

气相色谱法测定生物柴油样品中脂肪酸甲酯和脂肪酸甘油酯的含量

李长秀¹, 唐 忠², 杨海鹰¹

(1. 中国石化股份公司 石油化工科学研究院, 北京 100083; 2. 中国石化股份公司 金陵分公司, 江苏 南京 210033)

摘 要: 建立了气相色谱测定生物柴油样品中脂肪酸甘油酯的方法。该方法不需对样品进行衍生化处理, 以耐高温的毛细管柱作分析柱, 采用冷柱头柱上进样, 氢火焰离子化检测器检测, 内标法定量, 直接得到生物柴油制备工艺所得产物中脂肪酸甲酯、脂肪酸甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯的含量。

关键词: 生物柴油; 脂肪酸甘油酯; 气相色谱

中图分类号: O657.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2005)05-0066-03

Determination of Fatty Acid Methyl Esters and Glycerides in Bio-diesel Samples by GC

LI Chang-xiu¹, TANG Zhong², YANG Hai-ying¹

(1. Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China;

2. Jinling Company, SINOPEC, Nanjing 210033, China)

Abstract: A gas chromatographic method is developed for the determination of fatty acid methyl esters and glycerides in bio-diesel samples. A non-polar capillary column of high temperature tolerance was used for separation. The sample was introduced via the cool on-column injector and detected by the flame ionization detector without pre-derivation. The internal standard method was used for quantification. The method is simple and rapid and can be used for the determination of the conversion rate of fatty acid glycerides in the preparation process of bio-diesel.

Key words: Bio-diesels; Fatty acid glycerides; Gas chromatography

随着环保要求的不断深入和国际能源矛盾的日益突出, 生产清洁的替代燃料已引起了世界各国的重视。生物柴油作为一种新型环保替代燃料, 在欧洲许多国家都得到了应用, 美国和欧盟还制订了相应的产品标准, 但生物柴油的研究在我国尚处于起步阶段。生物柴油的主要组分为脂肪酸甲酯的混合物(C₁₆~C₂₂), 一般是由植物油脂或动物的脂肪与过量的甲醇发生酯交换反应而制得。由于植物油脂或动物脂肪的主要成分为各种脂肪酸的甘油三酯的混合物, 在与甲醇反应过程中会生成脂肪酸甘油单酯、甘油二酯等中间产物, 影响脂肪酸甲酯的产率和生物柴油的品质。因此, 在生物柴油的制备过程中, 必须测定脂肪酸甲酯和脂肪酸甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯的含量, 从而求得甘油三酯的转化率。这些组分的测定可采用气相色谱法和高效液相色谱法。采用气相色谱法一般需对样品进行衍生化处理测定, 定性和定量过程较为复杂, 成本较高^[1~3]; 采用高效液相色谱法, 不需对样品进行预处理, 可以将组分按照类型分离, 但如需准确定量, 一般需配有质量型的检测器, 如蒸发光散射检测器^[4,5](ELSD)或质谱检测器(MS)。本文建立了一种采用气相色谱法直接进样测定脂肪酸甲酯和脂肪酸甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯的含量分布的方法, 不需对样品进行衍生化处理, 测定过程快速简便, 可用于生物柴油制备过程中脂肪酸甘油三酯的转化率的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890 气相色谱仪, 带有冷柱头柱上进样系统, 氢火焰离子化检测器; Agilent 2070A 色谱工作站; Ultra-ALLOY-DX30 不锈钢毛细管色谱柱(5 m × 0.53 mm × 0.15 μm)(Frontier Laboratories Ltd.)。

收稿日期: 2004-08-08; 修回日期: 2004-12-08

作者简介: 李长秀(1968-), 女, 山西平遥人, 高级工程师, 硕士, Tel: 010-82368727, E-mail: licx@ripp-sinopec.com

油酸甲酯(含量大于 99 %, Fluka 试剂); 单油酸甘油酯(含量大于 99 %, Fluka 试剂); 1,3-二油酸甘油酯(含量大于 99 %, Sigma 试剂); 三油酸甘油酯(含量大于 99 %, Fluka 试剂); $C_5 \sim C_{100}$ 正构烷烃混合物; 双低菜籽油(湖北天颐科技股份有限公司); 转基因大豆油(北京森绿宝油脂有限公司)。

