

バイオディーゼルと軽油の混合物における両者の定量分析法の検討

行本 剛*, 香川 久美*, 小宮 源之*, 杉山 真士**, 松本 啓嗣**, 渡瀬 順司**

A Study of Quantitative Analysis Methods for Mixtures of Biodiesel and Gas Oil

Takeshi YUKIMOTO*, Kumi KAGAWA*, Motoyuki KOMIYA*,
Masashi SUGIYAMA**, Yoshitsugu MATSUMOTO** and Junji WATASE**

*Kobe Customs Laboratory

12-1, Shinko-cho, chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0041 Japan

**Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

In recent years, biodiesel has become a popular substitute for gas oil (petroleum derived diesel fuel) for ecological reasons, and generally is used in mixtures with gas oil. In the Customs Tariff Schedule, mixed products of biodiesel and gas oil are classified differently depending on the mixture ratio, therefore it is necessary to determine quantitatively the mixture ratio of the two products. In this study, we found that high performance liquid chromatography is useful for separation and quantitative analysis of biodiesel and gas oil, and that gas chromatography can be used to identify the raw material oil of biodiesel.

1. 緒 言

バイオディーゼルは、動植物性油脂から合成されるバイオ燃料のことであり、その主成分である脂肪酸メチルエステルの物性が軽油に似ていることから、軽油の代替品として注目を集めている。税関行政の分野でも、2012 年の HS 品目表の改正において、バイオディーゼルに関する号の新設が決定している。当該改正において、バイオディーゼルと軽油の混合物は、軽油の含有量が全重量の 70%以上であれば第 2710.20 号に、70%未満であれば第 3826.00 号に分類されることになる。以上のことから、税関分析においても、バイオディーゼルと軽油の混合物における軽油分の定量分析法を確立していく必要がある。その第一歩として、本研究において、カラムクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィーによる分離・定量の可否について検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 分析試料

2.1.1(1) 輸入品

パーム油を原料に使用したバイオディーゼル（以下「輸入 BD」

という。）

ジャトロファ油を原料に使用したバイオディーゼル
軽油（以下「輸入軽油」という。）

2.1.1(2) 合成試料（当関分析室で合成したもの）

パーム油試薬をメチルエステル化したもの（以下「合成 BD」
という。）

大豆油試薬をメチルエステル化したもの

菜種油試薬をメチルエステル化したもの

2.1.2 試 薬

軽油（以下「試薬軽油」という。）（石油製品試験用、関東化学）
各種の油脂（パーム油、大豆油及び菜種油）

硫酸（一級、和光純薬）

ベンゼン（特級、和光純薬）

メタノール（一級、和光純薬）

硫酸ナトリウム（無水）（一級、米山薬品）

ワコーゲル（シリカゲル）C-200（カラムクロマトグラフ用、
和光純薬）

石油エーテル（一級、和光純薬）

クロロホルム（特級、和光純薬）

ジエチルエーテル（一級、和光純薬）

N-ヘキサン（HPLC 用、和光純薬）

2-プロパノール（HPLC 用、米山薬品）

* 神戸税関業務部 〒650-0041 兵庫県神戸市中央区新港町 12-1

** 財務省関税中央分析所

〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

2.2 分析装置及び条件

2.2.1 高速液体クロマトグラフ

装置 : Agilent 1200 series

溶離液 : N-ヘキサン/2-プロパノール=99.6/0.4 (v/v)

流速 : 1.0 ml/min (15 min)

注入量 : 5 μ l

カラム : ZORBAX BP-SIL (4.6 mm $\times$ 150 mm) (40 $^{\circ}$ C)

検出器 : 示差屈折率検出器 (40 $^{\circ}$ C)

2.2.2 ガスクロマトグラフ

装置 : Agilent 6890 series

カラム : DB-WAX (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.5 μ m)

注入口温度 : 230 $^{\circ}$ C

カラム温度 : 200 $^{\circ}$ C (30 min)

