

使用 Agilent 5500t FTIR 光谱仪检测柴油中低含量生物柴油的方法

应用简报

作者

John Seelenbinder 和 Frank Higgins

安捷伦科技，康涅狄格州，
美国



前言

安捷伦科技 4500t 和 5500t FTIR 光谱仪在测定柴油中的生物柴油含量 (FAME%) 方面正在迅速得到认可，可准确测定柴油是否受到低浓度脂肪酸甲酯 (FAME) 的污染。最高包含 5% 生物柴油的柴油燃料符合 ASTM D975 标准，该标准并不要求标明生物柴油的浓度，但这对于某些柴油用户来说可能会成为一个重大问题。安捷伦现已开发了一种用于定量分析柴油中 FAME 污染程度的强化方法。该方法将 EN 14078 规定的具有更高灵敏度的透射 IR 采样接口与 ASTM D7371 指定的通用算法和样品集结合在一起，从而形成一种具有最高灵敏度和准确度的分析方法。这可以使 5500t FTIR 系统在 0.025% – 20% 的范围内快速准确地预测柴油中生物柴油的百分含量。一系列测试表明，该方法的准确度优于其他方法，尤其是在测定低浓度生物柴油时。



Agilent Technologies

仪器

我们设计安捷伦生物柴油测试方法是围绕 5500t FTIR 系列便携式光谱仪进行的，它配备了创新的专利采样接口。根据 EN 14078 方法的要求，该采样系统可以实现高重现性的 100 微米透射光程。该采样接口是 ASTM 方法不同于 EN 方法的一个方面。ASTM 方法规定使用衰减全反射 (ATR) 采样接口；而 EN 方法规定使用透射采样接口。ASTM 的 ATR 方法易于使用，但是不能提供测定生物柴油污染所要求的低检测水平；EN 透射池方法提供了所要求的检测灵敏度，但是对于填充和清洗，传统 IR 透射池的使用就非常不方便了，尤其是对于像柴油这样的黏性液体。

安捷伦 FTIR 透射采样接口非常独特，它不仅提供了 EN14078 所要求的灵敏度和检测限，而且同时具有 ASTM D7371 所采用的 ATR 池的易用性。在该采样系统中，透射池的上部窗口安装在一个精密的旋转组件上。该窗口通过旋转到向上的位置即可打开。然后，将单滴燃油置于底部的透射窗口，接着将上部窗口旋回关闭位置，此时的光程为 100 微米。清理同样也非常简单，仅需将 FTIR 仪器调到打开位置时，然后从窗口轻轻抹去样品即可。该专利的采样接口同时拥有 ATR 测定的易用性和传输测定的光程和灵敏度。此外，该接口设计还具有良好的光程重现性，误差不超过 0.2 微米。在 5500t FTIR 光谱仪上测定柴油中生物柴油所得的代表性光谱见图 1。

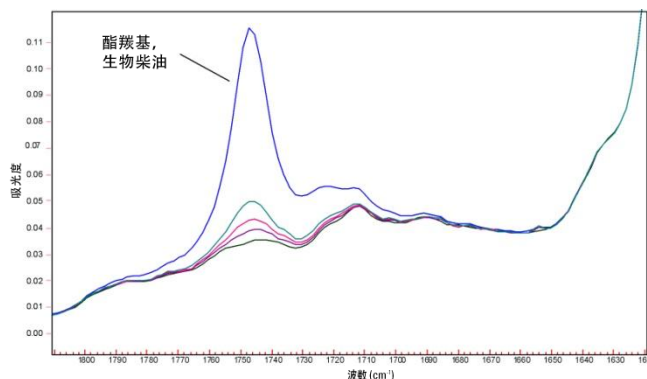


图 1. 含有多个超低浓度生物柴油的柴油燃料的叠加 IR 光谱，这些浓度分别为 0.50% (蓝色)、0.10% (浅绿色)、0.05% (红色)、0.025% (栗色) 和 0.00% (深绿色)

校准

为了实现定量测定，由红外光谱仪得到的光谱必须采用定量样品进行校准。ASTM 和 EN 方法规定了不同的定量方法。两种方法均测定脂肪酸甲酯分子中的羰基吸光度；EN 方法使用谱带高度的简单线性拟合，而 ASTM 方法使用多变量偏最小二乘 (PLS) 法。EN 方法规定的单变量方法直接遵循比尔定律校准。根据方法的规定，羰基的伸缩振动频率在 1745 cm^{-1} ，其谱峰基线起止点分别为 1820 cm^{-1} 和 1770 cm^{-1} 。然后根据 10 个标准液浓度对其相应吸收强度作图。得到的线性拟合曲线作为校准曲线。

