

气相色谱法测定麻疯树生物柴油中脂肪酸甲酯含量

谭龙波

(贵州中水能源股份有限公司, 贵州 贵阳 550004)

【摘 要】以麻疯树种子为原料榨取原油,在碱催化下用甲醇将原油甲酯化制得生物柴油。建立了生物柴油中五个主要组分的气相色谱定量分析方法,五个组分分别为棕榈酸甲酯、棕榈油酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯。该法操作简单、快速,并有较好的准确度和精密度,能满足该类生物柴油定量分析需要。

【关键词】气相色谱法;生物柴油;棕榈酸甲酯;棕榈油酸甲酯;硬脂酸甲酯;油酸甲酯;亚油酸甲酯

【中图分类号】TE667

【文献标识码】A

【文章编号】1003-2673(2009)11-06-02

生物柴油是一种清洁的燃料,具有可再生、易降解、燃烧排放污染小等特点。随着世界石油资源的枯竭和人民生活水平的提高,能源利用日益紧张,众多研究者纷纷把目光投向生物柴油的领域。欧美一些发达国家早在二十年前就已经致力于生物柴油的研究开发。1988 年,生物柴油在德国聂尔公司首次投入生产,德国主要使用菜籽油为原料制取生物柴油,年产量已经从上世纪 90 年代初的 11 万吨发展到现在的 120 万吨。美国也是较早研究生物柴油的国家之一,其主要是使用大豆油为原料制取生物柴油。日本则是通过回收废食物油来制备生物柴油。生物柴油的研究开发在我国尚在初步阶段,我国的“十五”计划发展纲要提出要发展各种石油替代品,并将发展生物液体燃料作为国家产业发展方向。

本文以长在贵州南北盘江低热河谷地带一种名为麻疯树的野生植物树种为原料榨得原油,在碱催化下用甲醇甲酯化制取生物柴油,制得的生物柴油主要由以下五个组分组成:棕榈酸甲酯、棕榈油酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯。本文采用 AT-FFAP 极性毛细管色谱柱,气相色谱外标法定量测定生物柴油中五个主要组分的含量,该法操作简单,并具有较好的准确度和精密度,能满足麻疯树生物柴油定量分析需要。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent6890 气相色谱仪;FID 检测器;AT-FFAP 极性毛细管色谱柱,规格 30m×0.25mm(i.d)×0.5μm(film thickness);生物柴油(自制);麻风树树种油;棕榈酸甲酯、棕榈油酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯均为分析纯。

1.2 标准溶液的配制

标准储备液的配制:准确称取油酸甲酯 0.2614g、亚油酸甲酯 0.868g、棕榈酸甲酯 0.2613g、棕榈油酸甲酯 0.1210g、硬脂酸甲酯 0.2039g,分别置于 50mL 小烧杯中,用约 20mL 正己烷溶解,然后转入 50mL 容量瓶中,再用正己烷稀释至刻度。则以上标准溶液的浓度分别为:油酸甲酯 5.23mg/mL、亚油酸甲酯 17.37mg/mL、棕榈酸甲酯 5.23mg/mL、棕榈油酸甲酯 2.42mg/mL、硬脂酸甲酯 4.08mg/mL。标液置于冰箱内保存、备用。

于 10mL 容量瓶中,用正己烷稀释至刻度,摇匀。待进样。

1.3 生物柴油原油的制备

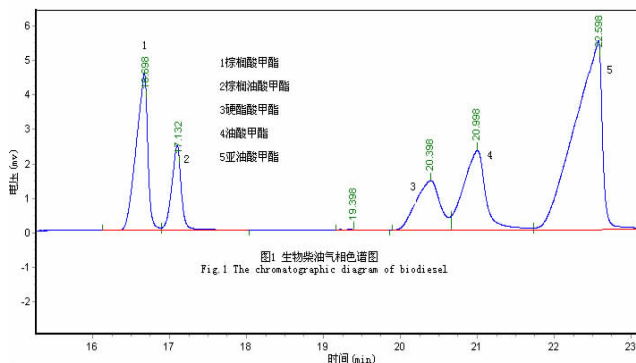
将取自贵州南北盘江低热河谷地带的野生麻风树树种,用索式提取法制得原油。用致密纱布过滤,得棕黄色澄清原油。

1.4 生物柴油的制备

取一定量的麻风树原油置于 500mL 烧瓶中,水浴加热至 46℃,再加入氢氧化钠甲醇溶液,控制醇油摩尔比为 6:1,氢氧化钠用量为油用量的 1%。在 46℃ 搅拌 1h,冷却,静置分层,分去甘油层,用水洗至中性,无水 NaSO₄ 干燥后得生物柴油。

1.5 气谱色谱条件

柱温采用程序升温:初温 120℃,保持 3min,以 10℃/min 升至 230℃,终温保持 20min;进样口温度 250℃,检测器温度 240℃,仪器安装不分流进样衬管,进样量为 1μL,载气为高纯氮气,柱前压 0.1Mpa。在此色谱条件下谱图:



2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

麻风树种原油的组成比较复杂,主要是甘油三酯和甘油二酯的混合物,此类混合物的沸点较高,且高温易分解,采用气相色谱法很难对原油进行定量分析,所以一般都是先将原油甲酯化,再进行定量分析。由表 1 可知麻疯树生物柴油的五种脂肪酸甲酯分子量很接近、分子结构相似,所以它们具有很多相近的物理化学性质,只有高柱效的毛细管色谱柱才能将其完全分离,经过多次选择,最后我们采用了 AT-FFAP 极性毛细管色谱柱(30m×0.25mm(i.d)×0.5μm(film thickness)),在前文说