検出器 : 水素炎イオン化検出器 (250 $^{\circ}$ C)

2.3 実験方法

2.3.1 油脂のメチルエステル化 (硫酸-メタノール法)

油脂 (試薬) 1 g を三角フラスコに取り、硫酸-ベンゼン-メタノール溶液 (ベンゼン/メタノール=1/3 (v/v) 混合液 230 ml に濃硫酸 2 ml を加えたもの) 60 ml を加えて溶解した。冷却器を付けてマントルヒーターで加熱し、2.5 時間沸騰させた後冷却し、分液漏斗に移し水 100 ml を加えた後、毎回石油エーテル 50 ml を用いて 2 回抽出した。抽出液を合わせ、毎回水 20 ml を用いて洗浄した水がメチルオレンジ指示薬で酸性を示さなくなるまで洗浄を繰り返し、石油エーテル溶液を硫酸ナトリウム (無水) で脱水した後、室温で溶剤を除去した。

2.3.2 カラムクロマトグラフィー

輸入軽油及び輸入 BD を約 1 g 精秤したものについて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った。展開溶媒は、順に石油エーテル、クロロホルム及びジエチルエーテルを使用した。

2.3.3 高速液体クロマトグラフィー

2.3.3(1) 模擬混合試料の定量 (投入原料の提出がある場合)

輸入軽油と輸入 BD を 70/30 (w/w) の割合で混合したものを模擬混合試料とした。模擬混合試料 1 g を 25 ml 容メスフラスコに採取し、溶離液で定容したものをサンプル A (軽油分定量用)、模擬混合試料 1 g を 10 ml 容メスフラスコに採取し、溶離液で定容したものをサンプル B (バイオディーゼル分定量用) とした。

検量線作成用標準溶液は以下の通り調製した。輸入軽油及び輸入 BD 各 2.5g ずつ精秤したものを 25 ml 容メスフラスコに採取し、溶離液で定容した (標準原液という。)。標準原液から 1 ml、2 ml 及び 5 ml をそれぞれ 10 ml 容メスフラスコに採取し、溶離液で定容した (検量線作成用標準溶液 1、2 及び 3 という。)。軽油及びバイオディーゼルそれぞれについて、試料濃度とピーク面積 (検量線作成用標準溶液 1~3 及び標準原液の測定結果) から検量線を作成した。

上記の検量線から模擬混合試料中の軽油分及びバイオディーゼル分を算出した。

2.3.3(2) 模擬混合試料の定量 (投入原料の提出がない場合)

模擬混合試料は、2.3.3(1)と同様の手順で調製し、それぞれサンプル C (軽油分定量用)、サンプル D (バイオディーゼル分定量用) とした。

検量線作成用標準試料は、試薬軽油及び合成 BD とし、2.3.3(1)と同様の手順で検量線を作成した。

上記の検量線から模擬混合試料中の軽油分及びバイオディーゼル分を算出した。

2.3.4 ガスクロマトグラフィー

各種の油脂から合成したバイオディーゼルについて、2.2.2 の条件で測定した。分析試料は、東南アジアで普及しているパーム油由来のもの、北米で普及している大豆油由来のもの、ヨーロッパで普及している菜種油由来のもの及び非食料植物で注目されているジャトロファ油由来のものを使用した。

3. 結果及び考察

3.1 カラムクロマトグラフィー

分析結果を Table 1, 2 に、各溶出分の赤外吸収スペクトルを Fig.1~3 に示す。軽油の石油エーテル溶出分は脂肪酸炭化水素、クロロホルム溶出分は芳香族炭化水素であり、バイオディーゼルのクロロホルム溶出分は脂肪酸メチルエステルである。以上の結果から、クロロホルムにより、軽油成分 (芳香族炭化水素) 及びバイオディーゼル成分 (脂肪酸メチルエステル) が溶出するので、混合油における分離は困難なものと考えられる。

Table 1 Recovery of imported gas oil using petroleum ether, chloroform and ether as solvent

