

バイオディーゼル中遊離グリセリンと総グリセリンの分析 ASTM D6584, EN14105 による分析

Determination of Free and Total Glycerin in Biodiesel Methyl Esters
-ASTM D6584 and EN14105-

地球温暖化やCO₂排出削減に関心が高まり、植物性油脂を原料として生成されるディーゼルエンジン用燃料（バイオディーゼル）の使用が全世界的に広まりつつあります。バイオディーゼルの生成は、油脂にメタノールを添加・反応させて脂肪酸メチルエステル化することが一般的です。製造過程の残渣として、遊離

グリセリンやモノ、ジ、トリグリセライドなども含まれています。米国や欧州では、バイオディーゼルの品質に関する規格と測定方法が定められており、本アプリケーションニュースでは、2007年3月現在のASTM D6584とEN14105の分析方法についてご紹介いたします。

T.Kato

分析方法

Analysis Method

ASTMとENでは検量線用標準試料濃度やカラム温度条件等に違いはありますが、試料に2種類の内部標準物質を添加、N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA) を用いて誘導体化し、キャピラリカラムを用いたクールオンカラム注入-FID法で分析を行います。ASTMとENの各標準試料原液と検量線用標準試料濃度系列をTable 1, 2, 試料調製方法をFig.1, 2, GC分析条件をTable 3, 4にそれぞれ示します。最高使用温度400 程度のカラムを使用します。誘導体化後の試料は、数時間は安定しているようですが、長期安定性は無いため速やかに分析を行う必要があります。

本アプリケーションニュースでは、試料はASTMの試料調製方法に従って調製した実試料を用い、ASTM, ENの分析条件にてそれぞれ分析を行いました。今回使用した実試料ではトリグリセライドのピークが検出されなかったため、標準試料のトリオレイン溶出位置を矢印で示しました。ASTMのカラム昇温条件で分析を行うためには、ハイパワーオープン (230V) モデルのGCが必須です。

またGC-2010の簡易OCIで長さの異なるカラムでの分析例もあわせてご紹介いたします。

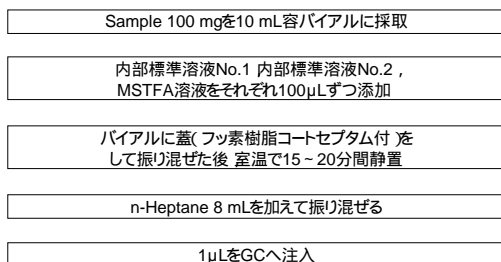


Fig.1 ASTM D6584試料調製方法
Preparation of Samples - ASTM D6584

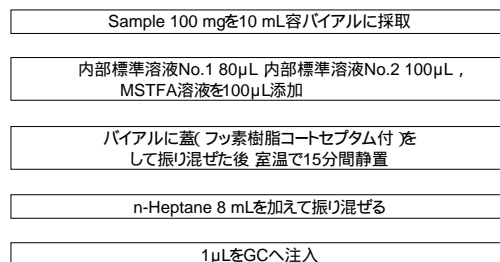


Fig.2 EN14105試料調製方法
Preparation of Samples - EN14105

Table 1 ASTM D6584標準試料原液、標準試料系列調製方法
Preparation of Calibration Standards and Standard Solutions - ASTM D6584

	標準試料原液濃度 (mg/mL) 溶媒: ヒルジン	標準試料系列 [標準試料原液添加量 (µL)]				
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Glycerine	0.5	10	30	50	70	100
1-Mono[cis-9-octadecenoyl]-rac-glycerol (monoolein)	5	20	50	100	150	200
1,3-Di[cis-octadecenoyl]glycerol (diolein)	5	10	20	40	70	100
1,2,3-Tri[cis-9-octadecenoyl]glycerol (triolein)	5	10	20	40	70	100
(S)-(-)-1,2,4-Butanetriol (Internal Standard 1)	1	100	100	100	100	100
1,2,3-Tridecaboilyglycerol (Tricaprin) (Internal Standard 2)	8	100	100	100	100	100

各試料を10 mL容バイアルに採取し、試料と同様に誘導体化試薬を添加して調製する

Table 2 EN14105標準試料原液、標準試料系列調製方法
Preparation of Calibration Standards and Standard Solutions - EN14105

