

# 离子色谱法检测生物柴油中的离子含量

周黎<sup>1,2</sup>, 陈勇<sup>1</sup>, 李法社<sup>1,2</sup>, 王霜<sup>1</sup>, 冯宗红<sup>3</sup>, 隋猛<sup>1,2</sup>

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093; 3. 南昌工学院 机械与车辆工程学院, 南昌 330108)

**摘要:**采用具有在线基体消除功能的离子色谱系统建立了一种可快速、高效检测生物柴油中6种阳离子、6种阴离子、3种有机酸根离子含量的方法。结果表明:该方法线性相关度高,检出限低,平均保留时间的相对标准偏差均小于1%,精密度高;利用水浴-分液漏斗两步法对油样进行前处理,可获得较高的加标回收率,当萃取次数为5次时,被分析物质的质量浓度整体最高。

**关键词:**离子色谱法;生物柴油;离子含量

中图分类号:O657.7;TK6

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2020)10-0115-06

## Detection of ion content in biodiesel by ion chromatography

ZHOU Li<sup>1,2</sup>, CHEN Yong<sup>1</sup>, LI Fashe<sup>1,2</sup>, WANG Shuang<sup>1</sup>,  
FENG Zonghong<sup>3</sup>, SUI Meng<sup>1,2</sup>

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China; 3. School of Mechanical and Vehicle Engineering, Nanchang Institute of Science & Technology, Nanchang 330108, China)

**Abstract:** An ion chromatography system with on-line matrix removal function was developed for the rapid and efficient determination of six cations, six anions and three organic acid radical ions in biodiesel. The results showed that the method had high linear correlation and low detection limit, the relative standard deviation of the average retention time was less than 1%, and the precision was high. High recovery rate was obtained when the oil sample was pretreated by two steps of water bath and separating funnel. The highest mass concentration of the analyte was obtained when the extraction times was 5.

**Key words:** ion chromatography; biodiesel; ion content

生物柴油作为一种新型绿色可再生能源,与石化柴油相比具有很多突出的优点,如颗粒污染物排放低、润滑性好、可降解等<sup>[1-5]</sup>。当前,对生物柴油

的研究多集中在生物柴油的制备方法、成分分析、抗氧化性、燃烧排放及喷雾特性等方面,生物柴油中的离子含量分析的研究相对较少。而生物柴油中一些杂质离子可对生物柴油本身的一些性能指标(机械杂质、酸价、铜片腐蚀等)产生影响,如钾、钠、钙、镁、氟、氯、溴、硝酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸等杂质离子<sup>[6-7]</sup>,其中,碱及碱土金属离子会形成不溶性皂的燃烧产物,增大燃烧室部件机械磨损,卤素及酸性离子形成的燃烧产物会导致燃烧室部件酸蚀磨损增大,影响发动机的生命周期<sup>[8-10]</sup>。生物柴油国家标准(GB/T 20828—2015)明确规定生物柴油中一价金属离子Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>含量和二价金属离子Ca<sup>2+</sup>、

收稿日期:2020-04-23;修回日期:2020-07-23

基金项目:国家自然科学基金项目(51766007);云南省自然科学基金项目(2018FB092);NSFC云南联合基金项目(U1602272);省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室自设项目(CNMRCUTS1704)