	Recovery (wt %)		
	Petroleum ether eluate	Chloroform eluate	Ether eluate
Imports gas oil	69.7	3.4	0.3

Table 2 Recovery of imported biodiesel using petroleum ether, chloroform and ether as solvent

	Recovery (wt %)		
	Petroleum ether eluate	Chloroform eluate	Ether eluate
Imports biodiesel	0.0	98.7	1.3

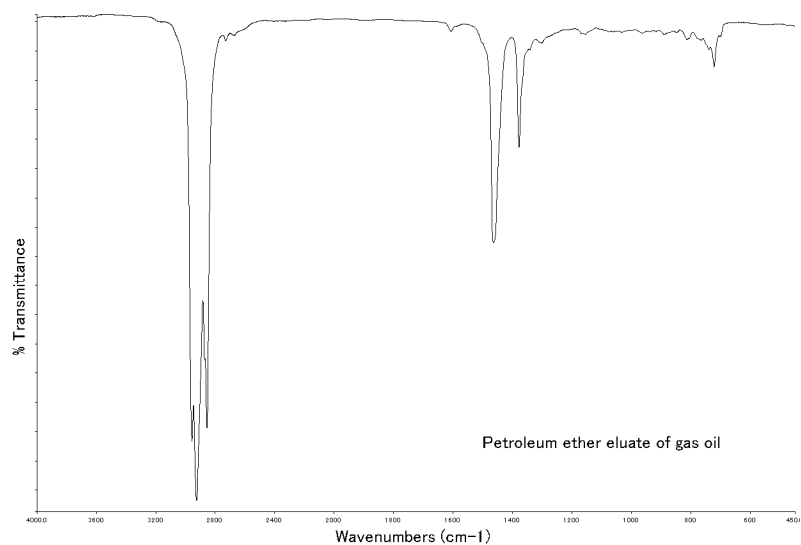


Fig.1 IR spectrum of petroleum ether eluate of gas oil

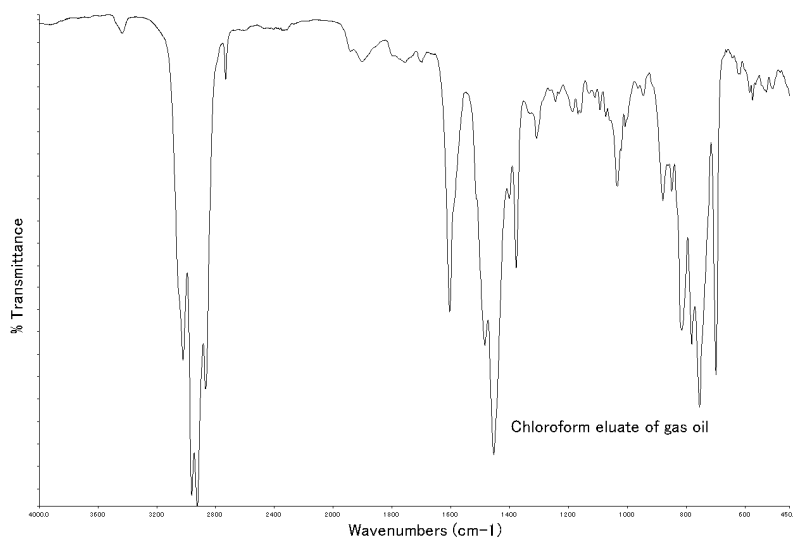


Fig.2 IR spectrum of chloroform eluate of gas oil

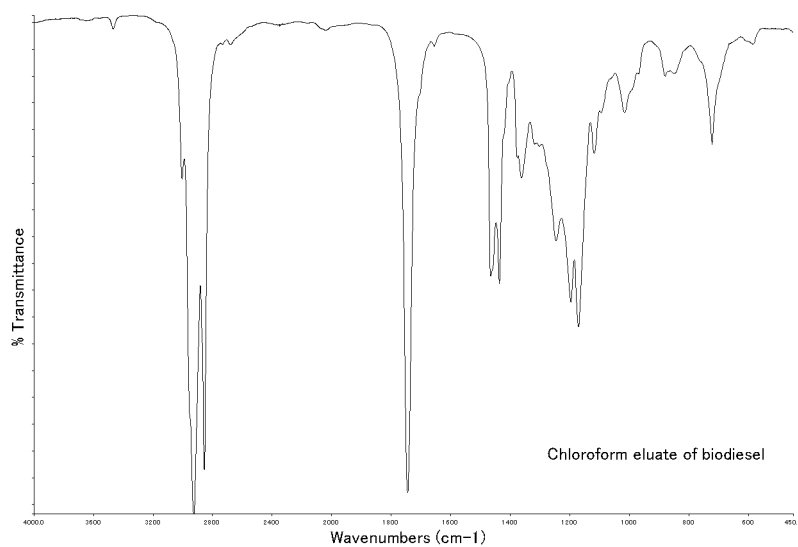


Fig.3 IR spectrum of chloroform eluate of biodiesel

