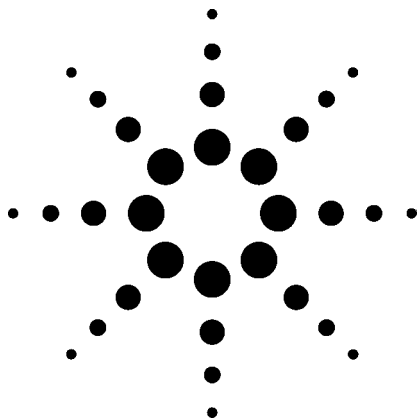


用EN14103方法测定酯和亚油酸甲酯的含量

应用



石化行业

作者

Chun-Xiao Wang
Agilent Technologies (Shanghai) Co. Ltd.
412 Ying Lun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai 200131
P.R. China

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

摘要

采用配置分流/不分流进样口和FID的气相色谱仪测定了用作纯生物燃料或加热及柴油机燃料的脂肪酸甲酯(FAME)中的酯和亚油酸甲酯的含量。方法适合于分析含C14-C24之间的甲酯类的FAME。本应用采用Agilent 6850系统和HP-INNOWax色谱柱；用十七酸甲酯作内标进行校准。通过分析几种不同类型的生物柴油，获得了优异的精确度，优于EN14103方法的指标。

引言

蔬菜油或动物脂肪在催化剂的作用下与甲醇反应生成脂肪酸甲酯(FAME)和丙三醇（甘油），除去甘油后就是生物燃料。FAME是纯生物柴油燃料，称为B100。

作为一种“绿色”燃料，生物柴油是生物可降解的，无毒的，基本不含硫和芳烃。作为柴油发动机的替代燃料，它很快就引起了全球范围内的关注。

只有满足ASTM D6751或EN 14214技术指标的生物柴油燃料才能被接受作为发动机燃料使用。已经开发了几种GC方法来测定生物柴油是否符合这些技术指标。比如，EN14103测定酯和亚油酸甲酯的含量；EN14105和ASTM D6584测定游离和总甘油，以及甘油酸酯、二酸酯和三酸酯含量；EN14110则是测定甲醇。而测定游离甘油的EN14106则不常用，因为EN14105/ASTM D6584可提供更完整的结果。

三个分析生物柴油的主要GC方法 — EN14103，EN14105/ASTM D6584和EN14110 — 是在安捷伦的GC平台上开发的。本文介绍了EN14103在Agilent 6850 GC上的运行结果。

实验

实验采用配置FID，分流/不分流进样口的Agilent 6850 GC检测，以及HP-INNOWax色谱柱（30 m × 320 μm id × 0.25 μm聚乙二醇固定液膜）。十七酸甲酯的庚烷溶液（10 mg/mL或5 mg/mL）作为内标用于定量校准。



Agilent Technologies

气相色谱条件

进样口温度:	250°C
分流比:	80:1
进样量:	1 µL
柱流速(He):	1.5 mL/min, 恒流模式
FID温度:	300 °C
H ₂ 流速:	40 mL/min
空气流速:	400 mL/min
尾吹气(N ₂)流速:	40 mL/min
柱温程序:	210 °C恒温9 min, 以20 °C /min的速率 升温至230 °C, 保持10 min
色谱柱:	30m x 320 mm x 0.25 µm HP-INNOWax (部件号 19091N-113)
校准标样:	十七酸甲酯的庚烷溶液(5 mg/mL)

样品制备

准确称取约250 mg样品置于10 mL的样品瓶中, 用移液管加入5 mL十七酸甲酯溶液。

结果与讨论

分析了几种由蔬菜油和动物油生产的B100生物柴油样品。图1和图2分别是菜籽油和猪油的色谱图。

HP-INNOWax色谱柱对C14-C24的甲酯类化合物表现了优异的分离能力, C14到C24脂肪酸甲酯得到了基线分离。为了在分离度和分析时间之间获得满意的折中, C14到C20的脂肪酸甲酯采用210 °C恒温分析; C22到C24的酯类在230 °C恒温分析。

