

バイオディーゼル燃料混合軽油中の 脂肪酸メチルエステル、トリグリセリドの分析

向井 美樹、加藤 理恵

ユーザーベネフィット

- ◆ 順相モードに適した未修飾シリカカラム“Shim-pack™ GIS SIL”を用いることで、軽油中の脂肪酸メチルエステル、トリグリセリドを経済産業省告示法第七十八号（平成19年3月31日）に準拠して、分析できます。
- ◆ 温調機能に優れたRID-20Aを利用することでベースラインが安定し、高感度分析が可能です。

■はじめに

近年、自動車燃料の環境への負荷低減のため、バイオマス（生物資源）由来の物質を燃料として利用する取り組みが行なわれています。なかでも、食用油などをメチルエステル化した脂肪酸メチルエステル（FAME）はバイオディーゼル燃料（BDF）として注目されています。このBDFは軽油と混合されて（BDF混合軽油）、一般のディーゼル車に使用されます。軽油およびBDF混合軽油の品質安定性を確保するために、揮発油等の品質の確保等に関する法律（以下、品確法）が定められています¹⁾。

品確法では、軽油の品質が強制規格に適合することの確認義務が課されています。各項目の定量分析方法については、経済産業省告示法第七十八号（平成19年3月31日）（以下、告示法）に定められており、FAMEおよびトリグリセリドの含有量の測定はHPLC法が用いられます²⁾。ここでは、告示法に基づいて軽油およびBDF混合軽油中のFAMEおよびトリグリセリドを分析した例をご紹介します。

■分析条件

告示法に定められた分析条件では軽油、FAME、トリグリセリドの順に溶出します。FAME、トリグリセリドとも単一成分ではありませんが、告示法では個々の成分の濃度を測定する必要がないため、FAMEとトリグリセリドがそれぞれひとつかまとまりの2つのピークとして溶出するよう分離条件が設定されています。分離モードとしては、成分の炭素鎖の長さが保持に強い影響を与える逆相モードではなく、官能基の種類や分子内配置を選択的に分離する傾向のある順相／吸着モードを使用します。そのため、分析カラムには未修飾シリカカラムShim-pack GIS SILを使用しました。

検出には示差屈折率検出器を用います。示差屈折率検出器は類似化合物間での感度差が小さいため、ピーク成分が単一化合物でない場合でも、その総量に対する検出応答の比例関係は概ね維持されると考えることができます。

順相モードにおける分析は移動相やサンプル溶媒の影響でベースライン、溶出時間が変化しやすい傾向があります。その場合は、カラムの平衡化時間を長めに設定する、移動相やサンプル溶媒の揮発や吸湿を防ぐ等の対策が効果的です。今回は移動相に専用移動相0.4 vol% 2-プロパノール/*n*-ヘキサン溶液¹⁾を使用し、移動相ボトルキャップには吸湿フィルター²⁾を取り付けて分析しました。

告示法における定量には、FAMEの標準試薬としてステアリン酸メチル、トリグリセリドの標準試薬としてトリリノレインが用いられます。今回はステアリン酸メチルとトリリノレインの混合標準溶液³⁾を用いました。表1に、その分析条件を示します。試料注入量について、混合標準原液では適宜変更可能です。負荷量が多い場合にはピーク形状が崩れることがあります。

*1 関東化学株式会社（P/N：32459-76）

*2 VICI社（P/N：JR-S-20200）

*3 関東化学株式会社（P/N：25192-96）

表1 分析条件

System	: Nexera lite
Column	: Shim-pack GIS SIL ^{*1} (250 mm×4.6 mm I.D., 5 μm)
Flow rate	: 1.0 mL/min
Mobile phase	: <i>n</i> -Hexane / 2-Propanol = 99.6 : 0.4 (v/v)
Column Temperature	: 40 °C
Injection volume	: 5 μL, 10 μL
Vial	: SHIMADZU LabTotal™ for LC 1.5 mL, Glass ^{*2}
Detection	: RID-20A
	Polarity : +
	Cell temp. : 40 °C
	Response : 1.5 sec

*1 P/N : 227-30954-28

*2 P/N : 227-34001-01

■システム適合性試験の分析例

図1に混合標準原液（ステアリン酸メチル100 g/L、トリリノレイン1 g/L）の分析例を示します。

告示法では検量線の最高濃度点である混合標準原液を用いて保持時間と分離度よりシステム適合性の確認を行う必要があります。その基準および結果を表2に示します。今回使用したShim-pack GIS SILは告示法で求められている分離性能を満たすことが確認されました。

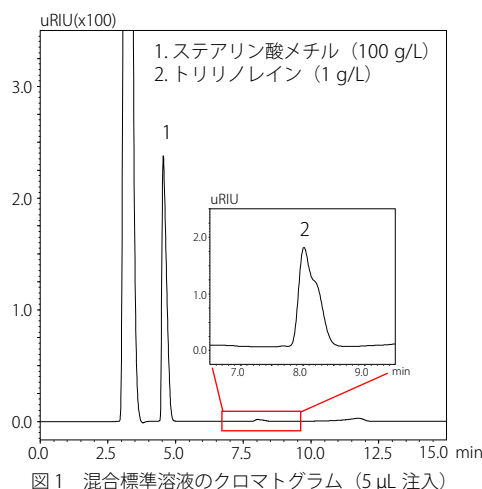


図1 混合標準溶液のクロマトグラム（5 μL 注入）

表2 システム適合性確認結果

システム適合性確認項目	基準	結果
ステアリン酸メチルの保持時間 (min)	3.5 以上	4.5
ステアリン酸メチルとトリリノレインの分離度	3以上	7.5

■ 検量線

ステアリン酸メチルとトリリノレインの混合標準原液を、軽油*1（FAMEおよびトリグリセリドを含まない）で希釈して検量線用の標準溶液を調製しました。それぞれの設定濃度を表3に示します。告示法に記載の通り、各検量点で2回繰り返し分析を行い、それぞれの成分のピーク面積の平均値から検量線を作成しました（図2）。濃度範囲1-100 g/L（ステアリン酸メチル）、0.1-1 g/L（トリリノレイン）の間でそれぞれ寄与率 $r^2=0.999$ 以上と良好な直線性が得られました。

