

ハートカットガスクロマトグラフ (GC) を活用した含酸素化合物の分析

中央技術研究所 試験分析グループ この今野 あさひ



1. はじめに

2009年、地球温暖化対策 (CO₂ 排出量削減) に有効な燃料として、エチルターシャリーブチルエーテル (ETBE) が配合されたバイオガソリンの販売が開始された。それに伴い、製造管理、または製造工程でのトラブル対応のため、ETBE 等の含酸素化合物を ppm オーダーまで定量する手法が必要となった。

含酸素化合物の測定手法として、ガスクロマトグラフ (GC) による全成分試験法 (JIS K2536-2) や、原子発光検出器 (AED) を備えた GC による酸素化合物試験法 (JIS K2536-6) が挙げられる。しかしながら、これらの分析法での定量下限は 0.1 容量% であるため ppm オーダーの含酸素化合物を定量することはできない。

そこで、石油製品に含まれる含酸素化合物を ppm オーダーで定量可能な試験法について今回検討を行った。

2. 実験および結果

2.1 検討に用いた含酸素化合物

今回定量の対象とした含酸素化合物は、バイオガソリンに含まれる ETBE の他、メチルターシャリーブチルエーテル (MTBE)、メタノール (MeOH)、エタノール (EtOH)、ターシャリーブタノール (t-BuOH) の 5 成分とした。

MTBE は国内での製造は禁止されているものの、品確法においてガソリンの規格として規制項目にあげられていることから定量対象とした。また、その他のアルコールについては ETBE、MTBE の不純物や分解生成物として存在する可能性がある。

検討用試料としてこれらの含酸素化合物と蒸留性状の近いナフサを用いて以下の検討を行った。

2.2 GC による全成分試験法 (JIS K2536-2) を活用した検討

全成分試験法 (JIS K2536-2) とは、市販自動車ガソリン中の規制物質が規格値内に適合しているか GC を用いて確認する方法であるが、各成分の定量下限が 0.1 容量% であるため ppm オーダーの分析ができない。また、この試験法では含酸素化合物はナフサ成分中のオレフィン類と重複するため正確な定量ができない。そこで、ナフサ中

に前述の含酸素化合物を 10 容量 ppm 添加した標準試料を調製し、昇温条件や試料注入量など測定条件の検討を行った。その結果得られたクロマトグラムを図 1 に示す。

MeOH、EtOH、t-BuOH についてはピークを同定でき定量できるものの、ETBE、MTBE の分離は不十分であり定量は不可能であった。

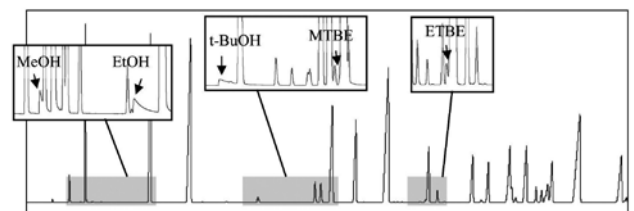


図 1 全成分試験条件検討後のクロマトグラム

2.3 ハートカット GC による検討

2.3.1 ハートカット GC の概要

通常の GC は図 2 に示すように、1つのカラムを用いて混合物を分離するのに対し、ハートカット GC は図 3 に示すように 2 種類のカラムを用いて分離する。前段のカラム (1st カラム) で分離が不十分な場合、目的成分の溶出時間付近を流路切換部で後段のカラム (2nd カラム) に導入し、2nd カラムでさらに細かく分離を行うことができる。そのため複雑な混合物中の微量成分の分析に適した装置といえる。

