ASTM D6584 と EN14105 を用いたバイオディーゼル (B100) 中のグリセリンとグリセリドの分析

アプリケーション

HPI/石油化学/高分子

著者

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

Chun-Xiao Wang
Agilent Technologies (Shanghai) Co., Ltd.
412 Ying Lun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai 200131
Peoples Republic of China

要約

ASTM メソッド D6584 と CEN メソッド EN14105 に従って、B100 バイオディーゼル中の遊離グリセリン (グリセロール) と総グリセリド (モノ-、ジ-、トリグリセリド) の分析を行いました。分析カラムと内径 530 µm の高温フューズドシリカリテンションギャップを接続することにより、メソッドの向上が実証されました。不活性であり、高温 GC オーブン操作用に設計されたキャピラリ・フロー・テクノロジー Ultimate Union を用いることで、この改善が可能になりました。Agilent 7890A GC システムは、D6584 と EN14105 両方の規格を上回るキャリブレーション、精度の性能を示しました。このアプリケーションノートでは、システムコンフィグレーションの他、バイオディーゼル中の遊離グリセリンと総グリセリドをうまく分析するためのガイドラインを紹介します。

緒言

バイオディーゼルは、再生可能な植物油や動物性脂肪から生成される自動車や暖房用燃料です。原油の価格高騰と入手困難という理由により、バイオディーゼルのような再生可能な燃料は、従来の石油燃料を代替、補完、あるいは延長させる方法として認識されています。バイオディーゼルは、エステル交換と呼ばれる処理で生成されます。植物油は触媒の存在下でメタノールと反応し、脂肪酸メチルエステル (FAME) とグリセリンの混合物を生成します。グリセリンとその他の汚染物質の除去後の、残りの FAME 混合物が純粋なバイオディーゼルです。オイルの由来に応じて、代表的なバイオディーゼルには、C_8 ～ C_{24} の飽和と不飽和両方の炭素鎖を有する FAME が含まれます。表 1 は、一般的な植物油から作られたバイオディーゼル中で検出された FAME の分布と相対量を示します [1]。

一般的に純粋なバイオディーゼルは燃料として使用されませんが、石油ディーゼルと混合されます。バイオディーゼルは記号 Bxx で定義され、xx は液体中の FAME 含有量の容積パーセントを示します。この命名法により、B100 は純粋な FAME、B50 は容積の 50 % の FAME を含み、B5 は容積の 5 % の FAME を含むことを示します。

一般的に市販されているバイオディーゼル混合物は B2、B5、B20 です。バイオディーゼルは燃料または混合原液として販売する前に、規格を満たす必要があります。ASTM 規格 D6751 と欧州標準化委員会 (CEN) 規格 EN14214 では、バイオディーゼルの混合と自動車燃料に同様の規格を設定しています [2,3]。各規格の重要項目は、バイオディーゼル中の遊離グリセリンとグリセリドについての制限です。遊離グリセリンはバイオディーゼル製造の副産物です。モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドは、部分的に反応したオイルであり、完成品のバイオディーゼル中で汚染物質になる可能性があります。多量の遊離グリセリンは、分離の問題の原因になる恐れがあり、多量のグリセリドとグリセリンは、エンジン沈着物の増加を引き起こす恐れがあります。表 2 に、各規格で設定された制限を示します。

表 1. 植物油から生成された FAME の分布と相対量

	FAME の重量 %											
油の種類	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0 C18:3	C20:1 C22:0	C22:1
菜種				2–5	0.2	1–2	10–15	10–20	5–10	0.9	50–60	
大豆			0.3	7–11	0–1	3–6	22–34	50–60	2–10	5–10		
ヤシ			1–6	32–47		1–6	40–52	2–11				
ココナッツ	5–9	4–10	45–52	13–18	7–10		1–4	5–8	1–3			
パーム核油	2–4	3–7	44–51	14–19	6–9	0–1	1–3	10–18	1–2		1–2	

表 2. バイオディーゼルの遊離、総グリセリンの規格

	EN14214		ASTM D6571	
	限度 (% m/m)	テストメソッド	限度 (% m/m)	テストメソッド
遊離グリセリン	最大 0.02	EN14105	最大 0.020	D6584
モノグリセリド	最大 0.80	EN14105	NA	D6584
ジグリセリド	最大 0.20	EN14105	NA	D6584
トリグリセリド	最大 0.20	EN14105	NA	D6584
総グリセリン	最大 0.25	EN14105	最大 0.240	D6584