3.2 高速液体クロマトグラフィー

3.2.1 軽油、バイオディーゼル及びそれらの混合物の高速液体クロマトグラム

分析結果を Fig.4~6 に示す。各ピークは脂肪族及び芳香族炭化水素又は脂肪酸メチルエステルを検出したものであるが、それぞれを軽油分又はバイオディーゼル分として取扱うものとした。



Fig.4 Liquid chromatogram of gas oil

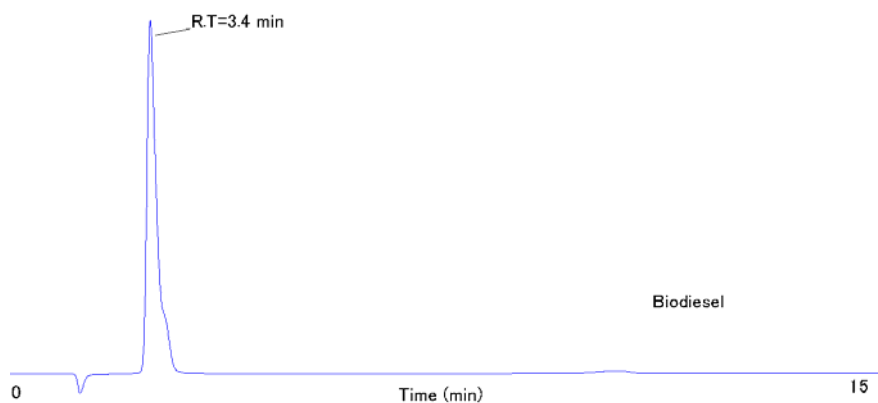


Fig.5 Liquid chromatogram of biodiesel

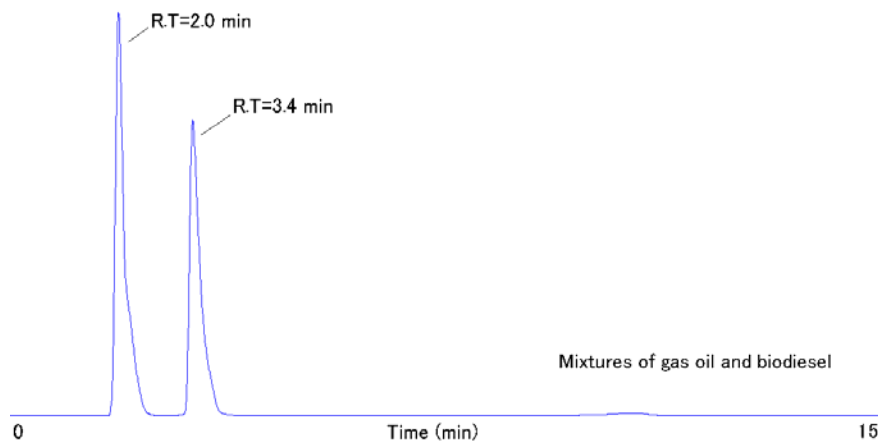


Fig.6 Liquid chromatogram of mixture of gas oil and biodiesel

3.2.2 模擬混合試料の定量（投入原料の提出がある場合）

軽油及びバイオディーゼルの試料濃度とピーク面積から作成した検量線を Fig.7, 8 に示す。相関係数は軽油が 0.99998、バイオディーゼルが 0.99997 であり、ともに良好な相関関係が得られた。混合割合と測定結果は Table 3 に示した通りであり、両成分とも真の値に近似した値が得られた。

