

高速・高分離マルチカラムガスクロマトグラフの開発と応用

中央技術研究所 試験分析センター

おかだ あきら
岡田 啓



中央技術研究所 試験分析センター

さいとう つねお
齊藤 恒夫



1. はじめに

多成分で複雑な燃料油の分析にガスクロマトグラフ (GC: Gas Chromatograph) は不可欠である。開発・製造・品質保証などの場面で様々な GC 分析の要望があり、詳細に、また短時間で結果を出すことが求められている。しかし、現状の GC 分析では結果が得られるまでに数時間を要するものがあり、時間短縮の要望が高い。また、CO₂削減の観点から、分析装置にも省エネルギーが求められている。そこでこれらの要望に対応できる高速・高分離・省エネルギーが可能な小型 GC の開発に取り組み、従来のカラムオープン 2 台の 2 次元 GC と比較して、1/3 ほどの大きさで (図 1, 2)、消費電力も半分以下の試作機を開発した。開発の内容は以下の通りである。

- (1) 取扱いが容易で、堅牢なプレートカラムの開発
- (2) 複数のカラムを高速で昇降温できる独立温調カラムオープンの開発
- (3) 目的成分の多次元分離を可能とするハートカット機能 (3.3 項参照) の搭載
- (4) 低温から測定開始できる冷却システムの開発
- (5) 小型で汎用性のある原子発光検出器 (AED: Atomic Emission Detector) の開発

なお本開発は、独立行政法人 科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発事業により (株) 島津製作所、日本大学、首都大学東京と共同で、2010 年度から 2012 年度までの期間で行った¹⁾。(株) 島津製作所が (1) ~ (4) およびシステム全体の開発、日本大学が (5) の開発を担当

し、首都大学東京がシステム全体の評価を行い、当社は応用ユーザーとして、開発する GC の仕様について提案し、試作機を用いて燃料油分析への応用を検討した。2013 年度も引き続き、実用化をめざして共同開発を行っている。

本稿では、高速・高分離マルチカラム GC の開発状況を紹介し、燃料油分析への応用検討の結果について述べる。

2. 燃料油の GC 分析の現状と要望

GC によるガソリンの分析では 1 回の測定に全成分法 (JIS K2536-2) で約 3 時間、タンデム式 (JIS K2536-4) でも約 1 時間を要する。特に品確法の強制規格である規制成分の MTBE (メチルターシャリーブチルエーテル)、メタノール、エタノール、ベンゼン、灯油分やバイオガソリンに添加されている ETBE (エチルターシャリーブチルエーテル) は測定頻度が高く、短時間で定量できれば品質保証上の効果も省力化の効果も大きい。また、ETBE は、バイオマス燃料であることの確認や税法上の処理のため、ガソリンの多種類の成分の中から ETBE のみの定量を必要とするケースもあり、短時間で簡便な試験方法が要望されている。

CO₂削減の観点で注目されているバイオマス燃料には、バイオエタノールや脂肪酸メチルエステル入り軽油もある。これらに含まれる含酸素化合物のみを選択的に定量できれば、測定時間の短縮と省力化の効果が大きく、含酸素化合物の選択的な検出が可能な AED 開発への期待が大きい。



従来の2次元GC (カラムオープン2台分の大きさ)



本開発試作機

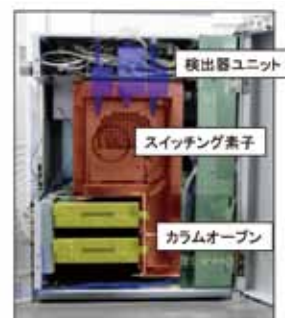


図 2 試作機の内部

図 1 マルチカラム GC システムの比較

その他、次世代の水素燃料や、潤滑油中の添加剤分析、環境問題への対応など、GCが対象とする測定試料の多様化や測定数の増加が予測されており、GC測定の高速度や目的成分の分離能向上などへの要望は高い。

