

Application News

ASTM D2887 Procedure Bによる 混合バイオディーゼルの蒸留分析

長尾 優

ユーザーベネフィット

- ◆ ASTM D2887の高速分析であるProcedure Bに準拠し、沸点が55.8~538℃の燃料の蒸留性状を調べることができます。
- ◆ Procedure BではB5、B10およびB20といった混合バイオディーゼルの測定が可能です。
- ◆ LabSolutions™蒸留GCソフトウェアにより、分析に加え、蒸留GC解析やレポート作成まで一元管理が可能です。

■はじめに

化石燃料を原料とするナフサ、ガソリン、ディーゼルなどの石油製品は、その沸点分布によって使用用途が分けられます。また近年は、再生可能エネルギーとされるバイオマスを利用した代替石油製品も多く使われるようになってきました。これらの燃料成分の沸点分布測定には、一般には蒸留法が用いられます。一方、蒸留法を実験室で行うには操作が煩雑であり、ガスクロマトグラフィーによる擬似的な蒸留法が広く受け入れられています。

ASTM D2887は、キャピラリーガスクロマトグラフィーによる擬似蒸留法として、沸点が55.5~538℃の燃料の蒸留性状を解析するための試験法です。また、Procedure Bでは高速化した分析条件を記載しており、B5、B10、B20といった混合バイオディーゼルについても適用することが可能です。

本稿ではASTM D2887の高速分析法であるProcedure Bに準拠し、混合バイオディーゼルの蒸留性状を調べた分析例をご紹介します。

■標準試料調製

システム適合性チェックおよびキャリブレーション用試料として、ASTM D2887-12 Calibration Standard 各1 w/w% (20 components, Restek社、P/N: 31674) を、二硫化炭素で40倍希釈しました。キャリブレーション用試料の調製は、アンプル内に高沸点成分が残らないよう、アンプルを溶媒で共洗いしながら行いました。また、低沸点成分の揮発の影響を考慮し、シリンジやバイアルなどを冷やしながら、C5、6、10の約0.025 w/w%の二硫化炭素溶液を調製しました。

■装置構成と消耗品

表1に本実験の装置構成を示します。GC本体は高速昇温が可能な230 V電源のハイパワーモデルが必要です。注入口の温度への耐熱性を考慮し、高耐熱セプタムを使用しました。シリンジは、オンカラム注入 (On-Column Injection) が可能で、微量注入に適するプランジャ・イン・ニードル型のシリンジを用いました。FIDノズルにはカラム流量が大きくても消炎が起こりにくく、高沸点成分による汚染に耐久性のあるφ0.5のノズルを使用しました。

解析にはLabSolutions GCの追加オプションソフトウェアである蒸留GC解析ソフトウェアを用いました。

表1 システム構成

Model	: Nexis GC-2030 (230 V model) / AOC™-30i
Injection Port	: OCI-2030 NX
Septum	: High Temp. septum (P/N: 221-48398-91)
Syringe	: 0.5 µL NanoVolume on-column syringe (P/N: 227-35002-01)
Detector	: FID-2030 (Nozzle φ0.5)
Column	: SH-MXT-1 7.5 m × 0.53 mm I.D., df= 1.50 µm (P/N: 227-36363-01)
Software	: LabSolutions Simulated Distillation GC Analysis Software

表2 分析条件

AOC-30i	
Injection Volume	: 0.1 µL
Solvent Wash Times	: Pre 0, Post 3
Sample Wash Times	: 1
Viscosity Comp. Time	: 3.0 s
Sample Washing Volume	: 0.3 µL
GC-2030	
Injection Temp. Program	: 100 °C (0.5 min) → 35 °C/min → 350 °C (2 min)
Carrier Gas	: He, 37 mL/min (Column flow mode)
Purge Flow	: 3 mL/min
Column Oven Temp. Program	: 40 °C → 35 °C/min → 360 °C
FID Temperature	: 365 °C
Makeup Flow	: 0 mL/min
Detector Gas	: H ₂ 32 mL/min, Air 200 mL/min
Filter Time Constant	: 100 ms

■分析条件

本測定では試料が高沸点成分を多く含むため、GCへの正確な注入が難しい場合があります。例えば、室温で試料を吸引することで、シリンジ内で高沸点成分が析出してしまふことが考えられます。また、極微量な試料の吸引と吐出動作を行うため、場合によっては液量を正確に注入できない可能性があります。島津オートインジェクタAOC-30iは、高度な注入シーケンスの設定が可能のため、分析目的に合致した注入を行えます。表2に、高沸点成分のシリンジへの残留を低減し、正確な注入量を実現するためのAOC-30iの分析条件例を示します。

