

# バイオディーゼルの包括的組成分析

## フローモジュレーション GC×GC による高分離解析

### 著者

関口 桂  
橋北 直人  
角川 淳

アジレント・テクノロジー  
株式会社

### 要旨

包括的二次元ガスクロマトグラフィー（GC×GC）は燃料など複雑な成分組成の石油製品の分離分析には非常に有用であり、サンプルの構成成分を視覚的に表現し、化合物のタイプ解析やサンプルのパターン分析に役立ちます。本実験では冷媒を用いないフローモジュレーション GC×GC を軽油分析に使用し、モジュレータにはコレクションチャンネルへの導入と排出が逆向きの Reverse Fill/Flush（リバース式）タイプを用いました。極性の異なる 2 種類のキャピラリカラムを組み合わせることで配置順やキャリアガスの種類（ヘリウム、水素）の検討を行い、高分離能力を利用した包括的な組成解析結果が得られました。

## はじめに

二次元ガスクロマトグラフィーの開発により、軽油など組成が複雑な燃料やその中間留分について信頼性の高い組成情報を得ることが可能になりました。冷媒を用いたクライオモジュレーション式のデバイスと比較してランニングコストが低く、冷媒の設置スペースを必要とせず導入しやすいため、広範囲な化合物に対して高い網羅性で分析が可能です。フローモジュレーションのメソッド作成にはカラム寸法、液相の種類、カラム流量、GC オープンプログラムなどを最適化する必要がありますが、設定後はすべてのパラメータを一つのソフトウェアで高精度で制御できるため再現性が高く取り扱いも容易です。

リバースフロー式フローモジュレーションはモジュレータ内のコレクションチャンネル内を低速流量で Fill (充填) し、逆向きに Flush (排出) を行うしくみです。従来のフォワードフロー式フローモジュレーションは水素キャリアが適している手法であり、検出器が FID、FPD、SCD 等の場合には感度等に影響なく使用できます<sup>1)</sup>。一方で、質量分析装置 (MSD) を検出器として用いる場合には検出器に導入できる流量に制限があるため、比較的少ない流量でコレクションチャンネル内を逆向きに排出するリバース式フローモジュレーションが GC/MSD への応用を可能としました。MSD に導入できない分は FID などに分岐、あるいはベントする手法を用いることができます。

燃料に含まれる化合物の分類は一般的にパラフィン (P)、ナフテン (N)、芳香族 (A) 類等ですが、これらに加え近年はバイオディーゼル由来の脂肪酸メチルエステル (FAME) 類の含有量に関する情報も必要な場合があります。本アプリケーションノートではフローモジュレーション包括的二次元 GC (GC×GC) の手法とバイオディーゼルの解析結果について紹介します。

## 分析条件

リバース式フローモジュレーションのしくみを図 1 に示します。

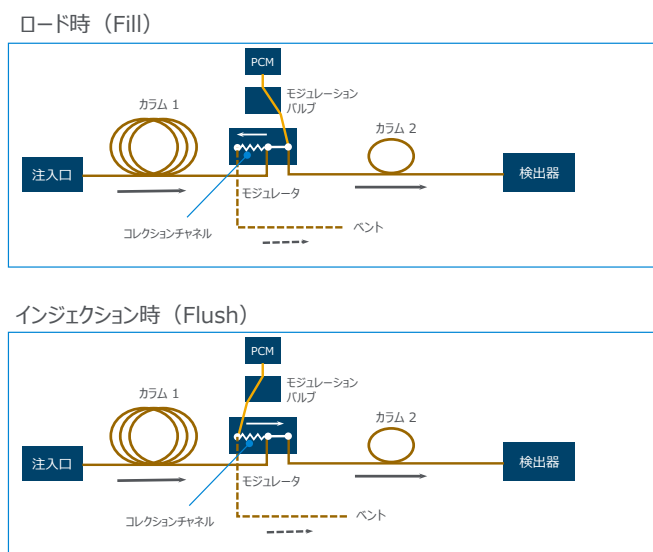


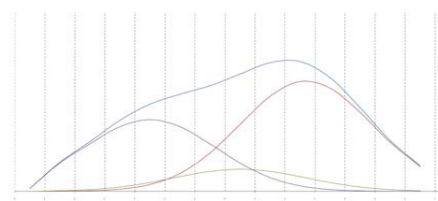
図 1. リバースフローモジュレーションのしくみ

極性の異なる 2 本のカラムがモジュレータを介して直列につながっており、モジュレーションバルブの動作によりカラム 1 から溶出した画分をモジュレータ内のコレクションチャンネルから数秒おきにカラム 2 へ導入します。

