วว.

โครงการวิจัยที่ ภ. 46-12 / ย. 3 / รายงานฉบับที่ 1 (ฉบับสมบูรณ์)

โครงการศึกษาและวิจัยวิธีการและมาตรฐาน ในการตรวจวิเคราะห์คุณสมบัติของไบโอดีเซล

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

โครงการวิจัยที่ ภ. 46-12/ย.3

โครงการศึกษาและวิจัยวิธีการและมาตรฐาน ในการตรวจวิเคราะห์คุณสมบัติของไบโอดีเซล

รายงานฉบับที่ 1 (ฉบับสมบูรณ์)

โครงการศึกษาและวิจัยวิธีการและมาตรฐาน ในการตรวจวิเคราะห์คุณสมบัติของไบโอดีเซล

โดย

อมรรัตน์ สื่อมโนธรรม

ลลิตา อัตนโถ

พนิดา ศิริบังเกิดผล

บรรณาธิการ

ดารณี ประภาสะโนบล

บุญเรียม น้อยชุมแพ

ปฐมสุดา สำเร็จ

วว., กรุงเทพฯ 2548

สงวนลิขสิทธิ์

รายงานฉบับนี้ได้รับการอนุมัติให้พิมพ์โดย
ผู้ว่าการสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

(ดร. นงลักษณ์ ปานเกิดดี)
ผู้ว่าการ

คณะทำงาน

ผู้อำนวยการโครงการวิจัย	นางสาวพิศมัย เจนวนิชปัญจกุล
หัวหน้าโครงการ	นางสาวพิศมัย เจนวนิชปัญจกุล
งานวิเคราะห์	นางสาวอมรรัตน์ สื่อมโนธรรม
	นายกษมา เพชรทับทิม
งานเขียนรายงาน	นางสาวอมรรัตน์ สื่อมโนธรรม
	นางสาวลลิตา อัตนโถ
	นางสาวพนิดา ศิริบังเกิดผล

สารบัญ

	หน้า
คณะทำงาน	ก
สารบัญตาราง	ค
สารบัญรูป	จ
ABSTRACT	
บทคัดย่อ	2
1. บทนำ	3
2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ	9
3. ผลการทดลองและวิจารณ์	18
4. สรุปผลการทดลอง	44
5. เอกสารอ้างอิง	46

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 1.	คุณสมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ	3
ตารางที่ 2.	มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM 6751 ของประเทศสหรัฐอเมริกา	4
ตารางที่ 3.	มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน EN 14214 ของประเทศกลุ่มสหภาพยุโรป	5
ตารางที่ 4.	วิธีมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด	8
ตารางที่ 5.	รายชื่อสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	10
ตารางที่ 6.	Stock Solution	12
ตารางที่ 7.	เตรียมสารละลายมาตรฐาน	12
ตารางที่ 8.	สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์	13
ตารางที่ 9.	ความชัน (a) และจุดตัดแกน (b) ของ Calibration curve	18
ตารางที่ 10.	ค่า Relative retention time ของสารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ (วิธีที่ 1)	20
ตารางที่ 11.	การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 1 (วิธีที่ 1)	22
ตารางที่ 12.	การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 2 (วิธีที่ 1)	23
ตารางที่ 13.	การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 3 (วิธีที่ 1)	25
ตารางที่ 14.	การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 4 (วิธีที่ 1)	26
ตารางที่ 15.	ค่า Relative retention time ของสารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ (วิธีที่ 2)	27
ตารางที่ 16.	การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 1 (วิธีที่ 2)	30
ตารางที่ 17.	การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 2 (วิธีที่ 2)	32
ตารางที่ 18.	การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 3 (วิธีที่ 2)	33
ตารางที่ 19.	การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 4 (วิธีที่ 2)	35

สารบัญตาราง (ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 20.	ค่า Retention time ของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์	37
ตารางที่ 21.	การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 5	38
ตารางที่ 22.	การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 6	39
ตารางที่ 23.	การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบตัวอย่างที่ 7	40
ตารางที่ 24.	การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบตัวอย่างที่ 8	41
ตารางที่ 25.	ผลวิเคราะห์การฉีดตัวอย่างไบโอดีเซลซ้ำ 5 ครั้ง	42
ตารางที่ 26.	ผลวิเคราะห์การเตรียมตัวอย่างไบโอดีเซล 5 ครั้ง	43
ตารางที่ 27.	ผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์	43

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1.	โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานที่ใช้ในการสร้างกราฟ calibration เพื่อหาค่าความชัน (a) และ จุดตัดแกน (b)	18
รูปที่ 2.	โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ (วิธีที่ 1)	19
รูปที่ 3.	โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 1 (วิธีที่ 1)	21
รูปที่ 4.	โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 2 (วิธีที่ 1)	23
รูปที่ 5.	โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 3 (วิธีที่ 1)	24
รูปที่ 6.	โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 4 (วิธีที่ 1)	26
รูปที่ 7.	โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ (วิธีที่ 2)	29
รูปที่ 8.	โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 1 (วิธีที่ 2)	29
รูปที่ 9.	โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 2 (วิธีที่ 2)	31
รูปที่ 10.	โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 3 (วิธีที่ 2)	33
รูปที่ 11.	โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 4 (วิธีที่ 2)	34
รูปที่ 12.	โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ C8-C24	37
รูปที่ 13.	โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 5	38
รูปที่ 14.	โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 6	39
รูปที่ 15.	โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบตัวอย่างที่ 7	40
รูปที่ 16.	โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบตัวอย่างที่ 8	41

STUDY AND RESEARCH ON METHOD AND STANDARD OF BIODIESEL QUALITY ANALYSIS

Amornrat Suemanotham, Lalita Attanatho and Panida Siribangkerdpol

ABSTRACT

The analyses of biodiesels, produced from coconut oil and palm oil which are the potential raw material for biodiesel production in Thailand, by gas chromatography were studied. Prior to analysis of total and free glycerol, the biodiesel samples were derivatized to be volatile substances with N-methyl-N-trimethysilyltrifluoroacetamide (MSTFA). Qualitative and quantitative analysis of biodiesel were performed with gas chromatograph equipped with a FID and 15 m x 0.32 mm DB-5ht capillary column. It was found that separation of methyl ester, mono-, di- and triglyceride was obtained by temperature programming from 50-380 °C. This analytical method gave good results for analysis of total glycerine and free glycerine content in biodiesel.

The fatty acid methyl ester content in biodiesel is the major factor in determining fuel quality. The qualitative and quantitative of fatty acid methyl ester composition in biodiesel by capillary gas chromatograph were analyzed with a capillary column Inert Cap WAX (15 m. x 0.32 mm). Complete separation of fatty acid methyl ester content in biodiesel, which produced from both lauric and palmitic oil, was obtained.

โครงการศึกษาและวิจัยวิธีการและมาตรฐานในการตรวจวิเคราะห์คุณสมบัติของไบโอดีเซล

อมรรัตน์ สื่อมโนธรรม[1], ลลิตา อัตนโถ[1], พนิดา ศิริบังเกิดผล[1]

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการวิเคราะห์คุณสมบัติของเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันพืช เช่น น้ำมันมะพร้าวและปาล์มซึ่งเป็นน้ำมันที่มีศักยภาพสูงสุดในการเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทย ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี โดยการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ทางตรงและทางอ้อม, การวัดวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลทางอ้อมจะวัดปริมาณสารกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ที่มีอยู่ในไบโอดีเซล โดยนำไบโอดีเซลมาผ่านขั้นตอนการทำอนุพันธ์ เพื่อช่วยเพิ่มการกลายเป็นไอของสารโดยใช้ สาร MSTFA เป็นสารก่ออนุพันธ์, จากนั้นวิเคราะห์องค์ประกอบไบโอดีเซลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ใช้คอลัมน์ชนิด DB-5ht capillary column (15 ม. x 0.32 มม.) และเฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (FID), จากผลการศึกษาพบว่าการวิเคราะห์ปริมาณและคุณภาพของไบโอดีเซลจากกรดลอริก (Lauric oil) โดยวิธีการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ให้ผลดี โดยมีการแยกของสารกลีเซอรอล, เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ เมื่อใช้โปรแกรมอุณหภูมิจาก 50-380 องศาเซลเซียส.

การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ในตัวอย่างไบโอดีเซล ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ใช้คอลัมน์ชนิด capillary column Inert Cap WAX (15 ม. x 0.32 มม.) ซึ่งมีเฟสคงที่คือ polyethylene glycol ร่วมกับ เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์(FID) สามารถวิเคราะห์หาปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ได้ทั้งน้ำมันไบโอดีเซลที่เป็นน้ำมันประเภทลอริก หรือ C12 (lauric oil) และน้ำมันประเภทปาล์มมิติก หรือ C18 (palmitic oil) โดยสามารถระบุพีคของเมทิลเอสเทอร์ได้ตั้งแต่ C8-C24.

ฝ่ายสิ่งแวดล้อม นิเวศวิทยาและพลังงาน, สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.)

1. บทนำ

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกชนิดหนึ่งที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอลและเอทานอล เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันจากไตรกลีเซอไรด์เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันและกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ที่มีคุณค่าทางอุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอางค์. ชนิดของน้ำมันพืชสำหรับเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของปริมาณพืชน้ำมันที่มีอยู่ในแต่ละพื้นที่เช่น การใช้น้ำมันถั่วเหลืองที่มีการปลูกมากในสหรัฐอเมริกาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลในอเมริกา, และการใช้น้ำมันเมล็ดเรป น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันเมล็ดดอกทานตะวัน เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศในกลุ่มยุโรป, สำหรับประเทศไทยมีการเพาะปลูกพืชน้ำมัน 6 ชนิด คือ ถั่วเหลือง, ปาล์ม น้ำมัน, ถั่วลิสง, มะพร้าว, ละหุ่งและงา, โดยมีการรายงานว่าปาล์มน้ำมันและน้ำมันมะพร้าว เป็นพืชน้ำมันที่มีปริมาณผลผลิตสูงเป็นอันดับที่หนึ่งและสองของผลผลิตพืชน้ำมันในประเทศ และมีแนวโน้มที่จะมีศักยภาพในการเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตไบโอดีเซลในประเทศได้. ข้อมูลด้านคุณสมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ ที่สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลแสดงในตารางที่ 1.

ตารางที่ 1. คุณสมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ

น้ำมันชนิดดิบ	ค่าไอโอดีน	องค์ประกอบกรดไขมันหลัก						
		C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
ปาล์ม	14.1-21.0	ND-0.5	0.5-2.0	39.3-47.5	3.5-6.0	36.0-44.0	9.0-12.0	ND-0.5
ปาล์มโอลีน	56	0.1-0.5	0.5-1.5	38.0-43.5	3.5-5.0	39.8-46.0	10.0-13.5	ND-0.6
ปาล์มสเตียริน	48	0.1-0.5	1.0-2.0	48.0-74.0	3.9-6.0	15.5-36.0	3.0-10.0	0.5
เมล็ดในปาล์ม	50.0-55.0	45.0-55.0	14.0-18.0	6.5-10.0	1.0-3.0	12.0-19.0	1.0-3.5	ND-0.2
มะพร้าว	6.3-10.6	45.1-53.2	16.8-21.0	7.5-10.2	2.0-4.0	5.0-10.0	1.0-2.5	ND
ถั่วลิสง	86-107	ND-0.1	ND-0.1	8.0-14.0	1.0-4.5	35.0-67.0	13.0-43.0	ND-0.3
เมล็ดสบู่ดำ	101	ND	ND	14.9	6.0	41.2	37.4	ND
เมล็ดเรป	94-120	ND	ND-0.2	1.5-6.0	0.5-3.1	8.0-60.0	11.0-23.0	5.0-13.0
ถั่วเหลือง	124-139	ND-0.1	ND-0.2	8.0-13.5	2.0-5.4	17.7-28.0	49.8-59.0	5.0-11.0

แหล่งข้อมูล : พลังงานทดแทนเอทานอลไบโอดีเซล 2545

ปัจจุบันประเทศสหรัฐอเมริกาและประเทศในกลุ่มยุโรป เช่น เยอรมนี ออสเตรีย ฝรั่งเศส มีการผลิตและจำหน่ายไบโอดีเซลในเชิงพาณิชย์ โดยมีการกำหนดมาตรฐานสำหรับควบคุมคุณภาพของไบโอดีเซลที่ผลิตและจำหน่าย เพื่อให้ได้รับการยอมรับจากอุตสาหกรรมผู้ผลิตรถยนต์ ผู้ค้า น้ำมันและผู้บริโภค โดยสหรัฐอเมริกาได้กำหนดมาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลที่เรียกว่า Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels, ASTM D6751 ซึ่งมีรายละเอียดของข้อกำหนดดังแสดงในตารางที่ 2, นอกจากนี้ประเทศกลุ่มสหภาพยุโรป ยังได้กำหนดมาตรฐาน EN 14214 ซึ่งมีรายละเอียดของข้อกำหนดดังแสดงในตารางที่ 3.

