ノ ー ト

減圧熱重量分析によるアシルグリセリンの微量定量

高岡 京・高砂子昌久・小林 光一・多留 康矩

武蔵工業大学・化学（〒158 東京都世田谷区玉堤 1 丁目28-1）

Microanalysis of Acylglycerol by Method of Vacuum Thermogravimetry

Kyo TAKAOKA, Masahisa TAKASAGO, Koichi KOBAYASHI, and Yasunori TARU

Musashi Institute of Technology (1-28, 1 Choume, Setagaya-ku, Tokyo, 〒158)

A new technique using thermobalance for the quantitative analysis of lipids was conducted on the following mixed samples : [1] stearic acid (SA) and tristearoylglycerol (TSG) ; [2] TSG and trilinoleoylglycerol (TLEG) ; [3] SA, dimer acid (DA), and TSG ; [4] 1-monostearoylglycerol (1-MSG), 1, 3-distearoylglycerol (1, 3-DSG), and TSG ; [5] SA, 1-MSG, 1, 3-DSG and TSG.

For mixed samples of [1], [2], [4], and [5], good separability was attained under each condition. However, for mixed samples of [3] SA could be separated, but DA and TSG were not successfully separated because of molecular weight distribution of DA and interactions between DA and TSG.

From the experimental results, vacuum thermogravimetric analysis was concluded adequate for the quantitative determining of lipids.

1 緒 言

ステアリン酸, モノステアロイルグリセリン, ジステアロイルグリセリン, トリスステアロイルグリセリンの混合物の分析は, ガスクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィーで行われてきている。それらは良い分析精度をもっているが, また一方では, 試料の前処理や充填材の選択などが分析精度に影響を与える。

著者らは, 油脂薄膜の酸化の研究に用いた減圧熱重量分析法¹⁾が上記のアシルグリセリンの定量分析に適していることを見いだした。すなわち, 試料を薄膜とし, 減圧下で定速昇温加熱して得た減量曲線及び微分減量曲線より, 簡単に定量分析をすることができた。これらについて種々の検討を行ったので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

トリスステアロイルグリセリン (以後 TSG と略す) は 99.0 %, 1,3-ジステアロイルグリセリン (以後 1, 3-DSG と略す) は 98.0 %, トリリノレオイルグリセリン (以後 TLEG と略す) は 98.0% で, いずれも SIGMA 社製の高純度試薬である。また, 1-モノステアロイルグリセリン (以後 1-MSG と略す) は 98.0

%, ステアリン酸 (以後 SA と略す) は 99.0 % でいずれも日本グリセリド社製の高純度試薬である。ダイマー酸 (以後 DA と略す) は平均分子量565.0 で Varian 社製のもの (GPC の分子量標準試料) を使用した。

2.2 実験装置

高減圧の容器 (一部シリカ製) に入れた熱てんびん (島津製 TB-20 B の改良型) を用いた。減圧度 1×10^{-6} mmHg まで使用可能であった¹⁾。

2.3 実験方法

SA 及び TSG 混合系では, それぞれ 1.0000 g ずつ正確にはかりとり, 両者を合わせてゆっくり加熱融解して混合した。

この混合物 2.0 mg を白金セル板上に正確にはかりとり, 6 mmHg の減圧下, 2°C/min の昇温速度で室温から 500°C まで加熱して減量曲線及び微分減量曲線を得た。このサーモグラムを Fig.-1 B に示した。さらに, 全く同じ方法で, 試料を 2 mg 及び 10 mg, 真空度を 6 mmHg 及び 10 mmHg として測定した。すべての減圧熱重量分析では, 3回測定し, その減量曲線から得た 3 測定値を平均して分析値とし, 測定値の標準偏差 (以後 σ と略す) と共に Table-1 に示した。また, 比較のため同じ装置で同じ試料 2 mg を常圧において室温から 500°C まで加熱して減量曲線及び微分減量曲線を得, 上記の減圧熱重量分析結果と共に Fig.-1 A に示した。

連絡者: 高岡 京

Table-1 Analysis of acylglycerols by method of vacuum thermogravimetric analysis.

Sample		Vacuum (mmHg)	Heating rate (°C/min)	SA	1-MSG	1,3-DSG	DA	TSG	TLEG	Note
No.	(mg)									
1	2	(Air 30 mL/min) 2								Fig.-1 A
2	1	6	2	49.9/50.0 ($\sigma=0.249$)				50.1/50.0		
3	2	6	2	49.5/50.0 ($\sigma=0.250$)				50.5/50.0		Fig.-1 B
4	10	6	2	49.6/50.0 ($\sigma=0.252$)				50.4/50.0		
5	10	10	2	50.3/50.0 ($\sigma=0.246$)				49.7/50.0		
6	5	5×10^{-2}	10	39.6/40.0 ($\sigma=0.261$)			29.5/30.0 ($\sigma=0.300$)	30.9/30.0 ($\sigma=0.298$)		Fig.-1 C
7	5	2×10^{-3}	2		33.1/33.3 ($\sigma=0.198$)	32.6/33.3 ($\sigma=0.210$)		33.8/33.3 ($\sigma=0.201$)		Fig.-1 D
8	5	2×10^{-3}	5		34.0/33.3 ($\sigma=0.202$)	32.2/33.3 ($\sigma=0.236$)		33.8/33.3 ($\sigma=0.244$)		
9	5	2×10^{-3}	10		33.2/33.3 ($\sigma=0.187$)	32.7/33.3 ($\sigma=0.210$)		34.0/33.3 ($\sigma=0.239$)		
10	5	6×10^{-3}	1	20.2/20.0 ($\sigma=0.174$)	19.5/20.0 ($\sigma=0.217$)	30.4/30.0 ($\sigma=0.207$)		30.3/30.0 ($\sigma=0.203$)		Fig.-1 E
11	2	1×10^{-3}	2					50.4/50.0 ($\sigma=0.202$)	49.6/50.0	
12	10	1×10^{-3}	2					51.9/50.0 ($\sigma=0.274$)	48.1/50.0	
13	10	1×10^{-3}	10					51.0/50.0 ($\sigma=0.286$)	49.0/50.0	