GCの分析条件はASTM D2887 Procedure Bに従い設定しました。カラム流量が十分多いため、メイクアップガスの流量は0 mL/minとしました。一般に、クロマトグラムピーク幅により、検出器ノイズの信号処理を適切に設定する必要があります。本測定条件においては、FIDのフィルター時定数を100 msとすることで、適切な結果が得られました。

■標準試料によるシステム適合性確認

調製した標準試料を用いて、システム適合性仕様である分離度、skewness、C10に対する相対感度係数 (Relative Response Factor: RRF) F_n を確認しました。図1に標準試料によるクロマトグラムを示します。なお、ここでは二硫化炭素のブランクを差し引いています。図1において、ASTM D2887を参照にしたC16、18の分離度は8.0であり、4-11の基準内であることが確認できました。また、各ピークのskewnessとRRFを表3に示します。C5を除くすべてのピークでskewnessは0.8-1.30の基準内であり、 F_n は0.90~1.10の基準内でした。図1の結果から得た保持時間-沸点変換線を図2に示します。

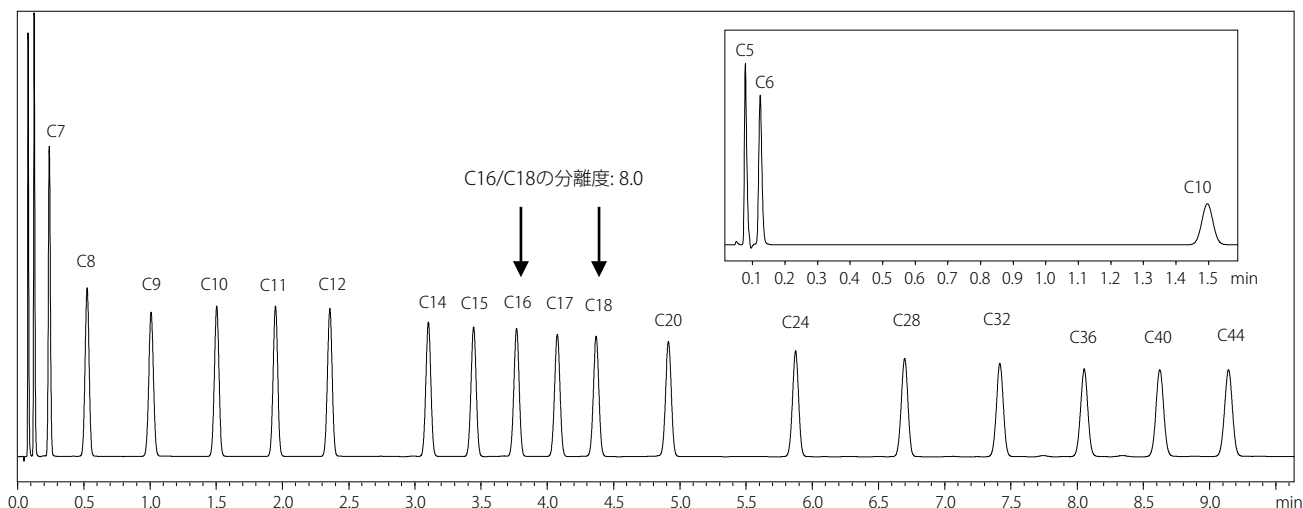


図1 キャリブレーション用標準試料のクロマトグラム (右上: 低沸点成分用標準試料)

表3 システム適合性確認

alkane	skewness	RRF: F_n
C5	-	1.06
C6	1.22	0.98
C7	1.13	1.04
C8	1.00	1.02
C9	0.97	1.01
C10	0.97	-
C11	0.97	1.00
C12	0.97	0.99
C14	0.97	1.03
C15	0.97	1.04
C16	0.98	1.03
C17	0.98	1.05
C18	0.98	1.04
C20	0.98	1.04
C24	0.98	1.06
C28	0.98	1.07
C32	1.02	1.07
C36	0.96	1.08
C40	1.00	1.03
C44	0.98	1.01