ตารางที่ 2. มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM 6751 ของประเทศสหรัฐอเมริกา

คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิง	หน่วย	วิธีทดสอบ	เกณฑ์ต่ำสุด	เกณฑ์สูงสุด
จุดวาบไฟ (Pensky-Marten Closed Tester)	°ซ.	ASTM D93	130	
น้ำและตะกอน	%, โดยปริมาตร	ASTM D 2709		
ค่าความหนืด ที่ 40 °ซ	มม.^{2}/วินาที	ASTM D445	1.9	6.0
เถ้าซัลเฟต	%, โดยน้ำหนัก	ASTM 874		
ปริมาณกำมะถัน	%, โดยน้ำหนัก	ASTM 5453		0.05
การกัดกร่อนทองแดง		ASTM 130		
ค่าซีเทน		ASTM D 613	47	
จุดขุ่น (Cloud point)	°ซ.	ASTM D2500	รายงานผล	
กากถ่าน (100% ตัวอย่าง)	%, โดยน้ำหนัก	ASTM 4530		
ค่าของกรด	มก. KOH/กรัมน้ำมัน	ASTM 664		0.80
กลีเซอรีนอิสระ	%, โดยน้ำหนัก	ASTM D6584		0.02
กลีเซอรีนทั้งหมด	%, โดยน้ำหนัก	ASTM D6584		0.24
ปริมาณฟอสฟอรัส	%, โดยน้ำหนัก	ASTM D4951		0.001
อุณหภูมิการกลั่น, เทียบเท่าที่ความดันบรรยากาศ, กลั่นได้ 90%	°ซ.	ASTM D 1180		360

ตารางที่ 3. มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน EN 14214 ของประเทศกลุ่มสหภาพยุโรป

คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิง	หน่วย	วิธีทดสอบ	เกณฑ์ต่ำสุด	เกณฑ์สูงสุด
ปริมาณเอสเทอร์	% โดยน้ำหนัก	EN 14103	96.5	
ค่าความหนาแน่น ที่ 50 °ซ.	กก./ม.^{3}	EN ISO 3675	860	900
		EN ISO 12185		
ค่าความหนืด ที่ 40 °ซ.	มม.^{2}/วินาที	EN ISO 3104	3.50	5.00
จุดวาบไฟ	°ซ.	pr EN ISO 3679	120	
ปริมาณกำมะถัน	มก./กก.	pr EN ISO 20846		10.0
		pr EN ISO 20884		
กากถ่านคอนราดสัน	%, โดยน้ำหนัก	EN ISO 10370		0.30
(10% distillation residue)				
ค่าซีเทน		EN ISO 5165	51.0	
เถ้าซัลเฟต	%, โดยน้ำหนัก	ISO 3987		0.02
น้ำ	มก./กก.	EN ISO 12937		500
สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด	มก./กก.	EN 12662		24
การกัดกร่อนทองแดง		EN ISO 2160	Class 1	
ที่ 50 °ซ, 3 ชม.				
ค่าคงตัวออกซิเดชัน, 110 °ซ.	ชม.	EN 14112	6.0	
ค่าความเป็นกรด	มก. KOH/ก.	EN 14104		0.50
เมทานอล	%, โดยน้ำหนัก	EN 14110		0.20
โมโนกลีเซอไรด์	%, โดยน้ำหนัก	EN 14105		
ไดกลีเซอไรด์	%, โดยน้ำหนัก	EN 14105		
ไตรกลีเซอไรด์	%, โดยน้ำหนัก	EN 14105		
กลีเซอรีนอิสระ	%, โดยน้ำหนัก	EN 14106		0.02
กลีเซอรีนทั้งหมด	%, โดยน้ำหนัก	EN 14105		
ค่าไอโอดีน	ก.ไอโอดีน/100 ก.	EN 14111		120
ฟอสฟอรัส	มก./กก.	EN 14107		
ลิโนเลอิกเมทิลเอสเทอร์	%, โดยน้ำหนัก	EN 14103		
โลหะกลุ่ม 1 (Na+K)	มก./กก.	EN 14108,14109		5.0
โลหะกลุ่ม 2 (Ca+Mg)	มก./กก.	pr EN 14538		5.0

ไบโอดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการทรานเอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอลโดยมีกรดและด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา, ไบโอดีเซลที่จะสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทางการค้าได้นั้น ต้องขึ้นอยู่กับคุณสมบัติต่างๆ ของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ คุณสมบัติอย่างหนึ่งที่สำคัญ คือ คุณภาพของน้ำมัน ซึ่งต้องเป็นไปตามข้อกำหนดคุณภาพของน้ำมันที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2 และ 3, ดังนั้นการทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์จึงเป็นกระบวนการสำคัญ ซึ่งจะส่งผลให้วิธีการวิเคราะห์ปริมาณเอสเทอร์ของกรดไขมันและสารปนเปื้อน ต้องเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพและมีความถูกต้องแม่นยำสูง วิธีการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์มี 2 แบบ คือ ทางตรงและทางอ้อม, วิธีที่นิยม คือ การวัดปริมาณเมทิลเอสเทอร์โดยทางอ้อม โดยจะวัดปริมาณสารปนเปื้อนทั้งหมดที่มีอยู่ในไบโอดีเซล ซึ่งจะสามารถบ่งชี้ถึงความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลได้, เครื่องมือที่นิยมใช้ในการวัดปริมาณสารปนเปื้อน ได้แก่ สเปกโทรสโกปิก (spectroscopic) และโครมาโทกราฟี, จากการตรวจเอกสารมีเครื่องมือและวิธีการวิเคราะห์สารปนเปื้อนในไบโอดีเซลด้วยเทคนิคทางแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography, GC) ดังนี้ :

GC เป็นเทคนิคของการแยกสารที่สามารถกลายเป็นไอได้เมื่อให้ความร้อนในส่วนของช่องฉีดสาร ส่วนที่เกิดการแยกและตรวจวัด, แต่เทคนิคนี้ยังมีข้อจำกัดในการวิเคราะห์สารบางชนิดที่ไม่สามารถถูกทำให้กลายเป็นไอได้ เช่น สารที่มีคุณสมบัติการเป็นขั้วหรือมีน้ำหนักโมเลกุลสูง หรือสารบางตัวที่มีคุณสมบัติจับกับเฟสคงที่ (stationary phase) แน่นเกินไป รวมทั้งในบางกรณีอุณหภูมิที่ใช้ในการทำงานทำให้สารเหล่านี้เกิดการเสื่อมสลายได้, ดังนั้น การที่จะวิเคราะห์สารเหล่านี้จึงต้องนำเทคนิคบางอย่างเข้ามาช่วย เช่น การทำอนุพันธ์ (derivatization).

การใช้เครื่อง GC ในการวิเคราะห์สารปนเปื้อนในไบโอดีเซลได้รับความนิยมอย่างมาก เนื่องจากสามารถแยกและวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีองค์ประกอบซับซ้อนได้ โดยการทำอนุพันธ์กับสารที่สามารถกลายเป็นไอที่อุณหภูมิที่ใช้ดำเนินการกับคอลัมน์, ซึ่งคอลัมน์ที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์มี 2 ชนิด คือ คอลัมน์ชนิด capillary และ packed โดยคอลัมน์ชนิด capillary ได้รับความนิยมมากกว่า ซึ่งจากวิจัยของ Ackman พบว่า capillary คอลัมน์มีประสิทธิภาพและความถูกต้องแม่นยำสูงกว่าชนิด packed, นอกจากนี้ Freedman *et al.* (1986) ได้อ้างถึงบางงานวิจัยที่ประสบผลสำเร็จในใช้ capillary คอลัมน์ชนิด capillary ในการแยก โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอร์ไรด์ออกจากกันได้มากกว่าการใช้ชนิด packed.

Freedman *et al.* (1986) ศึกษาการใช้เครื่อง GC ซึ่งประกอบด้วยเฟลมไอออนไนเซชันดีเทคเตอร์ (FID) และ SE-30 Fused Silica Capillary คอลัมน์ (1.8 ม. x 0.32 มม.) ในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอร์ไรด์ ที่เกิดจากกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งสารเหล่านี้ไม่สามารถระเหยได้, ดังนั้นจึงทำอนุพันธ์สารเหล่านี้กับ N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) ด้วยกระบวนการ silylation ซึ่งเมทิลเอสเทอร์ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอร์ สามารถแยกออกจากกันได้สมบูรณ์ภายใน 12 นาที โดยการใช้โปรแกรมอุณหภูมิ 160-350 °ซ. และอุณหภูมิของ FID เท่ากับ 350 °ซ.

ในขณะที่ Heiden (1996) ศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันถั่วเหลืองโดยตรง โดยใช้เครื่อง GC ซึ่งประกอบด้วย FID และ capillary คอลัมน์ (30 ม. x 0.53 มม.) โดยมี polyethylene glycol เป็นเฟสคงที่ซึ่งมีความเป็นขั้วปานกลาง โปรแกรมอุณหภูมิเท่ากับ 50-250 °ซ. และอุณหภูมิของ FID เท่ากับ 250 °ซ. โดยไม่มีการทำอนุพันธ์สารพวกกลีเซอร์ไรด์, ดังนั้นจึงไม่มีพีคของสารเหล่านี้ออกจากคอลัมน์ขณะทำการวิเคราะห์ ซึ่ง Heiden พบว่า เมทิลเอสเทอร์ที่จำนวนคาร์บอนต่างกันสามารถแยกออกจากกันได้ดี.

Komer *et al.* (1998) วิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลจากเมล็ดเรปโดยวิธีทางตรง คือ วัดปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่อง GC ที่ประกอบด้วย FID และ Packed คอลัมน์ (คอลัมน์โลหะ 2.5 ม. x 3 มม.) โดย packed คอลัมน์ ด้วย SP-1000 (10%) โดยอุณหภูมิของคอลัมน์ เท่ากับ 220-260 °ซ. ซึ่ง Komer *et al.* พบว่ากรดไขมันอิสระของเมทิลเอสเทอร์ สามารถแยกออกจากกันได้ดีภายในเวลา 20 นาที.

Khan (2002) ใช้ GC ที่ประกอบด้วย FID ในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์, โมโน-ได- และไตรกลีเซอร์ไรด์ จากกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของเมล็ดเรป และใช้ N-Methyl-N-trimethylsilytrifluoroacetamide (MSTFA) เป็นสารก่ออนุพันธ์และ DB-5 capillary คอลัมน์ (15 ม. x 0.32 มม.) โดยมี 5% ของ phenylpolydimethylsiloxane (PDS) เป็นเฟสคงที่ (stationary phase) ซึ่ง Khan พบว่าโมโน- ได- และไตรกลีเซอร์ไรด์ สามารถแยกออกจากกันได้ดีเมื่อใช้โปรแกรมอุณหภูมิจาก 50-350 °ซ. และอุณหภูมิของ FID เท่ากับ 370 °ซ.

นอกจากงานวิจัยที่กล่าวแล้วข้างต้น ยังมีวิธีมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์, โมโน- ได- และไตรกลีเซอร์ไรด์ คือ ASTM D 6854-00 และ EN 14105 ซึ่งมีรายละเอียดของวิธีทั้งสองแสดงในตารางที่ 4.

ตารางที่ 4. วิธีมาตรฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด

	ASTM D6854-00	**EN 14105**
Detector	FID, 380 °ซ.	FID, 380 °ซ.
Column	Capillary (10 , 15 ม. x 0.32 มม.)	Capillary (10 ม. x 0.32 มม.)
Stationary phase	5% phenylpolydimethylsiloxane	100% dimethylpoly siloxane หรือ 95% dimethyl - 5%diphenyl polysiloxane
Internal standards	,2,4 - Butanetiol 1,2,3- Tricaproylglycerol (Tricaprin)	1,2,4 - Butanetiol 1,2,3- Tricaproylglycerol (Tricaprin)
Derivative reagant	MSTFA	MSTFA
Operating condition	Temperature program (50-380 °ซ.)	Temperature program (50-370 °ซ.)
Relative retention time (นาที)		
กลีเซอรีน	0.85	0.75
โมโนกลีเซอไรด์	0.76, 0.83-0.86	0.61-0.69
ไดกลีเซอไรด์	.05-1.09	1.19-1.30
ไตรกลีเซอไรด์	16-1.31	.56-1.65

อย่างไรก็ตามมีรายงานว่าภาวะในการดำเนินการของวิธีมาตรฐานทั้งสองนี้ไม่เหมาะสมกับการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์, โมโน- ได- และไตรกลีเซอไรด์ ที่มาจากน้ำมันประเภทลอริก เช่น น้ำมันมะพร้าว (coconut oil) และน้ำมันเมล็ดในปาล์ม (palm kernel oil) ทั้งนี้เนื่องจากพีคของสารเหล่านี้จะซ้อนทับกัน.

สำหรับประเทศไทยการควบคุมคุณภาพของไบโอดีเซลเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งในการนำไบโอดีเซลมาใช้ในเชิงพาณิชย์ ถึงแม้ในปัจจุบันนี้ในต่างประเทศได้มีการกำหนดมาตรฐานและวิธีการการตรวจวิเคราะห์คุณสมบัติไบโอดีเซล ซึ่งครอบคลุมถึงการควบคุมสารปนเปื้อนต่างๆ ที่

หลงเหลือในไบโอดีเซลหลังการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันเช่น แอลกอฮอล์, กลีเซอรอล, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์. อย่างไรก็ตามวิธีการตรวจวิเคราะห์ที่ได้มีการศึกษาแล้วนั้นเหมาะสำหรับไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันบางชนิดเท่านั้น เช่น น้ำมันเมล็ดเรป, น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันดอกทานตะวัน ไม่ครอบคลุมถึงไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวและปาล์มซึ่งเป็นน้ำมันที่มีศักยภาพสูงสุดในการเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทย, ดังนั้นจึงมีแนวความคิดที่จะศึกษาและวิจัยวิธีการและมาตรฐานในการตรวจวิเคราะห์คุณสมบัติของไบโอดีเซลจากวัตถุดิบภายในประเทศ โดยเน้นที่วิธีการตรวจสอบการปนเปื้อนของสารเคมีต่างๆ ในไบโอดีเซล เพื่อเป็นแนวทางในการควบคุมคุณภาพไบโอดีเซลเพื่อให้เกิดความปลอดภัยและประโยชน์แก่ประชาชนผู้ใช้.

2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

2.1 การเตรียมตัวอย่างไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน

2.1.1 สารเคมี

1. น้ำมันมะพร้าวดิบ
2. น้ำมันเมล็ดในปาล์มดิบ
3. ปาล์มสเตียรีน
4. เมทานอลความเข้มข้น 99.8% โดยปริมาตรของบริษัท Merck
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ ของบริษัท Merck
6. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ของบริษัท Carlo Erba
7. โซเดียมซัลเฟต ของบริษัท APS Finechem

2.1.2 วิธีการทดลอง

เตรียมตัวอย่างของไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่ผลิตจากกระบวนการทรานเอสเทอริฟิเคชันในถังปฏิกรณ์แบบกะ ซึ่งประกอบด้วยขวดแก้วขนาด 0.5 ลิตรที่ประกอบเข้ากับชุดอุปกรณ์ควบแน่น, สารตั้งต้น คือ น้ำมันพืชและเมทานอล โดยมีโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา, เทสารละลายผสมระหว่างเมทานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงในน้ำมันพืชที่บรรจุอยู่ในขวดแก้วแล้วประกอบเข้ากับอุปกรณ์ชุดควบแน่น ให้ความร้อนแก่ระบบจนถึงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเริ่มจับเวลาโดยถือเป็นเวลาเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา, จากนั้นกำจัดปริมาณเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกโดยใช้กระบวนการระเหยด้วยเครื่องระเหยไอแบบหมุน, ที่ความดันบรรยากาศ

ทิ้งให้สารละลายเย็นลงในกรวยแยก จะเกิดการแยกเป็น 2 ชั้น, แยกส่วนที่อยู่ด้านล่างออกจากกรวยแยก, ล้างส่วนที่อยู่ด้านบนซึ่งก็คือเมทิลเอสเทอร์ด้วยน้ำอุ่นแล้วทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟต, ชั่งน้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ที่ได้.

