

Application Note

キーワード

- ・ バイオ燃料

技術

- ・ ラマン分光分析

アプリケーション

- ・ 化合物識別
- ・ 製造品質管理
- ・ 石油分析
- ・ 不正 / 偽造石油監視

モジュール式ラマン測定システムを用いたディーゼル燃料特性評価

Written by Yvette Mattley, PhD

ラマン分析は燃料の識別と評価に最適な手法です。サンプルの準備や、材料の識別や測定に動力が不要なので、幅広い分野でラマン測定が用いられていることは意外ではありません。

背景

燃料サンプルでは、異なる種類の炭化水素が存在し、組成によってそれぞれ異なるラマンの特徴を示すので、ラマンスペクトルに多様なスペクトルが見られます。



さらに、ケモメトリックモデルをラマンスペクトルデータから作成し、オクタンや濃度などの重要なパラメータの判断といった、より詳細な評価を行うことができます。燃料にラマンスペクトルのマーカーを添加し、不正燃料の検出にも応用することができ、燃料の組成、品質、入手先を現場で迅速に確認する事が可能になります。

バイオディーゼルは化石燃料ではなく、植物油や動物性脂から作られるディーゼルエンジン用燃料です。バイオディーゼルは、エステル交換と呼ばれる工程により製造されます。エステル交換とは、油や脂とアルコールを反応させ、グリセリン（石けんなどの製品を製造する際に用いられる）を取り除き、脂肪酸メチルエステルに近い物性に変換するバイオディーゼルの精製手法です。バイオディーゼルは、ほとんどのディーゼルエンジンをそのまま、もしくは少々の改変だけで、使用することが可能です。また、化石燃料と混合し排ガスをクリーンにし、排出量を削減することもできます。

軽油に比較して排出ガスや毒性が低い再生可能なエネルギー源にシフトしていく傾向において、バイオディーゼル製造は増加しつつあります。製造の増加につれて、バイオディーゼル精製工程で、入荷原材料の評価、製造工程のモニタリング、最終製品の品質確認など、ラマン分光分析が用いられる機会は数多くあります。

ラマン分光分析技術の人気の高まるにつれ、ラマン測定の実用性は劇的に広がりました。現在では、IDRaman-Miniのようなハンドヘルドシステムや、IDRaman readerのような研究室向けの完全一体化システム、または分光器、レーザ、光ファイバプローブとサンプルホルダなどのモジュールコンポーネントでユーザが独自のシステムを構築することもできます。

モジュール式ラマン分光には、Ventana、QE シリーズ、Maya2000 シリーズといった分光器など、裏面入射型 CCD アレーディテクタタイプの分光器のラインナップをご提供しています。このアプリケーションノートでは、ラマン測定や低出力、短波長の近赤外アプリケーション向けに構成された Maya2000 Pro-NIR を用いました。Maya2000 Pro-NIR は 780 から 1180nm の波長域用に構成されており、760nm のロングパスフィルタ、50 μ m スリット、NIR 反射に最適化されたゴールドミラーで構成されています。

測定条件

本アプリケーションノートのラマン測定には、Maya2000 Pro-NIR 分光器、785nm ラマンレーザ、785nm ラマン用ラマンカップルファイバプローブ、サンプルホルダを使用しました。短波長のレーザで励起した場合に頻発する蛍光バックグラウンドを避けるため、ラマン励起には 785nm レーザを選択しました。取得パラメータは、スキャンのアベレージングを行わず、ボックスカーのスミージングも行わない状態で、500 ミリ秒インテグレーションタイムです。トウモロコシ油サンプル（ディーゼルの代替品として使用されることもある）と化石燃料を小さなガラスのバイアルに入れて測定し、ディーゼル燃料の識別や、バイオディーゼル原料の特性評価にラマンがどれだけのことができるのか、明らかにしました。

結果

トウモロコシ油とディーゼルのラマンスペクトルを図 1 に示しました。サンプルに含まれる炭化水素のため、2つのスペクトルの形状には共通している部分もありますが、500-2000 cm^{-1} の範囲では、明らかに大きな違いが見られます。どちらのサンプルもディーゼルエンジンで使用するのに適していますが、化石燃料とトウモロコシ油ベースのバイオディーゼル燃料を区別する明確なラマンスペクトルが見られます。ラマンスペクトルの違いによって燃

