

IP585に準拠したジェット燃料中脂肪酸メチルエステル (FAMES) の分析

長尾 優*1、Jessin Mathai*2、Shailesh Damale*2、Raj Makhamale*2、Kumar Raju*2
*1 株式会社島津製作所、*2 Shimadzu Middle East Africa FZE-Dubai

ユーザーベネフィット

- ◆ IP585メソッドに準拠し、ジェット燃料中の6種の脂肪酸メチルエステル (FAMES) を高精度に分析できます。
- ◆ スキャンSIM同時分析を行うことで、FAMEの誤同定を防ぐことができます。
- ◆ ジェット燃料中のFAMESの回収率も良く、高マトリックス試料でも問題なくピーク検出できます。

■はじめに

ジェット燃料である、航空タービン燃料油 (Aviation Turbine fuels: AVTUR) はガスタービンエンジンに電力を供給するために使用される石油製品です。この燃料は様々な炭化水素の混合物であり、炭化水素の比率は石油源によって異なります。

近年石油資源への過剰依存の対策として、バイオディーゼルをAVTURに加えることが検討されてきています。バイオディーゼルは通常、植物油から生成される燃料であり、原料由来の短鎖から長鎖の脂肪酸メチルエステル (FAMES) で構成されています。これらのFAMESの存在はジェット燃料の燃料特性に影響を与えます。ジェット燃料中のバイオディーゼルは、貯蔵条件下で、または航空機の燃料システム使用中に熱分解を引き起こし、堆積物を残す可能性があり、性能と安全性を損ないます。また、航空機は非常に低温になる高度を飛行するため、バイオディーゼルは凍結してしまいます。これらの懸念から、Energy InstituteはIPメソッドを作成し、ジェット燃料中のFAMES濃度の最大許容レベルを50 mg/kgに制限しています。

本稿では、IP585メソッドに準拠し、ガスクロマトグラフィー質量分析としてGCMS-QP™2020 NX (図1) を用いて、ジェット燃料中のFAMESを分析しました。

標準原液の準備: 5 mLメスフラスコに各FAME標準試料を500 µL添加し、ドデカンでメスアップして、1000 ppmの標準原液としました。

検量線用標準溶液・S/N確認用溶液の準備: IPに記載の通り、濃度域別に検量線を作成するため、以下の2種の標準溶液を準備しました。

セット1 低濃度域: 0, 2, 4, 6, 8, 10 ppm

セット2 高濃度域: 0, 20, 40, 60, 80, 100 ppm

これらの標準溶液は標準原液を希釈して作成しました。また、分析前に、すべての標準溶液1000 µLに内部標準溶液10 µLを添加しました。またS/N確認用として、各FAME 0.5 ppmの試料を作成しました。

サンプル溶液・標準添加サンプル溶液の準備: ジェット燃料サンプル1000 µLに10 µLの内部標準溶液を添加し、サンプル溶液としました。同様に、1000 µLのジェット燃料に、0.5, 25, 50 ppmのFAME標準溶液を添加し、この分析法における回収率を確認しました。

■システム構成と分析条件

表1に本実験に用いたシステム構成を示しました。

表1 システム構成

Model	: GCMS-QP2020 NX AOC™-20i Plus+20s Plus
Glass Insert	: Splitless Insert with deactivated glass wool (P/N: 227-35008-01)
Analytical Column	: SH-Stabilwax™ (60 m × 0.25 mm I.D., df= 0.5 µm) (P/N: 227-36248-02)

表2に分析条件を、表3に定量イオンおよび確認イオンを示しました。本分析では、IPメソッドに従い、FASST (Fast Automated Scan/SIM Type) モードによって測定しました。FASSTモードではスキャンとSIMの測定を同時に行い、スキャンでは化合物の定性を、SIMでは定量をします。ジェット燃料は多種の炭化水素を含む複雑なマトリックス試料であり、スキャンによってFAMEの誤同定を防ぐことができます。



図1 GCMS-QP™2020 NX

■実験

各FAME標準試料 (10000 ppmドデカン溶液) をAccuStandard社より購入しました。同様に、内部標準溶液としてヘプタデカン酸-d33メチルエステル (C17:0 d33) の1000 mg/kgドデカン溶液を購入しました。また、シクロヘキサンをシリンジ洗浄溶媒として使用しました。

