

ガソリン代替燃料 ETBE 分析法の検討について

Investigation on the Analytical Methods for ETBE, a Gasoline Alternative Fuel

砂古口博文 白坂涼子
Hirofumi SAKOGUCHI Ryoko SHIRASAKA

要旨

ガソリン代替燃料である ETBE(CAS 番号637-92-3)の分析方法を検討した。ヘッドスペースーガス クロマトグラフ質量分析法を適用したところ、水試料中の ETBE は、定量下限 5 ng/l レベルで分析が可能であった。

キーワード：ETBE バイオエタノール燃料 ヘッドスペース GC/MS カーボンニュートラル

I はじめに

エタノールは燃焼させると二酸化炭素を排出するが、バイオエタノールの場合、植物が成長する過程で吸収した二酸化炭素を大気中に再放出しているのに過ぎないという考え方から、カーボンニュートラルな燃料とみなされている¹⁾⁴⁾。すでに、ブラジル、北米、欧州等では、バイオエタノールを混入させたガソリンが自動車燃料として使用されており¹⁾、わが国でも高濃度の添加は禁じられているが、3%の混入は容認されている¹⁾⁴⁾。

しかしながら、エタノールの添加により、ガソリンの蒸気圧が上昇し、光化学オキシダントの原因物質である燃料蒸発ガスの増加を招くおそれがあることや水分混入等によりガソリンとエタノールの分離による燃料性状の変化や自動車部品への腐食・劣化が発生するおそれがあることなど³⁾⁴⁾から、直接ガソリンにエタノールを添加するのではなく、ETBE (Ethyl tert-butyl ether, IUPAC 名：2-Ethoxy-2,2'-dimethylethane, CAS 番号637-92-3, 化審法上の第二種監視化学物質)を製造し、これを添加するのが適当であるという考え方³⁾⁴⁾も存在している。

米国の一部やオーストラリアなどでは、ガソリンへの ETBE の添加を禁じている¹⁾²⁾⁴⁾が、米国の一部、フランス、スペインでは、すでに、ETBE 添加ガソリンが利用されており¹⁾²⁾³⁾⁴⁾、わが国でも、2007年4月末より、関東地方の一部で ETBE 添加ガソリンの試験販売が開始されている。

オクタン価向上剤としてガソリンに添加されていた MTBE (Methyl tert-butyl ether)によって、米国では地下水汚染が顕在化し、わが国でも、低濃度ではあるが地下水汚染が見られており⁵⁾、ETBE についても同様なおそれが考えられること、米国産業衛生専門家会議 (ACGIH) が TLV を MTBE (50ppm) より

厳しい 5 ppm に設定していることなど¹⁾²⁾⁴⁾から、地下水汚染が生じた場合、MTBE 以上に健康影響があるとも考えられる。これらのことなどから、特に地下水を念頭に置き、水中の ETBE の分析方法を検討することにした。

II 方法

1 試薬

ETBE：関東化学製

フルオロベンゼン：関東化学製水質試験用標準原液 (1 mg/ml in methanol)

メタノール：関東化学製水質試験用

塩化ナトリウム：和光純薬製特級試薬

ブランク水：市販のミネラルウォーター (ヴォルビック)

2 測定条件

使用機器：HS部；パーキンエルマー製 TurboMatrix40

GC部；島津製作所製 GC-2010

MS部；島津製作所製 QP-2010

HS 条件

サンプル加熱温度：60℃ (30min)

ニードル加熱温度：110℃

トランスファーチューブ温度：150℃

キャリアーガス圧：150kPa (He)

サンプル加圧時間：3 min

サンプル注入時間：0.2min

GC 条件

カラム：関東化学製 ENV-624MS

(内径0.32mm, 長さ60m, 膜厚1.8μm)

昇温条件：40℃ (4 min) → 10℃/min → 200℃ (2 min)

注入口温度：150℃

MS 条件

インターフェイス温度：230℃

イオン化方式：EI

イオン化電圧：70eV

イオン化電流：60μA

測定イオン

ETBE：87, 59(保持時間：8.47min)

フルオロベンゼン：96(保持時間：10.65min)

