



Application Note AN-RS-050

ラマン分光計による燃料油中のメルカプタンの微量検出

Safe, rapid detection of mercaptans with Raman spectroscopy

メルカプタンは一般式R-SHを有する有機硫黄化合物です。それらは、原油中で自然に発生し、蒸留プロセス[1、2]を経ても効果的に除去することができません。高濃度のメルカプタンは腐食性があり、燃料油の熱安定性とエンジンの性能を低下させ、汚染の増加の問題につながる可能性があります。その結果、ASTM D1655はジェット燃料中のメルカプタンの最大許容濃度を30mg/L (ppm)に設定しています[3]。

メルカプタンはラマン活性があり、高濃度な場合、それらのラマン測定を行うことによって同定し、定量化することが可能です。しかし、燃料油中の微量のメルカプタンは、一般に標準的なラマン分光法の検出限界(LOD)以下です。この検出限界を克服するために、表面増強ラマン散乱(SERS)を用いることにより、ラマンシグナルを著しく増強することができ、極微量レベルでのメルカプタンの検出と定量化が可能にします。

メルカプタン分析の現行法

電位差滴定(ASTM D3227)、紫外蛍光(ASTM D5453)、ガスクロマトグラフィー(GC)、および高速液体クロマトグラフィー(HPLC)などの標準的な方法を使用して、低濃度のメルカプタンの定量分析が可能です。しかし、これらの方法は時間とコストが

かかり、複雑な手順を必要とし、化学的な廃棄物を発生させ、熟練した分析スキルを必要とします。一方のラマン分光法は、操作が簡単で、迅速に結果が得られ、費用対効果の高い分析技術と言えます。

表面増強ラマン散乱 (SERS) によるメルカプタン分析

SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering: 表面増強ラマン散乱)は、燃料油中の微量メルカプタンなど、従来のラマン分光法の検出限界(LOD)以下の微量検出に最適です。SERSは励起レーザーナノ粒子相互作用から発生した電磁場増強を通してナノ粒子に結合した分子の信号を増幅します。本増強この増強シグナルが標準的なラマン分光法の感度限

界を超え、微量の化学物質の迅速な同定と定量が可能にします。

さらに、SERSは最小限の訓練しか必要とせず、非常に少量のサンプル量(通常20 μ L未満)を使用し、曝露リスクや廃棄物処理の懸念を最小限に抑えることで安全性を向上させることができます。

試料調整

メチルメルカプタン(MM; トルエン中2000mg/L)をパラフィン油で連続希釈しました。希釈試料(5 μ L)をメトロームのAg-SERS基板 (Ag P-SERS)に塗布し、5分間放置させました。その後、SERSスペクトルをMIRA XTRで測定しました(図1)。実験サンプルと条件を表1にまとめました。



図1. SERS基板は、専用の基板ホルダーが装着された785nmラマン分光計MIRA XTRに容易にセットできます。メトロームのMIRA XTR及びP-SERS基板は、コンパクトで持ち運びに便利で、高感度なソリューションです。

表1:燃料油中の微量メチルメルカプタン(MM)のSERS測定のための試料と実験条件

測定機器	MIRA XTR		
ソフトウェア	Vision		
キャリブレーションサンプル	濃度水準	0.00, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 mg/L (ppm)	
	測定条件	レーザー強度/照射:時間/平均回数:	100% (~50 mW) 1 sec 10
バリデーションサンプル Samples	濃度水準	0.00, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 mg/L (ppm)	
	測定条件	レーザー強度/照射:時間/平均回数:	100% (~50 mW) 1 sec 3

結果

メチルメルカプタン(MM)標準液のラマンスペクトルには溶媒マトリックスであるトルエンに起因するピークのみが表示されます。メチルメルカプタンの特異的なピークは観察されず、標準的なラマン分光法による測定では2000mg/L (ppm)の濃度が低すぎることを示しています(図2a)。しかし、Ag-SERS基板による測定では、S-C伸縮に関連する675 cm^{-1} でのラマンバンドが100ppmでも検出可能になり(図2b)、0.05ppmまで観察可能でした(50ppb;図2c)。この結果は、SERSがASTM限界30ppm [3]を大幅に下回る微量レベルでのメルカプタンの検出を可能にすることを示唆しています。低濃度のメチルメルカプタン(MM)の検量線を計算し、異なるデータセットで測定した試料に対して検証を行いました(図3)。

