

文章编号:1674-2869(2011)11-0011-03

生物油主要化学成分的定量分析

杨昌炎^{1,2}, 郑冬洁¹, 丁一刚¹

(1. 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 黄冈师范学院化工学院, 湖北 黄冈 438000)

摘 要:利用气相色谱仪分析生物油的主要化学成分,如醋酸、糠醛和羟基丙酮,建立定量分析方法.结果表明:一定的色谱条件和测试的浓度范围,三者的定量标准曲线都呈现良好的线性关系,相关系数大于 0.999,相对标准偏差小于 3%.该方法快速、准确、重现性好.

关键词:生物油;定量分析方法;气相色谱

中图分类号:TQ073+.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.11.003

0 引 言

随着化石能源利用中产生诸如“酸雨”、“温室效应”等环境问题的日益突出,以及化石燃料本身可开采量的逐渐减少,使得人们越来越重视可再生清洁能源的利用^[1].而生物质能是地球上唯一能够固定碳的环境友好的可再生能源,因其低硫、低氮、低灰分、CO₂净排量近乎零、来源充足,各国日益重视和支持对其开发利用^[2].生物质热解得到的生物油含氧量高、性质不稳定,因此生物油分离制取精细化学品成为了生物油升值的一个重要方向.

醋酸、糠醛和羟基丙酮是生物油的重要组分.糠醛是合成制取可生物降解的高分子材被广泛应用于食品、医药、农药和化工等领域^[3].羟基丙酮是合成药物、香料、染料等有机产品的重要中间体^[4].关于羟基丙酮的测定方法文献较少,张涛等^[5]提出的用盐酸羟胺法测定羟基丙酮,该方法反应温度高,反应时间长,且滴定终点不易观察.为了快速、准确且同时分析它们的含量,本实验采用气相色谱内标法^[6-10]测定生物油主要成分醋酸、糠醛和羟基丙酮的含量,为提高生物油成分的定量检测提供了便利方法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC-9790 气相色谱仪(温岭福立分析仪器有限公司);FID 检测器;毛细管色谱柱;N2000 浙大智达工作站;微量进样器(上海安亭微量进样器

场);金花牌移液器(北京青云卓立精密设备有限公司).

醋酸(国药集团化学试剂有限公司,99.5%);糠醛(天津市红岩化学试剂厂,99.0%);羟基丙酮(Aladdin Chemistry Co. Ltd,90%);无水乙醇(天津市博迪化工有限公司,99.7%);正戊醇(国药集团化学试剂有限公司,98.5%);以上试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制 精密量取醋酸、糠醛和羟基丙酮各 9、45、90、180、360、540、720、900 μ L 于 10 mL 的容量瓶中,精密加入内标物 1 mL,加蒸馏水至刻度,将上述溶液移至 100 mL 容量瓶中,用乙醇稀释定容.

1.2.2 测试条件的选择 **a.** 分析方法的选择. 本实验采用的是带有毛细管色谱柱及氢离子检测器的气相色谱仪,为消除手动进样量不准确等因素造成的系统误差,选择内标法进行含量测定,并对内标物质进行了筛选,选择正戊醇作为内标物.**b.** 测试条件的选择.精密量取一定量的醋酸、羟基丙酮、糠醛、水、正戊醇,置于 100 mL 容量瓶中,用乙醇溶解稀释至刻度,在不同的条件下,通过改变柱温、检测器温度、辅助 I 温度等确定最优测试条件:检测器 240 $^{\circ}$ C,辅助 I 200 $^{\circ}$ C;柱温初温 70 $^{\circ}$ C,保持 2 min,以 15 $^{\circ}$ C/min 升温至 160 $^{\circ}$ C,保持 2 min;载气为高纯氮气,流速 30 mL/min;空气压力为 0.4 MPa;氮气压力为 0.4 MPa;氢气压力为 0.4 MPa;进样量为 1 μ L.

收稿日期:2011-10-12

作者简介:杨昌炎(1969-),男,湖北鄂州人,教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:化学工程与工艺及能源化工.