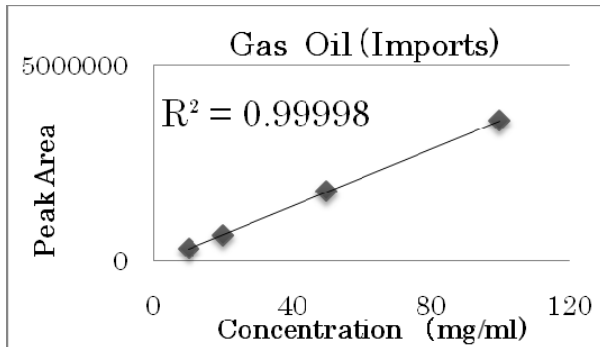


Fig.7 Calibration curve of gas oil (imported)

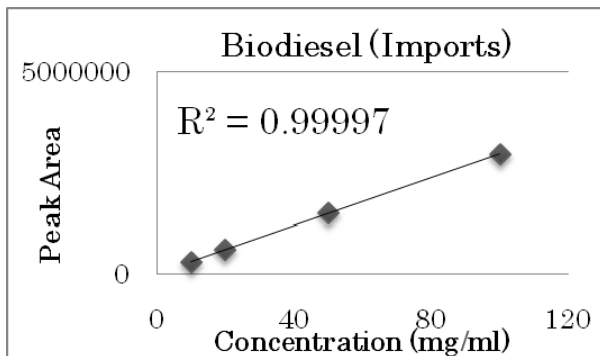


Fig.8 Calibration curve of biodiesel (imported)

Table 3 Analytical results by using high performance liquid chromatography (when the raw material of the sample is presented)

	Actual (%)	Result of analysis (%)	Difference (%)
SampleA (Gas oil)	69.7	69.3	0.4
SampleB (Biodiesel)	30.5	30.3	0.2

3.2.3 模擬混合試料の定量（投入原料の提出がない場合）

試料濃度とピーク面積から作成した検量線を Fig.9, 10 に示す。相関係数は軽油が 0.99997、バイオディーゼルが 0.99999 であり、ともに良好な相関関係が得られた。混合割合と測定結果は Table 4 に示した通りであり、3.2.2 の結果と比較すると、両成分ともに多少の誤差が認められた。この差異は、軽油については、輸入品と試薬での炭素数分布や炭化水素以外の物質の含有割合の違い、バイオディーゼルについては、輸入品と合成品での脂肪酸組成の多少の違いや脂肪酸メチルエステル以外の植物由来物質の含有割合の違いによるものと考えられる。

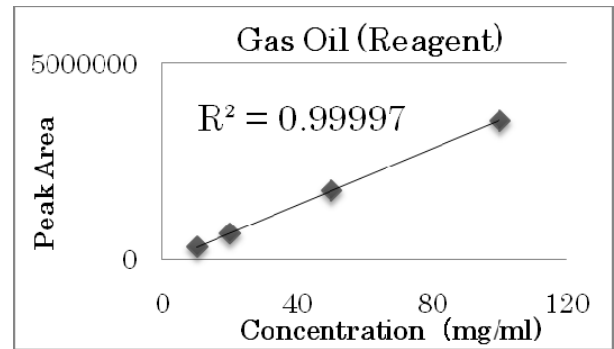


Fig.9 Calibration curve of gas oil (reagent)

