

# ASTM D7806-12 標準試験法による 石油系ディーゼル燃料油中の バイオディーゼル含有量の測定

Agilent 4500、5500、Cary 630 FTIR

## アプリケーションノート

エネルギーと化学

### 著者

Dipak Mainali and Alan Rein  
Agilent Technologies, Inc.

### はじめに

バイオディーゼルは、石油系ディーゼル燃料への混合燃料として広く用いられています。ところが、石油系ディーゼル燃料用に設計されたエンジンでは、バイオディーゼル混合燃料との相性が問題になることがあります。また、バイオディーゼルの混合により生物学的な変質や酸化が進みやすくなり、その酸化生成物が蓄積することで、ディーゼル燃料の安定性は低下します。原子力発電所などで使用される定置型スタンバイディーゼルエンジンでこのように劣化した燃料を使用すると、問題が生じる可能性があります。

こういった問題への対策として、ディーゼル燃料油中のバイオディーゼル (FAME: 脂肪酸メチルエステル) 含有量を測定するための標準試験法 ASTM D7806-12 が策定されました。この試験法の適用バイオディーゼル濃度範囲は体積分率 1~30 % です。このアプリケーションノートでは、標準試験法に対する 3 種類の Agilent FTIR 分光光度計 (4500、5500、および Cary 630) の適用性について考察します。アジレントのシステムは、次の用途に役立てることができます。

- FAME を含有するバイオディーゼル混合ディーゼル燃料の生産および配給における品質管理
- 配給された混合ディーゼル燃料の日常点検

今回の実験を通じ、Agilent FTIR 分光光度計の優れた再現性が実証されました ( $X \pm 0.02\%$ )。これは、ASTM D7806-12 の規定 ( $X \pm 0.3\%$ ) を優に満たす値です ( $X$  はバイオディーゼル濃度)。アジレントの分光光度計なら、ラボで、または現場で、混合燃料中のバイオディーゼル含有量を簡単かつ正確に測定できます。可搬型機器もあり、ルーチン分析要件に応じて最善の機器を柔軟に選択することができます。



**Agilent Technologies**

## バイオディーゼルの分析に適した Agilent FTIR 分光光度計

### Agilent 4500 シリーズ

- 可搬型アナライザ
- パイプラインおよび燃料タンク内のバイオディーゼルの現場分析



### Agilent 5500 シリーズ

- ラボ向けアナライザ
- 現場の生産管理ラボでのバイオディーゼルの分析



### Agilent Cary 630

- QA/QC およびメソッド開発に適した非常にコンパクトな  
ラボ向け汎用 FTIR



## 方法および材料

キャリブレーションスタンダードの調製には、低、高、および超高セタン価のディーゼル点検燃料を用い、各試料のバイオディーゼル濃度を 0~6% および 6~30% で混合しました。これらの各濃度範囲のキャリブレーションセットから得られた検量線をもとに、キャリブレーションモデルを作成しました。検量線の作成に用いたキャリブレーションスタンダードは、各セタン価の点検燃料について、バイオディーゼル濃度範囲 0~6% で 6 種類、6~30% で 10 種類、全濃度範囲 0~30% では合計 16 種類です。また、3 種類のセタン価 (低、高、および超高) の点検燃料原液全体では、バイオディーゼル濃度範囲 0~6% のものが合計 18 種類、6~30% のものが合計 30 種類です。各バイオディーゼル濃度範囲のキャリブレーションセットは、ASTM D7806-12 に従って調製しました。これらのキャリブレーションスタンダードに加え、キャリブレーションスタンダードとは異なる濃度の適格性評価用スタンダードを 20 種類調製し、メソッドの真度および堅牢性を確認するために使用しました。

