

平成30年6月6日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00587

研究課題名(和文) 小型原子発光検出デバイスを用いた燃料油中含酸素成分の迅速簡易測定システムの創製

研究課題名(英文) Development of a rapid and simple measurement system for oxygen-containing components in fuel oil using a compact atomic emission detection device

研究代表者

中釜 達朗 (NAKAGAMA, Tatsuro)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号：50244421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：燃料油に含まれる含酸素化合物の元素選択的迅速簡易測定を行うために、小型原子発光検出(AED)デバイスを備えたガスクロマトグラフ(GC)システムを開発した。このAEDデバイスの有する酸素感度の分子構造依存性を改善するために、加熱分解あるいはプラズマ分解オンラインマイクロリアクターを試作した。本研究では、前者のリアクターの方がより改善に効果的であった。燃料油に含まれるメタノール、メチル tert-ブチルエステル(MTBE)およびエチル tert-ブチルエステル(ETBE)を試料として用いたとき、この加熱分解リアクターを接続したGC-AEDシステムではAEDにおける酸素感度は同一であった。

研究成果の概要(英文)：A gas chromatographic (GC) system equipped with a compact atomic emission detection (AED) device was developed for the elemental-selective, rapid and simple measurement of oxygen-containing compounds in fuel oil. Prototype online microreactors for thermal or plasma degradations were developed for improving the compound-dependent sensitivity for oxygen using the AED device alone. In this study, the former reactor was relatively effective for resolving the sensitivity. The similar AED sensitivity for oxygen was performed using the GC-AED system connected with the thermal-degradation device when methanol, methyl tert-butyl ester (MTBE) and ethyl tert-butyl ester (ETBE) containing in fuel oil were used as the test samples.

研究分野：分析化学

キーワード：原子発光検出物 燃料油 迅速簡易測定 ガスクロマトグラフィー マイクロリアクター プラズマ 含酸素化合物

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、バイオガソリンやバイオディーゼル燃料などのバイオ燃料の普及に伴い、迅速かつ簡易な測定法が求められている。一方、品質管理や税法上の理由などからバイオガソリンに添加されているエチル tert-ブチルエーテル (ETBE) やメチル tert-ブチルエーテル (MTBE)、これらの不純物であるエタノールやメタノールなどの含酸素化合物の測定も必要である。含酸素化合物の測定法としては、水素炎イオン化検出器 (FID) (JIS K 2536-5) あるいは原子発光検出器 (AED) (JIS K 2536-6) を用いたガスクロマトグラフィー (GC) などがある。しかしながら、FID を用いた場合はすべての測定対象化合物を分離しなければならないために測定には数時間を要する。また、AED を用いた場合は原理的に含酸素化合物のみ検出できるために測定時間は短縮できる。しかしながら、市販されているヘリウムマイクロ波誘導プラズマを用いた AED では酸素を分解用添加ガスとして使用する場合が多く、実質的に酸素と他元素の同時測定は不可能であるとの報告もある。

(2) 一方、申請者らはラジオ波印加により生成するマイクロヘリウムプラズマを用いた AED デバイスを開発している。この AED はプラズマ点灯後数分でプラズマが安定し測定可能であり、使用電力量、プラズマガス流量とも市販の AED の消費量より 1~2 桁小さいなどの特徴を有する。この AED ではプラズマでの分解能を向上させるために直接放電によりプラズマを生成させ、さらに大気中の漏れ込み防止やプラズマの安定性向上などを目的として白金製対向同軸型電極およびプラズマをプラズマガス自体で包み込んだシースフロー構造を採用している。その結果、分解用ガスを添加せずに含酸素化合物の酸素選択的高感度検出を実現した。しかしながら、分子構造により酸素量当たりの発光強度に差がある (応答の分子構造依存性を有する) ことが課題となっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、含酸素化合物を同一の化学種に変換するマイクロリアクターを新たに開発し、酸素検出用 AED デバイスと組み合わせた測定システムを構築してバイオ燃料の含酸素率および構成成分の迅速な測定に適用することを目的とする。バイオガソリンやバイオディーゼル燃料の含酸素率測定および含有成分である ETBE、MTBE あるいはメタノールなどの定量に適用する。

### 3. 研究の方法

(1) 加熱分解オンラインマイクロリアクターの試作と評価

白金キャピラリーを分解反応管として用いたマイクロリアクターを試作した。リアク

ターは、円筒型カートリッジヒーター (直径 6.3mm、長さ 38mm) に白金キャピラリー (内径 0.3mm、外径 0.5mm、長さ 200mm) をコイル状に巻き付けることにより構成した。近傍に熱電対を設置して保温用アルミカバーで覆った後、全体をセラミックス製カバー (長さ 40mm) で覆う構造とした。未分解物および不完全な分解物の量的変化を追跡するため、試作したリアクターを市販の GC-FID 内に設置し (図 1)、不活性キャピラリーチューブを介して試料気化室と接続した。リアクター下流にはキャピラリーカラムおよび FID を接続した。

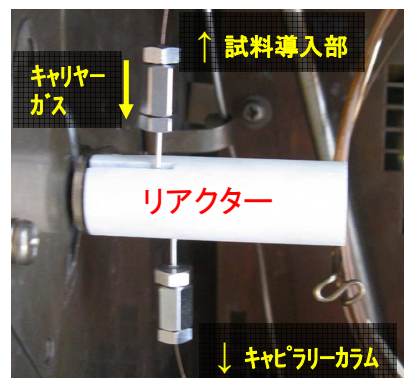


図 1 GC-FID 内側面に設置した加熱分解リアクター

(2) 加熱分解マイクロリアクターと酸素検出用 AED デバイスを搭載した含酸素化合物測定用 GC システムの構築と評価

市販の GC に試作したマイクロリアクターと申請者らが開発した AED デバイスを搭載して含酸素化合物測定システムを構築した。このとき、マイクロリアクターはキャピラリーカラムと AED デバイスとの間に接続した。

