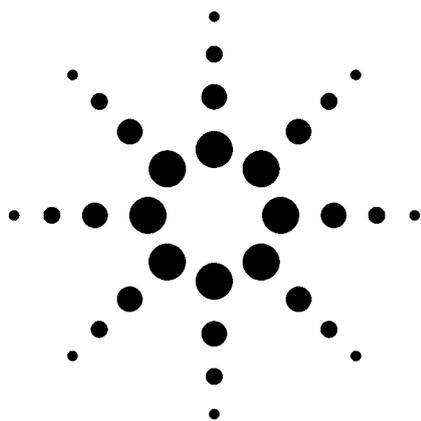


# EN 14103 に適合するエステル含有量および リノレン酸メチルエステル含有量の分析方法 アプリケーション



HPI

## 著者

Chun-Xiao Wang  
Agilent Technologies (Shanghai) Co. Ltd.  
412 Ying Lun Road  
Waigaoqiao Free Trade Zone  
Shanghai 200131  
P.R. China

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

## 要約

スプリット/スプリットレス注入口および FID を装着したガスクロマトグラフを使用することにより、バイオ燃料単独または暖房やディーゼル燃料用ブレンド用基材として用いる脂肪酸メチルエステル (FAME : fatty acid methyl esters) のエステル含有量およびリノレン酸メチルエステル含有量を測定することができます。このメソッドは C14 ~ C24 のメチルエステルを含有する FAME に適応しています。このアプリケーションでは Agilent 6850 システムと HP-INNOWax カラムを使用しました。キャリブレーションには、内部標準物質としてヘプタデカン酸メチルを用いました。いくつかの異なる種類のバイオディーゼルを分析した結果は、EN 14103 メソッドと比べ、より優れた精度になることが確認できました。

## 緒言

バイオディーゼル燃料は植物性油または動物性脂質が触媒下でのメタノールとの反応により、脂肪酸メチルエステル (FAME) とグリセリンが生成されます。反応後、副生成物であるグリセリンは FAME から除去されます。FAME は B100 と呼ばれる化石燃料を含まないバイオディーゼル単独の燃料です(ニート FAME と呼ぶ場合もあります)。「グリーン」燃料の 1 つであるバイオディーゼルは生分解性で、無害で、そして基本的に硫黄と芳香族化合物を含みません。ディーゼルエンジン用の代替燃料供給源としての機運が世界的に急速に高まりつつあります。

ASTM D6751 または EN 14214 の基準値を満たすバイオディーゼル燃料だけが自動車燃料として使用に適用できます。バイオディーゼルがこの基準を満たすかの確認をするために、いくつかの GC メソッドが開発されました。たとえば、EN 14103 ではエステル含有量およびリノレン酸メチルエステル含有量を測定し、EN 14105 と ASTM D6584 では遊離グリセリン、総グリセリン、モノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリド含有量を測定し、EN 14110 は残留メタノール測定用のメソッドです。EN 14105/ASTM D6584 はより多くの成分を分析するメソッドです。これに対し、遊離グリセリンのみを測定する EN 14106 は一般的には使用されることは少なくなりました。

3 つの主要な GC バイオディーゼルソリューション (EN 14103、EN 14105/ASTM D6584、EN 14110) を Agilent GC プラットフォーム用に開発しました。このアプリケーションでは EN 14103 に準拠したメソッドを用いた Agilent 6850 GC の性能を説明します。

## 実験

このアプリケーションは、FID、スプリット/スプリットレス注入口、HP-INNOWax カラム (長さ 30 m x 内径



Agilent Technologies

320  $\mu\text{m}$  x 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$  液相 ポリエチレングリコール) の装着された Agilent 6850 GC を用いて開発されました。定量分析のキャリブレーションとしてヘプタデカン酸メチルのヘプタン溶液 (10 mg/mL または 5 mg/mL) を用いました。

#### ガスクロマトグラフ条件

注入口温度: 250  $^{\circ}\text{C}$   
 スプリット比: 80:1  
 注入量: 1  $\mu\text{L}$   
 カラム流量 (He): 1.5 mL/min、定流量モード  
 FID 温度: 300  $^{\circ}\text{C}$   
 H<sub>2</sub> 流量: 40 mL/min  
 空気流量: 400 mL/min  
 メークアップ (N<sub>2</sub>): 40 mL/min  
 オープンプログラム: 210  $^{\circ}\text{C}$  (9 分保持)  $\rightarrow$  20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $\rightarrow$  230  $^{\circ}\text{C}$  (10 分保持)  
 カラム: 30 m x 320 mm x 0.25  $\mu\text{m}$   
 HP-INNOWax (部品番号 19091N-113)  
 キャリブレーション 標準: ヘプタデカン酸メチルのヘプタン溶液 (5 mg/mL)

