

論文

赤色に着色されたガソリンに含まれるETBE濃度の
液体シンチレーション計測による定量柚木 俊二^{*1)} 斎藤 正明^{*1)} 永川 栄泰^{*1)}

Determination of ETBE contents in red-dyed gasoline by liquid scintillation counting

Shunji Yunoki^{*1)}, Masaaki Saito^{*1)}, Yoshiyasu Nagakawa^{*1)}

Ethyl tert-butyl ether (ETBE) added in colorless gasoline can be theoretically measured by liquid scintillation counting (LSC), where ^{14}C is measured to determine the contents of bio-based carbons. However, red fuel dye in gasoline may cause "color quenching" in LSC measurements, which disturbs precise counting of ^{14}C . In this study we evaluated the effect of removing the red dye on the determination of ETBE contents in simulated gasoline (10% and 25% ETBE in petroleum benzene (E10 and E25)) by LSC. As expected, the red dye caused quenching in LSC, decreasing counting efficiency. This disturbance in LSC could not be completely corrected by the routinely applied external standard method. When E10 and E25 were treated with activated clay at the weight ratio of activated clay to simulated gasoline increased to 0.05, the counting efficiency increased to be similar levels when the dye was absent. On the other hand, the counting efficiency of the colorless simulated gasoline significantly decreased when the weight ratios of activated clay reached 0.2. We concluded that LSC could precisely determine ETBE contents in E10 and E25 by removing the red dye with activated clay at concentrations of 0.05-0.1.

キーワード: バイオ由来含量, バイオ燃料, エチルターシャリーブチルエーテル, 液体シンチレーション, 放射性炭素, ガソリン

Keywords: Bio-based content, Biofuel, Ethyl tert-butyl ether, Liquid scintillation, Radiocarbon, Gasoline

1. はじめに

自動車用燃料としてのバイオ燃料の利用が国際的に進められている。国際的に最も普及したバイオ燃料はバイオエタノールであるが、我が国においてガソリンに混合されるバイオ燃料としてはエチルターシャリーブチルエーテル (ethyl tert-butyl ether (ETBE)) が先んじている。平成24年3月30日に日本工業規格 JIS K2202 が改正され、ガソリンの種類としてバイオ燃料を10%含むガソリンE10燃料が規定された。また、平成24年4月1日「揮発油等の品質の確保等に関する法律施行規則の一部を改正する省令」が施行され、E10対応車用の燃料としてE10燃料を消費者に販売する事が認められた。

ETBE混合ガソリンの利用を促進するために、ガソリンに含まれるETBEの判別と定量を簡便に行う方法が求められている。ガソリンの様な化石燃料に含まれたバイオマス由来の化合物は、バイオマス炭素に含まれる放射性炭素 ^{14}C (半減期 5730年) を液体シンチレーション計測 (LSC) する事で定量可能である。米国工業規格 ASTM D6866 において、液体試料に含まれるバイオマス由来化合物の含有量をLSCで決定する方法が示されている。しかし、試料を完全燃焼

させてベンゼンを合成するという複雑な前処理が要求され、液体試料を直接計測できるというLSCの利点が活かされていないという問題があった。

ガソリンが無色であれば、LSCによる直接計測でバイオ燃料の含有量を定量する事ができる⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、我が国で流通するガソリンはJIS K2202の規定により赤～橙に着色され、LSCで直接計測する試料としては好ましくないと予想された。なぜならば、LSCによる ^{14}C 計測は試料の着色により生ずる“色クエンチング”によって妨害され、赤～橙は特に妨害の強い色だからである。都産技研がバイオエタノール混合ガソリン用に開発した“二段階水抽出法”^{(3)~(5)}は着色料を除去する有効な手段の一つであるが、水に抽出されないETBEには応用できない。

本研究では、赤色着色料の除去によってガソリン中のETBE濃度を定量できる事を実証する。石油ベンジン、ETBE、及びSolvent Red 26により赤色模擬ガソリンを調製した。脱色は活性白土により行った。活性白土はガソリン中の赤色着色料を吸着・除去する効果を持つ一方で、ETBEも吸着する事が明らかになったが、ETBE濃度を低下させずに脱色を行う活性白土/ガソリンの量比が存在する事を明らかにした。赤色に着色されたガソリンを脱色し、ガソリン中のETBE濃度をLSCで定量できると結論した。(なお、LSCに関連する専門用語の説明を論文末尾に付記した)

