

生物柴油中脂肪酸甲酯及亚麻酸甲酯含量的测定气相色谱法 (NB/SHIT 0831-2010)

1 范围

1.1 本标准规定了测定用作纯生物燃料或作为柴油燃料调合组分的生物柴油中脂肪酸甲酯(FAME)含量以及其中所含亚麻酸甲酯含量的方法。

1.2 本标准用于测定质量分数大于90%的脂肪酸甲酯的总含量, 亚麻酸甲酯质量分数的测定范围为1%—15%。

1.3 本标准适用于测定C14至C24的脂肪酸甲酯的含量。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件, 其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准, 然而, 鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本适用于本标准。

GB/T 4756 石油液体手工取样法 (GB/T 4756-1998, eqv ISO 3170: 1988)

GB/T 17377 动植物油脂脂肪酸甲酯的气相色谱分析 (GB/T 17377-1998, eqv ISO 5508:1990)

ISO 4259 石油产品试验方法精密度确定法

3 方法概要

将预先加入了一定量十七烷酸甲酯内标物的待测试样导入气相色谱系统, 试样中的脂肪酸甲酯经聚乙二醇为固定相的强极性毛细管色谱柱分离后, 用火焰离子化检测器检测, 采用内标法定量, 求得脂肪酸甲酯的含量和亚麻酸甲酯的含量。

4 试剂和材料

4.1 正庚烷: 分析纯。

4.2 十七烷酸甲酯: 纯度大于99%。

4.3 十七烷酸甲酯溶液: 质量浓度10mg/mL。称量约500mg十七烷酸甲酯(见4.2)于50mL容量瓶(见5.4)中, 精确至0.1mg, 并用正庚烷(见4.1)稀释至刻度。

5 仪器

5.1 气相色谱仪系统, 由下述组件构成:

5.1.1 气相色谱仪: 仪器配置应满足表1所规定的条件。

5.1.2 色谱柱: 壁涂聚乙二醇色谱固定相的色谱柱(Carbowax 20M、Dbwax, Cpwx等), 柱长30m, 内径0.32mm或0.25mm, 液膜厚度0.25 μm的色谱柱可获得良好的分离效果。具有相同或更好的柱效或选择性的其他色谱柱也可使用。

5.2 电子数据采集系统: 积分仪或计算机, 能够实现实时绘图和色谱数据转换, 自动积分测量色谱峰的面积和保留时间。

表1 色谱分析条件

条 件	
进样口	分流进样口
温度	250℃
分流流量	20ml/min ~ 100ml/min
进样量	1μl
载气类型	氮气、氢气或氦气
柱前压	30kPa ~ 100kPa
流量	1ml/min 至 2ml/min(根据采用的色谱柱尺寸选择)
色谱柱温度	
氢气或氦气	200℃
氮气	初温 210℃, 保持 20min, 升温速率 5℃/min 到 220℃, 保持 20min
检测器	火焰离子化检测器(FID)
检测器温度	250℃

5.3带聚四氟乙烯垫的旋盖小瓶：10ml。

5.4容量瓶：50ml。

5.5移液管：5ml，精确至0.02ml。

6取样

按照GB/T 4756的方法取样。

7实验步骤

7.1试样准备

称量250mg试样于10ml旋盖小瓶（见5.3）中，精确至0.1mg，用移液管（见5.5）加入5ml十七烷酸甲酯溶液（见4.3）。

7.2色谱分析

7.2.1参照GB/T 17377中色谱条件的选择原则，按照表1所述色谱条件进行分析。典型色谱图见图1、图2。

7.2.2应适当调整色谱条件（包括进样量、柱温、载气压力和分流比等）以保证木焦油酸甲酯和神经酸甲酯可以出峰。

7.2.3色谱峰的积分应从肉豆蔻酸甲酯的色谱峰算起，至C24:1的色谱峰之间的所有色谱峰，包括其中的小峰，均计入积分结果。

8计算和报告

8.1脂肪酸甲酯含量的测定

8.1.1脂肪酸甲酯含量C，以古试样质量分数（%）表示，按照（1）计算：

$$C = \frac{(\sum A) - A_{E1}}{A_{E1}} \times \frac{C_{E1} \times V_{E1}}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中:

$\sum A$ ——从 C_{14} 至 $C_{24:1}$ 的所有色谱峰的总面积;

A_{E1} ——十七烷酸甲酯的色谱峰面积;

C_{E1} ——十七烷酸甲酯溶液(4.3)的质量浓度, mg/mL;

