Energy Institute メソッド IP585 を使用したジェット燃料中の微量脂肪酸メチルエステル (FAME) の GC/MS 分析

アプリケーションノート

燃料

著者

James D. McCurry, Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

概要

このアプリケーションノートでは、Agilent 5975C GC/MS システムを使用したジェット燃料中の微量 FAME の測定に IP メソッド 585 を適用する方法について説明します。このメソッドでは、選択イオンモニタリング (SIM) を使用して、複雑なジェット燃料サンプルマトリックスに含まれる FAME の選択性と感度を向上させます。これを、既知量の大豆バイオディーゼル FAME をスパイクしたジェット燃料サンプルを分析することで実証しました。ジェット燃料に含まれるすべての FAME の濃度範囲が 1～40 mg/kg のときに FAME を完全に回収することができました。また、これらの結果では、分析精度がメソッド要件の 3～10 倍優れていることが示されました。

Agilent Technologies

はじめに

多種製品パイプライン (MPP) は、さまざまな種類の液体炭化水素燃料の輸送に使用されています。輸送されるものには、航空タービン燃料 (AVTUR) とも呼ばれるジェット燃料も含まれます。何年もの間、ジェット燃料製造企業の国際組織であるジョイントインスペクショングループ (JIG) は、MPP で輸送されるジェット燃料の品質を管理するためのガイドラインと手順を開発してきました。近年、バイオディーゼル燃料を MPP で輸送するようになった結果、脂肪酸メチルエステル (FAME) によるジェット燃料の汚染が発生しています。ジェット燃料に含まれる FAME の影響については研究中ですが、JIG は、ジェット燃料中の FAME の総量として最大で 5 mg/kg (ppm) の上限を定めました。

バイオディーゼル燃料には、最大で 20 % (重量パーセント) の FAME が従来の石油ディーゼルに混合されています。FAME は、無極性の長鎖炭化水素が極性のメチルエステル基に結合した化学構造を持っています。FAME は、さまざまな再生可能資源、主に植物油や動物性脂肪で構成されます。これらの油脂には多様な特性があるため、バイオディーゼルではさまざまな飽和/不飽和 FAME が検出されることがあります。ジェット燃料に含まれる可能性がある FAME をすべて測定することは困難であるため、Energy Institute では、ジェット燃料の潜在的な汚染源の 95 % を代表する 6 種類の FAME を同定しました。この 6 種類の FAME を表 [1] に示します。

ジェット燃料は化学的に複雑であるため、FAME の ppm レベルでの分析は困難です。1 本のキャピラリ GC カラムでは、炭化水素マトリックスから 6 種類の FAME を十分に分離することはできません。この問題を解決するために、Energy Institute では、ガスクロマトグラフ/質量分析装置 (GC/MS) を使用して、ジェット燃料中の FAME を選択的に検出し、総含有量を定量する IP メソッド 585 を開発しました [1]。各 FAME の電子イオン化 (EI) 質量スペクトルでは、炭化水素の一般的な質量スペクトルと比較して、FAME の化学構造に特有のいくつかのイオンが得られます。IP585 メソッドではこの特性を活用し、選択イオンモニタリング (SIM) を使用して、GC カラムから溶出する FAME ピークを検出します。また、このメソッドでは、必要に応じて FAME ピークの同定を確認するために、m/z 30 ～330 amu のフル質量スペクトルの同時取り込みも指定されています。質量スペクトル検出のためのこのデュアルデータ取り込み技術は SIM/SCAN と呼ばれます。