1.2 色谱条件

检测器: FID, 温度 380 , 氢气 30 mL/min; 空气 350 mL/min; 氮气 25 mL/min。

载气: 氮气, 5 mL/min。 色谱柱温度: 初温 50 , 升温速率 8 /min, 终温 380 。 进样量: 1 μ L (样品稀释为 1 %)。

1.3 脂肪酸甲酯参考样的制备

取 0.5 g 植物油, 加入 7 mL 0.5 mol/L 的 NaOH- 甲醇溶液, 在氮气保护下, 回流 20 min, 加入 8 mL 14 % 的 BF_3 - 甲醇溶液, 继续回流 8 min, 加入 5 mL 正庚烷, 继续回流 2 min, 冷却后进行色谱分析, 色谱图见图 1a。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 色谱柱选择 由于脂肪酸甘油酯类化合物具有一定极性和很高的碳数与沸点, 因此要求色谱柱必须可以耐高温, 且有良好的惰性。为此选用 Ultra-ALLOY-DX30 不锈钢毛细管色谱柱, 该种色谱柱作为高温低流失柱, 已应用于色谱模拟蒸馏分析并获得了满意的结果。采用这种色谱柱测定脂肪酸甘油一酯、二酯、三酯时, 样品直接进样分析, 即可获得较好的色谱峰结果。

2.1.2 进样方式选择 以 $C_5 \sim C_{100}$ 的正构烷烃混合物作为测试样, 考察了分流进样、宽口径毛细柱直接进样和冷柱头柱上进样 3 种进样模式对测定结果的影响情况。发现采用分流进样方式时, 对碳数大于 40 的重碳数组分, 组分色谱峰很小或不出峰, 存在严重的分流失真; 而宽口径毛细柱直接进样方式(图 2b), 组分在汽化室闪蒸汽化后, 全部进入色谱柱, 由于组分汽化不完全造成“二次进样”和色谱峰的展宽, 色谱图上从 C_{32} 之后, 可明显看到多余峰, 影响组分分离。只有在冷柱头柱上进样条件下(图 2a), 由于样品直接注射至色谱柱的柱头上, 并随柱温的升高逐渐汽化, 所以对高沸点组分可以得到尖锐的色谱峰。因此, 在脂肪酸甘油酯的分析中, 采用了冷柱头柱上进样的方式进行分析测定。

2.2 定性与定量

分别采用油酸甲酯、单油酸甘油酯、1,3-二油酸甘油酯、三油酸甘油酯作为定性和定量标准品。图 1 为制备所得脂肪酸甲酯混合物、油酸甘油酯标样混合物和花椒籽油反应产物的测定结果

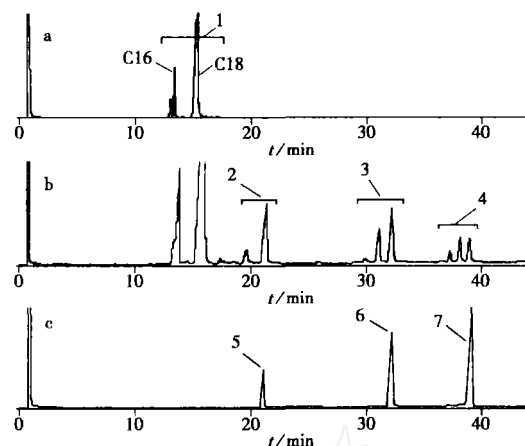


图 1 脂肪酸甘油酯分析色谱图

Fig. 1 Chromatogram of fatty acid glycerides

- a. 制备脂肪酸甲酯 (prepared fatty acid methyl esters) (FAME); b. 反应产物 (esterification products); c. 标样混合物 (mixture of standards); 1. 脂肪酸甲酯 (fatty acid methyl esters) (FAME); 2. 脂肪酸甘油单酯 (monoglycerides); 3. 脂肪酸甘油二酯 (diglycerides); 4. 脂肪酸甘油三酯 (triglycerides); 5. 油酸甘油单酯 (monoolein); 6. 油酸甘油二酯 (diolein); 7. 油酸甘油三酯 (triolein)