ASTM と CEN では、規格仕様を満たすための物理的および化学的テストメソッドが定義されています。重要な化学的テストでは、B100 中の遊離グリセリンとグリセリドの含有量を測定します。2 つのガスクロマトグラフメソッド、EN14105 と D6584 は、この測定を行うために開発されました [4,5]。両方ともサンプル前処理、機器コンフィグレーション、操作条件、レポート作成は、ほぼ同一です。グリセリンとグリセリドは極性があり高沸点であるため、GC への注入前に、揮発性を高め活性を落とすために、まず誘導体化する必要があります。これらの化合物を容易に分析するために、クールオンカラム注入口 (COC) と高温キャピラリカラムを使用しました。このメソッドを用いる場合の別の重要検討事項は、バイオディーゼルの由来です。両メソッドは、菜種、大豆、ヒマワリ、ヤシなどの植物油から生成された B100 に対して開発されました。このメソッドは、ココナッツやパーム核油などのラウリン酸油から生成された B100 には適していないことが知られています。

実験

機器コンフィグレーション

表 3 に、この実験に使用した GC コンフィグレーションの詳細を記載します。サンプル気化を向上し、標準テーパ付きニードルシリンジを用いてサンプル注入を簡単に行うために、内径 530 µm 高温リテンションギャップをオンカラム注入口と分析キャピラリカラムの間に用いました。リテンションギャップと分析カラムを接続するために、Agilent キャピラリ・フロー・テクノロジー Ultimate Union を使用しました。表 4 に、この分析に使用した GC 操作条件を示します。

標準試料とサンプルの前処理

ASTM と CEN メソッドで規定された濃度のグリセリン、モノオレイン、ジオレイン、トリオレイン、ブタントリオール (内部標準 #1)、トリカプリン (内部標準 #2) を含む市販の標準試料原液を購入しました。この分析に使用した標準試料と他の化学試薬を表 3 に示します。

ASTM と CEN メソッドで規定された割合で個々の標準試料原液を混合し、5 つの 検量線作成用標準試料を調製しました。混合後、誘導体化試薬の N-メチル-N-(トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (MSTFA) 100 µL を各標準試料に加えました。20 分後、試薬グレードの n-ヘプタン 8 mL を各標準試料に加えました。これらの混合液をガスクロマトグラフに直接注入しました。

サンプル前処理は、ASTM と CEN メソッドの手順に従いました。このアプリケーションノートでは、大豆油と菜種油からの B100 のサンプル 2 つを使用しました。各サンプルを 4 日連続で 2 回分析しました。この際、標準試料と検量線の作成を毎回行いました。

表 3. システムコンフィグレーション (SP1 7890-0294)

標準 7890A GC ハードウェア	
G3440A	Agilent 7890A シリーズ GC
オプション 122	エレクトロニックニューマティック コントロール (EPC) 付きクールオンカラム 注入口
オプション 211	EPC コントロール付きキャピラリ水素炎 イオン化検出器 (FID)
G2613A	Agilent 7683 オートサンプラ
カラム	
分析カラム	DB-5ht、15 m x 内径 0.32 mm x 膜厚 0.1 µm (部品番号 123-5711)
高温リテンションギャップ	不活性処理済みフューズドシリカチューブ、 1 m x 内径 0.53 mm (部品番号160-2865-5、 長さ 5 m)
ユニオン	キャピラリフローテクノロジー Ultimate Union キット (部品番号 G3182-61580)
ユニオンフェラル	0.32 mm カラム Siltite フェラル (部品番号 5188-5362) 0.53 mm カラム Siltite フェラル (部品番号 5188-5363)
データシステム	Agilent Multitechnique ChemStation
消耗品	
5181-1267	10 µL テフロン固定型オートインジェクタシリンジ
標準試料と試薬*	
44892-U	グリセリン標準試料原液、1 mL、500 µg/mLのピリジン溶液
44893-U	モノオレイン標準試料原液、3 mL、5,000 µg/mLのピリジン溶液
44894-U	ジオレイン標準試料原液、2 mL、5,000 µg/mLのピリジン溶液
44895-U	トリオレイン標準試料原液、2 mL、5,000 µg/mLのピリジン溶液
44896-U	ブタントリオール内部標準 #1、5 mL、 1,000 µg/mL のピリジン溶液
44897-U	トリカプリン内部標準 #2、5 mL、 8,000 µg/mL のピリジン溶液
394866-10X1ML	MSTFA 誘導体化グレード試薬 N-メチル-N-(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド
H2198	試薬グレード n-ヘプタン

