

TCVN 7867 : 2008

ASTM D 6584 – 07

Xuất bản lần 1

**ESTE METYL CỦA ĐIÊZEN SINH HỌC GỐC B100 –
XÁC ĐỊNH GLYCERIN TỰ DO VÀ GLYCERIN TỔNG –
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

*B-100 biodiesel methyl esters – Determination of free and total glycerin –
Gas chromatography method*

HÀ NỘI - 2008

Lời nói đầu

TCVN 7867 : 2008 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 6584-07 *Standard Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 6584-07 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 7867 : 2008 do Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC28/SC2 Nhiên liệu lỏng – Phương pháp thử biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Este metyl của điêzen sinh học gốc B100 – Xác định glycerin tự do và glycerin tổng – Phương pháp sắc ký khí

*B-100 biodiesel methyl esters – Determination of free and total glycerin –
Gas chromatography method*

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp định lượng glycerin tự do và glycerin tổng có trong este metyl B100 bằng sắc ký khí. Glycerin tự do được phát hiện trong dải từ 0,005 % khối lượng đến 0,05 % khối lượng, và glycerin tổng từ 0,05 % khối lượng đến 0,5 % khối lượng. Qui trình này không áp dụng cho este metyl của dầu thực vật thu được từ dầu lauric, như dầu dừa, và dầu hạt cọ.

1.2 Các giá trị dùng đơn vị SI là các giá trị tiêu chuẩn. Tiêu chuẩn này không qui định các đơn vị đo lường khác.

1.3 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này có trách nhiệm thiết lập các nguyên tắc về an toàn và bảo vệ sức khoẻ cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các bản sửa đổi (nếu có).

ASTM D 4307 Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards (Hướng dẫn pha chế các chất lỏng để dùng làm các chất chuẩn phân tích).

ASTM E 355 Practice for gas chromatography. Terms and relationships (Phương pháp sắc ký khí. Thuật ngữ và các vấn đề liên quan).

ASTM E 594 Practice for testing flame ionization detectors used in gas or supercritical fluid chromatography (Hướng dẫn kiểm tra các detector ion hoá ngọn lửa trong sắc ký khí hoặc sắc ký lỏng siêu tới hạn).

3 Thuật ngữ, định nghĩa

3.1 Định nghĩa các thuật ngữ dùng trong tiêu chuẩn này.

3.1.1

Điêzen sinh học (B100) (biodiesel B-100)

Nhiên liệu bao gồm các mono-alkyl este của các axit béo mạch dài được lấy từ dầu thực vật hoặc mỡ động vật.

3.1.2

Glycerin liên kết (bonded glycerin)

Phần glycerin có trong các phân tử mono-, di-, và triglyceride.

3.1.3

Glycerin tổng (total glycerin)

Tổng của glycerin tự do và glycerin liên kết.

3.2 Tiêu chuẩn này có liên quan đến các mối tương quan, các thuật ngữ và các qui trình sắc ký khí. Các định nghĩa cụ thể có thể tham khảo ASTM E 355 và ASTM E 594.

4 Tóm tắt phương pháp

Mẫu được phân tích bằng sắc ký khí, sau khi silic hoá (silyating) với N-metyl-N-trimetylsilyltrifluoceramide (MSTFA). Đường chuẩn thu được bằng cách sử dụng hai chất chuẩn nội và bốn chất chuẩn. Xác định mono-, di-, và triglyceride bằng cách so sánh với các chuẩn monoolein, diolein và triolein tương ứng. Áp dụng hệ số chuyển đổi trung bình cho mono-, di-, và triglyceride để tính hàm lượng glycerin liên kết của mẫu thử.

5 Ý nghĩa và sử dụng

Hàm lượng glycerin tự do và liên kết phản ánh chất lượng của nhiên liệu sinh học. Hàm lượng glycerin tự do cao có thể gây bất lợi trong quá trình bảo quản, hoặc trong hệ thống nhiên liệu của động cơ, do sự tách pha của glycerin. Hàm lượng glycerin tổng cao có thể làm tắc kim phun, cũng có thể góp phần tạo cặn tại đầu phun, pitton và tại các van.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Hệ thống sắc ký – Xem ASTM E 355 về định nghĩa và ký hiệu.