3. マルチカラム GC システムの開発状況

3.1 プレートカラムの開発

現状のGC用カラムは長さ30m前後のキャピラリーカラムが主流で、これを直径約200mmに束ねて使用し、その数倍大きいカラムオープンで長時間の温度制御を行っている。そのため装置や消費電力が大きく、カラムが長いために測定時間も長い。そこで小型で消費電力が少ないカラムオープンを実現するためプレートカラム^{1,2,3)}を開発した(図3)。キャピラリーカラムが細長い管を束ねる方式であるのに対し、プレートカラムは100mm四方のSUS(ステンレス)製プレートにエッチングで流路を形成し、別のSUSプレートでふたをする方式で、流路断面は半円形である。これによりプレートカラムはキャピラリーカラムと同等の流路をより小さなスペースで実現した(図4)。この流路表面を不活性化処理した後、固定相液体をコーティングして無極性・中極性・強極性のカラムを作製した。なお、本SUS製プレートカラムは加熱効率が高く堅牢性がある。

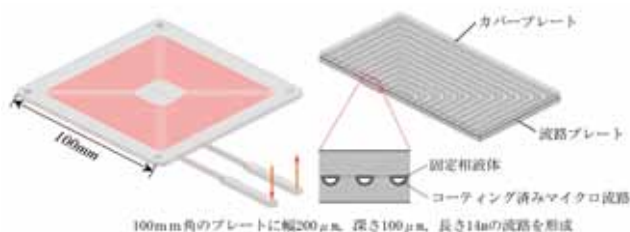


図3 プレートカラムの概要

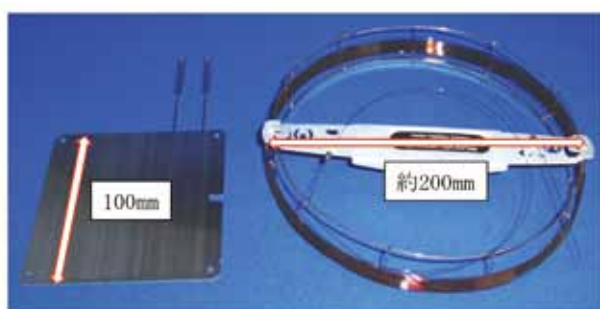


図4 プレートカラムとキャピラリーカラムの比較

3.2 独立温調カラムオープンの開発

従来のカラムオープンは中の空気を加熱して間接的にカラムを加熱する方式であるため、体積が大きくなり加熱効率も低い。また、カラムオープンの最高昇温速度は50℃/分から70℃/分程度が限界である。プレートカラムは小型で板状なので、平板ヒータでプレートカラムを直接加熱す

ることが可能となり、50℃から300℃までの昇温で135℃/分の最高昇温速度を得られた。この方法でカラムオープンを大幅に小型化し、短時間での昇降温や個別のカラムオープンの独立温調、消費電力の削減を実現した(図5, 6)^{2,3)}。

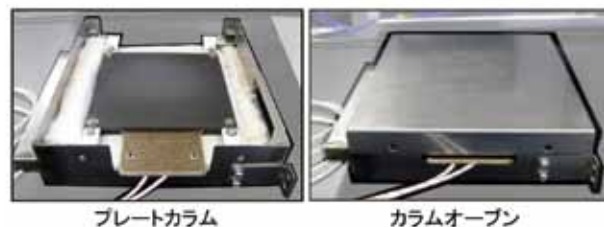


図5 カラムオープンの内部と外観

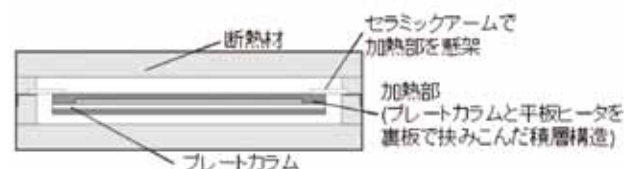


図6 カラムオープンの断面

3.3 ハートカット機能の搭載

多成分の高速・高分離を両立させるため、ハートカット機能(図7)を搭載した。ハートカット機能とは、1stカラムで分離しきれなかった目的成分とその重複成分のピークのみをカットして極性の異なる2ndカラムに送る機能である。さらに本システムでは、2個のカラムオープンの個別温調機能で分離の向上と測定条件の選択肢を拡大したため、目的成分の極性と沸点などから適切な測定条件を選択することで、高速で高精度な分析が期待できる。