作者简介:周黎(1996),女,在读硕士,研究方向为生物柴油离子优化(E-mail)1962481748@qq.com。

通信作者:陈勇,讲师,硕士(E-mail)kmchyn@kust.edu.cn;李法社,教授,博士(E-mail)asan97@qq.com。

Mg<sup>2+</sup> 含量均不超过 5 mg/kg。国内外已有关于生物柴油中离子含量检测的报道,如:王文佳等<sup>[11]</sup>采用电感耦合等离子体发射光谱法测定生物柴油中的 K、Ca、Na、Mg; Barros 等<sup>[12]</sup>采用火焰原子发射光谱法测定生物柴油中的 Na 和 K; Nogueira 等<sup>[13]</sup>采用毛细管电泳法测定了生物柴油中的 Ca、K、Mg、Na、硫酸盐、磷酸盐、甲酸酯、乙酸酯、丙酸酯和甘油。这些检测方法存在仪器费用昂贵、需高毒的有机溶剂(正丙醇、二甲苯等)高倍稀释生物柴油样品、等离子体传递不稳定影响检测结果等缺点。离子色谱法是一种新型液相色谱分析技术,在具有上述 3 种检测方法优点的同时,不需要高毒溶剂稀释样品,还能自动进样,避免被分析物损失与污染。本文采用具有在线基体消除功能的离子色谱系统,通过建立阳离子、阴离子及有机酸根离子的标准工作曲线,确定检出限、精密度和加标回收率,同时讨论了萃取次数对生物柴油样品中无机阴离子含量的影响,并对小桐子生物柴油中的离子含量进行了测定。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

氢氧化钾、甲醇、硝酸、无水碳酸钠,分析纯;硫酸(≥99.5%)、盐酸(50%);碳酸氢钠(≥99.8%),优级纯;氯化锂、2,6-吡啶二甲酸(99%)、三乙醇胺(99%);18-冠醚-6(≥99%),优级纯;钠离子(Na<sup>+</sup>)、铵根离子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、钾离子(K<sup>+</sup>)、钙离子(Ca<sup>2+</sup>)、镁离子(Mg<sup>2+</sup>),500 mg/L;氟离子(F<sup>-</sup>)、硫酸根(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、硝酸根(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、磷酸根(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)、丙酸

根(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>),1 000 mg/L;氯离子(Cl<sup>-</sup>)、甲酸根(HCOO<sup>-</sup>)、乙酸根(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>),100 mg/L;溴离子(Br<sup>-</sup>),200 mg/L。

883 Basic IC Plus 离子色谱仪、863 Compact Autosampler 自动进样器、IC Net 3.1 色谱工作站,瑞士万通公司;Classic 威立雅生物实验室超纯水仪,英国 EL-GA LabWater 公司;SHZ 循环水真空泵;AL204 型电子天平,梅特勒托利多仪器有限公司;SK5200HP 型超声波清洗器;SHZ 循环水真空泵。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 油样的前处理

采用水浴-分液漏斗两步法对生物柴油进行前处理<sup>[14-15]</sup>。使用精确度为万分之一的电子天平称取油样 26 g 于 100 mL 烧杯中,并加入 30 mL 萃取剂(超纯水),用保鲜膜盖住(防止水浴过程中溅入杂质),然后将烧杯放入 85 °C 恒温水浴中,水浴时间为 30 min。水浴完成后取出烧杯,将液体倒入 250 mL 梨形分液漏斗中,并均匀用力摇晃分液漏斗约 2 min,静置分层,用 200 mL 容量瓶盛装下层清液,剩余油样重新返回到烧杯中加入 30 mL 萃取剂(超纯水)重复上述水浴、萃取过程 5 次,所得下层清液均放入同一个容量瓶,定容。接着用 10 mL 注射器抽取 200 mL 容量瓶中适量溶液,先后经过 Cleanert<sup>®</sup> SPE C18 反相柱和 Clarinert<sup>™</sup> 0.22 μm 的尼龙过滤头过滤到离子色谱进样管中,待离子色谱仪进行分析。

#### 1.2.2 离子色谱条件(见表 1)

表 1 离子色谱条件

| 离子类型  | 色谱柱                                      | 标准淋洗液  | 淋洗液流速/(mL/min) | 样品环体积/μL | 色谱柱最大压力/MPa |
|-------|--|--|----------------|----------|-------------|
| 阳离子   | Metrosep C4(150 mm × 4.0 mm)             | 1.7 mmol/L 硝酸、0.7 mmol/L 2,6-吡啶二甲酸、0.05 mmol/L 18-冠醚-6 | 0.9            | 20       | 20          |
| 阴离子   | Metrosep A Supp 5(150 mm × 4.0 mm)       | 3.2 mmol/L 碳酸钠、1.0 mmol/L 碳酸氢钠                         | 0.7            | 20       | 15          |
| 有机酸离子 | Metrosep Organic Acids (250 mm × 7.8 mm) | 0.5 mmol/L 硫酸  | 0.5            | 20       | 7           |

