

改訂 EN14103:2011 メソッドを使用した バイオディーゼル中の全脂肪酸メチル エステル (FAME) および リノレン酸メチルの GC 分析

アプリケーションノート

著者

James D. McCurry, Ph.D.
Agilent Technologies

概要

欧州で新たに改訂された EN14103:2011 メソッドを実行するように Agilent 7890 シリーズ GC を構成しました。このメソッドは完成品の B100 バイオディーゼル中の FAME 含有量を測定するためのものです。種類の異なる 4 つのバイオディーゼルサンプルを手動で前処理し、このシステムを使用して分析しました。バイオディーゼルの種類ごとに、全 FAME およびリノレン酸メチルの含有量を、このメソッドの仕様を上回る精度で測定しました。

はじめに

2011 年に欧州標準化機構 (CEN) は、完成品のバイオディーゼルの品質測定に使用する 2 つの重要な GC メソッドを更新しました。1 つ目のメソッド、EN14105:2011 は、完成品のバイオディーゼル中のグリセロールおよびグリセリン不純物を分離、定量するために使用します [1]。最近、このメソッドを使用した 7890 シリーズ GC の動作と性能に関するアプリケーションノートを作成しました [2]。2 つ目の更新されたメソッド、EN14103:2011 は、完成品のバイオディーゼル中の全 FAME 含有量とリノレン酸メチル含有量の定量に使用します [3]。このメソッドは、動物性脂肪やバイオディーゼル原料油混合物が含まれるバイオディーゼルサンプルの総合的な分析精度を改善し、クロマトグラフィーの性能を向上させるように改訂されました。このアプリケーションノートでは、EN14103:2011 メソッドを使用した 7890 シリーズ GC の動作と性能を説明しています。



Agilent Technologies

実験方法

サンプル前処理

大豆、菜種、ヤシ、菜種/ヤシブレンド (体積で 50/50 wt%) の 4 種類の B100 バイオディーゼルを前処理しました。約 100 mg の各サンプルを 12 mL バイアルに個別に計量し、次に約 100 mg のノナデカン酸メチル (C19:0) を内部標準として加えました。サンプルと内部標準の重量を 0.1 mg の単位まで記録した後、各サンプルと内部標準を 10 mL のトルエンに溶解しました。バイオディーゼルの前処理を 2 回ずつ行い、分析の再現性を確認しました。

GC 分析

メソッドの要件に従って 7890 シリーズ GC を構成しました。この構成を表 1 に示します。7890 シリーズ GC の動作条件をメソッドに従って設定し、表 2 に示します。バイオディーゼルサンプルを分析する前に、ヘキサン酸メチル (C6:0) からネルボン酸メチル (C24:1) までの 21 種類の FAME の混合サンプルをトルエンに溶解し、7890 シリーズ GC で分析しました。得られたクロマトグラム中のメチルエステルピークは、バイオディーゼルサンプルでは一般的な順番で溶出しました。バイオディーゼルサンプルを 1 µL ずつ GC に注入し、得られるクロマトグラムを記録しました。分析は、各サンプル 2 回ずつ行いました。その後、サンプル内で同定された FAME のピーク面積を積分して求め、すべてのエステルとリノレン酸メチルの含有量を計算しました。

表 1. EN 14103:2011 のための Agilent 7890A シリーズ GC の構成

標準的な Agilent 7890A シリーズ GC のハードウェア構成

G3440A	Agilent 7890A シリーズ GC
オプション 112	EPC 制御の 100 psi スプリット/スプリットレス 注入口
オプション 211	EPC 制御のキャピラリーカラム専用 FID
G4513A	Agilent 7693 オートインジェクタ
19091N-133	HP-INNOWax カラム、30 m × 0.25 mm × 0.25 µm

