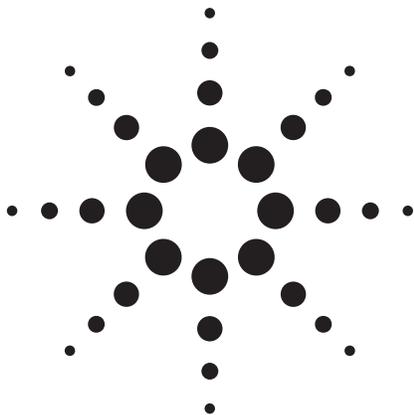


用 ASTM D6584 和 EN14105 方法 分析生物柴油(B100)中的甘油和甘油酯



应用

HPI/石油化工/聚合物

作者

James D. McCurry
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

王春晓
安捷伦科技上海有限公司
上海市浦东外高桥保税区新区英伦路 412 号
200131

摘要

按照 ASTM D6584 和 CEN14105 方法，分析了生物柴油 (B100) 中游离甘油和总甘油酯（单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯）量。采用 530 μm 内径高温石英保留间隙柱连接到分析柱上使方法得到优化。这使得安捷伦微板流路控制技术 Ultimate Union 用于脱活、高温气相色谱系统成为可能。在这种配置的 Agilent 7890A 气相色谱系统上所得的结果其线性及精确度已超过 ASTM 6584 和 CEN14105 要求的指标。本应用提供了完整的系统配置以及成功分析生物柴油(B100)中游离甘油和总的甘油酯的指南。

前言

生物柴油是一种从可再生植物油或动物脂肪得到的机动车燃料或热燃料。随着原油的高成本和资源的有限，可再生燃料如生物柴油被认为是替代、补充或扩展传统石油燃料的一种途径。生产生物柴油的过程称为甲酯化过程。在催化剂作用下，植物油与甲醇反应生成脂肪酸甲酯和甘油。在脱除甘油和其它污染物后，剩下的脂肪酸甲酯混合物即是纯的生物柴油。根据油源的不同，典型的生物柴油包含从碳八到碳二十四的饱和与不饱和脂肪酸甲酯混合物。表 1 为从普通植物油制得的生物柴油中脂肪酸甲酯的分布和相对量。

纯生物柴油一般不作为燃料，而是与石化柴油混合使用。生物柴油以符号 BXX 标记，这里 XX 表示在燃料中脂肪酸甲酯的体积百分数。使用这个命名，B100 是纯的脂肪酸甲酯，B50 含体积为 50% 的脂肪酸甲酯，B5 是含体积为 5% 的脂肪酸甲酯，等，一般商品化的生物柴油是 B2，B5，B20。

在生物柴油作为调和原料或推向市场前，首先得符合定义的标准。ASTM D6751 和欧盟标准委员会标准 EN 14214 制定了生物柴油调和原料和发动机燃料相似的规格。在每一个标准中，一个重要的指标是限制生物柴油中游离甘油和甘油酯的量。游离甘油是生物柴油生产中的副产物，单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯是部分反应油，是生物柴油中的污染物。高含量的游离甘油由于分离会产生问题。高含量的游离甘油和甘油酯会导致发动机沉积物的增加，表 2 为每一个标准制定的最低值。



Agilent Technologies

表 1. 普通植物油制得的生物柴油中脂肪酸甲酯的分布和相对量

油的类型	脂肪酸甲酯的质量百分比												
	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
菜籽					2-5	0.2	1-2	10-15	10-20	5-10	0.9		50-60
大豆				0.3	7-11	0-1	3-6	22-34	50-60	2-10	5-10		
棕榈				1-6	32-47		1-6	40-52	2-11				
椰子	5-9	4-10	45-52	13-18	7-10		1-4	5-8	1-3				
棕榈仁	2-4	3-7	44-51	14-19	6-9	0-1	1-3	10-18	1-2		1-2		