検出器のデータは二次元データ解析ソフトウェアにより二次元クロマトグラムに変換されます。モジュレーションデータの変換と表示について図 2 に示します。

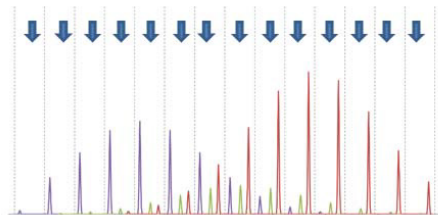
### カラム 1 分離

カラム 1 出口では成分が重なって溶出



### モジュレーション+カラム 2 分離

モジュレーションによりカラム 1 から溶出した画分をそれぞれカラム 2 で分離



### データ変換

データ処理によりデータを二次元クロマトグラムに変換して視覚化

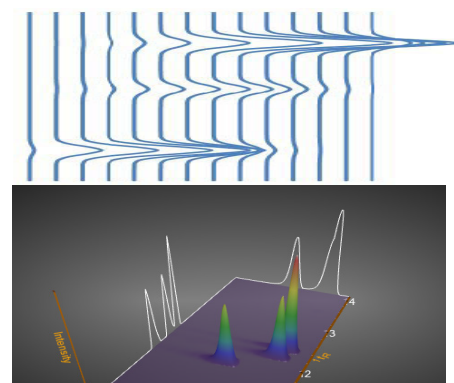


図 2. モジュレーションデータの変換と表示

## 【ヘリウムキャリアでの分析条件例】

装置：Agilent 8890/5977C GC/MSD/FID

キャリアガス：ヘリウム

カラム流量：カラム 1：0.35 mL/min, カラム 2：8 mL/min

オープン：50 °C (0.5 min) -7 °C /min-340 °C (10 min)

モジュレーションサイクル：3.0 秒、注入時間 0.12 秒

スプリット/スプリットレス注入口温度：300 °C

スプリット比：50:1

注入量：0.5  $\mu$ L

MSD 測定モード：Faster スキャン ( $m/z$  50-300)

MSD インターフェース温度：300 °C

検出器スプリット比 MSD：FID = 約 1：3

二次元クロマトグラム解析ソフトウェア：GC Image<sup>\*1</sup>

(\*1 GC Image は米国 Zoex 社の製品です。)

システム構成図を図 3. に、GC オープン内に取り付けたリバース式フローモジュレータの写真を図 4 に示します。

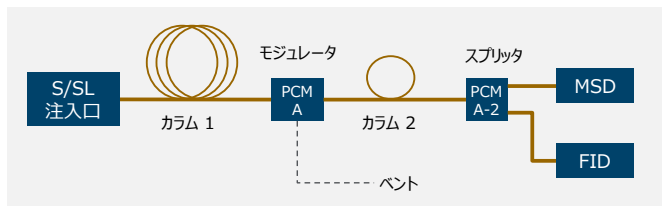


図 3. システム構成図

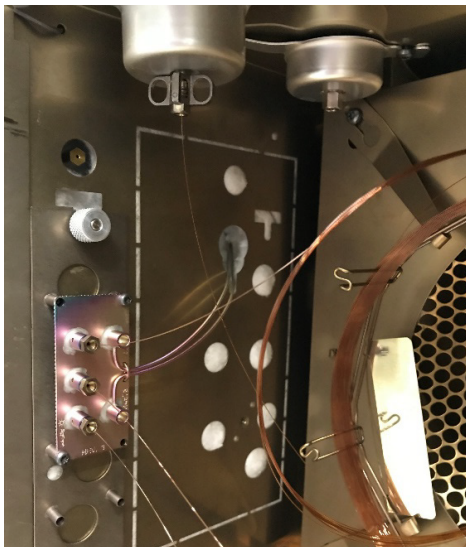


図 4. オープン内に取り付けたリバース式フローモジュレータ

## 結果

### キャリアガスの検討

本実験では GC/MSD による定性を重視する場合にはヘリウムをキャリアガスとして用い、最適なモジュレーションと分離を優先する場合には水素をキャリアガスとして用いました。

