

Application News

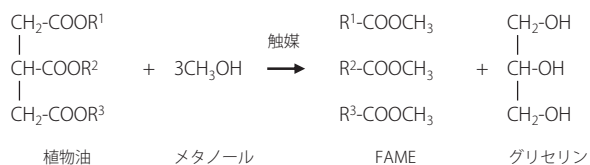
No. A600

光吸収分析

FTIR による軽油中の FAME (脂肪酸メチルエステル) の定量分析

バイオディーゼル燃料 (Bio Diesel Fuel、略称：BDF) は、生物由来の油脂を原料としたディーゼルエンジン用燃料の総称です。生物由来のバイオマスエネルギーである BDF は地球温暖化防止の面でも注目されており、自動車や鉄道の燃料として利用する取り組みが行われています。

BDF の一つとして、図 1 に示すように、原料となる油脂類を水酸化ナトリウムなどの触媒存在下でメタノールとエステル交換反応させ、グリセリンを取り除き、脂肪酸メチルエステル (Fatty Acid Methyl Ester、略称：FAME) に変換したものがああります。



R¹ ~ R³ : 鎖状炭化水素基

図 1 FAME の生成

FAME は燃焼しても硫黄酸化物を発生せず、石油と任意の割合で混合できるほか、引火点や潤滑性が高いことなど、多くの利点を有しています。

FAME に関して、欧州規格である EN14214¹⁾ では、軽油に混合しない状態での性状が規定されています。また、軽油の品質規格である EN590:2009²⁾ では、軽油に混合できる FAME の上限は 7 wt% とされています。日本では欧州規格を参考に規格化が検討され、軽油に混合できる FAME の上限は 5 wt% と定められています³⁾。

ここでは、フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR の透過法による軽油中の FAME の定量分析法を紹介します。

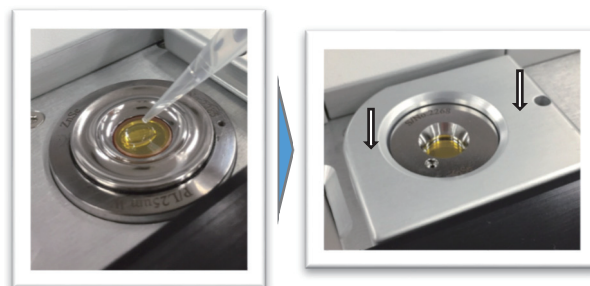
R. Fuji

測定方法

透過測定には、図 2 に示す Specac 社製の水平型液体透過測定装置 Pearl™ を使用しました。Pearl™ は、液体試料を水平に保持でき、気泡が入りにくく、一般に使用される液体セルよりもクリーニングが容易で使い勝手の良い付属品です。試料の設置は、液体試料滴下後に窓をかぶせるだけであり、非常に簡単です (図 3 参照)。



図 2 水平型液体透過測定装置 Pearl™



液体試料を滴下

上から窓をかぶせる

図 3 試料の設置手順

FAME の定量方法

FAME の濃度を FTIR により測定するための試験方法を規定した EN14078⁴⁾ に準じて、軽油中の FAME (含率 90%) をシクロヘキサンで希釈し、濃度 0.1、0.2、0.3、0.4、0.6、1.0 vol% の試料を準備しました。図 4 に示すように、FAME のスペクトルには 1750 cm⁻¹ 付近にエステルのカルボニル基による吸収が確認できます。ここでは、1747.82 cm⁻¹ のピーク高さ値を用いて、FAME を定量しました。

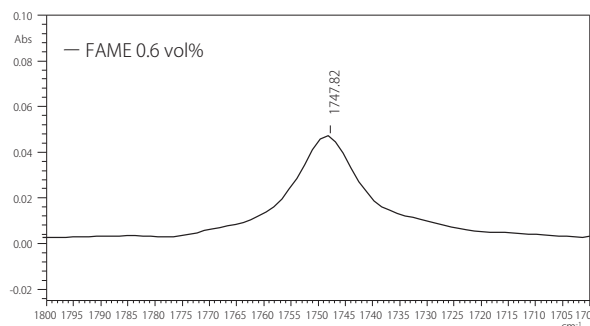


図 4 FAME の定量に使用するカルボニル基のピーク

■ 検量線の作成

Pearl™にシクロヘキサンを注入してバックグラウンドを測定した後、FAMEの濃度が0.1、0.2、0.3、0.4、0.6、1.0 vol%の試料を測定しました。EN14078に従い、得られた赤外スペクトルにおいて、1670 cm⁻¹と1820 cm⁻¹でベースラインを引き、ベースラインから1747.82 cm⁻¹のピークトップまでの高さ（補正高さ）を求め、検量線を作成しました。相関係数は0.999で、良好な結果が得られました。測定条件を表1に、検量線を図5に、各試料の吸光度を表2に示します。