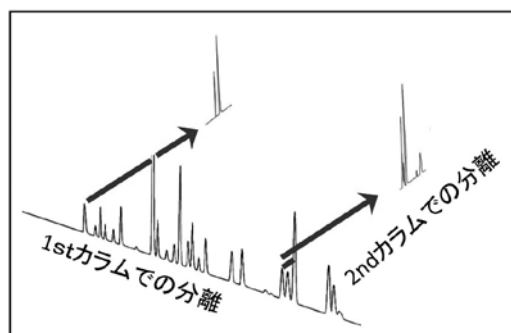


図7 ハートカット機能の概要

3.4 オープン冷却システムの開発

低沸点成分を多く含むガソリンの分析では、カラムオープンを低温にして測定する必要がある。しかし、既存のカラムオープンは40℃程度までしか温度を下げられず、それ以下の温度に下げるには炭酸ガスボンベを設置する必要がある。本システムでは、スポットクーラーを用いてカラムオー

ブンに冷風を送ることで 22℃ までの冷却を実現し (図 8)、冷却による分離能の向上を確認した。現在は冷凍機によるさらなる冷却方式を検討している。



図 8 オープン冷却システム

3.5 小型で汎用性の高い AED の開発

汎用検出器である水素炎イオン化検出器 (FID: Flame Ionization Detector) に加え、選択性検出器として AED の開発を行った。現在市販されている AED はマイクロ波で発生させたヘリウムプラズマの中に試料を導入し、試料中の原子による発光を検出している。この方式は高感度であるが、メイクアップガスや反応ガスなど数種類のガスを必要とし、ガス消費量や消費電力量 (プラズマ点灯電力 約 70W) が大きい。また、放電管の冷却のため水冷式冷却装置が必要で、検出器だけでカラムオープン並みの大きさとなる。そこで水冷が不要なラジオ波を用いた小型 AED⁴⁾ を開発した。このラジオ波放電型マイクロプラズマトーチ (図 9) は、高さ 40mm と小型で、FID のようにカラムオープンの上に設置することができる。さらに、ヘリウム以外のガスを必要としない上にガス消費量が少なく、プラズマ点灯電力も 3W に縮小された。感度もマイクロ波を使用する AED に匹敵する感度が得られており、検出下限は酸素 42pg/s、硫黄 4pg/s であった⁴⁾。

本 AED を開発中の GC システムに搭載することで、石油成分中の含硫黄成分、含酸素成分の選択的検出が可能となる。

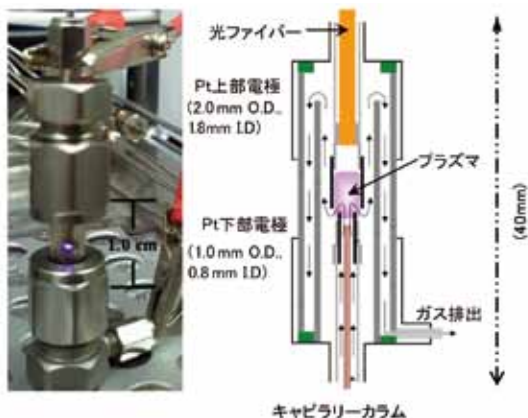


図 9 ラジオ波放電型マイクロプラズマトーチ⁴⁾

3.6 小型・省エネルギー GC の実用化

プレートカラムとカラムオープンの開発により、GC1 台分より小さいスペースに GC2 台分の機能を集約し、装置の小型化が可能となった。また、従来の 2 次元 GC と試作機を同一の温度条件 (1st カラムオープンを 50℃ から 250℃ に昇温後 50℃ まで冷却、2nd カラムオープンは 250℃、試料導入部と検出器は 270℃ で一定。試作機に特有の小型オープンは 250℃ で一定) で稼働した場合の消費電力を比較した。図 10 に示すとおり、2 次元 GC では約 40 分間の平均で約 800W であった電力が、試作機では 400W 以下となり、約 55% の消費電力が削減された^{2,3)}。