実験方法

キャリブレーションスタンダード

このメソッドのセクション 7 に記載された手順を使用して、キャリブレーションスタンダードの前処理を行いました。n-ドデカンに各 FAME が 1,000 mg/kg の濃度で含まれる市販のバルクキャリブレーション溶液 (BCS) を購入しました。1,000 mg/mL のヘプタデカン酸メチル-d33 (C17:0-d33) が含まれる市販の内部標準溶液も購入しました。これらの 2 つの溶液を使用し、このメソッドのセクション 7.3 に記載された作業用キャリブレーションスタンダード (WCS) の前処理を行いました。各 FAME の公称濃度を 2、4、6、8、10、20、40、60、80、および 100 mg/kg とし、内部標準として 10 mg 濃度の C17:0-d33 を含む 10 個の個別の WCS を n-ドデカンで前処理しました。5 つの低濃度の標準、2、4、6、8、および 10 mg/kg を使用して、低濃度レベルの検量線を作成しました。5 つの高濃度のスタンダード、20、40、60、80、および 100 mg/kg を使用して、高濃度レベルの検量線を作成しました。

表 1. ジェット燃料に含まれる FAME の総量を定量するために使用した化合物。バイオディーゼルの製造に使用する一般的な原料油の 95 % でこれらの 6 種類の FAME が検出されました

化学名	一般名	記号	分子式	分子量
ヘキサデカン酸メチル	パルミチン酸メチル	C16:0	$C_{17}H_{34}O_2$	270.45
ヘプタデカン酸メチル	マーガリン酸メチル	C17:0	$C_{18}H_{36}O_2$	284.45
オクタデカン酸メチル	ステアリン酸メチル	C18:0	$C_{19}H_{38}O_2$	298.50
オクタデカン酸メチル	オレイン酸メチル	C18:1	$C_{19}H_{36}O_2$	296.49
オクタデカジエン酸メチル	リノール酸メチル	C18:2	$C_{19}H_{34}O_2$	294.47
オクタデカトリエン酸メチル	リノレン酸メチル	C18:3	$C_{19}H_{32}O_2$	292.45

ジェット燃料のサンプル前処理

ジェット燃料のサンプルは地元の精油業者から入手しました。このサンプルには FAME がまったく含まれなかったため、マトリックススパイクの調製にはこのサンプルを使用しました。大豆油由来の B100 バイオディーゼルを添加して、総量で 1、5、10、および 40 mg/kg の FAME が含まれる 4 つのマトリックススパイクを調製しました。FAME の総含有量が不明な別のジェット燃料の市販サンプルを入手しました。1 mL のサンプルを 2 mL バイアルに測り取り、これに 10 µL の C17:0-d33 内部標準溶液を加えて、各サンプルの前処理を行いました。メソッドの繰り返し精度を測定するために、すべてのサンプルを 2 セット準備しました。

ジェット燃料中 FAME の GC/MS 分析

Agilent 7693A オートサンプラを使用した Agilent 5975C GC/MS システムを IP585 メソッドに従って構成しました。この構成を表 2 に、機器の動作条件を表 3 に示します。すべての標準試料およびサンプルの分析前に 5975C オートチューンプログラムを使用して、質量スペクトルを調整しました。キャリブレーションスタンダードと n-ドデカン溶媒ブランクを最初に分析し、ジェット燃料サンプルの分析前に、低濃度レベルと高濃度レベルのキャリブレーションの直線性能を測定しました。キャリブレーションが正しく実施された後、2 セットのジェット燃料サンプルのそれぞれを 1 回ずつ GC/MS 分析しました。個々の FAME ピークを定量し、合計することで、各サンプルの FAME 総含有量を計算しました。

表 2. ジェット燃料中 FAME の GC/MS 分析における機器構成

コンポーネント	説明
Agilent 5975C MSD	不活性電子イオン源を備えた質量分析装置
Agilent 7890A GC	100 psi スプリット/スプリットレス注入口および質量分析装置インタフェースを備えたガスクロマトグラフ
Agilent 7693A ALS	150 バイアルトレイを備えた 7890A GC 用自動液体インジェクタ
G1701EA	データの取り込みおよび分析のための MSD Chemstation ソフトウェア

