

SAF（持続可能な代替航空燃料）の GC×GCシステムによる高分離組成分析

長尾 優

ユーザーベネフィット

- ◆ GC×GCシステムを用いた包括的2次元クロマトグラフィーにより、次世代航空燃料であるSAFの複雑な成分組成を高分離で測定することが可能です。
- ◆ 複雑な組成であるSAFを、2次元画像の特徴的なパターンとして捉えることで、サンプル間の比較が容易になります。

■はじめに

近年、持続可能な社会の実現に向け、国際的なCO₂の排出量抑制目標が掲げられており、従来の化石燃料に代替する持続可能なエネルギーを模索することは重要な取組みの一つとなっています。国際民間航空機関(ICAO)は航空分野におけるCO₂削減目標を達成するため、化石燃料の代替として高いCO₂削減効果が期待される持続可能な航空燃料(SAF: Sustainable Aviation Fuel)の利用拡大を進めています。一方、実際にSAFを利用するためにはCORSAと呼ばれる認証や標準分析規格であるASTMに準じた品質を満たす必要があります。

SAFは製造される方法によってAnnex1~7に分けられ、各製造方法によって、SAFを構成する化合物の組成は多種多様で、複雑なマトリクスを持つサンプルと言えます。GC×GCシステムを用いた包括的2次元ガスクロマトグラフィーは、種々の化合物を高い分離能力で分離し、測定対象の組成を一斉に分析することに優れた分析手法です。また、成分組成を2次元画像として表現できるため、サンプル間の組成の違いを視覚的に捉えられます。

本実験では、GC×GCシステムを用いてSAFの高分離組成分析を行いました。

■システム構成と分析条件

本実験で用いたシステム構成を表1に示しました。ジェット燃料の代替であるSAFは、高高度で用いることから、燃料油としては比較的低沸点の成分が多く、低い温度での分離条件が適していると考えられます。従って、GC×GCシステムには液体窒素を用いた冷却を行うZoex社のZX1モジュレータを用いました。2ndカラムは1.5 mをモジュレータのルーブ部に用い、残り1 mを分離部としました。

表1 システム構成

Model	: GCMS-QP2020 NX / AOC™-30i
Injection Port	: SPL
Detector	: MS / FID-2030
1 st Column	: DB-5MS (30 m × 0.25 mm I.D., df= 0.25 μm)
2 nd Column	: BPX-50 (2.5 m × 0.10 mm I.D., df= 0.10 μm)
Modulator	: ZX1 thermal modulator(ZOEX corp.)
Nitrogen generator	: MT-24F (System Instruments Co., Ltd.)
Software	: GCMSsolution GC Image (GC Image LLC.)
Library	: NIST Mass Spectral Library

表2 分析条件

GC	
Injection Temperature	: 280°C
Flow Control Mode	: Pressure (He)
Inlet pressure Program	: 150 kPa → 0.6 kPa/min → 210 kPa → 4.0 kPa/min → 250 kPa
Purge Flow	: 3 mL/min
Injection Volume	: 0.2 μL
Split ratio	: 1:50
Column Oven Temp. Program	: 40°C → 1°C/min → 150°C → 20°C/min → 200°C
MS	
Ion Source Temperature	: 230°C
Interface Temperature	: 280°C
Measurement Mode	: Scan (20,000 u/s)
Scan Range (m/z)	: 35-500
Modulator	
Modulation period	: 6 s
Hot pulse duration	: 350 ms (320°C)
Cold Gas Flow	: 15 L/min (N ₂)

表2に分析条件を示しました。GC×GCによって得られるピーク幅は数100 msと非常に短くなるため、MSのスキャンスピードが高速である必要があります。GCMS-QP2020 NXは最大20,000 u/sの高速スキャンスピードを有しているため、GC×GCによる高精度な分離分析に対応可能です。

■SAFの測定

SAFは前処理することなく、直接オートインジェクターによりGCMSに注入しました。得られた2次元クロマトグラムを図1に示しました。ここで、2次元クロマトグラムの作成にはGC×GC専用の解析ソフトウェアであるGC Image(GC Image LLC.)を用いました。2次元クロマトグラムの検出ピークであるプロブ(Blob)の自動検出を行うことで(図2)、397成分が分離検出できました。また、各プロブについて、ライブラリサーチによる定性を行い、化合物構造で分類分けをした結果を表3に示しました。

GC×GCによる2次元クロマトグラムでは横軸は1stカラム、縦軸は2ndカラムの極性を反映した分離パターンとして現れます。本条件では1stカラムに微極性、2ndカラムに中極性のカラムを用いており、横軸は沸点、縦軸は化合物の極性に沿った分離が得られることが想定されます。プロブを定性した結果から、燃料に主に含まれる化合物構造に着目すると、おおよそ図1に示したような分離パターンであることが分かりました。複雑なマトリクスであるSAFの成分組成を視覚的に捉えられました。

