



现代生物质能源
技术丛书

生物柴油 检测技术

苏有勇 王 华 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



现代生物质能源
技术丛书

生物柴油检测技术

苏有勇 王 华 编著

北 京
冶金工业出版社
2011

内 容 提 要

本书重点介绍了生物柴油生产过程中相关项目的检测方法和技术手段,内容包括样品的采集与制备、生物柴油原料的基本指标分析、生物柴油的分析以及副产物甘油的分析等。

本书具有很强的实用性,可供从事生物柴油、油脂等相关领域的研究人员参考,也可供高等院校相关专业的师生参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

生物柴油检测技术/苏有勇,王华编著. —北京:冶金工业出版社,2011.3

(现代生物质能源技术丛书)

ISBN 978-7-5024-5472-2

I. ①生… II. ①苏… ②王… III. ①生物能源—
无污染燃料—柴油—检测—技术 IV. ①TE626.24

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 016596 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 张熙莹 谢冠伦 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 刘 倩 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-5472-2

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2011 年 3 月第 1 版, 2011 年 3 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 5.875 印张; 156 千字; 178 页

22.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100010) 电话: (010)65289081 (兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

生物柴油是以动物油脂、非食用野生油料和餐饮行业废油脂等可再生原料通过酯交换工艺制成的甲酯或乙酯燃料。由于生物柴油具有可再生、环境友好、可替代现有石化柴油的特点，引起了许多国家的高度重视，成为最受欢迎的石化柴油替代品。在生物柴油生产过程中，生产原料的基本指标分析和生物柴油产品的性能指标分析对生物柴油生产工艺条件的控制和提高产品质量具有十分重要的意义。

本书是作者在几年来从事生物柴油研究的基础上，收集和参阅了国内许多相关领域的检测技术资料，在注重实用性、采用经典分析方法的同时，采用了大量相关学科领域最新的分析方法和检测技术，以使读者对生物柴油原料、生物柴油及副产物的分析方法有一个全面的认识。

本书立足于在生物柴油生产过程中涉及的相关项目的检测技术和手段，内容包括：样品的采集与制备、生物柴油原料的基本指标分析、生物柴油的分析以及副产物甘油的分析等。本书可供从事生物柴油相关领域的研究人员参考，也可供高等院校相关专业的师生参阅。

本书的编写得到了昆明理工大学冶金节能减排教育部工程研究中心全体同仁的支持和帮助，在此一并致以真挚的谢意。

由于编者水平所限，书中不足之处，敬请广大读者给予批评指正。

作 者

2010 年 10 月

目 录

1 样品的采集与制备	1
1.1 采样器具	1
1.1.1 桶装采样器	1
1.1.2 散装采样器	1
1.2 搅和器	2
1.3 样品容器	2
1.4 采样方法	3
1.4.1 桶装采样法	3
1.4.2 散装油采样法	3
1.4.3 输油管流动油脂取样	4
1.5 样品登记	4
1.6 分析样品的制备和保存	4
1.7 测定误差与数据处理	5
1.7.1 准确度与精密度	5
1.7.2 误差的来源和性质	7
1.7.3 准确度与精密度的关系	8
1.7.4 有效数字及计算规则	9
2 生物柴油原料分析	13
2.1 概述	13
2.2 相对密度的测定	13
2.2.1 密度瓶法	14
2.2.2 韦氏天平法	16
2.2.3 密度计法	19



2.3 色泽的测定	20
2.3.1 肉眼法	20
2.3.2 重铬酸钾溶液比色法	20
2.3.3 罗维朋比色法	21
2.3.4 碘表法	23
2.4 透明度的测定	25
2.5 水分的测定	26
2.5.1 卡尔·费休法	26
2.5.2 共沸蒸馏法	29
2.5.3 热板法	30
2.5.4 真空烘箱法	31
2.6 不溶性杂质的测定	32
2.7 灰分的测定	34
2.8 磷脂的测定	34
2.8.1 钼蓝比色法	35
2.8.2 重量法	36
2.9 不皂化物的测定	37
2.10 酸值的测定	40
2.11 皂化值的测定	42
2.12 碘值的测定	44
2.12.1 氯化碘加成法	45
2.12.2 碘-乙醇溶液加成法	48
2.13 乙酰值的测定	50
2.14 过氧化值的测定	53
2.15 总脂肪酸的测定	55
2.15.1 重量法	55
2.15.2 非碱金属盐沉淀法	57
2.16 脂肪酸组成测定	58
2.16.1 脂肪酸甲酯的制备	59
2.16.2 脂肪酸甲酯的气相色谱分析	64



