

使用 Agilent 5500t FTIR 光谱仪采用 ASTM D7371-07 (FTIR-ATR-PLS 方法) 进行柴油燃料中生物柴油的便携式测量

应用简报

作者

Frank Higgins

安捷伦科技, 美国康涅狄格州



背景

混合了当前超低硫柴油 (ULSD) 的生物柴油日益受到青睐, 无论是大型的舰队, 还是小型的个体消费者。本文所要介绍的测试方法能够用于控制柴油与生物柴油混合物在生产与分销过程中的质量。ASTM D7371 方法可用于分析柴油中浓度为 1% 至 100% (体积比) 的生物柴油 (脂肪酸甲酯, FAME); 适用于所有常见的 5% (B5)、10% (B10) 和 20% (B20) 的生物柴油混合物。ASTM D7371 方法与 Agilent 5500t FTIR 质谱仪相结合, 为石油柴油混合燃料中生物柴油含量的测量提供了简单、准确和便携的方法。



Agilent Technologies

实验

根据 ASTM D7371 的操作程序，利用三种不同的柴油制备校准标样。柴油中的十六烷指数随芳香烃与脂肪烃的相对百分数变化而变化，十六烷指数较高意味着芳香烃含量越少。在寒冷的季节，十六烷指数通常会变低。ASTM D7371 能够用于测量柴油的这种季节性差异。将 ASTM 认证的 B100 生物柴油与三种不同十六烷指数的柴油进行混合，在 D7371 方法中用作为柴油十六烷低浓度、高浓度与超高浓度的检查燃料。如方法所指定，总共制备了 70 个生物柴油含量范围为 0-100% 的标样。除了校准标样以外，还制备了浓度不同于校准标样的 21 种定性标样。定性标样用于确定此方法的准确性与稳定性。

使用配有集成 9 次反射的钻石晶体衰减全反射 (ATR) 采样接口的 Agilent 5500 系列 FTIR 光谱仪测量全部标样。使用分辨率为 4 cm^{-1} 的 64 次扫描进行光谱采集，样品测量时间为 30 秒。使用 Thermo Galactic PLS/IQ 软件建立偏最小二乘 (PLS) 模型。该模型重点关注脂肪酸甲酯 (FAME) 特有的酯羰基与其他吸收带。将 PLS 模型编入 Microlab 软件中，用于帮助最终用户轻松计算出柴油中的生物柴油含量。

结果

图 1 给出了校准组的一系列谱图。由图可见，生物柴油的谱带处于 1741 cm^{-1} 以及 $1170\text{-}1245\text{ cm}^{-1}$ 之间，而且这些区域都与 D7371 方法中的生物柴油浓度相关。在 0-100% 的整个范围内，吸收度随浓度线性增长。

使用 5500 系列 FTIR 光谱仪能够实现非常准确和精密的测量。

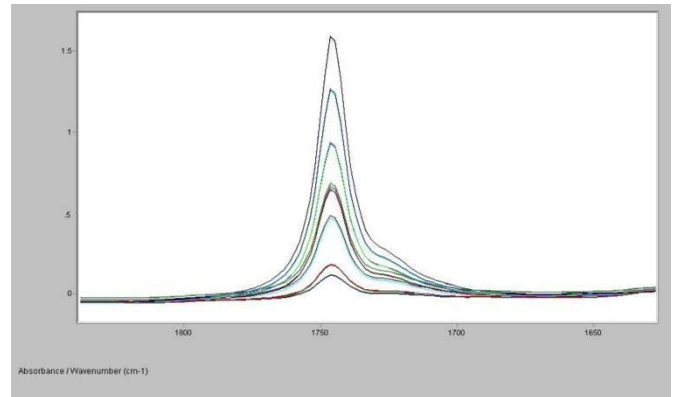


图 1. 柴油中含 0、2.5、5、10、15、20、30、50、70 和 100% 生物柴油（体积百分比）的 ASTM D7371 标样的 FTIR 叠加谱图

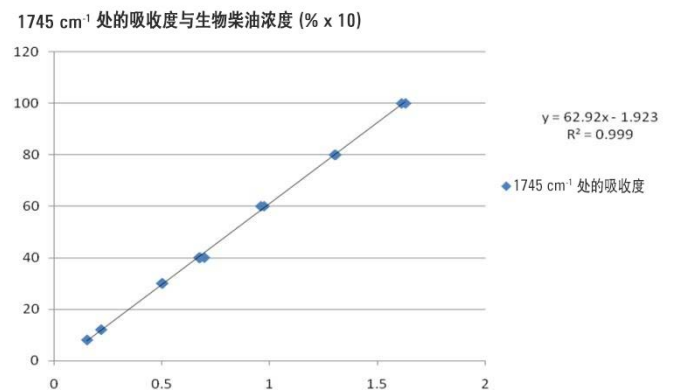


图 2. 柴油中含低浓度生物柴油（0-10% 的生物柴油）的校准组的 PLS 模型的真实值与预测曲线

ASTM D7371 为 0-10%、10-30% 和 30-100% 浓度范围指定了单个校准模型；每种校准模型所包含的标样来自各个三种十六烷指数的柴油储备液（超高浓度、高浓度与低浓度）。图 2 给出了浓度为 0-10% 的校准模型结果，x 轴为实际生物柴油浓度，y 轴为预测生物柴油浓度。此模型的相关系数为 $R^2 = 0.999$ 。10-30% 和 30-100% 模型的结果类似。每种模型使用 3 到 4 个系数得出数据平均值。