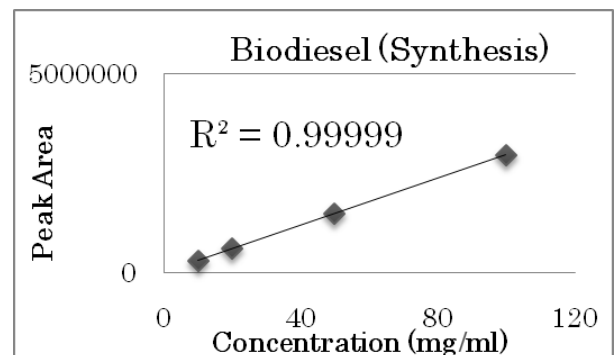


Fig.10 Calibration curve of biodiesel (synthesis)

Table 4 Analytical results by using high performance liquid chromatography (when the raw material of the sample is not presented)

	Actual (%)	Result of Analysis (%)	Difference (%)
SampleC (Gas oil)	69.9	71.8	1.9
SampleD (Biodiesel)	30.2	30.5	0.3

3.3 ガスクロマトグラフィー

各油脂由来バイオディーゼルのガスクロマトグラムを Fig.11~15 に示す。ピークパターンから原料油脂の特定は可能であると考えられる。

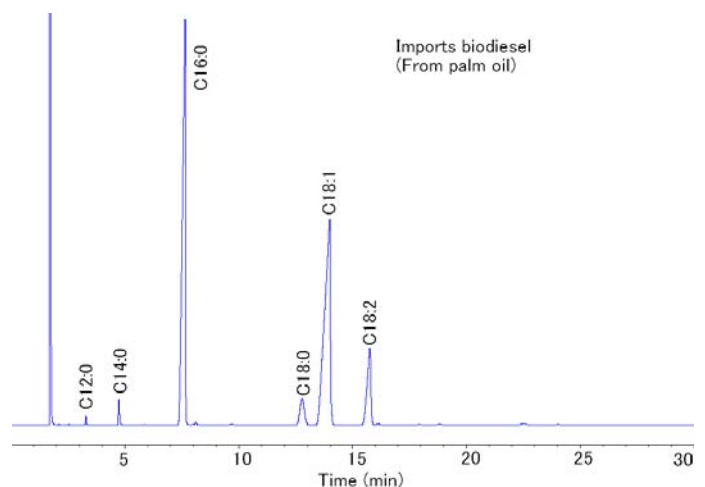


Fig.11 Gas chromatogram of biodiesel from palm oil (imported)