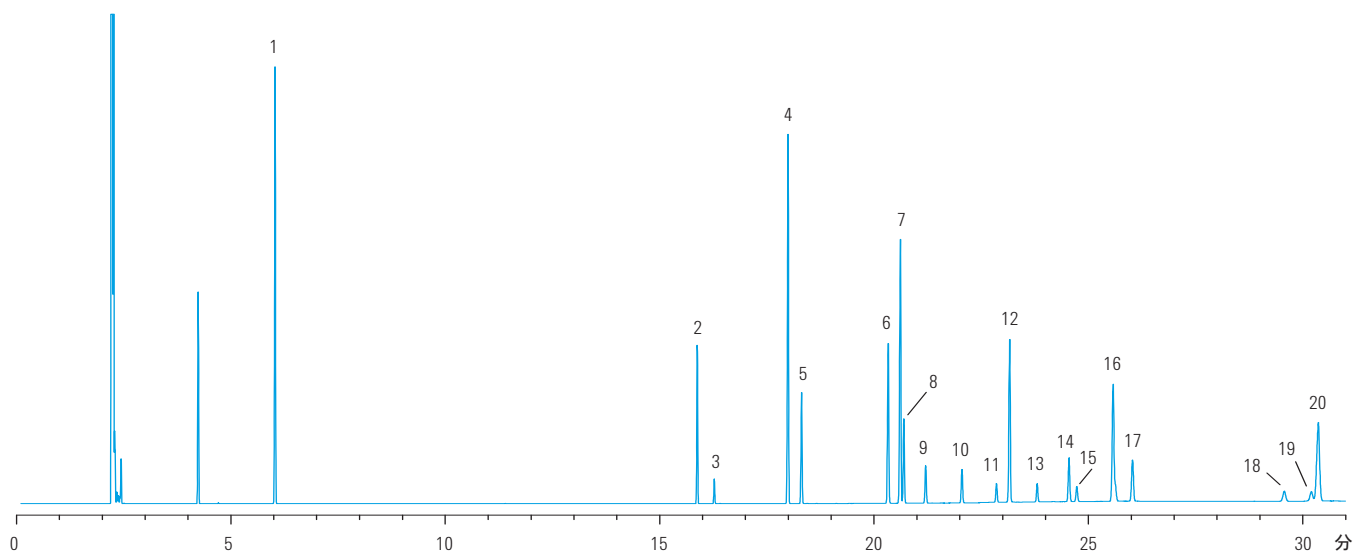
表 2. エステルおよびリノレン酸メチルエステル含有量を測定するための GC 条件

スプリット/スプリットレス注入口

温度	250 °C
スプリットフロー	100 mL/min
カラムの流量	ヘリウム、1 mL/min コンスタントフロー
カラム温度	60 °C で 2 分間 10 °C/min で 60~200 °C 5 °C/min で 200~240 °C 240 °C で 7 分間保持
FID	250 °C

結果と考察

C6:0 から C24:1 までの 21 種類のメチルエステルのリテンションタイムと溶出順序を図 1 に示します。ベヘン酸メチル (C22:0) とエイコサペンタエン酸メチル (C20:5) を除くすべての FAME が分離されました。この 2 つの化合物は 25.582 分で共溶出しています。一般に、炭素数が多い FAME ほどリテンションタイムが長くなりますが、多価不飽和エステルであるベヘン酸メチル (C22:0) とドコサヘキサエン酸メチル (C22:6) はリテンションタイムが長くなります。この原因は、同じ炭素数を持つ FAME の場合、二重結合の数が少ない、または飽和した FAME よりもこれら 2 つの FAME の方がより大きな極性を持つためです。



ピーク番号	名称	RT (分)	ピーク番号	名称	RT (分)
1	ヘキサ酸メチル	C6:0 6.031	11	アラキン酸メチル	C20:0 22.857
2	ミリスチン酸メチル	C14:0 15.878	12	エイコサン酸メチル	C20:1 23.166
3	ミリストレイン酸メチル	C14:1 16.275	13	エイコサジエン酸メチル	C20:2 23.808
4	パルミチン酸メチル	C16:0 17.996	14	アラキドン酸メチル	C20:4 24.551
5	パルミトレイン酸メチル	C16:1 18.311	15	エイコサトリエン酸メチル	C20:3 24.730
6	ステアリン酸メチル	C18:0 20.332	16	ベヘン酸メチルおよび エイコサペンタエン酸メチル	C22:0 25.582 C20:5 25.582
7	オレイン酸メチル (9)	C18:1 20.617	17	エルカ酸メチル	C22:1 26.031
8	オレイン酸メチル (11)	C18:1 20.697	18	リグノセリン酸メチル	C24:0 29.574
9	リノール酸メチル	C18:2 21.205	19	ネルボン酸メチル	C24:1 30.203
10	リノレン酸メチル	C18:3 22.052	20	ドコサヘキサエン酸メチル	C22:6 30.365

図 1. C6:0～C24:1 FAME のリテンションタイムと溶出順序

図 2 のクロマトグラムは、大豆バイオディーゼルサンプル中の FAME の典型的な分析結果を示しています。内部標準であるノナデカン酸メチル (C19:0) は、この種のバイオディーゼルによく見られる C16 および C18 FAME から十分に分離されています。図 2 中に挿入したクロマトグラムは、このサンプルでリノレン酸メチル (C18:3) の異性体として同定されたピークを示しています。リノレン酸メチル総含有量の算出時には、これらの 3 つのピーク面積を合計します。図 3 のクロマトグラムは、この実験で分析したその他のバイオディーゼルサンプルを示しています。

