



## 高分解能 ICP-OES によるガソリンの品質分析

### はじめに

ガソリンおよびナフサなどの揮発性有機化合物 (VOC) は、環境汚染物質 (例えば、鉛) の微量元素分析ならびにエンジンおよびタービンに有害な化合物に関する規格分析が行われています。例えば、バナジウム、鉄、ニッケル、およびケイ素などの元素は腐食過程に寄与するため、自動車、航空機エンジンやセンサー故障の危険性があります。多くの場合、石油の価値はそのような元素の仕様によって定義されます。環境汚染の可能性や微量不純物元素による故障の危険性回避のために、V、Fe、Al、K、Na、Ni、P、As、Si、および Pb などは、ASTM D5708、ASTM D7111、UOP389、および DIN EN 228 のような多くの規制の測定対象元素となっています。

### キーワード

プラズマの堅牢性と低い検出限界が必要なガソリンなどの揮発性有機化合物中の微量元素の定量

### 概要

高分解能光学系と優れた感度、マトリックス耐性の高分解能 ICP-OES による揮発性有機化合物の微量元素分析において、極めて低い検出限界を達成

VOC は、ICP 発光分光分析装置 (ICP-OES) で分析するには、困難なサンプルの 1 つです。低  $\mu\text{g}/\text{kg}$  オーダーの品質規格分析において、従来の ICP-OES ではサンプルの希釈とスペクトル干渉により感度が不足するため、ICP-MS を選択することが一般的です。分析上の課題は、サンプルの揮発性が高く短期および長期的な安定性が悪いこと、サンプルの炭素含有量が多く、煤の生成の危険性が高いことです。さらに、炭素の発光線がスペクトルを複雑にし、重度のスペクトル干渉の危険性もあります。従来の ICP-OES は、第一波長での干渉を適切に分離することができないため、多くの測定において感度の低い波長を使用しなければなりません。

PlasmaQuant 9100 Elite は垂直プラズマ配置のVシャトルトーチと高周波ジェネレーターの優れたプラズマ性能により、無希釈ガソリンのルーチン分析が可能であることを証明しました。煤の発生とメモリー効果が回避されたことにより、トーチの頻繁な交換は必要なくなりました。また鉄、ニッケル、バナジウムの1 µg/kg 未満の検出限界によりICP-OESの検出可能性の限界が広がりました。したがって、PlasmaQuant 9100 Elite は、VOC分析のためのICP-MSに代わる機器になると言えます。

炭素の発光線によるスペクトル干渉は、高分解能光学系の比類のないスペクトル分解能により除去できました。しかし、ナトリウムおよびカリウム分析には酸素添加を推奨します。測定方法の堅牢性は、無希釈ガソリンの3.5時間の連続吸引による発光強度の安定性試験により確認できました。

## サンプルと測定条件

### サンプルと試薬

PlasmaQuant 9100 Elite による Al, As, Fe, Ni, Na, K, P, Pb, Si および V の直接分析に、低沸点ガソリン（直留ガソリン）を使用しました。

### サンプル準備と検量線用標準溶液

高純度のガソリン標準物質が存在しないため、標準添加法を測定を使用しました。CONOSTAN の S-21 + K (100 ppm) および As (100 ppm) を使用して、表 1 に示す検量線溶液を調製しました。

表 1: 標準溶液濃度

元素	単位	添加.1	添加.2	添加.3	添加.4	添加.5
Al, Fe, K, Na, Ni, P, Pb, Si, V	mg/kg	0.051	0.102	0.220	0.305	0.540
As	mg/kg	0.050	0.100	0.216	0.300	0.530