表 3. GC/MS 機器の条件

GC の条件	
注入口温度	260 °C
注入口のモード	スプリットレス
注入口ライナ	スプリットレスライナ、シングルテーパ、ガラスウール入り (p/n 5062-3587)
サンプル量	1 µL
カラム	HP-INNOWAX、50 m x 内径 0.2 mm x 0.4 µm 膜厚 (p/n 19091N-205)
カラム流量	ヘリウム、0.6 mL/min、定流量
オーブンプログラム	
初期温度	150 °C で 5 分間
オーブン昇温 #1	12 °C/min で 200 °C まで、17 分間保持
オーブン昇温 #2	3 °C/min で 252 °C まで、6.5 分間保持
質量分析装置インタフェース	260 °C

質量スペクトルの条件	
イオン源	70 eV 電子イオン化
ソース温度	230 °C
四重極温度	150 °C
データ取り込み遅延	20 分
スキャン範囲	33～320 AMU
SIM イオン	図 4 を参照

結果と考察

キャリブレーション

図 1 に、2 mg/kg の FAME 標準試料と n-ドデカン溶媒ブランクから得られた全イオンクロマトグラム (TIC) を重ね合わせて示します。これらのクロマトグラムにより、各 FAME の溶出順序とリテンションタイムに加えて、溶媒ブランク中に FAME がまったく存在しないことがわかります。各標準試料で得られた SIM GC/MS データにより 2 つの検量線を作成しました。図 2 および 3 に、6 種類の FAME ピークの低濃度レベルおよび高濃度レベルの検量線を、個々のキャリブレーション関数および相関係数 (R^2) とともに示します。各検量線で、傾きは最小二乗線形回帰を使用して計算し、y 切片は強制的にゼロとしました。各 FAME のキャリブレーションの相関係数はメソッド要件の 0.985 を上回っています。

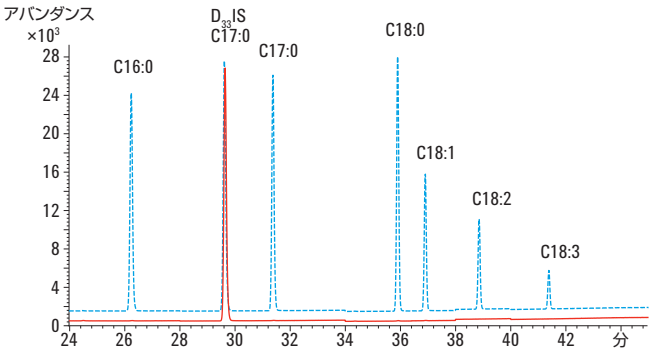


図 1. 0 mg/kg の標準試料 (赤) と 2 mg/kg の FAME 標準試料 (青) のクロマトグラムの重ね合わせ

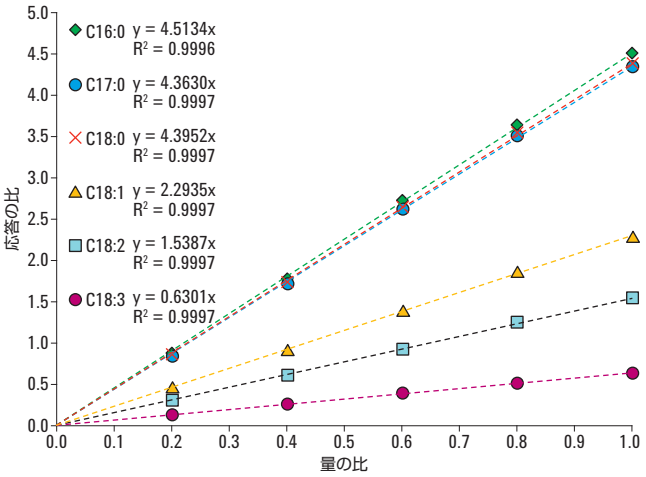


図 2. n-ドデカンに各 FAME を 2、4、6、8、および 10 mg/kg で溶解した低濃度レベルの検量線。メソッドのプロトコルに従い、強制的に原点を通る検量線になっています。各検量線は、直線性の要件 $R^2 > 0.985$ を上回っています

