

石油学会規格に準拠した軽油の炭化水素タイプ試験

Determination of Hydrocarbon Types of Diesel Fuel according to JPI* Method

*(Japan Petroleum Institute)

ディーゼル車から排出される粒子状物質による環境影響が懸念される昨今、軽油の特性を評価するための試験方法の重要性がますます高まってきました。

石油学会では、軽油などの石油製品中に含まれる炭化水素をタイプ別に分別定量する試験方法を作成し、規格化しました(JPI-5S-49-97)¹⁾。この方法は、HPLCを用いて

炭化水素成分を飽和分、オレフィン分、1環芳香族分、2環芳香族分、3環以上芳香族分の5つに類別し、定量するものです。

ここでは、この規格に沿って市販の軽油を炭化水素タイプ別に分別定量した例をご紹介します。

T.Goto

分析条件

Analytical Conditions

今回用いた分析条件をTable 1に示します。

本法では、飽和分とオレフィン分を分離できる硝酸銀含浸シリカカラムと、芳香族を環数別に分離できるアミノ基修飾シリカカラムの2種類のカラムを直列に接続して使用します。(アミノ基修飾カラムは通常2本使用しますが、保持時間や分離度などの規定値を満たしていれば1本でも構わないとされています。)

硝酸銀含浸カラムは、わずかでも水分が入るとオレフィン分の保持力が低下するため、移動相に用いるヘキサンの脱水を行う必要があります。今回は、あらかじめ200に加熱しデシケーター中で放冷したモレキュラーシーブを、移動相びんに入れた状態で分析を行いました。

検出には示差屈折率検出器を用います。紫外吸光度検出器は必須ではありませんが、各芳香族分の境界を定める上で、そのクロマトグラムが参考になります。

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Column	: Senshu pak AgNO ₃ -1071-Y (70 mm L. × 4.6 mm I.D.) Develosil NH ₂ -5 × 2 (250 mm L. × 4.0 mm I.D., each)
Mobile phase	: <i>n</i> -Hexane
Flow rate	: 1.0 mL/min
Temperature	: 25
Detection	: RID-10A SPD-10AVP at 225nm

標準品の分析

Analysis of Standard Mixture

5つの炭化水素タイプの保持時間を確認するため、*n*-ヘプタデカン、1-ヘプタデセン、1,3,5-トリエチルベンゼン、2,6-ジメチルナフタレン、アントラセンの混合標準溶液を調製し、分析しました。このときのクロマトグラムをFig.1に示します。

硝酸銀含浸カラムの活性の度合いにより、1-ヘプタデセンの保持時間が選択的に変化します。石油学会規格では、*n*-ヘプタデカンとの保持時間比が1.15以上とすることを定めています。

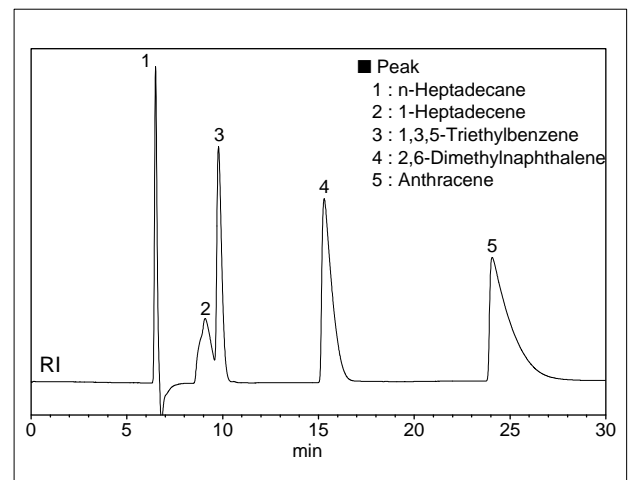


Fig.1 標準品のクロマトグラム
Chromatogram of Standard Sample
(1 g/L each, 10 μ L Inj.).