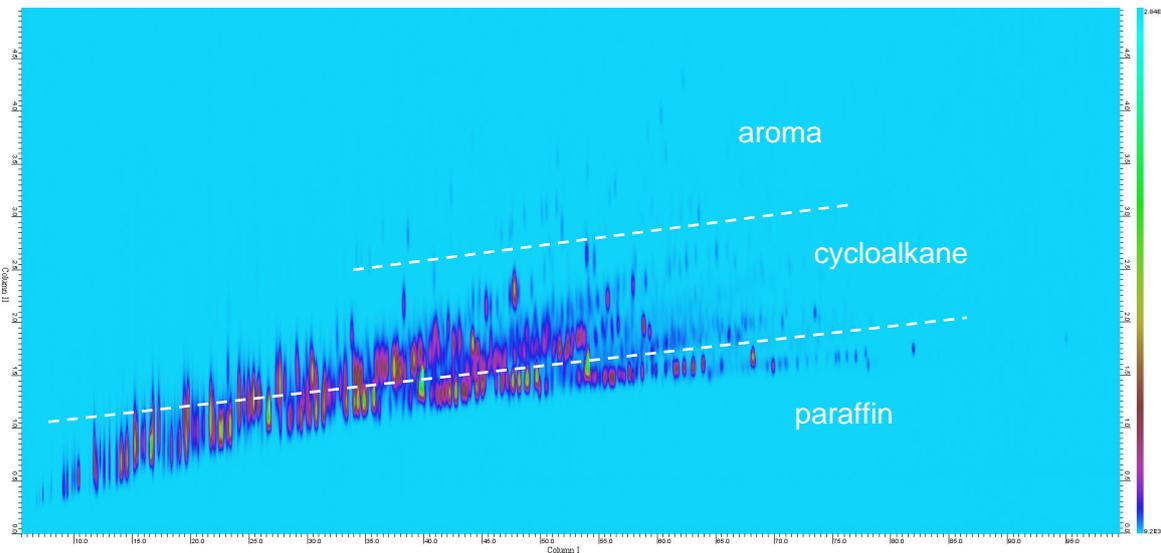


図1 SAFの2次元クロマトグラム

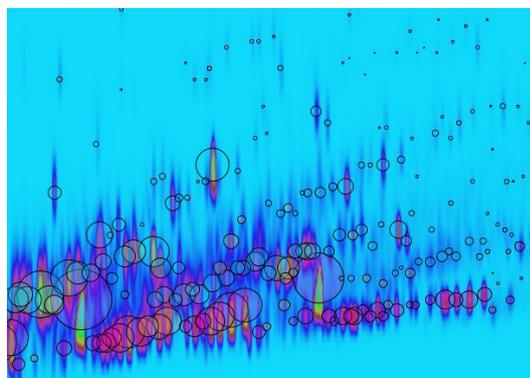


図2 プロブの検出例 (丸部分)

表3 ライブラリサーチによる定性結果の分類分け

classification	number
paraffin	97
cycloalkane	196
aroma	48
others	56

■ 選択イオンクロマトグラム

GC Imageでは、選択イオンを用いた2次元クロマトグラムの表示も可能です。すべてのプロブに対し成分の定性をなくとも、化合物構造に特徴的なフラグメントイオンを選択することで、2次元クロマトグラム上の成分分布をより簡単に捉えることができます。図3に、パラフィン、シクロパラフィン、アロマ成分で特徴的なフラグメントイオンを選択した例を示します。定性によって得られた分離パターンと類似した特徴的なパターンが現れました。

■ GC×GC-FID分析

GC×GCシステムでは検出器に有機炭化水素の汎用検出器であるFIDを用いることも可能です。図4にGC×GC-FID分析で得られた2次元クロマトグラムを示しました。GC×GC-MS(図1)の結果とほとんど同じ分離パターンが得られました。GC ImageではMSで得られたプロブの定性結果をFIDの分析結果に用いることも可能です。

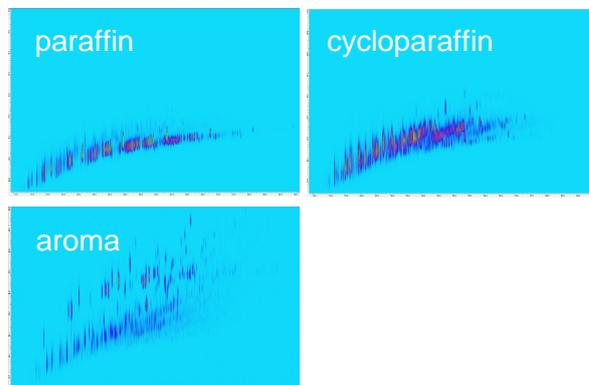


図3 選択イオンクロマトグラム
パラフィン($m/z=71, 85$)、シクロパラフィン($m/z=69, 83, 97$)、アロマ($m/z=91, 105$)

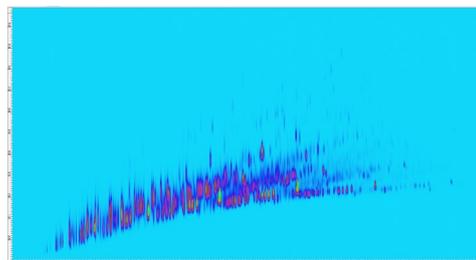


図4 GC×GC-FIDで得られた2次元クロマトグラム

■ まとめ

複雑な成分組成であるSAFをGC×GCシステムで測定することで、397成分の分離分析を達成することができました。2次元クロマトグラムからは、化合物構造に特徴的なパターンが現れ、SAFに含まれる成分を視覚的に捉えることが可能です。また、選択イオンクロマトグラムを用いることで、化合物構造特有の分布をより簡単に確認できます。また、検出器として定量性に優れたFIDを使用し、同様の分離分析も行えます。

<謝辞>

本アプリケーションニュース作成にあたり、サンプル提供にご協力いただきました株式会社レポインターナショナル様に感謝いたします。

GCMS-QP、AOCは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

01-00503-JP 初版発行：2023年 1月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

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。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2023