



中华人民共和国国家标准

GB/T 28769—2012

脂肪酸甲酯中游离甘油含量的测定 气相色谱法

Test method for determination of free glycerol content in Fatty Acid
Methyl Esters(FAME) by gas chromatography

2012-11-05 发布

2013-03-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用欧洲标准 EN 14106:2003《动植物油脂衍生物 脂肪酸甲酯 游离甘油含量测定法》。

本标准与 EN 14106:2003 的主要差异如下：

——在 9.1 中增加了采用不分流进样方式的色谱条件以提高测定的灵敏度。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会(SAC/TC 280/SC 1)归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人：李长秀。

脂肪酸甲酯中游离甘油含量的测定

气相色谱法

警告:本标准的应用可能涉及某些有危险性的材料、操作和设备,但并未对与此有关的所有安全问题都提出建议。用户在使用本标准前有责任制定相应的安全和防护措施,并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

1.1 本标准规定了采用气相色谱法测定脂肪酸甲酯(FAME)中质量分数范围为 0.005%~0.07% 的游离甘油含量的方法。

1.2 本标准适用于评价纯态生物柴油的脂肪酸甲酯的质量。甘油作为酯交换反应的副产物,其浓度会影响燃料的性能。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

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

GB/T 15687 动植物油脂 试样的制备(GB/T 15687—2008,ISO 661:2003,IDT)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

游离甘油含量 free glycerol content

动植物油脂经酯交换反应并将甘油相分离后残存于脂肪酸甲酯中的少量甘油。

4 方法概要

将乙醇、水和正己烷及一定量的内标物加入到已知量的试样中,使混合物形成两相。游离甘油定量转移至下层溶液中。采用气相色谱法测定下层溶液以定量确定游离甘油的含量。

5 试剂和材料

如非特别说明,所有试剂均为分析纯。

5.1 正己烷。

5.2 1,4-丁二醇:纯度不低于 99%。

5.3 乙醇:纯度不低于 95%。

5.4 甲酸:纯度不低于 99%。

5.5 甘油:纯度不低于99%。

5.6 载气:氮气或氢气,符合气相色谱载气要求,一般纯度不低于99.99%。

5.7 辅助气体:

——氢气:纯度不低于99.99%,不含水和有机化合物;

——空气:干燥空气,不含有机化合物。

5.8 内标物溶液:在100 mL容量瓶中准确称量约80 mg(精确至0.1 mg)1,4-丁二醇,用少量蒸馏水溶解,加入1 mL甲酸,用蒸馏水稀释至刻度。按此步骤制备的溶液在室温下可以稳定存放24 h。

6 仪器

6.1 具备有下列配置的气相色谱仪。

6.1.1 色谱柱箱:设定温度的控制精度为 ± 1 °C。

6.1.2 进样口:分流/无分流进样口或填充柱进样口。

6.1.3 火焰离子化检测器(FID)及信号转换/放大系统。

6.1.4 记录仪/积分仪,能够与信号转换/放大系统连接使用,最大响应时间小于1 s,绘图速度可以调节。

6.1.5 毛细管色谱柱:类型为PoraPLOT Q,长度10 m,内径0.32 mm,液膜厚度10 μ m(见注),或采用固定相为CHROMOSORB 101,内径4 mm,长度1 m的填充柱。采用的色谱柱应满足甘油和内标物的色谱峰完全分离(两色谱峰之间的基线接近零点),分析时间小于15 min,并且按照9.3测定得到的甘油的校正因子不超过2.5。

注:已注意到不同生产商所提供的毛细管色谱柱的性能存在差别,有些在使用中会带来一些问题。有人提出使用游离脂肪酸分析用固定相(EFAP)或聚乙二醇固定相的毛细管色谱柱。无论使用何种类型色谱柱,其分离效果需满足指标要求。