*Sigma-Aldrich (PO Box 14508, St. Louis, MO 63178, USA) から入手

表 4. 機器条件

クールオンカラム注入口	
モード	ランプ
初期温度	オーブントラック、約 50 °C
圧力	7.6 psi ヘリウム
注入量	1 µL
初期カラム流量	3.0 mL/min、定圧モード
FID 温度	380 °C
オーブン温度プログラム	50 °Cで 1 分間 15 °C/min で 180 °Cに、0 分間保持 7 °C/min で 230 °Cに、0 分間保持 30 °C/min で 380 °Cに、10 分間保持

結果と考察

標準試料の分析後、Agilent ChemStationで、グリセリン、モノオレイン、ジオレイン、トリオレインの直線検量線を計算しました。各化合物に対する検量線は優れた直線性とゼロに近い y 切片を示しました。これらの検量線を図 1 に示します。

各化合物の相関係数 (r^2) は、ASTM と CEN メソッドに記述されている 0.99 の規格を上回りました。図 2 には、大豆 B100 と菜種 B100 に対して得られた代表的なクロマトグラムを示します。各クロマトグラムで見られた大きなピークは、サンプル中に存在する FAME です。図 3 には、菜種のクロマトグラムで、グリセリン、モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドが溶出す部分を示します。各化合物のピーク同定は、ASTM メソッドに記載された相対リテンションタイムを用いて行いました(表 5)。最初の内部標準である 1,2,4-ブタントリオールのリテンションタイムは、グリセリンの同定に使用しました。2 番目の内部標準であるトリカプリンのリテンションタイムは、モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドの同定に使用しました。

ASTM と CEN メソッドで詳述された手法を用いて、グリセリンの検量線から得られた値で各サンプル中のグリセリン量を計算しました。同様に、モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリドの量は、それぞれの検量線の値から算出しました。表 6 には、各サンプル中で検出されたグリセリンとグリセリドの量を記載しています。

分析の精度は、同じ機器で 1 人のオペレータにより、同じ日に分析した同じサンプルの2 回連続分析の差で示しました。この再現性測定は、4 日連続で各サンプルに対して行いました。表 7 には、ASTM D6584 メソッドの規格と比較した、精度測定の結果を示します。これらの結果は、1日の分析の精度が非常に優れていることを示しています。

ASTM D6584 と EN14105 は、サンプル前処理に時間がかかる、内径 0.32 mm カラムへのサンプル注入の自動化が容易ではない、キャリブレーションが難しいなど、多くの理由のために実行が困難なメソッドです。しかし、良好で正確な結果を得るためのいくつかのガイドラインや手順があります。