表 2. 生物柴油中游离甘油和总的甘油指标

	EN14214		ASTM D6571	
	最大值	测试方法	最大值	测试方法
游离甘油	0.02 max	EN14105	0.020 max	D6584
单甘油酯	0.80 max	EN14105	NA	D6584
二甘油酯	0.20 max	EN14105	NA	D6584
三甘油酯	0.20 max	EN14105	NA	D6584
总的甘油	0.25 max	EN14105	0.240 max	D6584

ASTM 和 CEN 制定了几种符合标准规格的物理和化学测试方法。一种重要的化学方法是测定 B100 中游离甘油和甘油酯的量。开发了两种气相色谱方法，EN14105 和 D6584 用于测定。两种气相色谱方法在样品制备、仪器配置、操作条件和报告方面几乎完全一样。由于甘油和甘油酯沸点高，且有一定极性，在进入气相色谱之前，首先必须衍生化以提高挥发性，并降低活性。采用冷柱头进样口和高温毛细管柱易于分析这些化合物。使用这些方法时另一个考虑的重要因素是生物柴油的来源。两种方法均可用于从植物油如菜籽、大豆、葵花和棕榈生产的 B100 生物柴油的分析。这些方法不适用于由月桂酸如椰子和棕榈仁生产的 B100 生物柴油的分析。

实验部分

仪器配置

表 3 为用于本分析的气相色谱仪的详细配置。在柱上进样口和分析毛细管柱之间使用 530 μm 内径的高温保留间隙柱，以提高样品的挥发度，同时保证采用通用的进样针易于进样。安捷伦微板流路控制技术 Ultimate Union 用于连接保留间隙柱和分析柱。表 4 为分析用的气相色谱操作条件。

标准品和样品的制备

购买商品化的含甘油、单油酸甘油酯、二油酸甘油酯、三油酸甘油酯、丁三醇（内标 1#）、甘油三癸酸酯（内标 2#），浓度由 ASTM 和 CEN 方法规定的标准储备液。表 3 为用于分析的标准品和其它化学试剂的列表。

通过混合等分的 ASTM 和 CEN 规定的各种标准储备液，制备五个气相色谱用的校正标准品。混合后，在每一个校正标准品中加入 100 μL 衍生试剂 N-甲基-N-(硅三甲基)三氟乙酰胺。二十分钟后，在每一个校正标样中加入 8 mL 试剂级正庚烷。这些最终的反应混合物直接注入气相色谱分析。

样品制备按照 ASTM 和 CEN 方法。本应用中用到菜籽油和大豆油制的两种 B100 生物柴油样品，每个样品每天制备后运行两次共 4 天，并每天用新配制的校正标样进行校正。

表 3. 系统配置 (SP1 7890-0294)**标配 7890A GC 硬件**

G3440A	Agilent 7890A 系列 GC
选件 122	配电子压力控制 (EPC) 的冷柱头进样口
选件 211	配电子压力控制 (EPC) 的氢火焰检测器
G2613A	Agilent 7683 自动进样器

色谱柱

分析柱	DB-5ht, 15 m x 0.32 mm id x 0.1- μ m 膜厚 (部件号 123-5711)
高温保留间隙柱	去活的熔融石英管, 1 m x 0.53 mm id (部件号 160-2865-5 comes in 5-m 长)
接头	微板流路控制技术 Ultimate Union (部件号 G3182-61580)
接头垫圈	0.32-mm 色谱柱 Siltite 垫圈 (部件号 5188-5362) 0.53-mm 色谱柱 Siltite 垫圈 (部件号 5188-5363)

数据处理

安捷伦多功能化学工作站

消耗品

5181-1267	10- μ L 特氟隆固定针头的自动进样器进样针
-----------	------------------------------

标准品和试剂*

44892-U	甘油标准储备液, 1 mL, 500 μ L/mL 的吡啶溶液
44893-U	单油酸甘油酯标准储备液, 3 mL, 5000 μ L/mL 的吡啶溶液
44894-U	二油酸甘油酯标准储备液, 2 mL, 5000 μ L/mL 的吡啶溶液
44895-U	三油酸甘油酯标准储备液, 2 mL, 5000 μ L/mL 的吡啶溶液
44896-U	丁三醇(内标 #1)标准储备液, 5 mL, 1000 μ L/mL 的吡啶溶液
44897-U	U 甘油三癸酸酯 (内标 #2) 标准储备液, 5 mL, 8000 μ L/mL 的吡啶溶液
394866-10X1ML	N-甲基-N-(硅三甲基)三氟乙酰胺, MSTFA 去活, 试剂级
H2198	试剂级正庚烷

