

技術紹介

超臨界流体クロマトグラフによる油分分析

Oil Analysis by Supercriticalfluid Chromatography

上村 隆裕*

TAKAHIRO Kamimura

櫻井 勇斗*

HAYATO Sakurai

1. はじめに

技術本部 分析技術センターでは、大陽日酸グループ各事業所で製造された圧縮ガスや液化ガスの品質管理を目的として、ガス中の油分分析を行っている。

試料ガスをサンプリングする際は、複数の方法から、最適なものが選択される。圧縮ガス中の油分を分析する場合は、試料ガスを吸着剤に流通させ、吸着した油分を抽出溶媒で回収する。液化ガスの場合は、試料をステンレスペール缶に採取し、蒸発後の残渣を抽出溶媒で回収する方法と、試料中の油分を粒子として金属フィルターに捕集し、抽出溶媒で回収する方法がある。油分の測定には、回収された油分が炭化水素の混合物である (C-H 基を持つ) ことを利用し、フーリエ変換赤外分光法を用いる。この方法では油分を抽出する際の溶媒に、同じ吸収帯を持つ (C-H 基を持つ) 物質を使用することができないため、四塩化炭素やフロン系の溶媒を用いる必要がある。しかしこれら溶媒は、環境・人体への負荷が大きく、取扱いについても、規制が厳しくなっている。そこで今回、超臨界流体クロマトグラフ (Supercriticalfluid Chromatography, 以下 SFC^{1), 2)} を導入し、非ハロゲン系溶媒を使用した油分分析法を開発したので紹介する。

2. 超臨界流体クロマトグラフ

SFC のキャリヤとして用いられる超臨界流体は、気体の拡散性と液体の溶解性を併せ持っているため、液体を移動相とする従来の高速液体クロマトグラフによる分析と比べ、短時間分析や分離度の高いクロマトグラムを得ることができる。代表的な超臨界流体の移動相は二酸化炭素である。比較的温和な条件 (臨界温度 31.3 °C, 臨界圧力 7.38 MPa) で超臨界状態となることができ、超臨界状態では n-ヘキサンと同等レベルの溶解力を持つ。また毒性が無く、不燃

性であり、安価であるといった利点を有する。今回の実験で使用した油分試料の前処理装置と SFC 分析システムについて説明する。

3. 実験

油分濃縮装置と SFC 分析システムを製作した。図 1 に油分濃縮装置を、図 2 に SFC の流路図の流路図を示す。

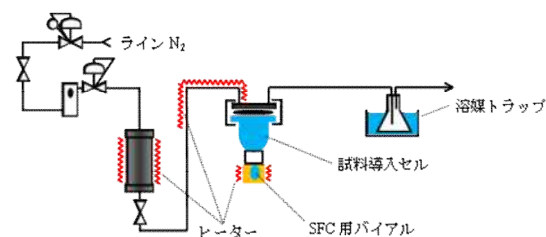


図 1 油分濃縮装置流路

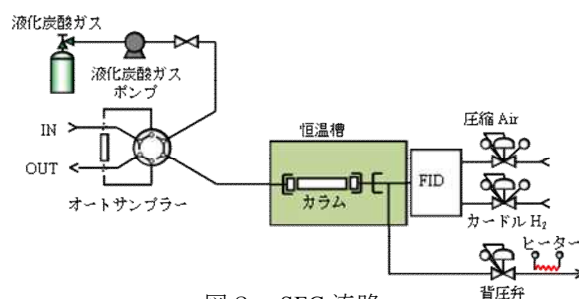


図 2 SFC 流路

図 1 の油分濃縮装置は、溶媒量を調整するために用いるもので、乾燥させ、溶媒種を変更することが可能である。試料導入セルにセットした油分抽出溶媒に、ヒーターで加熱した高温の窒素ガスを噴きつけ、濃縮・乾燥を行い、試料導入セル下部に設置された SFC 用パイアル (SFC 分析用少試料容器) に油分を回収する。本装置の特徴を下記に示す。

1. 濃縮した油分を直接 SFC 用パイアルに回収するため、容器移し替えによる損失を抑制できる。
2. 装置内部で、試料に高温窒素ガスを吹き付けて乾燥させることにより、外部汚染を遮断できる。

3. 試料に吹き付ける窒素ガス温度と、SFC用バイアルの加熱温度に差をつけたことにより、突沸のない最適な条件で蒸発できる。

濃縮・乾燥した油分は、一定量の希釈用溶媒で溶解させ、適正な濃縮率に調整された試料を得る。試料は図2のSFC流路内のオートサンプラーより導入し、超臨界流体二酸化炭素キャリアで分離されたクロマトグラムを得る。

3.1 油分検量線と検出下限

濃度 20~1000 ppm (v/v) の範囲において、油分標準物質 C₃₂H₆₆(ドトリアコンタン) と機械油 (He 圧縮機用) を測定し、検量線の直線性と検出下限を検証した。SFC 分析条件を表 1 に示す。

表 1 SFC 分析条件

溶媒	ヘキサン
キャリア流速	2.5 mL/min
背圧弁圧力	27 MPa
カラム	SFCpak Crest C18T-5 (日本分光製) 内径 2.1 mm 全長 100 mm
恒温槽温度	80 °C
FID 検出器温度	150 °C
背圧弁後段ヒーター	80 °C
試料導用量	10 μL

3.2 油分濃縮実験

アセトンはヘキサンと比べ、極性が高いため、SFCにおいて、油分との分離能が低い。一方、アセトンの沸点は低くて揮発しやすいため、2種の溶媒を、油分抽出用アセトン、油分測定用ヘキサンとして使い分けた。