	標準試料原液濃度 (mg/mL) 溶媒: ヒルジン	標準試料系列 [標準試料原液添加量 (µL)]			
		No.1	No.2	No.3	No.4
Glycerine	0.5	10	40	70	100
1-Mono[cis-9-octadecenoyl]-rac-glycerol (monoolein)	5	50	120	190	250
1,3-Di[cis-octadecenoyl]glycerol (diolein)	5	10	40	70	100
1,2,3-Tri[cis-9-octadecenoyl]glycerol (triolein)	5	10	30	60	80
(S)-(-)-1,2,4-Butanetriol (Internal Standard 1)	1	80	80	80	80
1,2,3-Tridecaboilyglycerol (Tricaprin) (Internal Standard 2)	8	100	100	100	100

各試料を10 mL容バイアルに採取し、試料と同様に誘導体化試薬を添加して調製する

Table 3 ASTM D6584分析条件
Operating Conditions - ASTM D6584

Column	: 5 % Phenylpolydimethylsiloxane 10 m or 15 m × 0.32 mm I.D. df=0.1 µm (Max.Temp. > 400 °C)
Guard column	: 2-5 m × 0.53 mm I.D.
Injector	: Cool on column injection
Sample size	: 1 µL
Column Temperature	: 50 °C(1 min)-15 °C/min-180 °C-7 °C/min-230 °C -30 °C/min-380 °C(10 min)
Detector	: FID, 380 °C
Carrier Gas	: H ₂ or He, 3 mL/min at 50 °C

Table 4 EN14105分析条件
Operating Conditions - EN14105

Column	: 100 % Dimethylpolysiloxane or 95 % Dimethyl-5 % Diphenylpolysiloxane 10 m × 0.32 mm I.D. df=0.1 µm (Max.Temp. > 400 °C)
Guard column	: —
Injector	: On-column injector or equivalent device
Sample size	: 1 µL
Column Temperature	: 50 °C(1min)-15 °C/min-180 °C-7 °C/min-230 °C -10 °C/min-370 °C(5 min)
Detector	: FID, 380 °C
Carrier Gas	: H ₂ or He, 80 kPa

ASTM D6584に準拠したバイオディーゼル分析例

Biodiesel Analysis - ASTM D6584

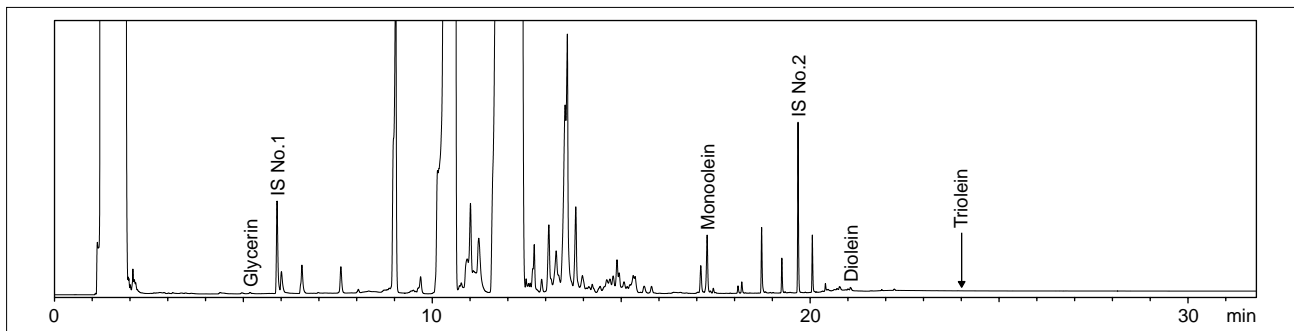


Fig.3 実試料のクロマトグラム(ZB-5HT 15m,ガードカラム5m)
Chromatogram of Sample (Column ZB-5HT 15 m, Guard Column 5 m)