*Sigma-Aldrich 有售, PO Box 14508,圣路易安娜州, MO 63178, 美国

表 4. 仪器条件

冷柱头进样口	
模式	脉冲
初始温度	柱箱程序跟踪, 大约 50 °C
压力	7.6 psi 氦气
进样量	1 μ L
初始柱流速	3.0 mL/min 恒压模式
FID 温度	380 °C
柱温程序	50 °C, 保持 1 min 以 15 °C/min 升至 180 °C, 保持 0 分钟 以 7 °C/min 升至 230 °C, 保持 0 分钟 以 30 °C/min 升至 380 °C 保持 10 分钟

结果与讨论

在运行标准样品之后，使用安捷伦化学工作站计算甘油、单油酸甘油酯、二油酸甘油酯、三油酸甘油酯的线性校正曲线。每种化合物有很好的线性曲线，y轴的截距近似为0，这些曲线见图1。每个化合物的校正系数超过ASTM和CEN方法要求的0.99。

图2为从大豆油和菜籽油制得的B100生物柴油样品的典型色谱图。在色谱图中最大的峰是样品中的脂肪酸甲酯。图3为菜籽油为原料的生物柴油中甘油、单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯流出物的色谱图，每种化合物的定性是基于ASTM方法中给出的相对保留时间(表5)，用第一个内标1,2,4-丁三醇的保留时间定性甘油，用第二个内标甘油三癸酸酯的保留时间定性单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯。

用ASTM和CEN方法中详细描述的方法，每个样品中甘油的量根据甘油的线性校正曲线中的线性方程计算，单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯分别基于单油酸甘油酯、二油酸甘油酯、三油酸甘油酯的线性校正曲线计算。表6为每个样品中甘油和甘油酯的量。

测定重复性，可得到分析的精密密度。重复性即是同一台仪器，由同一操作者在同一天对一样品两次分析结果的差值。这个重复性结果是在连续四天内得到的测定结果。表7为每天的重复性测定结果，并与ASTM D6584方法比较。这个结果显示了很好的精密密度。

ASTM和CEN方法不易采用，有很多原因：样品制备时间长且困难；样品进样到0.32mm内径的柱子上，不易自动化；校正困难。不过，可以遵循许多操作方法及指南，以得到好的精密密度结果。