2.2 วิธีการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมดในน้ำมันไบโอดีเซล ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

2.2.1 อุปกรณ์

1. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น GC-2010 ของบริษัท SHIMADZU เฟรมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์, อุณหภูมิ 380 $^{\circ}$ซ.
2. Capillary column DB-5ht ของบริษัท J&W
   เฟสคงที่ : 5% phenylpolydimethylsiloxane
   ความยาว : 15 ม.
   เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน : 0.32 มม.
   ความหนาของฟิล์ม : 0.1 ไมโครเมตร
   อุณหภูมิ : -60 – 400 $^{\circ}$ซ.
3. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
4. ขวดวัดปริมาตร ขนาด 10 และ 50 มิลลิลิตร
5. ขวดหลอดทดลอง (vial) ขนาด 10 มิลลิลิตร
6. ไมโครไซริง ขนาด 10, 100 และ 250 ไมโครลิตร

2.2.2 สารเคมี

ตารางที่ 5. รายชื่อสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
N- methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA)	> 97%	
Pyridine	AR GRADE	Fluka
n-Heptane	AR GRADE	Merck
Internal standard, Tricaprin	AR GRADE	Sigma
Glycerol	AR GRADE	Fluka

ตารางที่ 5. (ต่อ)

สารเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
Methyl caprylate	AR GRADE	
Methyl decanoate	AR GRADE	Fluka
Methyl laurate	AR GRADE	Fluka
Methyl myristate	AR GRADE	Fluka
Methyl palmitate	AR GRADE	Fluka
Methyl palmitoate	AR GRADE	Fluka
Methyl stearate	AR GRADE	Fluka
Methyl oleate	AR GRADE	Fluka
Methyl linoleate	AR GRADE	Fluka
Methyl linolenate	AR GRADE	
Methyl eicosanoate	AR GRADE	
Methyl decosanoate	AR GRADE	
Methyl tetracosanoate	AR GRADE	
Monocapryrin	AR GRADE	
Monocaprin	AR GRADE	
Monolaurin	AR GRADE	
Monomyristin	AR GRADE	
Monoplamitin	AR GRADE	
Monostearin	AR GRADE	
Dicapryrin	AR GRADE	
Dilaurin	AR GRADE	
Diplamitin	AR GRADE	
Distearin	AR GRADE	
Diolein	AR GRADE	
Tricapryrin	AR GRADE	
Trilaurin	AR GRADE	
Triplamitin	AR GRADE	
Tristearin	AR GRADE	
Triolein	AR GRADE	Sigma

2.2.3 วิธีการ

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรีนทั้งหมดและกลีเซอรีนอิสระในน้ำมันไบโอดีเซล ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี มีขั้นตอนดังนี้ :

2.2.3.1 Calibration and Standardization

1. เตรียมสารมาตรฐานสอบเทียบ (calibration standard) ตามตารางที่ 6 ละลายด้วยสารละลายไพริดีน ในขวดหลอดทดลองและเก็บสารไว้ในตู้เย็นเมื่อรอการใช้.

ตารางที่ 6. Stock Solution

สารเคมี	น้ำหนัก (มก.)	ขนาดขวดวัดปริมาตร (มล.)	ความเข้มข้น (มก./มล.)
Glycerin	25	50	0.5
Monolaurin	50	10	5
Dilaurin	50	10	5
Trilaurin	50	10	5
Internal std. (tricaprin)	80	10	8

2. เตรียมสารละลายมาตรฐานตามตารางที่ 7 สำหรับทำ calibration curve ใส่ในขวดหลอดทดลอง จากนั้นเติม MSTFA 100 ไมโครลิตร ปิดฝาขวดและเขย่าอย่างแรง ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15-20 นาที แล้วเติมสารละลายเฮปเทน 8 มล.

ตารางที่ 7. เตรียมสารละลายมาตรฐาน

Std. Solution number	1	2	3	4	5
Glycerin stock solution	10	30	50	70	100
Mono- stock solution	20	50	100	150	200
Di- stock solution	10	20	40	70	100
Tri- stock solution	10	20	40	70	100
Internal Standard	100	100	100	100	100

2.2.3.2 การเตรียมตัวอย่างไบโอดีเซล

ชั่งน้ำหนักตัวอย่างไบโอดีเซล 50 มก. โดยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ลงในขวดหลอดทดลอง เติมสาร internal standard ที่เตรียมในตารางที่ 6 ปริมาณ 100 ไมโครลิตร และสาร MSTFA ปริมาณ 100 ไมโครลิตร, จากนั้นเขย่าสารละลายอย่างแรงให้เข้ากัน วางทิ้งไว้เป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นเติมสารละลายเฮปเทน ปริมาณ 8 มล., นำตัวอย่างที่เตรียมได้ 1 ไมโครลิตร ฉีดวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.

หมายเหตุ :

สารตัวอย่างไบโอดีเซลที่นำมาวิเคราะห์จะแบ่งออกเป็น 2 ประเภท :

1. ไบโอดีเซลที่มาจากน้ำมันประเภทปาล์มมิติก : น้ำมันปาล์มสเตียริน น้ำมันปาล์มดิบ
2. ไบโอดีเซลที่มาจากน้ำมันประเภทลอริก : น้ำมันมะพร้าว

2.2.3.3 การเตรียมเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ตารางที่ 8. สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

	วิธี ASTM D6854-00 (วิธีที่ 1)	**วิธีการที่ปรับปรุงจาก ASTM D6854-00 (วิธีที่ 2)**
	Injector	
ปริมาณตัวอย่างที่ฉีด	1 ไมโครลิตร	1 ไมโครลิตร
	Column Temperature Program	
Initial temperature	50°ซ. ทิ้งไว้ 10 นาที	50°ซ. ทิ้งไว้ 1 นาที
Rate	15°ซ./นาที ถึง 180°ซ.	10°ซ./นาที ถึง 100°ซ.
Rate 2	7°ซ./นาที ถึง 230°ซ.	5°ซ./นาที ถึง 110°ซ.
Rate 3	30°ซ./นาที ถึง 380°ซ. ทิ้งไว้ 10 นาที	10°ซ./นาที ถึง 160°ซ.
Rate 4		5°ซ./นาที ถึง 230°ซ.
Rate 5		10°ซ./นาที ถึง 280°ซ.
Rate 6		20°ซ./นาที ถึง 380°ซ. ทิ้งไว้ 5 นาที
	Detector	
ชนิด	เฟลมไอออไนเซชัน	เฟลมไอออไนเซชัน
อุณหภูมิ	380 °ซ.	380 °ซ.
	Carrier Gas	
ชนิด	ฮีเลียม (Helium)	ฮีเลียม (Helium)
อัตราการไหลของแก๊ส	3 มล./นาที	3 มล./นาที

2.2.3.4 การพิจารณาผล

1. การทำคุณภาพวิเคราะห์ (qualitative analysis)

ทำคุณภาพวิเคราะห์ขององค์ประกอบของกลีเซอรีน เมทิลเอสเทอร์ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ในไบโอดีเซลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยเปรียบเทียบค่า Relative Retention time (RRT) ขององค์ประกอบต่างๆ ในสารมาตรฐานและในตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซล.

2. การทำปริมาณวิเคราะห์ (quantitative analysis)

ใช้เทคนิค Internal Standardization โดยทำ Calibration curve ของสารมาตรฐาน Monolaurin, Dilaurin, Trilaurin และ glycerol นำมาสร้างกราฟ อัตราส่วนพื้นที่พีคของสารมาตรฐานต่อสาร Internal standard (Ax/Ais) ในแกน X และ อัตราส่วนน้ำหนักของสารมาตรฐานต่อสาร Internal standard (Wx/Wis) ในแกน Y หาค่าความชัน (a) และจุดตัดแกน (b) ของสารมาตรฐานแต่ละชนิดดังสมการที่ (1) และคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักของ กลีเซอรีนอิสระ ดังสมการที่ (2) และกลีเซอรีนทั้งหมด ดังสมการที่ (3) และ (4).

$$Wx/Wis = a_x \times (Ax/Ais) + b_x \qquad (1)$$

เมื่อ

Wx = น้ำหนักของสารมาตรฐาน (มก.)
น้ำหนักของสาร Internal standard (มก.)

Ax = พื้นที่พีคของสารมาตรฐาน
พื้นที่พีคของสาร Internal standard

a_x ความชันของสารมาต่รฐาน

b_x = จุดตัดแกนของสารมาตรฐาน

$$G = (a_g \times Ag/Ais + b_g) \times Wis \times 100/W \qquad (2)$$

เมื่อ

G ร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระในสารตัวอย่าง

Ag = พื้นที่พีคของกลีเซอรีนอิสระ

Ais = พื้นที่พีคของสาร Internal standard

Wis = น้ำหนักของสาร Internal standard (มก.)

W = น้ำหนักของสารตัวอย่าง (มก.)

a_g = ความชันของสารมาตรฐานกลีเซอรอล

b_g = จุดตัดแกนของสารมาตรฐานกลีเซอรอล

Gl_i = $(a_0 * A_{gli}/Ais + b_0) \times Wis \times 100/W$ (3)

เมื่อ

Gl_i = ร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง

A_{gli} = พื้นที่พีคของกลีเซอรีนแต่ละชนิด

พื้นที่พีคของสาร Internal standard

น้ำหนักของสาร Internal standard (มก.)

W = น้ำหนักของสารตัวอย่าง (มก.)

a_0 = ความชันของสารมาตรฐานโมโน- ได- หรือไตรลอรีน

b_0 = จุดตัดแกนของสารมาตรฐานโมโน- ได- หรือไตรลอรีน

กลีเซอรีนทั้งหมด = กลีเซอรีนอิสระ + bound glycerin (4)

เมื่อ

กลีเซอรีนอิสระ = กลีเซอรีน จากสมการที่ (2)

Bound glycerin = $\Sigma (Gl_M, Gl_D, Gl_T)$

เมื่อ

Gl_M = 0.2591 x ร้อยละโดยน้ำหนักของโมโนกลีเซอไรด์จากสมการที่ (3)

0.1488 x ร้อยละโดยน้ำหนักของไดกลีเซอไรด์จากสมการที่ (3)

0.1044 x ร้อยละโดยน้ำหนักของไตรกลีเซอไรด์จากสมการที่ (3)

2.3 วิธีการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ในน้ำมันไบโอดีเซล ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

2.3.1 อุปกรณ์

1. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น GC-2010 ของบริษัท SHIMADZU เฟรมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (FID detector), อุณหภูมิ 200 °ซ.
2. Capillary column Inert Cap WAX ของบริษัท GL Sciences
   เฟสคงที่ : polyethylene glycol
   ความยาว : 15 ม.
   เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน : 0.32 มม.
   ความหนาของฟิล์ม : 0.1 ไมโครลิตร
   อุณหภูมิ : 230 °ซ.
3. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
4. ขวดวัดปริมาตร ขนาด 50 มิลลิลิตร
5. ปิเปต ขนาด 5 มิลลิลิตร
6. ขวดหลอดทดลอง ขนาด 10 มิลลิลิตร

2.3.2 สารเคมี

1. สารละลายเฮปเทน (n-heptane) ความบริสุทธิ์ AR GRADE ของบริษัท Merck
2. FAME Mixture C8-C24 ของบริษัท Supelco
3. Methyl caprylate ของบริษัท Fluka
4. Methyl decosanoate ของบริษัท Fluka

2.3.3 วิธีการ

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในน้ำมันไบโอดีเซล ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี มีขั้นตอนดังนี้ :

2.3.3.1. การเตรียมสาร Internal standard

ชั่งน้ำหนักสาร Internal standard 500 มก. โดยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร ละลายด้วยสารละลายเฮปเทน ให้มีความเข้มข้น 10 มก./มล.

2.3.3.2. การเตรียมสารตัวอย่างไบโอดีเซล

ชั่งน้ำหนักตัวอย่างไบโอดีเซล 250 มก. โดยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ลงในขวดหลอดทดลอง เติมสาร Internal standard ที่เตรียมในข้อ 1. ปริมาตร 5 มิลลิลิตร, จากนั้นเขย่าสารละลายให้เข้ากัน นำตัวอย่างที่เตรียมได้ 1 ไมโครลิตร ฉีดวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.

2.3.3.3. การเตรียมเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

Split flow rate : 20-100 มล./นาที

Injector temperature : 200 $^{\circ}$ซ.

Carrier gas : ฮีเลียม 1-2 มล./นาที

Oven temperature : 200 $^{\circ}$ซ.

2.3.3.4. การพิจารณาผล

1. การทำคุณภาพวิเคราะห์ (qualitative analysis)

ทำคุณภาพวิเคราะห์ขององค์ประกอบเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยเปรียบเทียบค่า Retention time (RT) ของเมทิลเอสเทอร์ในสารมาตรฐานและในตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซล.

2. การทำปริมาณวิเคราะห์ (quantitative analysis)

หาปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ ในน้ำมันไบโอดีเซลตามสมการที่ 5

$$C = \frac{\sum A}{Ais} \times \frac{Cis \times Vis}{W} \times 100 \qquad (5)$$

เมื่อ

$\sum A$ = พื้นที่พีคทั้งหมดของเมทิลเอสเทอร์

Ais = พื้นที่พีคของสาร Internal standard

Cis = ความเข้มข้นของสาร Internal standard (มก./มล.

Vis = ปริมาตรของสาร Internal standard (มล.)

W = น้ำหนักของสารตัวอย่าง (มก.)

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

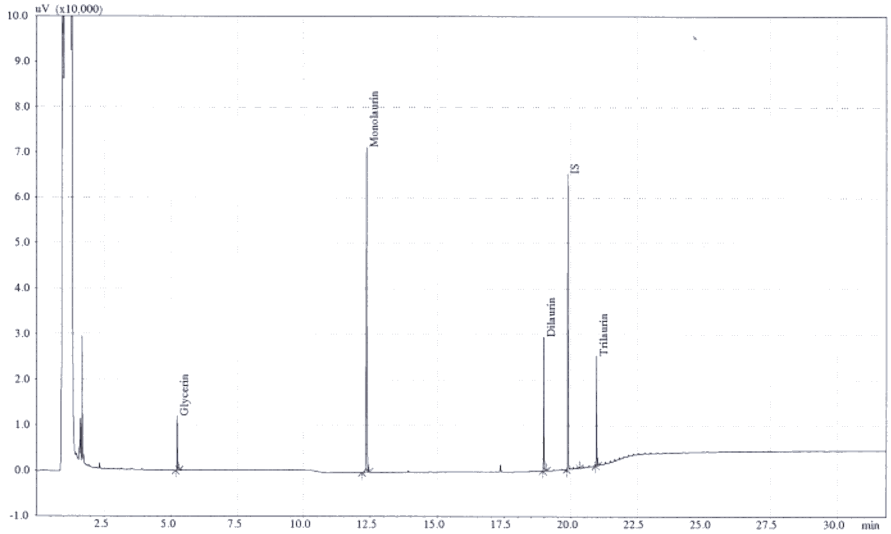
3.1 วิธีมาตรฐาน ASTM D6854-00 (วิธีที่ 1)

calibration ของสารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนลอรีน ไดลอรีน และไตรลอรีน ได้จากการเตรียมสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน ตามตารางที่ 7 แล้วฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ผลที่ได้แสดงโครมาโทแกรมดังรูปที่ 1, นำค่าที่ได้ไปสร้างกราฟ calibration ของสารมาตรฐานแต่ละชนิด เพื่อหาความชัน (a) และจุดตัดแกน (b) ดังแสดงในตารางที่ 9.

โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้ทำการทดลองให้ครอบคลุมในช่วงที่ตรงตามมาตรฐาน โดยความเข้มข้นของกลีเซอรีน คิดเทียบกับร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระ คือ 0.005-0.05, ซึ่งมาตรฐานได้กำหนดให้มีค่าไม่เกิน 0.02 และความเข้มข้นของโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ จะคิดรวมกัน เทียบกับร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนทั้งหมด คือ 0.05-0.5 ซึ่งมาตรฐานได้กำหนดให้มีค่าไม่เกิน 0.24.

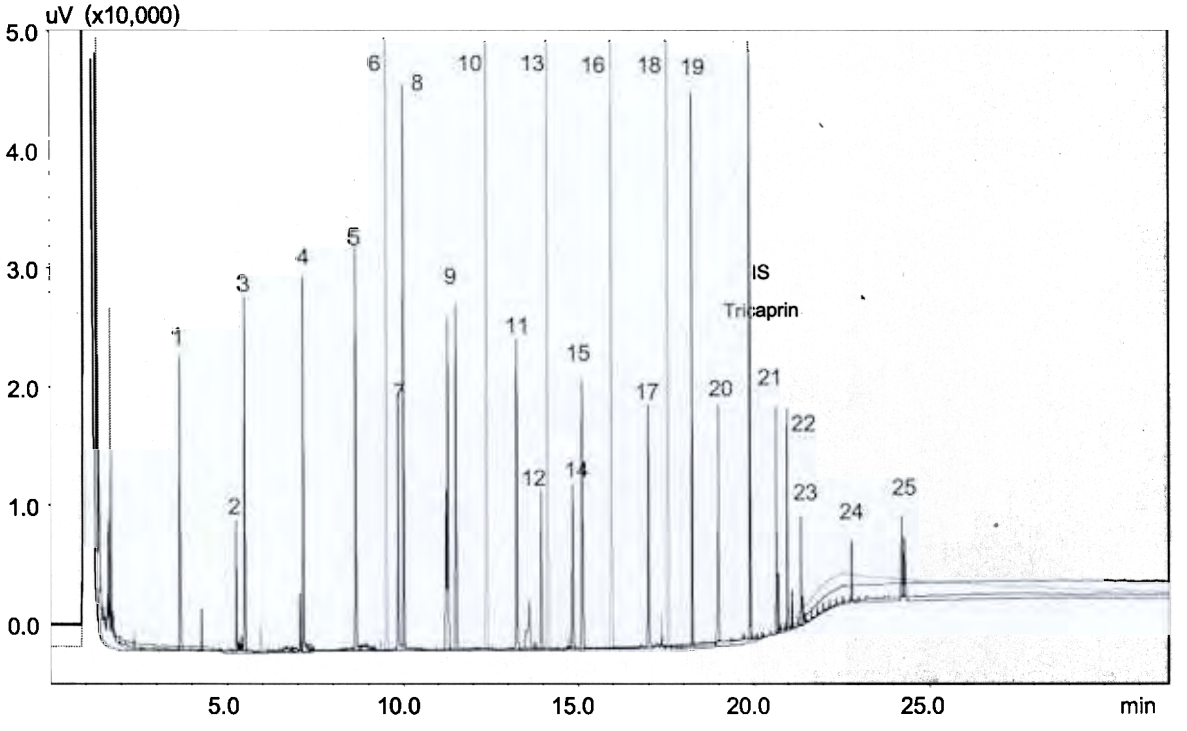
ตารางที่ 9. ความชัน (a) และจุดตัดแกน (b) ของ Calibration curve

สาร	ความชัน (a)	จุดตัดแกน (b)	r^2
กลีเซอรอล	0.4370	-0.0249	0.998
โมโนลอรีน	0.6315	-0.1350	0.994
ไดลอรีน	0.9636	-0.0788	0.995
ไตรลอรีน	1.5074	-0.1099	0.996



รูปที่ 1. โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานที่ใช้ในการสร้างกราฟ calibration เพื่อหาค่าความชัน (a) และจุดตัดแกน (b).

ผลการวิเคราะห์ค่า Relative retention time ของสารมาตรฐาน โดยนำสารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ มาทำอนุพันธ์ โดยใช้ MSTFA เป็นสารก่ออนุพันธ์ เพื่อช่วยเพิ่มการกลายเป็นไอของสาร, จากนั้นวิเคราะห์สารมาตรฐานด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ดังที่กล่าวไว้ในบทที่ 2, โครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์สารมาตรฐาน กลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ แสดงในรูปที่ 2, ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าพีคของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์แยกออกจากกัน โดยมีการเรียงลำดับของค่า Relative retention time ของเมทิลเอสเทอร์ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมจากน้อยไปมาก, ส่วนผลการวิเคราะห์สารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ พบว่าพีคของสารมาตรฐานแต่ละชนิดแยกออกจากกัน แต่มีความเหลื่อมล้ำของพีคของสารกลีเซอไรด์ในแต่ละกลุ่มและแยกออกจากพีคของเมทิลเอสเทอร์ ยกเว้น กลีเซอรอล และโมโนกลีเซอไรด์ที่มีจำนวนคาร์บอนต่ำ ซึ่งอาจมีการซ้อนทับในช่วงของเมทิลเอสเทอร์ได้ ค่า Relative retention time ของสารมาตรฐาน แสดงในตารางที่ 10.



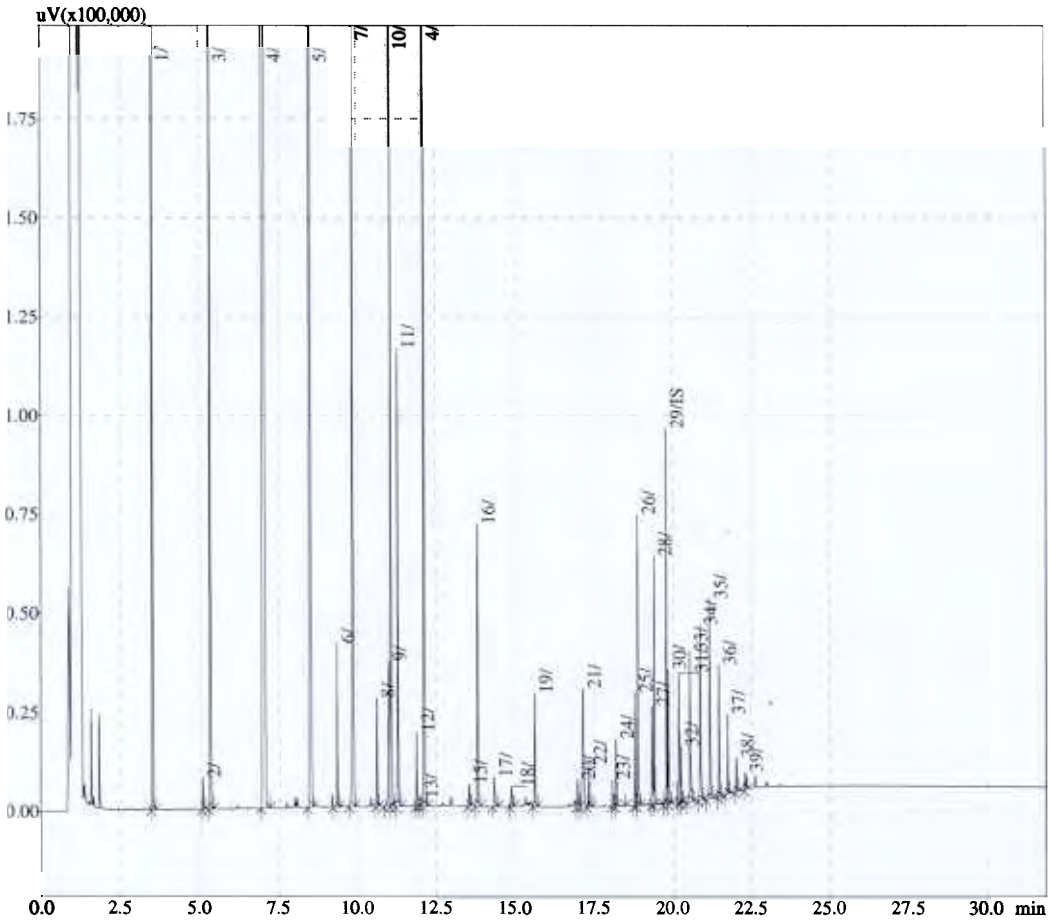
รูปที่ 2. โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ (วิธีที่ 1).

ตารางที่ 10. ค่า Relative retention time ของสารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ (วิธีที่ 1)

สารมาตรฐาน	พีค	Relative retention time
Methyl caprylate (C8:0)		0.18
Glycerol	2	
Methyl decanoate (C10:0)	3	
Methyl laurate (C12:0)	4	
Methyl myristate (C14:0)	5	
Monocapryrin (C8:0)	6	
Methyl palmitoate (C16:1)	7	0.50
Methyl palmitate (C16:0)	8	0.50
Methyl linoleate (C18:2)	9	
Methyl oleate (C18:1)	9	
Methyl stearate (C18:0)	9	0.58
Monolaurin (C12:0)	10	
Methyl eicosanoate (C20:0)	11	
Dicapryrin (C8:0)	12	
Monomyristin (C14:0)	13	
Methyl linolenate (C18:3)	14	
Methyl decosanoate (C22:0)	15	0.76
Monoplamitin (C16:0)	16	0.80
Methyl tetracosanoate (C24:0)	17	0.86
Monostearin (C18:0)	18	
Tricapryrin (C8:0)	19	
Dilaurin (C12:0)	20	
Tricaprin (C10:0)	IS	1.00
Diplamitin (C16:0)	21	1.02
Trilaurin (C12:0)	22	.05
Distearin (C18:0)	23	.07
Trimyristin (C14:0)	24	15
Triplamitin (C16:0)		
Tristearin (C18:0)	25	.23

โครมาโทแกรมและผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด ของไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันประเภทลอริกและปาล์มมิติก มีดังนี้ :

โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าว ตัวอย่างที่ 1 และ 2 แสดงในรูปที่ 3 และ 4



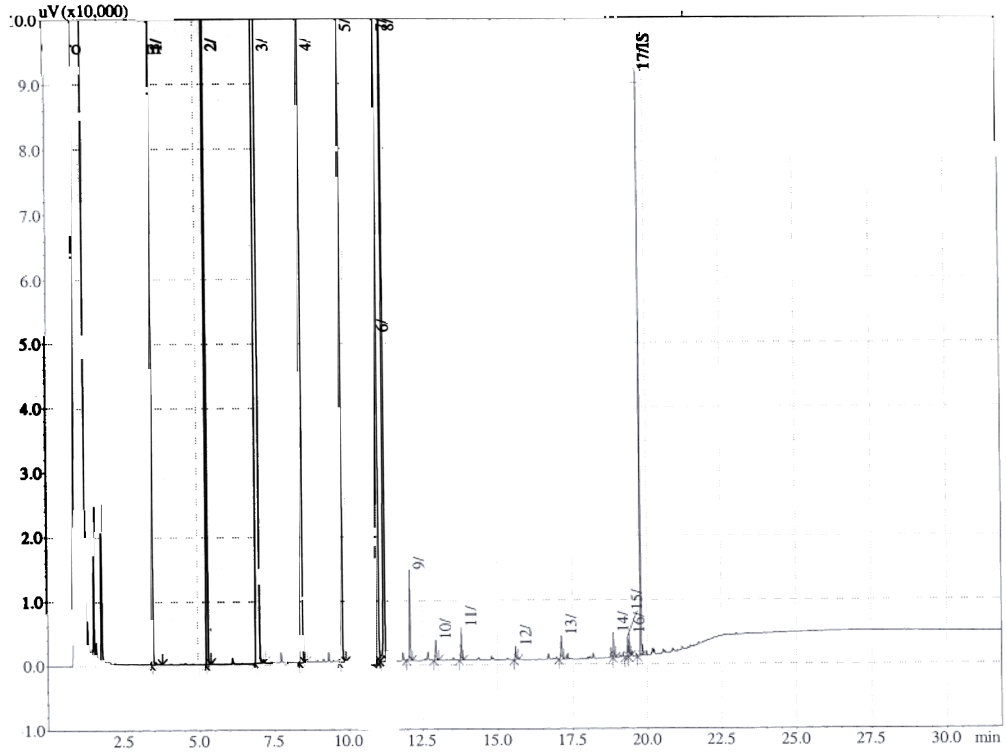
รูปที่ 3. โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 1 (วิธีที่ 1).

วิเคราะห์ผลจากโครมาโทแกรม รูปที่ 3. โดยการหาค่า relative retention time ของสารตัวอย่าง แล้วเทียบกับตาราง relative retention time ของสารมาตรฐาน (ตารางที่ 10) จะแสดงตำแหน่งองค์ประกอบของกลีเซอรอล, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ ดังนี้ :

ตารางที่ 11. การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 1 (วิธีที่ 1)

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	Relative retention time	พื้นที่	สาร
	3.500	0.18	667228.3	FAME C8:0
2	5.088	0.26	12583.	Glycerol
3	5.320	0.27	513084.9	FAME C10:0
4	7.029	0.36	4216806	FAME C12:0
5	8.496	0.43	1651438	FAME C14:0
6	9.334	0.47	40126.2	Mono- C8:0
7	9.842	0.50	749640.9	FAME C16:0
8	10.604	0.54	49817.5	Mono- C10:0
9	10.991	0.56	84725.9	FAME C18:2
10	11.061	0.56	438764	FAME C18:1
	11.278	0.57	228615.9	FAME C18:0
14	12.122	0.61	496839.2	Mono- C12:0
16	13.818	0.70	162326.9	Mono- C14:0
19	15.625	0.79	66993.9	Mono- C16:0
22	7.336	0.88	21635.2	Mono- C18:0
24	18.189	0.92	38110.	Tri- C8:0
26	18.877	0.95	111281.7	Di- C12:0
29	19..784	1.00	137058	Internal standard
	20.179	.02	68310.9	Di- C16:0
32	20.244	.02	20219.2	Di- C16:0
34	20.858	.05	90638.7	Tri- C12:0
35	21.166	.07	86340.4	Di- C18:0

ผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด ตามสมการที่ (2) (3) และ(4) พบว่า ค่าร้อยละของกลีเซอรีนอิสระมีค่าเท่ากับ 0.024 และร้อยละของกลีเซอรีนทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 2.370 ซึ่งมีค่าโมโนกลีเซอไรด์ เท่ากับ 6.188 ไดกลีเซอไรด์ เท่ากับ 3.097 และไตรกลีเซอไรด์ เท่ากับ 2.933 ตามลำดับ.