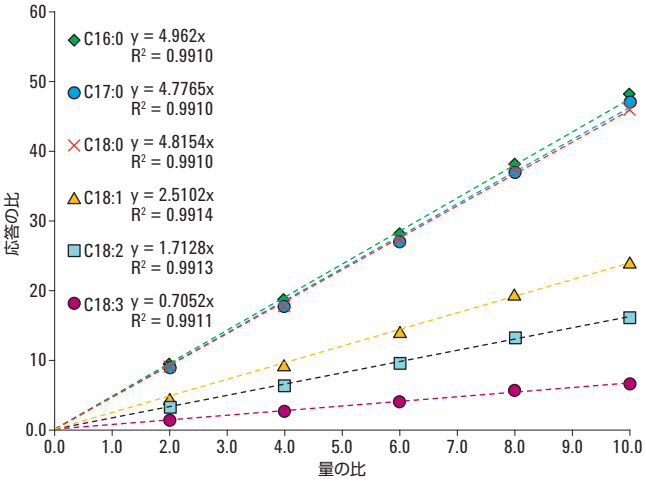


図 3. n-ドデカンに各 FAME を 20、40、60、80、および 100 mg/kg で溶解した高濃度レベルの検量線。メソッドのプロトコルに従い、強制的に原点を通る検量線になっています。各検量線は、直線性の要件 $R^2 > 0.985$ を上回っています

ピークの同定

大量のジェット燃料を GC カラムに注入すると、FAME ピークがシフトし、図 4 に示すように、リテンションタイムがわずかに長くなります。このようなマトリックス効果が存在する場合は、早く溶出するピークのリテンションタイムはシフトが大きくなります。図 4 からわかるように、パルミチン酸メチル (C16:0) のリテンションタイムは、ジェット燃料中では n-ドデカン中に比べると約 0.3 分長くなります。リノレン酸メチル (C18:3) のシフトは小さく、0.025 分です。通常は、これらのシフトはピークの同定に悪影響を与えません。これは、SIM の取り込みが、FAME のピークを選択的に検出し、クロマトグラフィーのほとんどの干渉の検出を回避するように設計されているためです。ただし、最終的な定量レポートを作成する前に、ピークが正しく同定されているかデータを確認しておくことをお勧めします。Agilent Mass Spec Chemstation は、Qedit と呼ばれるグラフィックデータ確認ツールを備えています。このツールを使用すると、ピークの同定をすばやく確認し、必要に応じて修正することができます。

定量の結果と分析精度

図 5 に、FAME の総含有量が 5 mg/kg のジェット燃料サンプルの代表的な SIM/SCAN 全イオンクロマトグラムを示します。大豆バイオディーゼルをスパイクした 4 つのジェット燃料サンプルを 2 セット前処理し、分析しました。分析ごとに、サンプル内で検出された個々の FAME の濃度を、適切な検量線を使用して確認しました。個々の FAME の結果を合計することで、FAME の総含有量を計算しました。n-ドデカンとジェット燃料の密度の差を考慮するために、最後に FAME の総濃度に密度補正を適用しました。表 5 にこの分析の結果を示します。スパイクした 4 つのジェット燃料それぞれについて、すべての FAME がメソッドの定量範囲内で完全に回収されたことが示されました。

1 人のユーザーによるメソッドの精度を測定し、繰り返し精度 (r) として表しました。繰り返し精度は、同じ日に同じ装置と同じテスト材料を使用し、同じオペレータによって得られた 2 セットのテスト結果の絶対差です。表 5 に、ジェット燃料サンプルの各スパイクについて計算した繰り返し精度を、メソッドの繰り返し精度の仕様と比較して示します。4 つのすべてのサンプルを 2 セット分析した結果、メソッド要件の 3〜10 倍優れた精度が得られました。

