

## 技術論文

## 酸素ボンベ燃焼分解/誘導結合プラズマ質量分析法による 原油中アンチモン及びセレンの高感度定量

中本 好一<sup>®\*</sup>, 富山 俊男\*

Highly sensitive determination of antimony and selenium in crude oils  
by oxygen-bomb combustion/ICP-MS

Yoshikazu NAKAMOTO and Toshio TOMIYAMA\*

\*Tokuyama Refinery, Idemitsu Kosan Co., Ltd., 1-1, Singu-cho, Tokuyama-shi, Yamaguchi 745

(Received 7 February 1997, Accepted 11 April 1997)

It is important to determine trace amounts of antimony and selenium in crude oil, since they are known to be catalyst poisons in the refinery processes. The decomposition of crude oil by an oxygen-bomb combustion method was studied in order to determine antimony and selenium by ICP-MS. By a decomposition procedure, organic antimonious and selenious compounds were completely converted into the corresponding inorganic species, which were absorbed by a 0.01 M nitric acid and 1% hydrogen peroxide solution. The detection limit of the proposed method was  $1 \text{ ng g}^{-1}$  for both elements. This method was applied to the determination of trace amounts of antimony and selenium in various crude oils.

**Keywords** : antimony; selenium; oxygen-bomb combustion; ICP-MS; crude oil.

### 1 緒 言

原油中には多種類の元素が広い濃度範囲で含まれている。そのうち、 $\text{ng g}^{-1}$  レベルで含まれるアンチモンとセレンはヒ素と同様に石油精製の水添脱硫工程で触媒毒となるため、その濃度の把握は重要である。しかし、これらの元素は有機態として存在し、しかもその含有量が極微量であるため、定量法についてはほとんど報告されていない。前処理法としては湿式灰化、乾式灰化、燃焼分解が考えられる。湿式灰化は硫酸、硝酸などの酸を多量に使用するので試薬からの汚染の恐れがある上、分解時間が長くなるなどの問題点がある。乾式灰化は目的元素の揮散による損失が起りやすい。これに比べ燃焼

分解法は特殊な装置を用いるものの、密閉系で分解が行えるため回収率も高く迅速な前処理が行える。燃焼分解法としては酸水素フレイム燃焼分解法と酸素ボンベ燃焼分解法があるが、ここでは、より完全分解が期待できる酸素ボンベ燃焼分解法を検討することにした。微量元素の定量については、通常のフレイム AAS や ICP-AES では一般に試料採取量を多くし、共存成分との分離や濃縮などの操作を必要とする。誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は極めて高感度であるため、少量の試料で微量元素が定量可能である。そのため、最近、原油や石油製品中の微量元素の定量に関してもようやく適用されはじめた<sup>1)~3)</sup>。しかし、これらの方法はいずれもバナジウム、ニッケルや鉄などの主要微量元素を定量するのが目的であり、溶媒希釈直接導入法<sup>1)</sup>やエマルジョン形成直接導入法<sup>2)</sup>のような多量の水あるいは適当な有機

\* 出光興産(株)徳山製油所: 745 山口県徳山市新宮町 1-1

溶媒によって希釈して測定する方法が採用されており、アンチモン、セレンのような極微量金属の定量には適用できない。そこで、原油の前処理に酸素ボンベ燃焼分解法を用い、これと ICP-MS を組み合わせた高感度定量法について検討した。確立した方法により代表的な 5 種類の原油中のアンチモンとセレンの含有量を求めた。

## 2 実 験

### 2.1 試 薬

アンチモン標準原液  $\{1000 \mu\text{g Sb(III) cm}^{-3}\}$  とセレン標準原液  $\{1000 \mu\text{g Se(IV) cm}^{-3}\}$  は原子吸光用標準原液 (和光純薬製) を使用した。

トリフェニルアンチモン溶液  $(100 \text{ ng Sb g}^{-1})$  はトリフェニルアンチモン (Aldrich 製) をテトラヒドロフランに溶かして調製した。

ジフェニルセレン溶液  $(100 \text{ ng Se g}^{-1})$  はジフェニルセレン (Aldrich 製) をテトラヒドロフランに溶かして調製した。