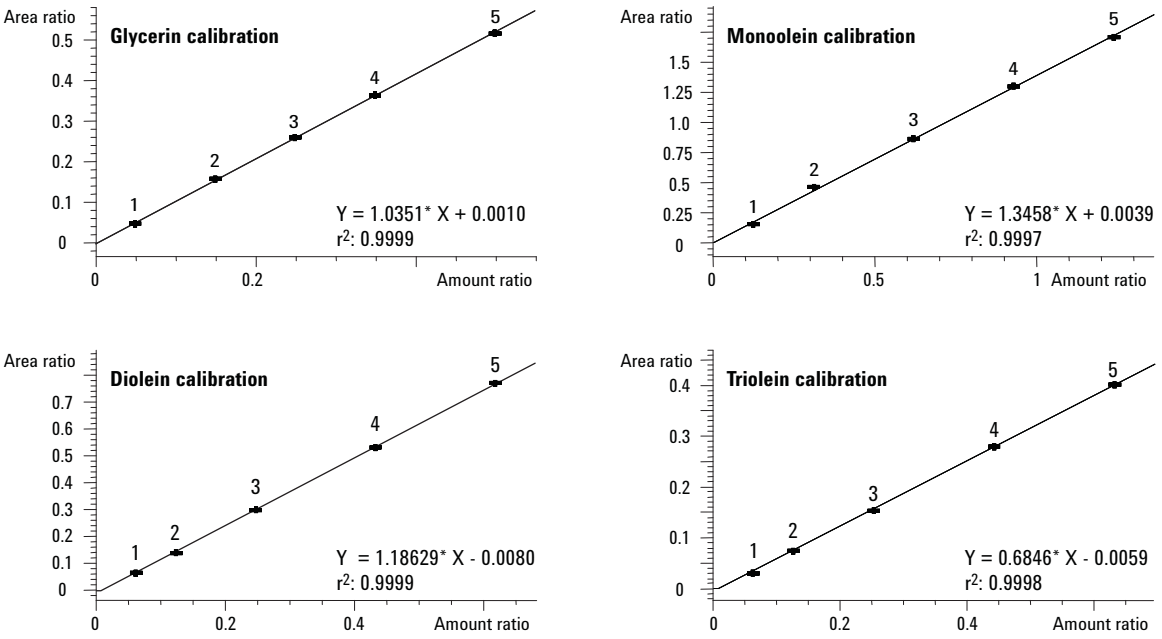


図 1. グリセリン、モノオレイン、ジオレイン、トリオレインの検量線

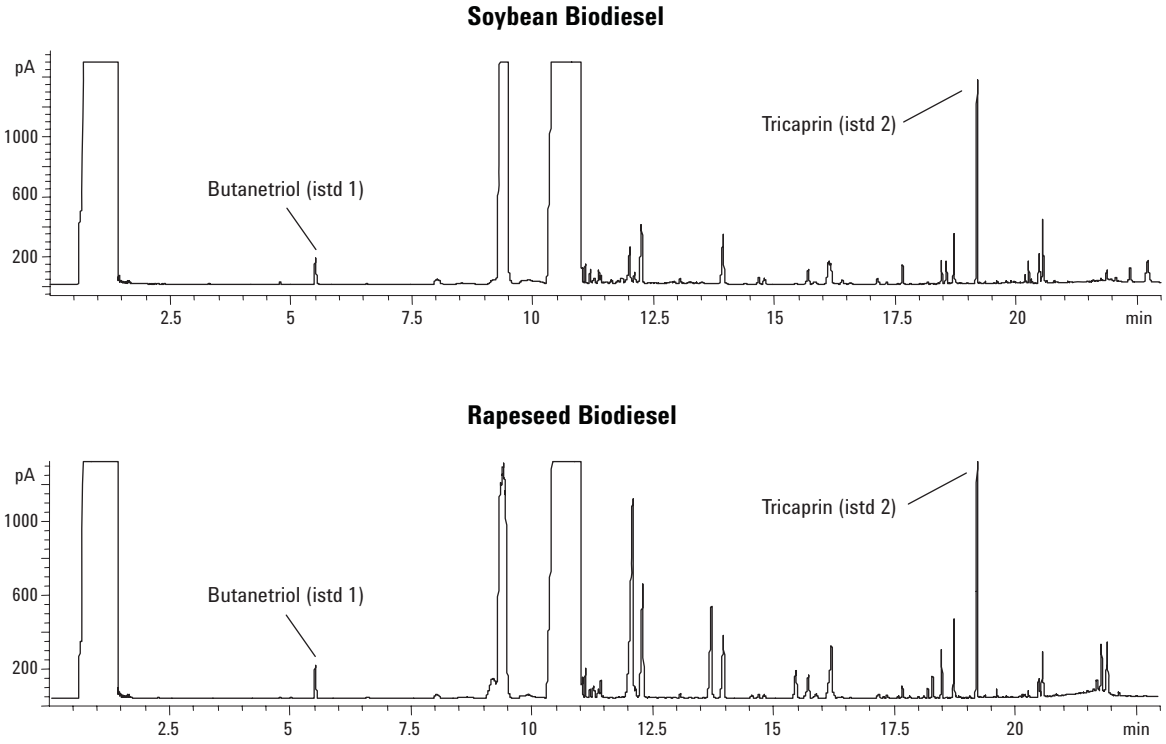


図 2. 2 つの B100 バイオディーゼルサンプル中の遊離と総グリセリンの代表的な分析を示すクロマトグラム

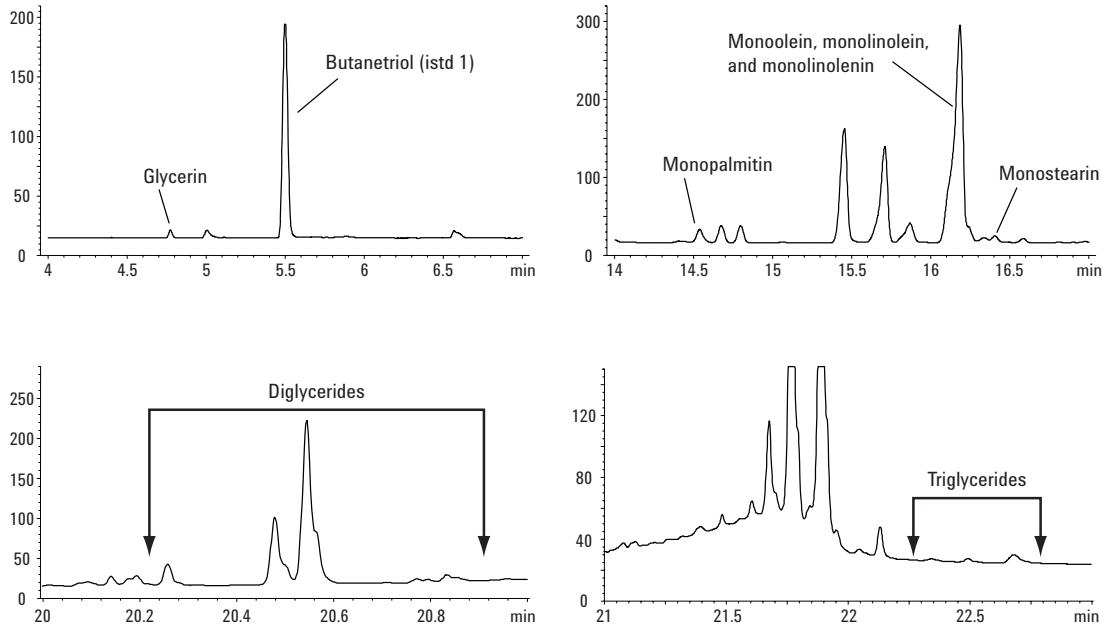


図 3. 菜種 B100 バイオディーゼルのサンプル中で検出されたグリセリン、モノグリセリド、次グリセリド、トリグリセリドの詳細

サンプルと標準試料の前処理

1. 毎日、新たな標準試料を調製します。標準試料の調製後は、数時間以上保管しないでください。
2. 市販の調整された標準試料、または、ガラスアンプルで密閉した標準試料を用います。標準溶液を1 日で使いきれなかった場合、後で使用するために保管しないでください。水が溶液内に蓄積する恐れがあり、誘導体化を阻害することになります。
3. 誘導体化グレードの MSTFA のみを使用します。レーザーグレードは、試薬の有効性を下げる恐れがある溶媒を含みます。密閉されたガラスアンプルで少量ずつMSTFA を購入するのが最適です。標準試料と同様に、使用しなかった MSTFA は廃棄します。
4. 清潔で乾燥したガラス器具とピペットを使用します。
5. 完成品の B100 のみを分析します。メタノールや水が多く含まれると誘導体化が阻害されるため、このメソッドを工程の途中のサンプルに使用しないでください。