EN14105に準拠した分析例

Biodiesel Analysis - EN14105

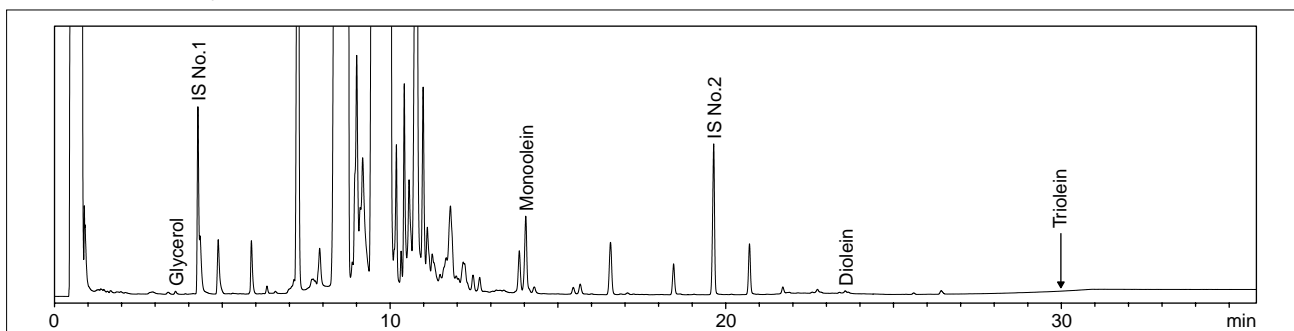


Fig.4 実試料のクロマトグラム(ZB-5HT 10m,ガードカラム5m)
Chromatogram of Sample (Column ZB-5HT 10 m, Guard Column 5 m)

簡易OCI法での分析例

Biodiesel Analysis - Simple Cool on Column Injection Method

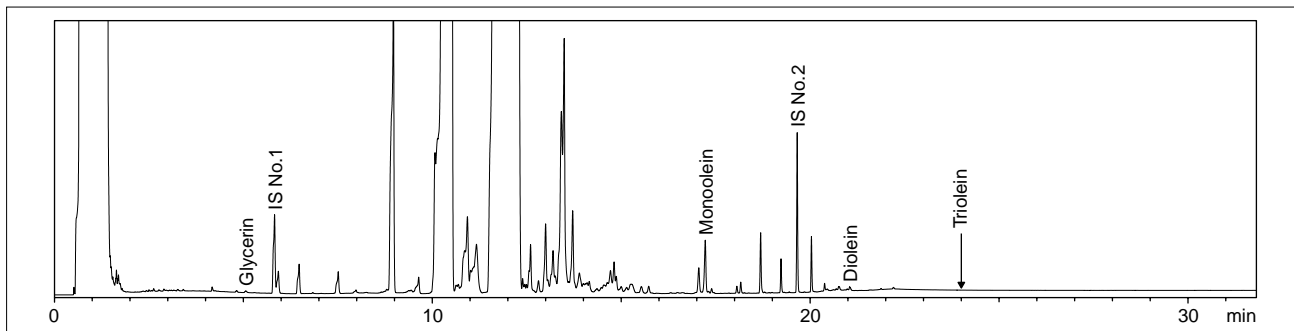


Fig.5 実試料のクロマトグラム(ZB-5HT 15m)
Chromatogram of Sample (Column ZB-5HT 15 m)

Table 5 Fig.3,4,5の分析条件
Operating Conditions (Fig.3,4,5)

Column	: ZB-5HT 15 m × 0.32 mm I.D. df=0.1 μm + Guard column 5 m × 0.53 mm I.D. - (Fig.3) : ZB-5HT 10 m × 0.32 mm I.D. df=0.1 μm + Guard column 5 m × 0.53 mm I.D. - (Fig.4) : ZB-5HT 15 m × 0.32 mm I.D. df=0.1 μm - (Fig.5)
Injector	: Cool on column injector
Sample size	: 1 μL
Column Temperature	: 50 °C (1 min) - 15 °C/min - 180 °C - 7 °C/min - 230 °C - 30 °C/min - 380 °C (10 min) - (Fig.3,5) : 50 °C (1 min) - 15 °C/min - 180 °C - 7 °C/min - 230 °C - 10 °C/min - 370 °C (5 min) - (Fig.4)
Detector	: FID 380 °C
Injector Temperature	: 50 °C (0.1 min)-150 °C/min-380 °C (29.51 min) - (Fig.3,5) : 50 °C (0.1 min)-150 °C/min-380 °C (33.51 min) - (Fig.4)
Carrier Gas	: He, 3 mL/min at 50 °C (52.9 cm/sec Constant Linear Velocity Mode) - (Fig.3,5) : He, 80 kPa (120 cm/sec Constant Linear Velocity Mode) - (Fig.4)

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

初版発行：2007年3月
A改訂版発行：2007年4月
●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は右に示す島津WEBで閲覧できます。

会員制情報提供サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>
いろいろな情報提供サービスが受けられます。

3100-03702-660-IK
2007.3