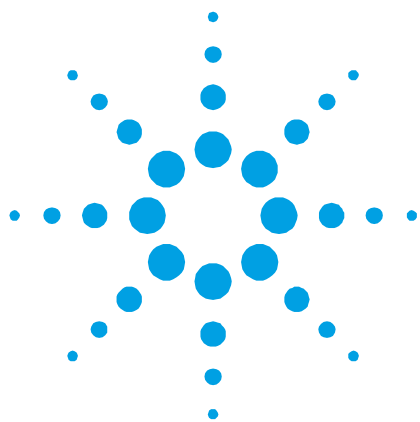




使用 Agilent 5500t FTIR 光谱仪测定柴油中的低含量生物柴油

应用简报

作者

Frank Higgins
安捷伦科技公司，
美国康涅狄格州



背景

近年来，随着生物柴油产量的增加以及原油价格持续高涨，一些生产商在常规柴油中混入了生物柴油。尽管生物柴油具有一定的环境优势，但是在设计采用石油类柴油的发动机中使用混合燃料还是存在一些问题。此外，存储一段时间后，生物柴油会促进柴油中微生物的生长。为了应对这些问题，亟需确定常规柴油中是否含有生物柴油，而这对那些存储了大量柴油的行业来说尤为重要。欧盟近期颁布了关于要求测定柴油中生物柴油的条例，同时发布了一项分析测试方法 EN 14078 以供检测所用。

在美国，ASTM 最近裁决 (D-975) 允许在燃料中使用高达 5% 的生物柴油，无需通知消费者。这一通知规定无法满足所有行业的需求。例如，美国核管理委员会 (NRC) 建议降低用于核电站固定备用柴油发动机的混合燃料中的生物柴油限值，因为氧化产物的累计很可能会造成更高百分含量柴油混合物不够稳定。这些相互矛盾的裁决使用户在长期存储生物柴油前必须确认其含量。



Agilent Technologies

Agilent 5500t FTIR 光谱仪为测定柴油中生物柴油提供了一种简单易用的方法。在 5500t FTIR 光谱仪上预设了 EN 14078 方法，该方法可测定含量介于 1% 至 10% 的生物柴油。这种方法设计简单易用，还能即时提供结果。但是，某些情况下需测定更低含量的生物柴油。为了满足这些需求，安捷伦科技公司改进了 EN 14078 方法，从而能检测出柴油中低至 0.025% 的生物柴油。采用同款易于使用的系统，柴油中低含量生物柴油方法可对含量在 0.025% 至 5% 之间的生物柴油进行定量分析。

实验

通过连续稀释制得柴油中生物柴油的六个标样（从 0.0% 至 1.5 %）。使用 Agilent 5500t FTIR 光谱仪测定每个浓度，透射池光程为 100 μm ，分辨率为 4 cm^{-1} ，32 张扫描图，每个样品测定时间为 15 秒。在两台独立的仪器上重复测定三次。使用 EN14078 方法中指定的 1745 cm^{-1} 处的羰基谱带建立校准曲线。EN 方法指定了峰高，但是为了获得更低的检测限，本方法中使用了峰面积。

结果

图 1 示出了 6 个测试样品和一个空白在羰基区的谱图。图中，最低浓度 (0.025 %) 的谱图清晰可见，且其吸光度与空白有明显区别。吸光度随浓度呈线性增长，直至生物柴油最高浓度 (1.5%)。

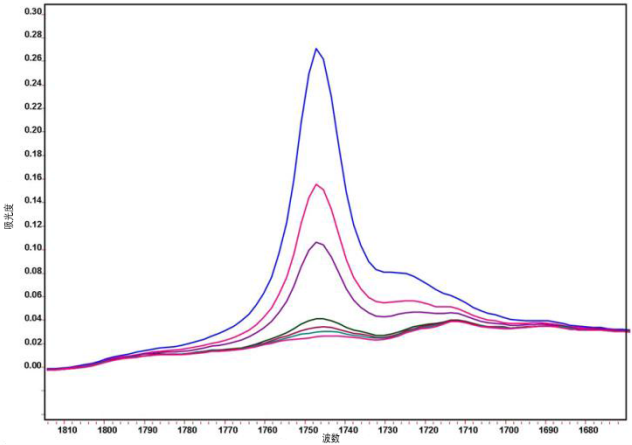


图 1. 浓度为 0.0%、0.025%、0.05%、0.1%、0.5%、0.8% 和 1.5% (v/v) 时柴油中生物柴油在 1745 cm^{-1} 处的吸光度