2.16.3 脂肪酸甲酯的超高效液相色谱分析	71
2.17 游离脂肪酸含量的计算	73
2.18 油脂平均摩尔质量的计算	74
2.18.1 中性油脂平均摩尔质量的计算	74
2.18.2 高酸值油脂中甘三酯平均摩尔质量的计算	74
2.18.3 高酸值油脂平均摩尔质量的计算	75
2.19 油脂中的理论甘油含量计算	75
2.20 理论脂肪酸含量计算	76
2.21 油脂完全水解后的脂肪酸平均摩尔质量计算	77
3 生物柴油分析	78
3.1 概述	78
3.2 水分的测定	78
3.3 密度的测定	83
3.4 杂质的测定	87
3.5 硫酸盐灰分的测定	89
3.6 黏度的测定	91
3.6.1 运动黏度的测定	93
3.6.2 条件黏度的测定	98
3.7 闪点的测定	101
3.7.1 闭口杯法	102
3.7.2 开口杯法	105
3.8 冷滤点的测定	106
3.9 馏程测定	110
3.10 残炭的测定	115
3.11 铜片腐蚀的测定	119
3.12 十六烷值的测定	124
3.13 热值的测定	131
3.14 硫的测定	143
3.15 氧化安定性的测定	146

3.16	酸值的测定	150
3.17	总甘油的测定	151
4	副产物甘油分析	155
4.1	概述	155
4.2	密度的测定	156
4.3	甘油含量的测定	158
4.3.1	密度法	158
4.3.2	折射率法	160
4.3.3	重铬酸钾法	164
4.3.4	高碘酸钾氧化法	166
4.4	硫酸化灰分的测定	169
4.5	酸度和碱度的测定	171
附录		172
附录1	柴油机燃料用调合用生物柴油(BD100)国家标准 ...	172
附录2	常用酸碱的密度和物质的量浓度	173
附录3	常见酸碱指示剂的配制方法	173
附录4	常用缓冲溶液的配制	174
附录5	元素相对原子质量表	175
参考文献		177

1 样品的采集与制备

分析检验的第一步就是分析样品的采集，从大量的分析对象中抽取有代表性的一部分作为分析材料（分析样品），这项工作称为样品的采集，简称采样。

采样是一个困难而且需要非常谨慎的操作过程，要从一大批被测产品中，采集到能代表整批被测物质质量的小量样品，必须遵守一定的规则，掌握适当的方法，并防止在采样过程中，造成某种成分的损失或外来成分的污染。正确采样必须遵循的原则是：（1）采集的样品必须具有代表性；（2）采样方法必须与分析目的保持一致；（3）采样及样品制备过程中设法保持原有的理化指标，避免预测组分发生化学变化或丢失；（4）防止和避免预测组分的玷污；（5）样品的处理过程尽可能简单易行。

1.1 采样器具

由于油盛装方式的不同，所使用的采样器也不同，一般分为桶装采样器和散装采样器两种。

1.1.1 桶装采样器

桶装采样器是一根内径 1.5 ~ 2.5cm，长约 120cm 的玻璃管。这种采样器既可用来采取油样，又可在现场用来检查桶装油脂的油色，有无明水和明杂等情况，如图 1-1 所示。

1.1.2 散装采样器

（1）采样筒：用圆柱形铝筒制成，容量约 0.5L，由圆筒、盖、底和活塞等部分组成，如图 1-2 所示。

（2）样品瓶：磨口瓶，容量 1 ~ 4kg。

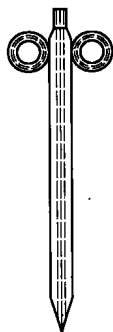


图 1-1 玻璃管采样器

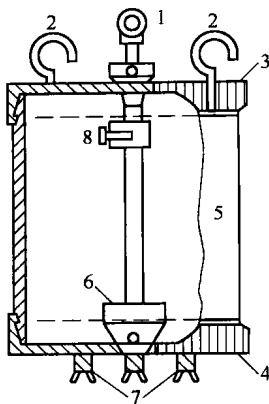


图 1-2 采样筒

1—活塞上部系的环；2—盖上部系绳的环；3—盖；
4—底；5—圆筒；6—活塞；7—脚柱；8—挡片

1.2 搅和器

搅和器是搅和桶装油用的，使样品充分混合，以便采样。它是由金属棒、管和叶子板制成的，搅和器长约110cm。管套在棒上，叶子板两端分别与管和棒连接，其两端和中间均可活动，能撑开能收回，如图1-3所示。当用来搅和油时，先提上外管收回叶子板，将搅和器插入油桶中，放下外管，于是叶子板撑开，形成一个三角形，这时在搅和器的上端接旋转器或直接用手转动搅和器即可。