事業名 平成23,24年度 基盤研究

*1) バイオ応用技術グループ

2. 実験方法

2.1 模擬ガソリンの調製 石油ベンジン（和光純薬工業）とETBE（東京化成工業）を混合して模擬ガソリンを調製した。着色料を含まない無色透明な模擬ガソリン（白色模擬ガソリン）を、ETBE濃度0～25%の範囲で調製した（白色E0～E25）。白色模擬ガソリンに赤色着色料Solvent Red 26を5 ppm添加し、赤色模擬ガソリン（赤色E0～E25）を調製した。濃度5 ppmは市販ガソリンと目視で類似させた濃度である。

2.2 模擬ガソリンの脱色 活性白土を用いて赤色模擬ガソリンを脱色した。容量50 mLのポリプロピレン製遠心チューブ（Nunc）に粉末状の活性白土（和光純薬工業）を0.25～6 gの範囲で入れ、赤色模擬ガソリン20 gを加えた。活性白土の使用量は模擬ガソリンに対する重量比で表記した。1分間振り混ぜ、遠心分離機（2,500 rpm, 3 min）で活性白土を沈殿させた。上清をマイクロピペットで吸い上げ、ガラスバイアル中に保管した。

2.3 液体シンチレーション計測

(1) 計測操作 模擬ガソリンをLSC計数バイアルに5 g加え、総容量が約15 mLになる様に液体シンチレータ（Scintisol AL-1, 同仁化学研究所）を加えて混合した。白色模擬ガソリン及び脱色した赤色模擬ガソリンのバックグラウンド試料には石油ベンジンを、脱色しない赤色模擬ガソリンのバックグラウンド試料としては同濃度に着色した石油ベンジンを用いた。石油ベンジンとETBEのtSIE値（後述）はほぼ同じであり、模擬ガソリン計測のバックグラウンド試料として石油ベンジンが利用可能と判断した。

LSC装置（Tri-Carb 3180 TR/SL, パーキンエルマー）を用いて、 ^{14}C normal counting modeでバイアル中の ^{14}C 量を計測した。各試料を300 min計測し、計数率（counts per minute; cpm）を得た。得られた計数率からバックグラウンド計数率を差し引き、正味計数率とした。正味計数率を計数効率で除して壊変率（disintegration per minute; dpm）を算出し、試料中の ^{14}C 含有量すなわちETBE濃度の指標とした。計数誤差は $\pm 2\sigma$ で表記した。脱色操作をしていない試料のLSCを上記手順で実施する事を本研究では“直接LSC”と呼んだ。

(2) クエンチング補正機能 本研究に用いたLSC装置にはクエンチング補正のための外部標準線源として ^{133}Ba ガンマ線源が内蔵され、外部標準法としてtSIE（transformed spectral index of external standard）法を用いて計数効率を求める。外部標準法とは、クエンチングの無い試料にガンマ線を照射して得られるコンプトン電子のエネルギースペクトルを対照として、未知試料から得られるスペクトルの減衰から未知試料のクエンチングを見積もる方法である。エネルギースペクトルの強度はtSIE法によるフィッティングにより数値化される。クエンチングがゼロの場合のtSIE値が1000となり、クエンチングが強くなるにつれて小さくなる。tSIE値から未知試料の計数効率を求めるため、壊変率が既知で化学クエンチングの程度が異なる標準試料から得た計

数効率とtSIE値の関係式（クエンチカーブ）が作成される。

3. 結果

3.1 模擬ガソリンの直接LSC 赤色模擬ガソリンの直接LSCを行い、得られた壊変率を白色模擬ガソリンと比較した（図1）。白色模擬ガソリンのETBE濃度と壊変率はE5～E25の範囲で直線関係にあり、着色がなければ直接LSCによりETBEを濃度5%まで定量できる事を明確に示していた。

赤色模擬ガソリンの壊変率は白色模擬ガソリンよりも高くなる傾向があり、赤色模擬ガソリンと白色模擬ガソリンの壊変率の差はE8, E10, 及びE25において 2σ を超えた（図1）。ETBE濃度の異なる4種類の赤色模擬ガソリンの計数効率は79.1～80.9%の範囲であり、5種類の白色模擬ガソリンの計数効率85.8～86.6%よりも低かった。