在 1745 cm^{-1} 谱带处，峰面积校准图如图 2 所示。此图展示了出色的相关性， $R^2 = 0.9998$ 。

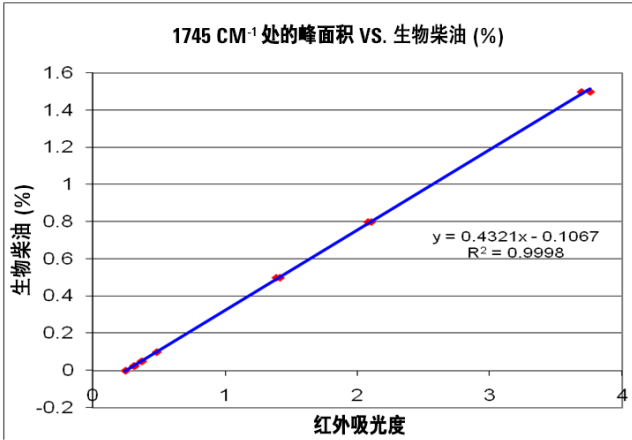


图 2. 在 0 至 1.5% (v/v) 范围内，柴油燃料中生物柴油的校正曲线呈吸光度的线性拟合

利用校准数据在 MicroLab 软件中生成方法。方法如图 3 所示。

Add Components

Component Name: % Biodiesel (0-5%)

☒ Display this component in Results and Reports

Calculation

Calculation Type: Peak Area with Dual Baseline

Peak 1: 1758 Peak 2: 1735

Baseline 1 Start: 1821 Baseline 1 Stop: 1819

Baseline 2 Start: 1671 Baseline 2 Stop: 1669

Scaling

☐ Invert (1/Value)

Scale (x Value): 432.1 Offset (+ Value): -106.7

Thresholds

Marginal Low: Marginal High: 65

Critical Low: Critical High: 100

Report Value As: Actual Value

To Select a Percent type, you must enter at least a Critical High value.

OK Cancel

图 3. MicroLab 软件中的生物柴油方法

MicroLab 软件中的方法可用于预测单独验证集的浓度。验证集中，柴油中生物柴油的在 0% 和 5% 之间。平均相对误差为 1%，最大相对误差为 2%。这些结果表明，该方法可用于预测含量至少高达 5% 的生物柴油浓度。表 1 示出了分析结果，MicroLab 软件的结果屏幕示例见图 4。

表 1. 使用 MicroLab 软件中的生物柴油方法测得的样品结果

实际值 %	1745 处的峰面积吸光度	预测值 %	误差 (%)
0	0.245	0	0.0
0.025	0.307	0.025	0.0
0.050	0.365	0.049	2.0
0.100	0.482	0.101	1.0
0.5	1.382	0.491	1.8
0.8	2.078	0.790	1.3
1.5	3.691	1.488	0.8
3.0	7.122	2.971	1.0
5.0	11.674	4.938	1.2
		平均误差:	1.0
		最大误差:	2.0

FTIR MOBILITY SERIES™

User: Admin

Status: Ready Result: 0.05% prediction

Recommendation:
One or more parameters are outside the acceptable ranges. Take critical corrective action as appropriate.

Results:

Name	Value	Low Threshold	High Threshold
% Biodiesel (0-5)	0.049		0.100

图 4. 柴油中 0.05% 生物柴油样品的 MicroLab 结果屏幕



www.agilent.com/chem/cn

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2007-2011

2011 年 5 月 1 日出版

出版号 5990-7803CHCN



Agilent Technologies