

เทคนิคการตรวจวัดปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล

Techniques for Determination of Methyl Ester in Biodiesel

ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร^{1*} และ สายรุ่ง ชาวสุภา²

Pesak Rungrojchaipon^{1*} and Sairoong Saowsupa²

¹ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

² ภาควิชาหลักสูตรการสอนและเทคโนโลยีการศึกษา จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ในการผลิตไบโอดีเซลไม่ว่าจะด้วยกระบวนการแบบใดหรือสภาวะแบบใดก็ตาม สิ่งสำคัญที่ผู้ผลิตหรือผู้วิจัยส่วนใหญ่ให้ความสนใจ คือ ปริมาณของผลผลิตที่สูงที่สุดหลังจากทำการสังเคราะห์ไบโอดีเซล ดังนั้นจึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งที่ผู้ผลิตจะต้องทราบถึงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา ทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างเมทานอลกับน้ำมันจากพืชหรือน้ำมันจากสัตว์ คือเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอล ซึ่งเกิดจากการแทนที่หมู่ฮัลคิลในแอลกอฮอล์ด้วยหมู่ฮัลคิลจากเอสเทอร์ ในบทความนี้ได้รวบรวมเทคนิคต่างๆ ที่เกี่ยวกับการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ที่มีการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ เช่น เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เทคนิคโครมาโทกราฟีชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูง (HPLC) เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (¹H-NMR) เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (IR) และเทคนิคเครื่องวิเคราะห์ด้วยความร้อน (TGA) เป็นต้น โดยได้รวบรวมเทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์โดยเน้นเทคนิควิเคราะห์ที่ได้รับความนิยม และเป็นเทคนิคที่ทำได้ง่ายและใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในงานวิจัยและงานอุตสาหกรรม

คำสำคัญ: ไบโอดีเซล, เมทิลเอสเทอร์, เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี, เทคนิคโครมาโทกราฟีชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูง, เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์, เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี, เทคนิคเครื่องวิเคราะห์ด้วยความร้อน

Abstract

The maximum productivity from the biodiesel synthesis is one of the most important factors that the manufacturers or researchers are mainly focused. In the production of biodiesel, whether biodiesel is manufactured by different processes or different conditions, it is essential to know the

*E-mail address : krpisak@kmitl.ac.th

amount of the product. These products (methyl ester and glycerol) are synthesized from the transesterification between methanol and vegetable oils or animal fats. This article describes various techniques such as, gas chromatography (GC), high-performance liquid chromatography (HPLC), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$), infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TGA) etc. This review focused on methods for determining methyl ester which are simple and widely used in research and industry.

Keywords: Biodiesel, Methyl Ester, GC, HPLC, $^1\text{H-NMR}$, TGA

บทนำ

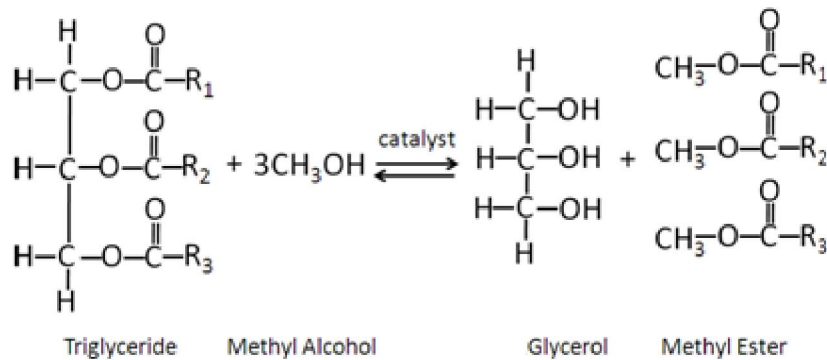
ปัจจุบันเกือบทุกประเทศในโลกมีความต้องการในการใช้พลังงานที่เพิ่มมากขึ้น สาเหตุเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากรและการเพิ่มขึ้นของโรงงานอุตสาหกรรม โดยทั่วไปพลังงานหลักที่ใช้กันอยู่เป็นพลังงานจากปิโตรเลียม แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน [1] ซึ่งพลังงานเหล่านี้เป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป (Nonrenewable energy) อีกทั้งเชื้อเพลิงเหล่านี้มีการขยับตัวของราคาสูงมากขึ้นตามความต้องการ นอกจากนี้ปัญหาในเรื่องของราคาที่สูงขึ้นแล้วยังมีอีกปัญหาหนึ่งที่สำคัญต่อสิ่งแวดล้อมคือปัญหาหมอกพิษทางอากาศ เนื่องจากเมื่อใช้เชื้อเพลิงปิโตรเลียมในการสันดาปหรือการเผาไหม้จะทำให้เกิดแก๊สพิษต่างๆ เช่น NO_x , SO_x , CO_2 และ CO [2] อีกทั้งการปล่อยแก๊ส CO_2 นั้นยังทำให้เกิดภาวะโลกร้อนหรือที่เรียกว่า ปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse effect) อันเนื่องมาจากแก๊สเรือนกระจก (Greenhouse gas) ดังนั้นจึงมีความพยายามค้นคว้าวิจัยหาพลังงานทางเลือกใหม่ (Alternative energy) ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (Environmental friendly) และสามารถนำกลับมาใช้ได้อีก (Renewable energy)

