

生物柴油中反式油酸甲酯的气相色谱法测定

刘哲益 吴越 [孙杨](#) 刘兰 计伟荣 王丽丽
(浙江工业大学 化学工程与材料学院)

生物柴油的特点

生物柴油：是以油料作物、野生油料植物和工程微藻等水生植物，以及动物油脂、废食用油等为原料，通过酯交换工艺制成的脂肪酸甲酯燃料。

生物柴油是一种对环境友好的环保型燃料能源，是矿物柴油、石油的一种良好替代品。大力发展生物柴油对中国经济的可持续发展，实现资源的持续利用，具有重要的战略意义。

生物柴油

- p 燃烧充分、环保性能好:不含芳香族化合物及铅、卤素等，含硫量很低。
- p 闪点高: 运输、储存安全。
- p 可再生性: 可以从油料作物，油料林木果实以及动物油脂，废食用油中提取。

源于菜籽油的生物柴油的不饱和度问题

| | C16:0 | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 | C20:1 | C22:1 | other |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 菜籽油 | 3.46 | 1.89 | 52.98 | 17.56 | 20.89 | 2.49 | 0 | 0.73 |

不饱和度高
(不饱和度通常用碘值表示)

→ { 1. 十六烷值低
2. 黏度大

加氢催化

降低不饱和度

{ 顺式加成
反式加成 → 反式冷凝点比相应的顺式低 → 低温流动性变差

本文目的：开发一种检测生物柴油加氢产物中各种脂肪酸甲酯成分的分析。

加氢生物柴油的分析方法

反式油酸甲酯

气相色谱-质谱法 (GC-MS)：研究较多

红外光谱法 (IR)、GC-IR联用

银离子高效液相色谱 (Ag⁺-HPLC) 法、Ag⁺-TLC/GC

不饱和度

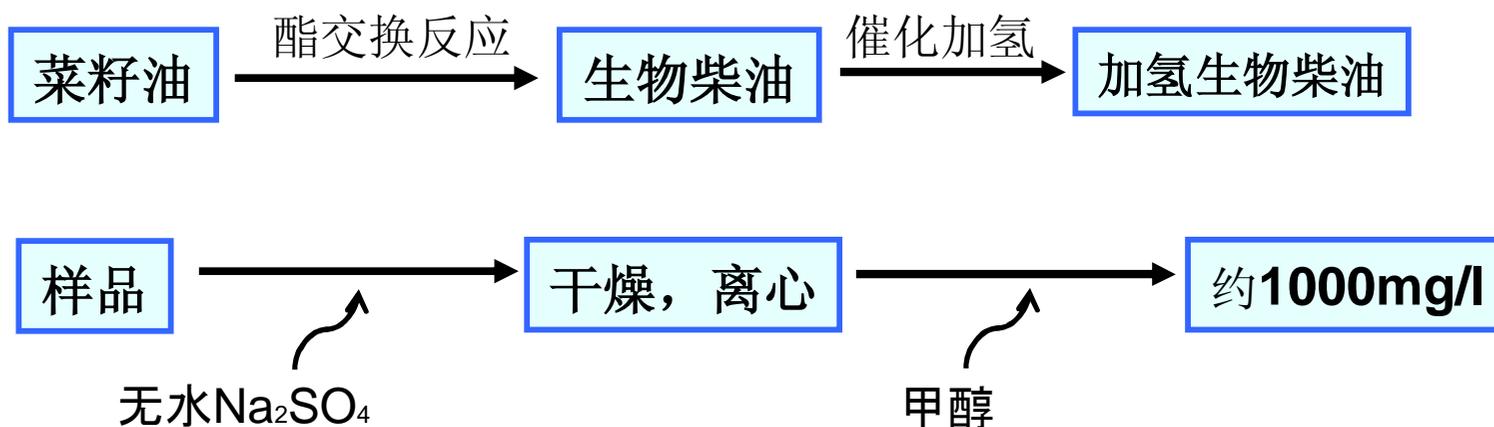
化学滴定法 (测碘值)：操作过程繁琐，所需试剂多，比较费时。

近红外光谱法

采用气相色谱法：获得反式脂肪酸甲酯含量的同时还可以精确测定生物柴油中各种脂肪酸甲酯的含量，折算为碘值，测定结果与韦氏方法碘值比较。

生物柴油分析的色谱条件

样品处理:



色谱条件:

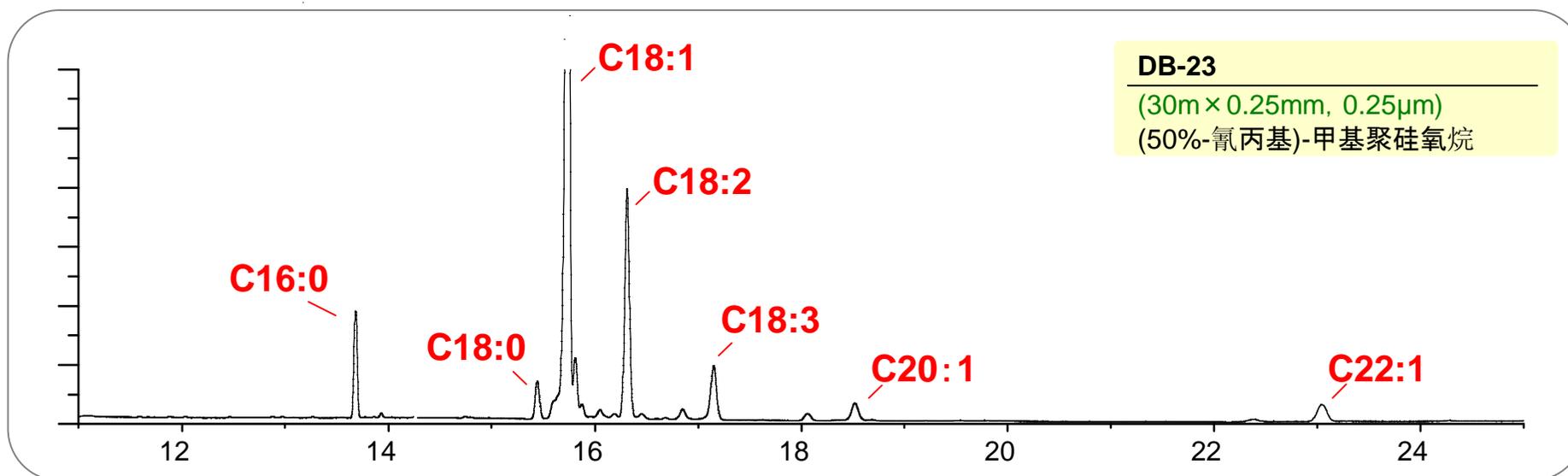
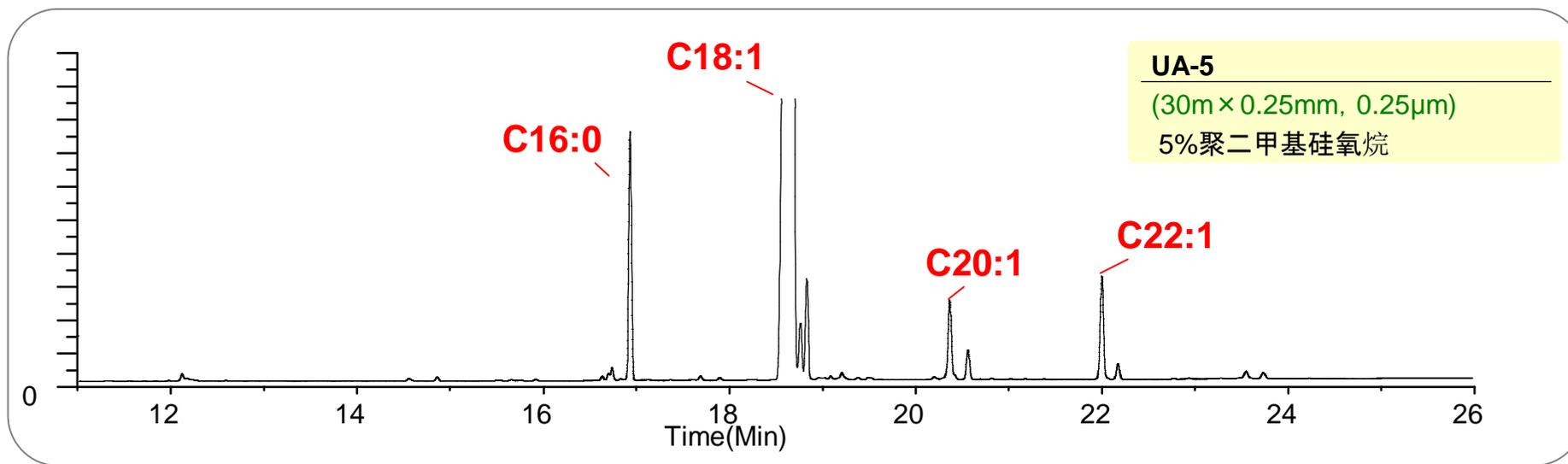
进样口: 250° C ; 检测器: 250° C ; 柱温:

50° C $\xrightarrow{10^{\circ} \text{ C/min}}$ 190° C (8min) $\xrightarrow{5^{\circ} \text{ C/min}}$ 230° C (3min)

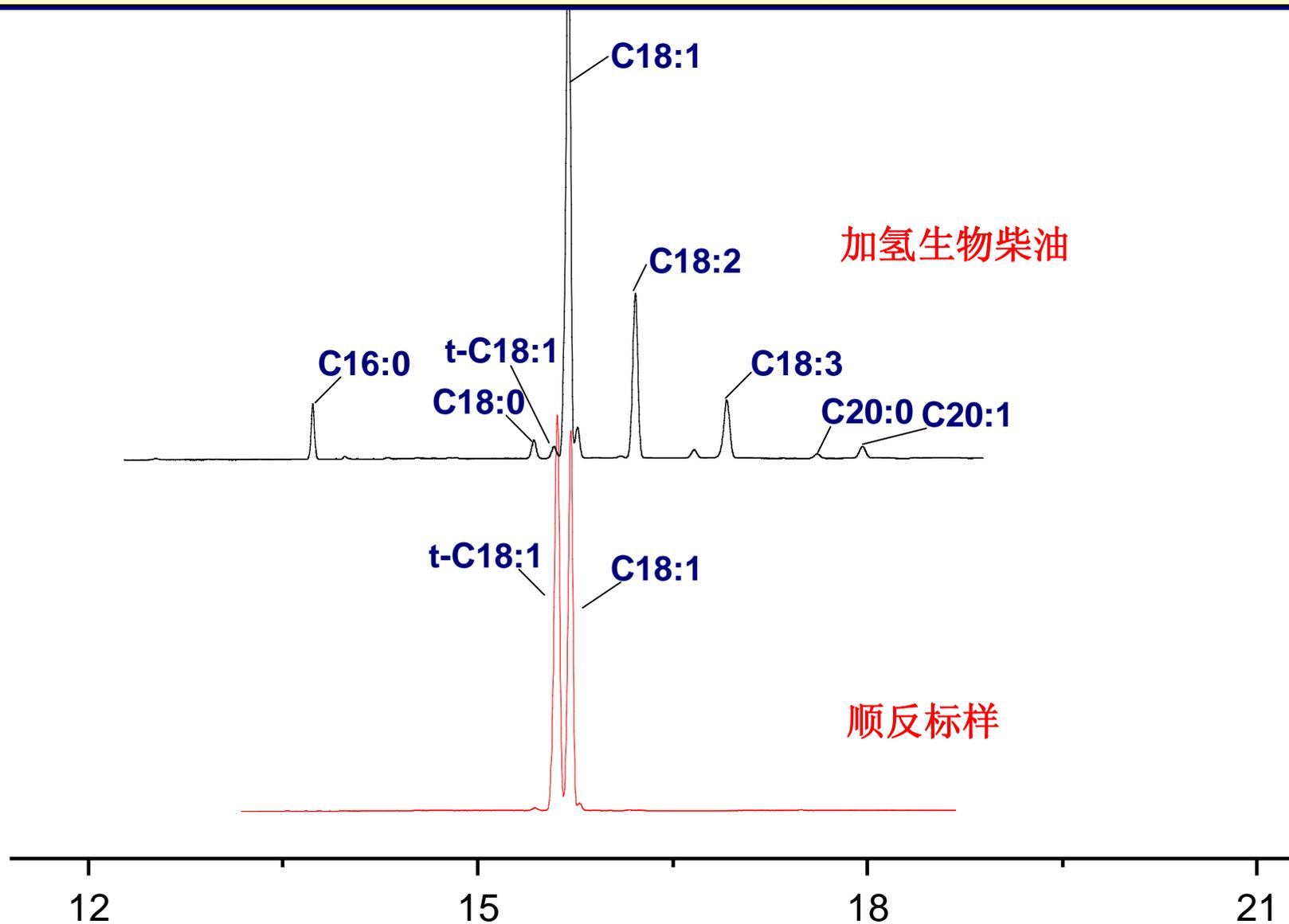
质谱条件:

以EI源为离子源, 电离电压70 eV, 离子源温度250 °C,

色谱柱的选择



加氢后生物柴油反式脂肪酸甲酯的定性



方法学考察

线性关系:

△ 浓度范围: 4.35 mg/L - 87.03 mg/L

$$y=5422.4x+737.29 \quad (R=0.9998)$$

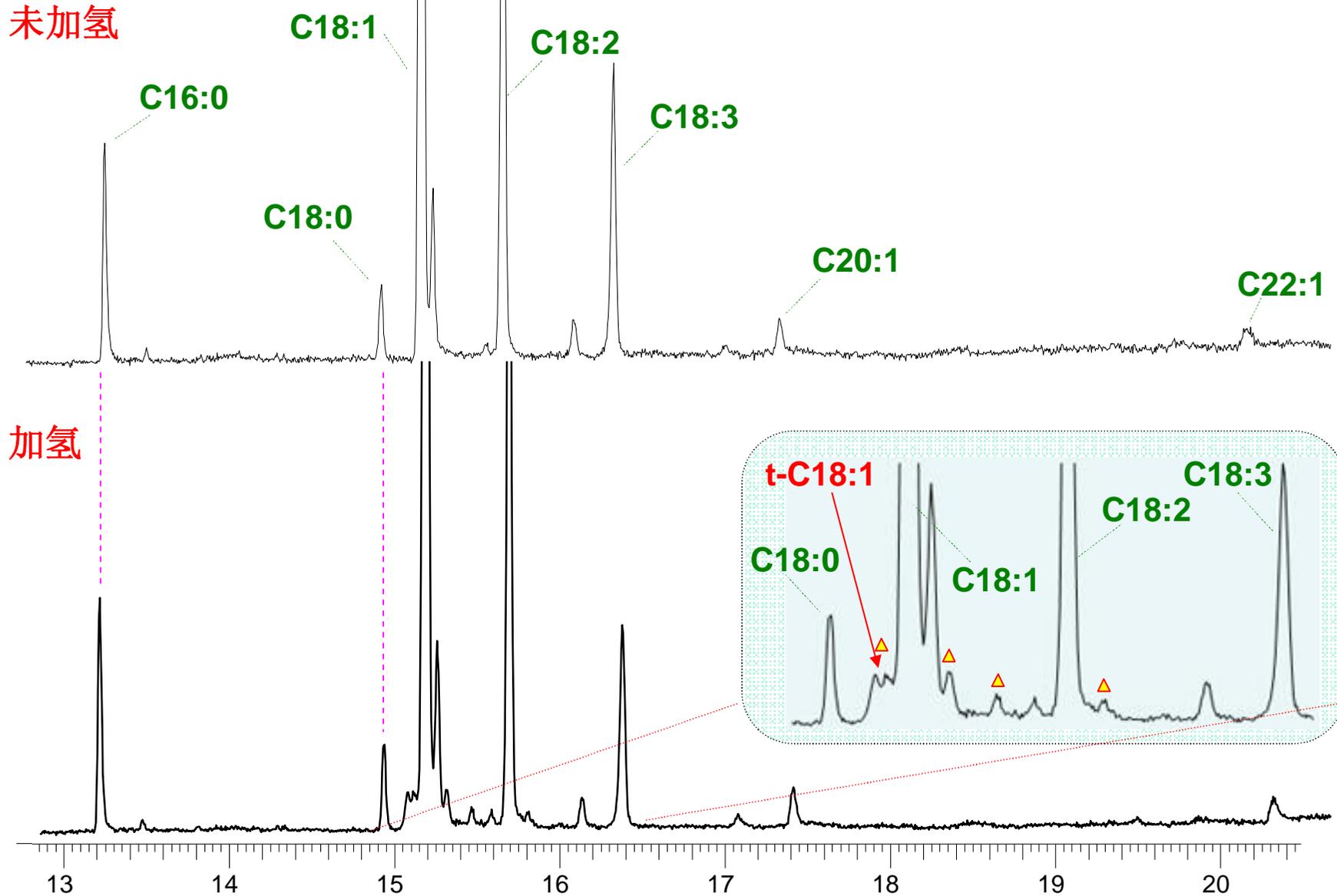
检测限和精密度:

△ 反式油酸甲酯标准品的LOD为1.34 mg/L。
取8.70 mg/L样品, 平行7次的**RSD (%)**为**4.63**。

加标回收:

△ 在样品中加入一定量反式油酸甲酯标准品。
添加8.7 mg/L和17.4 mg/L时, 回收率为**115.6 %**和**98.07 %**

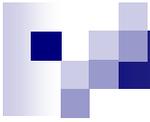
加氢前后生物柴油的成分变化



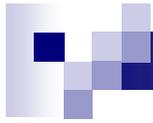
加氢与未加氢生物柴油脂肪酸含量的比较

| | The relative content of FAME [%] | | | | | | | |
|------|------------------------------------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | C16:0 | C18:0 | t-C18:1 | C18:1 | C18:2 | C18:3 | C20:1 | other |
| 未加氢油 | 3.46 | 1.89 | 0.00 | 52.98 | 17.56 | 20.89 | 2.49 | 0.73 |
| 加氢油1 | 4.22 | 2.38 | 0.62 | 68.86 | 10.33 | 7.98 | 2.92 | 2.69 |
| 加氢油2 | 4.53 | 2.64 | 0.70 | 69.36 | 9.36 | 7.74 | 3.10 | 2.57 |
| 加氢油3 | 4.38 | 2.84 | 4.04 | 72.96 | 4.86 | 2.33 | 2.74 | 5.85 |

加氢油1-3分别为在70°C, 80°C, 90°C温度下加氢催化制得。



Thank You!



GC ANALYSIS OF IODINE VALUE OF BIO-DIESEL

生物柴油碘值的气相色谱法分析

碘值

碘值（每100g油脂吸收碘的克数）

→ 油脂的不饱和度

$$\text{纯物质理论碘值} = \frac{\text{碘相对分子质量} \times \text{双键数} \times 100}{\text{不饱和脂肪酸甲酯相对分子质量}} = \frac{25380n}{M}$$

| | Theoretic iodine value | | | | |
|-----|------------------------|--------|--------|-------|-------|
| | C18:1 | C18:2 | C18:3 | C20:1 | C22:1 |
| 碘 值 | 85.74 | 172.65 | 260.75 | 78.33 | 72.10 |

可判断生物柴油性质 ←

碘值的测定

→

- 实际样品中各种物质浓度未知
- 常用化学滴定法测碘值



油脂中混合脂肪酸的平均双键数



生物柴油中燃烧性能，黏度，冷凝点

混合标样的碘值的色谱法测定

$$\text{混合物碘值} = \frac{\sum (\text{物质}i\text{理论碘值} \times i\text{质量分数})}{\text{混合物称量质量}}$$

- { 混合物的理论碘值 → 配制时记录各物质的质量分数，代入计算可得。
{ 色谱测量的碘值 → 用色谱测得各物质的质量分数，代入计算可得。

混合标样的理论碘值和色谱测量碘值的比较

| | Sample1 | Sample2 | Sample3 | Sample4 |
|----------|---------|---------|---------|---------|
| 混合物的理论碘值 | 115.07 | 80.55 | 46.02 | 11.50 |
| 色谱测量的碘值 | 119.44 | 84.24 | 43.53 | 11.73 |

Sample1-4:正几烷, C18:1,C18:2,C18:3标准品以一定比例混合配成

实际样品的碘值的色谱法测定

(供氢体0.48mol异丙醇/100g水、温度90°C、水100ml、催化剂7%)
加氢时间每隔15min取样，从15min开始到105min共7个点