硝酸-過酸化水素吸収液: 濃硝酸  $0.71 \text{ cm}^3$  に 30% 過酸化水素水  $33.3 \text{ cm}^3$  を加えて水で  $1000 \text{ cm}^3$  とした。

その他の試薬はすべて市販特級品を用い、又水はイオン換水を蒸留したものを使用した。

### 2.2 装 置

酸素ボンベ燃焼装置: 島津製作所製 CA-4 型島津-燃研式自動ボンベ発熱量計のボンベ部分を用いた。

ICP-MS 装置: 横河アナリティカルシステムズ製 PMS-200 型を用いた。

### 2.3 試料の分解と定量操作

容量  $300 \text{ cm}^3$  のボンベ内に吸収液として  $0.01 \text{ M}$  硝酸-1% 過酸化水素溶液  $10 \text{ cm}^3$  を注入する。石英製試料皿に原油  $1.0 \text{ g}$  を量り取った後、皿受けに載せて点火用ニッケル線を試料に接触させる。ボンベのふたを閉めて酸素を  $3.04 \text{ MPa}$  となるようにゆっくりと圧入する。次に自動ボンベ発熱量計にボンベをセットし、点火して試料を燃焼分解する。原油中のアンチモンとセレンの化合物はすべて無機化合物となり吸収液に捕集される。よくかくはんした後、ボンベ内のガスをゆっくり抜き、内容物をテフロンビーカーに移す。加熱して過酸化水素を追い出し、液量を  $15 \text{ cm}^3$  程度まで濃縮する。これを  $25 \text{ cm}^3$  メスフラスコに移し、水で希釈する。この溶液中のアンチモンとセレンを ICP-MS 装置を用いて Table 1 に示す条件で定量する。

Table 1 Instrument operating conditions

ICP mass spectrometer	Yokogawa Analytical Systems Model PMS-200
RF power	1.2 kW
Ar flow rate	
Coolant gas	$14 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$
Auxiliary gas	$1.0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$
Carrier gas	$0.8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$
Solution uptake rate	$0.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (pumped)
Dwell time	100 ms
Integration time	10 s
Mass number	
Sb	121
Se	82

## 3 結果と考察

### 3.1 吸収液の選定

燃焼分解法においては吸収液の選定が非常に重要である。吸収液を検討した例としてヒ素の定量では、垂井ら<sup>4)</sup>は硝酸マグネシウム-硝酸水溶液を、又著者ら<sup>5)</sup>は塩酸-ヨウ素水溶液を用いており、セレンの定量において蟻川ら<sup>6)</sup>は水を用いている。定量操作を ICP-MS で行う場合、吸収液はできるだけ希薄溶液で高回収率が得られるものが望ましい。アンチモンの回収率については模擬有機態化合物としてトリフェニルアンチモンを用い、そのテトラヒドロフラン溶液を試料として検討した。この溶液の一定量を 2.3 の操作に従って分解し、アンチモンを吸収液中に捕集した後、その濃度を測定して回収率を算出した。その結果を Table 2 に示す。0.01 M 塩酸、0.01 M 硝酸及び 1% 過酸化水素がかなり高い回収率を示したが、0.01 M 硝酸-1% 過酸化水素吸収液を用いれば極めて高い回収率が得られることが分かった。

セレンについてはジフェニルセレンを用いて同様な吸収液の検討を行った。その結果を Table 3 に示す。この場合でもアンチモンと同様に 0.01 M 硝酸-1% 過酸化水素吸収液で高い回収率を示した。以上の結果は 0.01 M 硝酸-1% 過酸化水素吸収液を用いれば、アンチモンとセレンの同時定量が可能であることを示している。吸収液量についても  $5 \sim 40 \text{ cm}^3$  範囲で検討したが、いずれも回収率に影響を与えなかったため、以後  $10 \text{ cm}^3$  とした。

### 3.2 燃焼条件の検討

酸素ボンベ燃焼分解法での最適な燃焼条件について検討した。まず、ボンベに封入する酸素圧力の影響について  $2.03 \sim 3.35 \text{ MPa}$  までの範囲でその圧力を変化させて