3 試料調製方法

専用バイアルピンに塩化ナトリウム 3g とブランク水10ml をとり、所定濃度に調製した ETBE とフルオロベンゼンの混合メタノール溶液を10μl 加え、ふたをし、中の塩化ナトリウムを完全に溶解させた。これを HS-GC/MS に供した。

Ⅲ 結果及び考察

1 装置検出下限値 (IDL) の算出

IDL は、化学物質環境実態調査実施の手引き⁶⁾にのっとり、表1のとおり算出した。

表1 装置検出下限値(IDL)の算出

試料量(ml)	10	
最終液量(ml)	10	
測定濃度(ng/l)	7.5	S/N
①(ng/L)	8.01	10.4
②(ng/L)	8.30	11.6
③(ng/L)	8.47	10.8
④(ng/L)	7.92	10.2
⑤(ng/L)	7.77	10.6
⑥(ng/L)	7.79	10.6
⑦(ng/L)	7.41	10.8
⑧(ng/L)	7.58	11.4
平均(ng/l)	7.91	
標準偏差(ng/l)	0.352	
IDL(ng/l)	1.31	
IDL試料換算濃度(ng/l)	1.31	
CV(%)	4.5	
S/N平均	10.8	

2 検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)の算出

測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) は、化学物質環境実態調査実施の手引き⁶⁾にのっとり、表2のとおり算出した。

表2 測定方法の MDL 及び MQL の算出

試料量(ml)	10	
標準添加量(ng)	0.0625	
試料換算濃度(ng/l)	6.25	
最終液量(ml)	10	S/N
①(ng/l)	5.44	12.0
②(ng/l)	5.44	9.4
③(ng/l)	6.65	12.8
④(ng/l)	6.68	12.5
⑤(ng/l)	6.05	12.5
⑥(ng/l)	5.93	10.2
⑦(ng/l)	6.01	10.0
⑧(ng/l)	5.80	10.0
⑨(ng/l)	6.16	9.4
⑩(ng/l)	6.93	10.0
平均(ng/l)	6.11	
標準偏差(ng/l)	0.509	
MDL(ng/l)	1.84	
MDL試料換算濃度(ng/l)	1.84	
CV(%)	8.33	
S/N平均	10.9	
MQL(装置定量下限値)(ng/l)	5.09	

3 検量線

図2に検量線例を示す。

Ⅳ まとめ

ガソリン代替燃料である ETBE (Ethyl tert-butyl ether) の分析方法を検討した。

本法のとおり、HS-GC/MS を適用したところ、水試料中の ETBE は、定量下限 5 ng/l レベルで分析が可能であった。

文献

- 1) 再生可能燃料利用推進会議：バイオエタノール混合ガソリン等の利用拡大について（第一次報告），平成16年3月（2004）
- 2) 再生可能燃料利用推進会議：ETBE について，平成15年1月（2003）
- 3) 石油連盟：バイオエタノールの自動車燃料としての利用について，平成17年5月（2005）
- 4) 総合資源エネルギー調査会石油分科会石油部会燃料政策小委員会 ETBE 利用検討ワーキンググループ：ETBE 利用検討ワーキンググループとりまとめ（案），平成18年4月（2006）