รูปที่ 4. โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 2 (วิธีที่ 1).

วิเคราะห์ผลจากโครมาโทแกรม รูปที่ 4. โดยการหาค่า relative retention time ของสารตัวอย่าง แล้วเทียบกับตาราง relative retention time ของสารมาตรฐาน (ตารางที่ 10) จะแสดงตำแหน่งองค์ประกอบของกลีเซอรอล, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ ดังนี้ :

ตารางที่ 12. การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 2 (วิธีที่ 1)

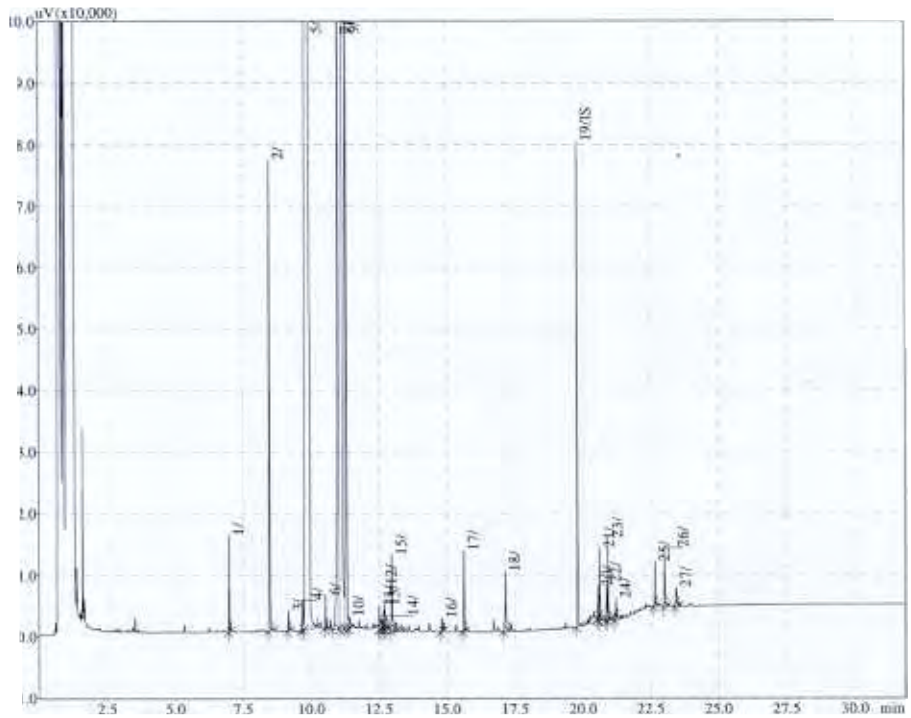
ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	Relative retention time	พื้นที่	สาร
	3.496	0.18	768794.1	FAME C8:0
2	5.318	0.27	600268.5	FAME C10:0
3	7.034	0.36	5181974	FAME C12:0
4	8.499	0.43	2088690	FAME C14:0
5	9.843	0.50	991259.5	FAME C16:0
6	10.989	0.56	116414.6	FAME C18:2

ตารางที่ 12. (ต่อ)

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	Relative retention time	พื้นที่	สาร
	11.062	0.56	616949.7	FAME C18:1
8	11.277	0.57	320773.8	FAME C18:0
9	12.092	0.61	29652.5	Mono- C12:0
	3.800	0.70	11671.7	Mono- C14:0
12	15.613	0.79	5328.	Mono- C16:0
13	17.130	0.87	10272.8	Mono- C18:0
14	18.872	0.95	6253.2	Di- C12:0
17	19.782	.00	122593.9	Internal standard

ผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด ตามสมการที่ (2) (3) และ (4) พบว่าไม่มีกลีเซอรีนอิสระ และร้อยละของกลีเซอรีนทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 0.067 ซึ่งมีค่าโมโนกลีเซอไรด์ เท่ากับ 0.257 ไดกลีเซอไรด์มีค่าน้อยมาก ไม่สามารถตรวจวัดได้ และไม่มีไตรกลีเซอไรด์.

โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียริน ตัวอย่างที่ 3 และ 4 แสดงในรูปที่ 5 และ 6.



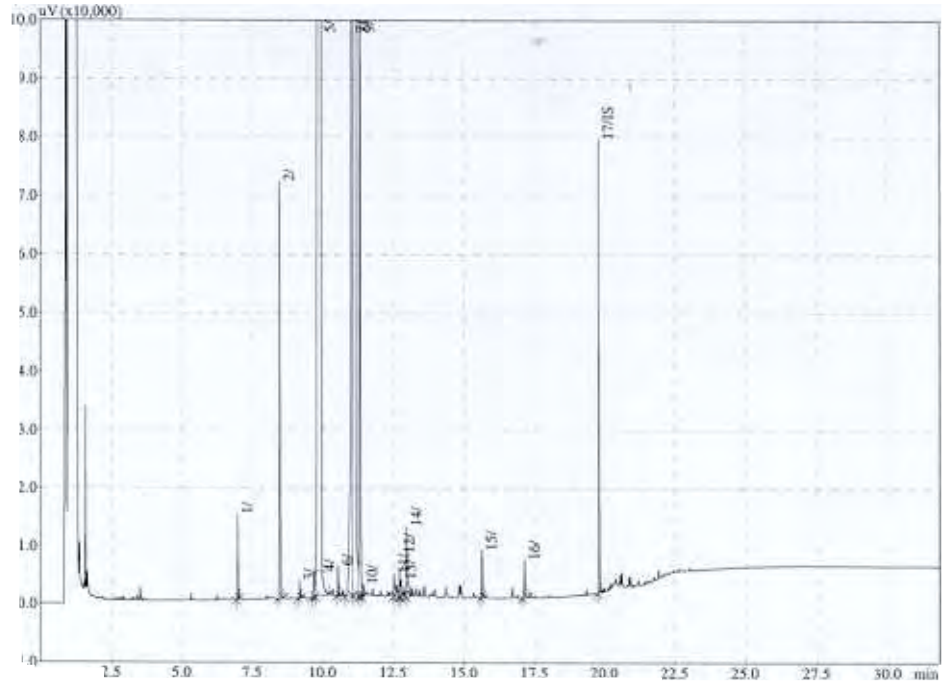
รูปที่ 5. โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 3 (วิธีที่ 1).

วิเคราะห์ผลจากโครมาโทแกรม รูปที่ 5. โดยการหาค่า relative retention time ของสารตัวอย่าง แล้วเทียบกับตาราง relative retention time ของสารมาตรฐาน (ตารางที่ 10) จะแสดงตำแหน่งองค์ประกอบของกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ ดังนี้ :

ตารางที่ 13. การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 3 (วิธีที่ 1)

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	Relative retention time	พื้นที่	สาร
	6.969	0.35	25396	FAME C12:0
	8.467	0.43	128409.6	FAME C14:0
4	9.676	0.49	11453.8	FAME C16:1
5	9.913	0.50	5876037	FAME C16:0
	11.015	0.56	571627.69	FAME C18:2
8	11.123	0.56	2858994	FAME C18:1
9	11.297	0.57	440006.7	FAME C18:0
15	12.957	0.65	31177	FAME C20:0
17	15.619	0.79	31631.9	Mono- C160
18	17.135	0.87	24103.3	Mono- C180
19	19.790	.00	115334.3	Internal standard
22	20.841	.05	11378.9	Tri- C12:0
24	21.200	.07	8620.6	Di- C18:0

ผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด ตามสมการที่ (2) (3) และ(4) พบว่า ไม่มีกลีเซอรีนอิสระ และร้อยละของกลีเซอรีนทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 0.095 ซึ่งมีค่าโมโนกลีเซอไรด์ เท่ากับ 0.266 ไดกลีเซอไรด์มีค่าน้อยมาก ไม่สามารถตรวจวัดได้ และไตรกลีเซอไรด์ เท่ากับ 0.251.



รูปที่ 6. โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 4 (วิธีที่ 1).

วิเคราะห์ผลจากโครมาโทแกรม รูปที่ 6. โดยการหาค่า relative retention time ของสารตัวอย่าง แล้วเทียบกับตาราง relative retention time ของสารมาตรฐาน (ตารางที่ 10) จะแสดงตำแหน่งองค์ประกอบของกลีเซอรอล, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ ดังนี้ :

ตารางที่ 14. การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 4 (วิธีที่ 1)

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	Relative retention time	พื้นที่	สาร
	6.969	0.35	24047	FAME C12:0
2	8.467	0.43	121479.7	FAME C14:0
5	9.913	0.50	5742066	FAME C16:0
7	11.014	0.56	560648.5	FAME C18:2
8	11.123	0.56	2806904	FAME C18:1
9	11.298	0.57	430816.2	FAME C18:0
14	12.959	0.65	32259.4	FAME C20:0
15	15.621	0.79	19913.5	Mono- C160
	17.135	0.87	15967.4	Mono- C180
	19.790	.00	106231.4	Internal standard

ผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด ตามสมการที่ (2) (3) และ (4) พบว่า ไม่มีกลีเซอรีนอิสระ และร้อยละของกลีเซอรีนทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 0.038 ซึ่งมีค่าโมโนกลีเซอไรด์ เท่ากับ 0.146 ไม่มีไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์.

3.2 วิธีที่ปรับปรุงจากมาตรฐาน ASTM D6854-00 (วิธีที่ 2)

Calibration curve ของสารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโน ได และไตรลอรีน สามารถนำค่าความชัน (a) และจุดตัดแกน (b) ของสารมาตรฐานทั้ง 4 ชนิด จากตารางที่ 4 ไปใช้ได้.

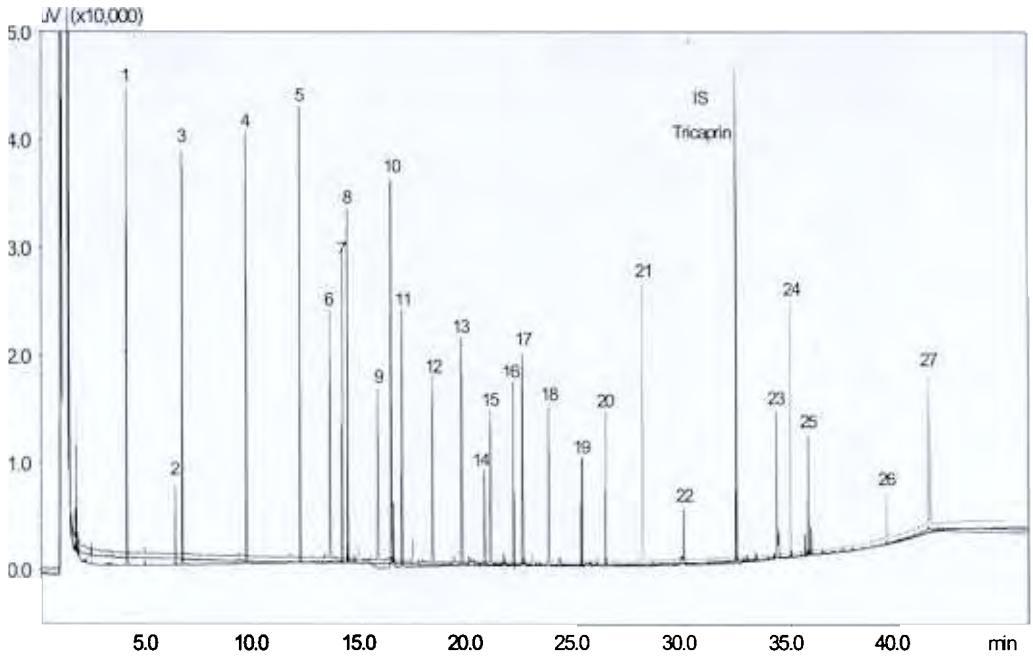
ผลการวิเคราะห์ค่า Relative retention time ของสารมาตรฐาน โดยนำสารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ มาทำการทดลอง ดังที่กล่าวไว้ในบทที่ 2, โครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์สารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์แสดงในรูปที่ 7, ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าพีคของสารมาตรฐานเมทิลเอส-เทอร์แยกออกจากกัน โดยมีการเรียงลำดับของค่า Relative retention time ของเมทิลเอสเทอร์ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมจากน้อยไปมาก, ส่วนผลการวิเคราะห์สารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโน-กลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ พบว่าพีคของสารมาตรฐานแต่ละชนิดแยกออกจากกัน และแยกออกจากพีคของเมทิลเอสเทอร์, ค่า Relative retention time ของสารมาตรฐานแสดงในตารางที่ 15.

ตารางที่ 15. ค่า Relative retention time ของสารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ (วิธีที่ 2)

สารมาตรฐาน	พีค	Relative retention time
Methyl caprylate (C8:0)		0.12
Glycerol	2	0.19
Methyl decanoate (C10:0)	3	
Methyl laurate (C12:0)	4	
Methyl myristate (C14:0)	5	0.37
Monocapryrin (C8:0)	6	0.41
Methyl palmitoate (C16:1)		
Methyl palmitate (C16:0)		0.44
Monocaprin (C10:0)	9	0.48

ตารางที่ 15. (ต่อ)

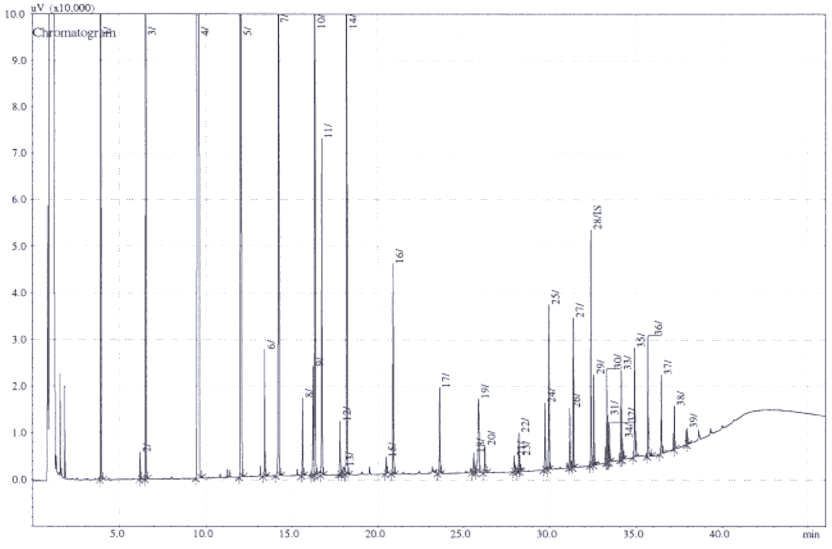
สารมาตรฐาน	พีค	Relative retention time
	10	0.50
Methyl oleate (C18:1)	10	
Methyl stearate (C18:0)	11	
Monolaurin (C12:0)	12	
Methyl eicosanoate (C20:0)	13	0.60
Dicapryrin (C8:0)	14	0.64
Monomyristin (C14:0)	15	0.65
Methyl linolenate (C18:3)	16	
Methyl decosanoate (C22:0)	17	
Monoplamitin (C16:0)	18	
Methyl tetracosanoate (C24:0)	19	0.78
Monostearin (C18:0)	20	
Tricapryrin (C8:0)	21	0.87
Dilaurin (C12:0)	22	0.92
Tricaprin (C10:0)	IS	.00
Dipalmitin (C16:0)	23	.06
Trilaurin (C12:0)	24	.08
Distearin (C18:0)	25	10
Tripalmitin (C16:0)	26	
Tristearin (C18:0)	27	.28



รูปที่ 7. โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลี เซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ (วิธีที่ 2).

โครมาโทแกรมและผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด ในไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันประเภทลอริกและปาล์มมิติก มีดังนี้ :

โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 1 และ 2 แสดงในรูปที่ 8 และ 9 ตามลำดับ.



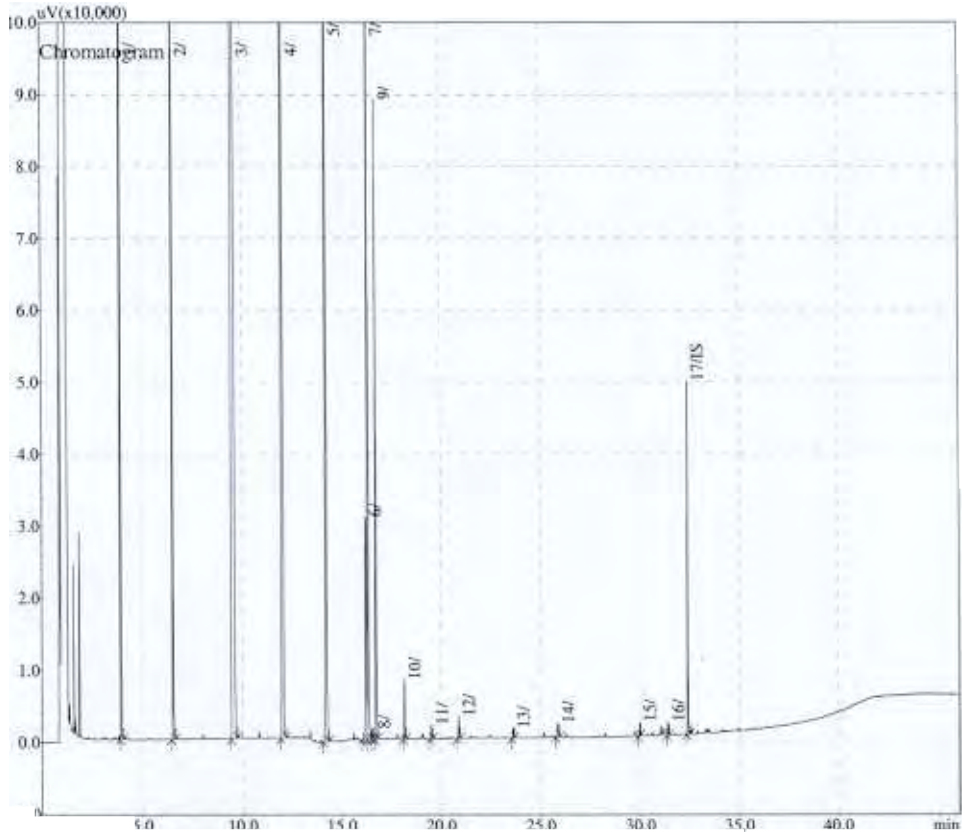
รูปที่ 8. โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมัน มะพร้าวตัวอย่างที่ 1 (วิธีที่ 2).

วิเคราะห์ผลจากโครมาโทแกรม รูปที่ 8 โดยการหาค่า relative retention time ของสารตัวอย่าง แล้วเทียบกับตาราง relative retention time ของสารมาตรฐาน (ตารางที่ 15) จะแสดงตำแหน่งองค์ประกอบของกลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิล-เอสเทอร์ ดังนี้ :

ตารางที่ 16. การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 1 (วิธีที่ 2)

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	Relative retention time	พื้นที่	สาร
	3.940	0.12	586644.8	FAME C8:0
2	6.201	0.19	11042.7	Glycerol
3	6.526	0.20	445706.9	FAME C10:0
4	9.589	0.30	3698330	FAME C12:0
		0.37	1441336	FAME C14:0
	13.404	0.41	59046.9	Mono- C8:0
		0.44	645058.8	FAME C16:0
	15.611	0.48	42525.7	Mono- C10:0
	16.221	0.50	70184.2	FAME C18:2
10	16.349	0.50	374951.2	FAME C18:1
11	16.742	0.52	193889.9	FAME C18:0
14	18.207	0.56	423620.3	Mono- C12:0
16	20.910	0.65	137806.8	Mono- C14:0
17	23.624	0.73	58538.9	Mono- C16:0
19	25.878	0.80	86134.6	Mono- C18:0
22	28.214	0.87	24455.9	Tri- C8:0
25	29.961	0.93	89859.5	Di- C12:0
28	32.386	.00	116860.1	Internal standard
34	34.198	.06	8859.5	Di- C16:0
35	34.908	.08	72529.4	Tri- C12:0
36	35.687	10	71013.9	Di- C18:0

ผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด ตามสมการที่ (2) (3) และ(4) พบว่า ค่าร้อยละของกลีเซอรีนอิสระมีค่าเท่ากับ 0.026 และร้อยละของกลีเซอรีนทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 2.262 ซึ่งมีค่าโมโนกลีเซอไรด์ เท่ากับ 6.777 ไดกลีเซอไรด์ เท่ากับ 2.116 และไตรกลีเซอไรด์ เท่ากับ 1.829 ตามลำดับ.



รูปที่ 9. โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 2 (วิธีที่ 2).

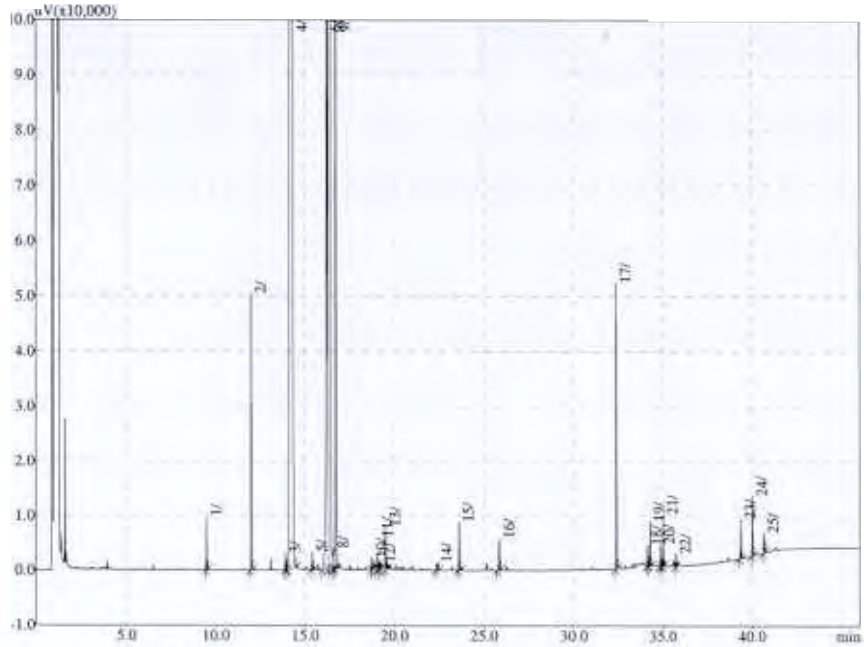
วิเคราะห์ผลจากโครมาโทแกรม รูปที่ 9. โดยการหาค่า relative retention time ของสารตัวอย่าง แล้วเทียบกับตาราง relative retention time ของสารมาตรฐาน (ตารางที่ 15) จะแสดงตำแหน่งองค์ประกอบของกลีเซอรอล, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ ดังนี้ :

ตารางที่ 17. การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 2 (วิธีที่ 2)

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	Relative retention time	พื้นที่	สาร
	3.938	0.12	702932.9	FAME C8:0
2	6.525	0.20	534019.6	FAME C10:0
3	9.597	0.30	4549951	FAME C12:0
4	12.052	0.37	1779212	FAME C14:0
5	14.239	0.44	810959.7	FAME C16:0
6	16.221	0.50	97137.2	FAME C18:2
7	16.353	0.51	488806.9	FAME C18:1
9	16.744	0.52	246637.3	FAME C18:0
10	18.163	0.56	23335.2	Mono- C12:0
12	20.889	0.65	9431.9	Mono- C14:0
13	23.613	0.73	4390.5	Mono- C16:0
14	25.851	0.80	8438.2	Mono- C18:0
		0.92	4756.3	Di- C12:0
17	32.381	.00	101127.2	Internal standard

ผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด ตามสมการที่ (2) (3) และ (4) พบว่า ไม่มีกลีเซอรีนอิสระ และร้อยละของกลีเซอรีนทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 0.063 ซึ่งมีค่าโมโนกลีเซอไรด์ เท่ากับ 0.243 ไดกลีเซอไรด์มีค่าน้อยมาก ไม่สามารถตรวจวัดได้ และไม่มีไตรกลีเซอไรด์.

โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 3 และ 4 แสดงในรูปที่ 10 และ 1 ตามลำดับ.



รูปที่ 10. โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 3 (วิธีที่ 2)

วิเคราะห์ผลจากโครมาโทแกรม รูปที่ 10 โดยการหาค่า relative retention time ของสารตัวอย่าง แล้วเทียบกับตาราง relative retention time ของสารมาตรฐาน (ตารางที่ 15.) จะแสดงตำแหน่งองค์ประกอบของกลีเซอรอล, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ ดังนี้ :

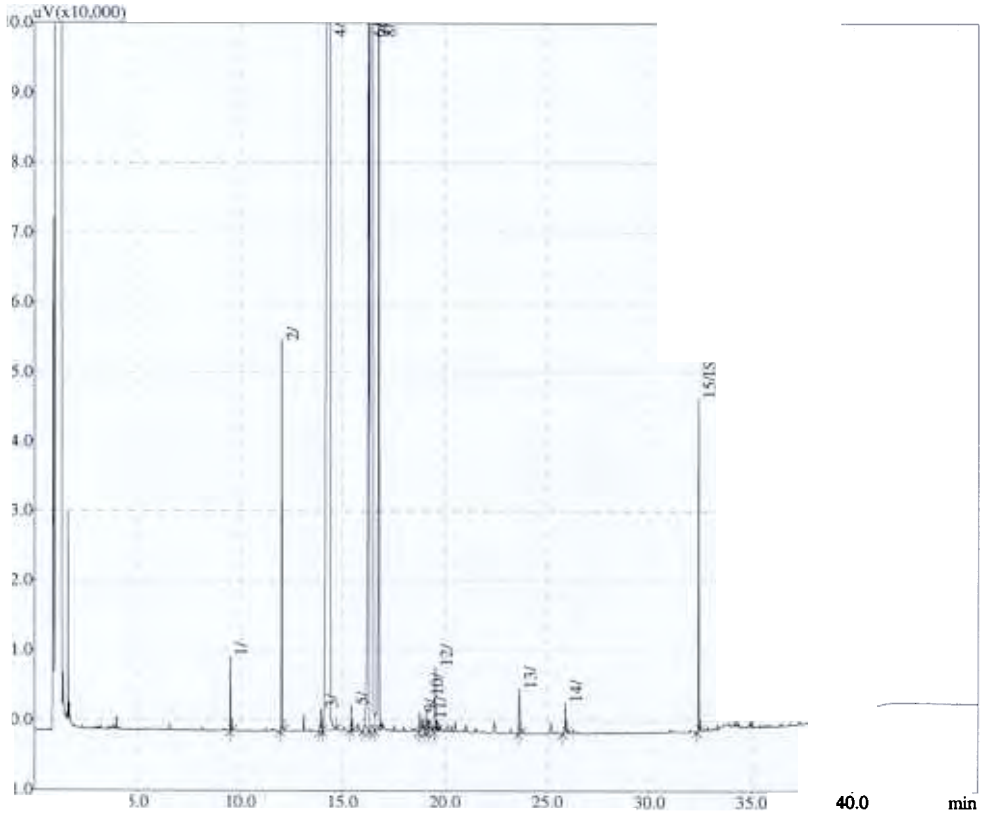
ตารางที่ 18. การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 3 (วิธีที่ 2)

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	Relative retention time	พื้นที่	สาร
	9.478	0.29	21383.5	FAME C12:0
2	11.993	0.37	107695.8	FAME C14:0
		0.43	7829.9	FAME C16:1
5	14.333	0.44	4972933	FAME C16:0
7	16.245	0.50	544114.6	FAME C18:2
8	16.432	0.51	2335213	FAME C18:1
10	16.757	0.52	356654.4	FAME C18:0
15	19.513	0.60	23954.6	FAME C20:0
17	23.610	0.73	27377.2	Mono- C16:0

ตารางที่ 18. (ต่อ)

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	Relative retention time	พื้นที่	สาร
18	25.849	0.80	20753.4	Mono- C180
19	32.387	.00	107769	Internal standard
21	34.861	.06	7713.	Di- C16:0
23	35.018	1.08	20086.7	Tri- C12:0
24	35.746	10	4992.8	Di- C18:0
25	39.392	22	17477.8	Tri- C16:0

ผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด ตามสมการที่ (2) (3) และ (4) พบว่า ไม่มีกลีเซอรีนอิสระ และร้อยละของกลีเซอรีนทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 0.156 ซึ่งมีค่าโมโนกลีเซอไรด์ เท่ากับ 0.230 ไดกลีเซอไรด์ เท่ากับ 0.194 และไตรกลีเซอไรด์ เท่ากับ 0.650 ตามลำดับ.



รูปที่ 11. โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 4 (วิธีที่ 2).

วิเคราะห์ผลจากโครมาโทแกรม รูปที่ 11 โดยการหาค่า relative retention time ของสารตัวอย่าง แล้วเทียบกับตาราง relative retention time ของสารมาตรฐาน (ตารางที่ 15) จะแสดงตำแหน่งองค์ประกอบของกลีเซอรอล, โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ ดังนี้ :

ตารางที่ 19. การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสเตียรินตัวอย่างที่ 4 (วิธีที่ 2)

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	Relative retention time	พื้นที่	สาร
	9.506	0.29	23440.8	FAME C12:0
2	12.021	0.37	117281.6	FAME C14:0
	13.950	0.43	10837.9	FAME C16:1
4	14.371	0.44	5485609	FAME C16:0
6	16.279	0.50	505154.	FAME C18:2
7	16.472	0.51	2682855	FAME C18:1
8	16.793	0.52	426911.3	FAME C18:0
	19.542	0.60	28012.4	FAME C20:0
	23.638	0.73	20350.1	Mono- C160
	25.879	0.80	15665.8	Mono- C180
15	32.404	.00	101086.8	Internal standard

ผลการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด ตามสมการที่ (2) (3) และ(4) พบว่า ไม่มีกลีเซอรีนอิสระ และร้อยละของกลีเซอรีนทั้งหมดมีค่าเท่ากับ 0.033 ซึ่งมีค่าโมโนกลีเซอไรด์ เท่ากับ 0.127 ไม่มีไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์.