6. 調製直後にすべてのサンプルを分析します。調製したサンプルを数時間以上、特に湿度の高い環境で保存しないでください。

GC 分析

GC 注入口とカラムの間にリテンションギャップを使用することを推奨します。リテンションギャップはピーク形状とサンプル気化を向上させ、カラム効率も維持します。内径 0.53 mm リテンションギャップを使用した場合の、グリセリンと 1,2,3-ブタントリオールのピーク形状の向上を図 4 に示します。リテンションギャップはサンプル中に含まれる非揮発性化合物を捕捉するため、カラム寿命も延ばします。内径 0.53 mm リテンションギャップは標準テーパ付きシリンジニードルに適合するため、サンプル注入も容易になります。

リテンションギャップ使用に伴う問題は、トリグリセリド溶出のために高いオーブン温度 (380 °C) が必要なことです。大部分のフューズドシリカチューブは、350 °C

表 5. ピーク同定に使用した相対リテンションタイム

	RRT (内部標準 1)	RRT (内部標準 2)
グリセリン	0.85	
1,2,3-ブタントリオール (内部標準 1)	1.00	
モノパルミチン		0.76
モノオレイン、モノリノレン、モノリノレニン、モノステアリン		0.83 – 0.86
トリカプリン (内部標準 2)		1.00
ジグリセリド		1.05 – 1.09
トリグリセリド		1.16 – 1.31