### 分離カラムの検討

#### a. 無極性→極性

一次元カラムを DB-5ms、二次元カラムを Wax 系カラムとし、Wax カラムの膜厚の使用最高温度の違いが分離に与える影響を調べました。

ガソリンのナフタレンピークで膜厚の影響による二次元目の保持力の違いを図 5 に示します。

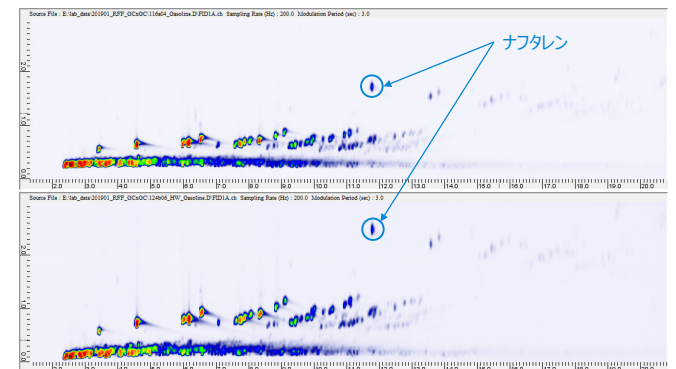


図 5. ガソリンのクロマトグラム（水素キャリア）：  
二次元カラムの膜厚 0.15  $\mu$ m（上）と 0.2  $\mu$ m（下）

図 6 ではカラムの最高温度に合わせてオープン昇温プログラムを設定し、分析した軽油サンプルの二次元クロマトグラムを 3 種類比較しました。上は汎用性の高い Wax 系のカラムである HP-INNOWax、中はより高温までの昇温が可能な DB-HeavyWAX、下のクロマトグラムは中極性の DB-17ht カラムの結果を示しています。高温対応の DB-HeavyWAX カラムで溶出範囲、分離のバランスが良いことが示されました。ただし C25 以上のより高沸点の留分が含まれる燃料については 340 °C まで昇温が可能な DB-17 等のカラムが適していることが分かります。

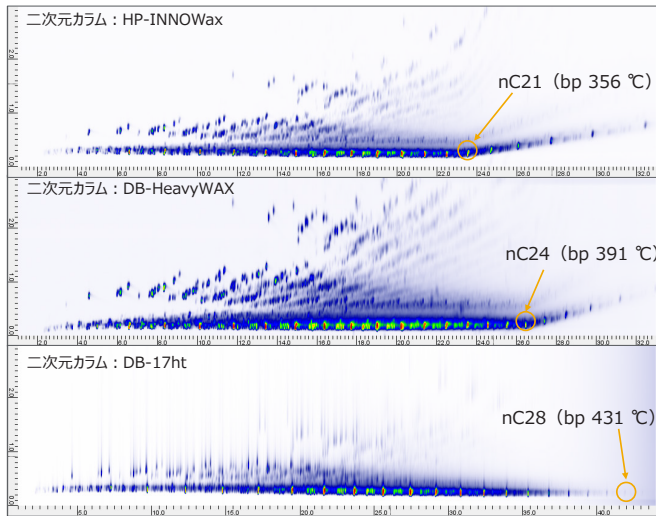


図 6. 軽油のクロマトグラム（水素キャリア）：  
オープン最高温度 250 °C（上）、280 °C（中）、340 °C（下）

### b. 極性→無極性

一次元カラムを DB-17ms、二次元カラムを DB-5 とし、1 回のモジュレーションサイクル内で溶出せずに後続のサイクルで溶出する wraparound 現象が起きないように 2nd カラムの長さを調整しました。ガソリンと軽油の二次元クロマトグラムを図 7 に示します。a. のカラムセットと比較して脂肪族と芳香族の境界がはっきりしていることが確認できました。

