

赤外分光法によるガソリン中 ETBE の迅速定量法の開発

中央技術研究所 試験分析グループ 工藤 麗子



1. はじめに

石油業界はバイオ ETBE を配合した「バイオガソリン」の試験販売を 2007 年より開始し、2012 年 1 月には約 2,550 箇所の SS で「バイオガソリン」が販売されている。バイオ ETBE とは、植物由来のバイオエタノールと石油系ガスであるイソブテンの合成物であり、正式にはエチルターシャリーブチルエーテル (図 1, 図 2) という含酸素化合物である。

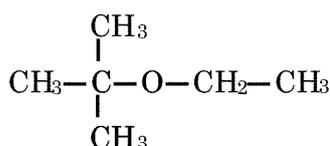


図 1 ETBE の分子構造

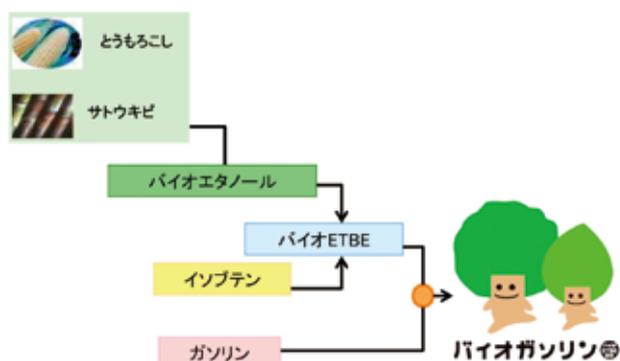


図 2 バイオガソリンの製造法

ガソリンの品質は JIS や揮発油等の品質の確保等に関する法律 (以下、品確法) によって規定されている。含酸素化合物に関しては、メチルターシャリーブチルエーテル (以下、MTBE) やメタノール、エタノールの含有量とともに、酸素分 (上限 1.3 質量%) の含有量が規定されている。ETBE は酸素を含む化合物であり、酸素分 1.3 質量% を ETBE 量に換算するとおよそ 8 容量% に相当する。この ETBE の定量には、現在 JIS K 2536-2 の石油製品成分試験法、第 2 部に規定されているガスクロマトグラフによる全成分分析 (以下、GC 法)¹⁾ が用いられるが、GC 法は 1 試料あたりの測定および解析に 3 時間程度を要するため、迅速分析法の開発が求められた。そこで 2010 年度、

主に有機化合物の構造解析に用いられる核磁気共鳴分光法 (以下、NMR 法) に着目し、およそ 10 分という短い測定時間で、かつ高精度な定量法を開発した。この手法は、ETBE はもちろんのこと、ガソリンに含まれる MTBE やエタノールなど他の含酸素化合物も定量が可能であり、またこれらが混在した状態でも容易に定量が可能である。しかしながら装置自体の特殊性から、分析可能な場所や機関等の条件が限られてしまう。そこで今回は、GC 法と同様の制限が少ない設置条件で、なおかつ NMR 法と同等の迅速性を併せもつ赤外分光法 (以下、IR 法) に着目し、ガソリン中の ETBE を迅速に定量する手法を検討した。IR 法は非常に広い分野で活用される分析法の 1 つであり、近年はその測定の簡便さや装置のコンパクト性にも優れ、本検討に最適なものと考えられる。IR 法による ETBE の迅速分析法が確立することで、より多くの分析機関や現場などにおいてバイオガソリン中の ETBE 定量が可能となり、ETBE 添加の有無やその量を、その場で容易に確認することができる。

2. 実験

2.1 装置および測定条件

ATI Mattson-Genesis II FT-IR (図 3) を用い、窒素雰囲気下で IR スペクトルを測定した。その他、積算回数は 32 回、分解能は 4cm^{-1} とし、セルは光路長 0.1mm の KBr 固定セルとキャップを用い、試料を封入して測定した。なお、バックグラウンドの測定は窒素雰囲気下で行った。