将基于 ASTM D7371 方法的三种模型编入 Microlab 软件中的单一方法。图 3 给出一张屏幕截图，显示了其中一个校准定义。

Microlab 软件还具有仅从正确模型报告结果的逻辑性。

使用图 4 所示的“组分报告”功能，为用户显示基于预测结果的结果。利用此功能，即使计算了三种方法的结果，但只给用户提供一个正确的结果。这样可以避免混淆，即使是未经培训的用户也能对样品进行测量。

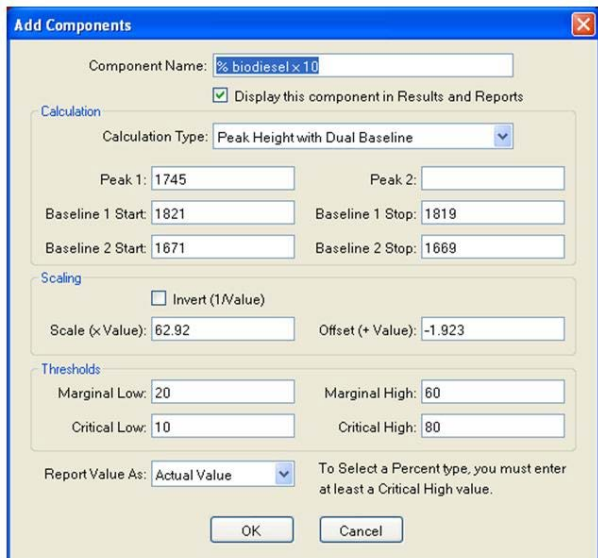


图 3. Microlab 的方法编辑功能，用于指定 1-10% 的生物柴油模型



图 4. Microlab PC 软件的条件报告设置窗口，用于决定样品测量时所要显示的模型结果

使用 Microlab ASTM D7371 方法预测各个单独定性组的浓度。定性组为生物柴油含量覆盖整个 0-100% 范围的柴油，同时还使用不同十六烷指数的柴油来制备定性样品。平均相对误差 (1-100% 的范围) 为 0.47%，最大相对误差为 1.56%。表 1 给出了独立验证的结果。应当注意的是，这些测试计算出的定性标准误差比 ASTM 方法中列出的可接受定性标准误差的一半还要小。图 5 给出了一张屏幕截图，显示了利用软件得出的 2.5% 生物柴油验证样品的结果值。



图 5. 生物柴油体积浓度为 2.50% 的柴油样品的 Microlab 结果屏显

表 1. 在 Microlab 软件中使用 ASTM 7371 方法测得的定性组样品的结果

定性样品	预测生物柴油 (体积百分比)	实际生物柴油 (体积百分比)	误差 (%)
Q1	0.77	0.71	8.61
Q2	5.98	5.95	0.55
Q3	13.14	13.14	0.01
Q4	26.50	26.44	0.24
Q5	59.05	58.73	0.54
Q6	92.12	92.07	0.05
Q7	97.73	97.77	0.04
Q8	0.36	0.36	0.77
Q9	1.64	1.66	1.56
Q10	5.91	5.94	0.49
Q11	38.51	38.69	0.47
Q12	84.16	84.39	0.27
Q13	95.74	95.88	0.14
Q14	99.11	99.30	0.20
Q15	0.35	0.36	1.09
Q16	3.60	3.55	1.28
Q17	8.35	8.31	0.43
Q18	13.15	13.10	0.39
Q19	21.17	21.49	1.50
Q20	73.70	73.65	0.06
Q21	95.66	95.49	0.18
总平均误差 (%)*:			0.47
最大误差 (%)*:			1.56
定性标准误差 (SEQ)**:			0.08
ASTM D7371 SEQ 限值 (PSEQ):			0.21

结论

这组实验表明，配有 9 次反射钻石晶体 ATR 样品接口的 Agilent 5500 系列 FTIR 光谱仪能够满足 ASTM D7371 方法。计算 1% 到 100% 全范围的生物柴油浓度并选择性报告正确浓度的方法文件是所有 5500 FTIR 与 4500 FTIR 系统的标准配置。独立验证的结果说明仪器与方法均非常准确，并且使用起来非常简单。

www.agilent.com/chem/cn

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2008，
2009，2011
2011 年 5 月 1 日出版
出版号 5990-7807CHCN