### メソッドパラメーター

PlasmaQuant 9100 Elite と有機溶媒用キットおよび冷却スプレーチャンバーを使用しました。詳細なシステム構成を表 2 に示します。

表 2: 測定条件と試料導入システム

項目	設定
パワー	1600 W
プラズマガス流量	15 <sup>A</sup> (16 <sup>B</sup> ) L/min
補助ガス流量	1.2 <sup>A</sup> (0.3 <sup>B</sup> ) L/min
酸素ガス流量	0 <sup>A</sup> (0.03 <sup>B</sup> ) L/min
ネブライザーガス流量	0.35 L/min
ネブライザー	0.4 <sup>A</sup> (0.1 <sup>B</sup> ) mL/min コンセントリックネブライザー, ほうけい酸 ガラス製
スプレーチャンバー	IsoMist デップ付きサイクロンスプレーチャンバー, 50 mL, 設定温度 -14°C
インジェクター	石英, 1 mm; コイルまでの距離 - 2 mm <sup>C</sup>
アウター/インナーチューブ	石英 / 石英
ポンプチューブ	バイトン (0.76 mm ID) 黒 / 黒
試料流量	0.1 mL/min
洗浄 / 遅延時間	180 秒

A: 無希釈ガソリンのための標準設定

B: 酸素添加時の設定 (ガソリンマトリックスからの非特異的スペクトル干渉を減少させる (表7参照))

C: インジェクターとコイルとの間隔は、インジェクター先端に堆積する炭素を抑制します (トーチ寿命の延長)。酸素添加には適用しません。プラズマ条件の変更は、プラズマをオフにする必要はありません。

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]	読み込み条件			
					ピクセル数	ベースライン補正	多項式次数	補正
Al	396.152	axial	ピーク	10	3	ABC <sup>2</sup>	auto	-
As	188.979	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	-
Fe	259.940	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	-
K	766.491 <sup>1</sup>	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	-
Na	589.592 <sup>1</sup>	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	-
Ni	221.648	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	-
P	213.618	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	-
Pb	220.353	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	-
Si	251.611	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	-
V	309.311	axial	ピーク	10	3	ABC	auto	-

1: プラズマに酸素添加で測定

2: 自動ベースライン補正

### 結果と考察

高分解能 ICP-OES を使用すると、表 4 に示すように微量元素の干渉のない分析が可能となります。揮発性有機化合物中の微量元素のほとんどは、マトリックス由来の干渉も元素間の干渉もありませんでした。分析の結果、マトリックス固有の検出限界は、5 µg/kg 以下でした。

表 4: ガソリンサンプルの測定結果

元素	波長[nm]	濃度 [µg/kg]	信頼区間	マトリックス固有の LOD [µg/kg]
Al	396.152	284.4	± 7.8	1.83
As	188.979	21.6	± 5.8	2.72
Fe	259.940	7.1	± 5.7	0.45
K	766.491 <sup>1</sup>	<DL	<DL	0.76
Na	589.592 <sup>1</sup>	99.2	± 10.4	4.28
Ni	221.648	8.2	± 5.6	0.43
P	213.618	97	± 17.9	2.89
Pb	220.353	33.1	± 6.5	1.83
Si	251.611	77.5	± 5.7	0.56
V	309.311	24.6	± 5.6	0.38

1: プラズマに酸素添加で測定

添加 .3 (ガソリン原液) の回収率を 3.5 時間まで連続測定し、メソッド妥当性の確認と長期安定性の検討を行いました。回収率は 97% から 107% で、RSD 値は 1.5% 未満と高い回収率を達成しました。ナトリウムとカリウム以外は、プラズマに酸素を加えることなくこれらの結果が得られており、PlasmaQuant 9100 Elite の高揮発性サンプルに対する優れたプラズマ性能が実証されました。詳細な結果は表 5 に示します。図 1 に、3.5 時間の長期測定における、QC 標準物質添加 .3 の強度値の変化の結果を示しています。強度値のドリフトは 97 ~ 103% でした。

表 5: ガソリンマトリックスの連続測定試験の結果 (添加.3)