2 结果与讨论

2.1 定性分析

将醋酸、糠醛、羟基丙酮和内标物正戊醇按一定比例配制成一定浓度的乙醇标准混合溶液,在 1.2.2 所述的最优测试条件下进样,得到的气相色谱图如图 1 所示.然后将纯的醋酸、糠醛、羟基丙酮、乙醇与内标物正戊醇分别进样,测定各自保留时间,与标准混合溶液中各物质的保留时间比较后即可定性.

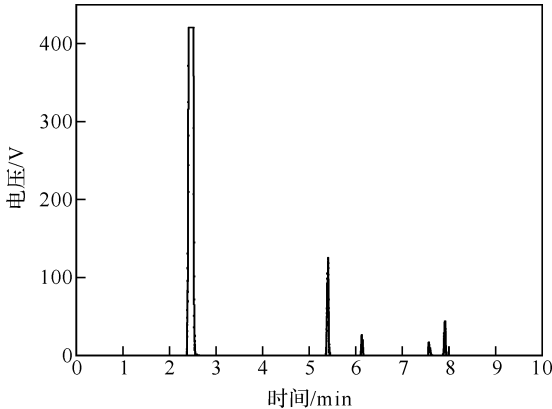


图 1 各组分色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of each component

从图 1 可知,各组分分离明显,峰形很好.出峰的先后顺序为乙醇、正戊醇、羟基丙酮、醋酸、糠醛.

2.2 定量分析

取 1.2.1 所述的标准溶液按 1.2.2 所述的最优条件进行测试,记录色谱图,依次测定其峰面积,以醋酸、糠醛、羟基丙酮与内标物正戊醇的峰面积比为横坐标,质量比为纵坐标,绘制醋酸、糠醛和羟基丙酮的标准曲线如图 2 所示.

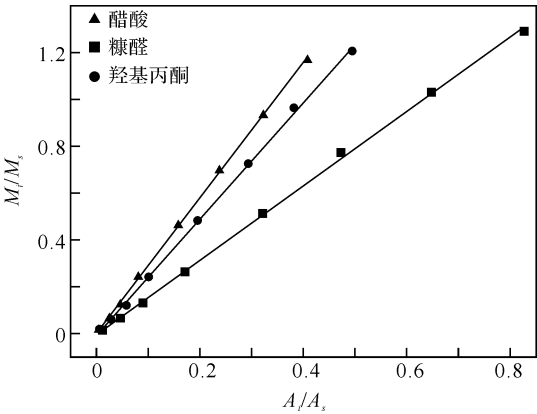


图 2 醋酸、糠醛和羟基丙酮的标准曲线图

Fig. 2 Standard curves of acetic acid, furfural and acetol

由图 2 可知,醋酸、糠醛和羟基丙酮的线性回归方程分别为: $Y=2.903X-0.0059, R^2=0.9991$; $Y=1.589X-0.0041, R^2=0.999$; $Y=2.478X-0.0068, R^2=0.9993$,三者的线性相关良好,说明此方法适用于醋酸、糠醛和羟基丙酮的定量分析.其中, A_i 为气相色谱测出的醋酸、糠醛和羟基丙酮的峰面积; A_s 为气相色谱测出的内标物正戊醇的峰面积; M_i 为溶液中醋酸、糠醛和羟基丙酮的质量, g; M_s 为溶液中内标物正戊醇的质量, g; Y 为 $\frac{M_i}{M_s}$, X 为 $\frac{A_i}{A_s}$, R^2 为线性相关系数.

2.3 精密度的测定

分别量取醋酸、糠醛和羟基丙酮各 360 μL 于 10 mL 的容量瓶中,加入内标物正戊醇 1 mL,加蒸馏水稀释至刻度,将上述溶液移至 100 mL 容量瓶中,用乙醇稀释至刻度.按 1.2.2 所述的最优测试条件进样 1 μL ,测试六次.通过线性回归方程分别计算出醋酸、糠醛和羟基丙酮的含量及相对标准偏差,结果见表 1.

表 1 精度测定结果

Table 1 Determination results of precision

组分	测定值/ μL						平均值/ μL	相对误差/%	RSD/%
醋酸	345.36	340.87	327.65	324.29	332.36	326.30	332.8	7.55	2.56
糠醛	339.35	340.9	339.7	343.45	344.23	340.79	341.4	5.2	0.58
羟基丙酮	324.3	327.87	328.79	330.65	335.29	335.84	330.46	8.2	1.35

从表 1 可知,该方法测定的醋酸、糠醛和羟基丙酮的相对标准偏差 RSD 分别为 2.56%、0.58%和 1.35%,均小于 3%,表明该方法的精密度较高.