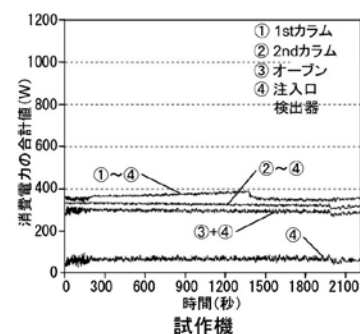
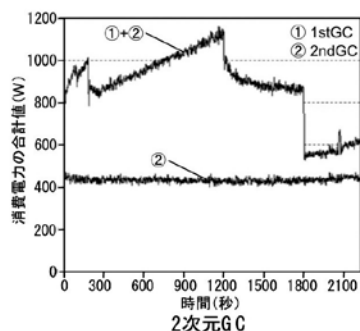


図 10 消費電力の比較

4. 燃料油分析への応用

4.1 ガソリン中の ETBE の分析

ガソリン中の ETBE の定量を検討し全成分法 (JIS K2536-2) と比較した。測定条件を表 1 に、クロマトグラムを図 11, 12 に示す。1st カラムに中極性カラムを用い、極性により ETBE と同等の沸点の成分を分離した後、ETBE および ETBE と分離不十分な成分をハートカットして 2nd カラム (無極性カラム) に導くことで、1st カラムでは重複していた成分の分離が実現した。また、冷却機能を用いて 22℃ で目的成分が留出するまで保持した後、高速昇温することで、ETBE の分離向上と分析時間の短縮を図った。ETBE の定量結果を表 2 に示す。試作機による ETBE の定量値は全成分法の室間再現精度内であり、良好であった。以上のことからプレートカラムの性能、独立温調や、ハートカットの有効性が確認できた。また、従来法ではタンデム式 (JIS K2536-4) でも約 1 時間の測定時間が必要であるが、本条件では約 40 分に短縮できた。

表 1 ETBE 定量検討の測定条件

検出器	温度(℃)		名称	極性	長さ(m)	膜厚(μm)	内径(mm)
1st FID	250	1st カラム	OV-1701	中極性	14	0.40	0.13
2nd FID	250	2nd カラム	OV-1	無極性	14	0.52	0.13
注入口温度	250	オープン	温度(℃)	保持時間(分)	昇温(℃/分)	温度(℃)	保持時間(分)
スイッチング温度	210	1st カラム	22	15	50	200	10
注入量	1.0 μL	2nd カラム	22	20	50	200	5
スプリット比	50:1						

表 2 ETBE の定量(全成分法と試作機の比較)

(容量%)

試料番号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
全成分法	1.54	1.59	1.80	1.98	2.60	3.10	3.29	5.67	6.15	6.90
試作機	1.58	1.64	1.86	2.09	2.62	3.02	3.49	5.80	5.96	6.73
差	-0.04	-0.05	-0.06	-0.11	-0.02	0.08	-0.20	-0.13	0.19	0.17
再現精度	0.24	0.25	0.26	0.28	0.33	0.38	0.39	0.60	0.64	0.70