R^2 が0.975すると、この検量線モデルはラマン散乱強度と濃度

の関係を効果的に捉えていると言えます。

検量線モデルPRESS (予測残差誤差二乗和)値0.0632は、0.00~0.05ppm (50ppb)の微量な濃度変化を区別するためには高いですが、0.05~0.10ppmの範囲のサンプルを区別するのには十分です。この検量線モデルはバリデーション(検証)サンプルを精度良く予測し、0.962の $R^2=0.962$ 、PRESS=0.053という結果が得られました。バリデーション(検証)には、Visionソフトウェアを使用してバイアスおよび傾きを調整し、サンプル検証を最適化しました。これらの結果から、Ag-SERS基板とMIRA XTRを用いることにより、低濃度メチルメルカプタン(MM)の定量分析に有効であることを確認しました。

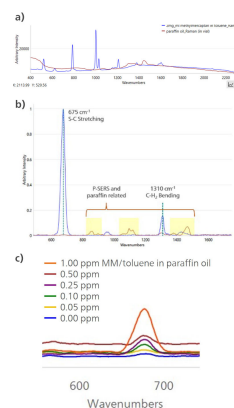


図2. 図2.a) メチルメルカプタン (MM) 標準液及びパラフィン油のラマンスペクトル、b) 0.00及び100.00mg/L (ppm) MMのAg-SERS基板スペクトル、c) 0.00、0.05、0.10、0.25、0.50、及び1.00mg/L (ppm)MMのAg-SERS基板スペクトル。

1ppm以上の検量線プラトー(データは図示せず)は、Ag-SERS基板上のMMの吸着効率がより高い濃度で低下することを示唆しています。これは低い検出限界と相まって、Ag-SERS基板に対するメルカプタンの高い親和性を示しています。従って、希釈は、30ppmのメルカプタンを含有する燃料などのより高いメルカプタン濃度を正確に定量するために必要とされると言えます。

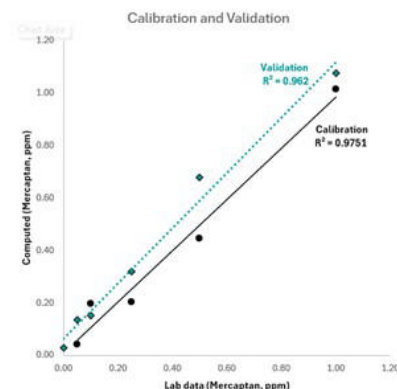


図3. 0.00-1.00mg/L (ppm)の濃度範囲に対するMMの検量線カーブと検証カーブ。

結論

MIRA XTRとAg-SERS基板で測定することにより、0.05ppm (50ppb)までの微量メルカプタン濃度の検出が可能となりました。

この非常に低い検出限界は従来の方法のそれを超えており、ASTM標準[3]を十分に下回るメルカプタン

濃度の検出が可能です。SERSによる簡単で高速な分析は、複雑な燃料マトリックスにおけるメルカプタン分析のための安全で、効率的で、高感度のソリューションを提供します。

参考文献

1. Carroll, J. J. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*; Gulf Professional Pub., 2003.
2. *Shale Oil and Gas Handbook*; 2016.
3. *D1655 Standard Specification for Aviation Turbine Fuels*.
<https://www.astm.org/d1655-22.html>
(accessed 2025-02-03).

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



MIRA XTR Advanced

MIRA XTRは、高出力1064 nm システムに代わる装置です。高度な計算処理により、サンプルの蛍光発光からのラマンデータを抽出するために、MIRA XTR は XTR アルゴリズムと共により感度の高い785 nm のレーザー光を使用します。MIRA XTR はまた、サンプルの包括域を拡張して結果の精度を高めるための軌道ラスタスキャン (Orbital Raster Scanning、ORS) を特徴としています。

MIRA XTR Advanced package には、校正標準、インテリジェントなユニバーサルアタッチメント、ライトアングルアタッチメント、バイアルアタッチメント、MIRA SERS アタッチメントが含まれています。あらゆるタイプの分析に対応する完全なパッケージです。クラス3B操作。MIRA XTR は、Metrohm のハンドヘルドラマンライブラリに対応しています。



SERS Discovery Kit

金および銀の P-SERS ストリップと金コロイド、銀コロイドを含む SERS 分析用入門キットです。