試料中の油分が赤外分光分析計の検出下限 0.3 ppm (v/v) と同等となるよう 2.1 の実験結果をもとに濃縮量を調整した。実験条件を表 2 に示す。

表 2 油分濃縮装置条件

窒素ガス流速	10 L/min
10L ガスシリンダー	ガラスビーズ φ1 mm
シリンダー温度	390 °C
出口配管加熱温度	200 °C
SFC バイアル加熱温度	80 °C
試料導用量	アセトン 50 mL
油分添加量	He 圧縮機用機械油 0.05 mg, 0.10 mg
SFC バイアル添加溶液	ヘキサン 0.1~1 mL

4. 結果

4.1 油分検量線と検出下限

ヘキサン中の標準物質 C₃₂H₆₆ と機械油 (He 圧縮機用) 1000 ppm (v/v) のクロマトグラムを図 3 に示す。縦軸をピーク強度、横軸を溶出時間とし、C₃₂H₆₆ を赤線、機械油を青線で示している。尚、機械油のクロマトグラムはピークがブロードであるため、拡大したものを図 3 右上に示す。図 3 より純物質である C₃₂H₆₆ がシャープな形状を示すのに対し、機械油は様々な質量数の炭化水素から構成されるため溶出時間が広がる。検量線を図 4 に示す。

標準物質、機械油の検量線は一致しており、ピーク形状が違っていてもピーク面積値は同じであることが確認できる。検出下限は SN 比 2 で 30 ppm(v/v) となり、赤外分光分析計と同等の感度を得るため必要な濃縮率は 100 倍であった。

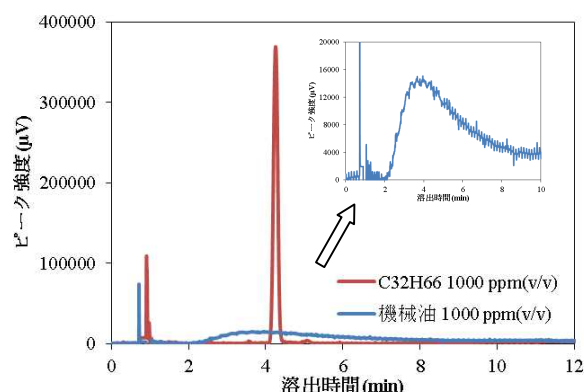
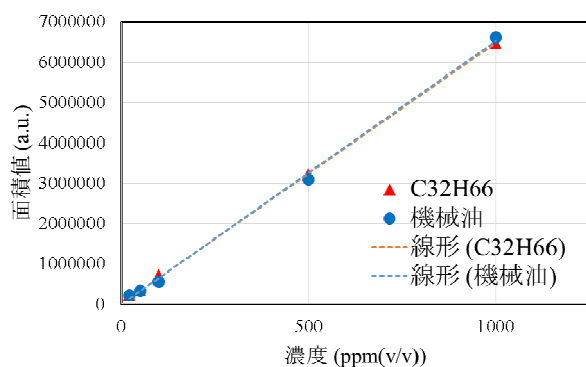


図 3 C₃₂H₆₆・機械油のクロマトグラム

図4 検量線 (C₃₂H₆₆と機械油)

4.2 油分濃縮実験

4.1の結果より、アセトン 50 mL を蒸発後に、SFC バイアル内に濃縮された油分を 0.5 mL のヘキサンで溶出することで濃縮率を 100 倍とし、妥当性を検証した。

図 5 に油分（機械油）を添加したアセトン 50 ml を濃縮し、ヘキサン 0.5 mL に希釈した溶液を分析したクロマトグラムを示す。油分添加量は 0,0.05,0.1 mg とし、それぞれ赤線、黄線、緑線で示す。

機械油 5 mg, 10 mg を添加した標準試料と比較し、面積値が良く一致した。100 倍濃縮により、SFC による油分分析の感度を 0.3 ppm(v/v)未満に向上させることができた。

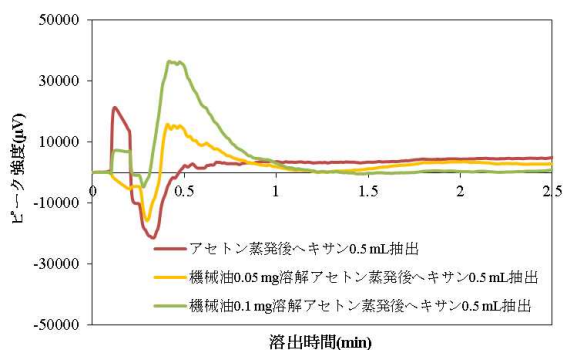


図5 油分添加後のアセトンのクロマトグラム

5. まとめ

超臨界流体二酸化炭素をキャリアとしたクロマトグラフにて、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒を使用することなく、油分を分析することが可能となった。また、油分濃縮装置で試料中の油分を濃縮することで、赤外分光分析計と同感度で油分分析を可能とした。今後、超臨界流体の分析流路内で、抽出と濃縮を同時に行い、試料中油分を全て分析計に導入可能

な超臨界流体抽出 (Supercritical fluid Extraction) を組み合わせた分析システムについて開発を始め、更なる感度向上・効率化を検討中である。

参考文献

- 1) 平田幸夫, 坊之下雅夫, 前田恒昭, 保母敏行, 右手浩一. 超臨界流体のすべて. 初版, テクノシステム社, 2002, p293-312.
- 2) 坊之下雅夫, 堀川愛晃. 超臨界クロマトグラフィー, ぶんせき, 2009, 420 (12) p669-677.