

ASTM D7806-12 用于分析石油基柴油中的生物柴油含量

Agilent 4500、5500 和 Cary 630 FTIR

应用简报

能源与化工

作者

Dipak Mainali 和 Alan Rein
安捷伦科技有限公司

前言

生物柴油通常是石油类柴油燃料的有效调合组分。然而，柴油燃料中混入生物柴油可能会对仅为石油类柴油设计的引擎造成危害。另外，调合生物柴油可促进微生物生长，并引起氧化产物积聚，从而造成柴油燃料不稳定。因此，混有生物柴油的柴油燃料会使固定的备用柴油机（如核电厂中的备用机）产生故障。

ASTM D7806-12 测试方法旨在测定柴油燃料中浓度范围为 1%-30% (%体积) 的生物柴油 (FAME) 含量。在本应用简报中，我们证明三种安捷伦 FTIR 光谱仪（4500、5500 和 Cary 630）中的任意一款均适用于该方法。安捷伦系统可用于：

- 对含有 FAME 的柴油燃料与生物柴油调合燃料的生产和经销进行质量控制
- 对购自经销商的调合柴油燃料进行常规检查

安捷伦 FTIR 光谱仪具有优异的重现性 ($X \pm 0.02\%$)，优于 ASTM D7806-12 方法所规定的 $X \pm 0.3\%$ ，其中 X 为生物柴油浓度。无论是在实验室还是在现场检测调合燃料中的生物柴油含量，三种安捷伦光谱仪均可提供简单、准确而便携的测量手段。这使分析人员能够根据其常规分析要求灵活选择仪器。



Agilent Technologies

用于生物柴油分析的安捷伦 FTIR 光谱仪

Agilent 4500 系列

- 专用便携式分析仪
- 现场分析管道和燃料罐中的生物柴油



Agilent 5500 系列

- 专用实验室分析仪
- 在现场生产控制实验室中进行生物柴油分析



Agilent Cary 630

- 超级紧凑的通用实验室 FTIR，用于 QA/QC 和方法开发



材料与方法

采用低十六烷值、高十六烷值和超高十六烷值柴油检查燃料配制校准标样。利用生物柴油浓度范围为 0%-6% 和 6%-30% 的校准集创建校准模型。对于每种十六烷值检查燃料，0%-6% 范围内的校准曲线包括 6 个校准标样，6%-30% 范围内的校准曲线包括 10 个校准标样。在校准模型中，每种十六烷值检查燃料中包含 16 个标样，这些标样的生物柴油浓度范围为 0%-30%。按照 ASTM D7806-12 方法配制浓度范围为 0%-6% 和 6%-30% 的校准集，其中每个校准集中包含三种十六烷值检查燃料储备液（低、高和超高）中每种储备液配制的标样。对 0%-6% 以及 6%-30% 的生物柴油分别使用 18 和 30 个校准标样。除校准标样以外，还配制了 20 个浓度不同于校准标样的定性标样。这些定性标样用于确定此方法的准确性与稳定性。

将所有标样分别在每种安捷伦 FTIR 光谱仪中进行测量：配备 Tumbler 的 4500 系列、配备 DialPath 的 5500 系列，以及配备 Tumbler 和 DialPath 的 Cary 630。在指定的 100 μm 光程下，使用 64 次扫描和 4 cm^{-1} 分辨率采集光谱。对低浓度范围 (0%-6%) 和高浓度范围 (6%-30%) 分别建立线性回归校准模型。根据方法的规定，对于低浓度范围采用 $1708\text{-}1785 \text{ cm}^{-1}$ 的基线计算 $1713\text{-}1784 \text{ cm}^{-1}$ 的峰面积。类似地，对于高浓度范围采用 $1126\text{-}1225 \text{ cm}^{-1}$ 的两点基线计算 $1126\text{-}1220 \text{ cm}^{-1}$ 的峰面积。然后将峰吸收面积计算值相对于浓度值作图，得到线性最小二乘回归。然后利用所得的校准常数将模型添加至 Agilent MicroLab 软件中。

为得到更高的测量准确度，另外对两种生物柴油浓度范围内的每种十六烷值检查燃料（低、高和超高）分别建立了校准模型，因此得到了六种模型。根据 ASTM D7806-12 的规定建立了线性校准模型。另外，建立定量模型以预测混有生物柴油的石油类柴油燃料中的十六烷指数值。十六烷指数值分为低十六烷值、高十六烷值或超高十六烷值。