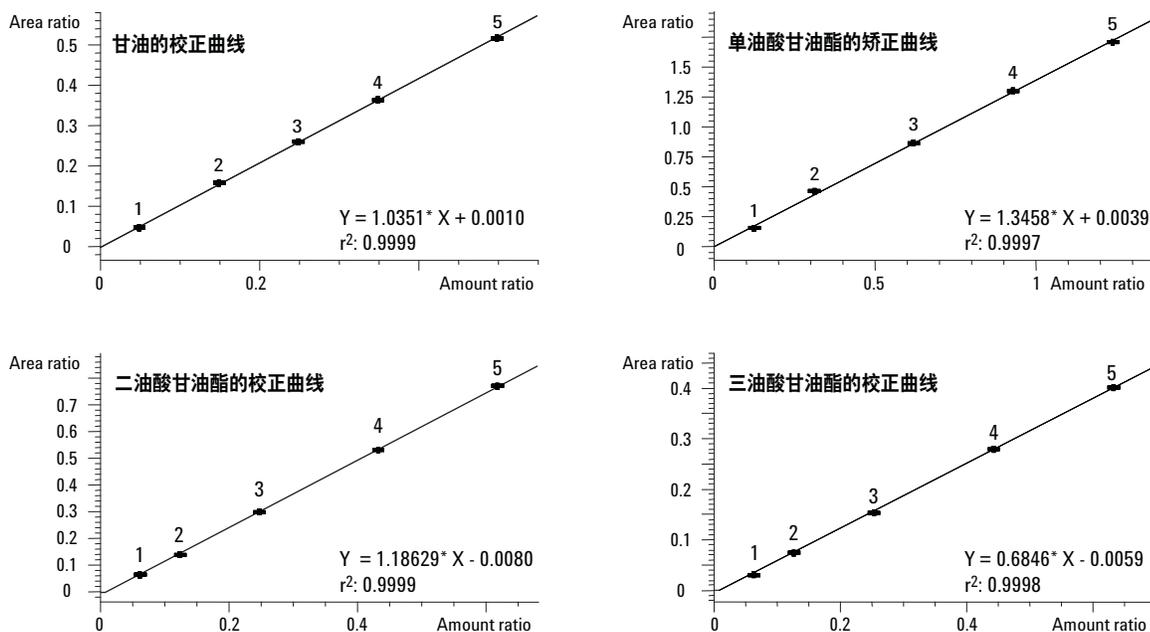


图1. 甘油、单油酸甘油酯、二油酸甘油酯、三油酸甘油酯校正曲线

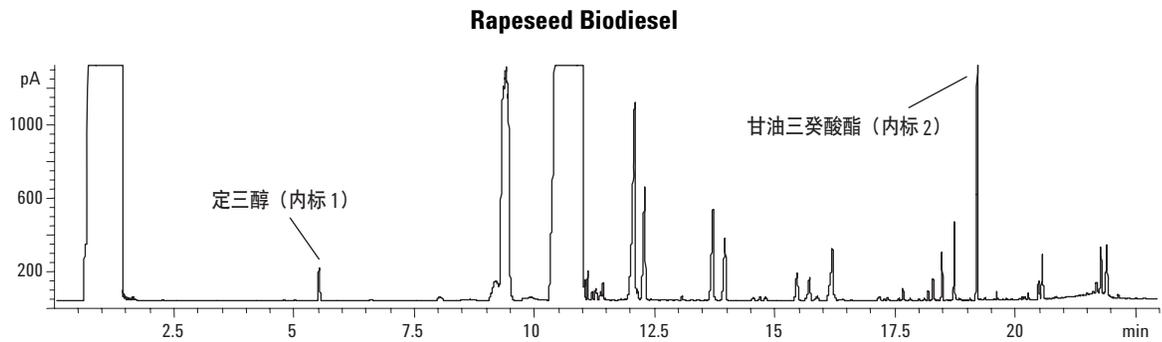
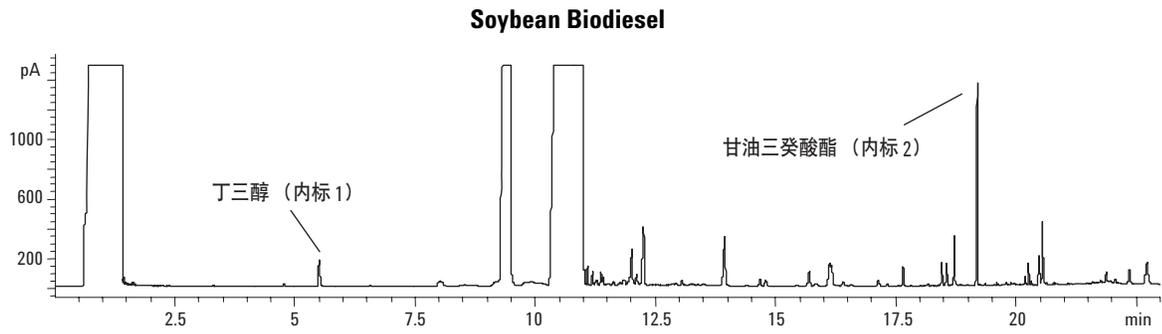