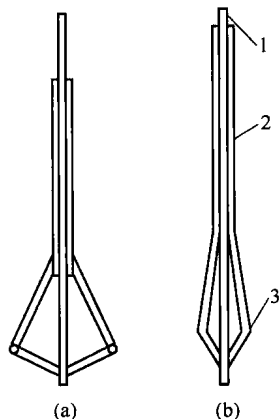


图 1-3 搅和器

(a) 撑开时；(b) 未撑开时
1—棒；2—管；3—叶子板

1.3 样品容器

具磨口塞的细口瓶，容量1~4kg。



1.4 采样方法

采样方法，按不同的储存方式，可分为桶装采样法和散装采样法两种。

1.4.1 桶装采样法

根据一批桶装油总件数确定采样桶数。桶装油 7 桶以下，逐桶采样；10 桶以下，不少于 7 桶；11 ~ 50 桶，不少于 10 桶；51 ~ 100 桶，不少于 15 桶；101 桶以上，按不少于总桶数的 15% 采取，采样的桶点要分布均匀。

采样方法：油脂和生物柴油中存在一定数量的水分和杂质，这些水分和杂质随着静置的时间长短不同，会出现不同的分离和沉淀现象。因此，在采样前需先搅拌均匀（桶装油可采用滚桶方式），再将采样管缓缓地由桶口斜插至桶底，然后用拇指堵压上口，提出采样管，将油样注入样品瓶。如采取某一部位油样时，先用拇指堵压上口，将采样管缓慢地插至要采取的部位，松开拇指，待油样进入管中后，再用拇指堵压上孔提出，将油样注入样品瓶中。如采样量不足 1kg 时，可增加采样桶数，每桶采样量应一致。

1.4.2 散装油采样法

1.4.2.1 检验单位

散装油以一个油池、一个油罐、一个车槽为一个检验单位。

1.4.2.2 采样数量

散装油 500t 以下，不少于 1.5kg；501 ~ 1000t，不少于 2.0kg；1001t 以上，不少于 4.0kg。

1.4.2.3 采样规则

按散装油高度，等距离分为上、中、下三层，上层距油面约



40cm，中层在油层中间，下层距油池底部 40cm 处。三层采样数量比例为 1 : 3 : 1（卧式油池、车槽为 1 : 8 : 1）。

1.4.2.4 采样

关闭采样筒活塞，将采样筒沉入采样部位后，提动筒塞上的细绳，打开活塞，让油进入筒内，提取采样筒，将采样筒内油样注入样品瓶内。

1.4.3 输油管流动油脂取样

根据油的数量和流量，计算流动时间，采用定时法、定量法用油勺在输出口处取样。

1.5 样品登记

为了掌握样品来源的基本情况，作为品质检验和下一次采样时的参考，扦取的样品必须登记，登记项目包括：采样日期、样品编号、样品名称、代表数量、产地、生产年月、采样处所（车、仓库或堆垛号码）、包装或散装以及采样员姓名等。

1.6 分析样品的制备和保存

因为采样得到的样品数量不能全用于检验，必须再在样品中取少量样品进行检验。将原始样品充分混合，进而缩分分取平均样品或试样的过程称为制样。将采取的样品经充分摇动、混匀后，分出 1kg 作为平均样品备用。

采取的样品，为了防止其水分或挥发性成分散失以及其他待测成分含量发生变化，如光解、高温分解、发酵等，应在短时间内进行分析。如果不能立即分析或是作为复验和备查的样品，则应妥善保存。

制备好的样品应放在密封洁净的容器内，置于阴暗处保存，并选择其物理化学结构变化极小的适宜温度保存。此外，样品保存环境要清洁干燥，存放的样品要按日期、批号、编号摆放，以



便查找。

1.7 测定误差与数据处理

1.7.1 准确度与精密度

定量分析检测的任务是准确测定试样中组分的含量，但分析结果是否真正代表试样中各种组分含量呢？这就需要我们能正确判断其分析结果是否准确可靠，通常用准确度和精密度来进行判断。