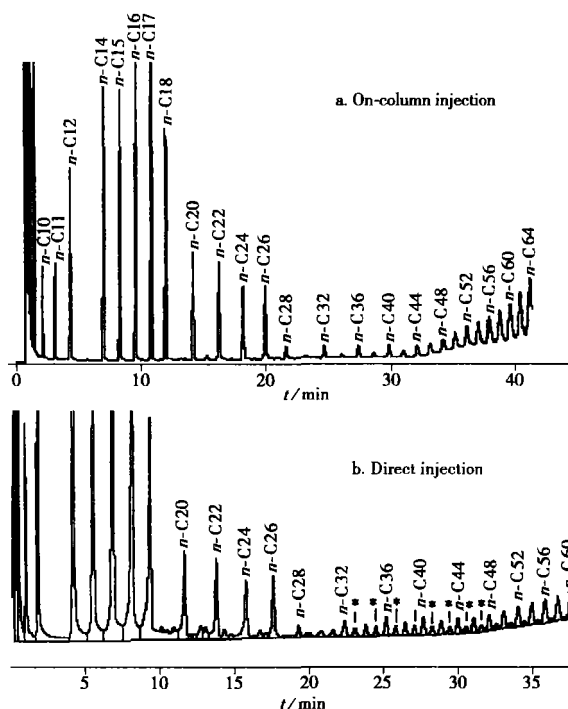


图 2 不同进样方式的影响

Fig. 2 Influence of different injection modes
peaks with * marks are ghost peaks

色谱图。由于植物油中 C_{16} 和 C_{18} 的脂肪酸甘油三酯占绝大部分, 因此, 在生成的脂肪酸甘油单酯和二酯中, 主要为 C_{16} 和 C_{18} 的单酯, 以及 C_{32} 、 C_{34} 、 C_{36} 的二酯, 定性时根据碳数分段进行。

定量采用内标法, 用正十五烷作内标物, 测定油酸甲酯、单油酸甘油酯、1,3-二油酸甘油酯和三油酸甘油酯对正十五烷的相对质量响应因子分别为

1. 176、1. 438、1. 305 和 1. 199。

2.3 脂肪酸酯含量与工艺条件的关系

以双低菜籽油和转基因大豆油为原料在 11 MPa 下, 采用不同的反应温度, 在 100 mL 的连续管式反应器中同时注入反应物, 甲醇与油脂的进料量分别为 0.5 mL/min 和 1.0 mL/min。获得的反应产物经静置分层后, 取上层酯相进行分析, 样品的色谱图见图 3。表 1 为相应的转化率测定结果。结果显示, 反应产物中脂肪酸甲酯的含量与反应温度有相关性。

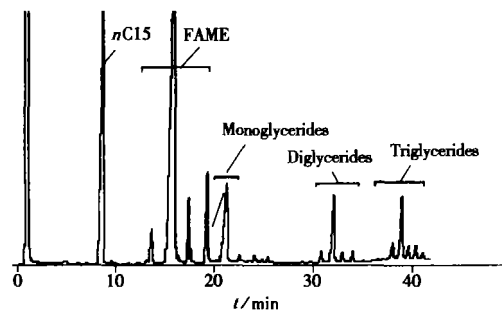


图 3 菜籽油反应产物色谱图

Fig. 3 Chromatogram of esterification products from rapeseed oil

表 1 双低菜籽油酯交换反应甘油三酯转化率分析结果

Table 1 Analytical results of conversion rate of glycerides from rapeseed oil

Temperature $t /$	FAME w/ %	Monoglycerides w/ %	Diglycerides w/ %	Triglycerides w/ %
320	90.68	4.25	2.82	2.26
310	89.80	4.82	3.78	1.59
300	86.41	5.22	4.59	3.78
290	84.80	7.54	5.41	2.25
280	84.72	4.72	2.26	8.29

2.4 方法特点与存在问题

用气相色谱法测定生物柴油中的脂肪酸甘油酯, 文献[1~3]多对样品进行硅烷化处理后测定, 对于单脂肪酸甘油酯和二脂肪酸甘油酯可以获得较好的色谱峰。但样品的衍生化处理增加了操作的难度、测定周期和分析成本, 不适于样品的快速分析和检测。本方法由于采用的色谱柱耐高温且具很好的惰性, 因此, 样品不经衍生化处理直接分析, 即可得到较好的色谱峰和积分结果, 分析过程快速简便, 易于操作。但由于未对样品进行衍生化处理, 会影响到检测的灵敏度, 因此, 不能用于生物柴油产品中微量的脂肪酸甘油酯的测定。同时, 由于甘油具有很高的沸点和很强的极性, 不进行衍生化处理, 很难汽化完全, 且会与色谱固定相之间产生较强的作用, 使色谱峰严重拖尾, 所以本方法也无法测定样品中甘油组分的含量。

参考文献:

- [1] FREEDMAN B, KWOLEK W F. [J]. J Amer Oil Chem Soc, 1986, 63(10): 1370 - 1374.
- [2] PLANK C, LORBEER E. [J]. J Chromatogr, A, 1995, 697: 461 - 468.
- [3] ZHOU W, KONAR S K, BOOCOCK D GB. [J]. J Amer Oil Chem Soc, 2003, 80(4): 367 - 371.
- [4] MARCATO B, CECCHIN G. [J]. J Chromatogr, A, 1996, 730(1 - 2): 83 - 90.
- [5] FOGLIA TA, JONES KC. [J]. J Liq Chromatogr Relat Technol, 1997, 20(12): 1829 - 1838.