Table 2 Recoveries of antimony with some absorbents in the oxygen bomb

Absorbent	Sb/ng		Recovery <sup>b)</sup> , %
	Added <sup>a)</sup>	Found <sup>b)</sup>	
Pure water	125	86 ± 2	69 ± 2
0.01 M HCl	125	102 ± 3	84 ± 2
0.01 M HNO <sub>3</sub>	125	106 ± 4	83 ± 3
0.01 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	125	95 ± 3	76 ± 2
0.01 M NaOH	125	65 ± 2	52 ± 2
1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	125	111 ± 5	89 ± 4
0.01 M HCl-1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	125	116 ± 4	93 ± 3
0.01 M HNO <sub>3</sub> -1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	125	123 ± 5	98 ± 4

a) Added as (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sb, b) Mean ± average deviation (n=2)

Table 3 Recoveries of selenium with some absorbents in the oxygen bomb

Absorbent	Se/ng		Recovery <sup>b)</sup> , %
	Added <sup>a)</sup>	Found <sup>b)</sup>	
0.01 M HCl-1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	125	112 ± 4	90 ± 3
0.01 M HNO <sub>3</sub> -1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	125	123 ± 5	98 ± 4

a) Added as (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, b) Mean ± average deviation (n=2)

Table 4 Oxygen bomb combustion conditions

Automatic bomb calorimeter	Shimadzu CA-4
Sample taken	1.0 g
O <sub>2</sub> pressure	3.04 MPa
Combustion time	20 min
Absorbent	10 cm <sup>3</sup>
(0.01 M HNO <sub>3</sub> -1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	

回収率を調べた。2.74 MPa 以上ではほぼ 100% の回収率が得られたので、封入する酸素圧力としては 3.04 MPa とした。試料採取量については 0.5~2.0 g までの範囲で検討を行い、この範囲ではほぼ 100% の回収率が得られることが分かった。一方、試料採取量が 2.0 g 程度にすると燃焼ガスによって内圧が上昇し、ボンベの耐圧に問題が生じるので、1.0 g とした。確立した燃焼条件を Table 4 にまとめて示す。

### 3.3 共存元素の影響

原油中にはバナジウム、ニッケル、ナトリウム及び鉄

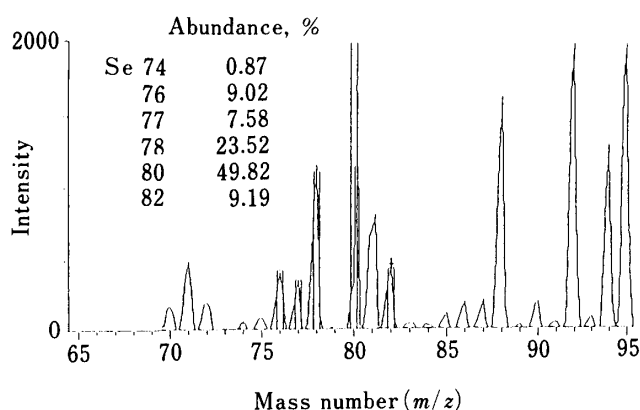


Fig. 1 Mass spectrum of a crude oil (Kafuji) decomposition solution

が ppm レベルで、塩素と窒素が 0.1% レベルで、更に硫黄が%レベルで存在する。これらの共存元素の影響について検討した。バナジウム、ナトリウム及び鉄は 1000 倍まで影響を与えなかった。塩素、窒素及び硫黄についてもこのレベルの共存ではほとんど影響が認められなかった。ニッケルは酸素ボンベ中で燃焼する際、点火に用いるニッケル線 (2 mg) の一部が溶解するためマトリックス効果によるイオン強度への影響が懸念されたので、<sup>121</sup>Sb、<sup>82</sup>Se のイオン強度に及ぼすニッケルの影響を検討した。しかし、<sup>121</sup>Sb、<sup>82</sup>Se 共 1 mg cm<sup>-3</sup> までのニッケルは影響を与えないことが分かった。又、シリカはボンベ中で燃焼するとき、アンチモンやセレンと焼結することが考えられるが、ケイ素は通常の原油中には 100 ppb レベルでしか共存しておらず、その影響は認められなかった。