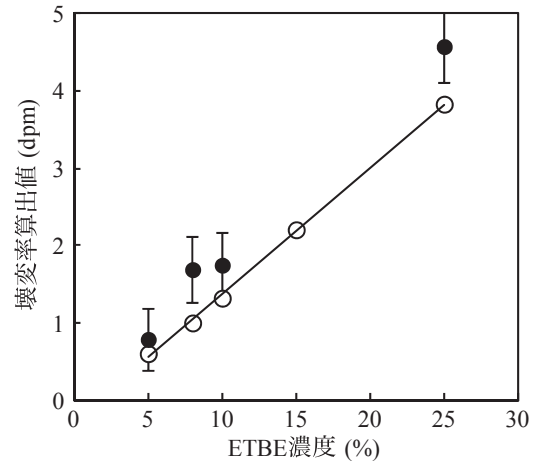


図1. 赤色模擬ガソリン（●）及び白色模擬ガソリン（○）の直接LSC計測により得られた壊変率とETBE濃度の関係
誤差は $\pm 2\sigma$

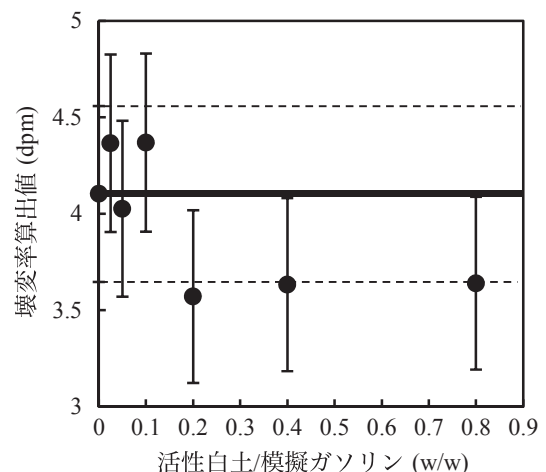


図2. 活性白土処理による白色E25の壊変率の変化
誤差は $\pm 2\sigma$ 。図中の太い実線は活性白土処理を行っていないE25（横軸0）の壊変率を、破線はその $\pm 2\sigma$ の上限と下限を示す。

3. 2 模擬ガソリンのLSCに及ぼす活性白土処理の影響

活性白土処理によるETBE濃度の変化が起こるかどうかも確認するため，白色E25に脱色操作と同じ活性白土処理を行った(図2)。活性白土使用量が0.2 w/w以上になると，得られた壊変率と活性白土処理をしていない白色E25の壊変率の差は計数誤差と同等もしくは超えた。活性白土にETBEが吸着された事を示唆していた。

3. 3 脱色処理を行った赤色E25のLSC

活性白土により赤色E25を脱色し，LSCを行った(図3)。活性白土の使用量が増加するにつれて計数効率が増加し，活性白土使用量が0.1 w/w以上で安定化した。その計数効率(85.2及び85.4%)は白色E25の計数効率86.1%に近似し，脱色がほぼ完全になされた事を示していた。壊変率については，全ての試料において白色E25の壊変率の計数誤差内に収まったが，活性白土の使用量が0.05 w/wまでは使用量に依存した増加傾向を示した。

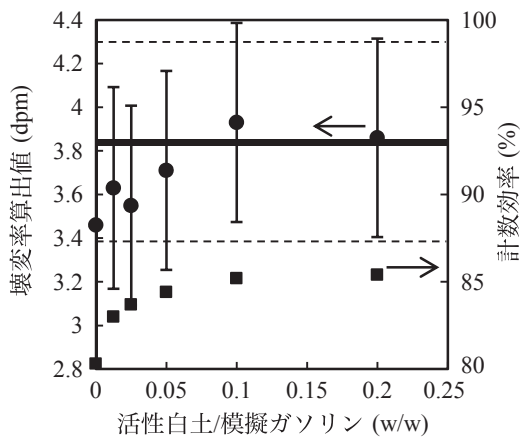


図3. 活性白土処理による赤色E25の計数効率(■)と壊変率(●)の変化
誤差は±2σ。図中の太い実線は白色E25の壊変率を，破線はその±2σの上限と下限を示す。