结果与讨论

用于创建校准模型的光谱区域如图 1 所示。1713-1784 cm⁻¹（酯羰基谱带）和 1126-1220 cm⁻¹（酯 C-O 伸缩谱带）处的生物柴油甲酯谱带强度随柴油燃料中生物柴油浓度的升高而增加。

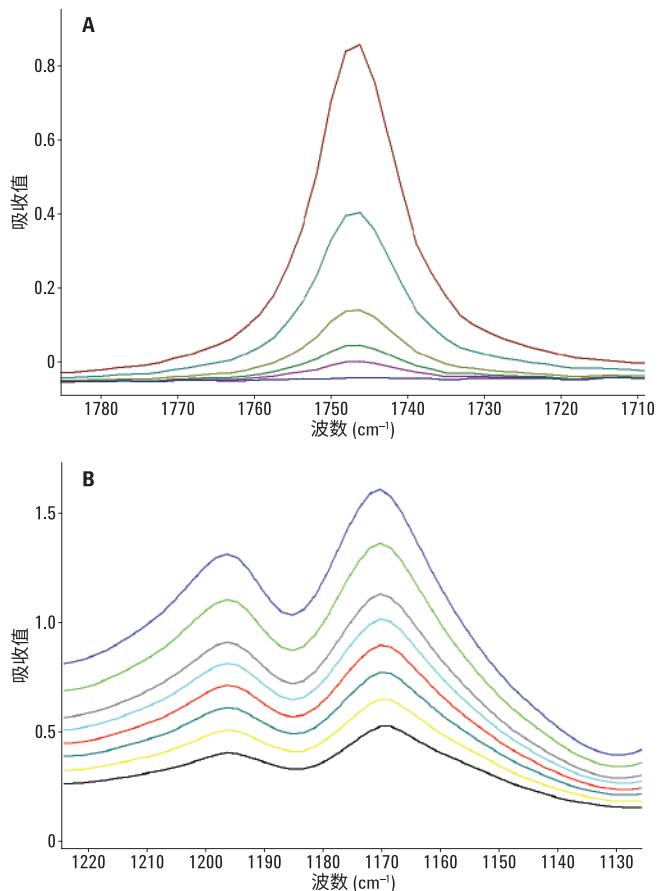


图 1. 高十六烷柴油燃料中各种生物柴油浓度的柴油燃料叠加 IR 谱图：(A) 吸收区域 1713-1784 cm⁻¹，用于校准 0%-6% 的浓度范围，(B) 吸收区域 1126-1220 cm⁻¹，用于校准 6%-30% 的浓度范围

高十六烷值检查燃料中 0%-6% 和 6%-30% 生物柴油的校准曲线如图 2 所示。低十六烷值与超高十六烷值检查燃料的结果相近。针对三种十六烷值检查燃料储备液中每种储备液的两种浓度范围，建立了两个模型。类似地，根据 ASTM D7806-12 的规定，使用所有十六烷值检查燃料建立了针对两种浓度范围的两个模型。所有模型均包括在 MicroLab 软件的单个方法中。

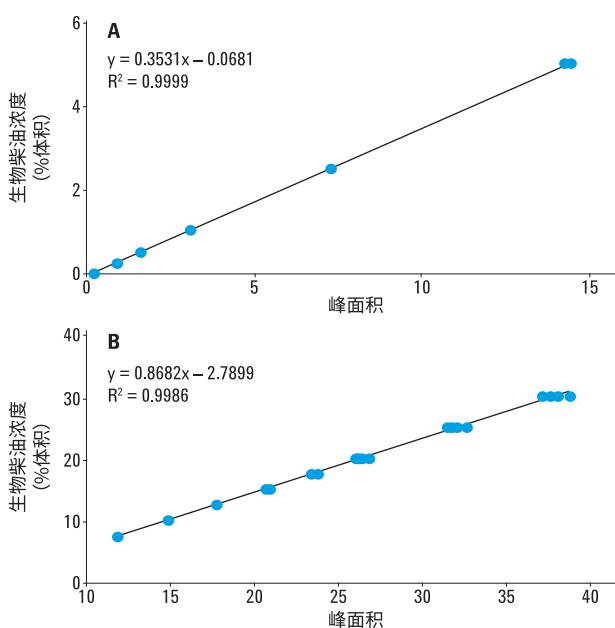


图 2. 生物柴油浓度不同的高十六烷柴油燃料的校准曲线：
(A) 0%-6% 和 (B) 6%-30%

Agilent MicroLab 软件根据十六烷指数值和生物柴油浓度所设定的条件，自动选择合适的校准模型并提供准确的样品测量结果（图 3）。

例如，结果的屏幕显示（图 4）以直观形式（绿色）和数字形式分别表明，生物柴油值处于预设的阈值限内。相比之下，另一种样品的结果超出阈值限，以红色显示。阈值可根据方法的分析需求进行定义。