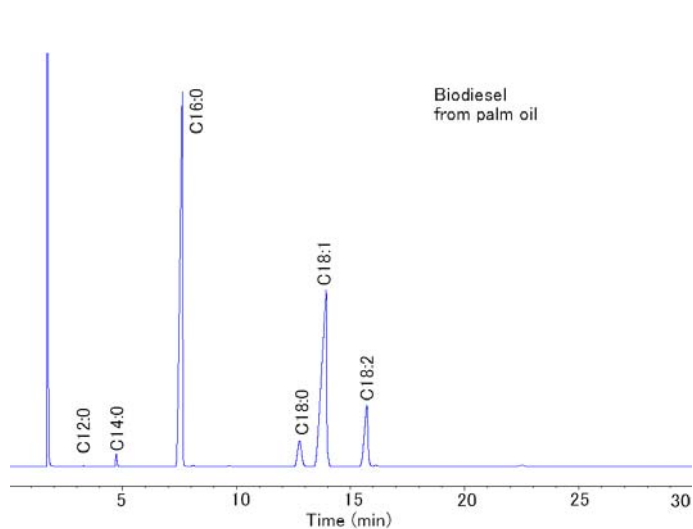


Fig.12 Gas chromatogram of biodiesel from palm oil

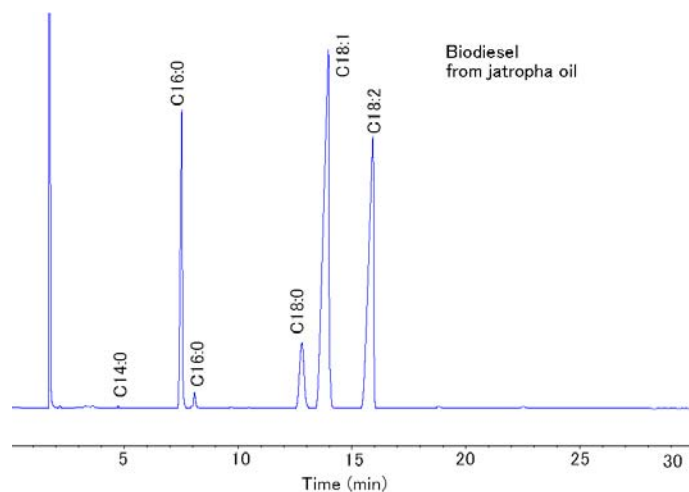


Fig.15 Gas chromatogram of biodiesel from jatropha oil

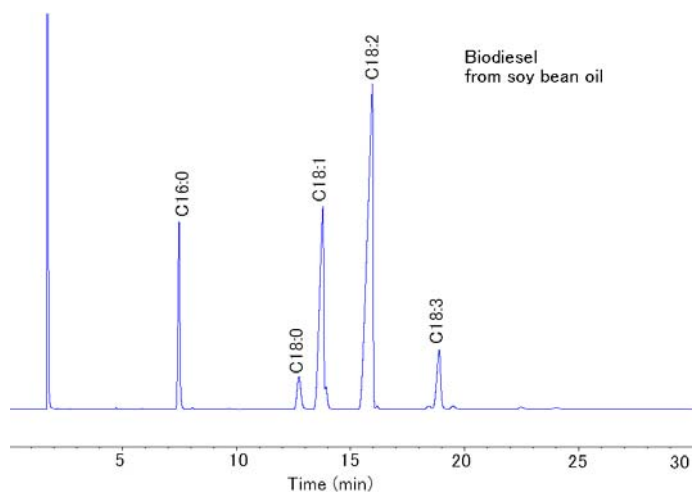


Fig.13 Gas chromatogram of biodiesel from soy bean oil

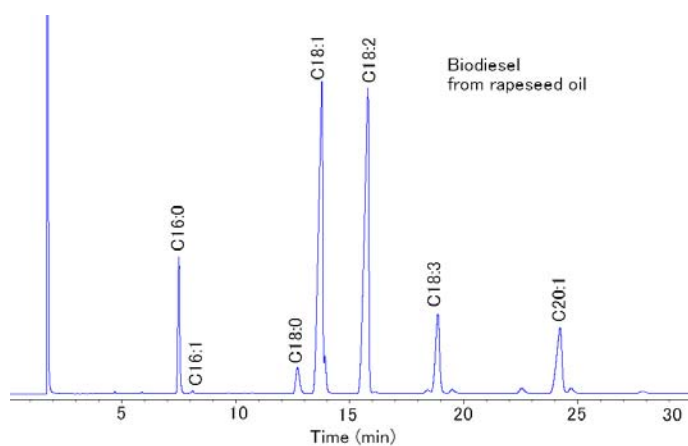


Fig.14 Gas chromatogram of biodiesel from rapeseed oil

4. 要 約

軽油の主成分は脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素であり、バイオディーゼルの主成分は脂肪酸メチルエステルである。官能基に違いがあることから、両者の分離・定量には順相モードによる高速液体クロマトグラフィーが有効であると考えられる。

今後は、精度を上げるための条件設定、さらに安定剤等の添加物や第三の成分を含有しているものについての分析法についても検討を行う必要がある。

文 献

- 1) 藤谷健：“あぶら（油脂）の話” 裳華房, P.17 等 (1996).
- 2) 社団法人日本油化学会：“基準油脂分析試験法（I）”, 2.4.1 (1996).