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子色谱法测定生物柴油中的阳离子

#### 2.1.1 阳离子标准工作曲线的建立

使用移液枪分别吸取一定量的 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 [HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 标准溶液于盛有超纯水的 100 mL 容量瓶中,分别配成质量浓度为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L 的混合标准溶液。混

合标准溶液通过 Clarinert<sup>™</sup> 0.22 μm 的尼龙过滤头过滤至进样管中按 1.2.2 方法进行分析,每个质量浓度下的标准溶液重复测定 3 次,取平均值,以混合标准溶液的峰面积(A)为纵坐标,质量浓度(Q)为横坐标,得到的 6 种阳离子的保留时间、标准工作曲线线性方程及相关系数(r)如表 2 所示,色谱图如图 1 所示。

表2 6种阳离子的保留时间、标准工作曲线线性方程及相关系数

| 阳离子  | 保留时间/<br>min | 线性方程 $A = a + bQ$ |       | $r$   |
|--|--------------|-------------------|-------|-------|
|  |              | a                 | b     |       |
| $\text{Na}^+$                                      | 4.73         | 0.028             | 0.012 | 0.998 |
| $\text{NH}_4^+$                                    | 5.27         | 0.003             | 0.018 | 0.999 |
| $\text{K}^+$                                       | 7.43         | 0.014             | 0.006 | 0.999 |
| $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+$ | 8.83         | -0.001            | 0.002 | 0.998 |
| $\text{Ca}^{2+}$                                   | 14.98        | 0.014             | 0.012 | 0.999 |
| $\text{Mg}^{2+}$                                   | 18.37        | -0.005            | 0.025 | 0.999 |

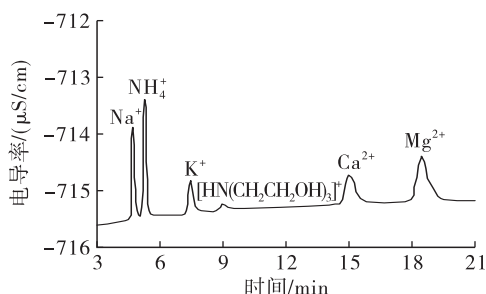


图1 6种阳离子的混合标准溶液(0.6 mg/L)色谱图

由表2可知,6种阳离子标准曲线线性关系良好, $r$ 为0.998~0.999。由图1可知,6种阳离子出峰情况良好。

### 2.1.2 阳离子检出限及精密性

检出限是指被分析物能被检测到的最低质量浓度,根据公式(1)得到6种阳离子的最小可检测质量浓度如表3所示。

$$C_{\min} = \frac{2H_N \times C \times V}{25H} \quad (1)$$

式中: $C_{\min}$ 为最小可检测质量浓度,mg/L; $H_N$ 为基线噪声峰峰值, $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;  $C$ 为标准溶液的质量浓度,mg/L; $V$ 为样品环体积, $\mu\text{L}$ ;  $H$ 为物质峰峰高, $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

表3 6种阳离子的基线噪声峰峰值和最小可检测质量浓度

| 阳离子  | $H_N/$<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | $C/$<br>(mg/L) | $H/$<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | $V/$<br>$\mu\text{L}$ | $C_{\min}/$<br>(mg/L) |
|--|---------------------------------------|----------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{Na}^+$                                      | 0.004                                 | 0.2            | 0.659                               | 20                    | 0.002                 |
| $\text{NH}_4^+$                                    | 0.004                                 | 0.2            | 0.449                               | 20                    | 0.003                 |
| $\text{K}^+$                                       | 0.004                                 | 0.2            | 0.174                               | 20                    | 0.007                 |
| $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+$ | 0.004                                 | 0.2            | 0.097                               | 20                    | 0.013                 |
| $\text{Ca}^{2+}$                                   | 0.004                                 | 0.2            | 0.111                               | 20                    | 0.012                 |
| $\text{Mg}^{2+}$                                   | 0.004                                 | 0.2            | 0.163                               | 20                    | 0.008                 |