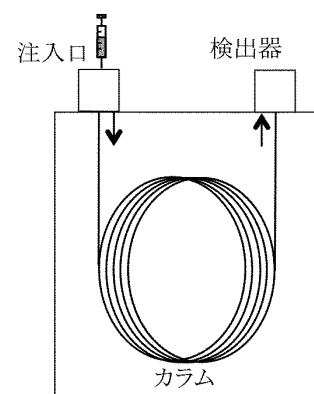


図 2 通常の GC 概要

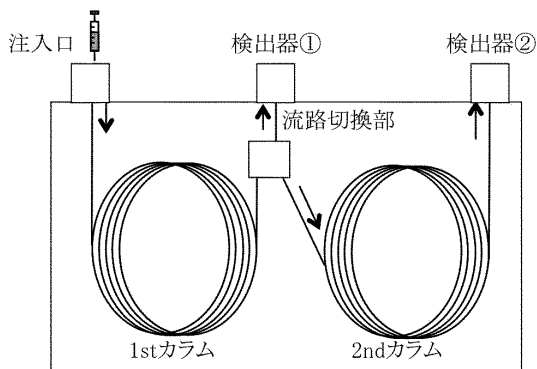


図3 ハートカット GC 概要

2.3.2 ハートカット GCによる条件検討と含酸素化合物の分析結果

ハートカット GCを用いて、カラムの種類、試料注入量、昇温条件、また、カラムの配置について検討を行った。その結果、1st カラムに無極性カラム、2nd カラムに含酸素化合物用カラムを用いることで、分析が可能であることがわかった。最適化した分析条件を表1に示す。

表1 GC分析条件

カラム槽昇温プログラム	初期温度	℃	80
	初期温度保持時間	min	4
	昇温速度	℃/min	15
	最終温度	℃	270
	最終温度保持時間	min	2
キャリアーガス	種類		ヘリウム
	圧力	kPa	80
	線速度		cm/s
温度		℃	250
試料導入部	スプリット比		1:5
	試料導入量	μL	1
	圧力	kPa	10
流路切換部	圧力	kPa	10
	切換え時間 (Rt)	min	1.81 - 3.03

この最適条件で、イソオクタンに含酸素化合物 5 成分を 50 容量 ppm 添加し溶出位置を確認したものを図4に示す。各成分を含む範囲の溶出成分を 2nd カラムに導入し、さらに分離すれば分析できる。この各成分を含む溶出時間 1.81 ~ 3.03 min を用いて、ナフサの測定を行った。

分析するナフサは、1st カラムで分離され、2nd カラムに導入しない場合、各成分は検出器①で検出される。すると、図4の中段に示すようなクロマトグラムが得られる。目的成分である含酸素化合物は他成分と重複しているためこのままでは同定ができない。そこで含酸素化合物を含む溶出時間 1.81 ~ 3.03 min の成分を 2nd カラムに導入すると、これらの成分は検出器①にはいかず、流路切換部で 2nd

カラムに送りこまれるため、図4の下段に示すように溶出時間 1.81 ~ 3.03 min のピークが完全に消えている。2nd カラムに導入された成分は再度分離し検出器②で検出することで、最終的に図5に示すようにナフサ由来成分と含酸素化合物のピークが分離され、成分毎に定量することができた。

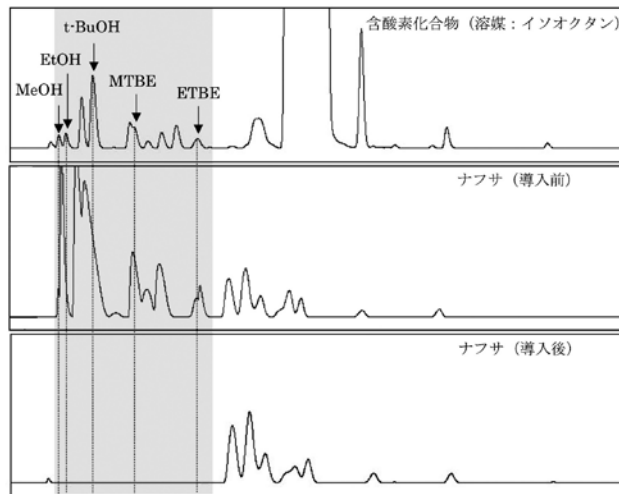


図4 含酸素化合物および 2nd カラム導入前後のナフサのクロマトグラム (検出器①)

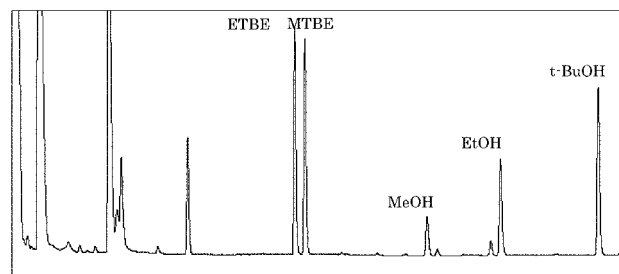


図5 ナフサのクロマトグラム (検出器②)