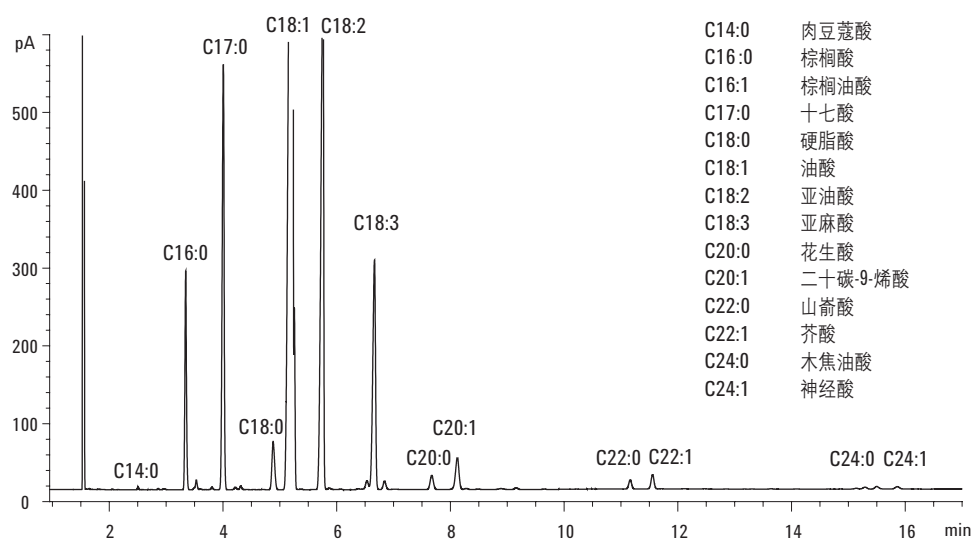


图1. 菜籽油甲酯的色谱图

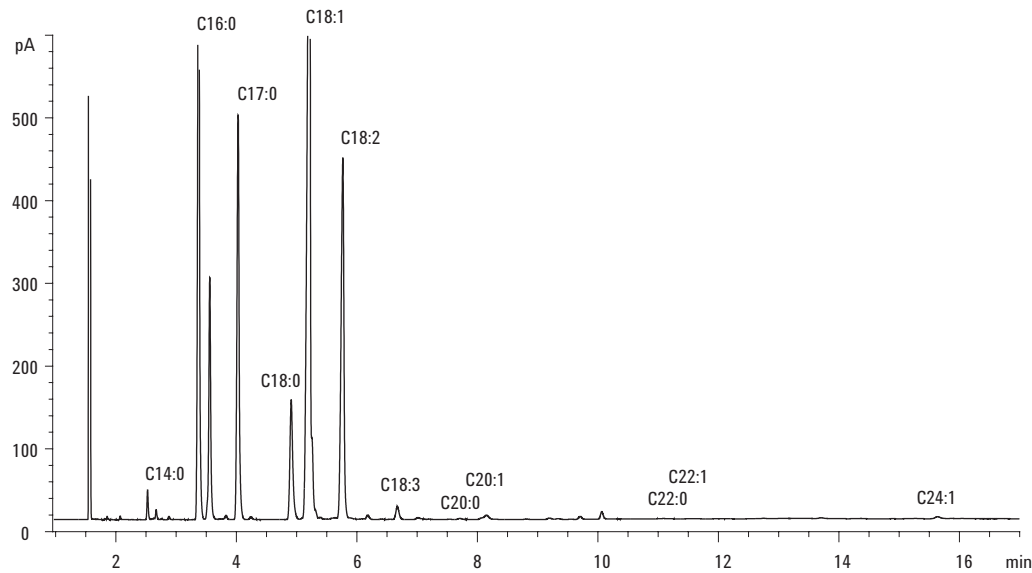


图2. 猪油甲酯的色谱图

表1列出了不同生物柴油，如菜籽油、豆油、鸡油和猪油等的定量分析结果。可以看出，菜籽油含有较高浓度的C18:1 (55.68 m/m)，豆油含有较高浓度的C18:2(48.66 m/m)。动物油（猪油和鸡油）含有较高浓度的C18:1；然而，与蔬菜油相比，动物油都含有较高浓度的C16:0。

