

文章编号:1671-6833(2013)02-0001-03

# 气相色谱法测定生物质醇解产物中的乙酰丙酸乙酯

常春, 姜孝先, 张挺

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 利用气相色谱法直接测定生物质醇解液中产物乙酰丙酸乙酯. 以正辛醇作为内标物, 产物在 FFAP 毛细管柱中具有较好的分离效果, 秸秆醇解液样品依时间稳定性较好, 对秸秆醇解液产物进行了精密度和加标回收率的试验, 平均相对标准偏差为 0.617 5%, 平均回收率为 100.8%. 结果显示该方法准确、迅速、重复性好.

**关键词:** 生物质; 乙酰丙酸乙酯; 气相色谱法

**中图分类号:** TQ352.23; O657.71 **文献标志码:** A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.02.001

## 0 引言

乙酰丙酸乙酯(Ethyl Levulinic Acid, ELA)是一种重要的化工产品,具有广泛的用途.它不仅是一种新型的香料,可用于烟草香精去除尼古丁,也用于水果保鲜<sup>[1]</sup>.此外,ELA作为一种新型的液体燃料添加剂而备受关注.在柴油中添加体积分数为 2.5%~15%的 ELA 后,其燃点、凝固点和氧化值完全可以满足美国 ASTM D6751 柴油标准<sup>[2]</sup>.

近年来,人们对生物质醇解转化生成 ELA 的研究越来越多<sup>[3-5]</sup>.由于生物质成分十分复杂,生成物种类很多,因此,建立一种高效、便捷的 ELA 分析方法显得十分重要.气相色谱是一种快速、高效、准确的分析仪器,被广泛应用于生物质转化体系产物的分析.建立气相色谱分析生物质醇解液中 ELA 的方法,将有利于促进相关研究的发展.刘稼骏曾在分析酱油成分时,提出使用顶空进样法分析 ELA<sup>[6]</sup>,但该方法操作比较繁琐.截至目前,有关对生物质醇解液中 ELA 的分析还少见报道.据此,笔者以生物质秸秆为原料,建立一种气相色谱直接分析生物质醇解液中 ELA 的方法,为生物质醇解转化 ELA 的研究奠定分析基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

仪器:杭州科晓 GC1690 气相色谱仪.

试剂:乙酰丙酸乙酯(分析纯,上海阿拉丁试剂公司);正辛醇(分析纯,天津科密欧试剂);葡萄糖(分析纯,天津科密欧试剂);无水乙醇(分析纯,天津风船试剂).

### 1.2 方法

#### 1.2.1 典型样品溶液的制备

称取 4 g 小麦秸秆加入到 200 mL 自制高压反应釜中,另加体积浓度为 1% 的硫酸乙醇溶液 90 mL,混匀后密封反应釜,开始升温.温度达到 180 ℃后,开始计时,反应完成后,快速冷却至室温,打开反应釜,用定性滤纸将样品过滤到 100 mL 容量瓶中,并用无水乙醇定容到刻度.

#### 1.2.2 标准溶液的配制

准确称量 0.726 5 g ELA 和 0.740 4 g 正辛醇于 100 mL 容量瓶中,分别用无水乙醇定容到刻度,备用.

### 1.3 色谱操作条件

FFAP 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.33 μm 大连中汇达科学仪器有限公司),氢火焰离子化检测器(FID),柱温 90 ℃,保持 3 min,然后以 10 ℃/min 的速率升至 210 ℃,再保持 10 min;汽化室温度 240 ℃;检测器温度 250 ℃;进样量 1 μL,分流进样.载气为氮气.

## 2 结果与分析

### 2.1 内标物的选择

试验分别选取苯甲酸乙酯(沸点 212.6 ℃)、

收稿日期:2012-11-03;修订日期:2012-12-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21176227)

作者简介:常春(1973-),男,河南郑州人,郑州大学高级工程师,研究方向为生物质能源化工,E-mail:chunchang@zzu.edu.cn.

苯甲酸甲酯(沸点 199.6 ℃)和正辛醇(沸点 183.5 ℃)为 3 种待考察内标物.图 1 是在设定条件下内标物和反应产物的典型图谱.从图中可以看出,ELA 和苯甲酸甲酯峰不能很好地分开;苯甲酸乙酯能和 ELA 峰较好分开,但峰基部有杂峰交叉,影响测定结果;正辛醇能和 ELA 分开,且在其保留时间处杂峰较少,所以选定正辛醇作为内标物.

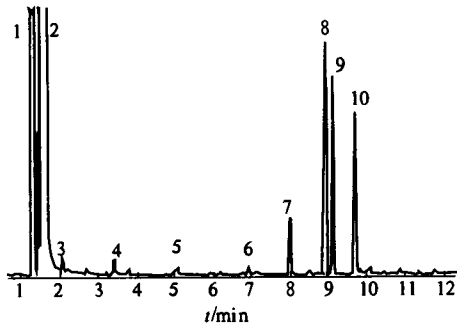


图 1 ELA 分析的典型色谱图

Fig.1 A typical chromatogram for ELA analysis

1. 二乙醚(diethyl ether);2. 溶剂(solvent);3~6. 生物质醇解产物中的杂质(impurities);7. 正辛醇(n-octanol);8. 乙酰丙酸乙酯(ELA);9. 苯甲酸甲酯(methyl benzoic acid);10. 苯甲酸乙酯(ethyl benzoic acid)

2.2 标准曲线的绘制

在编号为 1,2,3,4,5 的 10 mL 容量瓶分别加入 1,2,3,4 和 5 mL ELA 标准溶液,然后各加入 1 mL 正辛醇标准溶液,用无水乙醇定容到 10 mL.每个样品平行进样 3 次,绘制标准曲线,如图 2 所示.对结果进行回归,方程相关系数  $R^2=0.999\ 7$ ,表明线性程度良好.