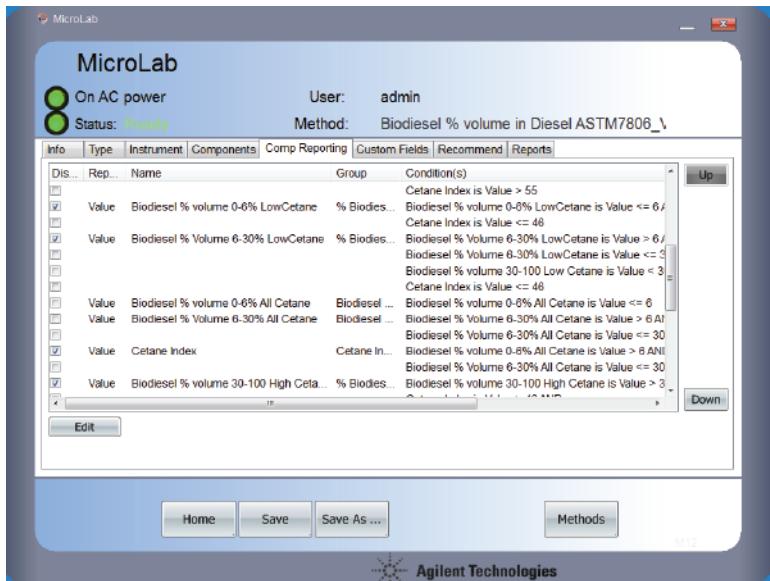


图 3. Agilent MicroLab 软件的组分报告功能设置合适的方法条件

Agilent MicroLab 生物柴油分析软件的优势

- 直观的按钮式操作，可执行预加载和预校准的方法
- 单个方法中包含根据 ASTM D7806-12 规定涵盖 0%-6% 和 6%-30% 浓度范围所需的校准模型
- 独特的条件报告功能，可针对生物柴油浓度范围选择合适的校准模型
- 用颜色标记的结果提示用户样品是否超出阈值限（即不合格）
- 用户可以定义阈值限

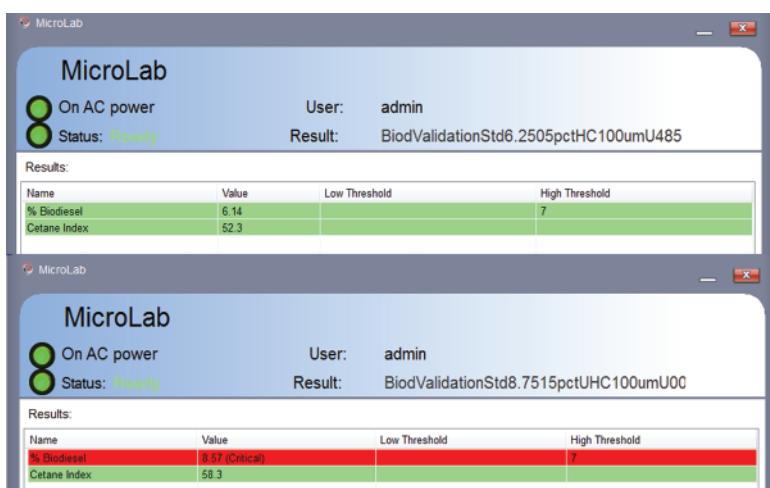


图 4. Agilent MicroLab 软件视图，包含方法中的阈值设置

MicroLab ASTM D7806-12 方法可用于预测各个单独定性集的浓度。这个集包括所有十六烷值检查燃料的定性标样，并且涵盖 0%-30% 的生物柴油。单独的验证结果如表 1 所示。ASTM D7806-12 方法的一个重要考虑因素是，它适用于 1%-30% 生物柴油的浓度。MicroLab 方法可预测低于 1% 和高于 30% 的生物柴油浓度，但是相对误差较大。将单独的校准模型加入该方法中，即可实现对 30%-100% 生物柴油浓度的预测。