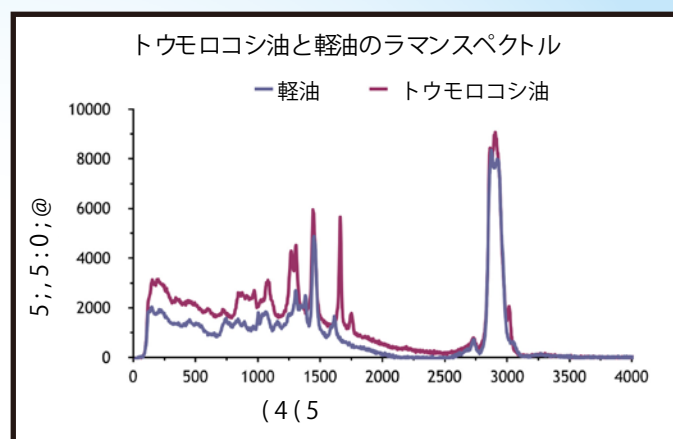


図 1：ラマン分光分析は、トウモロコシ油ベースのバイオディーゼル燃料と化石燃料を区別するための優れた手法です。

料のタイプを識別するだけでなく、適切なケモトリックモデルを適用してさらに分析を行う事で、不可欠な燃料パラメータなど、スペクトルからさらに定量的な情報を得ることができます。

トウモロコシ油のスペクトルに見られる大きな違いは、1600 ~ 1800 cm^{-1} にあるステアリン酸塩（獣脂や植物性油脂に見られる脂肪酸）の存在によるものです。予想通り、軽油のラマンスペクトルにはステアレートピークは見られません。ステアレート生成物とその他のスペクトルの違いによって 2 種類の燃料を容易に識別することができますが、スペクトルピークがそれよりも近接していたとしても、より狭いスリットを分光器の光学ベンチに用いることで、狭いスペクトル範囲でさらに高いラマンシフト解像度を得ることができます。

結論

炭化水素含有量がそれぞれ異なるため、ラマン分析を利用した識別と特性評価は燃料には最適です。燃料のラマンスペクトルは際立った特徴が多いため、重要な燃料パラメータの判断、燃料の識別、そして不正燃料の検出など、様々なアプリケーションに用いることができます。近赤外波長範囲での感度が高い Maya2000 Pro-NIR は、近赤外範囲の励起レーザと共にラマン測定には最適な選択となります。

上記の構成はラマン測定の一例ですが、多様なサンプルの種類や状態に適した様々な測定を可能にする、一体化システムやモジュールシステムなど、その他の構成例も数多くあります。Maya2000 PR-NIR の他、オーシャンオプティクスの QE シリーズ高感度分光器も電子冷却型 CCD を採用しており、強度の低いラマン散乱光を検出するため長いインテグレーションタイム（数秒）が必要な場合、ダークノ

イズの干渉を避けられます。Maya 2000Pro と QE 分光器の仕様固定モデルはラマン測定に最適化されており、カスタムモデル分光器はそれぞれの測定に必要な波長範囲と解像度に合わせるフレキシブルさが特徴です。

また、532nm や 782nm ラマンレーザなど、上記以外のラマン励起レーザオプションもお選びいただけます。励起レーザと分光器は厳しい製造環境や、サンプル内へ差し込む必要がある場合、ラボでの測定で焦点までの距離が様々な場合など、それぞれに応じて設計されたプローブと、組込みレーザーラインフィルターとシャッターのラマンプローブと、励起レーザと分光器を組み合わせることができます。カスタムのフローセルもフローサンプルのラマンモニタリングに選択可能です。

これらオプションの豊富さから、モジュール式ラマン測定は、発展してゆく測定のニーズを満たすために構成品の変更や追加が可能で、ほぼ無限の選択肢を実現しました。



営業部 オーシャンオプティクス課
東京都新宿区西早稲田 3-30-16
TEL : 03-6278-9470
E-mail : sales@oceanphotonics.com
URL: <http://www.oceanphotonics.com>