表2 分析条件

GC	
Injection Temperature	: 260 °C
Flow Control Mode	: Constant flow
Column Flow	: 0.8 mL/min
Purge Flow	: 3 mL/min
Injection Volume	: 1 µL
Column Oven	: 150 °C (5min) - 12 °C/min - 200 °C (17 min)
Temp. Program	: - 3 °C/min- 252 °C (6.5 min)
MS	
Ion Source Temperature	: 230 °C
Interface Temperature	: 260 °C
Solvent Cut Time	: 20.00 min
Detector Voltage	: 1.27 kV
Event Time	: scan 0.1 sec / SIM 0.3 sec
Scan Range (m/z)	: 32-332

表3 定量・確認イオン

化合物	m/z
C16:0	227, 239, 270, 271
C17:0 d33 (ISTD)	317
C17:0	241, 253, 284
C18:0	255, 267, 298
C18:1	264, 265, 296
C18:2	262, 263, 264, 294, 295
C18:3	236, 263, 292, 293

■ 分析結果

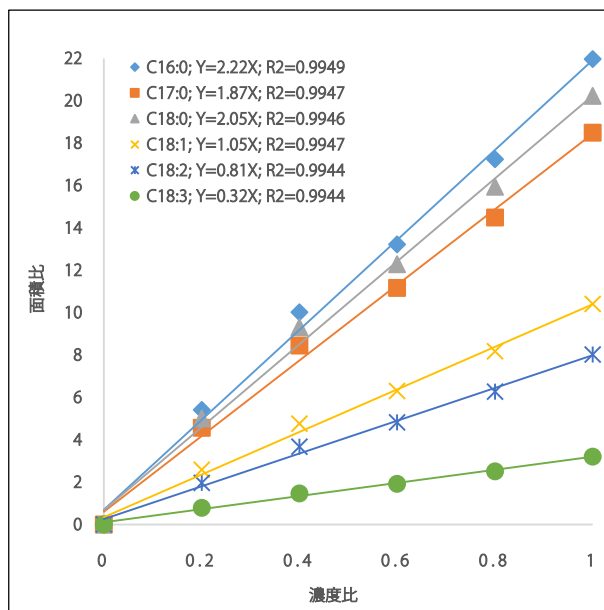
検量線用標準溶液を分析し、得られた検量線を図2に、分析結果のまとめを表4に示しました。検量線は、内部標準物質に対する各種FAMEの濃度比と面積比により作成し、IPメソッドに従い原点通過としました。低濃度域、高濃度域のすべての検量線でR²>0.985であり、IP585の基準を満たしました。

また、IP585では、FAMES 0.5 ppmドデカン溶液でS/N>10を要求しています。表5に、各FAME 0.5 ppmのS/Nを示しました。すべてのFAMEでS/N>10を十分に満たしました。

表4 検量線標準溶液 直線性結果

化合物	RT(min)	濃度域	R ²
C16:0	26.482	0 - 10 ppm	0.9949
C17:0	31.531		0.9947
C18:0	36.040		0.9946
C18:1	37.043		0.9947
C18:2	39.011		0.9944
C18:3	41.552		0.9944
C16:0	26.584	0 - 100 ppm	0.9930
C17:0	31.625		0.9929
C18:0	36.125		0.9928
C18:1	37.127		0.9922
C18:2	39.077		0.9924
C18:3	41.611		0.9927

低濃度域



高濃度域

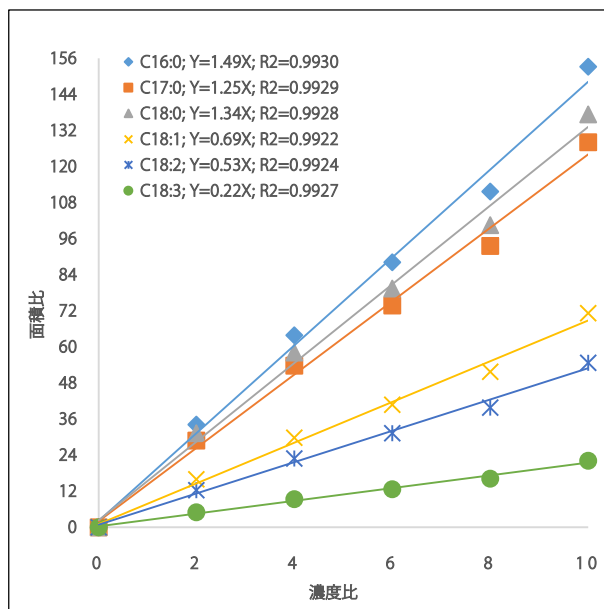


図2 低濃度域および高濃度域のFAMESの検量線

表5 各FAME 0.5 ppmのS/N

化合物	S/N
	0.5 ppm
C16:0	4146
C17:0	3742
C18:0	4419
C18:1	2287
C18:2	1752
C18:3	783

