

## 分析测试

## 生物柴油副产物粗甘油中甲醇含量的测定

李丹,周明辉,李成明,关剑锋,王云玉,刘莹峰,翟翠萍,郑建国

(广东出入境检验检疫局,广东广州510623)

**摘要:**建立了顶空-气相色谱法,对生物柴油副产物粗甘油中的甲醇含量进行测定。将粗甘油样品用水溶解,加入1,4-二氧六环作内标,90℃下顶空平衡45 min,在HP-INNOWax柱上进行分离和测定。实验结果表明,甲醇溶液的质量浓度在0.8~40.0 g/L范围内呈良好的线性关系,相关系数 $r > 0.999$ ,样品中甲醇质量分数的测定下限为0.005%。对实际样品进行测定,相对标准偏差在0.9%~1.6% ( $n=8$ ),加标回收率在94.0%~106.0%。该方法操作简便,精密度好,结果准确,对仪器系统污染小,适用于粗甘油中甲醇含量的测定。

**关键词:**粗甘油;甲醇;顶空;气相色谱

中图分类号:S215

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)09-0090-03

**Determination of methanol in crude glycerine from by-product of biodiesel**

LI Dan, ZHOU Ming-hui, LI Cheng-ming, GUAN Jian-feng, WANG Yun-yu, LIU Ying-feng, ZHAI Cui-ping, ZHENG Jian-guo

(Guangdong Entry-Exit Inspection &amp; Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

**Abstract:** A headspace-gas chromatography method is developed for determination of methanol in crude glycerine, the by-product of biodiesel. The sample is dissolved by pure water with 1,4-dioxane as internal standard, and equalized at 90°C for 45 min in head-space sampler, then separated and determined by gas-chromatography through HP-INNOWax capillary column. The linear range is from 0.8 g/L to 40 g/L for methanol with good correlation coefficient ( $r > 0.999$ ). The lower limit of quantitation is 0.005% ( $S/N = 10$ ). The relative standard deviations ( $n = 8$ ) are between 0.9% and 1.6%. The recoveries are between 94.0% and 106%. The method is simple, accurate and sensitive for determination of methanol in crude glycerine. In addition, it brings no contaminant to gas chromatograph.

**Key words:** crude glycerine; methanol; headspace; gas chromatography

从生物柴油分离出来的粗甘油中除含有甘油外,还常常含有一定量的甲醇、甘油单酯、甘油二酯等不完全转化产物,以及水、碱、皂、色素、脂肪酸甲酯等杂质<sup>[1-4]</sup>。粗甘油经提纯可得到重要的工业原料甘油,但由于其中所含的甲醇为有毒、有害物质,必须将其除去,因此粗甘油中甲醇含量高低成为控制甘油提纯工艺参数的重要参考指标。

目前,对甲醇含量的测定方法主要有气相色谱法<sup>[5-6]</sup>和比色法<sup>[7-8]</sup>。比色法由于其灵敏度低,受其他杂质干扰较大,现已逐渐被气相色谱法所取代。在气相色谱法中,将样品用适当的溶剂溶解后取液体样品直接进样的方法对于粗甘油来说也并不合适,因为粗甘油中含有大量的碱性物质和高沸点物质,若进入到色谱仪内容易对色谱仪造成损害和污染;而甲醇是一种较易挥发的低沸点化合物,在加热条件下易与粗甘油中其他组分分离,因此用顶空法进样能有效避免碱性杂质和其他高沸点物质进入色谱仪。但目前对于用顶空法分析甲醇含量集中在对水中甲醇含量的分析<sup>[9]</sup>,对于粗甘油这样的强碱性体系,如何选取适当的溶剂和内标物来进行分析和

准确定量,则没有见到相关报道。

本文中用水作溶剂,用1,4-二氧六环作内标物,采用顶空-气相色谱法对粗甘油中的甲醇含量进行分析。结果表明,该方法操作简便,分析迅速,线性范围广,重现性好,结果准确。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪:带 HP 7694E 顶空自动进样器和 FID 检测器。

甲醇,分析纯,质量分数 $\geq 99.5\%$ ,广州化学试剂厂产品;1,4-二氧六环(CAS:123-91-1),分析纯,质量分数 $\geq 99.5\%$ ,广州化学试剂厂产品;实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 标准溶液配制

内标储备液:在 50 mL 容量瓶中加入约 20 mL 水,称入 5.0 g 1,4-二氧六环(精确至 0.1 mg),用水定容至刻度并摇匀,作为质量浓度为 0.1 g/mL 的内标储备液。

在 7 个 25 mL 的容量瓶中各加入约 10 mL 水,

再分别准确称入 0、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 g 甲醇(精确至 0.1 mg),并各移入 1 mL 内标储备液,用水定容后摇匀,作为标准工作溶液。溶液中甲醇质量浓度分别为 0、0.8、2、4、8、20、40 g/L,内标质量浓度均为 4 g/L。取 5 mL 至顶空进样瓶内,立即压盖密封,进行测定。