图 2. 两种 B100 生物柴油样品游离和总甘油酯的典型色谱图

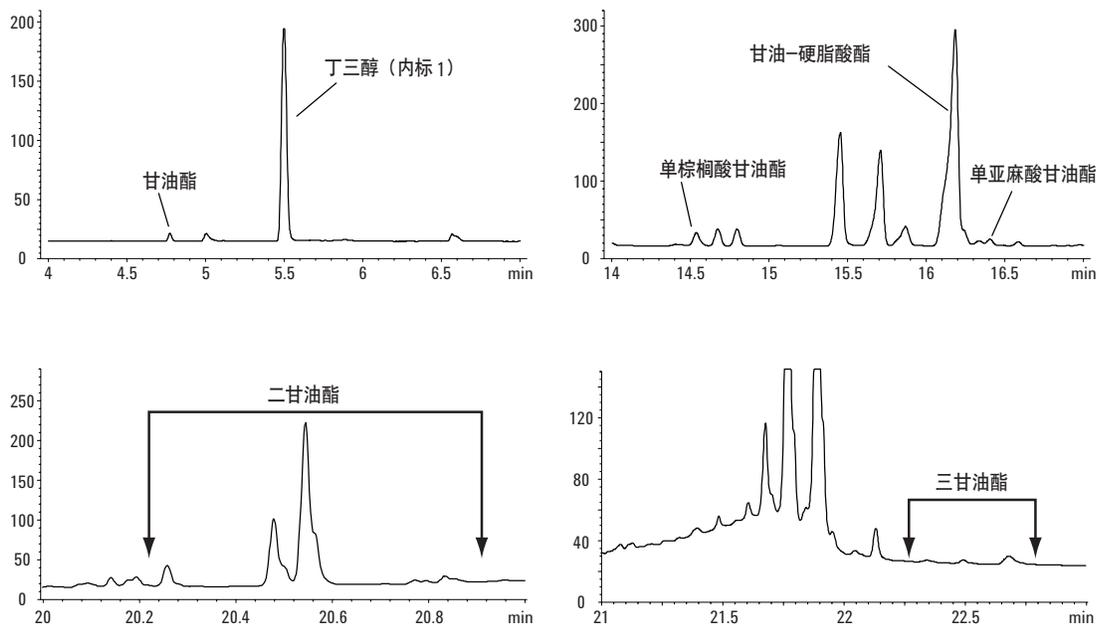


图 3. 菜籽油为原料的 B100 生物柴油中甘油、单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯详细色谱图

样品和标准品的制备

1. 每天制备新的校正标准溶液。对已制备好的标准溶液，保存不易超过几个小时。
2. 使用商品化的储备液或用安培玻璃瓶密封的最终校正标准样品。如果标准溶液在一天内不使用，不能保存备以后使用。在溶液内的积水将抑制衍生化。
3. 只能使用衍生化级的 N-甲基-N-(硅三甲基)三氟乙酰胺。低级别的试剂可能会含有降低试剂效率的溶剂。最好购买小包装的封在安培玻璃瓶内的 N-甲基-N-(硅三甲基)三氟乙酰胺。
4. 使用干净、干燥的玻璃器皿和吸液管。
5. 只能分析最终产品 B100。过程样品中由于高含量的甲醇和水，将抑制衍生化，本方法不能用于过程样品分析。

表 5. 用于峰定性的相对保留时间

	相对保留时间 (内标 1)	相对保留时间 (内标 2)
甘油	0.85	
1,2,3-丁三醇 (内标 1)	1.00	
单棕榈酸甘油酯		0.76
单亚麻酸甘油酯		0.83 – 0.86
甘油-硬脂酸酯		
甘油三癸酸酯 (内标 2)		1.00
二甘油酯		1.05 – 1.09
三甘油酯		1.16 – 1.31

表 7. 四天内两种生物柴油的重复性测定结果

大豆油为原料生产的生物柴油(B100)					
ASTM D6584 指标 (% m/m)	测定重复性				
	第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 4 天	
甘油	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
单甘油酯	0.021	0.005	0.007	0.007	0.000
二甘油酯	0.021	0.008	0.008	0.014	0.000
三甘油酯	0.032	0.008	0.004	0.005	0.000