次に、3種の市販ジェット燃料サンプル（#201、#202、#203）を分析し、含有するFAMEsを調べました。いずれのサンプルにもFAMEsは含まれませんでした。

ここで、#202に標準添加を行い、添加回収率試験を行いました。表6に添加回収率試験のまとめを示します。また、図3に40 ppmのFAMEs標準溶液のスキャンTICクロマトグラムを、図4にジェット燃料サンプル溶液と0.5, 25, 50 ppmの標準添加サンプル溶液のSIMにおけるTICクロマトグラムの重ね書きを示します。表6より、すべてのFAMEの回収率は80-120%の範囲であることが確認され、実サンプルのマトリックスによる影響を受けることなく、良好な回収率が得られることが分かりました。

表6 標準添加 回収率試験

化合物	ジェット燃料 #202	添加濃度	定量値	回収率
	FAME 濃度	ppm (N=2)	ppm	%
C16:0	ND	0.5	0.43	86.7
		25	26.1	104.4
		50	48.6	97.2
C17:0	ND	0.5	0.48	96.2
		25	27.4	109.7
		50	50.5	100.9
C18:0	ND	0.5	0.50	100.3
		25	27.8	111.4
		50	50.9	101.9
C18:1	ND	0.5	0.49	97.9
		25	27.4	109.7
		50	50.4	100.9
C18:2	ND	0.5	0.45	90.9
		25	27.7	110.9
		50	50.9	101.8
C18:3	ND	0.5	0.55	110.1
		25	28.1	112.4
		50	51.6	103.3

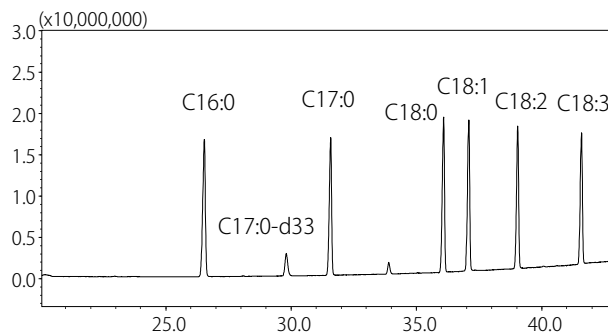


図3 40 ppm FAMEs標準溶液のスキャンTICクロマトグラム

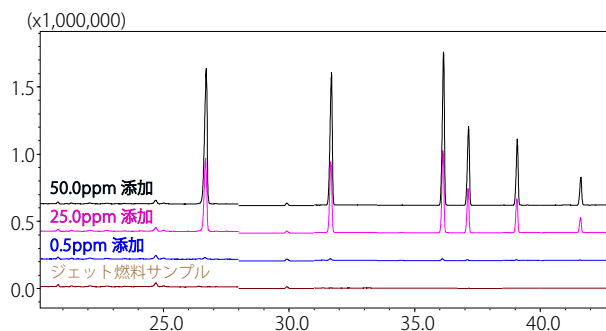


図4 ジェット燃料サンプル（#202）および標準添加サンプル溶液のSIMのTICクロマトグラム重ね書き

■まとめ

ガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP2020 NXを用いて、ジェット燃料（AVTUR）中の6種のFAMEsの分析を行いました。本実験では、IP585メソッドに準拠して分析条件を設定し、FASSTモードを用いました。

分析結果から、低濃度域および高濃度域の検量線の寄与率 $R^2 > 0.985$ と、各FAME 0.5 ppmの $S/N > 10$ が得られ、IP585メソッドに定められたすべての基準を満たすことが分かりました。また、標準添加サンプル溶液の結果から、高マトリックス試料であるジェット燃料においてFAMEsの回収率が80-120%の範囲で得られました。

IP585メソッドのジェット燃料（AVTUR）中のFAMEsの分析において、GCMS-QP2020 NXは、高い感度と堅牢性のある測定が可能であり、適した分析システムであることが分かりました。

GCMS-QP、AOCは、株式会社 島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。Stabilwaxは、Restek Corporationの米国およびその他の国における商標または登録商標です。