6.1.6 流量控制器,用于载气和辅助气流量控制。

6.2 气相色谱用微量注射器,5 μ L或10 μ L。

6.3 容量瓶:50 mL和100 mL。

6.4 移液管:1 mL。

6.5 带刻度移液管:5 mL。

6.6 分析天平:感量0.1 mg。

6.7 玻璃锥形离心试管:10 mL。

6.8 离心机:转速可达到2 000 r/min。

7 取样

7.1 按照GB/T 4756的方法取样。

7.2 取样过程应考虑到脂肪酸甲酯中的游离甘油与玻璃容器有很强的亲和性,因此应避免使用玻璃容器收集和储存样品,可使用合适的塑料容器。

8 试样制备

按照GB/T 15687的要求准备试样。试样不能加热或过滤。

9 操作步骤

9.1 色谱条件

9.1.1 毛细管柱可使用下列条件:

——不分流模式:

- 色谱柱箱温度:初温 150 °C,保持 1 min,升温速率 40 °C/min,终温 210 °C,保持 12 min;
- 进样口温度:250 °C;
- 检测器温度:250 °C;
- 进样 0.5 min 后打开分流阀,分流比约 20:1;
- 载气流量:3 mL/min。

——分流模式:

- 色谱柱箱温度:210 °C;
- 进样口温度:230 °C;
- 检测器温度:250 °C;
- 分流比:约 50:1;
- 载气流量:1 mL/min~2 mL/min。

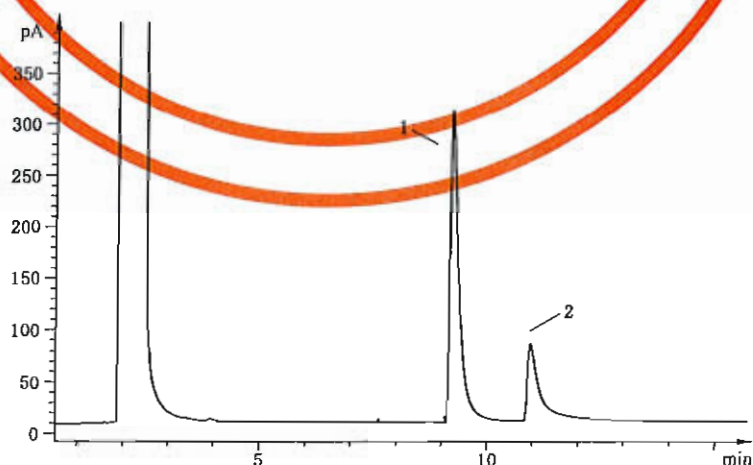
9.1.2 填充柱可使用下列条件:

- 色谱柱箱温度:200 °C;
- 进样口温度:230 °C;
- 检测器温度:250 °C;
- 载气流量:20 mL/min~30 mL/min。

注:推荐采用毛细管柱的不分流进样模式色谱条件,以保证测定的灵敏度。

9.2 色谱峰定性

根据相同条件下甘油和内标物的保留时间可以确定试样中甘油和内标物的色谱峰。图 1 为典型色谱图。



说明:

- 1——1,4 丁二醇;
- 2——甘油。

图 1 用于甘油校正因子测定的混合溶液的典型色谱图

9.3 甘油校正因子的测定

准确称量约 100 mg(精确至 0.1 mg)甘油和 100 mg(精确至 0.1 mg)1,4-丁二醇于 100 mL 容量瓶中,加入 50 mL 乙醇(见 5.3)溶解,并用蒸馏水稀释至刻度。配制过程中注意水/醇混合时的放热效应和体积的减少。取 1 μL 此混合溶液注入色谱系统并按照前述色谱条件进行分析,至少平行测定三次,计算甘油的校正因子。该溶液在室温下可以稳定储存几周。根据色谱图结果和式(1)计算甘油的校正因子 F_r :

$$F_r = \frac{A_1/M_1}{A_2/M_2} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

A_1 ——1,4-丁二醇峰面积;

A_2 ——甘油峰面积;

M_1 ——溶液中 1,4-丁二醇的质量,单位为毫克(mg);