V_{E1} ——十七烷酸甲酯溶液(4.3)的体积, mL;

m ——试样质量, mg

注1: 对于来源于植物油的脂肪酸甲酯, 在无须严格准确定量的情形下, 也可直接采用面积归一结果代表组分的质量分数。

注2: 对于某一购买或制备的试样, 如果两次测定结果的平均值超过 100.8%, 则应舍弃此测定值, 同时检查试验条件及所用内标物的纯度是否符合要求。

8.1.2 报告结果至小数点后一位。

8.2 亚麻酸甲酯含量的测定

8.2.1 亚麻酸甲酯含量 L , 以亚麻酸甲酯含量占试样的质量分数 (%) 表示, 按照 (2) 计算:

$$L = \frac{A_L}{(\sum A) - A_{E1}} \times C \quad (2)$$

式中:

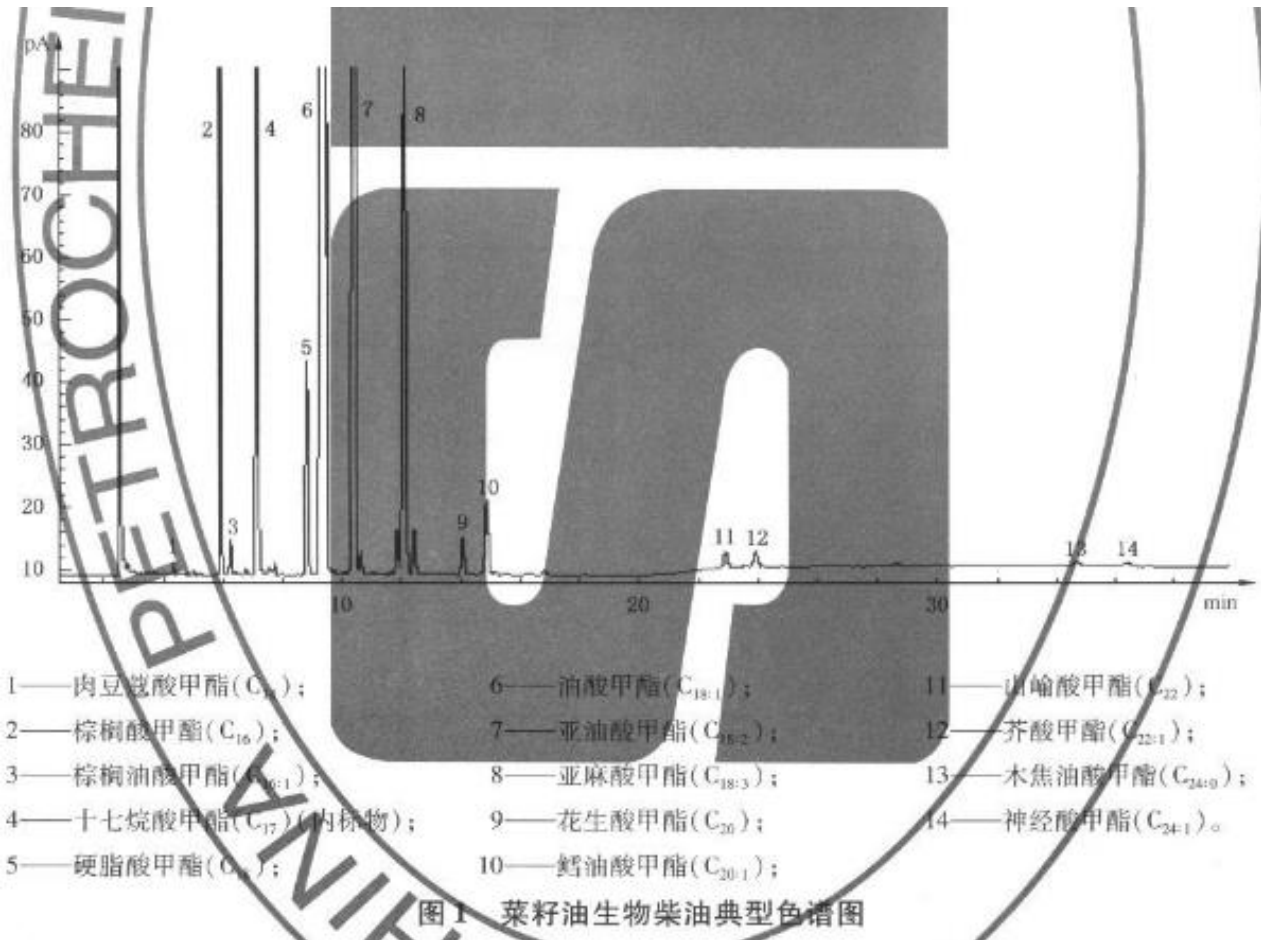
$\sum A$ ——从 C_{14} 至 $C_{24:1}$ 的所有色谱峰的总面积;

A_{E1} ——十七烷酸甲酯的色谱峰面积;

A_L ——亚麻酸甲酯的色谱峰面积;