図 3 ATI Mattson-Genesis II FT-IR

2.2 検量線の作成

IR 法を用いてガソリン中の ETBE を定量する場合、あらかじめ ETBE 濃度既知の標準試料を用いて、ETBE 由来のピーク強度との関係を得て検量線を作成する。作成した検量線を使用してガソリン中の ETBE 濃度を算出する。

(1) 定量に用いる ETBE 由来ピークの検討

製油所 (A) のガソリン基材とバイオガソリンの IR スペクトルを比較し、ETBE 定量に用いることのできるピークを探索した (図 4)。波数 1,300 ~ 1,000 cm^{-1} の範囲にはガソリン中の芳香族成分に由来するピークが検出されるが、バイオガソリンにて検出された 1,200 cm^{-1} 、1,117 cm^{-1} 、1,075 cm^{-1} の 3 つのピークは、この芳香族成分と重ならなかった。このことから、これらのピークを用いて定量が可能と考えた。なお 3 つのピークとは、ETBE の 3 級ブトキシ基の C-O 伸縮振動に由来するピークである。さらに製油所 (A) 由来のガソリン基材のみならず、他のガソリン基材においてもこれら 3 つのピークを用いて定量が可能かを確認するため、全国の製油所のガソリン基材について IR スペクトルを測定し、定量におけるガソリン基材の影響を検討した (図 5)。その結果、1,117 cm^{-1} および 1,075 cm^{-1} の ETBE ピークはガソリン基材の種類によっては基材ピークと重複してしまうことから、定量に活用することは困難であると判明した。そのため、ガソリン基材の影響が最も小さいと考えられる、1,200 cm^{-1} のピークを以下の定量検討に用いた。

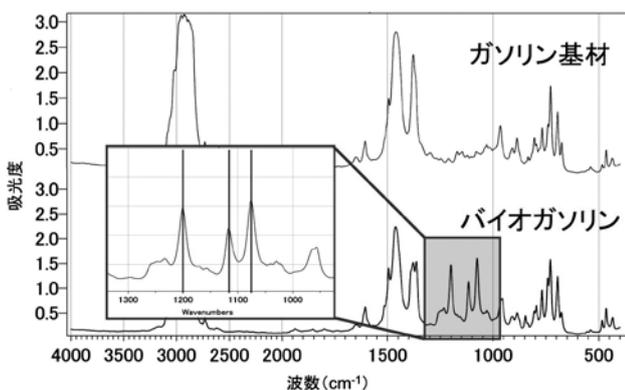


図 4 製油所 (A) ガソリン基材とバイオガソリンの IR スペクトル

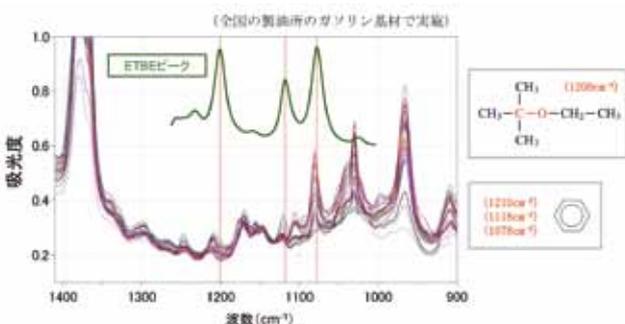


図 5 定量におけるガソリン基材の影響

(2) 標準試料の調製と検量線の作成

ガソリン中の ETBE について現実的な存在量を網羅できる濃度範囲 (1、2、5、10 容量 %) で、ガソリン基材に ETBE を添加した 4 種類の試料と ETBE を添加しない試料の合計 5 種類の試料 (以下、標準試料) を準備した。これらの標準試料を KBr 固定セルに封入し、2.1 で示した測定条件の下、IR スペクトルを得た (図 6)。1,200 cm^{-1} のピークの吸光度 (図 6 に示した A1、A2 から (1) 式を用いて算出した)。

(1) 式

$$A = A1 - A2$$

A : ETBE の吸光度 (1,200 cm^{-1})