すべてのスタンダードの測定には、各 Agilent FTIR 分光光度計 (4500 シリーズと Tumbler アタッチメント、5500 シリーズと DialPath アタッチメント、Cary 630 と Tumbler および DialPath アタッチメント) を使用しました。スペクトルは、標準試験法に規定されている光路長 100  $\mu\text{m}$  で波数分解能 4  $\text{cm}^{-1}$  を用いて 64 回のスキャンにより測定しました。このスペクトルをもとに、低濃度範囲 (0~6%) と高濃度範囲 (6~30%) のそれぞれについて、線形回帰キャリブレーションモデルを作成しました。まず、標準試験法に従い、低濃度範囲については、1,708  $\text{cm}^{-1}$  と 1,785  $\text{cm}^{-1}$  を結ぶ直線をベースラインとし、1,713~1,784  $\text{cm}^{-1}$  の範囲のピーク面積を計算しました。同様に、高濃度範囲については、1,126  $\text{cm}^{-1}$  と 1,225  $\text{cm}^{-1}$  の 2 点を結ぶ直線をベースラインとし、1,126~1,220  $\text{cm}^{-1}$  の範囲のピーク面積を計算しました。次に、吸光度のピーク面積の計算値を濃度値に対してプロットし、最小二乗法により回帰直線を求めました。この直線から得られたキャリブレーション定数を使用して、モデルを Agilent MicroLab ソフトウェアに追加しました。

測定値の真度を高めるために、各セタン価 (低、高、および超高) の点検燃料ごとに、2 つのバイオディーゼル濃度範囲に対して個別にキャリブレーションモデルを作成しました。すなわち、作成したモデルは合計 6 個です。線形キャリブレーションモデルは、ASTM D7806-12 に規定の方法で作成しました。また、バイオディーゼルが混合されている石油系ディーゼル燃料のセタン指数を予測するための定量モデルを作成しました。セタン指数により、燃料のセタン価が低、高、または超高のどれに該当するかを判断することができます。

## 結果と考察

キャリブレーションモデルの作成に用いたスペクトル領域を図 1 に示します。1,713~1,784  $\text{cm}^{-1}$  (エステルカルボニル) および 1,126~1,220  $\text{cm}^{-1}$  (エステル C-O 伸縮振動) におけるバイオディーゼル (メチルエステル) の吸収バンド強度は、ディーゼル燃料油中のバイオディーゼル濃度が高くなるにつれて増加しています。

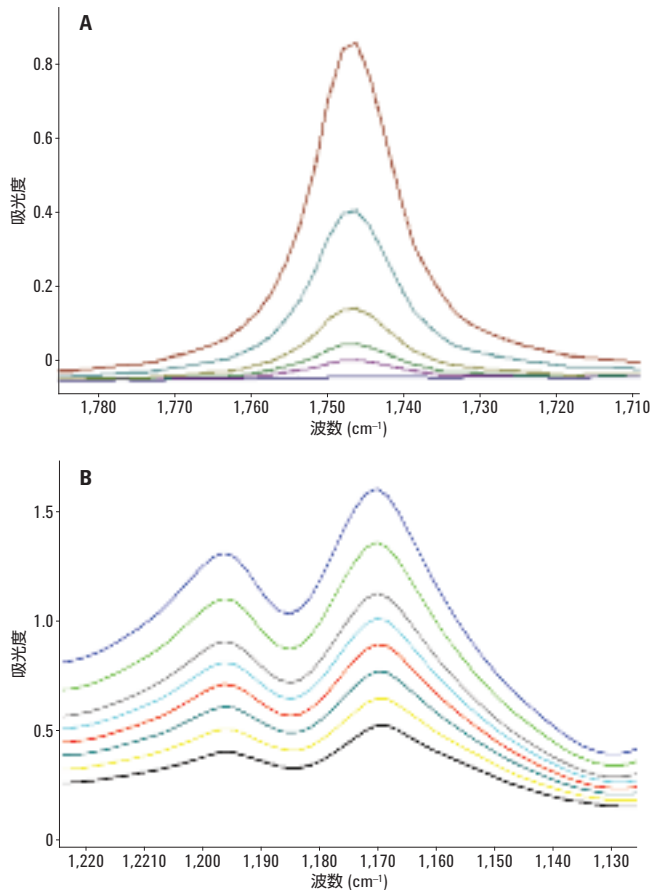


図 1. 各バイオディーゼル濃度における高セタン価ディーゼル燃料の IR スペクトルの重ね表示  
 (A) バイオディーゼル濃度 0~6 % の 1,713~1,784  $\text{cm}^{-1}$  における吸光度  
 (B) バイオディーゼル濃度 6~30 % の 1,126~1,220  $\text{cm}^{-1}$  における吸光度