由表3可知,6种阳离子最小可检测质量浓度均小于0.02 mg/L,满足离子色谱检定规程对电导检测器最小可检测质量浓度的要求。

配制一定质量浓度的阳离子混合标准溶液,分别重复测量8次,通过其色谱峰峰面积和保留时间

计算其相对标准偏差(RSD),结果如表4所示。

表4 6种阳离子的色谱峰峰面积和保留时间的重复性

| 阳离子  | 平均峰面积/<br>( $\mu\text{S}/(\text{cm} \cdot \text{min})$ ) | 峰面积<br>RSD/% | 平均保留<br>时间/min | 保留时间<br>RSD/% |
|--|--|--------------|----------------|---------------|
| $\text{Na}^+$                                      | 0.22   | 0.45         | 4.72           | 0.12          |
| $\text{NH}_4^+$                                    | 0.29   | 2.50         | 5.27           | 0.11          |
| $\text{K}^+$                                       | 0.11   | 1.82         | 7.43           | 0.39          |
| $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+$ | 0.03   | 9.96         | 8.98           | 0.30          |
| $\text{Ca}^{2+}$                                   | 0.21   | 3.07         | 14.99          | 0.25          |
| $\text{Mg}^{2+}$                                   | 0.40   | 2.54         | 18.43          | 0.08          |

由表4可知:6种阳离子色谱峰峰面积的相对标准偏差小于10%,表明该离子色谱系统检测这6种阳离子的质量浓度时精确度高;6种阳离子保留时间的相对标准偏差小于1%,表明该离子色谱系统在检测6种阳离子时稳定性很好。

### 2.1.3 阳离子的加标回收率

向生物柴油样品中加入不同质量浓度的 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 和 $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+$ 并进行前处理,检测分析得到的加标回收率如表5所示。

表5 6种阳离子的加标回收率

| 阳离子  | 本底值/<br>(mg/L) | 加入量/<br>(mg/L) | 测定值/<br>(mg/L) | 回收率/<br>% |
|--|----------------|----------------|----------------|-----------|
| $\text{Na}^+$                                      | 2.80           | 0.40           | 3.16           | 90.00     |
|  |                | 0.60           | 3.34           | 90.00     |
| $\text{NH}_4^+$                                    | 0.11           | 0.45           | 0.50           | 86.67     |
|  |                | 0.23           | 0.31           | 86.96     |
| $\text{K}^+$                                       | 0              | 0.39           | 0.41           | 105.13    |
|  |                | 0.20           | 0.20           | 100.00    |
| $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+$ | 0              | 0.40           | 0.35           | 87.50     |
|  |                | 0.20           | 0.17           | 85.00     |
| $\text{Ca}^{2+}$                                   | 0.26           | 0.46           | 0.69           | 93.48     |
|  |                | 0.63           | 0.86           | 95.24     |
| $\text{Mg}^{2+}$                                   | 0.07           | 0.43           | 0.44           | 86.05     |
|  |                | 0.21           | 0.26           | 90.47     |

由表5可知,生物柴油样品中加标回收率最低的为 $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+$ ,加标回收率最高的为 $\text{K}^+$ ,6种阳离子的加标回收率在85.00%~105.13%之间,表明水浴-分液漏斗两步法对提取生物柴油样品中的 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 和 $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+$ 6种阳离子是有效的。

## 2.2 离子色谱法测定生物柴油中的阴离子

### 2.2.1 阴离子标准工作曲线的建立

使用移液枪分别准确吸取一定量的 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 标准溶液于盛有超纯水的100 mL容量瓶中,分别配成质量浓度为0.5、1.0、

2.0、4.0、10.0 mg/L 的混合标准溶液。每个质量浓度下的标准溶液重复测定 3 次,取平均值,以混合标准溶液的峰面积( $A$ )为纵坐标,质量浓度( $Q$ )为横坐标,得到的 6 种阴离子的保留时间、标准工作曲线线性方程及相关系数( $r$ )如表 6 所示,色谱图如图 2 所示。