### 1.3 样品前处理

在 25 mL 容量瓶中称入 5.0 g 混合均匀后的粗甘油样品(精确至 0.1 mg),移入 1 mL 内标储备液,用水定容至刻度线并摇匀。取 5 mL 至顶空进样瓶内,立即压盖密封,进行测定。

### 1.4 顶空条件

平衡温度:90℃;平衡时间:45 min;定量环温度:110℃;传输线温度:120℃。

### 1.5 GC 条件

色谱柱:HP-INNOWax 石英毛细管柱,30 m(柱长)×0.32 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)。

柱温:35℃, 2 min  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$  80℃  $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$  250℃, 5 min。

进样口温度:250℃,分流比:10:1。

检测器(FID)温度:280℃,氢气流量:40 mL/min,空气流量:300 mL/min。

载气:氮气,流量:1 mL/min,恒流模式。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件选择

#### 2.1.1 色谱柱的选择

分别对实验室常用的 HP-5、HP-50+ 和 HP-INNOWax 3 种不同极性色谱柱进行选择,结果表明,甲醇在 HP-5 和 HP-50+ 柱上的保留时间都过短,因为甲醇沸点低,在弱极性的 HP-5 和中等极性的 HP-50+ 柱子上出峰时间都在 2 min 左右。而在强极性的 HP-INNOWax 柱上其保留时间可达到 5.8 min,并且峰形也非常好,因为甲醇分子间会因羟基相互作用形成氢键,与强极性的聚乙二醇固定相相互作用,使得出峰时间推迟。另外,由于本文中选用水作为溶剂,顶空进样时必然会有一部分蒸汽进入色谱柱,而 HP-INNOWax 柱的耐水性强于 HP-5 和 HP-50+ 柱,因此选用 HP-INNOWax 柱进行检测。

#### 2.1.2 溶剂的选择

由于粗甘油黏度大、极性大,通常能与之混溶的溶剂只有低沸点的醇类(如乙醇和丙醇,高级醇则

不能与粗甘油混溶)和水。但由于粗甘油中含有大量的强碱(通常为 KOH),若用醇类作溶剂,很容易与其中的脂肪酸甲酯杂质在碱性条件下发生酯交换反应置换出甲醇,从而造成检测结果偏高。另外,乙醇和丙醇都太易挥发,蒸汽压太高,进行顶空进样时存在发生爆炸的风险,因此最适合的溶剂是水。

#### 2.1.3 内标物的选择

笔者曾尝试用丁二酸二甲酯作内标、用乙醇作溶剂对粗甘油进行直接液体进样检测,结果在 GC-MS 仪上检出了酯交换反应的 3 种产物——丁二酸甲乙酯、丁二酸二乙酯、棕榈酸乙酯。这说明由于粗甘油体系的强碱性,使得在碱性条件下易发生酯交换反应的醇类和酯类都不适宜作为内标物(同时也不适宜作为溶剂)。而醚类在碱性体系中通常能保持稳定,因此可选择沸点较低、且能与水混溶的醚类作内标物。实验比较了四氢呋喃和 1,4-二氧六环,结果发现四氢呋喃和甲醇在 HP-INNOWax 柱上的保留时间过于接近,且四氢呋喃的响应因子比甲醇高出约 10 倍,不适合作为甲醇的内标物;而 1,4-二氧六环的保留时间与甲醇相差不大且能与甲醇峰达到完全基线分离,二者的响应因子也较为接近。因此选择 1,4-二氧六环作为内标物。

#### 2.1.4 顶空条件的选择

(1)平衡温度的选择:由于溶剂为水,因此顶空的平衡温度不能超过水的沸点 100℃,否则会导致顶空瓶有发生爆炸的风险。分别选择 60、70、80、90℃作为平衡温度进行比较,发现甲醇的色谱峰面积随着温度的升高而增加。因此选择 90℃作为平衡温度。

(2)平衡时间的选择:在 90℃平衡温度下,将平衡时间分别设置为 15、30、45、60、90 min 和 120 min,结果表明,在 45 min 后甲醇的色谱峰面积基本趋于稳定,再延长平衡时间也不会令峰面积有所增加,因此选择 45 min 作为平衡时间。

标准溶液的色谱图见图 1。

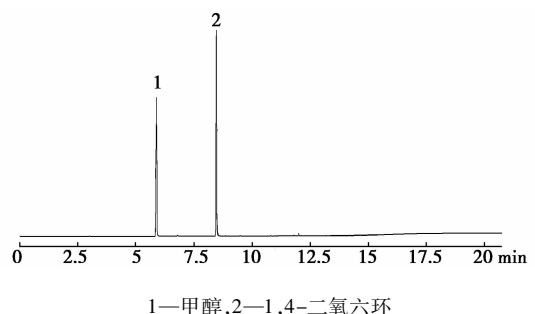


图 1 标准溶液的气相色谱图

## 2.2 标准曲线、方法的检出限和测定下限

将 1.2 中配制的标准工作溶液,按 1.4 和 1.5 中条件进行测定,得到回归方程为: $Y = 0.8751X - 0.0018$ ,其中  $Y$  为甲醇和内标物的峰面积比, $X$  为甲醇和内标物的质量浓度比。相关系数  $r = 0.9999$ ,表明在 0.8 ~ 40 g/L 质量浓度范围内,甲醇溶液的标准曲线有非常好的线性关系。按实际样品的称样量进行换算,折算成实际样品中甲醇的质量分数,其线性范围为 0.16% ~ 20%。