表 6. 遊離と総グリセリンの重量パーセント

	大豆 B100 バイオディーゼルでの %(m/m)			
	1 日目 (平均)*	2 日目 (平均)*	3 日目 (平均)*	4 日目 (平均)*
遊離グリセリン	0.004	0.004	0.004	0.004
モノグリセリド	0.287	0.280	0.285	0.290
ジグリセリド	0.533	0.527	0.533	0.546
トリグリセリド	0.387	0.371	0.340	0.304
	菜種 B100 バイオディーゼルでの %(m/m)			
	1 日目 (平均)*	2 日目 (平均)*	3 日目 (平均)*	4 日目 (平均)*
遊離グリセリン	0.002	0.002	0.002	0.002
モノグリセリド	0.365	0.375	0.370	0.371
ジグリセリド	0.256	0.262	0.256	0.256
トリグリセリド	0.021	0.019	0.018	0.016

* 各サンプルに対して 1 日あたり 2 回の分析の平均

表 7. 4 日間の 2 つの B100 バイオディーゼルサンプルの再現性結果

	大豆 B100 バイオディーゼル				
	ASTM D6584 仕様 (% m/m)	測定した再現性 (% m/m) 1 日目	2 日目	3 日目	4 日目
グリセリン	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
モノグリセリド	0.021	0.005	0.007	0.007	0.000
ジグリセリド	0.021	0.008	0.008	0.014	0.000
トリグリセリド	0.032	0.008	0.004	0.005	0.000

	菜種 B100 バイオディーゼル				
	ASTM D6584 仕様 (% m/m)	測定した再現性 (% m/m) 1 日目	2 日目	3 日目	4 日目
グリセリン	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
モノグリセリド	0.021	0.007	0.000	0.006	0.000
ジグリセリド	0.021	0.003	0.002	0.000	0.000
トリグリセリド	0.032	0.002	0.000	0.001	0.000

以上で使用できません。また、従来型のカラムユニオンはその温度以上ではリークの恐れがあります。高温フューズドシリカチューブと組み合わせた Agilent キャピラリ・フロー・テクノロジー Ultimate Union はこの問題を解決できます。Ultimate Union は、不活性を失わず 400 °Cまで使用できる不活性化処理済みステンレスで作られています。リテンションギャップの高温ポリイミドコーティングにより、380 °C まで使用できます。

このユニオンを使用するには、ユニオン用に設計された金属フェラルを用いて、リテンションギャップとカラムを正しく接続する必要があります。次に、カラム接続部に重量がかからないように、ユニオンを完全に支える必要があります。ユニオンフィッティングを GC オーブン壁に支持するためのブラケットが、Ultimate Union キットに同梱されています。これを行わないと、350 °C 以上で数回分析しただけで大きな漏れを起こし、カラムの損傷を引き起こす恐れがあります。図 5 に、GC オーブンのブラケットに支持されたユニオンの正しい設置状態を示します。この写真から、カラムやリテンションギャップにストレスがないことを確認できます。さらに、この接続の寿命を延ばすには、分析と分析の間のオーブン温度を 50 °Cに保つ必要があります。サンプル分析前に、ユニオンに漏れがないか確認することもお勧めします。漏れが見つかった場合、新しいフェラルを用いてユニオンを新たに接続し、サンプル分析前にカラム性能を評価します。

