

生物柴油甲酯中游离甘油和总甘油的测定 -ASTM D6584 和 EN14105-

目前人们越来越关注全球变暖和CO₂排放的减少，全世界正越来越多地使用植物源油作为生产柴油发动机燃料（生物柴油）的原材料。生物柴油的生产通常涉及甲醇与油的反应，引起酯交换反应，从而产生脂肪酸甲酯。

■ 分析方法

ASTM 和 EN 方法在标准溶液浓度和柱温条件等方面存在差异。然而，在样品中添加哪两种特定的内标物，使用 N-甲基-N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺 (MSTFA) 进行衍生化，还是通过 FID 方法进行分析，在毛细管柱中使用冷柱头进样。表 1 和表 2 显示了用于生成校准曲线的校正标样母液和标准溶液浓度，图 1 和图 2 显示了样品制备程序，表 3 和表 4 分别显示了 ASTM 和 EN 方法的分析条件。使用的色谱柱可以承受的最高温度为 400°C。尽管衍生化样品可在几个小时内保持稳定，但仍需要快速进行分析，因为样品不会长时间保持稳定。

生产过程中残留的副产品包括游离甘油和甘油一酯、甘油二酯和甘油三酯。在美国和欧洲，相关部门制定了规范生物柴油质量的标准和规定的分析方法。本文中，我们介绍了截至 2007 年 3 月规定的分析方法 ASTM D6584 和 EN 14105。

本文中，实际样品根据 ASTM 样品制备方法制备，并分别使用 ASTM 和 EN 分析条件进行分析。由于此处使用的实际样品未检测到甘油三酯峰，因此箭头显示在三油酸甘油酯标准品的洗脱位置。为了在 ASTM 柱加热条件下进行分析，必须使用大功率柱温箱 (230V) GC 模型。

此外，我们还介绍了使用简单 OCI 和 GC-2010 对不同长度的色谱柱进行分析的示例。

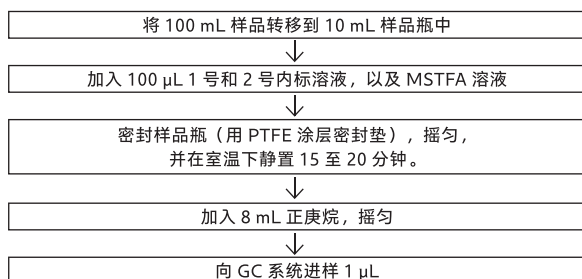


图 1 样品制备 -ASTM D6584

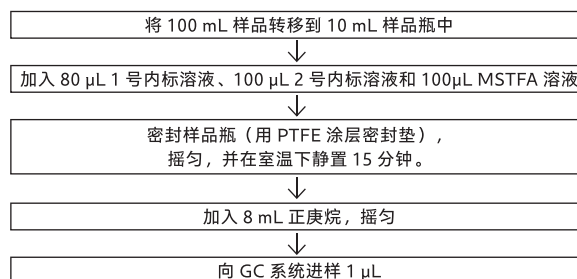


图 2 样品制备 -EN14105

表 1 校正标样储备液和标准溶液的制备 - ASTM D6584

	校正标样储备液 浓度 (mg/mL) 溶剂: 吡啶	标准溶液 (标准品储备溶液添加量(µL))				
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
甘油	0.5	10	30	50	70	100
1-单[顺式-9-十八碳烯酰基]- 外消旋-甘油(单油酸甘油酯)	5	20	50	100	150	200
1,3-二[顺式-十八碳烯酰基] 甘油(二油酸甘油酯)	5	10	20	40	70	100
1,2,3-三[顺式-9-十八碳烯酰基] 甘油(三油酸甘油酯)	5	10	20	40	70	100
(S)-(-)-1,2,4-丁三醇(内标1)	1	100	100	100	100	100
1,2,3-十三烷基甘油(三葵精) (内标2)	8	100	100	100	100	100