菜籽油为原料生产的生物柴油(B100)					
ASTM D6584 指标 (% m/m)	测定重复性				
	第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 4 天	
甘油	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
单甘油酯	0.021	0.007	0.000	0.006	0.000
二甘油酯	0.021	0.003	0.002	0.000	0.000
三甘油酯	0.032	0.002	0.000	0.001	0.000

6. 在制备好样品后，立即进行分析。储存制备好的样品不能超过几个小时，尤其在潮湿的环境中。

气相色谱分析

推荐在气相色谱进样口和色谱柱之间使用保留间隙柱。保留间隙柱将提高峰形、样品的挥发性以及柱效。图 4 为使用 530 μm 内径的高温保留间隙柱时，甘油和 1,2,3-丁三醇峰形改善的示意图。保留间隙柱由于可捕集样品中的非挥发性化合物，将延长柱子的使用寿命。0.53 mm 内径的高温保留间隙柱由于易于和标准锥形进样针匹配而易于进样。

使用保留间隙柱的一个问题是对三甘油酯的洗脱需要高的柱温 (380 °C)。多数石英毛细管的使用温度不超过 350°C。此外，传统的柱连接方式在这样的高温下会漏气。安捷伦微板流路控制技术 Ultimate Union

表 6. 游离和总甘油的质量百分比

	大豆油为原料生产的生物柴油(B100)			
	第 1 天 (avg)*	第 2 天 (avg)*	第 3 天 (avg)*	第 4 天 (avg)*
游离甘油	0.004	0.004	0.004	0.004
单甘油酯	0.287	0.280	0.285	0.290
二甘油酯	0.533	0.527	0.533	0.546
三甘油酯	0.387	0.371	0.340	0.304

	菜籽油为原料生产的生物柴油(B100)			
	第 1 天 (avg)*	第 2 天 (avg)*	第 3 天 (avg)*	第 4 天 (avg)*
游离甘油	0.002	0.002	0.002	0.002
单甘油酯	0.365	0.375	0.370	0.371
二甘油酯	0.256	0.262	0.256	0.256
三甘油酯	0.021	0.019	0.018	0.016

*Average of 2 runs per day for each sample.

与特殊的耐高温石英柱相连接，可解决这一问题。Ultimate Union 是由在 400°C 仍不失活的脱活不锈钢管制得。高温聚酰亚胺涂层的保留间隙柱可用至 380°C。

要成功地使用这种 Union 首先需要保留间隙柱和毛细管柱能为 Union 设计的金属垫圈正确地安装。接下来，Union 必须被支撑以保证柱连接处不受重力。用 Ultimate Union 包中的固定架将 Union 固定在 GC 的柱箱壁上。如果安装不好，可能在 350 °C 运行几次后，就导致系统漏气，引起色谱柱的损坏。图 5 为可安装在柱箱壁上的固定架的正确安装方式。从照片上看，在色谱柱和保留间隙柱之间没有压力。此外，为了延长这种连接方式的使用寿命，在不运行样品时，色谱柱的温度应保持在 50 °C。推荐在使用前对系统进行检漏。如果检出有泄漏，应用新的垫圈，重新连接，并在运行样品前对色谱和柱性能进行评价。