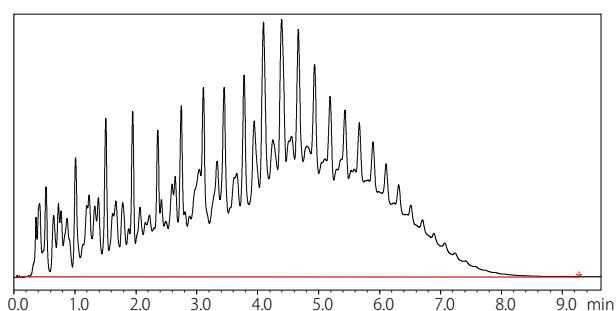


図3 リファレンスオイル (Lot.2) のクロマトグラム

表4 リファレンスオイルチェック結果の一例

留出量 [質量%]	温度 [°C]	基準温度 [°C]	差 [°C]	許容差 [°C]	併行差異 (n=2) [°C]	併行許容差 [°C]
IBP	113.2	115.3	-2.1	7.6	0	1.2452
5	151.2	151.2	0	3.8	-0.1	0.804
10	175.7	175.9	-0.2	4.1	-0.2	0.8
20	225.9	223.7	2.2	4.9	-0.1	0.8
30	261.3	259.2	2.1	4.7	-0.1	0.8
40	290.3	288.9	1.4	4.3	-0.1	0.8
50	312.8	312.1	0.7	4.3	-0.1	1
60	331.9	331.7	0.2	4.3	0	1
70	354.1	353.7	0.4	4.3	0	1
80	378.2	377.9	0.3	4.3	-0.1	1
90	407.1	406.8	0.3	4.3	0	1
95	428.8	428.3	0.5	5	-0.1	1.2
FBP	474.9	475.2	-0.3	11.8	-0.1	3.2

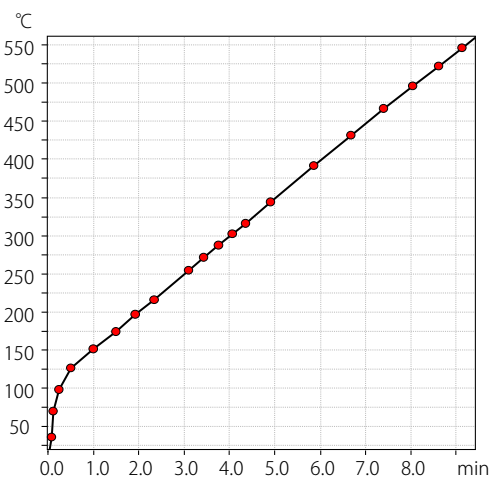


図2 保持時間-沸点変換線

■ リファレンスオイルチェック

図3、表4にリファレンスオイルチェックを行った結果を示します。基準温度との差と連続2回分析における室内併行許容差を確認し、問題ないことを確認しました。

LabSolutions 蒸留GCソフトウェアでは、リファレンスオイルチェックの合否判定をソフトウェア上で確認することも可能です (図4)。

結果情報

沸点変換情報 **リファレンスチェック結果** 結合 サンプル情報

総合結果: 合格

留出量 [質量%]	温度 [°C]	基準温度 [°C]	しきい値 [°C]	差 [°C]	判定結果
IBP	113.2	115.3	7.6	-2.1	合格
5.0	151.2	151.2	3.8	-0.0	合格
10.0	175.7	175.9	4.1	-0.2	合格
20.0	225.9	223.7	4.9	2.2	合格

図4 LabSolutions 蒸留GCソフトウェアによるリファレンスオイルチェックの結果表示

■ 混合バイオディーゼルの測定

軽油にパーム油由来バイオディーゼル燃料（産業技術総合研究所、P/N：636-32071）を20%混合し、測定したクロマトグラムを図5に示します。また、図2の保持時間-沸点変換線を用いて得られた蒸留性状をクロマトグラム上に水色で表示しています。実サンプルの測定においても、リファレンスオイル同様に、良好な再現性が得られました。

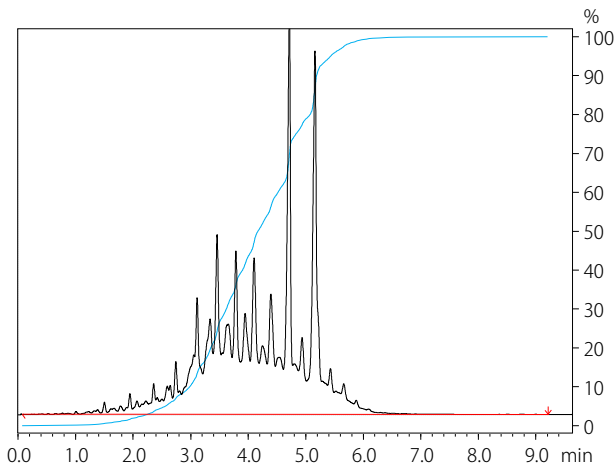


図5 混合バイオディーゼルのクロマトグラムと蒸留性状（水色）

■ 代替キャリアガスN₂による測定

Procedure Bにおいて、同一システムと分析条件では、代替キャリアガスとしてN₂を使用することが可能です。図6にキャリアガスごとの標準試料のクロマトグラム比較を示します。図6からも分かる通り、代替キャリアガスを用いる場合、同一流量であっても保持時間やピーク形状が変わるため、システム適合性試験の確認や、データの取り扱いに注意が必要です。