表 6 6 种阴离子的保留时间、标准工作曲线线性方程及相关系数

| 阴离子                           | 保留时间/<br>min | 线性方程 $A = a + bQ$ |       | $r$   |
|-------------------------------|--------------|-------------------|-------|-------|
|                               |              | a                 | b     |       |
| F <sup>-</sup>                | 3.55         | 0.424             | 0.138 | 0.999 |
| Cl <sup>-</sup>               | 5.36         | -0.409            | 0.085 | 0.999 |
| Br <sup>-</sup>               | 8.25         | -0.061            | 0.020 | 0.999 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 9.47         | -0.047            | 0.023 | 0.999 |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 13.26        | -0.026            | 0.009 | 0.999 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 15.18        | -0.023            | 0.021 | 0.999 |

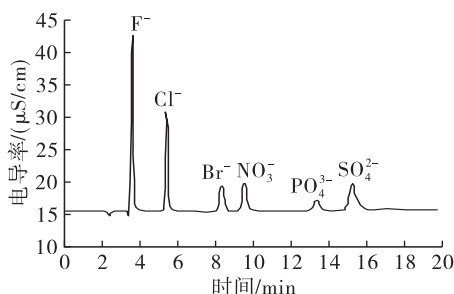


图 2 6 种阴离子的混合标准溶液 (4.0 mg/L) 色谱图

由表 6 可知,6 种阴离子的线性关系良好, $r$  均为 0.999。由图 2 可知,6 种阴离子出峰情况良好。

### 2.2.2 阴离子检出限及精密度

根据公式(1)得到 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的最小可检测质量浓度如表 7 所示。

表 7 6 种阴离子的基线噪声峰峰值和最小可检测质量浓度

| 阴离子                           | $H_N/$<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | $C/$<br>( $\text{mg}/\text{L}$ ) | $H/$<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | $V/$ $\mu\text{L}$ | $C_{\min}/$<br>( $\text{mg}/\text{L}$ ) |
|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------|---|
| F <sup>-</sup>                | 0.003                                 | 0.5                              | 1.731                               | 20                 | 0.001                                   |
| Cl <sup>-</sup>               | 0.003                                 | 0.5                              | 0.698                               | 20                 | 0.003                                   |
| Br <sup>-</sup>               | 0.003                                 | 0.5                              | 0.173                               | 20                 | 0.014                                   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.003                                 | 0.5                              | 0.224                               | 20                 | 0.011                                   |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.003                                 | 0.5                              | 0.175                               | 20                 | 0.014                                   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.003                                 | 0.5                              | 0.212                               | 20                 | 0.011                                   |

由表 7 可知:6 种阴离子最小可检测质量浓度均小于 0.02 mg/L,满足离子色谱检定规程对电导检测器最小可检测质量浓度的要求;6 种阴离子的基线噪声峰峰值均小于 0.005  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,满足离子色谱检定规程对电导检测器基线噪声的要求。

配制一定质量浓度的阴离子混合标准溶液,分别重复测量 8 次,通过其色谱峰峰高和保留时间计

算其相对标准偏差,结果如表 8 所示。

表 8 6 种阴离子的色谱峰峰高和保留时间的重复性

| 阴离子                           | 平均峰高/<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | 峰高<br>RSD/% | 平均保留<br>时间/min | 保留时间<br>RSD/% |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------|----------------|---------------|
| F <sup>-</sup>                | 28.04                                | 0.06        | 3.55           | 0.16          |
| Cl <sup>-</sup>               | 16.71                                | 0.29        | 5.36           | 0             |
| Br <sup>-</sup>               | 4.01                                 | 0.04        | 8.25           | 0.07          |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 4.54                                 | 0.04        | 9.47           | 0.06          |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 1.75                                 | 0.01        | 13.26          | 0             |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 4.22                                 | 0.04        | 15.18          | 0             |

由表 8 可知,F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的色谱峰峰高的相对标准偏差以及保留时间的相对标准偏差均小于 1%,表明该离子色谱系统在检测这 6 种阴离子时具有较高的精确度及稳定性。

### 2.2.3 阴离子的加标回收率

在生物柴油样品中加入不同质量浓度的 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,并采用水浴-分液漏斗两步法进行前处理,检测分析得到的加标回收率如表 9 所示。