1.7.1.1 准确度

所谓准确度是分析结果的测定值与真实值相接近的程度，准确度的高低常以误差大小来衡量。误差越小，准确度越高；误差越大，准确度越低。误差又可分为绝对误差和相对误差两种。

$$\text{绝对误差}(E) = \text{测定值}(x) - \text{真值}(T) \quad (1-1)$$

$$\text{相对误差}(RE) = \frac{\text{绝对误差}(E)}{\text{真值}(T)} \times 100\% \quad (1-2)$$

绝对误差值 E 虽然可以表示一个测定结果的可靠程度，但在不同测定结果的可行性对比中，不如相对误差 RE ，实际应用时，相对误差更能说明问题。

在实际操作中，由于诸多原因，测定值总是大于或小于真实值，因此绝对误差和相对误差都可以有正负值，正值表示分析结果偏高，负值表示分析结果偏低。当绝对误差相同时，相对误差可以不同。例如，在两次称取同一种试样时，假设第一份称重为 0.5133g ，其真实值则为 0.5134g ，则绝对误差 $E_1 = 0.5133 - 0.5134 = -0.0001\text{g}$ 。第二份称重为 0.0513g ，其真实值则为 0.0514g ，则绝对误差 $E_2 = 0.0513 - 0.0514 = -0.0001\text{g}$ 。两者的绝对误差完全相同，但其相对误差不同，分别为：

$$RE_1 = \frac{-0.0001}{0.5134} \times 100\% = -0.019\%$$



$$RE_2 = \frac{-0.0001}{0.05134} \times 100\% = -0.19\%$$

显然, RE_2 是 RE_1 的 10 倍, 称样的质量愈大, 其相对误差愈小, 准确度也就愈高, 这就是为什么在实际操作中尽量称取较多的试样。当然, 与此同时必须考虑分析方法的要求和操作方便等具体情况。

然而在实际分析工作中, 沼气发酵分析和其他分析一样, 真实值是无法知道的, 常以多次平行测定结果的算术平均值来代替真实值。

1.7.1.2 精密度

精密度是指在相同的仪器、设备及操作规程下几次所测得的结果彼此相符合的程度。精密度的大小可用偏差来表示。偏差通常以平均偏差 ($\bar{d}$)、相对平均偏差 ($\bar{d}_r$) 及标准偏差 (d_s) 来表示。

$$d = x_i - \bar{x} \quad (1-3)$$

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1-4)$$

$$\bar{d}_r = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n\bar{x}} \times 100\% \quad (1-5)$$

$$d_s = \sqrt{\frac{\sum |x_i - \bar{x}|^2}{n-1}} \quad (1-6)$$

式中 $\bar{x}$ —— n 次测定平均值;

x_i —— 单次测定值;

n —— 测定次数。

由以上的标准偏差计算公式可以看出, 将单次测定的偏差平方之后, 较大的偏差更显著地反映出来。这样就能更好地说明多次测定值的精密度。在精密度要求较高的分析中, 往往采用标准偏差来表示精密度。



1.7.2 误差的来源和性质

产生误差的原因很多。一般根据误差的性质和来源，可将误差分为系统误差与偶然误差两类。

1.7.2.1 系统误差

系统误差也叫可定误差，与分析结果的准确度有关，由分析过程中某些经常发生的原因所造成，对分析的结果影响比较稳定，在重复测定时常常重复出现。这种误差的大小与正负往往可以估计出来，因而可以设法减少或校正。系统误差的来源主要有：

(1) 方法误差：由于分析方法本身所造成。如质量分析中沉淀物少量溶解或吸附杂质；容量分析中等当点与滴定终点不完全符合等。

(2) 仪器误差：因仪器本身不够精密所造成。

(3) 试剂误差：由于试剂或蒸馏水的不纯所造成。

(4) 操作误差：由于每个人掌握操作规程与控制条件常有出入而造成，如不同的操作者对滴定终点颜色变化的判断常会有差别等。

为了减少系统误差常采取下列措施：

(1) 空白试验：为了消除由试剂等原因引起的误差，可在不加样品的情况下，按与样品测定完全相同的操作手续，在完全相同的条件下进行分析，所得的结果为空白值。将样品分析的结果扣除空白值，可以得到比较准确的结果。