高セタン価点検燃料中のバイオディーゼル濃度 0~6 % および 6~30 % の検量線を図 2 に示します。低セタン価および超高セタン価の点検燃料でも、同様の結果が得られました。3 種類のセタン価の点検燃料原液それぞれについて、2 つの濃度範囲に対して個別にモデルを作成しました。同様に、ASTM D7806-12 に規定の手順に従い、すべてのセタン価の点検燃料をひとまとめにし、2 つの濃度範囲に対して個別にモデルを作成しました。その後、MicroLab ソフトウェアで、すべてのモデルを 1 つのメソッドに統合しました。

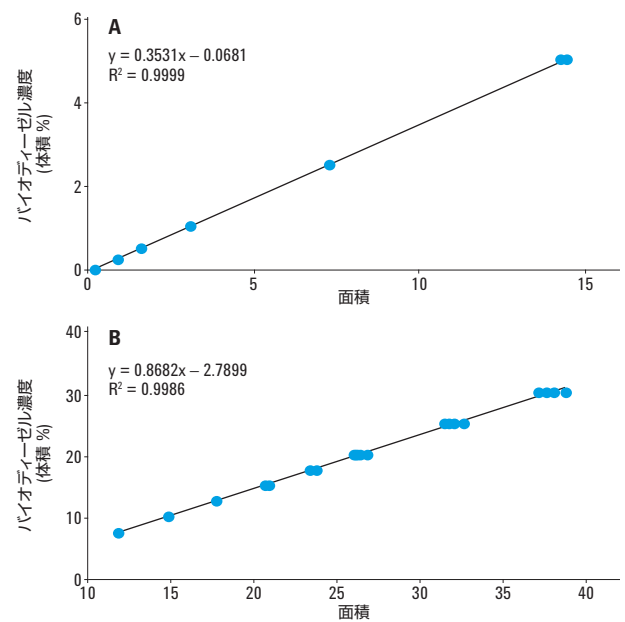


図 2. 高セタン価ディーゼル燃料の検量線  
 (A) バイオディーゼル濃度 0~6 %、(B) バイオディーゼル濃度 6~30 %

Agilent MicroLab ソフトウェアは、セタン指数およびバイオディーゼル濃度を条件に適切なキャリブレーションモデルを自動選択し、サンプルの正確な測定値を表示します (図 3)。

図 4 の例に示すように、結果の画面には、バイオディーゼル濃度があらかじめ設定された閾値内にあることが、数値に加えて視覚的にも (緑色で) 示されます。これに対し、閾値から外れたサンプルは赤色で表示されます。閾値は、分析要件に応じてメソッドに定義することができます。