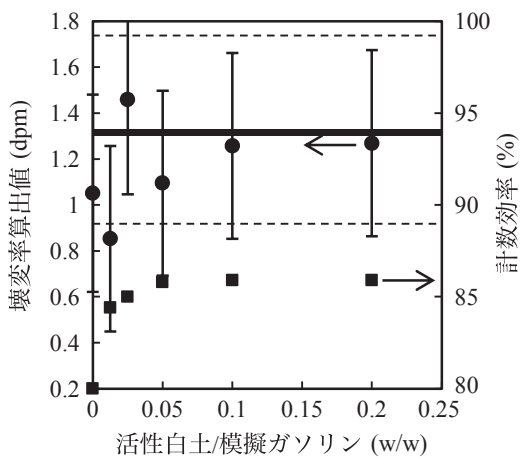


図4. 活性白土処理による赤色E10の計数効率(■)と壊変率(●)の変化
誤差は±2σ。図中の太い実線は白色Eの壊変率を，破線はその±2σの上限と下限を示す。

3. 4 脱色処理を行った赤色E10のLSC

活性白土により赤色E10を脱色し，LSCを行った(図4)。活性白土の使用量が増加するにつれて計数効率が増加する傾向は赤色E25と同じであったが，計数率の安定化が低い(0.05 w/w)活性白土使用量で達成された。その計数効率(85.8~85.9%)は白色E10の計数効率85.8%と一致し，脱色が完全になされた事を示していた。壊変率については，活性白土の使用量が0.0125 w/wのデータを除き，全ての試料において白色E10の壊変率の計数誤差内に収まった。活性白土の使用量が0.05 w/w以下では，赤色E25の結果と異なり，使用量と計数率の関係はばらついた。

4. 考察

試料中にバイオマス由来化合物がどの程度含まれているかを知る技術には，いくつかの重要なニーズがある。例えば，石炭火力発電に木質ペレットや生ごみ由来の燃料(Solid recovered fuel)が使われる場合⁽⁶⁾，あるいは化石資源由来の工業製品である汎用プラスチックにバイオプラスチックなどが混合される場合⁽⁷⁾などが挙げられる。これらのニーズに対しては，LSCとは別の¹⁴C計測法である加速器質量分析(AMS)で応える事ができ，すでにASTM D 6866法として運用されている。一方，バイオ燃料などの液体試料に対してはLSCが有用であり，簡便性の点でAMSよりも優れている。しかし，バイオ燃料の分析法としてAMSとLSCのどちらかを運用していくのかについてはまだ法整備がなされていない。我々の研究の主な目的は，法整備に先駆けて，国内ですでに流通しているETBE含有ガソリンのLSCによる定量方法を開発する事にある。

ガソリンを直接シンチレータと混合してLSCを行う事ができれば，それが最も簡単な方法である。しかし，ガソリンに含まれる赤色着色料によるクエンチングの影響を補正しきれず，正確なETBE濃度を求められない事がわかった。脱色が必要である事は明らかであった。

脱色のための色素吸着材として，我々は活性白土を用いた。斎藤は，バイオディーゼルが黄色であり直接LSCが困難という問題を解決するため，活性白土を充填したガラスカラムを通す事により脱色に成功した⁽⁸⁾。この成果を参考にし，本実験では，カラム式ではなく密閉容器内で活性白土と振り混ぜるバッチ式を用いた。ガソリンの揮発による組成変化⁽⁹⁾を避けるためである。活性白土による脱色は，ガソリン中のETBE濃度を変えない事が前提である。そこで我々は，脱色実験の前に，白色E25を活性白土処理し，LSCで求められる壊変率即ちETBE濃度が変化するかどうかを確認する実験を行った。白色E25に対する活性白土の使用量が0.2 w/w以上になると壊変率が有意に低下する事がわかった。ETBEが活性白土に吸着した事が示唆された。

モンモリロナイトの熱酸処理で得られる活性白土は化学式(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂・nH₂Oで表わされ，ナノスケールの層間に静電的吸着能により化合物を吸着する。Solvent Red 26の様な着色料と同じくETBEも極性を持ち，