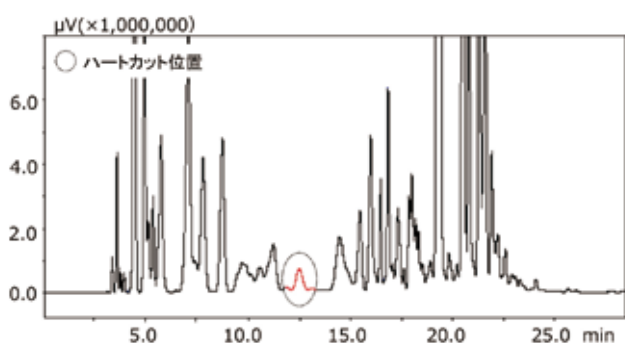


図 11 ガソリンのクロマトグラム(1st カラム)

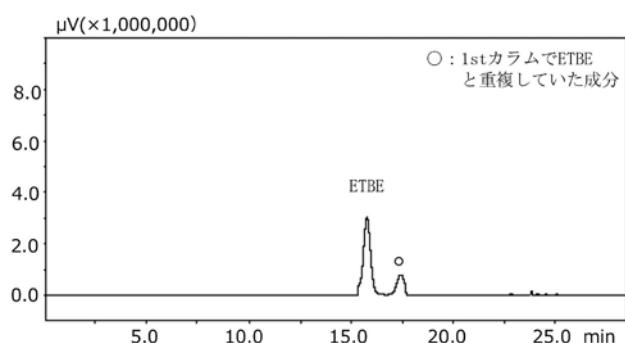


図 12 ガソリンのクロマトグラム(2nd カラム)

4.2 ガソリンの規制成分の分析

ガソリン中の規制成分(MTBE、メタノール、エタノール、ベンゼン、灯油分)および ETBE の定量を検討し全成分法(JIS K2536-2)と比較した。測定条件を表 3 に示す。1st カラムに中極性カラムを用い、冷却機能により初期温度 22℃ から測定した。ベンゼンと灯油分(n-C₁₃ およ

び n-C₁₄) については、それらを含む成分をそれぞれハートカットして無極性の 2nd カラムで分離した。しかし 2nd カラム(理論段数 56,000 段のプレートカラム)でもベンゼンと灯油分は分離不十分であったため、2nd カラムはキャピラリーカラム(理論段数 70,000 段)に変更した。測定対象成分の試薬混合物のクロマトグラムを図 13, 14 に、ガソリンのクロマトグラムを図 15, 16 に示す。ガソリンのクロマトグラムから、ベンゼンおよび灯油分とそれらの重複成分とが分離しているのがわかる。これらの定量結果は、全成分法と同等であった。ベンゼンの定量結果を表 4 に示す。

一方、メタノール、エタノール、MTBE、ETBE はガソリンの成分と重複し、分離していない。しかし、これらは含酸素化合物であるから、1st カラムの検出器に開発中の AED を用い、含酸素化合物を選択的に検出することで定量できる。開発中の AED を用いた酸素の測定では MTBE の測定において濃度とピーク面積との間に良好な直線性を確認している⁵⁾(図 17, 18)。ただし酸素と炭素の選択性が不十分なため、現在波長の選択など選択性向上を検討するとともに試作機に設置して実試料での測定条件を検討中である。

以上のように、規制成分および ETBE の定量には、現状の試作機では、分離不足であるが、2nd カラムの理論段数を 70,000 段以上に向上させ、AED が完成すれば、規制成分の全てと ETBE の定量が可能となり、全成分法(JIS K2536-2)で 1 試料当たり約 3 時間を要した分析が約 30 分に短縮される見通しである。

表 3 規制成分定量検討の測定条件

検出器	温度 (°C)	カラム	名称	極性	長さ (m)	膜厚 (μm)	内径 (mm)
1st FID	250	1st カラム	OV-1701	中極性	14	0.14	0.13
2nd FID	250	2nd カラム	OV-1*	無極性	15	0.25	0.15

注入口温度	250	オープン	温度 (°C)	保持時間 (分)	昇温 (°C / 分)	温度 (°C)	保持時間 (分)
スイッチング温度	210°C	1st カラム	22	6	25	200	5
注入量	1.0 μL	2nd カラム	22	12	20	200	5
スプリット比	50 : 1	*キャピラリーカラム					