ASTM D7371 规定了一种较为复杂的多变量 PLS 方法。该方法仍然是基于比尔定律；当然，全光谱技术可以更好地应对基线效应和干扰物的影响。除了不同的算法，ASTM 方法还要求使用大量的样品。这些样品覆盖了全部校准浓度范围，并且采用三种不同的柴油配制方法：低、高和超高柴油十六烷检查燃料 (DCCF 低、DCCF 高和 DCCF 超高)。用于构建生物柴油校准和定量标准品的 DCCF 基本燃油和生物柴油 B100 符合 Annex 2 (A2.1、A2.2.1、A2.2.2 和 A2.2.3) 的相关技术指标要求。使用具有不同芳香烃含量的校准和标准柴油样品，建立一个更稳健和准确的 PLS 模型。

安捷伦的基于透射 IR 的方法融合了 3 种类似于 ASTM 7371 方法的校准模型；无需任何用户输入，Microlab 软件可自动选择并显示正确的校准结果。石化柴油中生物柴油的校准范围分别为 0.025-1%、1-10% 和 10-25%。用于低生物柴油浓度范围 (0.025-1%) 的 PLS 模型包含 70 张谱图，这些谱图已经过均值中心化、基线校正和厚度校正等预处理，并且与 ASTM 7371 方法类似，使用了一部分酯羰基的中红外光谱 (1950-1720 cm^{-1})。

第二个范围 (1-10% 生物柴油) 的校准包含已经过均值中心化和基线校正预处理的 46 张谱图。与 ASTM 7371 方法类似，模型使用了一部分酯羰基的中红外光谱 (1800-1720 cm^{-1})。第三个范围 (10-25% 生物柴油) 的校准包含已经过均值中心化和基线校正预处理的 40 张谱图。使用了三个光谱区：酯羰基的 1846-1758 cm^{-1} 和 1738-1719 cm^{-1} ，以及酯 C-O 的伸缩振动频率 1327-1119 cm^{-1} 。

方法性能

每个校准模型均使用交叉验证法 (逐一剔除法) 和单独的验证集进行测试。使用交叉验证数据计算交叉验证的标准差 (SECV)，并用于实际值与预测值的制图。我们还计算了实际值与预测值图的相关性。每个模型的结果列于表 2。所有模型的相关性 (R^2) 均大于 0.999，单独验证集的平均相对误差均小于 1.5%。

另外两个分析实验室采用盲式系列实验，将安捷伦方法与 ASTM 7371 方法进行了比较，这是由第三方机构发起和管理的。他们收到了组成未经鉴定的 20 个样品并运行 5500t FTIR 进行分析。在包括 ASTM 7371 方法在内的 6 种生物柴油分析方法中，安捷伦方法的执行情况最好。总平均相对误差仅有 2.1% (所有样品，范围 2-20%)，低浓度时测定的准确度远远高于其他任何方法，相对误差仅有 1.1%。

范围	SECV	R^2	验证 样品序号	均值 相对误差
0.025 - 1%	0.0016%	0.9999	29	1.37%
1% - 10%	0.0164%	0.9999	12	0.06%
10% - 20%	0.04%	0.9999	8	0.57%

结论

目前已有两种既定的采用红外光谱法测定燃油中生物柴油的标准技术：ASTM D7371 和 EN 14078。遗憾的是，这两种方法都是用于符合混合燃料标准的浓度的测定；它们不能帮助用户最大限度降低燃油供给中生物柴油的含量。安捷伦科技利用其 5500t FTIR 系统，将 EN 14078 方法规定的透射采样接口与 ASTM E7371 方法指定的算法和标准品相结合，建立了一种可以在 0.025% – 20% 范围内准确预测柴油中生物柴油百分含量的分析方法。经测试表明，该方法的准确度优于其他方法，尤其是在检测低浓度生物柴油时。因此，若快速准确地检测出柴油供给中低浓度的生物柴油污染，这项最新技术和方法将是您不错的选择，它具有极高的应用价值。



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 5990-7804CHCN



Agilent Technologies