### 3.4 測定質量数の選定

アンチモンについては天然には同位体  $m/z$  121 (存在比 57.25%) と 123 (42.75%) の 2 種類が存在する。この質量範囲においては共存する元素やアルゴンからの分子イオンによる影響はほとんどないことが知られている<sup>7)</sup>。そこで、アンチモンについては同位体存在比の高い  $m/z$  121 を測定質量数と定めた。セレンは同位体  $m/z$  74, 76, 77, 78, 80, 82 の 6 種類が存在し、存在比は  $m/z$  80 が最も高い。Fig. 1 は実試料の質量スペクトルを示したものであるが、 $m/z$  80 は <sup>40</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar 分子イオンの影響を強く受けて空試験値が上昇することが分かった。又、 $m/z$  78 も同様に <sup>38</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar 分子イオンの影響を少し受けた。そこでアルゴン分子イオンの影響を受けずに定量が可能な  $m/z$  82 を用いることにした。

Table 6 Determination of antimony and selenium in crude oils<sup>†</sup>

Sample	Origin (country)	Sb/ng g <sup>-1</sup>	Se/ng g <sup>-1</sup>
Taikei	China	36±3	45±4
Kafuji	Divided zone	10±1	7±1
Marbann	United Arab Emirates	8±1	12±2
Arabian Light	Saudi Arabia	5±1	10±1
Iranian Heavy	Iran	18±2	24±2

<sup>†</sup> mean± average deviation (n=5)

Table 5 Results of recovery test<sup>a)</sup>

Element	Added <sup>b)</sup> /ng	Found <sup>c)</sup> /ng	Recovery, %
Sb	0	10±1	—
	50	58±3	96
	100	103±4	93
Se	0	7±1	—
	50	56±3	98
	100	111±4	104

a) Sample taken: Kafuji crude oil, ca. 1.0g, b) Added as (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sb or (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, c) Mean± average deviation (n=2)

#### 4 実試料の分析

##### 4.1 回収率

カフジ原油にアンチモンとセレンの標準液を添加後、2.3の分析操作に従って回収率の測定を行った。その結果を Table 5 に示す。アンチモンとセレン共ほぼ満足できる回収率が得られた。原油試料 1g を用いた場合の本法の定量下限はアンチモン、セレン共に 1 ng g<sup>-1</sup> (S/N=3) であった。

##### 4.2 実試料の分析

産地の異なる代表的な原油 5 種類中のアンチモンとセレンの含有量を求めた結果を Table 6 に示す。以上の結果は本法が原油中の極微量のアンチモンとセレンの定量が可能であることを示している。

終わりにこの研究に当たり有益な助言を与えていただいた広島大学理学部熊丸尚宏教授に深謝します。

(1994年10月, 日本分析化学会)  
(第43年会において一部発表)

#### 文 献

- 1) D. Hausler: *Spectrochim. Acta*, **42B**, 63 (1987).
- 2) C. J. Lord, III: *Anal. Chem.*, **63**, 1594 (1991).
- 3) H. M. Al-Swaidan: *Anal. Lett.*, **25**, 2157 (1992).
- 4) 垂井達郎, 東海林 博; 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, T45 (1982).
- 5) 中本好一, 富山俊男; 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, T85 (1994).
- 6) 蟻川芳子, 高橋湊衣: 日化, **1991**, 120.
- 7) 横河アナリティカルシステムズ編: ICP-MS 講習会資料 (1993).

#### 要 旨

原油中に含まれるアンチモンとセレンは石油精製の水添脱硫工程の触媒毒となるため、それらの含有量の把握は重要である。酸素ボンベ燃焼分解法と ICP-MS 法を組み合わせたそれらの高感度定量法について検討した。試料を酸素ボンベ内で燃焼分解し、有機態のアンチモンとセレンをすべて無機態アンチモンとセレンに変換する。これらを吸収液に捕集した後、吸収液中のアンチモンとセレンは ICP-MS で定量する。実試料を用いて求めた定量下限は、アンチモンとセレン共に 1 ng g<sup>-1</sup> であった。本法を代表的な 5 種類の原油の分析に適用した。