#### サンプル前処理

10 mL バイアルにサンプルを約 250 mg 正確に秤量し、ピペットを用いて、ヘプタデカン酸メチルのヘプタン溶液を 5 mL 添加します。

#### 結果と考察

数種類の植物性油や動物性脂質から製造した B100 バイオディーゼルのサンプルを分析しました。菜種油と豚脂質のクロマトグラムをそれぞれ図 1 および図 2 に示します。

HP-INNOWax カラムは C14 ~ C24 の炭素数のメチルエステルに対して優れた分離能を示し、ベースライン分離をしていることが確認できます。優れた分解能と短い分析時間を両立した結果、C14 ~ C20 のエステルは 210  $^{\circ}\text{C}$  で定温分離され、C22 ~ C24 のエステルは 230  $^{\circ}\text{C}$  で分離されました。

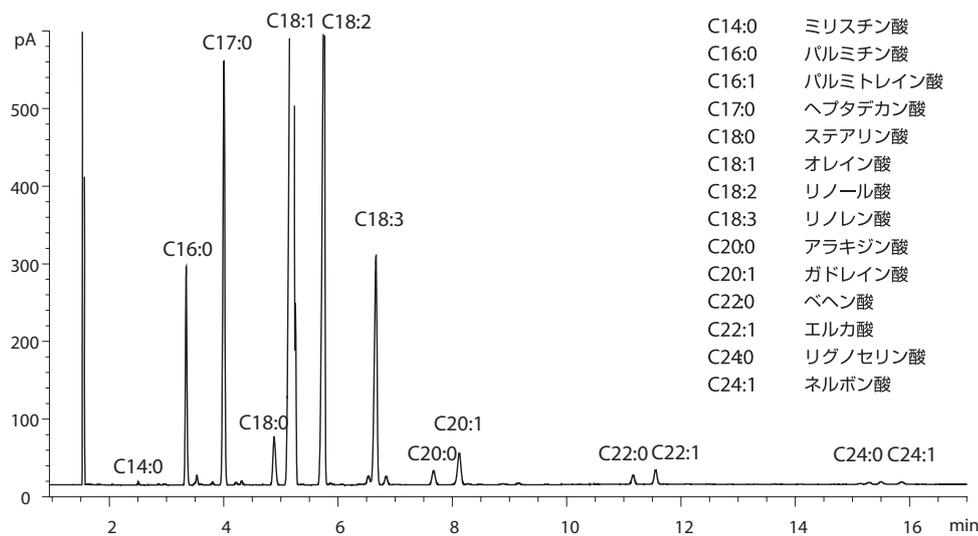


図 1. 菜種油メチルエステルのクロマトグラム

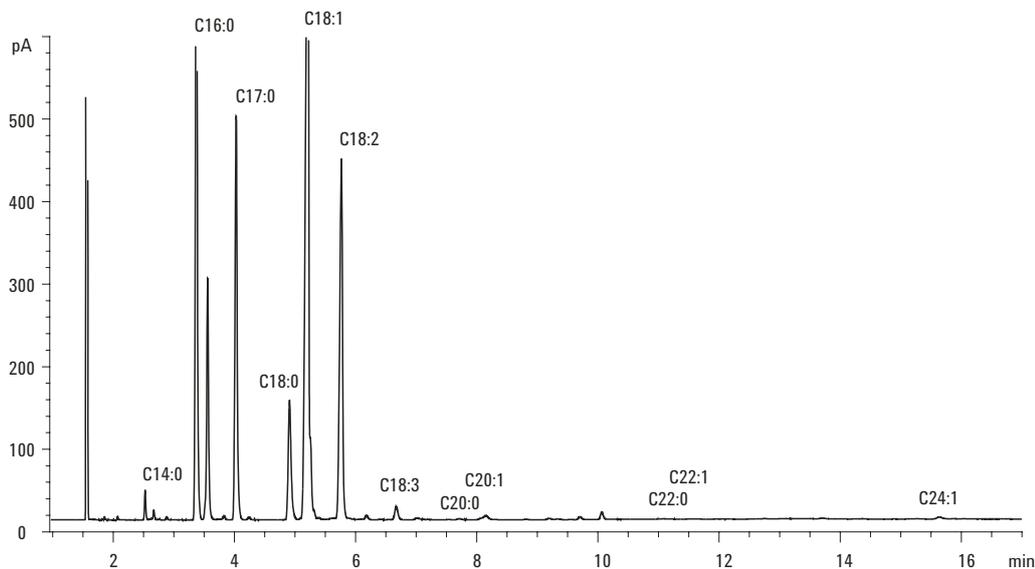


図2. 豚脂質メチルエステルのクロマトグラム

菜種油、大豆油、鶏脂質、豚脂質などさまざまな種類を原料としたバイオディーゼルの定量結果を表1に示します。菜種油には高濃度のC18:1 (55.68% m/m)が含まれ、大豆油には高濃度のC18:2 (48.66% m/m)が含まれることが分かります。動物性脂質(鶏や豚)には高濃度のC18:1が含まれますが、植物性油と比べて動物性脂質には高濃度のC16:0が含まれています。