6.1.1 Máy sắc ký khí (GC), có khả năng hoạt động ở các điều kiện nêu tại Bảng 1.

Bảng 1 – Các điều kiện vận hành của máy sắc ký

Bộ bơm mẫu		
Làm lạnh cột phun Kích cỡ mẫu	1 μ l	
Chương trình hóa nhiệt độ cột		
Nhiệt độ ban đầu	50 °C	giữ trong 1 min
Tốc độ 1	15 °C / min đến 180 °C	
Tốc độ 2	7 °C / min đến 230 °C	giữ trong 10 min
Tốc độ 3	30 °C / min 380 °C	
Detector		
Loại	Ion hoá ngọn lửa	
Nhiệt độ	380 °C	
Khí mang		
Loại	Hydro hoặc heli	Đo tại 50 °C
Tốc độ dòng	3 ml/min	

6.1.2 Cột – Cột dạng ống hở chứa 5 % phenylpolydimethylsiloxan liên kết và lớp mỏng phủ bên trong có pha liên kết ngang. Cột phải có nhiệt độ giới hạn trên ít nhất là 400 °C. Cột có chiều dài bằng 10 m hoặc 15 m, đường kính trong bằng 0,32 mm, và độ dày màng bằng 0,1 μ m là phù hợp. Có thể sử dụng bất kỳ loại cột nào, miễn là có hiệu quả và độ nhạy tương đương hoặc tốt hơn. Nên dùng loại cột bảo vệ chịu nhiệt độ cao, dài 2 m đến 5 m, đường kính 0,53 mm nối từ đầu phun đến cột phân tích. Có thể dùng các đầu phun tự động, đồng thời làm tăng tuổi thọ cột.

6.2 Hệ thống thu thập dữ liệu điện tử

6.2.1 Máy tích phân hoặc máy vi tính, Khuyến cáo dùng các loại máy có khả năng vẽ đồ thị theo thời gian thực và hiện số các dữ liệu sắc ký khí. Có thể đo diện tích pic và thời gian lưu bằng máy vi tính hoặc máy tích phân điện tử.

6.2.2 Thiết bị này có khả năng thực hiện hiệu chuẩn dạng chuẩn nội đa cấp và có thể tính hệ số tương quan (r^2) và tính toán chất chuẩn nội cho từng bộ dữ liệu hiệu chuẩn.

7 Thuốc thử và vật liệu

7.1 Độ tinh khiết của các thuốc thử – Trong toàn bộ các phép thử đều sử dụng các hoá chất cấp thuốc thử. Nếu không có qui định khác thì tất cả các thuốc thử phải phù hợp với các tiêu chuẩn hiện hành. Có thể sử dụng các loại khác, với điều kiện đảm bảo rằng các thuốc thử này có độ tinh khiết cao phù hợp, khi sử dụng không làm giảm độ chính xác của phép thử.

7.2 n-heptan, cấp thuốc thử.

7.3 N-metyl-N-trimethylsilyltrifluoceramide (MSTFA), cấp thuốc thử.

7.4 Pyridine, cấp thuốc thử.

TCVN 7867 : 2008

7.5 *Khí mang* – Hydro hoặc heli có độ tinh khiết cao. Nên làm tinh khiết thêm bằng cách sử dụng rây phân tử hoặc các tác nhân phù hợp khác để loại nước, oxy và hydrocacbon. Áp suất phải đủ để đảm bảo tốc độ dòng khí mang ổn định.

7.6 *Microxylanh* – dung tích 100 μ l và 200 μ l.

7.7 *Bình có nắp vận*, dung tích 10 ml, có nắp ngăn bằng polytetrafluoroetylen (PTFE).

8 Chuẩn bị thiết bị

Lắp và luyện cột theo hướng dẫn của nhà chế tạo hoặc cung cấp thiết bị. Sau khi luyện xong, gắn đầu ra của cột với đầu vào detector ion hoá ngọn lửa và kiểm tra sự rò rỉ trên toàn bộ thiết bị. Nếu phát hiện có rò rỉ thì phải siết chặt lại hoặc thay các phụ tùng, sau đó kiểm tra lại trước khi thực hiện tiếp.

9 Hiệu chuẩn và chuẩn hoá

9.1 *Chuẩn bị các chất lập đường chuẩn* – Chuẩn bị các chất chuẩn bằng cách sử dụng các hợp chất mới pha như trong Bảng 2, theo ASTM D 4307. Cân trực tiếp các thành phần trong các bình định mức qui định và ghi lại khối lượng chính xác đến 0,1 mg. Dùng pyridine pha loãng đến vạch mức. Bảo quản trong tủ lạnh khi chưa dùng.