A1 : ETBE ピークの頂点の吸光度

A2 : ETBE ピークの頂点を通る垂線とピークの始まりと終わりを結んだ線 (基準線) の交点の吸光度

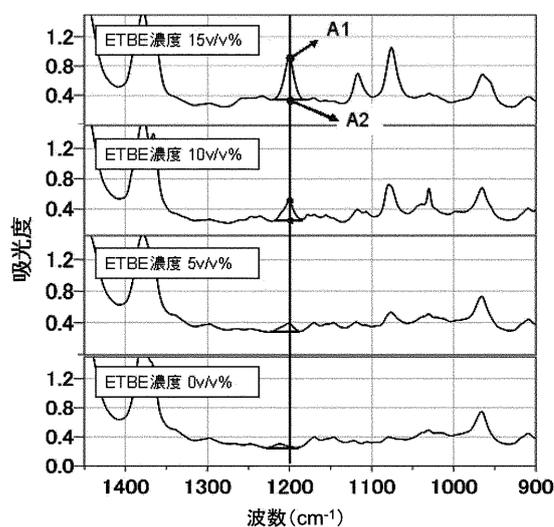


図 6 濃度変化による ETBE ピークの変化と吸光度の求め方

ETBE 調製濃度をグラフの横軸、(1) 式より算出したピークの吸光度を縦軸としてプロットし、検量線を作成した (図 7)。

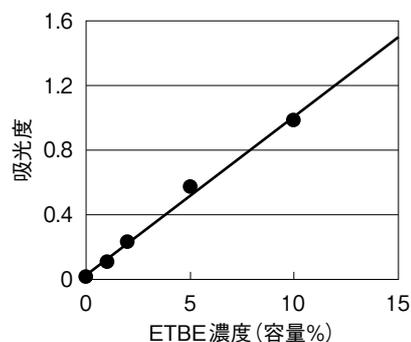


図 7 検量線

3. 結果

3.1 検量線の検証

異なる濃度の ETBE をガソリン基材に添加した調製試料を測定し、作成した検量線を用いて ETBE の定量を行った。調製濃度 (容量 %) と検量線を用いて算出した定量濃度 (容量 %) を比較したところ、その誤差は 10% 程度で一致していることから、検量線を用いることでバイオガソリン中の ETBE を定量できることがわかった (表 1)。

表 1 ETBE 定量濃度の比較

調製濃度 (容量%)	定量濃度 (容量%)
12.5	10.91
9.8	8.58
6.1	5.65
2.1	2.31

3.2 GC 法および NMR 法との比較

ある ETBE 濃度に調製した試料について、公定法である GC 法と、以前我々が開発した迅速法の一つである NMR 法²⁾を用いて定量分析を行い、IR 法による定量結果と比較した。GC 法ではバイオガソリン中の全成分のピーク面積と ETBE のピーク面積から濃度を算出した (図 8)。一方 NMR 法では、NMR スペクトルから得られた ETBE ピーク積分強度を計測し (図 9)、(2) 式を用いて強度補正を行い、検量線 (図 10) を用いて ETBE 濃度を算出した。三者を比較した結果 (図 11)、IR 法による定量結果が GC 法とも NMR 法ともよく一致していることがわかった。また、測定時間がおおよそ 10 分であることから、NMR 法と同等の迅速な測定が可能である。

(2) 式

$$I = a \times (100 / b)$$

I : 試料 100mg あたりのピーク積分強度

a : 実測のピーク積分強度

b : 試料量 (mg)