通过将每份样品转移到 10 mL 样品瓶中进行制备，添加衍生化试剂，方法与供试品相似。

表 2 校正标样储备液和标准溶液的制备 - EN14105

	校正标样储备液 浓度 (mg/mL) 溶剂: 吡啶	标准溶液 (标准品储备溶液添加量(µL))			
		No.1	No.2	No.3	No.4
甘油	0.5	10	30	50	70
1-单[顺式-9-十八碳烯酰基]- 外消旋-甘油(单油酸甘油酯)	5	20	50	100	150
1,3-二[顺式-十八碳烯酰基] 甘油(二油酸甘油酯)	5	10	20	40	70
1,2,3-三[顺式-9-十八碳烯酰基] 甘油(三油酸甘油酯)	5	10	20	40	70
(S)-(-)-1,2,4-丁三醇(内标1)	1	100	100	100	100
1,2,3-十三烷基甘油(三葵精) (内标2)	8	100	100	100	100

通过将每份样品转移到 10 mL 样品瓶中进行制备，添加衍生化试剂，方法与供试品相似。

表 3 分析条件 -ASTM D6584

色谱柱	: 5% 苯基聚二甲基硅氧烷 10 m 或 15 m×0.32 mm I.D. df=0.1 µm (最高温度: >400°C)
保护柱	: 2-5 m×0.53 mm I.D.
进样器	: 冷柱头进样
样品量	: 1 µL
柱温	: 50°C (1 min)-15°C/min-180°C -7°C/min-230°C -30°C/min -380°C (10 min)
检测器	: FID, 380°C
载气	: H ₂ 或 He, 50°C时 3 mL/min

表 4 分析条件 -EN14105

色谱柱	: 100% 二甲基聚硅氧烷或 95% 二甲基-5% 二苯基聚硅氧烷 10 m×0.32 mm I.D. df=0.1 µm (最高温度: >400°C)
进样器	: 柱上进样或同等装置
样品量	: 1 µL
柱温	: 50°C (1min)-15°C/min-180°C -7°C/min-230°C -10°C/min -370°C (5 min)
检测器	: FID, 380°C
载气	: H ₂ 或 He, 80 kPa

■ 生物柴油分析 -ASTM D6584

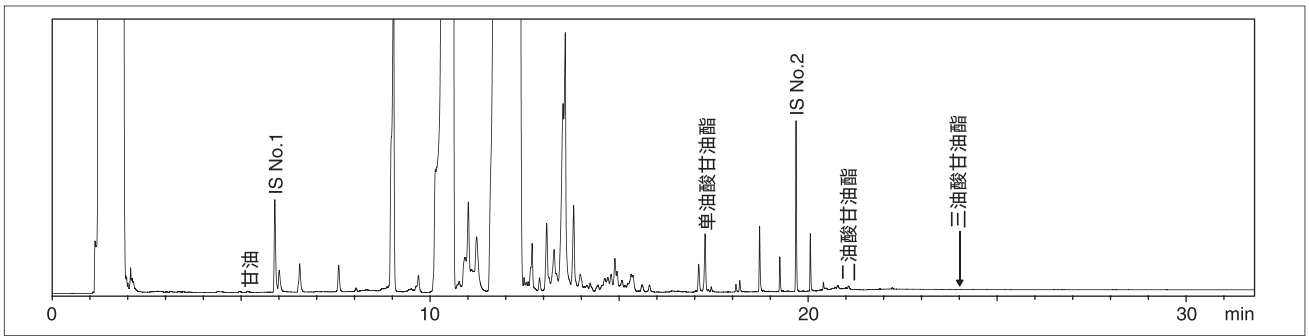


图3 样品色谱图 (色谱柱 ZB-5HT 15 m, 保护柱 5 m)