Bảng 2 – Dung dịch gốc

Thành phần	Số CAS	Khối lượng gần đúng, mg	Bình định mức, ml
Glycerin	56-81-5	25	50
1-Mono [cis-9-octadecenoyl]-racglycerol (monoolein)	111-03-5	50	10
1,3-Di [cis-octadecenoyl]glycerol (diolein)	2465-32-9	50	10
1,2,3-Tri [cis-otadecenoy]glycerol (triolein)	122-32-7	50	10
(S)-(-)-1,2,4-Butanetriol- (Chuẩn nội 1)	42890-76-6	25	25
1,2,3-tridecanolyglycerol (tricaprin) – (Chuẩn nội 2)	621-71-6	80	10

9.2 *Dung dịch chuẩn* – Chuẩn bị năm dung dịch chuẩn như trong Bảng 3, dùng microxylanh chuyển một thể tích qui định vào các bình 10 ml có nắp ngăn. Lắc lượt cho 100 μ l MSTFA vào năm dung dịch chuẩn. Đóng nắp bình và lắc. Để bình tại nhiệt độ phòng từ 15 min đến 20 min. Cho khoảng 8 ml n-heptan vào bình và lắc đều.

9.3 *Phân tích sắc ký* – Nếu dùng dụng cụ lấy mẫu tự động thì chuyển từng lượng dung dịch vào bình GC thuỷ tinh và đậy bằng nắp phủ lớp TFE-fluorocacbon.

9.4 Chuẩn hoá – Phân tích các chất chuẩn dưới các điều kiện vận hành như đối với dung dịch mẫu thử. Bơm 1 μl hỗn hợp phản ứng vào cổng bơm cột làm lạnh và bắt đầu phân tích. Thu được sắc ký đồ và báo cáo tích phân của pic. Đối với từng chất chuẩn, xác định tỷ lệ tín hiệu (rsp_i) và tỷ lệ về lượng (amt_i) cho từng thành phần theo các công thức 1 và 2:

$$rsp_i = (A_i/A_s) \quad (1)$$

trong đó

- A_i là diện tích của chất chuẩn, và
- A_s là diện tích chất chuẩn nội.

$$amt_i = (W_i/W_s) \quad (2)$$

trong đó

- W_i là khối lượng chất chuẩn, và
- W_s là khối lượng của chất chuẩn nội.

9.4.1 Xây dựng đường chuẩn cho từng thành phần của mỗi chất chuẩn bằng cách đánh dấu theo trục y các tỷ lệ tín hiệu (rsp_i), các tỷ lệ về lượng (amt_i) theo trục x.

9.5 Sử dụng công thức 3 để tính giá trị của hệ số tương quan r^2 đối với từng thành phần của chất chuẩn. Giá trị r^2 phải ít nhất bằng 0,99 hoặc lớn hơn. Nếu giới hạn trên của r^2 không đạt được thì phải chạy lại hoặc kiểm tra các thông số của thiết bị và phần cứng của máy

$$r^2 = \frac{[\Sigma xy^2]}{[\Sigma x^2][\Sigma y^2]} \quad (3)$$

trong đó

$$x = X_i - \bar{x} \quad (4)$$

$$y = Y_i - \bar{y} \quad (5)$$

và:

- X_i điểm thể hiện tỷ lệ amt_i ;
- \bar{x} các giá trị trung bình đối với tất cả các điểm (amt_i);
- Y_i điểm thể hiện tỷ lệ tương ứng rsp_i , và
- \bar{y} các giá trị trung bình của tất cả các điểm (rsp_i).

9.6 Các hàm số đường chuẩn – Tính các hàm số cho từng đường chuẩn so sánh theo công thức sau:

$$W_x/W_{is} = a_x \times (A_x/A_{is}) + b_x \quad (6)$$

trong đó

- W_x khối lượng chất chuẩn, tính bằng miligam;
- W_{is} khối lượng chất chuẩn nội, tính bằng miligam;
- A_x diện tích pic của chất chuẩn;
- A_{is} diện tích pic của chất chuẩn nội;
- a_x độ dốc của hàm hiệu chuẩn;
- b_x phần cắt của hàm hiệu chuẩn.