表1 測定条件

装置	: フーリエ変換赤外分光光度計 IRSpirit™-T (KBr 窓板) 水平型液体透過測定装置 Pearl™ (光路長 25 μm)
分解	: 4 cm ⁻¹
積算回数	: 20
アボタイズ関数	: Sqr-Triangle
検出器	: DLATGS

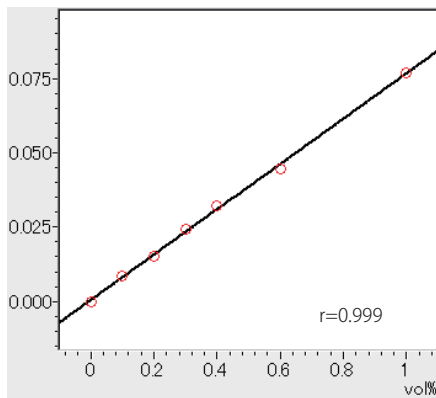


図5 検量線

表2 各試料の吸光度

FAME 濃度 [vol%]	吸光度 Abs
0.1	0.008
0.2	0.015
0.3	0.024
0.4	0.032
0.6	0.045
1.0	0.077

■ 測定誤差の確認

EN14078では、同一の試料を同一の分析装置を用いて2回測定したときの許容誤差は、希釈した試料の場合において0.029 vol%とされています。ここでは、2回の測定を行い、測定誤差を確認しました。代表的な結果として、図6にFAME濃度0.6 vol%の1、2回目の赤外スペクトル、表3に測定誤差を示します。測定誤差は0.003 vol%で許容値を満たしていることがわかります。

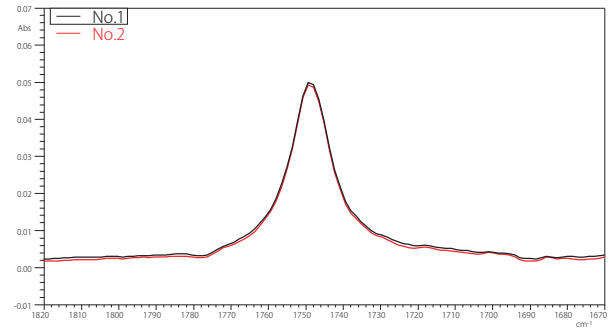


図6 測定1、2回目の赤外スペクトル

表3 測定誤差

	吸光度 Abs	FAME 濃度 [vol%]
1回目	0.047	0.593
2回目	0.046	0.590
測定誤差	0.001	0.003

■ まとめ

水平型液体透過測定装置 Pearl™を用いて、軽油中のFAMEの定量分析を行いました。1750 cm⁻¹付近のピーク高さから検量線を作成し、相関係数0.999と良好な結果が得られました。また、繰り返し2回の測定を行い、測定誤差は0.003 vol%と規格の許容値を満たすことが確認できました。また、Pearl™は従来の液体セルよりもクリーニングが容易で、簡便に使用できます。これらの結果は、FTIRによる透過測定がFAMEの定量分析に有効であることを示しています。

<参考文献>

- 1) EN14214 : Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods
- 2) EN590 : Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods
- 3) 経済産業省 資源エネルギー庁ホームページ
「石油製品の品質確保について」
https://www.enecho.meti.go.jp/category/resources_and_fuel/distribution/hinnkakuhou/ (2019年7月16日時点)
- 4) EN14078 : Liquid petroleum products - Determination of fatty acid methyl ester (FAME) content in middle distillates - Infrared spectrometry method

IRSpirit は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
Pearl は、Specac Limited の商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2019年8月

島津コールセンター ☎0120-131691
(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。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。