(3) プラズマ分解オンラインマイクロリアクターの試作と評価

加熱分解型マイクロリアクターが本研究に有効であることを見出したが、一方で、このリアクターが接触分解型であることから白金表面での吸着により試料ピークが広がり、AED の再現性および感度低下が懸念された。そこで、AED でも使用しているヘリウムマイクロプラズマを分解源としたオンラインマイクロリアクターの試作に挑戦した。

具体的には、石英ガラス製のインナーシールコネクター (内径 0.25~0.53 mm、長さ 40 mm) を放電管とし、2 枚の銅箔を電極として両端に巻き付けた。さらに、この放電管を 2 つのアルミ製端子を有するテフロン性円筒内に設置した。端子は放電管の 2 つの電極に接触させ、接地と高電圧を印加できるようにした (図 2)。印加する低周波高電圧にはオゾン発生用高圧電源を使用し、入力電圧をスライダックにより調整することでプラズマを発生させる構成とした。試作したマイクロリアクターは (1) と同様、市販の GC-FID 内に設

置して分解特性を評価した。



図2 プラズマ分解リアクターの外観

#### 4. 研究成果

##### (1) 加熱分解型オンラインマイクロリアクターの分解特性

まず、試作したリアクターの分解特性を検討した。キャリアガスにヘリウムを用い、メタノール、ETBE あるいは MTBE をモデル試料としてキャリアガス流量（試料のリアクターでの滞在時間）やリアクターの加熱温度などについて検討した。その結果、いずれの試料もリアクターでの滞在時間 3 秒、加熱温度 650℃で試料由来の FID ピークが消失した（図3）。この結果により、本リアクターは酸素を添加せずにモデル試料を FID で検出不可な一酸化炭素あるいは二酸化炭素に分解できることを示唆した。

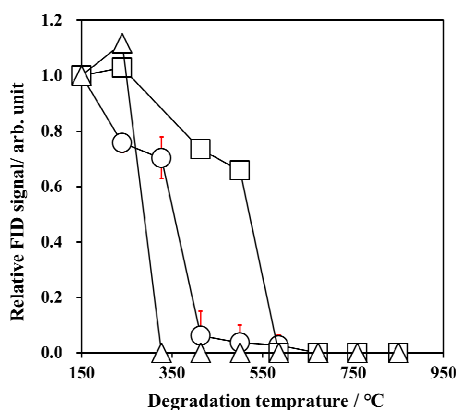


図3 分解温度と検出された FID ピークとの相関 (△:メタノール、○:MTBE、□:ETBE)

##### (2) 加熱型オンラインマイクロリアクターと酸素検出用 AED デバイスを搭載した含酸素化合物測定用 GC システムの検出特性

構築した測定システムを用いて、AED デバイスの検出条件を検討した。その結果、二酸化炭素の分子発光と推測される 354.0nm を検出波長とすることにより、メタノール、ETBE および MTBE は酸素の単位質量当たりの発光強度が同等となることを確認した。AED デバイス単独ではメタノールと MTBE、ETBE 間で

発光強度に差異が見られたことから、本システムにより、含酸素化合物の同一感度測定が可能であることを確認した。

##### (3) プラズマ分解型オンラインマイクロリアクターの分解特性

メタノール、ETBE あるいは MTBE をモデル試料としてプラズマガス流量、印加電力などのプラズマ生成条件について検討した。その結果、リアクター作動により FID ピークの減少は見られたものの、ピークの完全消失には至らなかった。また、本リアクターと酸素検出用 AED デバイスを搭載した含酸素化合物測定用 GC システムを構築して検出特性を評価したが、応答の分子構造依存性改善には至らなかった。しかしながら、本リアクターを備えた GC-FID を用いた検討の中で、含硫黄、含ハロゲン化合物については本リアクター自体が元素選択的 AED として機能することを見出した。このとき、FID ピークも定量的に検出されることから、含硫黄、含ハロゲン化合物の元素選択的検出性と定量性の双方を兼ね備えた GC-オンライン AED-FID システム構築への可能性を見出した。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計3件)

- ① 高野 真佐志、齊藤 和憲、中釜 達朗、マイクロプラズマを利用したガスクロマトグラフ内蔵型原子発光検出デバイスの試作、日本海水学会第9回学生研究発表会 (2018. 3. 9)
- ② 佐藤 達哉、齊藤 和憲、中釜 達朗、含酸素有機化合物の原子発光検出における分子構造依存性改善のためのキャピラリー GC 用オンライン小型予備分解デバイスの試作、日本分析化学会第66年会 (2017. 9. 10)
- ③ 佐藤 達哉、齊藤 和憲、中釜 達朗、原子発光検出における含酸素化合物の分子構造依存性改善のためのガスクロマトグラフ用小型加熱分解デバイスの試作と評価、分離技術会 2017 (2017. 5. 26)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://kenkyu-web.cin.nihon-u.ac.jp/Profiles/76/0007549/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中釜 達朗 (NAKAGAMA, Tatsuro)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号：50244421

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

齊藤 和憲 (SAITOH, Kazunori)

日本大学・生産工学部・准教授

研究者番号：90409087

(4) 研究協力者

なし