(2) 回收率测定：取一标准物质（其中组分含量已精确地知道）与待测的未知样品同时作平行测定。测得的标准物质量与所取之量之比的百分率就为回收率，可以用来表达某些分析过程的系统误差（系统误差越大，回收率就越低）。

(3) 仪器校正：对测量仪器校正以减少误差。

1.7.2.2 偶然误差

偶然误差也叫不定误差，产生的原因和系统误差不同，偶然



误差与分析结果的精密度有关，来源于难以预料的因素，或是由于取样不均匀，或是由于测定过程中某些不易控制的外界因素的影响。在消除系统误差之后，于同样条件下进行多次测定，则偶然误差的分布服从一般统计规律，见图 1-4。

由图 1-4 误差正态分布曲线可知，偶然误差可通过多次测定求取平均值的方法进行消除。

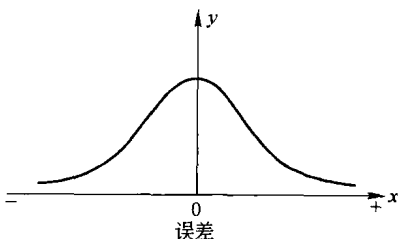


图 1-4 误差正态分布曲线

除以上两大类误差以外，还有因操作事故引起的“过失误差”，如读错刻度、溶液溅出、加错试剂等，这时可能出现一个很大的“误差值”，在计算算数平均值时，此种数值应弃去。实际分析工作中，应根据需要的准确度选择测量手段（仪器与方法），如果需要较高的准确度，又无适宜的仪器设备，则可用提高样品用量的方法来达到。

1.7.3 准确度与精密度的关系

准确度和精密度虽然是两个不同的概念，但精密度是确保准确度的首要条件。分析人员经过多次的平行测定，发现结果往往十分接近，但这仅仅说明精密度高而不等于准确度高。例如，有一已知含铜量为 59.50% 的标准铜合金试样，有甲、乙、丙三位操作人员对该试样进行分析，结果见表 1-1。

表 1-1 三位操作者测定含铜量

操作者	分析结果/%				平均值/%	绝对误差/%	相对误差/%
甲	59.34	59.35	59.37	59.35	59.35	-0.15	0.25
乙	59.46	59.38	59.41	59.36	59.40	-0.10	0.17
丙	59.51	59.50	59.48	59.48	59.49	-0.01	0.017

从表 1-1 中可以看出，甲的分析结果，精密度很高，但误差



极大,说明准确度差。乙的分析结果,精密度不高,且误差也较大,所以其准确度也不够理想。丙的分析结果精密度和准确度都很高,误差也很小。

值得注意的是,测定的次数多,可能会使正负偏差相互抵消而使结果较接近于真实值,这样便失去准确度高一定需要精密度也高的前提了。

1.7.4 有效数字及计算规则

正确的计算和记录在分析工作中也十分重要。例如,将基准物碳酸钠 0.1065g ,溶于 30mL 蒸馏水中,然后用它来标定盐酸标准溶液的物质的量浓度。滴定共消耗盐酸标准溶液 20.05mL ,试求盐酸标准溶液的物质的量浓度。根据公式计算:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{0.1065 \times 2 \times 1000}{106 \times 20.05} = 0.100221145\text{mol/L}$$

该分析结果共有 9 位数字,从运算上来讲是没有错误的,但实际上所用的测量仪器不可能达到如此高的精密度,因此用 9 位数字来表示盐酸标准溶液的物质的量浓度是没有意义的,这就需要用有效数字来准确反映客观事实。

1.7.4.1 有效数字

有效数字是指实际分析工作中能准确测量到的数字和最后一位可疑数字。记录数据和计算分析结果时取几位数字作为有效数字,要根据测定方法和使用仪器的准确程度来决定。例如,坩埚重 17.3461g ,有 6 位有效数字;标准溶液体积 25.43mL ,有 4 位有效数字。

由于万分之一的分析天平能称准到 $\pm 0.0001\text{g}$;滴定管读数能读准到 $\pm 0.01\text{mL}$,故上述坩埚重应是 $(17.3461 \pm 0.0001)\text{g}$,有 6 位有效数字;标准溶液体积应是 $(25.43 \pm 0.01)\text{mL}$,有 4 位有效数字。因此, 17.3461g 中的最后一位“1”和 25.43mL 中最后一位“3”都是可疑数值,称为可疑数字。有效数字位数越