■ 生物柴油分析 -EN14105

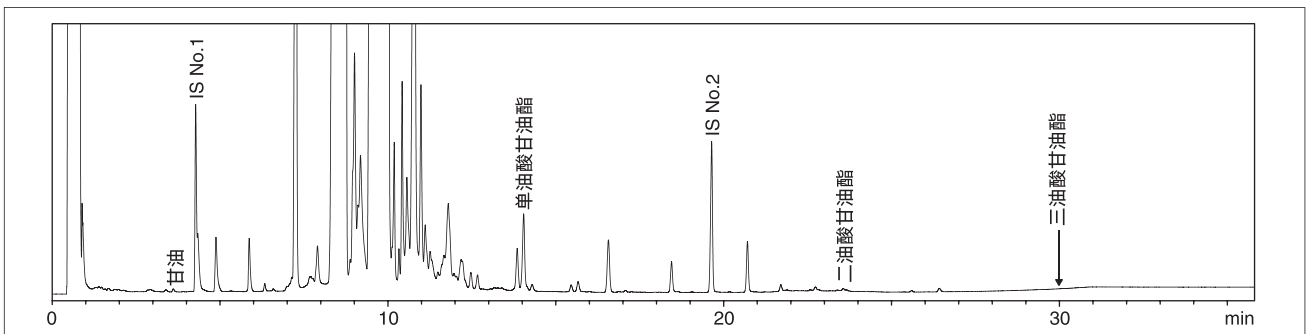


图4 样品色谱图 (色谱柱 ZB-5HT 10 m, 保护柱 5 m)

■ 生物柴油分析 - 简易冷柱头进样方法

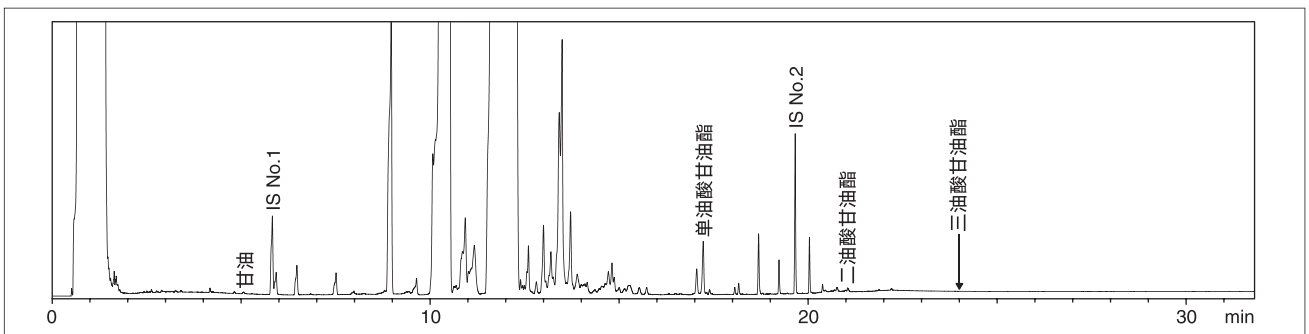


图5 样品色谱图 (色谱柱 ZB-5HT 15 m)

表5 运行条件 (图3、4、5)

色谱柱	: ZB-5HT 15 m × 0.32 mm I.D. df=0.1 μm + 保护柱 5 m × 0.53 mm I.D.- (图3) ZB-5HT 10 m × 0.32 mm I.D. df=0.1 μm + 保护柱 5 m × 0.53 mm I.D.- (图4) ZB-5HT 15 m × 0.32 mm I.D. df=0.1 μm - (图5)
进样器	: 冷柱头进样口
样品量	: 1 μL
柱温	: 50°C (1 min) - 15°C/min - 180°C - 7°C/min - 230°C - 30°C/min - 380°C (10 min) - (图3、5) 50°C (1 min) - 15°C/min - 180°C - 7°C/min - 230°C - 10°C/min - 370°C (5 min) - (图4)
检测器	: FID 380°C
进样器温度	: 50°C (0.1 min) - 150°C/min - 380°C (29.51 min) - (图3、5) 50°C (0.1 min) - 150°C/min - 380°C (33.51 min) - (图4)
载气	: He, 50°C时 3 mL/min (52.9 cm/sec 恒线速度模式) - (图3、5) He, 80 kPa (120 cm/sec 恒线速度模式) - (图4)

说明:

*本应用新闻使用获得每篇文章的数据时获得的信息制作和编辑。本应用新闻如有修订，恕不另行通知。



株式会社岛津制作所国际营销部

3, Kanda-Nishikicho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8448, Japan 电话: 81 (3) 3219-5641 传真: 81 (3) 3219-5710
电报地址: SHIMADZU TOKYO