M_2 ——溶液中甘油的质量,单位为毫克(mg)。

按照式(2)计算的甘油校正因子 F_r 应不超过 2.5(见 6.1.5 中注)。

9.4 定量分析

9.4.1 试样准备

称量约 3.5 g(精确至 0.1 mg)试样(约 4 mL)于 10 mL 离心试管中,加入 1 mL 乙醇(见 5.3),轻轻振摇使混合均匀。准确加入 1 mL 内标物溶液(见 5.8)和 4 mL 正己烷,盖紧试管塞并剧烈振荡 5 min。离心分离 15 min。取下层溶液进行色谱分析。

9.4.2 色谱分析

用微量注射器取约 1 μL 下层溶液,然后抽入一定量的空气使针头中无溶液滞留(“热针”技术),仔细将注射器及针头用纸巾擦拭干净,将注射器针头通过隔垫插入进样口,等待 5 s,快速将试样注入汽化室,5 s 后拔出进样针头。在色谱图上标记进样时间,甘油色谱峰流出后继续几分钟。

10 计算和报告

根据积分结果计算试样中的游离甘油的含量。游离甘油的质量分数 $w(\%)$ 按式(2)计算:

$$w = \frac{(A_2/A_1) \times F_r \times m_1}{m} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

式中:

A_1, A_2, F_r ——与式(1)中含义相同;

m_1 ——试样中加入的 1,4-丁二醇的质量,单位为毫克(mg);

m ——试样的质量,单位为毫克(mg)。

结果以质量分数(%)表示,精确至小数点后第 2 位。

11 精密度

11.1 实验室间精密度详细测定数据见附录 A。据此得出的精密度值不适用于超出所列试样类型和浓度范围的试样测试。按照下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

11.2 重复性(r)

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,对同一试样两次重复测定结果之差不应超过表 1 中重复性(r)的值。

11.3 再现性(R)

不同实验室、不同操作人员、采用不同仪器,对同一试样两个单一和独立测定结果之差的绝对值,不应超过表 1 中再现性(R)的值。

表 1 测定重复性和再现性(r 和 R)

精密度	$r = 0.466\ 4w - 0.001\ 2$	$R = 0.781\ 2w + 0.003\ 2$
注: w 为两个测定结果的平均值,质量分数(%)。		

12 试验报告

试验报告应注明:

- 识别试样的必要信息;
- 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(见第 10 章)。

附 录 A
(资料性附录)
实验室间试验结果

实验室协作试验涉及欧洲范围 5 个国家 7 个实验室对 5 个试样的分析结果。

试样 1:由葵花籽油制备的脂肪酸甲酯。

试样 2:由菜籽油制备的脂肪酸甲酯 1。

试样 3:由菜籽油和葵花籽油混合制备的脂肪酸甲酯(75 : 25)。

试样 4:由菜籽油制备的脂肪酸甲酯 2。

试样 5:由菜籽油和葵花籽油混合制备的脂肪酸甲酯(25 : 75)。

本试验项目由欧洲标准化委员会 CEN/TC 307/WG 1 工作组于 1999 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。

表 A.1 精密度数据

试样	1	2	3	4	5
参加的实验室数目/ <i>N</i>	7	7	7	7	7
去除界外实验室后的实验室数/ <i>N</i>	6	6	6	6	6
测定平均值(质量分数)/%	0.018	0.014	0.032	0.001	0.048
重复性测定标准偏差(质量分数)/%	0.001	0.001	0.005	0.000	0.006
再现性测定标准偏差(质量分数)/%	0.003	0.004	0.007	0.002	0.012
重复性允许差(质量分数) <i>r</i> /%	0.004	0.004	0.018	0.001	0.020
再现性允许差(质量分数) <i>R</i> /%	0.011	0.015	0.025	0.006	0.042

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
脂 肪 酸 甲 酯 中 游 离 甘 油 含 量 的 测 定
气 相 色 谱 法
GB/T 28769—2012

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

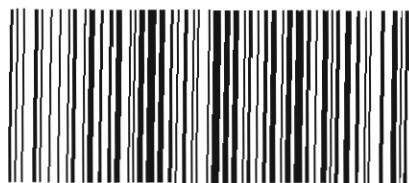
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 12 千字
2013年2月第一版 2013年2月第一次印刷

*

书号: 155066·1-46011 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 28769-2012