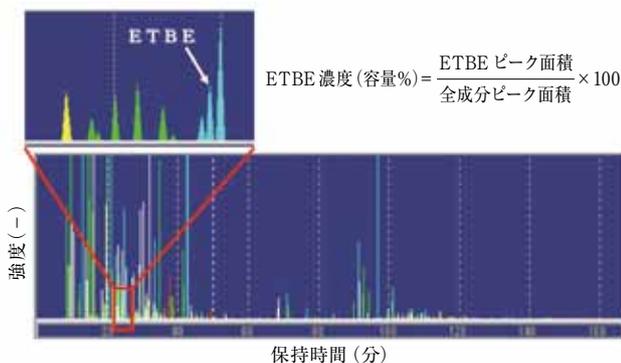


図 8 GC による ETBE 定量法について

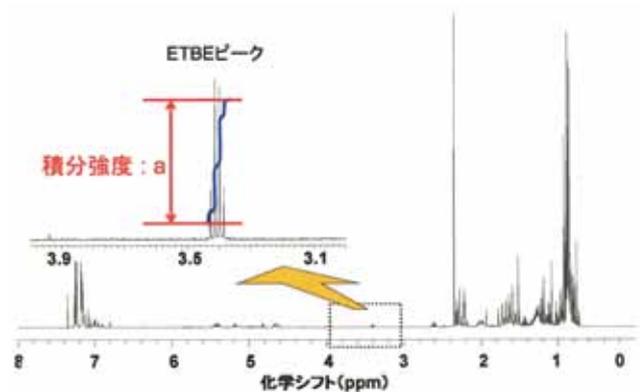


図 9 NMR による ETBE 定量法について-1

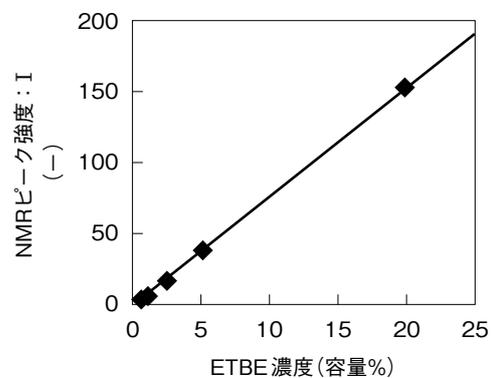


図 10 NMR による ETBE 定量法について-2

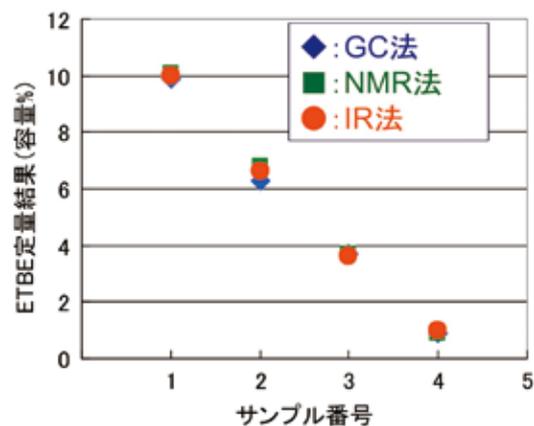


図 11 GC 法、NMR 法および IR 法による定量結果の比較

3.3 再現性および分析精度

再現性については同一試料を 4 回測定し、その吸光度から変動係数を求めた。その結果、変動係数は 0.6% と良好な値を得た。また NMR 法および IR 法における標準偏差を算出したところ、0.0461 容量 % および 0.0460 容量 % であったことから、NMR 法と同等の精度で分析が可能であることがわかった (表 2)。

表 2 分析精度について

測定(回)	定量濃度(容量%)	標準偏差(容量%)
1	2.21	0.0460
2	2.22	
3	2.19	
4	2.31	

(NMR法における標準偏差=0.0461 容量%)

4. まとめ

IRを用いて、バイオガソリン中のETBEをNMR法と同等に迅速(およそ10分)かつ高精度な定量が可能な手法を開発した。本開発法はガソリン基材の差異にも影響されない手法である。またIRはGC同様に、製油所や分析機関等で広く活用されている装置であるため、この装置を用いた本手法は、現場での工程管理などに活用できると期待される。

— 引用文献 —

- 1) JIS K 2536 第2部 石油製品成分試験法
- 2) 工藤麗子, 第40回石油・石油化学討論会, 131 (2010)
工藤麗子, ENEOS Technical Review・第52巻2号 15 (2010)