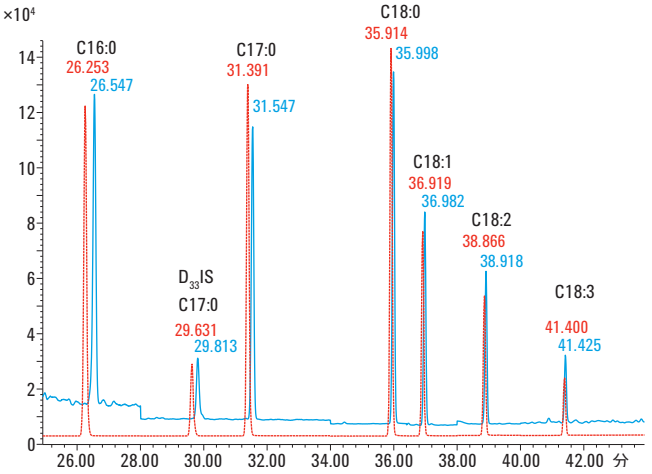


図 4. n-ドデカン中の 2 mg/kg の FAME 標準試料 (赤の TIC) と、FAME をスパイクしたジェット燃料サンプル (青の TIC) の重ね合わせ。ジェット燃料マトリックスによりリテンションタイムが長くなる方にシフトしています

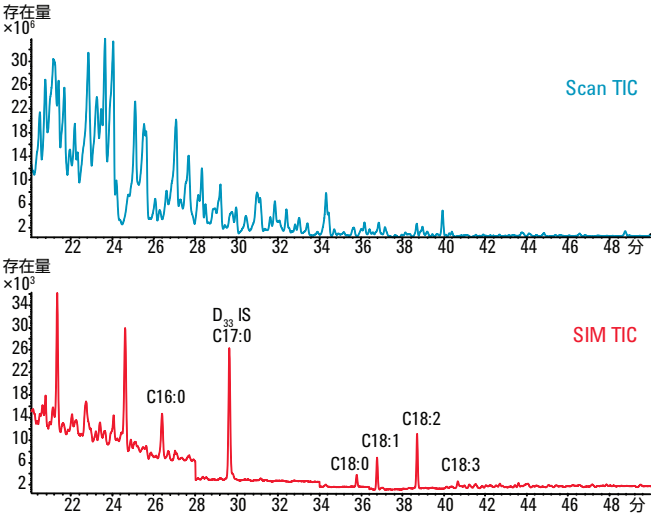


図 5. 大豆由来バイオディーゼルの FAME を総量で 5 mg/kg スパイクしたジェット燃料サンプルから得られた SIM/SCAN の結果

表 4. ジェット燃料に含まれる FAME の SIM グループの表。各 SIM イオンには 50 m 秒のドウェルタイムを使用

検出された FAME	SIM イオン	SIM グループの溶出開始時間
C16:0	227、239、270、271	20.0 分
C17:0	317	28.0 分
C17:0-d33 (IS)	241、253、284	28.0 分
C18:0	255、267、298	34.0 分
C18:1	264、265、296	36.5 分
C18:2	262、263、264、294、295	38.0 分
C18:3	236、263、292、293	40.0 分

FAME の総含有量が不明な市販のジェット燃料サンプルも 2 セット前処理し、分析しました。このサンプルについて得られた SIM 全イオンクロマトグラムを図 6 に、定量の結果を表 6 に示します。このサンプルの繰り返し精度を、2 セットの結果を使用して計算したところ、メソッドの仕様よりも大幅に優れていることがわかりました。

表 5. ジェット燃料中の大豆バイオディーゼル FAME (mg/kg) のスパイクの定量値

1 mg/kg のジェット燃料スパイク

	C16:0	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	合計*
分析 1	0.6	0.0	0.1	0.3	0.1	0.0	1.0
分析 2	0.6	0.0	0.1	0.3	0.1	0.0	1.0
						平均	**1.0**
						r (exp)	**0.0**
						r (IP585)	**0.7**