表 9 6 种阴离子的加标回收率

| 阴离子                           | 本底值/<br>( $\text{mg}/\text{L}$ ) | 加入量/<br>( $\text{mg}/\text{L}$ ) | 测定值/<br>( $\text{mg}/\text{L}$ ) | 回收率/%  |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------|
| F <sup>-</sup>                | 0.76                             | 0.70                             | 1.41                             | 92.86  |
|                               |                                  | 1.40                             | 2.09                             | 95.00  |
| Cl <sup>-</sup>               | 3.53                             | 3.00                             | 6.49                             | 98.67  |
|                               |                                  | 6.00                             | 9.19                             | 94.33  |
| Br <sup>-</sup>               | ND                               | 0.10                             | 0.09                             | 90.00  |
|                               |                                  | 0.20                             | 0.20                             | 100.00 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | ND                               | 0.20                             | 0.22                             | 110.00 |
|                               |                                  | 0.40                             | 0.41                             | 102.50 |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.78                             | 0.80                             | 1.51                             | 91.25  |
|                               |                                  | 1.60                             | 2.24                             | 91.25  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.26                             | 0.30                             | 0.50                             | 80.00  |
|                               |                                  | 0.60                             | 0.80                             | 90.00  |

由表 9 可知,生物柴油样品中阴离子的加标回收率最低的为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,最高的为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,6 种阴离子加标回收率在 80.00% ~ 110.00% 之间,表明水浴-分液漏斗两步法对提取生物柴油样品中的 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 是有效的。

## 2.3 离子色谱法测定生物柴油中的有机酸根离子

### 2.3.1 有机酸根离子标准工作曲线的建立

使用移液枪分别准确吸取一定体积的甲酸根、乙酸根和丙酸根标准溶液于盛有超纯水的 100 mL 容量瓶中,分别配成质量浓度为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L 的单一标准溶液。每个质量浓度下的溶

液重复测定3次,取平均值,以标准溶液的峰面积( $A$ )为纵坐标,质量浓度( $Q$ )为横坐标,得到的甲酸根、乙酸根和丙酸根的保留时间、标准工作曲线线性方程及相关系数( $r$ )如表10所示。

表10 3种有机酸根离子的保留时间、标准工作曲线线性方程及相关系数

| 有机酸根 | 保留时间/<br>min | 线性方程 $A = a + bQ$ |            | $r$   |
|------|--------------|-------------------|------------|-------|
|      |              | a                 | b          |       |
| 甲酸根  | 13.97        | $1.705E-6$        | $3.780E-3$ | 0.999 |
| 乙酸根  | 16.11        | $4.911E-4$        | $2.493E-3$ | 0.999 |
| 丙酸根  | 16.85        | $-3.092E-4$       | $1.795E-3$ | 0.999 |

由表10可知,甲酸根、乙酸根和丙酸根的线性关系良好, $r$ 均为0.999。

### 2.3.2 有机酸根离子检出限及精密度

根据公式(1)得到甲酸根、乙酸根和丙酸根的检出限如表11所示。

表11 3种有机酸根离子的基线噪声峰峰值和检出限

| 有机酸根 | $H_N/$<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | $C/$<br>( $\text{mg}/\text{L}$ ) | $H/$<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | $V/\mu\text{L}$ | $C_{\min}/$<br>( $\text{mg}/\text{L}$ ) |
|------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------|---|
| 甲酸根  | 0.000 2                               | 0.2                              | 0.05                                | 20              | 0.001                                   |
| 乙酸根  | 0.000 2                               | 0.2                              | 0.03                                | 20              | 0.002                                   |
| 丙酸根  | 0.000 2                               | 0.2                              | 0.02                                | 20              | 0.003                                   |