Bảng 3 – Dung dịch chuẩn

Số dung dịch chuẩn	1	2	3	4	5
μl của dung dịch gốc glycerin	10	30	50	70	100
μl của dung dịch gốc monoolein	20	50	100	150	200
μl của dung dịch gốc diolein	10	20	40	70	100
μl của dung dịch gốc triolein	10	20	40	70	100
μl của dung dịch gốc butanetriol	100	100	100	100	100
μl của dung dịch gốc tricaprin	100	100	100	100	100

10 Cách tiến hành

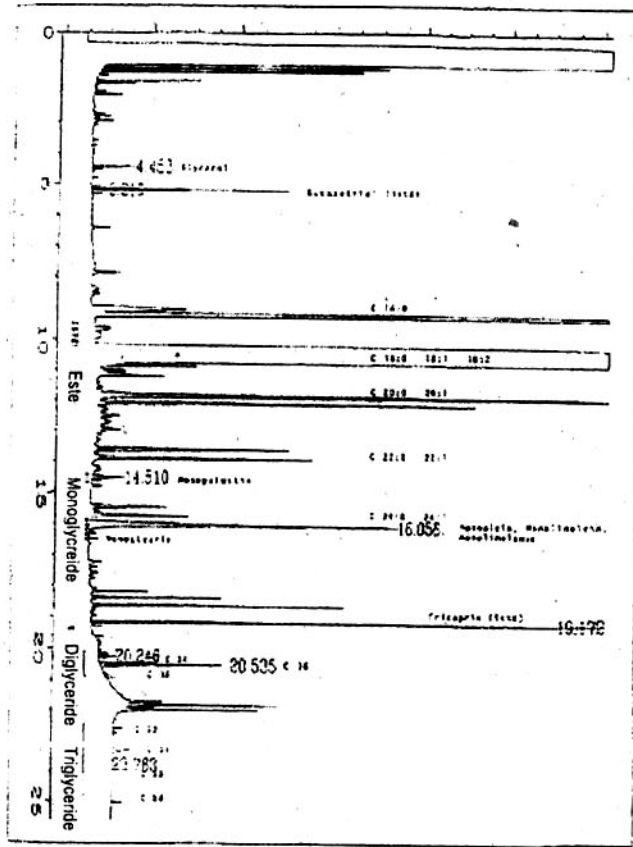
10.1 Vận hành thiết bị theo các giá trị nêu tại Bảng 1. Cân trực tiếp khoảng 100 mg mẫu chính xác đến 0,1 mg vào bình 10 ml có nắp ngăn. Dùng micro xylanh cho chính xác 100 μl của từng chất chuẩn nội và MSTFA. Lắc bình và để bình tại nhiệt độ phòng từ 15 min đến 20 min. Cho khoảng 8 ml n-heptan vào bình và lắc đều.

10.2 Bơm 1 μl hỗn hợp phản ứng vào cổng bơm cột làm lạnh và bắt đầu phân tích. Thu được sắc ký đồ và báo cáo tích phân của pic.

10.3 Nhận dạng pic – Nhận dạng các pic bằng cách so sánh thời gian lưu với các chất chuẩn. Để nhận dạng các pic bổ sung, sử dụng thời gian lưu tương đối trong Bảng 4 và sắc ký đồ so sánh trên Hình 1. Các mono-, di-, và triglyceride được tách theo số cacbon (CN).

Bảng 4 – Thời gian lưu tương đối

Thành phần	Dùng chất chuẩn nội	Thời gian lưu tương đối
Glycerin	1	0,85
1,2,4 Butanetriol		1,00
Chất chuẩn nội 1		
Monopalmitin	2	0,76
Monoolein, Monolinolein	2	0,83-0,86
Monolinolenin, và monostearin		
Tricaprin		1,00
Chất chuẩn nội 2		
Diglyceride	2	1,05 đến 1,09
Triglyceride	2	1,16 đến 1,31



Hình 1 – Sắc ký đồ để so sánh

10.4 Monoglyceride gồm bốn pic chồng lẫn nhau với thời gian lưu tương đối (RRT) bằng 0,76 và 0,83 đến 0,86 đối với chất chuẩn nội tricaprin. Este metyl có số cacbon bằng 24 có thể xuất hiện một cặp pic với RRT bằng 0,80 đến 0,82 và không nằm trong kết quả tính toán cho monoglyceride.

10.5 Diglyceride cũng có thể tách theo số cacbon, nhưng do các liên kết đôi khác nhau trong các phân tử, nên sự phân giải đường nền của các pic không xuất hiện. Một nhóm từ 3 đến 4 pic với RRT bằng 1,05 đến 1,09 (CN 34, 36 và 38) được qui cho diglyceride. Số cacbon cũng tách các diglyceride. Các pic có RRT bằng 1,16 đến 1,31 (CN 52, 54, 56 và 58) sẽ bao gồm trong tính toán.

