

文章编号: 1005 - 8893 (2004) 02 - 0023 - 03

磷钼蓝分光光度法测定生物柴油中微量磷^{*}

巫森鑫^{1,2}, 邬国英², 王俊德¹, 宣 慧³

(1. 南京理工大学 现代光谱实验室, 江苏 南京 210014; 2. 江苏工业学院 测试中心, 江苏 常州 213016)

摘要: 通过实验认为钼蓝分光光度法适合于生物柴油中微量磷含量的测定。优化了实验条件, 用直接定容取代定容后再分取, 使样品的用量减少至原来的 1/5, 样品炭化和灰化等处理时间大大缩短, 使整个分析时间缩短约 1.5 h。用 KOH 为催化剂, 以大豆油、菜籽油、棉籽油、玉米油、花生油和麻油为原料合成了 6 种生物柴油。用钼蓝分光光度法测定了它们的磷含量, 结果表明当 6 种植物油采用碱催化制成生物柴油后磷含量显著降低, 都小于 5 mg/kg, 能满足德国生物柴油中磷含量小于 10 mg/kg 的标准要求。

关键词: 生物柴油; 磷; 分光光度法

中图分类号: O 657.32

文献标识码: A

生物柴油是由可再生的天然油脂原料与低级醇经酯交换反应得到的长链脂肪酸酯的混合物, 其中甲醇最常用。与石油柴油相比, 生物柴油燃烧排放的污染物少, 本身无毒、能生物降解, 而且基本无温室效应^[1~4]。制备方法^[5~12]有碱催化法、酸催化法、酶催化法和超临界法, 本文测定的是以植物油和甲醇为原料采用碱催化法制备的生物柴油。生物柴油在美、德等国家已经较大规模生产, 并制定了生物柴油标准^[5]。磷含量是生物柴油及其原料的重要指标。生物柴油中磷含量过高会使燃烧排放物中颗粒物增加, 而且会影响汽车尾气催化剂的性能^[13]。德国采用菜籽为原料生产生物柴油, 菜籽油及其生物柴油中的磷含量应分别小于 25 mg/kg 和 10 mg/kg。我国尚未建立生物柴油的标准, 也未见生物柴油中磷含量测定方法的报道。微量磷的测定方法主要有分光光度法、原子吸收法和等离子发射光谱法等^[14~18], 其中分光光度法仪器较简单。本文以分析油脂中磷含量的钼蓝分光光度法^[18]为研究对象, 在考察影响条件的基础上对实验方法作了适当的改进, 并将其应用于生物柴油及其原料中磷含量的测定, 考察制备过程对磷含量的

影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

分光光度法所用的试剂及配制方法参见文献 [18], 所用试剂均为分析纯, 所用水均为蒸馏水。生物柴油分别由菜籽油、花生油、玉米油、棉籽油、麻油和大豆油采用碱催化法与甲醇酯交换制得。

721 分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司); 恒温水浴锅 (上海医疗器械五厂)。

1.2 实验步骤

生物柴油及其植物油中磷含量测定的校正曲线绘制方法参见文献 [18]。样品的处理方法除改为直接定容在比色管中外, 其它步骤与文献 [18] 相同。生物柴油的制备见文献 [19]。

2 结果与讨论

* 收稿日期: 2004 - 03 - 24

基金项目: 中国石化集团总公司资助项目 (102019)

作者简介: 巫森鑫 (1964 -), 男, 浙江武义人, 副研究员, 南京理工大学化工学院博士研究生, 主要从事化学分析和仪器分析方面研究; 3 - 本院 2000 级应用化学专业学生。

2.1 条件实验

因本文将样品处理过程中试样液先定容再分取,改为直接转移到比色管中,因此研究转移能否完全是必要的。表1表明在试液定量转移过程中,用2 mL水洗3次后能满足定量转移的要求,因此将洗涤次数选在4次。此结果也证实将文献[18]中样品经定容再分取,改为直接定容在比色管中是可行的。这样可以减少取样量,缩短了样品的碳化和灰化等处理时间,可使分析时间缩短1.5 h左右。另外还考察了硫酸联氨溶液用量、钼酸钠稀硫酸溶液用量、加热反应时间对吸光值的影响和有色溶液的稳定性以及吸收曲线,得出的最佳条件与文献[18]相符。