由表11可知,离子色谱法检测甲酸根、乙酸根、丙酸根具有较低的检出限,其检出限均小于0.01 mg/L,满足离子色谱检定规程对电导检测器检出限的要求。

配制一定质量浓度的甲酸根、乙酸根和丙酸根的单一标准溶液,分别重复测量8次,通过其色谱峰峰面积和保留时间计算其相对标准偏差,结果如表12所示。

表12 3种有机酸根离子色谱峰峰面积和保留时间的精密度

| 有机酸根 | 平均峰面积/<br>( $\mu\text{S}/(\text{cm} \cdot \text{min})$ ) | 峰面积<br>$RSD/\%$ | 平均保留<br>时间/min | 保留时间<br>$RSD/\%$ |
|------|--|-----------------|----------------|------------------|
| 甲酸根  | 0.08   | 1.0             | 13.97          | 0.11             |
| 乙酸根  | 0.05   | 2.0             | 16.11          | 0.09             |
| 丙酸根  | 0.04   | 1.5             | 18.85          | 0.06             |

由表12可知,甲酸根、乙酸根和丙酸根色谱峰峰面积的相对标准偏差均小于3%、保留时间的相对标准偏差均小于1%,表明该离子色谱系统检测甲酸根、乙酸根和丙酸根的质量浓度时精确度高、稳定性好。

### 2.3.3 有机酸根离子的加标回收率

向生物柴油样品中加入不同质量浓度的甲酸

根、乙酸根和丙酸根离子,并通过水浴-分液漏斗两步法进行前处理,检测分析得到的加标回收率如表13所示。

表13 3种有机酸根离子的加标回收率

| 有机酸根 | 本底值/<br>( $\text{mg}/\text{L}$ ) | 加入量/<br>( $\text{mg}/\text{L}$ ) | 测定值/<br>( $\text{mg}/\text{L}$ ) | 回收率/ $\%$ |
|------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------|
| 甲酸根  | 1.21                             | 1.00                             | 2.20                             | 99.00     |
|      |                                  | 2.00                             | 3.13                             | 96.00     |
| 乙酸根  | 1.17                             | 1.00                             | 2.07                             | 90.00     |
|      |                                  | 2.00                             | 2.91                             | 87.00     |
| 丙酸根  | 0.91                             | 1.00                             | 1.80                             | 89.00     |
|      |                                  | 2.00                             | 2.65                             | 87.00     |

由表13可知,加标回收率最小的为丙酸根,最大的为甲酸根,3种有机酸根离子的加标回收率在87.00%~99.00%之间,表明水浴-分液漏斗两步法对提取生物柴油样品中的甲酸根、乙酸根和丙酸根是有效的。

### 2.4 萃取次数对生物柴油样品中无机阴离子提取的影响

在通过水浴-分液漏斗两步法对生物柴油样品进行前处理时,为使提取的各种被分析离子质量浓度达到最大,试验探究了4份相同质量生物柴油样品在萃取次数分别为3、4、5次和6次时对生物柴油样品中 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 提取的影响,结果如图3所示。

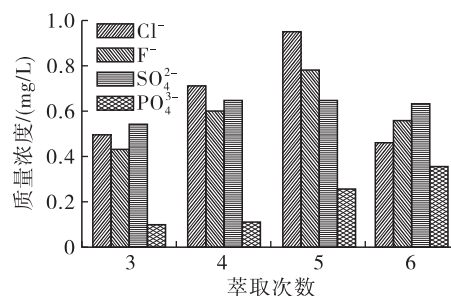


图3 萃取次数对4种阴离子测定的影响

由图3可知:当萃取次数为3次时,提取液中 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 的质量浓度均为最低;当萃取次数为5次时,提取液中的 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的质量浓度均为最高;当萃取次数为6次时,提取液中 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 的质量浓度大幅下降。因此,最佳离子萃取次数为5次。

### 2.5 小桐子生物柴油中阳离子、阴离子、有机酸根离子含量

采用本方法对试验自制的小桐子生物柴油中的阳离子、阴离子和有机酸根离子进行测定分析,结果如表14所示。



表 14 小桐子生物柴油中阳离子、阴离子、

| 有机酸根离子含量  |      | mg/kg                         |       |
|---|------|-------------------------------|-------|
| 阳离子   | 含量   | 阴离子                           | 含量    |
| Na <sup>+</sup>   | 2.80 | F <sup>-</sup>                | -     |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.79 | Cl <sup>-</sup>               | 2.13  |
| K <sup>+</sup>  | 1.08 | Br <sup>-</sup>               | -     |
| Ca <sup>2+</sup>  | 5.05 | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 1.08  |
| Mg <sup>2+</sup>  | 0.92 | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 14.00 |
| [HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> | -    | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.65  |