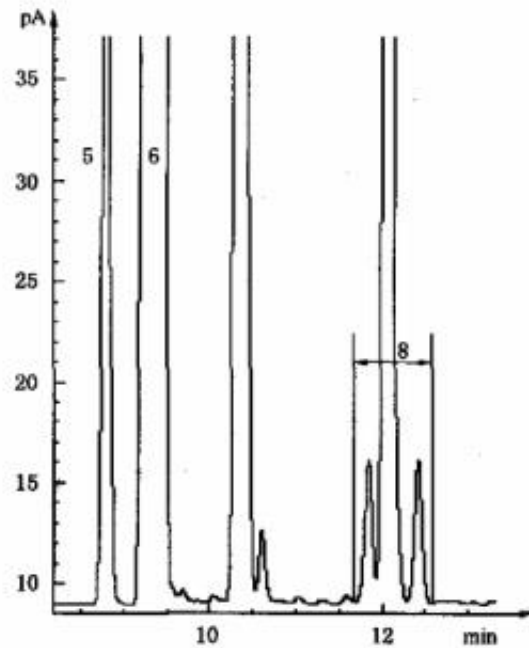
C ——由式(1)计算得出的试样中脂肪酸甲酯含量的质量分数, %。

8.2.2 报告结果至小数点后一位。



9 精密度

2000年进行过有11家实验室参加的实验室间精密度试验, 每个试样测定两次, 统计结果参见附录A。按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。



- 5——硬脂酸甲酯(C_{18})；
6——油酸甲酯($C_{18:1}$)；
8——亚麻酸甲酯($C_{18:3}$)。

图2 亚麻酸甲酯色谱局部详图

9.1 重复性

同一实验室、同一操作人员、采用同一仪器设备，在相同的实验条件下，对同一试样两次测定结果之差应不超过表2的值。

表2 重复性

脂肪酸甲酯质量分数	1.6%
亚麻酸甲酯质量分数	0.1%

9.2 再现性

不同实验室、不同操作人员、采用不同仪器，对同一试样两次独立测定结果之差应不超过表3的值。

表3 再现性

脂肪酸甲酯质量分数	3.1%
亚麻酸甲酯质量分数	$0.311X + 0.02\%$
注: X 为两个独立测定结果的平均值。	

10 报告

报告应包含下列内容：

- 试样详细定性信息；
- 所用采样方法；

- 分析方法及标准号；
- 本标准未列出的操作细节，以及有可能影响分析结果的其他因素；
- 测定结果，如果进行了重复测定，报出最终结果。

附录A

(资料性附录)

实验室间试验结果

本试验涉及欧洲范围5个国家11个实验室对5个试样的分析结果。

试样1：由菜籽油和葵花籽油制备的脂肪酸甲酯；

试样2：由葵花籽油制备的脂肪酸甲酯；

试样3：由菜籽油制备的脂肪酸甲酯中加入少量菜籽油制得；

试样4：由菜籽油制备的脂肪酸甲酯Mn；

试样5：由菜籽油制备的脂肪酸甲酯中加入少量菜籽油制得。

本试验项目由CEN TC 307/WG1工作组于2000年组织进行，获得的试验结果按照ISO 4259的要求进行统计分析，得到的精密度数据见表A.1和表A.2。

表 A.1 脂肪酸甲酯质量分数

试 样	1	2	3	4	5
参加的实验室数目(N°)	11	11	11	11	11
去除界外实验室后的实验室数(N°)	9	6	9	9	9
测定平均值/ %	98.14	99.68	90.97	97.73	92.61
重复性测定标准偏差/ %	0.35	0.36	0.36	0.69	0.56
再现性测定标准偏差/ %	0.99	0.32	0.98	0.90	1.00
重复性允许差(r)/ %	1.11	1.24	1.16	2.21	1.78
再现性允许差(R)/ %	3.15	1.11	3.14	2.88	3.22

表 A.2 亚麻酸甲酯质量分数

试 样	1	2	3	4	5
参加的实验室数目(N°)	11	11	11	11	11
去除界外实验室后的实验室数(N°)	11	11	10	11	9
测定平均值/ %	3.85	0.12	9.07	9.28	9.00
重复性测定标准偏差/ %	0.04	0.01	0.03	0.08	0.03
再现性测定标准偏差/ %	0.32	0.06	1.13	0.86	0.75
重复性允许差(r)/ %	0.13	0.03	0.09	0.26	0.09
再现性允许差(R)/ %	1.00	0.18	3.57	2.68	2.41

附录B

(资料性附录)

本标准章条与EN 14103:2003章条编号对照

表B.1给出了本标准章条编号与EN 14103:2003章条编号对照一览表。

表 B.1 本标准章条编号与 EN 14103:2003 章条编号对照

本标准章条编号	EN14103:2003 章条编号
4	5
5	4, 6
5.1, 表1	附录 A
6	7
7	8, 9
8	10
9	11
10	12
附录 A	附录 B
附录 B	—

注:表中章条编号以外的本标准的其他章条与 EN14103:2003 章条编号均相同且内容相对应。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/74229.html>