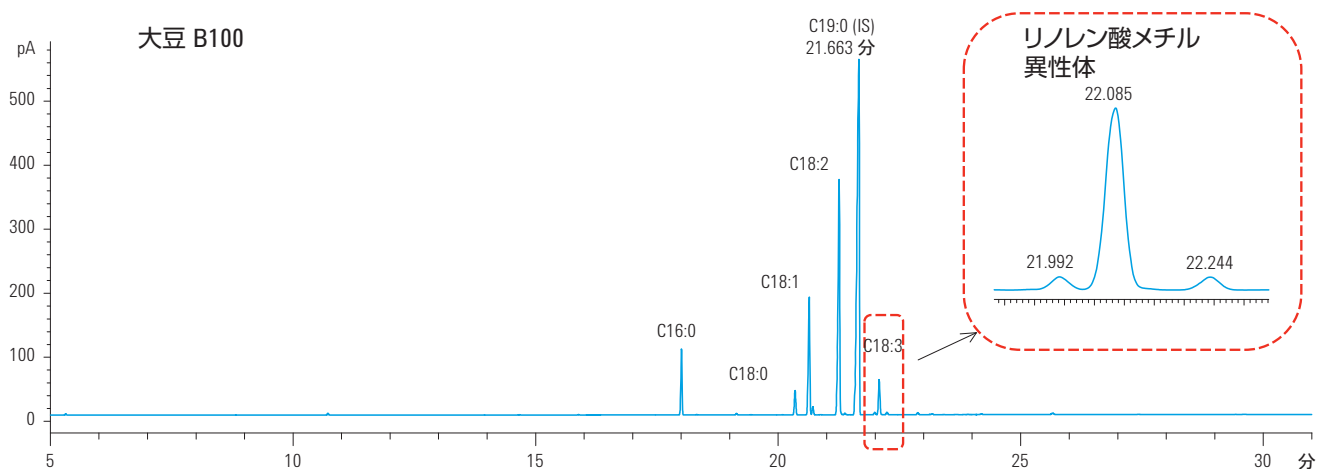


図 2. 大豆 B100 バイオディーゼル中の全 FAME の分析。挿入したクロマトグラムはリノレン酸メチルの 3 つの異性体を示します。

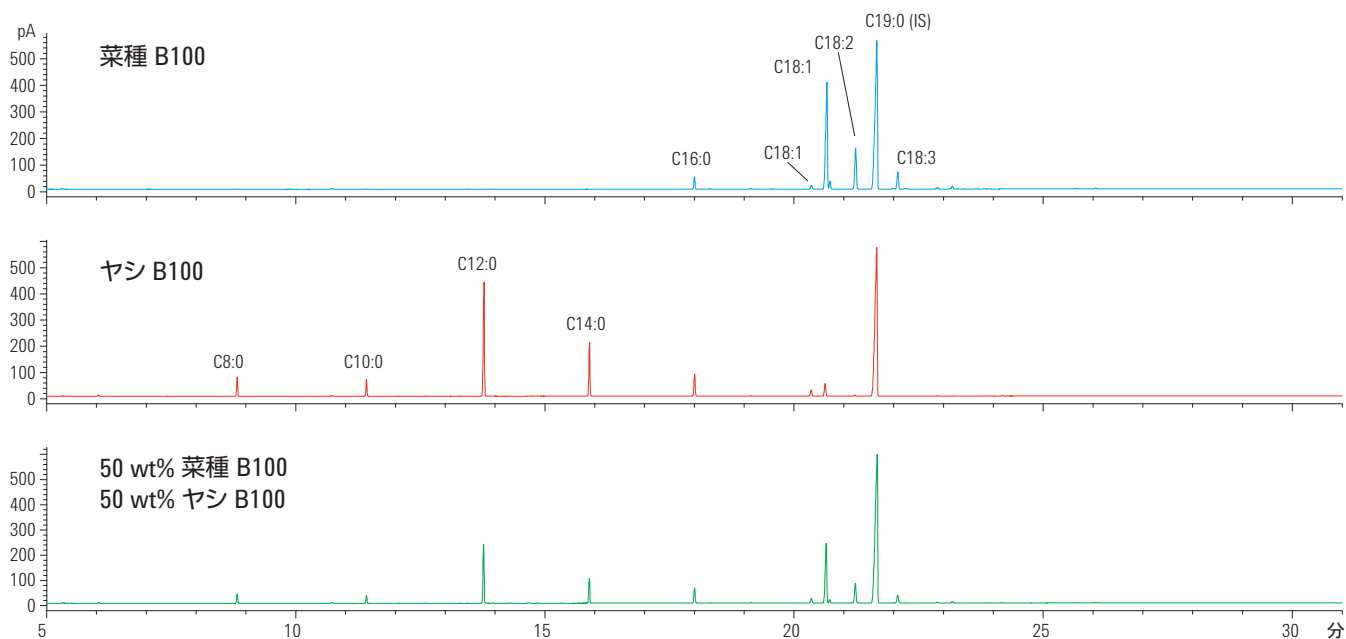


図 3. 菜種 B100、ヤシ B100、および菜種/ヤシを 50/50 wt% で混合した B100 バイオディーゼル中の全 FAME およびリノレン酸メチルの分析

EN14103:2011 メソッドに記載された計算方法を使用してデータ解析とレポート作成を行いました。C19:0 の記録した重量とピーク面積を使用し、各バイオディーゼルサンプル中の内部標準のレスポンスファクタを求めました。その他の FAME ピークの面積を合計し、C19:0 のレスポンスファクタと記録したサンプルの重量を使用して、全 FAME の含有量を計算しました。リノレン酸メチルの重量パーセントは、3 つの C18:3 ピークを結合した面積を使用して個別に計算しました。

表 3 および 4 に、各バイオディーゼルサンプルの 2 回の繰り返し分析で算出された全 FAME 含有量とリノレン酸メチル含有量を示します。これらの結果から、同一ユーザーによる測定精度 (繰り返し精度、r) を確認することができました。繰り返し精度の値は、同じ装置で同じに見なされるサンプルを使用し、同じオペレータによって得られた 2 つのテスト結果の差の値です。EN14103 メソッドでは、全 FAME 含有量とリノレン酸メチル含有量について繰り返し精度が提示されています。繰り返し精度を確認するために、2 回の分析結果の差を求め、メソッドで要求されている最大差と比較しました。表 3 および 4 に示すように、各サンプルの分析結果は、全 FAME 含有量とリノレン酸メチル含有量について、このメソッドが要求する繰り返し精度の仕様を満たしています。

表 3. 改訂された EN14103:2011 メソッドを使用して分析した 4 種類のバイオディーゼルサンプルの全 FAME 含有量と精度

サンプル	全 FAME (wt%)		繰り返し精度 (wt%)	
	分析 1	分析 2	r	r (spec)*
大豆	97.4	97.1	0.3	1.01
菜種	95.6	95.4	0.2	1.01
ヤシ	87.0	87.2	0.2	1.01
菜種/ヤシ (50/50)	91.1	91.3	0.2	1.01

* r (spec) は、EN14103:2011 メソッドで指定された繰り返し精度の最大値です。

表 4. 改訂された EN14103:2011 メソッドを使用して分析した 4 種類のバイオディーゼルサンプルのリノレン酸メチル含有量と精度

サンプル	C18:3 (wt%)		繰り返し精度 (wt%)	
	分析 1	分析 2	r	r (spec)*
大豆	7.3	7.3	0.0	0.2