5 mg/kg のジェット燃料スパイク

	C16:0	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	合計*
分析 1	0.6	0.0	0.2	0.9	2.6	0.6	4.6
分析 2	0.7	0.0	0.2	1.0	2.6	0.6	4.7
						平均	**4.7**
						r (exp)	**0.1**
						r (IP585)	**1.2**

10 mg/kg のジェット燃料スパイク

	C16:0	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	合計*
分析 1	1.1	0.0	0.4	2.1	5.7	1.1	9.7
分析 2	1.1	0.0	0.4	1.9	5.6	1.2	9.5
						平均	**9.6**
						r (exp)	**0.2**
						r (IP585)	**2.1**

40 mg/kg のジェット燃料スパイク

	C16:0	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	合計*
分析 1	4.8	0.0	1.8	8.3	25.4	4.2	41.4
分析 2	4.3	0.0	1.7	7.9	24.0	4.1	39.1
						平均	**40.2**
						r (exp)	**2.3**
						r (IP585)	**7.1**

2 セットのサンプルを使用して繰り返し精度 (r) を計算し、IP 585 メソッドの繰り返し精度の仕様と比較しました。* n-ドデカンとジェット燃料の密度の差を考慮して FAME の総量の結果を補正しました。

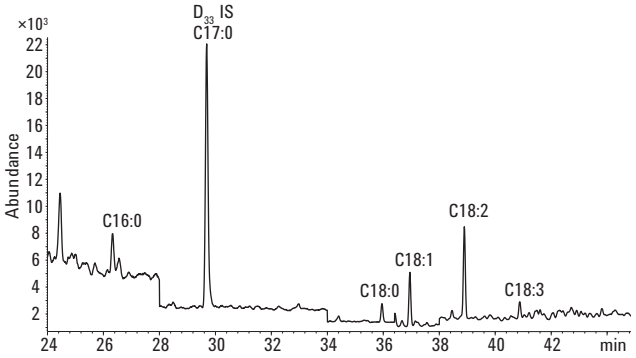


図 6. FAME の総含有量が 3.3 mg/kg の市販のジェット燃料サンプルの SIM TIC

表 6. 市販のジェット燃料サンプルに含まれる FAME の定量値 (mg/kg)

mg/kg

	C16:0	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	合計*
分析 1	0.4	0.0	0.1	0.7	1.8	0.3	3.3
分析 2	0.4	0.0	0.1	0.7	1.8	0.3	3.3
						平均	**3.3**
						r (exp)	**0.0**
						r (IP585)	**1.0**

2 セットのサンプルを使用して繰り返し精度 (r) を計算し、IP 585 メソッドの繰り返し精度の仕様と比較しました。* n-ドデカンとジェット燃料の密度の差を考慮して FAME の総量の結果を補正しました。

結論

Agilent 5975C GC/MS システムは、Energy Institute メソッド IP585 を使用してジェット燃料中の微量 FAME を測定するための優れた装置であることがわかりました。このシステムは、感度と選択性を最大化するための同時 SIM/SCAM データ取り込み用の設定が容易であるだけではなく、定性分析のための完全なスペクトルも得ることができます。このメソッドに記載されているキャリブレーション手順を使用したところ、5975C は、低濃度と高濃度の両方の範囲で線形要件を上回りました。市販のジェット燃料サンプルで前処理した 1～40 mg/kg の 4 つのマトリックススパイクを、キャリブレーションを正しく行った後に 2 セット分析しました。分析結果では、メソッド要件を上回る優れた精度が得られると同時に、各サンプルに含まれるすべての FAME を完全に回収できることが示されました。FAME 汚染物質の含有量が不明な市販のジェット燃料サンプルについても、同様の卓越した結果が得られました。

参考資料

1. IP 585/10 “Determination of fatty acid methyl esters (FAME), derived from bio-diesel fuel, in aviation turbine fuel – GC-MS with selective ion monitoring/scan detection method”, The Energy Institute, London, UK.

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。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 Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc., 2011
Printed in Japan
November 21, 2011
5990-9432JAJP

Agilent Technologies