文 献

- (1) Balat M and Balat H : "Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel.", *Appl Energ*, Vol.86, No.11, pp.2273-2282 (2009)
- (2) Dijks IJ, van der Windt E, Kaihola L, and van der Borg K : "Quantitative determination by ^{14}C analysis of the biological component in fuels.", *Radiocarbon*, Vol.48, No.3, pp.315-323 (2006)
- (3) Saito M and Nakamura M : "Easy C-14 measurement of bio-gasoline E3 by extraction with water.", *RADIOISOTOPES*, Vol.56, No.7, pp.383-385 (2007)
- (4) Saito M and Nakamura M : "Easy C-14 measurement of bio-gasoline E3 by double-extraction with water.", *RADIOISOTOPES*, Vol.56, No.9, pp.529-531 (2007)
- (5) Yunoki S and Saito M : "A simple method to determine bioethanol content in gasoline using two-step extraction and liquid scintillation counting", *Biores Technol*, Vol.100, No.23, pp.6125-6128 (2009)
- (6) Garg A, Smith R, Hill D, Simms N and Pollard S : "Wastes as co-fuels : The policy framework for solid recovered fuel (SRF) in Europe, with UK implications", *Environ Sci Technol*, Vol.41, No.14, p.4868 (2007)
- (7) Kunioka M, Inuzuka Y, Ninomiya F, Funabashi M : "Biobased Contents of Biodegradable Poly (ϵ -caprolactone) Composites Polymerized and Directly Molded Using Aluminium Triflate from Caprolactone with Cellulose and Inorganic Filler", *Macromol Biosci*, Vol.6, No.7, p.517 (2006)
- (8) Saito M : "Radiocarbon measurement of purified bio diesel fuel by a liquid scintillation counter", *RADIOISOTOPES*, Vol.58, No.7, p.455 (2009)
- (9) Saito M, Yunoki S, Suzuki T : "Possibility of Content Change in Bioethanol Gasoline during Pre-treatment Process for Using Accelerator Mass Spectroscopy", *RADIOISOTOPES*, Vol.59, No.12, p.727 (2010)

活性白土に同時に吸着されたと推定された。これは一見問題であるが、正確なLSC計測にとって十分な脱色が活性白土の使用量0.2 w/w以下で達成されれば、ETBEの定量が可能と考えた。そこで、赤色模擬ガソリンを脱色し、LSCを行う実験に移行した。

活性白土で脱色した赤色E10とE25をLSCで評価したところ、ガソリンに対する活性白土使用量が0.1~0.2 w/wの範囲であれば、ほぼ完全な脱色とETBEの定量を同時に達成できる事が明らかになった。活性白土使用量が0.1 w/w未満でもETBEは定量されたが、計数効率が白色模擬ガソリンよりも低かった。着色料が除去しきれずに残存した事が目視でも確認された。本研究で用いたLSC装置が着色料の残存による計数効率の低下を補正した事を意味するが、バックグラウンド計数率が本研究で用いたLSC装置よりも高い装置でも同様の補正が成されるとは断定できない。着色料の残存はできるだけ避けるべきであり、活性白土使用量0.1~0.2 w/wが適切であると考えられた。

5. 結論

我々は、赤色に着色されたガソリンを活性白土で脱色し、ガソリンに含まれるETBEをLSCで定量可能である事を実証した。活性白土にはETBEを吸着する性質があり、ガソリンに対する活性白土の適切な使用量は0.1~0.2 w/wの範囲であった。赤色に着色されたガソリンの直接LSCはクエンチングを補正しきれないため困難である事が明らかになった。活性白土による脱色操作は簡単であり、AMSよりも安価で操作が容易なLSCはバイオ燃料の検知法として有用であると結論した。

(用語説明)

- ・LSC：液体試料に含まれるベータ線放出核種 (^3H 及び ^{14}C 等)を計測する手法。 ^{14}C から放出されたベータ線の運動エネルギーが液体シンチレータの溶媒を励起させ、励起エネルギーが蛍光物質に移行して蛍光パルスが生じる。光電子増倍管で計数される蛍光パルス数とベータ線量と ^{14}C 数がそれぞれ比例関係にあるので、蛍光パルス数から ^{14}C 数を求める事ができる。
- ・壊変率：試料に含まれるベータ線放出核種 (本報告では ^{14}C)が単位時間あたりにベータ崩壊する数。
- ・計数率：試料に生じた壊変のうち、実際に計測される単位時間あたりの数。
- ・正味計数率：試料由来の計数率。計数率から試料由来ではない計数率(バックグラウンド計数率)を差し引いて得られる。
- ・計数効率：[正味計数率]÷[壊変率]×100で与えられる。 ^{14}C の壊変が計測される割合。
- ・クエンチング：計数効率が低下する現象。特に、生じた蛍光が試料の着色によって吸収される現象を“色クエンチング”と呼ぶ。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月13日再受付)