มาตรฐาน ASTM 6854-00 พิจารณาค่าโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ เป็นช่วงของ Relative Retention Time (RRT) โดยกำหนดช่วงค่า RRT ของโมโนกลีเซอไรด์ 0.76, 0.83-0.86 ไดกลีเซอไรด์ 1.05-1.09 และไตรกลีเซอไรด์ 1.16-1.31 และระบุว่าไม่เหมาะสมสำหรับใช้วิเคราะห์น้ำมันประเภทลอริก เนื่องจากเกิดการซ้อนทับกันของพีคที่มีคาร์บอนอะตอมต่ำ.

เมื่อพิจารณาพีคคาร์บอนอะตอมต่ำ (C8 - C12) เช่น พีคไตรกลีเซอไรด์คาร์บอนอะตอม C8 และ C12 มีค่า RRT เท่ากับ 0.95 และ 1.05 ตามลำดับ, จะเห็นได้ว่าค่า RRT ซ้อนทับอยู่ในช่วง RRT ของไดกลีเซอไรด์ และพีคไดกลีเซอไรด์ ที่คาร์บอนอะตอม C8 และ C12 มีค่า RRT เท่ากับ

0.70 และ 0.90 ตามลำดับ, จะเห็นได้ว่าค่า RRT ไม่อยู่ในช่วงค่า RRT ที่กำหนดไว้ แต่อาจจะซ้อนอยู่ในช่วงพีคโมโนกลีเซอไรด์หรือเมทิลเอสเทอร์ได้ ส่งผลให้ค่าที่วิเคราะห์ได้ไม่ถูกต้อง.

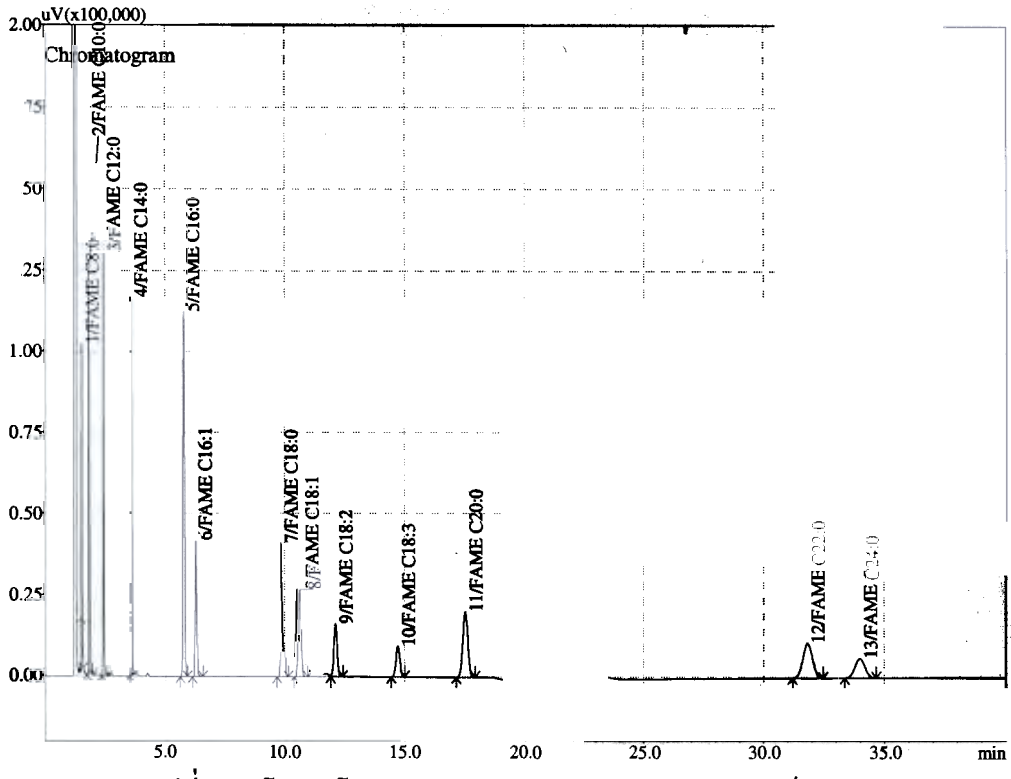
การทดลองนี้จึงได้ปรับปรุงวิธีการวิเคราะห์ เพื่อให้สามารถใช้สำหรับน้ำมันประเภทลอริกได้ โดยวิธีที่ 1 ได้ทำการทดลองตามมาตรฐาน ASTM 6854-00 แต่จะระบุค่า RRT ของพีคโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ในช่วงคาร์บอน 8-20 อะตอม ซึ่งไม่มีพีคใดซ้อนทับกัน ส่งผลให้ค่าที่วิเคราะห์ได้ถูกต้องมากกว่าการพิจารณาค่า RRT เป็นช่วงตามมาตรฐาน ASTM 6854-00, แต่เมื่อวิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์ต่ำ ซึ่งมีพีคของกลีเซอไรด์ปรากฏอยู่มาก ค่า RRT ที่วิเคราะห์ได้มีค่าใกล้เคียงกัน ทำให้การระบุพีคมีความคลาดเคลื่อน ส่งผลให้ค่าที่วิเคราะห์ได้ไม่ถูกต้อง.

อย่างไรก็ตาม ได้ปรับปรุงเพื่อให้ได้ค่าวิเคราะห์ที่ถูกต้องมากขึ้น โดยวิธีที่ 2 ได้ทำการขยายช่วงพีคของโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ โดยการใช้โปรแกรมอุณหภูมิ เพื่อทำให้ค่า RRT แยกออกจากกันอย่างชัดเจน การระบุพีคมีความถูกต้อง ทำให้สามารถนำมาใช้วิเคราะห์กับน้ำมันไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์ ต่ำได้.

การปรับปรุงวิธีการวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธีนี้ เหมาะสมสำหรับใช้วิเคราะห์น้ำมันประเภทลอริกและปาล์มมิติกได้ แต่วิธีที่ 2 จะให้ผลวิเคราะห์ที่ถูกต้องมากกว่าวิธีที่ 1 เพราะเมื่อมีการขยายช่วงพีคโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ทำให้การระบุพีคถูกต้องมากขึ้น.

3.3 วิธีการหาปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ในตัวอย่างไบโอดีเซล

ผลการวิเคราะห์ค่า Retention time (RT) ของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ตามสภาวะที่กล่าวไว้ในบทที่ 2, โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ แสดงในรูปที่ 12 โดยเรียงลำดับพีคจากเวลาน้อยไปมาก คือ C8, C10, C12, C14, C16,C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, C20, C22, C24, ค่า Retention time ของสารมาตรฐาน แสดงในตารางที่ 20.

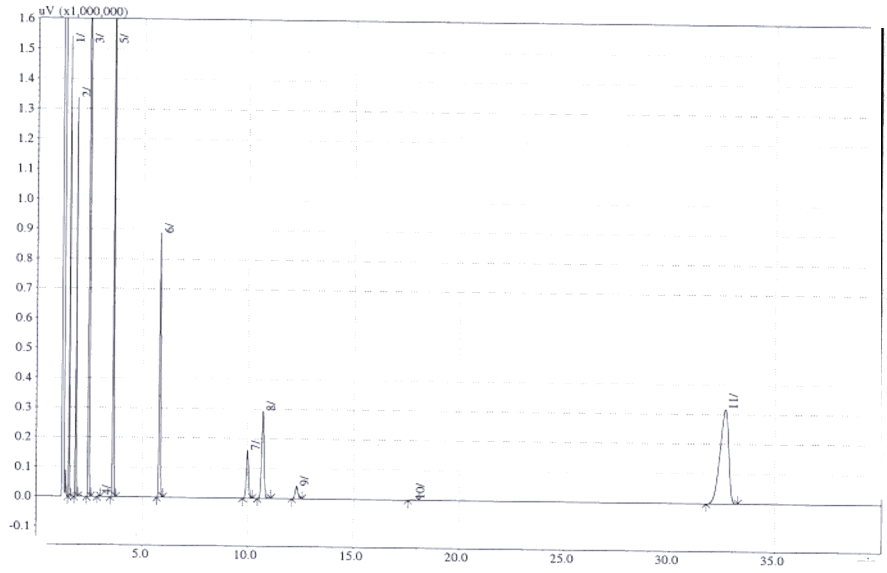


รูปที่ 12. โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ C8-C24.

ตารางที่ 20. ค่า Retention time ของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์

พีค	สารมาตรฐาน	Retention time (นาที)
	FAME C8:0	1.529
	FAME C10:0	
3	FAME C12:0	
4	FAME C14:0	
5	FAME C16:0	5.740
6	FAME C16:1	
	FAME C18:0	9.835
8	FAME C18:1	
9	FAME C18:2	
10	FAME C18:3	
11	FAME C20:0	
12	FAME C22:0	
13	FAME C24:0	33.998

โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 5 และ 6 แสดงในรูปที่ 13 และ 14 ตามลำดับ Internal standard คือ Methyl decosanoate C22.



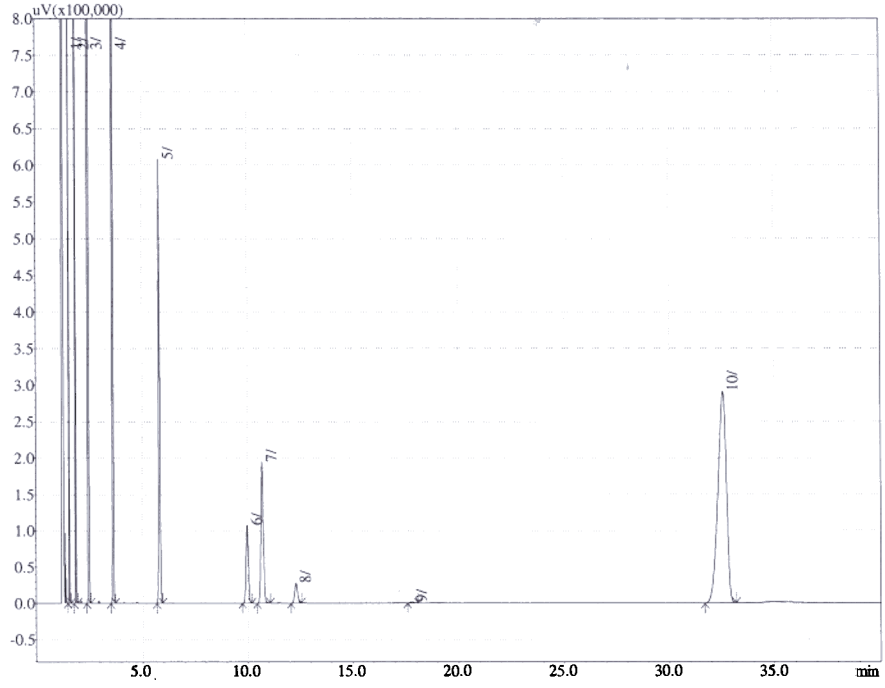
รูปที่ 13. โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 5.

วิเคราะห์ผลจากโครมาโทแกรม รูปที่ 13 โดยการหาค่า retention time ของสารตัวอย่างเทียบกับ retention time ของสารมาตรฐาน (ตารางที่ 20) จะแสดงตำแหน่งของเมทิลเอสเทอร์ ดังนี้ :

ตารางที่ 21. การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 5

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	พื้นที่	สาร
	1.535	2993350	FAME C8:0
2	1.849	2615956	FAME C10:0
3	2.459	22370717	FAME C12:0
5	3.618	8806512	FAME C14:0
6	5.823	3975382	FAME C16:0
7	9.989	1245638	FAME C18:0
8	10.716	2399517	FAME C18:1
9	12.316	398739.6	FAME C18:2
	32.647	9085278	Internal standard

ผลการวิเคราะห์ร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ในตัวอย่าง ตามสมการที่ 5 มีค่าเท่ากับ 98.4.



รูปที่ 14. โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 6.

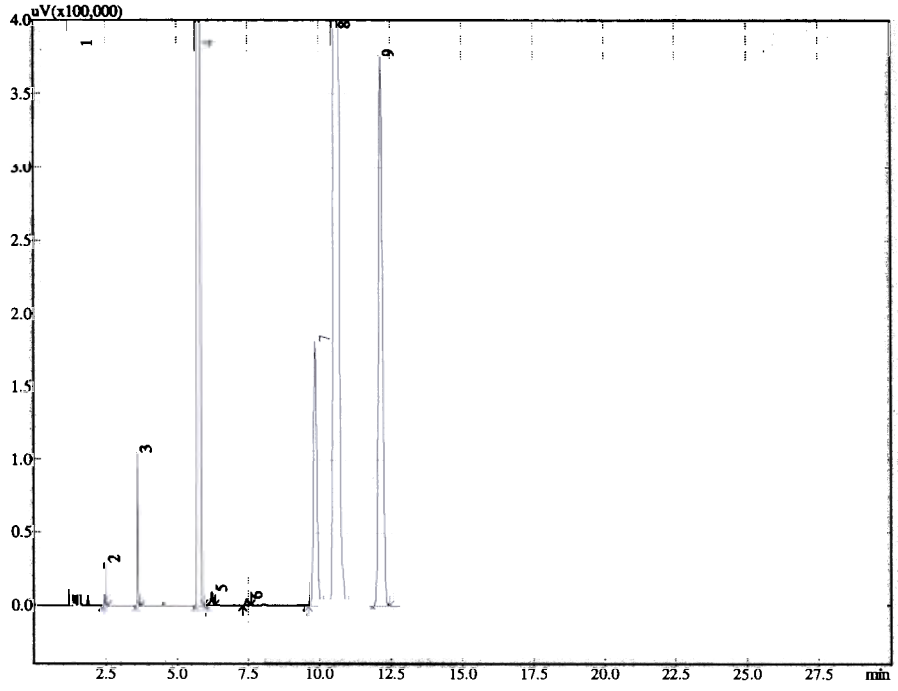
วิเคราะห์ผลจากโครมาโทแกรม รูปที่ 14 โดยการหาค่า retention time ของสารตัวอย่างเทียบกับ retention time ของสารมาตรฐาน (ตารางที่ 20) จะแสดงตำแหน่งของเมทิลเอสเทอร์ ดังนี้ :

ตารางที่ 22. การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวตัวอย่างที่ 6

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	พื้นที่	สาร
	1.537	2385959	FAME C8:0
2	1.851	2024401	FAME C10:0
3	2.458	16011988	FAME C12:0
4	3.615	6170813	FAME C14:0
5	5.817	2740852	FAME C16:0
6	9.981	845403	FAME C18:0
7	10.700	1609449	FAME C18:1
8	12.305	266077 .4	FAME C18:2
10	32.579	8223694	Internal standard

ผลการวิเคราะห์ร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ในตัวอย่าง ตามสมการที่ 5 มีค่าเท่ากับ 78.3.

โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบตัวอย่างที่ 7 และ 8 แสดงในรูปที่ 15 และ 16 ตามลำดับใช้ Internal standard คือ Methyl caprylate C8:



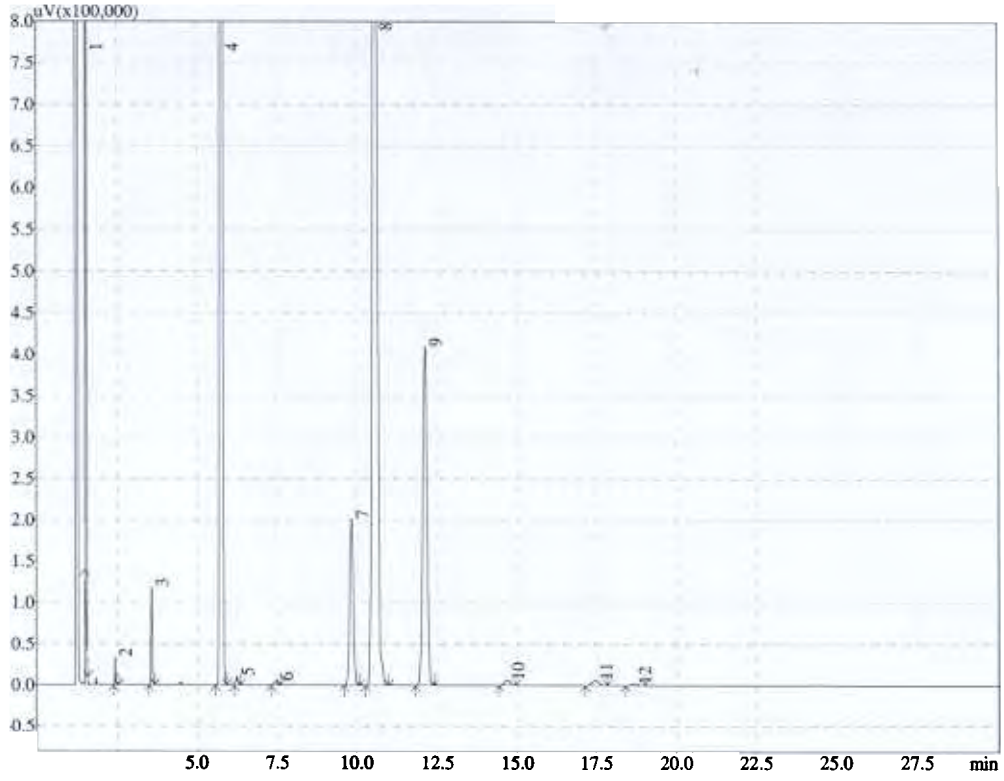
รูปที่ 15. โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบตัวอย่างที่ 7.

วิเคราะห์ผลจากโครมาโทแกรม รูปที่ 15 โดยการหาค่า retention time ของสารตัวอย่างเทียบกับ retention time ของสารมาตรฐาน (ตารางที่ 20) จะแสดงตำแหน่งของเมทิลเอสเทอร์ ดังนี้ :

ตารางที่ 23. การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบตัวอย่างที่ 7

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	พื้นที่	สาร
1	1.526	6815487	Internal standard
2	2.429	61357	FAME C12:0
3	3.565	306072	FAME C14:0
4	5.758	15723135	FAME C16:0
7	9.816	1462693	FAME C18:0
8	10.583	14402417	FAME C18:1
9	12.108	3516155	FAME C18:2

ผลการวิเคราะห์ร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ในตัวอย่าง ตามสมการที่ 5 มีค่าเท่ากับ 99.2.



รูปที่ 16. โครมาโทแกรมของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบตัวอย่างที่ 8.

วิเคราะห์ผลจากโครมาโทแกรม รูปที่ 16 โดยการหาค่า retention time ของสารตัวอย่างเทียบกับ retention time ของสารมาตรฐาน (ตารางที่ 20) จะแสดงตำแหน่งของเมทิลเอสเทอร์ ดังนี้ :

ตารางที่ 24. การบ่งชี้พีคของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบตัวอย่างที่ 8

ตำแหน่งที่	Retention time (นาที)	พื้นที่	สาร
	1.531	8532351	Internal standard
2	2.433	65468	FAME C12:0
3	3.568	323524	FAME C14:0
4	5.767	16695372	FAME C16:0
7	9.821	1570907	FAME C18:0
8	10.597	15374061	FAME C18:1
9	12.119	3772037	FAME C18:2

ผลการวิเคราะห์ร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ในตัวอย่าง ตามสมการที่ 5 มีค่าเท่ากับ 87.2.

3.4 การทดลองเพื่อหาความเที่ยงตรงในการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระ กลีเซอรีนทั้งหมด และเมทิลเอสเทอร์ ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

3.4.1 การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด สภาวะที่ใช้ในทดลอง คือ สภาวะจากวิธีที่ 2

ความเที่ยงตรงของวิธีการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด โดยสภาวะจากวิธีการที่ 2 สามารถตรวจสอบได้จากการเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธ์ของความแปรปรวน (Relative standard deviation, RSD) ซึ่งเป็นค่าสัดส่วนความเบี่ยงเบนมาตรฐานคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ของเฉลี่ย เมื่อวิเคราะห์โดยการเตรียมตัวอย่างไบโอดีเซลเพียงครั้งเดียว แล้วทำการฉีดวิเคราะห์ซ้ำ และเมื่อวิเคราะห์โดยการเตรียมตัวอย่างไบโอดีเซลซ้ำหลายครั้งแล้วฉีดตัวอย่าง ผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ความแปรปรวน แสดงดังตารางที่ 25 และ 26 ตามลำดับ.

ค่าสัมประสิทธิ์ความแปรปรวนของการวิเคราะห์ปริมาณ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และ กลีเซอรีนทั้งหมด จากผลการทดลองเมื่อวิเคราะห์โดยการเตรียมตัวอย่างไบโอดีเซลเพียงครั้งเดียว แล้วทำการฉีดวิเคราะห์ซ้ำ 5 ครั้ง ซึ่งเป็นการประเมินค่าความเที่ยงตรงของการฉีดสารตัวอย่าง การระบุชนิดของสาร รวมทั้งการคำนวณผล มีค่าต่ำ และมีค่าใกล้เคียงกับค่าสัมประสิทธิ์ความแปรปรวนเมื่อวิเคราะห์ปริมาณสารดังกล่าวโดยการเตรียมตัวอย่างไบโอดีเซล ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอน การชั่งน้ำหนักสาร การเติมสารละลาย การเติมสาร internal standard การทำปฏิกิริยาการเกิดอนุพันธ์ และการเติมสารละลายเพื่อเจือจาง โดยเตรียมซ้ำ 5 ครั้ง แล้วฉีดสารตัวอย่าง ซึ่งแสดงถึงความเที่ยงตรงในขั้นตอนการเตรียมสารสำหรับวิเคราะห์ ในการทดลองนี้.

ตารางที่ 25. ผลวิเคราะห์การฉีดตัวอย่างไบโอดีเซลซ้ำ 5 ครั้ง

ครั้งที่	ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักในตัวอย่างไบโอดีเซล				
	กลีเซอรอล	โมโนกลีเซอไรด์	ไดกลีเซอไรด์	ไตรกลีเซอไรด์	กลีเซอรีนทั้งหมด
		1.411	0.911	0.423	0.545
2		1.525	0.938	0.479	0.585
3		1.446	0.906	0.481	0.560
4		1.453	0.919	0.490	0.564
5		1.428	0.921	0.492	0.558
Mean		1.453	0.919	0.473	
S.D.		0.044	0.012	0.029	
R.S.D.(%)		3.0	1.3	6.0	2.6

ตารางที่ 26. ผลวิเคราะห์การเตรียมตัวอย่างไบโอดีเซล 5 ครั้ง

ครั้งที่	ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักในตัวอย่างไบโอดีเซล				
	กลีเซอรอล	โมโนกลีเซอไรด์	ไดกลีเซอไรด์	ไตรกลีเซอไรด์	กลีเซอรีนทั้งหมด
		1.411	0.911	0.423	0.545
2		1.361	0.794	0.350	0.509
3		1.453	0.813	0.330	0.532
4		1.323	0.815	0.344	0.500
5		1.320	0.810	0.345	0.499
Mean		1.374	0.829	0.358	0.517
S.D.		0.058	0.047	0.037	0.021
R.S.D.(%)		4.2	5.6	10.3	4.0

3.4.2 การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ในตัวอย่างไบโอดีเซล

ค่าสัมประสิทธิ์ความแปรปรวนของการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอส-เทอร์ในตัวอย่างไบโอดีเซล จากผลการทดลองเมื่อวิเคราะห์โดยการเตรียมตัวอย่างไบโอดีเซลเพียงครั้งเดียว แล้วทำการฉีดวิเคราะห์ซ้ำ 5 ครั้ง และเมื่อวิเคราะห์ปริมาณสารดังกล่าว โดยการเตรียมตัวอย่างไบโอดีเซลซ้ำ 5 ครั้ง แล้วฉีดสารตัวอย่าง มีค่าต่ำและใกล้เคียงกัน โดยมีค่า 2.1 และ 2.7% ตามลำดับดังแสดงในตารางที่ 27 ซึ่งแสดงถึงความเที่ยงตรงของวิธีการวิเคราะห์ดังกล่าว.

ตารางที่ 27. ผลวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์

ครั้งที่	ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์	
	วิธีที่ฉีดตัวอย่างไบโอดีเซลซ้ำ 5 ครั้ง	วิธีเตรียมตัวอย่างไบโอดีเซล 5 ครั้ง
1	94.48	94.48
2	98.13	98.81
3	97.22	93.06
4	94.27	93.02
5	93.54	92.64
Mean	95.528	94.402
S.D.	2.017	2.562
R.S.D. (%)	2.1	2.7

4. สรุปผลการทดลอง

การผลิตไบโอดีเซลจะต้องมีการวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด เพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพ ซึ่งตามมาตรฐานได้กำหนดให้มีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด ไม่เกิน 0.02 และ 0.24 ตามลำดับ ถ้าเกินกว่าค่าที่กำหนดไว้จะส่งผลต่อเครื่องยนต์ เช่น เกิดปัญหาที่หัวฉีด ซึ่งอาจมีการฟอร์มตัวของตะกอนที่ปลายกระบอกฉีด หัวสูบ และวาล์วของเครื่องยนต์ได้.

ในงานวิจัยนี้ ได้ปรับปรุงวิธีการวิเคราะห์จากมาตรฐาน ASTM 6854-00 โดยทำการปรับปรุงช่วงโปรแกรมอุณหภูมิ เพื่อขยายช่วงพีคให้แยกจากกันมากขึ้น ซึ่งทำให้การระบุพีคถูกต้อง ส่งผลให้การวิเคราะห์ค่ากลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมดถูกต้อง และยังสามารถนำมาวิเคราะห์น้ำมันประเภทลอริกและปาล์มมิติกได้.

วิธีการวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมดในไบโอดีเซล มีขั้นตอนดังนี้ นำไบโอดีเซลมาผ่านขั้นตอนการทำอนุพันธ์ เพื่อช่วยเพิ่มการกลายเป็นไอของสารโดยใช้สาร MSTFA เป็นสารก่ออนุพันธ์, จากนั้นวิเคราะห์องค์ประกอบไบโอดีเซลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ใช้คอลัมน์ DB-5ht capillary column (15 ม. x 0.32 มม.) ซึ่งมีเฟสคงที่ คือ 5% phenylpolydimethylsiloxane ร่วมกับ เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ ที่อุณหภูมิ 380 °ซ. สามารถวิเคราะห์ปริมาณและคุณภาพของไบโอดีเซลจากน้ำมันประเภทลอริกได้ดี โดยมีการแยกของสารกลีเซอรอล เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์, เมื่อใช้โปรแกรมอุณหภูมิ โดยให้คงอุณหภูมิไว้ที่ 50 °ซ. เป็นเวลา 1 นาที ก่อนเริ่มเพิ่มอุณหภูมิ จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจาก 50 ถึง 100 °ซ. ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °ซ./นาที หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจาก 100 เป็น 110 ° ซ. ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °ซ./นาที, เพิ่มอุณหภูมิจาก 110 เป็น 160 °ซ. ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °ซ./นาที, เพิ่มอุณหภูมิจาก 160 เป็น 230 °ซ. ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °ซ./นาที, เพิ่มอุณหภูมิจาก 230 เป็น 280 °ซ. ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °ซ./นาที, และเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 °ซ./นาที จนถึงอุณหภูมิ 380 °ซ. จากนั้นคงอุณหภูมิไว้ที่ 380 °ซ. เป็นเวลา 5 นาที.

การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ในตัวอย่างไบโอดีเซลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ใช้คอลัมน์ชนิด capillary column Inert Cap WAX (15 ม. x 0.32 มม.) ซึ่งมีเฟสคงที่ คือ polyethylene glycol ร่วมกับ เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์(FID) สามารถวิเคราะห์หาปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ได้ทั้งน้ำมันไบโอดีเซลประเภทลอริกและประเภทปาล์มมิติก โดยสามารถระบุพีคของเมทิลเอสเทอร์ได้ตั้งแต่ C8-C24.

มาตรฐานคุณภาพของไบโอดีเซลได้กำหนดให้มีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ มากกว่า 96.5 จึงจะได้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้แทนน้ำมันเชื้อเพลิง.

5. เอกสารอ้างอิง

พลังงานทดแทน เอทานอลและไบโอดีเซล. 2545. คณะกรรมาธิการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร.

ASTM D6584-00. Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography.

EN14105. European Standard. Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME)-Determination of Free and Total Glycerol and Mono-Triglyceride Contents-Reference Method.

Freedman, D., Kwolek, W.F. and Pryde, E.H. 1986. Quantitation in the Analysis of Tranesterified Soybean Oil by Capillary GC. *JAOCS*: 63:10.

Heiden, R.W. 1996. Analytical Methodologies for the Determination of Biodiesel Ester Purity-Determination of Total Methyl Esters. *National Biodiesel Board*. Lancaster. USA.

Khan, A.K. 2002. Research into Biodiesel Kinetics and Catalyst Development. Thesis. The University of Queensland. Queensland. Australia.

Komers, K., Stloukal, R., Machek, J., Skopal, K., and Komersova, A. 1998. Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil, Methanol, and KOH Analytical Methods in Research and Production. *Fett/Lipid*: 100: 507-512.

Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels. *ASTM D6751-02.*