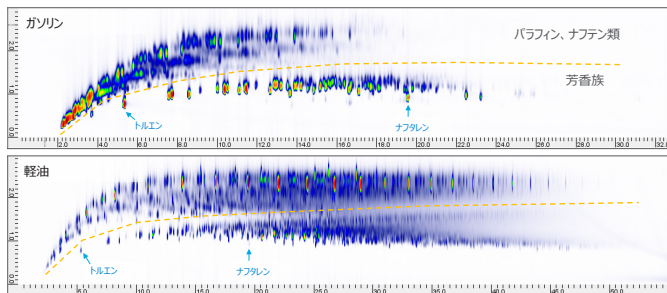


図 7. 逆セットカラムでのガソリン（上）と軽油（下）の二次元クロマトグラム（ヘリウムキャリア）

### 実サンプルの測定と組成タイプ解析

a. のカラムセット（DB-5ms → DB-17ht）で分析した結果から軽油 2 種類の組成タイプ解析を行いました。二次元クロマトグラムを図 8 に示します。

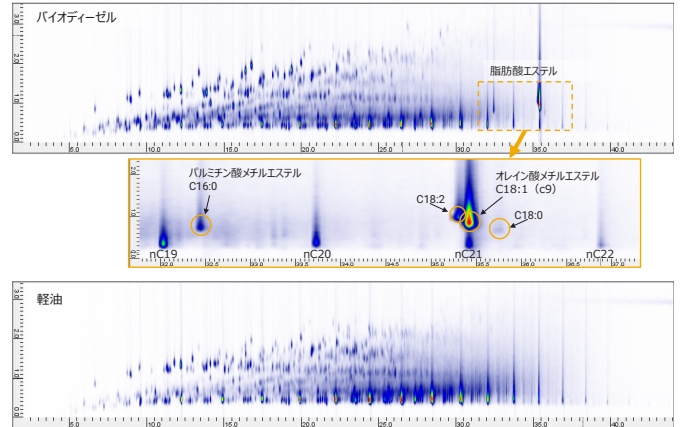


図 8. 軽油とバイオディーゼルの二次元クロマトグラム（ヘリウムキャリア）

化合物タイプの溶出位置を示すテンプレートを作成し（図 9）、二次元クロマトグラムで得られたピークのレスポンスを使って割合の算出を行いました。結果を図 10 に示します。

欧州バイオディーゼルには 6 % 程度の脂肪酸メチルエステル類が含まれており、脂肪酸エステルの種類も確認できました。国内軽油と比較して炭素数 5-10 のパラフィン類や芳香族炭化水素の割合も多い結果が示されました。

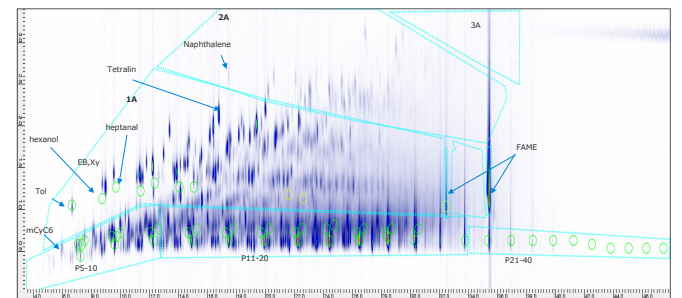


図 9. タイプ解析用テンプレートの例

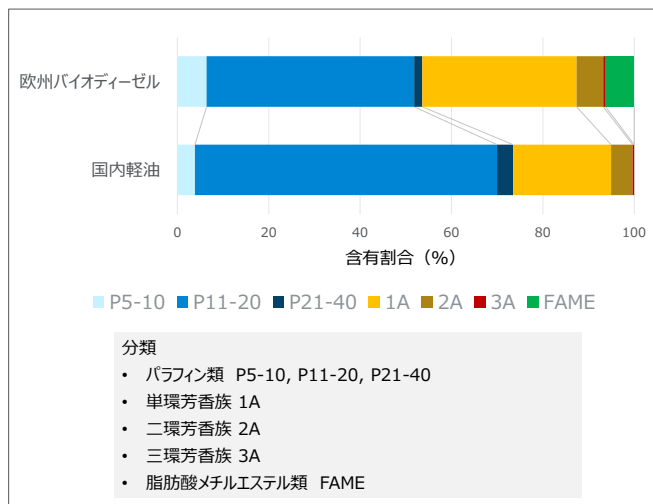


図 10. 組成解析結果

## まとめ

燃料成分のタイプ解析をリバース式フローモジュレーション GCxGC で行いました。キャリアガスの選択やカラムの組み合わせ等について検討を行い、化合物タイプによって使い分けが可能であることを確認しました。実サンプルとして軽油とバイオディーゼルを分析したところ成分の良好な分離が得られ、7種類のタイプに分類してそれぞれの含有割合を求めることができました。

本手法で用いたリバース式フローモジュレーションは冷媒を用いないためランニングコストが低く抑えられ、通常の GC・GC/MS 用制御ソフトウェアですべての装置パラメータを制御できるため操作性に優れます。冷媒切れを気にせず多検体の連続分析にも対応でき、組成解析の有効な手段であることが確認できました。

本アプリケーションノートは第 53 回 石油・石油化学討論会 (2023 年) で発表した内容を含みます。

## 参考

- 1) フローモジュレーション GCxGC による石油製品中硫黄化合物の分析 アジレント・テクノロジー アプリケーションノート Pub No. GC-MS-201810SE-001, 2018

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE22217643

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, March 12, 2024

5994-7254JAJP