表 4 ベンゼンの定量 (全成分法と試作機の比較)

(容量%)

試料番号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
全成分法	0.31	0.34	0.43	0.49	0.50	0.59	0.65	0.65	0.66	0.67
試作機	0.32	0.35	0.42	0.52	0.51	0.60	0.66	0.67	0.65	0.66
差	-0.01	-0.01	0.01	-0.03	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	0.01	0.01
再現精度	0.08	0.08	0.09	0.10	0.10	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12

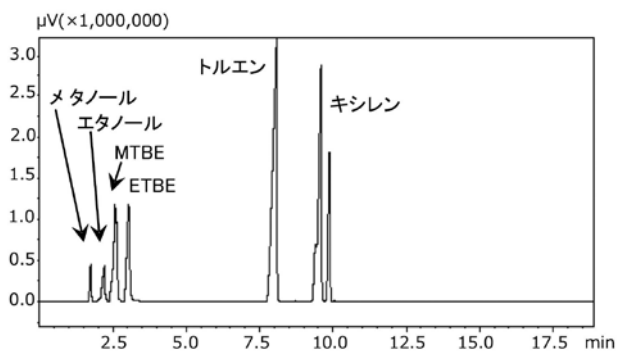


図 13 測定成分のクロマトグラム (1st カラム)

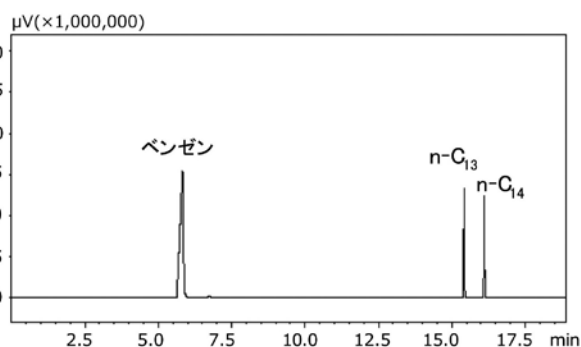


図 14 測定成分のクロマトグラム (2ndカラム)

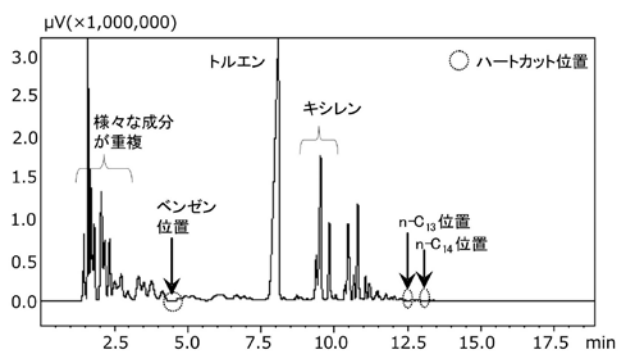


図 15 ガソリンのクロマトグラム (1st カラム)

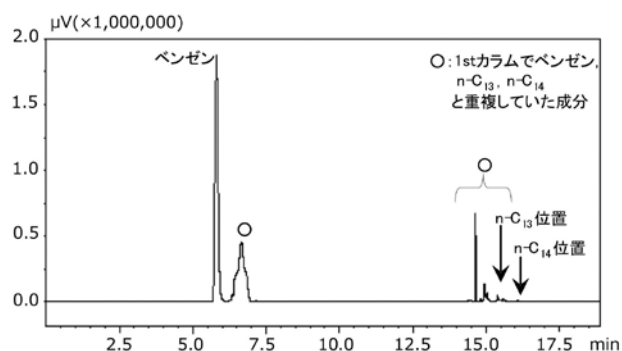
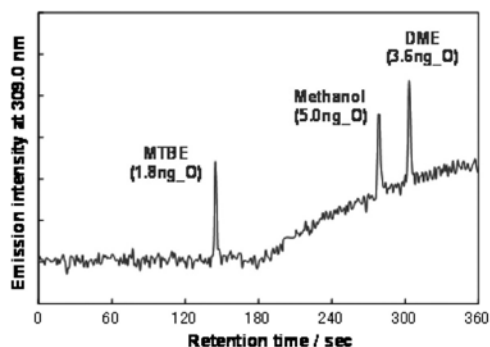
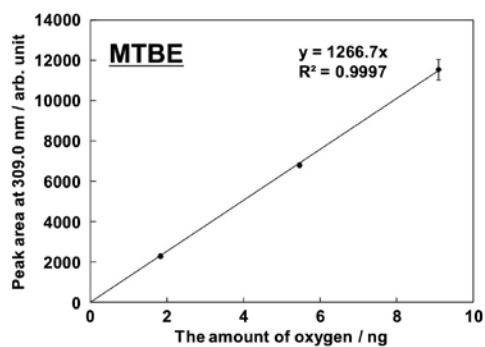