表 1. 在 Agilent MicroLab 方法中使用 ASTM D7806-12 方法测得的定性集样品结果

定性样品	预测生物柴油 (%体积) ^a	实际生物柴油 (%体积)	误差 (%)
Q1	3.76 ± 0.08	3.76	0.00
Q2	11.28 ± 0.38	11.27	0.09
Q3	15.97 ± 0.50	15.85	0.76
Q4	22.18 ± 0.70	21.99	0.86
Q5	1.76 ± 0.06	1.75	0.57
Q6	6.13 ± 0.18	6.25	1.92
Q7	13.88 ± 0.38	13.75	0.95
Q8	18.86 ± 0.52	18.75	0.59
Q9	27.55 ± 0.80	27.51	0.15
Q10	3.73 ± 0.10	3.75	0.53
Q11	8.75 ± 0.26	8.75	0.00
Q12	13.85 ± 0.40	13.75	0.73
Q13	16.45 ± 0.48	16.25	1.23
Q14	22.57 ± 0.66	22.51	0.27
	平均误差 (%)	0.62	
	最大误差 (%)	1.92	

^a 三台仪器上 14 次测量的平均值 ± 两倍标准偏差。

根据验证集结果（表 1），1%-30% 生物柴油的平均相对误差为 0.6%，最大相对误差为 1.9%。而对于 0%-1% 生物柴油的定性标样，平均相对误差增至 4.3%，最大误差为 7.7%。方法中的定量模型可计算并报告正确的柴油燃料十六烷指数值，直至生物柴油混合比达到 30% (% 体积)。将十六烷值检查燃料区分为低、高和超高的十六烷指数值，用于从针对每种十六烷值检查燃料建立的模型中选择正确的模型。与采用所有十六烷值检查燃料共同建立的校准相比，采用针对每种十六烷值检查燃料单独建立的校准得到的相对误差更低，具有更大优势。由于十六烷值检查燃料的芳香性和密度的差异，单独建立的模型与采用所有十六烷燃料仪器建立的模型相比，可实现更准确的测量（表 2）。在使用所有浓度的十六烷燃料创建模型时，结果存在偏差，且往往有利于高十六烷值检查燃料。在 MicroLab 方法中，默认设置单独创建的校准方法。而如有必要的话，可以选择针对所有十六烷值检查燃料共同创建的校准方法。

表 2. 使用十六烷值检查燃料共同或单独创建的校准模型的对比

定性样品	所有十六烷值检查燃料 共同校准			每种十六烷值检查燃料 单独校准	
	实际生物柴油 (%体积)	预测生物柴油 (%体积) ^b	误差 (%)	预测生物柴油 (%体积) ^b	误差 (%)
低十六烷值	Q1	3.76	3.8 ± 0.08	1.06	3.76 ± 0.08
	Q2	11.27	11.71 ± 0.36	3.90	11.28 ± 0.38
	Q3	15.85	16.35 ± 0.54	3.15	15.97 ± 0.50
	Q4	21.99	22.49 ± 0.70	2.27	22.18 ± 0.70
高十六烷值	Q5	1.75	1.76 ± 0.06	0.57	1.76 ± 0.06
	Q6	6.25	6.15 ± 0.18	1.60	6.13 ± 0.18
	Q7	13.75	13.91 ± 0.36	1.16	13.88 ± 0.38
	Q8	18.75	18.91 ± 0.52	0.85	18.86 ± 0.52
	Q9	27.51	27.62 ± 0.80	0.40	27.55 ± 0.80
超高十六烷值	Q10	3.75	3.68 ± 0.10	1.87	3.73 ± 0.10
	Q11	8.75	8.3 ± 0.26	5.14	8.75 ± 0.26
	Q12	13.75	13.42 ± 0.40	2.40	13.85 ± 0.40
	Q13	16.25	16.03 ± 0.48	1.35	16.45 ± 0.48
	Q14	22.51	22.19 ± 0.66	1.42	22.57 ± 0.66
平均误差 (%)			1.94	0.62	

^b 三台仪器上 14 次测量的平均值 ± 两倍标准偏差。

结论

结果证明，配备安捷伦专有 Tumbler 和 DialPath 采样技术的 Agilent 4500、5500 和 Cary 630 光谱仪可轻松满足 ASTM D7806-12 的要求。方法文件中包括附加功能，这些功能不仅能够计算 ASTM D7806-12 所规定的 1%-30% 生物柴油的浓度，而且还能测量每种柴油十六烷值检查燃料中低于 1% 和高于 30% 的浓度。对于 1%-30% 生物柴油，利用该方法测得的平均相对误差为 0.62%。该方法还可报告十六烷指数值，以辅助柴油十六烷燃料的鉴定。定性标样结果表明仪器和方法准确而精密。

这些安捷伦光谱仪适用于实验室或现场应用，性能和简便易用性不打折扣，使您能够选择最符合要求的系统。

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2015
2015 年 2 月 13 日，中国出版
5991-5591CHCN



Agilent Technologies