元素	30 分後 <sup>1</sup>		2 時間後 <sup>3</sup>		3.5 時間後 <sup>4</sup>	
	RSD [%] <sup>2</sup>	回収率 [%]	RSD [%]	回収率 [%]	RSD [%]	回収率 [%]
Al	0.56	97.3	0.46	105	1.26	102
As	0.53	102	0.43	101	0.9	101
Fe	0.02	101	0.38	102	0.17	102
K	0.71	104 <sup>5</sup>	0.72	104 <sup>5</sup>	1.33	102 <sup>5</sup>
Na	0.46	102 <sup>5</sup>	1.32	101 <sup>5</sup>	0.2	99.9 <sup>5</sup>
Ni	0.34	98.4	0.44	98.9	0.17	98.9
P	2.25	103	1.46	103	0.21	107
Pb	0.37	101	0.65	101	0.73	99.7
Si	0.52	99.3	0.38	98.2	0.52	98.4
V	0.2	101	0.46	101	0.3	102

1. 無希釈ガソリンを30分間連続吸引した後の結果 (ウォームアップとキャリブレーションを含む)
2. 3回繰り返し測定したRSD値
3. 無希釈ガソリンを2時間連続吸引した後の結果
4. 無希釈ガソリンを3.5時間連続吸引した後の結果
5. プラズマへ酸素を添加して測定

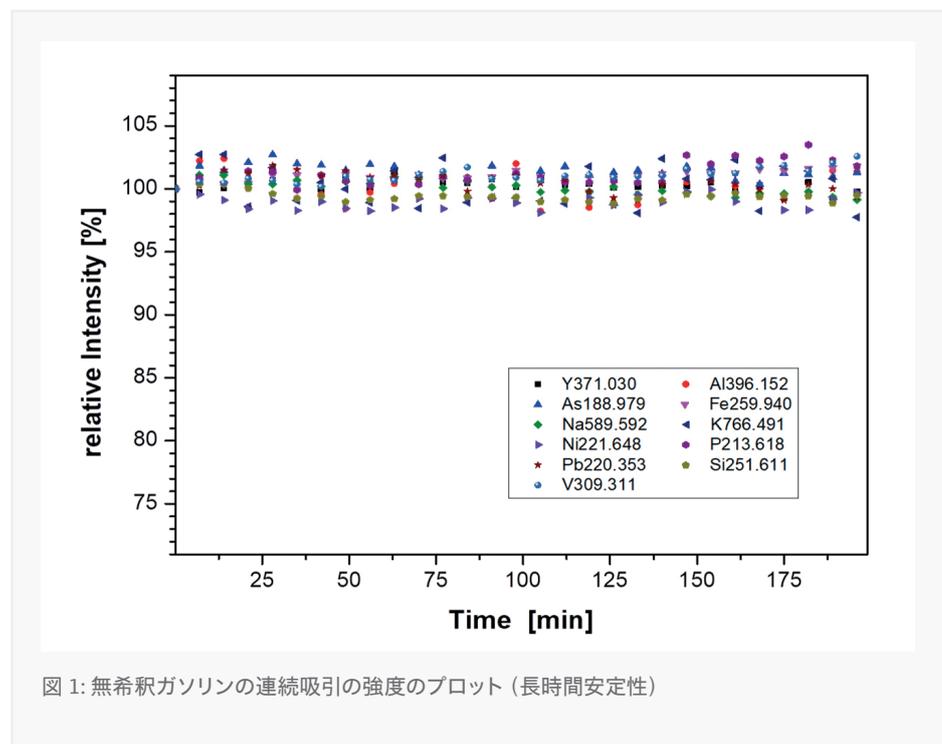
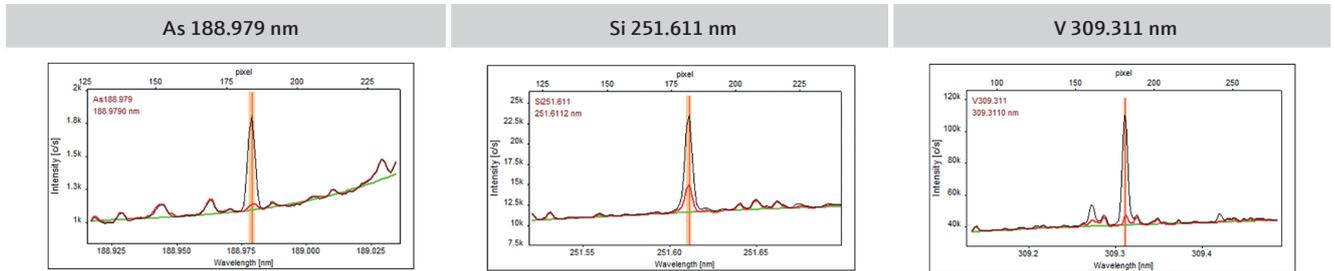