2.4 回收率的测定

在 1.2.1 所述的标准溶液中,加入一定量的醋酸、糠醛和羟基丙酮,进行加标回收率实验,其

结果见表 2.

由表 2 可知,该方法测定的醋酸、糠醛和羟基丙酮的加标回收率的范围分别为 94.42~97.26%、96.61~97.21%和 99.75~102.38%;平均回收率分别为 95.8、96.83%和 101.33%;相对标准偏差分别为 1.48%、0.34%和 1.38%.

表 2 回收率测定结果						
Table 2 Determination results of recovery rate						
组 分	本底值/ μL	加标值/ μL	测量值/ μL	加标回 收率/%	平均回 收率/%	RSD /%
醋酸	360	100	434.35	94.42		
	360	150	488.15	95.72	95.8	1.48
	360	200	544.63	97.26		
糠醛	360	100	444.64	96.67		
	360	150	492.72	96.61	96.83	0.34
	360	200	544.4	97.21		
羟基丙酮	360	100	468.59	101.87		
	360	150	508.74	99.75	101.33	1.38
	360	200	573.33	102.38		

3. 结 语

- a. 用毛细管色谱柱, 氢离子检测器的气相色谱仪, 在最优测试条件下, 通过程序升温, 得到的醋酸、糠醛和羟基丙酮色谱峰在 10 min 内完全分开.
- b. 气相色谱内标法测定的醋酸、糠醛和羟基丙酮在所测试的浓度范围内具有良好的线性相关性、精密度和回收率, 该方法简便、灵敏、重复性好, 适合醋酸、糠醛和羟基丙酮含量的测定.

参考文献:

[1] Demirbas A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals[J]. Energy Conversion and Management, 2001 (42): 1357-1378.

[2] 贺心燕. 生物质热解液化的研究进展[J]. 维生素科学与技术, 2010, 18(1): 62-68.

[3] 殷艳飞. 生物质转化制糠醛及其应用[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(1): 53-56.

[4] 武建林. 羟基丙酮的合成研究[J]. 河南化工, 2010, 27(5): 9-10.

[5] 张涛, 邓贤勇. 丙酮醇的测定[J]. 四川化工, 1996(4): 30-31.

[6] 单晓辉, 王伟, 严拯宇. 程序升温毛细管气相色谱法测定盐酸氨溴索的溶剂残留量[J]. 海峡药学, 2010, 22(2): 43-45.

[7] 付雅莹, 孙煌, 姜连阁, 等. 毛细管柱气相色谱法测定注射液中丙二醇的含量[J]. 黑龙江医药, 2010, 23(4): 495-497.

[8] 苏海涛. 毛细管柱气相色谱法检测化妆品中的邻苯二胺和氢醌[J]. 云南化工, 2010, 37(2): 71-73.

[9] 童玲, 郭星. 气相色谱法测定乙烯、丙烯、1-丁烯中含氧化合物[J]. 石化技术与应用, 2010, 28(4): 335-337.

[10] 徐爱列, 吴艳阳, 李琰君, 等. 气相色谱内标法测定发酵产物中 2, 3-丁二醇的含量[J]. 分析仪器, 2010(4): 22-25.

Quantitative analysis of main chemical components

YANG Chang-yan^{1,2}, ZHENG Dong-jie¹, DING Yi-gang¹

(1. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China;
2. College of Chemical Engineering, Huanggang Normal University, Huanggang 438000, China)

Abstract: A quantitative analysis method of main components of bio-oil was established by using a gas chromatograph. These components included acetic acid, furfural and acetol. The results showed that the quantitative standard curve of these three components had a good linear under a certain chromatography condition and concentration range of samples. The linear correlation coefficient for these three components reached to 0. 999, and the relative standard deviations were less than 3%. All these suggested that the analysis method was rapid, accurate and repeatable.

Key words: bio-oil; quantitative analysis method; gas chromatograph

本文编辑: 张 瑞