

外部ガス制御モジュール搭載の Agilent 4200 MP-AES による メタノール中の主要元素の測定

アプリケーションノート

石油化学

著者

Elizabeth Kulikov
Agilent Technologies, Australia



はじめに

メタノールからオレフィンへの変換 (MTO) は、ナフサ水蒸気分解や流動接触分解といった従来手法に代わる軽質オレフィン (エチレンおよびプロピレン) の製造方法として急速に注目を集めています。MTO は、天然ガスや石炭から生成される豊富なメタノール原料を利用することによりオレフィン製造の低コスト化を実現するもので、中国ではすでに商業的に実現可能な段階にあります。ところが、MTO プロセスで使用される触媒には、メタノール原料に含まれる特定の不純物により不活性化しやすいという欠点があります。これは、MTO プロセスにおいて、メタノール中のカルシウム、カリウム、マグネシウム、ナトリウムなどの主要元素により触媒活性が阻害される可能性を示唆しています。

有機サンプルの多元素分析では、フレイム原子吸光分光分析法 (FAAS) に代わる低コストで安全な分析手法として、マイクロ波プラズマ原子発光分光分析法 (MP-AES) が徐々に普及しつつあります。FAAS は、フレイムを常時管理しなければならないことが、有機溶媒を扱うラボにとって難点となっています。



Agilent Technologies

一方、Agilent 4200 MP-AES では、プラズマの発生に磁気結合マイクロ波エネルギーが用いられ、堅牢かつ安定したプラズマにより、有機溶媒中の主要元素を直接測定することができます。

MP-AES の利点

- 安全で低ランニングコスト: マイクロ波プラズマは、ポンペまたは窒素ジェネレータから供給される窒素ガスを使用し生成されます。高価なガスや危険なガスが不要になり、長時間にわたる自動分析も可能です。
- 分析困難な有機サンプルで優れた性能を発揮: 外部ガス制御モジュール (EGCM) アクセサリを使用することで、プラズマに空気を導入できます。これにより、炭素の堆積を防ぎ、プラズマ中の炭素種に起因するバックグラウンド発光を低減できます。
- 操作が簡単: 直感的な Agilent MP Expert ソフトウェアのルーチンと、プラグ & プレイタッチなどの自動ハードウェア機能により、機器の設定やメソッド開発を簡単に行えます。

このアプリケーションノートでは、EGCM アクセサリを装着した Agilent 4200 MP-AES を用いたメタノール中の主要元素の測定について考察します。

実験

使用機器

すべての測定には、Agilent 4200 MP-AES を使用し、EGCM、OneNeb ネブライザ、および耐溶媒チューブで構成される Agilent 有機溶媒導入キットと、プログラム可能な IsoMist 電子冷却スプレーチャンバを装着しました。EGCM は、プラズマに空気を導入することで、トーチへの炭素の堆積を最小限に抑え、有機サンプルの分析に伴うプラズマの不安定化を防ぎます。また、有機溶媒中の炭素に起因する発光を低減するため、感度と検出下限の向上にもつながります。実際、Agilent 4200 MP-AES を使用して、EGCM を装備した場合と装備しない場合についてメタノール中の K 766.491 nm の機器検出下限 (IDL) を測定したところ、IDL はそれぞれ 1.23 ppb と 0.24 ppb でした。この結果から、有機溶媒の分析に EGCM を用いると、より低い IDL が得られることがわかります。

今回の調査で使用した不活性 OneNeb ネブライザは、他のネブライザに比べて有機溶媒のネブライザ効率が高く、サイズ分布の狭い微細なエアロゾルを生成します。また、プラズマに導入される水蒸気を低減するために、冷却スプレーチャンバを使用しました。装置の操作パラメータとメソッド条件を表 1 に示します。

表 1. Agilent 4200 MP-AES の使用条件

パラメータ	値			
	Ca	Mg	Na	K
元素				
波長 (nm)	422.673	285.213	588.995	766.491
読み取り時間 (秒)	10	5	10	5
バックグラウンド補正	オフピーク	自動	オフピーク	自動
ネブライザ	OneNeb			
ネブライザ流量 (L/min)	1			
スプレーチャンバ	IsoMist 電子冷却スプレーチャンバ			
スプレーチャンバ温度 (°C)	0			
ポンプスピード (rpm)	10			
サンプルポンプチューブ	オレンジ/緑、耐溶媒			
廃液ポンプチューブ	青/青、耐溶媒			
EGCM	オン			
空気注入流量	高			
繰り返し回数	3			
サンプル取り込み遅延 (秒)	10			
洗浄時間 (秒)	30			
安定化時間 (秒)	10			
ガス供給源	窒素ポンペ			

サンプルとサンプル前処理

分析には、商業生産プロセスから入手した蒸留前の粗メタノール (純度 100 %) を使用しました。サンプルは、前処理を行わずに直接分析しました。

Ca、K、Mg、および Na の多元素標準溶液は、アジレントの 1000 mg/L の単元素原液から濃度 25 ppb、50 ppb、および 100 ppb に調製しました。すべてのキャリブレーションブランクおよび標準溶液の調製には、希釈液として粗メタノールを使用しました。

メタノール中の Ca、K、Mg、および Na の回収率の評価では、サンプルに各元素の標準溶液 30 ppb を添加しました。

結果と考察

有効な濃度範囲

キャリブレーションを実施した濃度範囲にわたり、すべての元素で優れた直線性が得られました。すべての元素について、キャリブレーション係数は 0.999 を超え (表 2)、各ポイントにおけるキャリブレーション誤差は 10 % 未満でした (表 3)。図 1 に、Na 588.995 nm の検量線を示します。