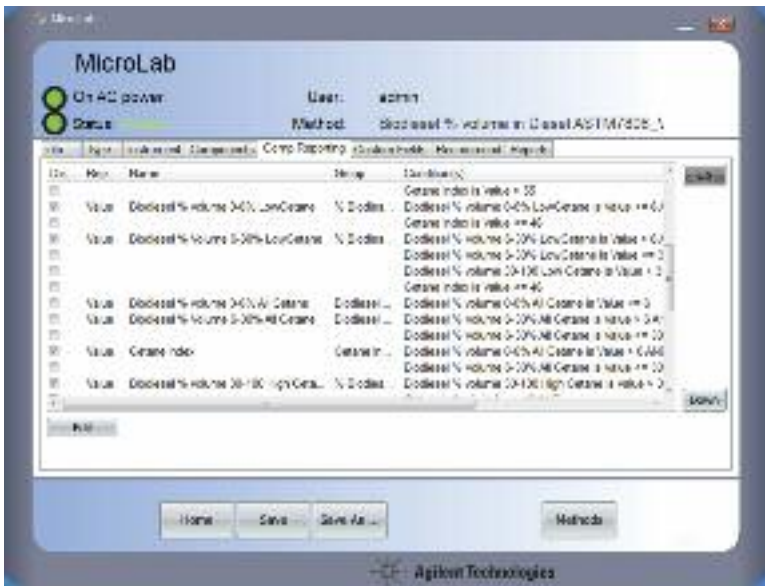


図 3. Agilent MicroLab ソフトウェアの成分レポート作成機能により、適切な条件がメソッドに設定されます。

### Agilent MicroLab バイオディーゼル分析ソフトウェアの利点

- 直感的なプッシュボタン操作により、あらかじめロードされたキャリブレーション済みのメソッドを実行できます。
- 1つのメソッドに、ASTM D7806-12 の規定濃度範囲 0~6% および 6~30% に対応するためのキャリブレーションモデルがすべて含まれています。
- 独自の条件付きレポート作成機能により、バイオディーゼル濃度範囲に適したキャリブレーションモデルが選択されます。
- 結果が色分けされて表示されるため、閾値を超えている (すなわち仕様外の) サンプルが一目でわかります。
- 閾値はユーザーが定義できます。



図 4. Agilent MicroLab ソフトウェアにメソッドの閾値の設定が表示されます。

MicroLab の ASTM D7806-12 メソッドを使用して、別途用意した適格性評価用スタンダードセットの濃度を予測しました。このスタンダードセットは、3 種類のセタン価の点検燃料から調製されており、バイオディーゼル濃度 0~30 % を網羅しています。そのバリデーション結果を表 1 に示します。ここで、ASTM D7806-12 標準試験法の適用濃度が 1~30 % であることが重要になります。MicroLab のメソッドでは、1 % 未満および 30 % を超えるバイオディーゼル濃度も予測できますが、相対誤差が大きくなります。この問題に対処するために、このメソッドには、バイオディーゼル濃度 30~100 % を予測する別のキャリブレーションモデルも追加されています。

表1. Agilent MicroLab ソフトウェアの ASTM D7806-12 メソッドによる適格性評価用サンプルの予測値と実際値

適格性評価用 サンプル	予測 バイオディーゼル 濃度 (体積 %) <sup>a</sup>	実際の バイオディーゼル 濃度 (体積 %)	誤差 (%)
Q1	3.76 ± 0.08	3.76	0.00
Q2	11.28 ± 0.38	11.27	0.09
Q3	15.97 ± 0.50	15.85	0.76
Q4	22.18 ± 0.70	21.99	0.86
Q5	1.76 ± 0.06	1.75	0.57
Q6	6.13 ± 0.18	6.25	1.92
Q7	13.88 ± 0.38	13.75	0.95
Q8	18.86 ± 0.52	18.75	0.59
Q9	27.55 ± 0.80	27.51	0.15
Q10	3.73 ± 0.10	3.75	0.53
Q11	8.75 ± 0.26	8.75	0.00
Q12	13.85 ± 0.40	13.75	0.73
Q13	16.45 ± 0.48	16.25	1.23
Q14	22.57 ± 0.66	22.51	0.27
		平均誤差 (%)	0.62
		最大誤差 (%)	1.92

<sup>a</sup> 3 種類の機器で得られた 14 個の測定値の平均 ± 標準偏差

バリデーション結果 (表 1) に示すように、バイオディーゼル濃度 1~30 % での平均相対誤差は 0.6 %、最大相対誤差は 1.9 % でした。バイオディーゼル濃度 0~1 % の適格性評価用スタンダードについては、平均相対誤差が 4.3 %、最大誤差が 7.7 % に増大しました。この結果から、バイオディーゼルの混合率が体積比率 30 % に達するまでは、このメソッドの定量モデルにより、ディーゼル燃料のセタン指数が正しく計算され、報告されることがわかりました。セタン指数は、ディーゼル点検燃料のセタン価が低、高、および超高のどれに該当するかを判断するために使用されます。これをもとに、メソッドのモデルの中から、適切なセタン価の点検燃料用に作成されたモデルが選択されます。すべてのセタン価の点検燃料をひとまとめにして作成されたキャリブレーションではなく、点検燃料のセタン価ごとに開発されたキャリブレーションを使用することにより、相対誤差の低減という大きな利点もたらされます。点検燃料の芳香族性と密度はそのセタン価によって異なるため、セタン価ごとに別々に開発されたモデルを用いることで、より正確な測定値が得られます (表 2)。すべてのセタン価の燃料をひとまとめにして作成されたモデルでは、結果が高セタン価点検燃料に合わせた値に偏る傾向にあります。MicroLab メソッドでは、デフォルトで、セタン価ごとに作成されたキャリブレーションが使用されます。ただし、必要に応じて、すべてのセタン価の点検燃料をひとまとめにしたキャリブレーションを選択することも可能です。