注：“-”表示未检出。

由表 14 可知：小桐子生物柴油中的阳离子除了 [HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 未检出，其他 5 种均被检出；小桐子生物柴油中的阴离子除了 F<sup>-</sup> 和 Br<sup>-</sup> 未检出，其他 4 种阴离子均被检出，其中检出大量的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>；小桐子生物柴油中的有机酸根离子未检出丙酸根，可能是因为存放过程中发生氧化主要产生甲酸，其次是乙酸。

### 3 结论

(1) 离子色谱法用于检测生物柴油中的离子含量，具有较高的线性相关度、较低的检出限及较高的精密度，利用水浴-分液漏斗两步法对油样进行前处理，可获得较高的加标回收率，表明水浴-分液漏斗两步法对提取生物柴油中的离子是有效的。

(2) 在生物柴油样品前处理过程中，对油样萃取 5 次时，油样中各种被检测离子的质量浓度均能达到最大值（除了 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>）。

### 参考文献：

[1] 赵小明. 低掺烧比生物柴油排放及颗粒物理化特性研究[D]. 江苏 镇江:江苏大学, 2016.

[2] EDENHOFER O, SSEYBOTH K. On the sustainability of renewable energy sources[J]. *Ann Rev Environ Resour*, 2013, 38:169-200.

[3] 夏群. EGR 对调合生物柴油发动机颗粒物理化特性的影响[D]. 江苏 镇江:江苏大学, 2017.

[4] SHAHIR S A, MASJUKI H H, KALAM M A, et al. Feasibility of diesel-biodiesel-ethanol/bioethanol blend as existing CI engine fuel: an assessment of properties,

material compatibility, safety and combustion[J]. *Renew Sus Energy Rev*, 2014, 32:379-395.

[5] 王加云. 浅谈我国生物柴油的发展现状[J]. *工程技术*, 2016(10):220-221.

[6] 付宏权. 功能化季铵盐离子液体催化地沟油一步法制备生物柴油的研究[D]. 福建 泉州:华侨大学, 2014.

[7] 张忠, 王力春, 鲁蕴甜. 离子色谱法测定“地沟油”中钠离子和氯离子的含量及其比例关系[J]. *色谱*, 2012, 30(11):1113-1116.

[8] 王浩, 贾燕红, 曹世理. 不同生物柴油对柴油机材料的性能影响研究[J]. *河南科技*, 2014(10):73.

[9] 周黎, 李法社, 王霜, 等. 离子色谱法测定生物柴油中甲酸、乙酸、丙酸含量的研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(5):89-92.

[10] 何铮, 李瑞忠. 世界能源消费和发展趋势分析预测[J]. *当代石油石化*, 2016, 24(7):1-8.

[11] 王文佳, 吴凡, 张庭奎, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定生物柴油中的 K、Ca、Na、Mg[J]. *化学工程师*, 2013, 27(9):16-18.

[12] BARROS A I, OLIVERIA A P D, DE MAGALHÃES M R L, et al. Determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry, with dissolution in ethanol as a single sample preparation step[J]. *Fuel*, 2012, 93(1):381-384.

[13] NOGUEIRA T, LAGO C L D. Determination of Ca, K, Mg, Na, sulfate, phosphate, formate, acetate, propionate, and glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection[J]. *Microchem J*, 2011, 99(2):267-272.

[14] LI F S, FENG Z H, WANG C Z, et al. Simultaneous quantitative of inorganic anions in commercial waste-oil biodiesel using suppressed ion exchange chromatography[J]. *Bulgarian Chem Commun*, 2016, 48(D):30-35.

[15] FENG Z H, LI F S, HUANG Y D, et al. Simultaneous quantitative analysis of six cations in three biodiesel and their feedstock oils by an ion-exchange chromatography system without chemical suppression[J]. *Energ Fuels*, 2017, 31(4):3921-3928.

欢迎订阅 2021 年度《中国油脂》

欢迎关注中国油脂微信公众号

扫一扫