11 Tính toán và báo cáo kết quả

11.1 Sau khi nhận dạng các pic, đo diện tích pic của mono-, di-, và triglyceride. Sử dụng độ dốc và phần chắn-y của hàm số hiệu chuẩn, tính khối lượng từng chất như sau:

11.1.1 Glycerin

$$G = (a_g \times A_g / A_{ist} + b_g) \times W_{ist} \times 100 / W \quad (7)$$

trong đó

G phần trăm khối lượng của glycerin trong mẫu;

TCVN 7867 : 2008

- A_g diện tích pic của glycerin;
 A_{is1} diện tích pic của chất chuẩn nội 1;
 W_{is1} khối lượng của chất chuẩn nội 1, tính bằng miligam;
 W khối lượng mẫu, tính bằng miligam;
 a_g độ dốc của hàm hiệu chuẩn;
 b_g phần chắn của hàm hiệu chuẩn.

11.1.2 Các glyceride riêng lẻ

$$Gl_i = (a_{oi} \times A_{gli} / A_{is2} + b_{oi}) \times W_{is2} \times 100 / W \quad (8)$$

trong đó

- Gl_i phần trăm khối lượng của từng glyceride trong mẫu;
 A_{gli} diện tích pic của từng glyceride;
 A_{is2} diện tích pic của chất chuẩn nội 2;
 W_{is2} khối lượng của chất chuẩn nội 2, tính bằng miligam;
 W khối lượng mẫu, tính bằng miligam;
 a_{oi} độ dốc của hàm hiệu chuẩn đối với mono-, di-, và triolein;
 b_{oi} phần chắn của hàm hiệu chuẩn đối với mono-, di-, và triolein.

11.1.3 Tính glycerin tổng

$$\text{Glycerin tổng} = \text{glycerin tự do} + \text{glycerin liên kết} \quad (9)$$

trong đó

glycerin tự do = glycerin xác định theo công thức 7.

glycerin liên kết = $\Sigma(Gl_M, Gl_D, Gl_T)$

trong đó

Gl_M = $0,2591 \times \Sigma$ monoglyceride, % khối lượng, xác định theo công thức 8;

Gl_D = $0,1488 \times \Sigma$ diglycerde, % khối lượng, xác định theo công thức 8;

Gl_T = $0,1044 \times \Sigma$ triglyceride, % khối lượng, xác định theo công thức 8.

11.2 Báo cáo kết quả của glycerin tự do và glycerin tổng chính xác đến 0,001 % khối lượng.

12 Độ chụm và độ chệch

12.1 Độ chụm – Độ chụm được xác định theo phương pháp kiểm tra thống kê các kết quả thử nghiệm liên phòng năm 2006, như sau:

12.1.1 Độ lặp lại – Chênh lệch giữa hai kết quả thử liên tiếp nhận được do cùng một thí nghiệm viên tiến hành trên cùng một thiết bị, dưới các điều kiện thử không đổi, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong 20 trường hợp được vượt các giá trị sau:

12.1.1.1 Độ lặp lại của glycerin tổng:

$$r = 5,405 E^{-02} \times (X + 0,5164) \quad (10)$$

trong đó

X là kết quả tính được theo % khối lượng;

r là độ lặp lại.

12.1.1.2 Độ lặp lại của glycerin tự do:

$$r = 2,339 E^{-02} \times (X + 1,000 E^{-04})^{0,4888} \quad (11)$$

trong đó

X là kết quả tính được theo % khối lượng;

r là độ lặp lại.

12.1.2 Độ tái lập – Chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập, nhận được do hai thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong hai phòng thử nghiệm khác nhau, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong 20 trường hợp được vượt các giá trị sau :

12.1.2.1 Độ tái lập của glycerin tổng:

$$r = 0,4928 \times (X + 2,510 E^{-02}) \quad (12)$$

trong đó

X là kết quả tính được theo % khối lượng;

R là độ tái lập.

CHÚ THÍCH 1 Độ chụm của toàn bộ các số liệu (với sự chuyển đổi không thông dụng) báo trước cho thấy rằng độ chụm này chỉ áp dụng cho các giá trị trên 0,13. các mẫu khác là dưới giới hạn định lượng. Đối với các giá trị dưới giới hạn định lượng, không đánh giá được độ chụm.

12.1.2.2 Độ tái lập của glycerin tự do:

$$R = 0,1082 \times (X + 1,000 E^{-04})^{0,4888} \quad (13)$$

trong đó

X là kết quả tính được theo % khối lượng;

R là độ tái lập.

12.2 Độ chệch – Do không có chất chuẩn phù hợp được chấp nhận để xác định độ chệch cho phương pháp này, vì vậy không qui định về độ chệch.