Analytical value/Theoretical value (%)

SA, DA 及び TSG の混合系では, 混合試料 5 mg を 5×10^{-2} mmHg の減圧下, 10°C/min の昇温速度で測定して得た結果を Fig.-1 C 及び Table-1 に示した。

1-MSG, 1,3-DSG 及び TSG の混合系では, 混合試料 5 mg をとり, 5×10^{-3} mmHg の減圧下で, 昇温速度を 2°C/min としたときの測定結果を Fig.-1 D 及び Table-1 に示した。同じ測定条件で昇温速度を 5°C/min 及び 10°C/min とした結果も Table-1 に示した。

SA, 1-MSG, 1,3-DSG 及び TSG の混合系では, 混合試料 5 mg を 6×10^{-3} mmHg の減圧下, 1°C/min の昇温速度で測定したときの結果を Fig.-1 E 及び Table-1 に示した。

TSG と TLEG の混合系では, 混合試料 2 mg または 10 mg を 1×10^{-3} mmHg の減圧下で, 2°C/min または 10°C/min の昇温速度の条件で測定した。それらの結果を Table-1 に示した。

3 結果及び考察

3.1 2種の化合物 (SA と TSG 及び TSG と TLEG) の混合系の分析

3.1.1 SA と TSG の混合試料の定量分析

Fig.-1 で見られるように, 空气中, 常圧下の加熱 (Fig.-1 A) では広い温度範囲で減量し, 熱酸化分解が起こっている。これに対し, 減圧加熱 (6 mmHg) (Fig.-1 B) では SA と TSG が分離し, 定量されている。6~10 mmHg の低減圧度でも, Table-1 で見られるように σ が 0.246~0.252, 誤差が 0.2~1.0 % の範囲で収まり, 定量分析法として使用できることを示した。

3.1.2 TSG と TLEG の混合試料の定量分析

両試料とも高沸点の化合物であるため, 高減圧下での操作が必要であった。Table-1 に見られるように, 試料量 2~10 mg, 1×10^{-3} mmHg の減圧下, 2~10°C/min の昇温速度で分析すると, σ が 0.202~0.286 を示し定量分析が可能であった。減圧度や昇温速度を変える

Fig.-1 Thermograms of the mixture of acylglycerols.

ことにより、更に精度の良い定量分析が可能であると考えられる。

3・2 3種の化合物 (SA, DA, TSG 及び 1-MSG, 1,3-DSG, TSG) の混合系の分析

3・2・1 SA, DA 及び TSG の混合試料の定量分析

Fig.-1 C の微分減量曲線において、SA は単独のピークであるが、DA と TSG のピークは一部が重なっている。SA は誤差が 1.0 % ($\sigma=0.261$) で定量分析が

できた。しかし、DA と TSG の分析誤差は 1.7 % ($\sigma=0.300$) 及び 3.0 % ($\sigma=0.298$) を示し、分離が少し悪くなっている。DA は分子量分布をもった合成品で、カルボキシル基をもっているため、その分子量分布や DA と TSG の相互作用が原因で、分離の精度が低下したと考えられる。

3・2・2 1-MSG, 1,3-DSG 及び TSG の混合試料の定量分析

Fig.-1 D の微分減量曲線は 3 化合物の分離性の良さを示している。1-MSG は定量性 ($\sigma=0.187\sim0.202$) が良い。1,3-DSG は TSG のピークと少し重なるが、 σ は 0.210 $\sim$ 0.244 で、定量分析は可能である。昇温速度が 5°C/min 及び 10°C/min でもほぼ同じ結果が得られた。減圧度と昇温速度の二つの変化を組み合わせると更に良い条件が見つかるものと思われる。

3・3 4種の化合物 (SA, 1-MSG, 1,3-DSG 及び TSG) の混合系の分析

Fig.-1 E に 4 種の化合物の混合試料の減量曲線及び微分減量曲線を示した。5 mg の試料を 6×10^{-3} mmHg の減圧下で 1°C/min の昇温速度で測定すると、SA と 1-MSG 及び 1,3-DSG と TSG の 2 グループに大別されて分離している。しかし、SA と 1-MSG の誤差は、前者が 1.0 % ($\sigma=0.174$)、後者が 2.5 % ($\sigma=0.217$) を示し、1,3-DSG と TSG でも前者が 1.3 % ($\sigma=0.207$)、後者が 1.0 % ($\sigma=0.203$) で、定量分析に使用できる結果が得られた。

[平成 4 年 (1992 年) 4 月 1 日受理]

文 献

- 1) K. Takaoka, K. Kobayashi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1447 (1986).