1 μ g/kg の検出限界を達成し、As、Hg、Si などの重要な元素を正確かつ高精度に測定することが可能です。これにより、プロセス全体の費用対効果が向上し、また精製所は仕様の限界を新しい水準に引き上げることができ、ナフサ製品の優位性を証明することが可能となります。

添加回収試験により、内標準を使用することで、検量線法（ヘキサノケロシン）がほとんどのサンプルに適用できることが確認できました。しかしいくつかの分析対象元素については、マトリックスの影響を排除するためには、時間のかかる標準添加法での測定が必要であると思われます。



この文書は発行時のデータや事実に基づき作成されています。文章内の情報は変更されることがあります。技術的な修正やデータの修正を含め、他の文書がこの文書に優先することがあります。