按  $S/N = 3$  计算,甲醇质量分数的方法检出限为 0.002%;按  $S/N = 10$  计算,甲醇质量分数的测定低限为 0.005%。结果表明该方法的灵敏度高,能够满足实际检测工作需求。

## 2.3 精密度实验

取 4 个粗甘油实际样品,用顶空-气相色谱法各平行测定 8 次,结果见表 1。

表 1 精密度实验测定结果

样 品	平行测定结果/%								平均 值/%	RSD/ %
	1	2	3	4	5	6	7	8		
1 <sup>#</sup>	1.68	1.66	1.63	1.67	1.69	1.71	1.65	1.64	1.67	1.6
2 <sup>#</sup>	3.24	3.18	3.23	3.22	3.29	3.31	3.24	3.27	3.25	1.3
3 <sup>#</sup>	6.68	6.54	6.59	6.62	6.71	6.49	6.67	6.52	6.60	1.2
4 <sup>#</sup>	9.32	9.51	9.44	9.37	9.55	9.46	9.29	9.43	9.42	0.9

可见,测定结果的相对标准偏差在 0.9% ~ 1.3%,表明方法的精密度相当好。

## 2.4 加标回收实验

为验证该方法的可靠性,用 2 个粗甘油实际样品进行加标回收实验,结果见表 2。

表 2 加标回收实验结果

样品水 溶液	本底质量 浓度/g·L <sup>-1</sup>	添加质量 浓度/g·L <sup>-1</sup>	检出质量 浓度/g·L <sup>-1</sup>	回收率/ %
1 <sup>#</sup>	3.43	1.00	4.37	94.0
		5.00	8.55	102.4
		10.00	13.21	97.8
2 <sup>#</sup>	6.62	1.00	7.68	106.0
		5.00	11.34	94.4
		10.00	16.33	97.1

从表 2 可见,加标回收率为 94.0% ~ 106.0%,

表明本方法的准确性较高。

## 2.5 样品检测

近年来采用本方法对 200 多个实际样品进行了检测,测得样品中甲醇的质量分数在 1.32% ~ 11.40%。实际样品的色谱图见图 2。

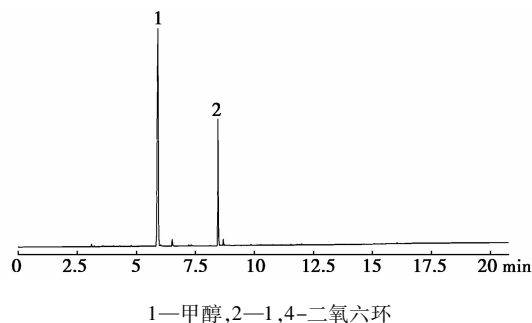


图 2 粗甘油样品的气相色谱图

## 3 结论

本文中采用顶空-气相色谱法对粗甘油中甲醇含量进行检测,优化了样品前处理条件和色谱条件,并选用合适的内标物进行准确定量。方法灵敏度高,重现性好,结果准确可靠;与液体直接进样法相比,避免了对仪器系统的污染,能很好地满足生产企业和相关检测机构的实际工作需要。

## 参考文献

- [1] 何延青,吴永强,闻建平. 生物柴油生产及其副产物粗甘油的有效利用[J]. 中国油脂,2007,32(5):47-51.
- [2] 周星,陈立功,朱立业. 生物柴油副产物粗甘油开发利用的研究进展[J]. 精细石油化工进展,2010,11(4):44-48.
- [3] 王辉,樊文玲,李雪茹,王涛,李磊,张志炳. 生物柴油副产甘油的脱色过程研究[J]. 精细化工,2010,27(4):358-361.
- [4] 王璐,张宏武,张晓梅,许赣荣. 微生物对生物柴油副产物甘油的利用研究进展[J]. 应用与环境生物学报,2008,14(6):885-889.
- [5] 孙睿华,刘英华. 毛细管气相色谱法测定水中的甲醇[J]. 中国城乡企业卫生,2010,16(1):15-16.
- [6] 彭清涛,王力. 毛细管气相色谱法同时测定白酒中的甲醇和杂醇油[J]. 化学分析计量,2007,16(1):33-34.
- [7] 何华. 分光光度法测定水中微量甲醇[J]. 宁夏化工,1996,3(2):17-19.
- [8] 汪桂林,高良敏,宁桂兴,程家迪. 变色酸比色法测定甲胺生产废水中甲醇[J]. 环境监测管理与技术,2008,20(4):37-39.
- [9] 李磊,赵汝松,刁春鹏,苑金鹏,江婷. 顶空气相色谱法同时测定水中甲醇及苯[J]. 光谱实验室,2008,25(3):455-458. ■