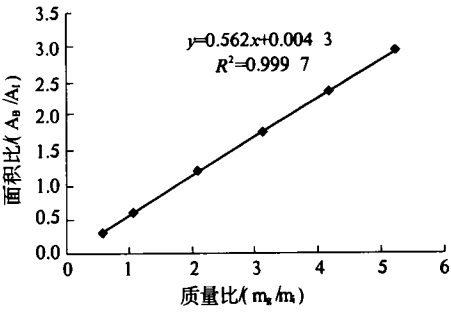


图 2 ELA 的标准曲线

Fig.2 The standard curve of ELA

2.3 样品稳定性研究

取 3 mL 秸秆醇解液样品,加入 1 mL 内标物标准溶液,稀释至 10 mL,进行测定,2,4,6 和 8 h 后重复测定,结果见表 1.

表 1 样品稳定性研究结果

Tab. 1 The result of sample stability

时间/h	0	2	4	6	8
ELA 含量/ (mg · L <sup>-1</sup> )	606.7	601.0	609.3	604.8	602.9

结果表明,随着样品存放时间的延长,ELA 浓度测定值基本不变,表明样品具有较好的依时间稳定性.

2.4 精密度实验

取 3 份秸秆醇解液样品,分别记为样品 1、样品 2 和样品 3.3 组样品各 3 mL,加入 1 mL 内标物标准溶液后,稀释至 10 mL,进行测定.对同一样品溶液连续进样 5 次,根据标准曲线算出 ELA 的浓度,结果见表 2.

表 2 精密度试验结果

Tab. 2 The result of precision tests

样品序号	样品浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )					平均浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	RSD/ %	平均 RSD/ %
	1	2	3	4	5			
样品 1	756.1	765.3	763.4	760.3	762.8	761.6	0.465 6	
样品 2	345.2	345.0	348.7	349.7	342.4	346.2	0.859 0	0.617 5
样品 3	596.9	595.2	596.8	596.8	603.3	597.8	0.527 8	

结果表明,3 组秸秆醇解液样品中 ELA 浓度为 761.6,346.2 和 597.8 mg/L,平均相对标准偏差(RSD)为 0.617 5%,表明该分析方法具有较高的精密度.

2.5 加标回收率测定

取秸秆醇解液 5 份,以本试验方法测定其

ELA 含量,作为原始含量.在这 5 份醇解液中各取 4 mL,然后准确加入一定量的 ELA,各加入正辛醇标准溶液 1 mL,作为加样回收供试品溶液,按上述色谱条件测定 ELA 浓度,结果如表 3.从表中可以看到,加标回收试验的平均回收率为 100.8%,RSD 为 1.614%.

表 3 加标回收试验结果

Tab. 3 The result of standard recovery tests

编号	原样 ELA 含量/mg	ELA 加标量/mg	测定值/mg	回收率/%
1	27.816	6.595	34.663	100.7
2	25.232	6.595	32.779	103.0
3	14.592	6.870	21.814	98.39
4	16.168	6.870	22.889	100.7
5	16.434	6.870	23.072	101.0

3 结论

利用气相色谱可以直接测定生物质醇解液中 ELA 的含量.在 FFAP 毛细管柱中,ELA 和内标物正辛醇具有较好的分离效果,通过对标准曲线测定回归,方程相关系数  $R^2 = 0.9997$ ,表明线性程度良好.通过样品稳定性研究,表明样品浓度依时间变化不显著.样品精密度试验的平均相对标准偏差(RSD)为 0.6175%,表明该分析方法具有较高的精密度.加标回收试验的平均回收率为 100.8%,RSD 为 1.614%,进一步表明该方法能够有效地测定生物质醇解液中 ELA 的含量.以上结果表明:气相色谱法能够直接进行生物质醇解液中 ELA 的分析测定,是一种高效、便捷的分析方法.

参考文献:

[1] 何柱生,赵立芳.分子筛负载  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  催化合成

乙酰丙酸乙酯的研究[J].化学研究与应用.2001,13(5):537-539.

[2] HEM J, BRYAN R M, JOE T, et al. Ethyl levulinate: a potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties [J]. Biomass and bioenergy, 2011, 35(7): 3262-3266.

[3] GARVES K. ACID catalyzed degradation of cellulose in alcohols [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology. 1988, 8(1): 121-134.

[4] OLSON E S, KIELDEN M R, SCHLAG A J, et al. Levulinate esters from Biomass wastes [J]. American Chemical Society. 2001, 784: 51-56.

[5] PENG Lin-cai, LIN Lu, ZHANG Jun-hua, et al. Solid acid catalyzed glucose conversion to ethyl levulinate [J]. Applied CatalysisA: General, 2011, 397 (1/2): 259-265.

[6] 刘稼骏.顶空进样气相色谱法测定酱油中乙酰丙酸[J].中国调味品,2002,6(6):42-44.

A Gas Chromatography Method for Measurement of Ethyl Levulinate in Biomass Decomposition Products

CHANG Chun, JIANG Xiao-xian, ZHANG Ting

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In this paper, the gas chromatography has been used to measure ethyl levulinate in biomass alcoholysis products directly. Good separation was achieved from a FFAP column with n-octanol as internal standard. Straw alcoholysis liquor samples have good stability with time changing. The precision and recovery tests for the product were carried out. The average relative standard deviation is 0.6175%, and the average recovery is 100.8%. The results show that the method is accurate, fast and stable.

**Key words:** biomass; ethyl levulinnate; gas chromatography