【作者简介】谭龙波(1979-),男,有机化学硕士,从事分析化学方面的科研工作。

明的气谱条件下,分析效果比较理想,在分析大量样品后,统计出生物柴油五种组分结果见表 1。

表 1 麻疯树生柴油的组成

序号	组分中英文名称	分子式	百分含量
1	棕榈酸甲酯 (Methyl palmitate)	$C_{17}H_{34}O_2$	12.6
2	棕榈油酸甲酯 (Methyl palmitoleate)	$C_{17}H_{32}O_2$	0.8
3	硬脂酸甲酯 (Methyl stearate)	$C_{18}H_{36}O_2$	7.0
4	油酸甲酯 (Methyl oleate)	$C_{18}H_{34}O_2$	34.2
5	亚油酸甲酯 (Methyl linoleate)	$C_{18}H_{32}O_2$	44.5

2.2 方法的线性相关性测定

准确量取五种标准储备液各 0.50mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL、3.0mL 分别置分别置于 20mL 容量瓶中,用甲苯稀释至刻度,摇匀,按 1.5 所述条件进行测定。以五种标样的一系列峰面积为纵坐标,质量为横坐标作工作曲线,结果见表 2。

表 2 五种脂肪酸甲酯的线性范围及回归方程

组分名称	线性范围 (mg/mL)	线性回归方程	相关系数 (r)
棕榈酸甲酯	0.10~3.25	$Y = 95.13X - 0.01182$	0.9995
棕榈油酸甲酯	0.05~1.98	$Y = 97.32X - 0.02345$	0.9991
硬脂酸甲酯	0.32~3.14	$Y = 94.65X + 0.03215$	0.9996
油酸甲酯	0.28~4.56	$Y = 89.82X + 0.03421$	0.9992
亚油酸甲酯	0.12~5.35	$Y = 87.32X - 0.05213$	0.9993

2.3 精密度及回收率试验

为了考察本方法的精密度,平行准确称取适量已测定生物柴油样品五份,分别加入一定量的棕榈酸甲酯、棕榈油酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯标准样品,按 1.5 的气谱条件进行分析,分析结果见表 3。由表 3 可以看出,五种脂肪酸甲酯的平均回收率为 97.70%~102.31%,相对标准偏差为 1.21%~1.69%。

表 3 回收率试验结果 n = 5

组分名称	加入量 (mg)	回收率 (%)	RSD (%)
棕榈酸甲酯	5.20	97.60	1.32
棕榈油酸甲酯	1.25	102.31	1.53
硬脂酸甲酯	3.10	98.22	1.21
油酸甲酯	8.20	97.56	1.45
亚油酸甲酯	10.50	99.32	1.69

3 结论

通过比较五种色谱柱对生物柴油的分析情况,找到了一个很好的分析麻疯生物柴油气谱条件。本法具有较好的精密度和准确度,线性范围宽,分离效果好,为麻疯树生物柴油的研究开发提供了一种快速有效的分析方法。

参考文献

[1] 中国油脂植物编审委员会.中国油脂植物[M].北京:科学出版社,科学出版社,575 - 576 .
[2] 郭登峰,盛梅,罗士平.气相色谱法测定生物柴油中多种脂肪酸甲酯[J].中国油脂,2004.29(4):44 - 45 .
[3] 李宏涛.气相色谱法快速测定大豆油中脂肪酸含量[J].药物分析杂志,1995,15(6):27 - 29 .
[4] Altin R, Selim C . The potential of using vegetable oil fuels diesel engines[J]. Engery Conversion and Managemend,2001,42:529 - 538.
[5] J Shimada Y ,Watanabe Y ,Samnkawa T ,et al. Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized candida antarctia lipase [J]. J.Am Chem.Soc,1999,76:789 - 793.
[6] 杨培辉慧,郑志雯,赵秋香等.食用植物油脂脂肪酸的高分辨气相色谱分析[J].中国油脂,2003,28(7) :48 - 50 .
[7] 忻耀年, B.Sondermann, B.Emersleben. 生物柴油的生产与应用[J]. 中国油脂,2001,26(5):72 - 77.
[8] 王林,王维强.减少环境污染的生物柴油[J].世界科学,1995,(6):48.

《广西轻工业》征订启事

《广西轻工业》杂志于 1984 年创刊,是由广西轻工业科学技术研究院主办的优秀学术期刊。本刊为月刊,大 16 开本,国内外公开发行,国际标准连续出版物号 ISSN1003 - 2673,国内统一连续出版物号 CN45 - 1165/TS,系中国期刊网全文收录期刊、中国学术期刊综合评价数据库来源期刊、中国期刊全文数据库收录期刊、中国学术期刊(光盘版)全文收录期刊、中文科技期刊数据库收录期刊、中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊、万方数据 - 数字化期刊群全文上网期刊。

主要栏目:食品与生物、机械与电气、化工与材料、纺织与设计、计算机科学与信息技术、资源与环境、印刷与包装、经济与管理、研究与探索。

欢迎订阅:本刊为大 16 开本,国内外公开发行。2010 年为月刊,邮发代号:48 - 123,也可直接汇款到编辑部订阅(汇款后请来邮件说明)。每期定价为人民币 10 元(国内,含邮费),全年为 120 元。

电 话:0771 - 8071789

信箱:gxqgybjb@126.com

邮局汇款:

地址:广西南宁市亭洪路 33 号

邮编:530031

收款单位:《广西轻工业》编辑部

银行转帐:

开户行:广西北部湾银行南宁市科技支行

帐号:0701012090008777

户名:广西轻工业科学技术研究院