示差屈折率検出器の感度補正

Sensitivity Correction of Refractive Index Detector

示差屈折率検出器の感度を補正するため、あらかじめ1,3,5-トリエチルベンゼン0.5 μ L相当を注入し、そのピーク面積値を求めます。Fig.2にはその2回繰り返しの測定例を示しました。繰り返し測定は、互いの面積値の差が平均値の5%以内となるまで繰り返します。

面積値が得られたら、石油学会規格に記載されている式により補正係数 f を算出します。この f は、同規格が作られた際に用いられた示差屈折率検出器の感度に合わせるための係数です。

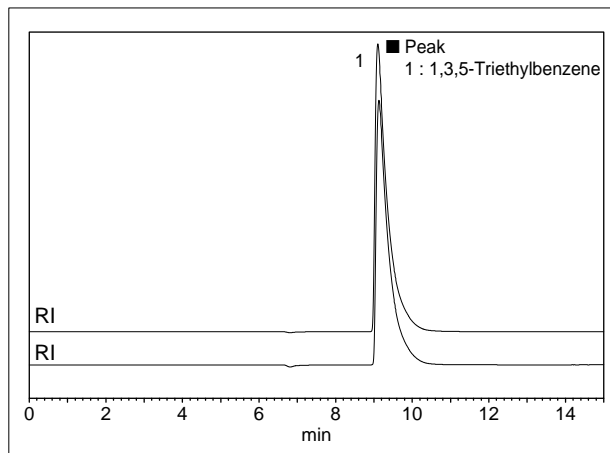


Fig.2 1,3,5-トリエチルベンゼン標準品のクロマトグラム
Chromatogram of 1,3,5-Triethylbenzene
(10%(vol/vol), Injection volume 5 μ L).

軽油の測定

Analysis of Diesel Fuel

Fig.3には本法にて市販の軽油を分析した例を、Fig.4には同じく低硫黄軽油を分析した例を示します。

示差屈折率検出によるクロマトグラムに基づいて5つの炭化水素タイプにピークを分割し、それぞれの面積値を求めます。それらの値と、上述の補正係数 f 、試料の密度 D および動粘度 V を、石油学会規格に記載されている式に当てはめ、各炭化水素タイプの容量%を算出します。

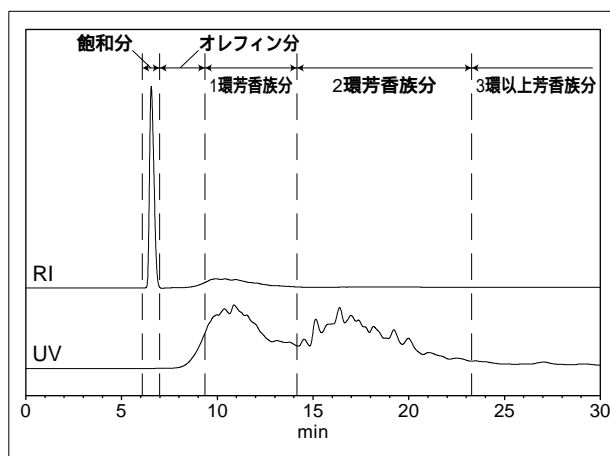


Fig.3 市販軽油のクロマトグラム
Chromatogram of Diesel Fuel
(10%(vol/vol), Injection volume 5 μ L).

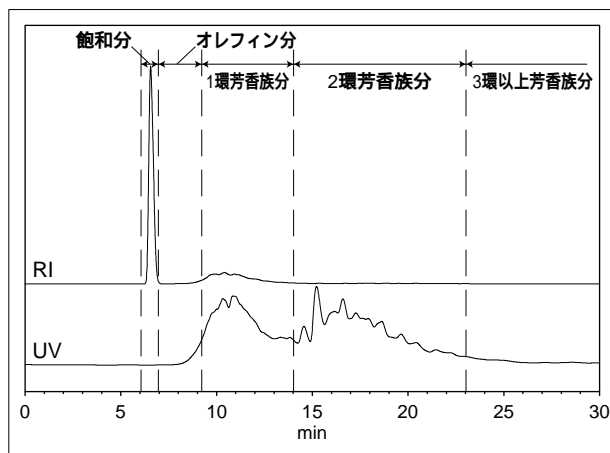


Fig.4 市販低硫黄軽油のクロマトグラム
Chromatogram of Low-Sulfur Diesel Fuel
(10%(vol/vol), Injection volume 5 μ L).

参考文献

1) 石油学会規格「石油製品-炭化水素タイプ試験方法-高速液体クロマトグラフ法」JPI-5S-49-97

初版発行：2003年1月
A改訂版発行：2004年4月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

☎ 0120-131691(携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。