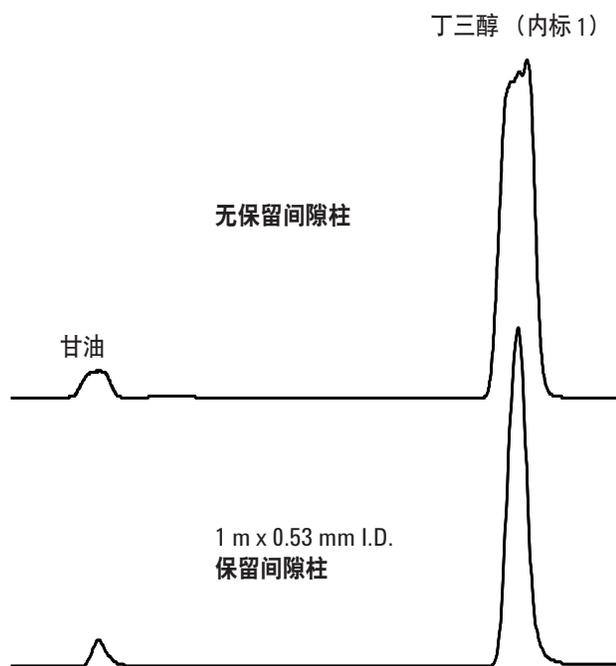


图 4. 使用 530 μm 内径的高温保留间隙柱和微板流路控制 Ultimate Union 时，甘油和 1,2,3-丁三醇峰形改善的示意图

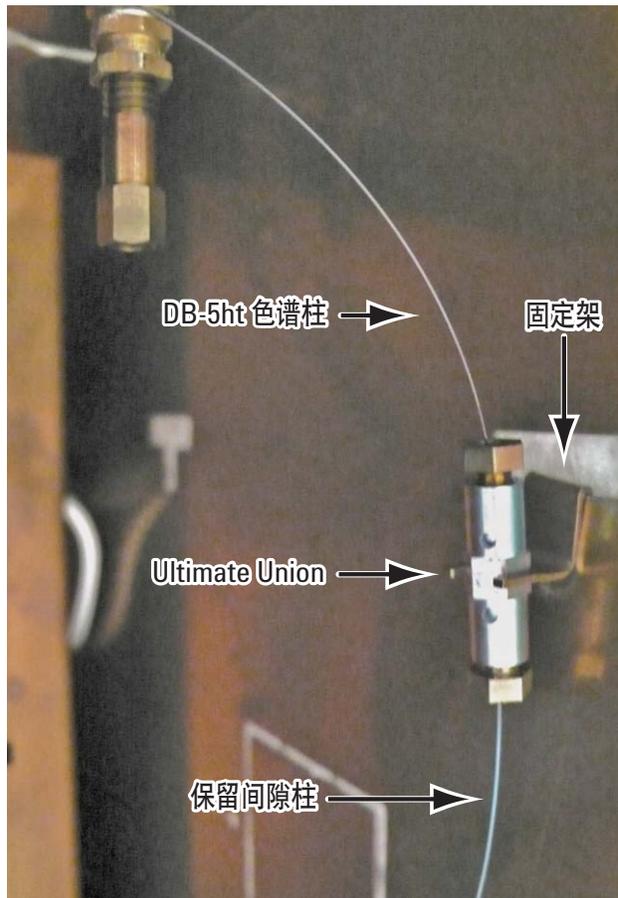


图 5. 保留间隙柱与分析柱和微板流路控制技术 Ultimate Union 的详细连接图

结论

采用 ASTM 6584 和 EN14105 分析生物柴油(B100)中的游离和总的甘油量。两种气相色谱方法的样品制备和分析方法几乎完全一样。本应用说明了这些方法所用的 Agilent 7890A 气相色谱仪的配置。通过采用细致周密的样品制备方法，以及高温保留间隙柱和微板流路控制技术，该系统能符合或可超过方法的线性和精确度要求。

参考文献

1. K.Shaine Tyson, “生物柴油手册和使用指南”。国家可再生能源实验室, NREL/TP-580-30004, 2001年9月
2. “D6751 用于柴油燃料的脂肪酸甲酯的规格及测试方法” ASTM 国际, PA, USA
3. “EN14214 用于中间馏分燃料的生物柴油调和原料(B100)的标准规格” 欧洲标准委员会: 管理中心
4. “D6585 甲酯化的生物柴油样品(B100)中游离和总甘油的测定” ASTM 国际, PA, USA

5. “EN14105 油脂衍生物-脂肪酸甲酯-测定游离甘油, 总甘油, 及单甘油酯, 二甘油酯, 三甘油酯的含量” 欧洲标准委员会: 管理中心

更多信息

如需我们产品和服务的更详细信息可浏览我们的网址
www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦对本材料中的错误与设备、性能或本品的使用有关的意外伤害或由此造成的损坏不负任何责任。

本文中的信息, 说明和指标, 如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司. 2007

2008年1月中国印刷
5989-7269CHCN