図 16 ガソリンのクロマトグラム (2nd カラム)

図 17 AED (309.0nm) のクロマトグラム⁵⁾図 18 MTBE の検量線⁵⁾

5. まとめ

高速・高分離マルチカラム GC システムの開発に以下のように取り組み、従来機(2次元 GC)と比較し約 55%の消費電力を可能とした。

- (1) キャピラリーカラムよりも小型で加熱効率が高いプレートカラムを開発した。
- (2) 短時間での昇降温や省エネルギー・独立温調が可能なカラムオープンを開発した。
- (3) 開発したカラムオープンにハートカット機能を搭載し、高速・高分離の両立を実現した。
- (4) カラムオープンに冷却機能を付加して 22℃からの測定を実現した。現在、冷凍機によるさらなる冷却方式を検討中である。
- (5) 小型でガス消費量・消費電力量が少ないラジオ波放電型プラズマトーチの AED を開発中である。

また、開発したマルチカラム GC システムを、燃料油分析に応用し、以下の結果を得た。

- (1) ハートカット機能とカラムの独立温調によりガソリン中の ETBE の定量結果は良好であった。
- (2) ガソリン中の規制成分と ETBE の定量は、AED 検出器での酸素測定、カラムオープンの低温からの測定開始(22℃)、2nd カラムの理論段数向上により約 30 分で実現できる見通しを得た。

今後はカラムの理論段数向上や AED の選択性向上の達成など、本システムの製品化に向けた検討を継続する一方、軽油、潤滑油での分析条件の確立やバイオエタノールなど次世代燃料の分析への応用を検討する予定である。

本システムが少しでも早く製品化され、実際の分析で活用できれば、測定時間の短縮・業務の効率化・省エネルギーなど様々な効果を期待できる。近い将来にこれらの開発したシステムが様々な分野で活用されること、JIS などの公定法へ適用されることで多くの分析者に貢献できるよう開発を進めていきたい。

謝辞

本開発は独立行政法人 科学技術振興機構 先端計測分析技術・機器開発事業として行われたものです。開発に携わられた(株)島津製作所の上田雅人部長、小森享一部長、西本尚弘部長、叶井正樹主任研究員、西野正憲主任、松岡諭史氏、日本大学生産工学部の中釜達朗教授、首都大学東京都市環境学部の内山一美教授をはじめ、関係各位にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

— 参考文献 —

- 1) JST 研究成果展開事業 先端計測分析技術・機器開発プログラム 成果集 2012 pp.34-35

- 2) 上田雅人 JASIS2012 JST 研究成果展開事業発表会 (2012年9月, 幕張メッセ)
- 3) 西野正憲 松岡諭史ほか 島津評論 Vol.69, No.3・4 (2012) pp.243-254
- 4) 三國武尊 齋藤和憲 中釜達朗 分析化学 Vol.61, No.8, pp.679-684 (2012)
- 5) 岡田啓 斉藤恒夫ほか 2012年 石油製品討論会 (2012年11月, 国立オリンピック記念青少年総合センター) 要旨集 pp.20-25