表2にそれぞれの油の再現性を示します。EN 14103で規定している再現許容差より優れた値であることが確認できます。表3に示すように、相対標準偏差RSD%はほぼ1%以内であることが分かります。

表1. 数種類の油中のFAME含有量(% m/m)

FAME 成分	菜種油	平均、% (m/m)		
		大豆油	鶏脂質	豚脂質
ミリスチン酸 C14:0	0.04	0.07	1.12	0.43
パルミチン酸 C16:0	4.12	9.90	17.63	15.62
パルミトレイン酸 C16:1	0.05	0.02	2.15	5.28
ステアリン酸 C18:0	1.57	4.27	9.91	3.93
オレイン酸 C18:1	55.68	22.54	34.32	28.48
リノール酸 C18:2	17.82	48.66	7.38	11.87
リノレン酸 C18:3	7.61	7.27	0.37	0.48
アラキジン酸 C20:0	0.56	0.32	0.14	0.05
ガドレイン酸 C20:1	1.31	0.18	0.73	0.29
ベヘン酸 C22:0	0.32	0.32		
エルカ酸 C22:1	0.51			
リグノセリン酸 C24:0	0.15		0.08	
ネルボン酸 C24:1	0.16	0.16	0.15	0.15

表 2. 数種類のバイオディーゼルの再現性\*

	観察物				
	EN 14103 許容差(m/m)	大豆 (m/m)	菜種 (m/m)	鶏 (m/m)	豚 (m/m)
エステル含有量	1.6% (m/m)	0.065% (m/m)	0.254% (m/m)	0.021% (m/m)	0.098% (m/m)
C18:3 含有量	0.1% (m/m)	0.005% (m/m)	0.018% (m/m)	0.002% (m/m)	0.012% (m/m)

\* 短時間間隔で同一装置、同一オペレータ、同一研究室内で同一サンプルで同一メソッドを用いて測定した2つの個別のテスト結果の間の絶対差。

表 3. FAME 分析の相対標準偏差データ (RSD%)

FAME 成分	RSD%、% (m/m) (平均 = 5)				
	菜種油	大豆油	鶏脂肪	豚脂肪	
ミリスチン酸 C14:0	0.38	0.34	0.17	0.16	
パルミチン酸 C16:0	0.05	0.01	0.05	0.03	
パルミトレイン酸 C16:1	0.17	1.02	0.16	0.11	
ステアリン酸 C18:0	0.16	0.49	0.06	0.23	
オレイン酸 C18:1	0.14	0.04	0.03	0.10	
リノール酸 C18:2	0.14	0.02	0.03	0.47	
リノレン酸 C18:3	0.11	0.03	0.28	0.95	
アラキジン酸 C20:0	0.35	0.16	0.32	1.55	
ガドレイン酸 C20:1	0.46	1.05	0.20	0.63	
ベヘン酸 C22:0	0.34	0.49			
エルカ酸 C22:1	0.23				
リグノセリン酸 C24:0	1.31		1.14		
ネルボン酸 C24:1	1.15	1.31	1.49	0.89	

## 結論

菜種油、大豆、鶏、豚から製造されるさまざまな種類のバイオディーゼル燃料中に存在するエステル含有量およびリノレン酸メチルエステル含有量を、スプリット/スプリットレス注入口、FID、HP-INNOWax カラムを装備した Agilent 6850 システムを使用して定量分析を行いました。内部標準物質はヘプタデカン酸メチルを使用してキャリブレーションを行いました。結果からは EN 14103 の仕様を超える優れた再現性が示されています。相対標準偏差はほとんどすべてのメチルエステルに対して 1% 未満という値を示しました。

## 参考文献

1. EN14103, "Fat and oil derivatives.Fatty acid methyl esters (FAME) Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents."
2. ASTM D6751-03, "Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels."

## 詳細情報

弊社製品とサービスについて更に詳しい情報をご希望のお客様は弊社 Web サイト ([www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)) をご覧ください。

本資料に記載された情報は研究目的での使用のみを対象としたものです。また、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。

Agilent は、万一この資料に誤りが発見されたとしても、また、本資料の使用により付随的または間接的に損害が発生する事態が発生したとしても一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2006

Printed in Japan  
December 7, 2006  
5989-5924JAJP