表1 水洗次数的影响

水洗次数 ¹⁾	1	2	3	4	5
吸光度值	0.113	0.117	0.120	0.119	0.120
回收率	95.0	98.3	100.8	100.0	100.8

1) 洗涤时每次用水2 mL,直接加入20.0 μg 磷标准液时吸光度值为0.119。

2.2 校正曲线

在最佳条件下绘制了校正曲线,其回归方程: $A = 5.94 \times 10^{-3} C + 0.004$, $r = 0.999$ 。其中A为吸光度值;C为50.00 mL溶液中磷含量, μg 。

2.3 回收率实验

表2列出了标准加入10.0, 20.0, 40.0和70.0 μg 磷且平行测定3次时的平均回收率和相对标准偏差,此结果能满足测定的要求。

表2 标准加入回收实验 ($n=3$)

加入量/ μg	测定值/ μg	$D_{r,s}, \%$	回收率, %
10.0	9.6	3.4	96
20.0	19.5	0.5	98
40.0	40.1	2.2	100
70.0	69.5	0.5	99

2.4 样品分析

在最佳条件下,测得的6种生物柴油及其植物油中的磷含量和相对标准偏差列于表3中。菜籽油

表3 植物油及其生物柴油中磷含量测定结果 ($n=3$)

样品	菜籽油	花生油	玉米油	棉籽油	芝麻油	大豆油
	1	2	1	2	1	2
平均含量	119	1.6	17	2.2	-	-
$D_{r,s}, \%$	2.5	4.4	1.5	2.7	/	/
	4.7	40	2.1	/	2.7	/

说明:平均含量的单位为10 mg/kg;1为植物油;2为相应植物油的生物柴油;-磷含量太低不能检出;/无数据。

和大豆油中的磷含量大于25 mg/kg,其它几种植物油中的磷含量都小于25 mg/kg。由6种植物油制得的生物柴油中磷含量都小于5 mg/kg,满足生物柴油对磷的限量要求。从测定结果可知,当植物油制成生物柴油后,其磷含量显著降低。

3 结 论

(1) 本文通过实验确定了钼蓝分光光度法测定生物柴油中微量磷的最佳条件;将原来试样液定容后再分取改为直接转入比色管中,减少了样品用量,使样品处理时间减少了1.5 h左右。在标准加入10 mg/kg至70 mg/kg磷时,此方法的回收率在96%和100%之间,相对标准偏差在4%之内。此法相关系数为0.999,适合于生物柴油中微量磷含量的测定。

(2) 用钼蓝光度法测定了6种植物油及其生物柴油中磷含量,其中生物柴油中的磷含量都满足德国和美国的标准要求,比相应植物油中的磷含量显著降低。此结果说明碱催化法制备生物柴油可使其磷含量显著降低,即使油样中磷含量高至120 mg/kg,所得的生物柴油仍能满足要求。

参考文献:

- [1] Schumacher L G, Borgelt S C, Fosseen D, et al. Heavy - Duty Engine Exhaust Emission Tests Using Methyl Ester Soybean Oil/ Diesel Fuel Blends [J]. Bioresource Technology, 1996, 57 (1): 31 - 36.
- [2] Jurgen Bunker, Jurgen Krah, Hans - Ulrich Franke, et al. Mutagenic and Cytotoxic Effects of Exhaust Particulate Matter of Biodiesel Compared to Fossil Diesel Fuel [J]. Mutation Research, 1998, 415 (1 - 2): 13 - 23.
- [3] Charles L Peterson, Todd Hustrulid. Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels [J]. Biomass and Bioenergy, 1998, 14 (2): 91 - 101.
- [4] 王林, 王维强. 减少环境污染的生物柴油 [J]. 世界科学, 1995, (6): 48.
- [5] 忻耀年, Sondermann B, Emersleben B. 生物柴油的生产与应用 [J]. 中国油脂, 2001, 26 (5): 72 - 77.
- [6] 郭国英, 林西平, 巫森鑫, 等. 棉籽油甲酯化联产生物柴油和甘油 [J]. 中国油脂, 2003, 28 (4): 70 - 73.
- [7] Alcantara R, Amores J, Canoir L, et al. Catalytic Production of Biodiesel from Soy - Bean Oil, Used Frying Oil and Tallow [J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 18 (6): 515 - 527.
- [8] Antolin G, Tinaut F V, Briceno Y, et al. Optimisation of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification [J]. Bioresource Technology, 2002, 83 (2): 111 - 114.
- [9] Mohamad I Al - Widy, Ali O Al - Shyukh. Experimental E-

- valuation of the Transesterification of Waste Palm Oil into Biodiesel [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 85 (3): 253 - 256.
- [10] Saka S, Kusdiana D. Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Super Critical Methanol [J]. *Fuel*, 2001, 80 (2): 225 - 231.
- [11] Mamoru Iso, Baoxue Chen, Masashi Eguchi, et al. Production of Biodiesel Fuel from Triglyceride and Alcohol Using Immobilized Lipase [J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2001, 16 (1): 53 - 58.
- [12] 邬国英, 巫淼鑫, 林西平, 等. 植物油制备生物柴油 [J]. *江苏石油化工学院学报*, 2002, 14 (3): 8 - 11.
- [13] Mittelbach M. Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, VI: Specifications and Quality Control of Biodiesel [J]. *Bioresource Technology*, 1996, 56 (1): 7 - 11.
- [14] 黄伟坤. 食品检验与分析 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997. 250 - 251.
- [15] 吴汉英. 磷含量测定方法的研究 [J]. *江西畜牧兽医杂志*, 1994, (2): 43 - 45.
- [16] 周源, 龙有前, 刘新玲, 等. 原子吸收分光光度计用于分子吸收分析测定磷的研究 [J]. *分析测试学报*, 1997, 16 (3): 66 - 68.
- [17] 贺惠, 张萍. ICP - AES 法测定水中微量磷 [J]. *光谱实验室*, 2002, 19 (2): 244 - 246.
- [18] 中国标准出版社总编室. 中国国家标准汇编 (第 60 卷) [M]. 北京: 中国标准出版社, 1990. 178 - 179.
- [19] 巫淼鑫, 邬国英, 韩瑛, 等. 6 种食用植物油及其生物柴油中脂肪酸成分的比较研究 [J]. *中国油脂*, 2003, 28 (12): 65 - 67.

Spectrophotometric Determination of Microamounts of Phosphorus in Biodiesel Fuels by Phospho - Molybdenum blue

WU Miao - xin^{1,2}, WU Guo - ying², WANG Jun - de¹, XUAN Hui³

(1. Laboratory of Advanced Spectroscopy, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Analysis Center, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: It has been proved that the phospho - molybdenum blue photometry can be applied for the determination of phosphorus in biodiesel fuels with satisfactory results. The determining conditions were optimized. In the new analytical method, the sample size is only 1/5 of the previous one. The sample handling time such as carbonization and ashing was shortened greatly. So the analysis time was shortened about 1.5 h. The pure biodiesel fuels of six edible plant oils, which are rapeseed oil, peanut oil, corn oil, cottonseed oil, sesame oil and soyabean oil, have been made by means of base catalysis and transesterification. The phosphorus content in 6 biodiesel fuels, all less than 5 mg/kg, has been determined by phospho - molybdenum blue photometry, accords with the specification of Germany biodiesel fuel and is much lower than that in its plant oil when the biodiesel fuel was made from its plant oil by base catalysis.

Key words: biodiesel; phosphorus; spectrophotometric method