3. 精度確認

本検討で確立した分析法を用いイソオクタンに含酸素化合物各成分 (1, 3, 6, 10 および 50 容量 ppm) を添加した評価用試料を調製して、検量線の直線性を確認し、結果のくり返し性および室内再現性を評価した。

3.1 検量線の評価

評価用試料を用いて検量線を作成し、それぞれの成分について含有量 (容量 ppm) とピーク面積値との相関を確認した結果、図6に示すとおり、いずれも良好な直線性が得られた。

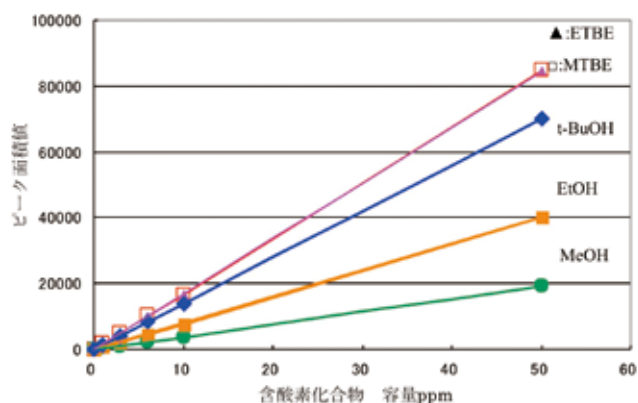


図 6 検量線 (0-50ppm)

3.2 くり返し性の評価

評価用試料を用いて、この試験法のくり返し性を確認した。その結果、表 2 に示すとおり、くり返し試験した時の変動係数は、ETBE、MTBE および t-BuOH については 1% 以下であった。また、MeOH および EtOH は、調製値よりやや低値にあるが、変動係数はいずれも 1~2% 程度であり、一連の試験結果に経時変化は見られないことから、くり返し性に問題ないことを確認した。

表 2 くり返し精度の確認 [容量 ppm]

	ETBE	MTBE	MeOH	EtOH	t-BuOH
1	4.96	5.00	4.45	4.67	4.97
2	4.99	5.02	4.35	4.68	5.00
3	4.96	5.01	4.49	4.75	4.98
4	4.95	5.00	4.28	4.77	5.00
5	4.99	5.05	4.30	4.78	5.04
平均値	4.97	5.02	4.37	4.73	5.00
範囲(最大-最小)	0.03	0.05	0.21	0.11	0.07
標準偏差	0.02	0.02	0.09	0.05	0.03
変動係数 %	0.4	0.4	2.1	1.1	0.5

3.3 室内再現性

同一試験器により、測定日時を変えて、評価用試料をくり返し分析して室内再現性を確認した。その結果を表 3 に示す。ETBE、MTBE および t-BuOH の室内再現性の精確さを示す変動係数は、1% 程度である。また、それぞれの成分の平均値は、5 容量 ppm \pm 0.2 容量 ppm 以内で精確な結果が得られた。MeOH および EtOH の結果は、くり返し性の評価結果と同様、他の成分に比べるとやや調製値より低値にあるものの、それぞれの成分の変動係数は 4~5% であり、測定日を変えても一連の試験結果に経時変化はなく、良好な精度で測定できることを確認した。

なお定量下限は ETBE、MTBE、EtOH および t-BuOH については 1 容量 ppm、MeOH については 3 容量 ppm であった。

表 3 室内再現精度の確認 [容量 ppm]

試験日	ETBE	MTBE	MeOH	EtOH	t-BuOH
1	4.98	4.99	4.56	4.97	5.04
2	4.89	4.91	4.70	4.87	4.96
3	4.94	4.94	4.12	4.60	4.94
4	4.97	5.02	4.37	4.73	5.00
5	4.97	5.02	4.33	4.66	5.00
平均値	4.95	4.98	4.42	4.74	4.99
範囲(最大-最小)	0.09	0.11	0.58	0.37	0.10
標準偏差	0.04	0.05	0.22	0.17	0.04
変動係数 %	0.8	1.0	5.0	3.6	0.8

4. まとめ

ハートカット GC を用いて、石油製品中の含酸素化合物を ppm オーダーで定量する手法を確立した。

本法は複雑な成分を分離する手法として有効であるため、今後も引き続きその特長を生かした分析法を検討し、品質管理および研究開発に役立てていきたい。