キャリアガスにN₂を使用した際のシステム適合性確認の結果を表5に示します。Heを使用した場合と同等の結果が得られました。またリファレンスオイルチェックも問題ありませんでした。

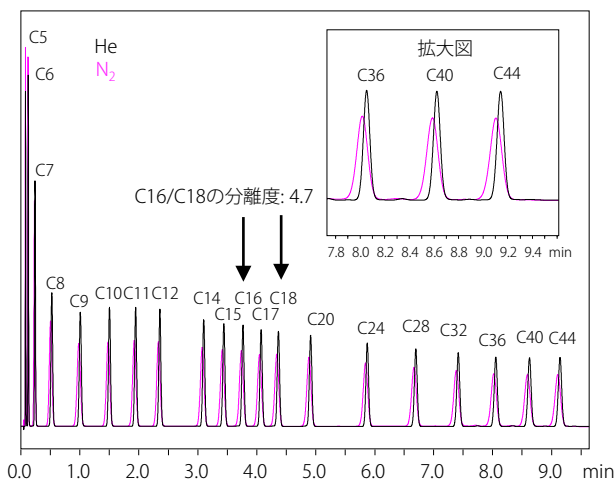


図6 標準試料のクロマトグラム比較（黒：He、ピンク：N₂）

表5 リファレンスオイルチェック結果の一例

alkane	skewness	RRF: f_n
C5	-	1.08
C6	1.30	1.00
C7	1.15	1.02
C8	1.02	1.01
C9	0.98	1.01
C10	0.97	-
C11	0.95	0.99
C12	0.97	0.98
C14	0.98	1.00
C15	0.98	0.99
C16	0.96	0.98
C17	0.93	1.00
C18	0.96	0.98
C20	0.93	0.98
C24	0.96	1.00
C28	0.94	1.02
C32	0.94	1.02
C36	0.95	1.04
C40	0.95	1.01
C44	0.96	0.99

代替キャリアガスで混合バイオディーゼルの測定し蒸留性状を比較した結果を図7に示します。今回はHeで得られた蒸留性状曲線とN₂で得られた蒸留性状曲線がほぼ重なっており、本測定ではキャリアガス種でほとんど変わらない結果が得られました。一方、代替キャリアガスではピークパターンが変わることが予想されるため、従来の蒸留性状と異なる結果が得られる可能性があることを留意する必要があります。

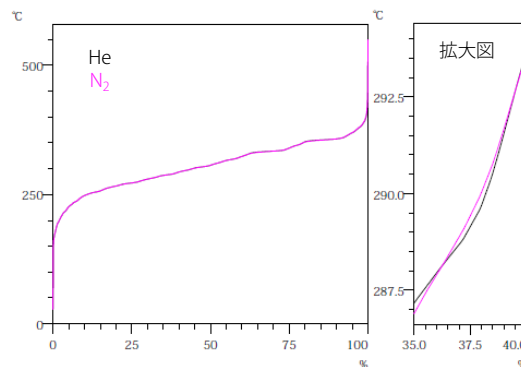


図7 混合バイオディーゼルの蒸留性状比較（黒：He、ピンク：N₂）

■ まとめ

Nexis GC-2030を用いて、ASTM D2887の高速分析法であるProcedure Bに準拠した測定を行い、混合バイオディーゼルの蒸留性状を調べることができました。LabSolutionsの蒸留GCソフトウェアにより、リファレンスオイルチェックや蒸留性状解析まで一元管理が可能です。

また、代替キャリアガスとしてN₂を用いた測定もを行い、良好な結果が得られました。代替キャリアガスを用いる際は、従来の蒸留性状結果との相違がある可能性があるため、注意が必要です。

Nexis、AOC、LabSolutions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。

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ Nexis™ GC-2030
ガスクロマトグラフ

関連分野

▶ 石油・化学工業

▶ 石油・石油系化学物質

▶ 新エネルギー

▶ バイオマス

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