表 2. すべてのセタン価の点検燃料をひとまとめにして作成されたキャリブレーションモデルとセタン価ごとに作成されたキャリブレーションモデルの比較

	適格性評価用 サンプル	実際のバイオ ディーゼル濃度 (体積 %)	すべてのセタン価の 点検燃料をひとまとめにした キャリブレーション			点検燃料のセタン価ごとの キャリブレーション	
			予測バイオ ディーゼル濃度 (体積 %) <sup>b</sup>	誤差 (%)	誤差 (%)	予測バイオ ディーゼル濃度 (体積 %) <sup>b</sup>	誤差 (%)
低セタン価	01	3.76	3.8 ± 0.08	1.06	3.76 ± 0.08	0.00	
	02	11.27	11.71 ± 0.36	3.90	11.28 ± 0.38	0.09	
	03	15.85	16.35 ± 0.54	3.15	15.97 ± 0.50	0.76	
	04	21.99	22.49 ± 0.70	2.27	22.18 ± 0.70	0.86	
高セタン価	05	1.75	1.76 ± 0.06	0.57	1.76 ± 0.06	0.57	
	06	6.25	6.15 ± 0.18	1.60	6.13 ± 0.18	1.92	
	07	13.75	13.91 ± 0.36	1.16	13.88 ± 0.38	0.95	
	08	18.75	18.91 ± 0.52	0.85	18.86 ± 0.52	0.59	
	09	27.51	27.62 ± 0.80	0.40	27.55 ± 0.80	0.15	
超高セタン価	010	3.75	3.68 ± 0.10	1.87	3.73 ± 0.10	0.53	
	011	8.75	8.3 ± 0.26	5.14	8.75 ± 0.26	0.00	
	012	13.75	13.42 ± 0.40	2.40	13.85 ± 0.40	0.73	
	013	16.25	16.03 ± 0.48	1.35	16.45 ± 0.48	1.23	
	014	22.51	22.19 ± 0.66	1.42	22.57 ± 0.66	0.27	
平均誤差 (%)				1.94	0.62		

<sup>b</sup> 3 種類の機器で得られた 14 個の測定値の平均 ± 標準偏差

## 結論

今回の実験により、Agilent 4500、5500、および Cary 630 分光光度計にアジレント独自の TumbIIR および DialPath サンプルング技術を搭載したシステムが ASTM D7806-12 の要件を優に満たしていることがわかりました。メソッドファイルには、各セタン価のディーゼル点検燃料について、ASTM D7806-12 の対象となるバイオディーゼル濃度 1~30 % だけでなく、1 % 未満および 30 % を超える濃度を計算するための追加機能も含まれています。このメソッドの平均相対誤差は、1~30 % のバイオディーゼルについては 0.62 % でした。また、どのセタン価のディーゼル燃料に該当するかを判断するうえで役立つセタン指数も報告されます。さらに、適格性評価用スタンダードの分析結果から、アジレントの機器およびメソッドの優れた真度と精度が実証されました。

アジレントの分光光度計なら、性能や使いやすさを最大限にラボまたは生産現場で活用できます。また、要件に最適なシステムを柔軟に選択することが可能です。

## 詳細情報

本書に記載されたデータは典型的な結果です。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト ([www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)) をご覧ください。

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

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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。

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2015  
Printed in Japan  
February 13, 2015  
5991-5591JAJP



**Agilent Technologies**