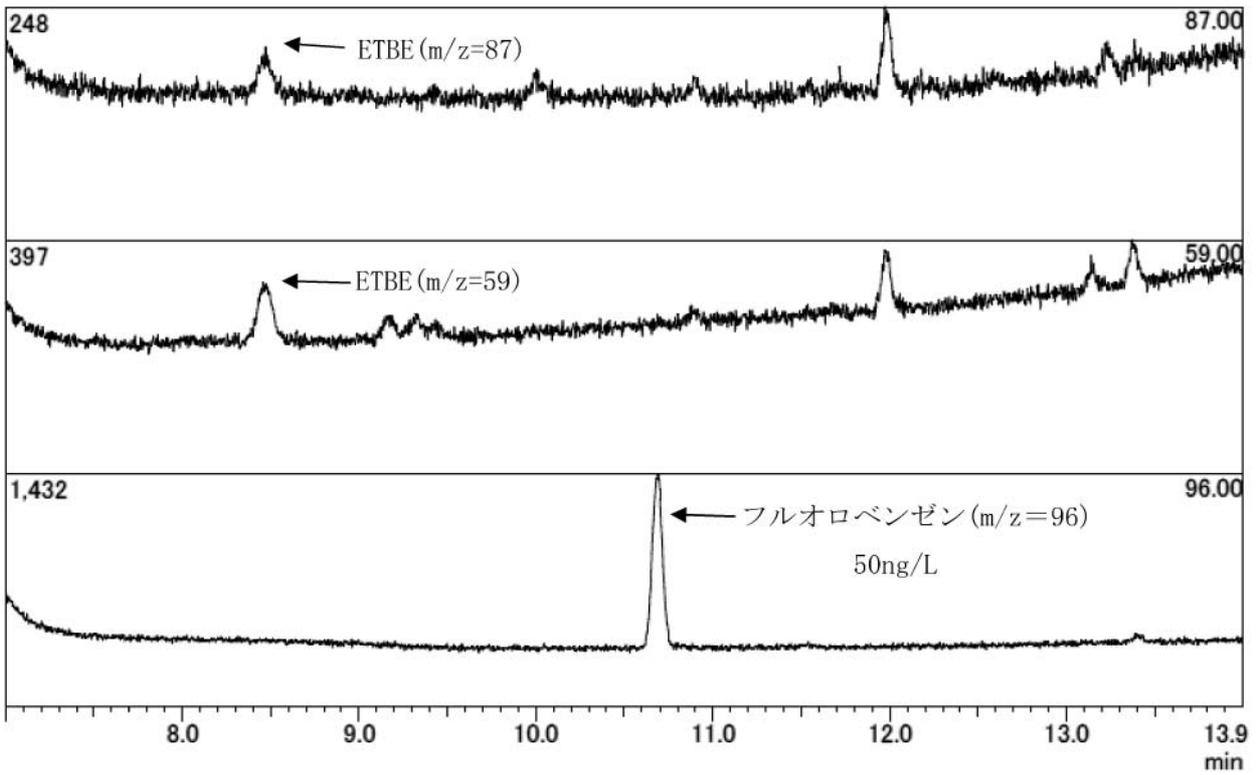


図1 IDL (7.5ng/L) 測定時のSIMクロマトグラム

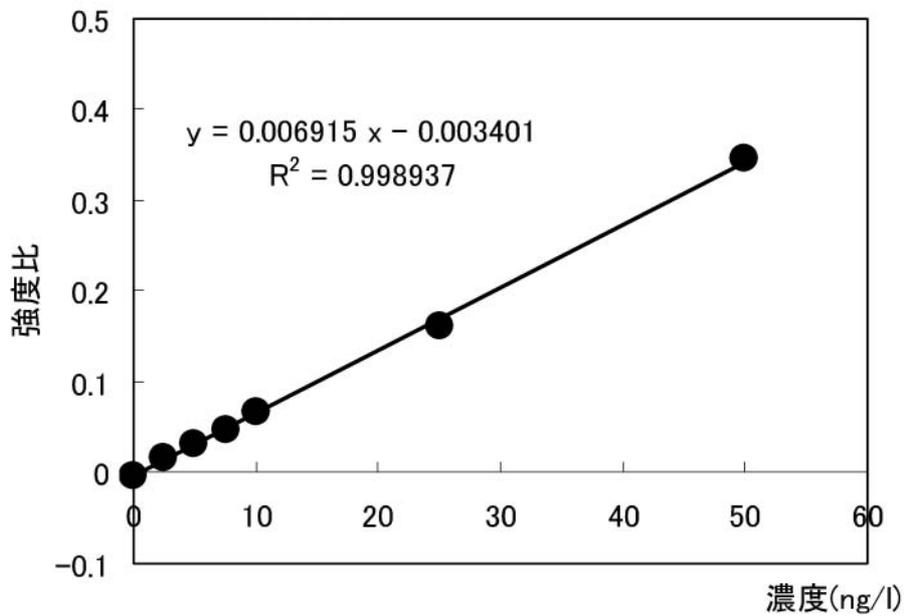


図2 検量線例

- 5) 環境省環境管理局水環境部土壤環境課地下水・地盤環境室：地下水中のMTBE（メチル・ターシャリー・ブチルエーテル）存在状況調査結果について，平成13年8月6日(2001)
- 6) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き（平成17年度版），平成18年3月（2006）