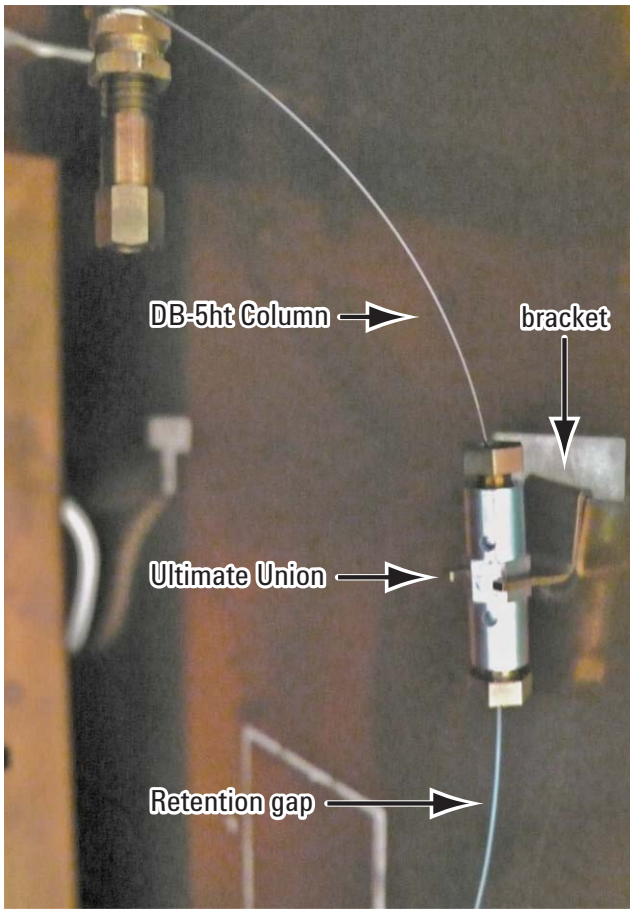


図 5. キャピラリ・フロー・テクノロジー Ultimate Union で接続されたリテンションギャップと分析カラム

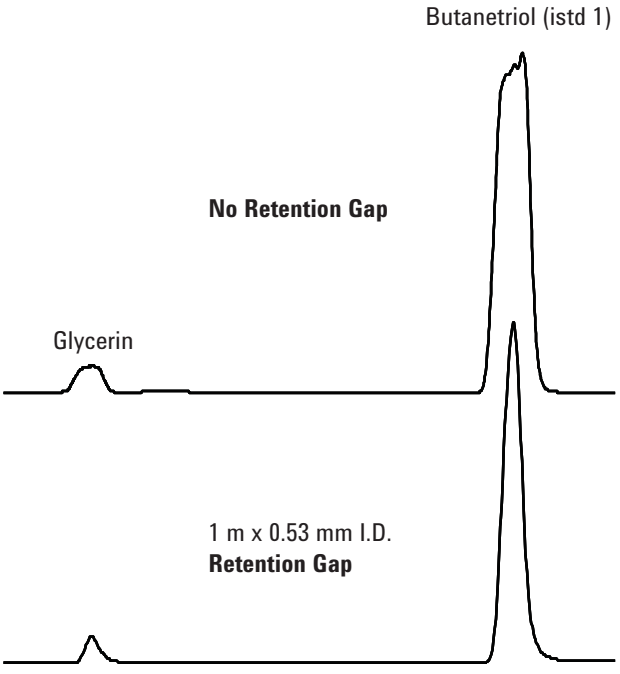


図 4. リテンションギャップとキャピラリ・フロー・テクノロジー Ultimate Union を用いた場合のグリセリンと 1,2,3-ブタントリオールのピーク形状の向上

結論

ASTM D6584 と EN14105 を用いて、遊離と総グリセリンの分析を行いました。両方のメソッドはサンプル前処理と分析に関してほぼ同一です。このアプリケーションノートでは、このメソッドに対応する Agilent 7890A ガスクロマトグラフのコンフィグレーションを説明しました。慎重なサンプル前処理を行い、高温リテンションギャップとキャピラリ・フロー・テクノロジー Ultimate Union を用いることで、ASTM D6584、EN14105メソッドのキャリブレーションと精度の規格を満たす、あるいは上回る結果を得ることができます。

参考文献

1. K. Shaine Tyson, “Biodiesel Handling and Use Guidelines,” National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004, September 2001
2. “D6751 Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuel,” ASTM International, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA
3. “EN14214 Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines, Requirements and Test Methods,” European Committee for Standardization: Management Centre, rue de Stassart 36, B-1050 Brussels, 2003
4. “D6585 Test Method for Determination of Free and Total Glycerine in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography,” ASTM International, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA, USA, 2003

www.agilent.com/chem/jp

5. “EN14105 Fat and Oil Derivatives–Fatty Acid Methyl Esters (FAME)–Determination of Free and Total Glycerol and Mono-, Di- and Triglyceride Content,” European Committee for Standardization: Management Centre, rue de Stassart 36, B-1050 Brussels, 2003

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

アジレントは、本資料に誤りが発見された場合、また、本資料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。また、本資料掲載の機器類は薬事法に基づく登録を行っておりません。

本資料に記載の情報、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、本資料を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

© Agilent Technologies, Inc. 2007

Printed in Japan
September 20, 2007
5989-7269JAJP

Agilent Technologies