表 2. 波長と検量線濃度範囲

元素と輝線波長 (nm)	濃度範囲 (ppb)	相関係数
Ca 422.673	0 ~ 100	0.99946
Mg 285.213	0 ~ 100	0.99978
Na 588.995	0 ~ 100	0.99988
K 766.491	0 ~ 100	0.99963

図 1. Na 588.995 nm の検量線は、キャリブレーションを実施した範囲にわたり、相関係数 0.99988 という優れた直線性を示しています。

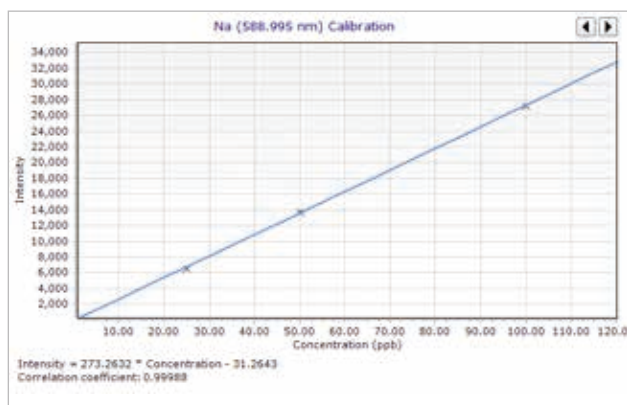


表 3. Na 588.995 nm の各キャリブレーションポイントにおけるキャリブレーション誤差 (%)

標準溶液	キャリブレーション誤差 (%)
ブランク	0.00
標準溶液 1 ~ 25 ppb	4.15
標準溶液 2 ~ 50 ppb	1.11
標準溶液 3 ~ 100 ppb	0.01

メソッド検出限界 (MDL)

表 4 に示す MDL は、元素標準溶液 30 ppb を添加したサンプルの 10 回繰り返し測定値の 3 シグマにもとづいています。分析した 4 種類の各元素について、3 ppb 未満の MDL が得られました。

表 4. 元素の波長と MDL

元素	波長 (nm)	MDL (ppb)
Ca	422.673	1.57
K	766.491	1.35
Mg	285.213	0.93
Na	588.995	2.75

添加回収率

メソッドを検証するために、各元素標準溶液 30 ppb を添加したメタノールサンプルの 10 回繰り返し測定を実施しました。この分析は、2 台の装置で 3 回ずつ、合計 6 回行いました。また、MP (マイクロ波プラズマ) の再現性を評価するために、10 回の繰り返し測定を行うごとにプラグ & プレートーチをセットし直しました。その結果、各元素について 97 ~ 102 % という平均添加回収率が得られ、プラズマの良好な精度が実証されました。また、メタノール中の Ca、Mg、Na、および K の測定値は実際の添加値の $\pm 10 %$ 以内となり、優れた真度を示しました。結果を表 5 に示します。

表 5. メタノール中の 30 ppb の Ca、K、Mg、および Na の添加回収率

元素	Ca 422.673	K 766.491	Mg 285.413	Na 588.995
測定値 (平均, n = 6, ppb)	29.17	30.16	30.58	30.11
添加値 (ppb)	30	30	30	30
RSD (%)	1.79	1.50	1.02	3.05
回収率 (%)	97	101	102	100

長期安定性 (LTS)

Agilent 4200 MP-AES の LTS を評価するために、Na、K、Mg、および Ca を 30 ppb で添加したメタノールサンプルを 2 時間連続分析しました。これにより得られた安定性プロット (図 2) は、4 種類の元素すべてについて RSD が 4 % 未満となる優れた安定性を示しています (表 6)。

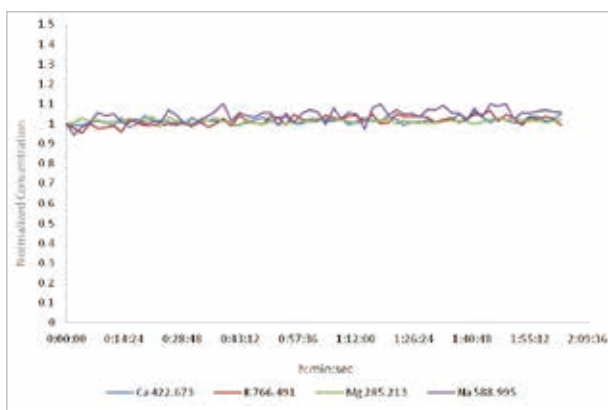


図 2. 2 時間にわたる測定における、Ca、K、Mg、および Na を 30 ppb で添加したメタノールサンプルの各元素の正規化濃度

表 6. メタノールに 30 ppb で含まれる Ca、K、Mg、および Na の LTS の RSD (%)

元素	波長 (nm)	RSD (%)
Ca	422.673	1.55
K	766.491	2.34
Mg	285.213	1.00
Na	588.995	3.25

結論

Agilent 4200 MP-AES は、揮発性有機溶媒の分析に最適な分析機器です。今回の調査では、EGCM アクセサリと IsoMist 電子冷却スプレーチャンバを使用することにより、きわめて高いプラズマ安定性が得られ、メタノール中に ppb レベルで存在する Na、K、Ca、および Mg を直接分析することができました。また、その結果から、MP-AES が備える次の性能が実証されました。

- すべての元素について、MDL が 1 桁の ppb レベル、30 ppb 添加回収率が目標値の $\pm 10\%$ 以内という高い分析性能
- 4 種類の元素すべてについて、RSD (%) 値が 4 % 未満という優れた長期安定性

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、製品仕様などは予告なしに
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. 2015

Published November 25, 2015

5991-6469JAJP