表2反映了优良的重复性，优于EN14103的指标。表3所示数据说明，大部分RSD%小于1%。

表1. 不同类型的油中FAME含量的测定结果% (m/m)

FAME组分	菜籽油	平均值 % (m/m)			
		豆油	鸡油	猪油	
肉豆蔻酸 C14:0	0.04	0.07	1.12	0.43	
棕榈酸 C16:0	4.12	9.90	17.63	15.62	
棕榈油酸 C16:1	0.05	0.02	2.15	5.28	
硬脂酸 C18:0	1.57	4.27	9.91	3.93	
油酸 C18:1	55.68	22.54	34.32	28.48	
亚油酸 C18:2	17.82	48.66	7.38	11.87	
亚麻酸 C18:3	7.61	7.27	0.37	0.48	
花生酸 C20:0	0.56	0.32	0.14	0.05	
二十碳-9-烯酸 C20:1	1.31	0.18	0.73	0.29	
山箭酸 C22:0	0.32	0.32			
芥酸 C22:1	0.51				
木焦油酸 C24:0	0.15		0.08		
神经酸 C24:1	0.16	0.16	0.15	0.15	

表2. 不同类型生物柴油的分析重现性

	测定值				
	EN14103 指标 (m/m)	豆油 (m/m)	菜籽油 (m/m)	鸡油 (m/m)	猪油 (m/m)
酯含量	1.6%(m/m)	0.065%(m/m)	0.254%(m/m)	0.021%(m/m)	0.098%(m/m)
C18:3含量	0.1%(m/m)	0.005%(m/m)	0.018%(m/m)	0.002%(m/m)	0.012%(m/m)

*两次单独测试结果之间的绝对误差，在同一个实验、由同一操作员在同一台仪器上、对同样的样品采用相同的测试方法测定。

表3. FAME分析的相对标准偏差(RSD%)数据

FAME组分		RSD%, %(m/m) (平均值=5)			
		菜籽油	豆油	鸡油	猪油
肉豆蔻酸	C14:0	0.38	0.34	0.17	0.16
棕榈酸	C16:0	0.05	0.01	0.05	0.03
棕榈油酸	C16:1	0.17	1.02	0.16	0.11
硬脂酸	C18:0	0.16	0.49	0.06	0.23
油酸	C18:1	0.14	0.04	0.03	0.10
亚油酸	C18:2	0.14	0.02	0.03	0.47
亚麻酸	C18:3	0.11	0.03	0.28	0.95
花生酸	C20:0	0.35	0.16	0.32	1.55
二十碳-9-烯酸	C20:1	0.46	1.05	0.20	0.63
山箭酸	C22:0	0.34	0.49		
芥酸	C22:1	0.23			
木焦油酸	C24:0	1.31		1.14	
神经酸	C24:1	1.15	1.31	1.49	0.89

结论

采用Agilent 6850 GC系统，配以分流/不分流进样口、FID和HP-INNOWax色谱柱，定量测定了由菜籽油、豆油、鸡油和猪油生产的不同类型生物柴油燃料中的酯和亚油酸甲酯。以十七烷甲酯为内标进行校准。结果显示重现性优异，优于EN14103方法的技术指标。对于所有的甲酯，相对标准偏差小于1%。

参考文献

1. EN14103, "Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME) Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents."
2. ASTM D6751-03, "Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels."

更多的信息

如需有关我们产品和服务的更多信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

本初版物的只用于科研，不可作为诊断规程用。

安捷伦对本出版物可能有的错误以及使用本出版物造成的事故或相关的损害不负任何责任。

本出版物的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司，2006

中国印刷
2006年12月7日
5989-5924CHCN