*1 関東化学株式会社（P/N：24107-08）

表3 検量線用標準溶液の設定濃度

標準溶液	ステアリン酸メチル (g/L)	トリリノレイン (g/L)
1	1	—
2	10	0.1
3	20	0.2
4	50	0.5
5*	100	1

*混合標準原液

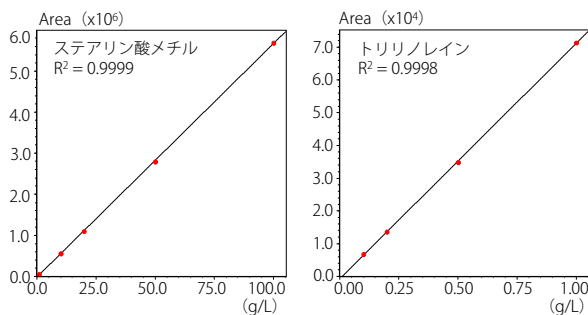


図2 検量線（10 μL 注入）
（左：ステアリン酸メチル、右：トリリノレイン）

■ 軽油およびBDF混合軽油の分析

品確法による軽油の強制規格はFAME 0.1 wt%以下、トリグリセリド0.01 wt%以下です。またBDF混合軽油を調製する際、軽油に混合できるFAMEの上限は5 wt%と定められています。

図3に軽油（a）および軽油に各濃度でFAME*1と油脂（パーム油*2）を添加したBDF混合軽油（b）、（c）の分析例を示します。添加物の濃度については表4に示します。

FAMEを上限5 wt%の濃度で添加した場合でも0.01 wt%のトリグリセリドの定量が可能であることを確認しました。FAME、トリグリセリドともに多成分の混合物であることから、ピークがブロードになったり歪んだりすることがあります。特に後者については、共存するFAMEの濃度が高いと複数のピークに分かれることがあります。その場合はLabSolutions™のグルーピング機能などを利用して定量することができます。

*1 富士フイルム和光純薬株式会社（P/N：636-32071）

*2 林純業工業株式会社（P/N：YK017500）

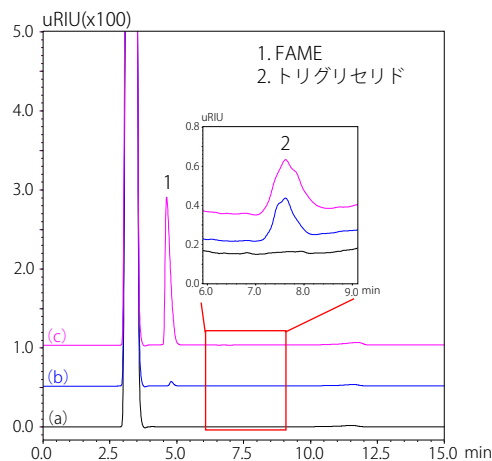


図3 軽油（a）及びBDF混合軽油（b）、（c）のクロマトグラム（10 μL 注入）

表4 図3における試料の組成

	FAME (wt%)	トリグリセリド (wt%)
(a)	—	—
(b)	0.1	0.001
(c)	5.0	0.001

BDF混合軽油（c）の2回繰り返し分析の分析結果を用いて、告示法に従い添加濃度との濃度差および室内併行許容差を求めました（表5）。濃度差は許容差を満たし、告示法で求められている分析精度を満たしていることを確認しました。

表5 2回繰り返し分析における分析精度

	濃度差 (wt%)	室内併行許容差 (wt%) *
FAME	0.004	0.08
トリグリセリド	0.002	0.004

*FAME： $0.02X+0.03$ 、トリグリセリド： $0.219X$
（X：試験結果の平均値）

■ まとめ

本稿では経産省告示法に準拠した軽油中のFAME、トリグリセリドの分析例を紹介しました。分析カラムにはShim-pack GIS SILを用い、本カラムはシステム適合性確認で分離性能を十分満たすことを確認しました。FAMEおよびトリグリセリドを添加したBDF混合軽油についても、告示法に基づいた分析が可能であることを確認しました。

<参考文献>

1. [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」](#)（2024年7月時点）
2. 経済産業省告示法第七十八号（平成19年3月31日付）

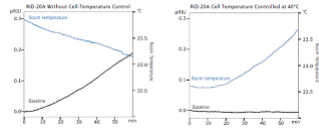
Nexera、LabSolutions、Shim-pack およびSHIMADZU LabTotalは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

› アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



› Nexera lite inert



› Prominence HPLCモジュール(3/8)
高速液体クロマトグラフ

関連分野

› 石油・化学工業

› 石油・石油系化学物質

› 価格お問い合わせ

› 製品お問い合わせ

› 技術お問い合わせ

› その他お問い合わせ