図 1: 無希釈ガソリンの連続吸引の強度のプロット (長時間安定性)

As 188.979, Si 251.611, V 309.311, Pb 220.353 など、最も感度の高い発光線で元素を干渉なく検出できるため、マトリクス固有の検出限界は ppt から ppb の範囲で非常に低く、例えばバナジウムでは 0.38  $\mu\text{g}/\text{kg}$  でした。自動ベースライン補正 (ABC) を適用した高分解能の発光スペクトルの一部を表 6 に示します。

表6: ガソリン原液 (赤)、添加.3 (黒)、ABC (緑) の高分解能スペクトルデータ



ナトリウムとカリウムの分析のみ、炭素ベースの非特異的な発光による干渉を避けるために、プラズマへの酸素添加が必要でした。通常のプラズマ条件では、ガソリンマトリクスからの非特異的なスペクトル干渉により、Na 589.592 のスペクトル近傍で約 350 万カウントの干渉が認められました (表 7 左上)。このナトリウムの信号はガソリンマトリクスの信号と分離できないため (表 7 左中段)、連続吸引中に Na 589.592 は大きくドリフトし (表 7 左下)、その結果、誤った定量値となります。プラズマへの酸素添加により、非特異的なスペクトル干渉が約 90% 減少し (表 7、右上)、再現性のよいナトリウム検出が可能になりました (表 7 右中段)。また、未希釈ガソリンの連続吸引でも Na 589.592 のドリフトはほとんどなく (表 7 右下)、高精度な微量分析が可能であることが確認できました。また、酸素添加によりマトリクス固有の検出限界がナトリウムで 8.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  から 4.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、カリウムで 4.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  から 0.76  $\mu\text{g}/\text{kg}$  に向上しました。

表 7: 未希釈ガソリン中のナトリウムおよびカリウムの信号強度、スペクトル干渉および長期信号安定性に対する酸素添加の効果



## 結論

ナフサやガソリンなどの揮発性有機化合物の微量元素分析は、ICP 分析技術にとって最も困難な分析の 1 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、信号のドリフトが激しく、得られた結果の精度や正確さが損なわれることがよくあります。従来の ICP-OES 装置では、揮発性の低い溶媒で希釈するか、プラズマガス条件を変更することが必要でした。PlasmaQuant 9100 Elite は、高周波ジェネレータと垂直に設置された V シャトルーチの組み合わせにより、未希釈の VOC を高い精度で正確に、長時間安定した測定を行うことが可能です。

高分解能の PlasmaQuant 9100 Elite は、炭素ベースの発光に起因するスペクトル干渉を回避することができ、大部分の分析対象元素に対して最も感度の高い波長を使用することが可能です。最も感度の高い波長と VOC 原液による分析により、ppt から ppb の検出限界と長期安定性を実現しました。PlasmaQuant 9100 Elite は、従来の ICP-OES より高性能で、ICP-MS の代替として使用可能な装置であると言えます。

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。