菜種	8.3	8.4	0.1	0.2
ヤシ	0.0	0.0	0.0	0.0
菜種/ヤシ (50/50)	4.1	4.1	0.0	0.1

* r (spec) は、EN14103:2011 メソッドで指定された繰り返し精度の最大値です。

結論

改訂された EN14103:2011 メソッドを実行するように 7890 シリーズ GC を構成しました。このメソッドは B100 バイオディーゼル中の全 FAME 含有量とリノレン酸メチル含有量を測定するためのものです。メソッドの手順に従って、種類の異なる 4 つのバイオディーゼを手動で 2 回ずつ前処理した後、GC を用いて分析を行いました。各サンプルの分析結果から、本実験で構成した GC は EN14103:2011 メソッドの要件を上回る精度を得られることがわかりました。

参考文献

1. DIN EN14105:2011-07 "Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di-, and triglyceride contents", European Committee for Standardization, Management Centre: Avenue Marnix 17: B-1000 Brussels.
2. "Agilent 7696A WorkBench Automated Sample Preparation for the GC Analysis of Biodiesel Using Method EN14105:2011", James D. McCurry, Agilent Technologies, Publication Number 5990-9893EN, February 24, 2012.
3. DIN EN14103:2011 "Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester content", European Committee for Standardization, Management Centre: Avenue Marnix 17: B-1000 Brussels.

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書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。

本文書に記載の情報、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、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc., 2012

Printed in Japan

May 7, 2012

5991-0441JAJP



Agilent Technologies