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นอีกหนึ่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและสามารถนำกลับมาใช้ได้อีก โดยการปลูกพืชที่ให้น้ำมัน เช่น ปาล์ม ถั่วเหลือง เป็นต้น ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกใหม่ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงจากชีวมวล (Biomass) ที่ย่อยสลายได้ (Biodegradable) และเมื่อเผาไหม้แล้วไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสมบัติของน้ำมันดีเซลกับไบโอดีเซล จากตารางที่ 1 พบว่าน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลมีสมบัติที่คล้ายคลึงกัน ข้อดีของการใช้เชื้อเพลิงจากไบโอดีเซลคือ ไบโอดีเซลมีปริมาณของซัลเฟอร์ที่ต่ำกว่าน้ำมันดีเซล ดังนั้นเมื่อเผาไหม้ไบโอดีเซลจะให้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ต่ำกว่าน้ำมันดีเซล นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังมีปริมาณของเลขซีเทน (Cetane number) ที่มากกว่าในน้ำมันดีเซล ส่งผลให้การเผาไหม้ของไบโอดีเซลเกิด

ตารางที่ 1. สมบัติของไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล [3]

สมบัติของเชื้อเพลิง	ดีเซล	ไบโอดีเซล
มาตรฐานของเชื้อเพลิง	ASTMD975	ASTMD6751
ค่าความร้อน Btu/gal	~129,050	~118,170
ความหนืด 40 °C	1.3-1.4	4.0-6.0
ความถ่วงจำเพาะ kg/l ที่ 60 °F	0.85	0.88
ความหนาแน่น lb/gal ที่ 15 °C	7.079	7.328
น้ำและตะกอน vol %	0.05 max	0.05 max
คาร์บอน wt. %	87	77
ไฮโดรเจน wt. %	13	12
ออกซิเจน wt. %	0	11
ซัลเฟอร์ wt. %	0.05 max	0.0-0.0024
จุดเดือด °C	180-340	315-350
จุดวาบไฟ °C	60-80	100-170
จำนวนซีเทน	40-55	48-65
ค่าความเป็นกรด mg KOH/g	N/A	<0.8

ได้ดีกว่าในน้ำมันดีเซล อีกทั้งไบโอดีเซลยังมีความหนืดที่มากกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้การใช้ไบโอดีเซลในเครื่องยนต์เป็นการช่วยหล่อลื่นเครื่องยนต์ได้ดีขึ้น การผลิตไบโอดีเซลเกิดจากการสังเคราะห์ด้วยการใช้น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เรียกว่าเป็นปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) หรือ ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) ซึ่งจะมีกระบวนการที่คล้ายกับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยน้ำ โดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชนั้นเป็นการช่วยลดความหนืดของไตรกลีเซอไรด์ เมื่อใช้เมทานอลมาทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ โดยอาจเรียกปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันนี้ว่าเป็นปฏิกิริยาเมทาโนไลซิส (Methanolysis) เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วจึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดแก่หรือเบสแก่ เช่น กรดซัลฟูริก หรือ โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังแสดงในสมการด้านล่าง



เนื่องจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ดังนั้นเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าจึงจำเป็นต้องใช้เมทานอลที่มากเกินไปสำหรับใช้ทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์

ในการสังเคราะห์หรือการผลิตไบโอดีเซลนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างเมทานอลกับน้ำมันจากพืชหรือน้ำมันจากสัตว์คือ เมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอล ดังนั้นเพื่อให้ทราบถึงปริมาณการผลิตไบโอดีเซลว่ามีมากหรือน้อยเพียงใด จึงจำเป็นต้องมีการตรวจวัดปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยา สำหรับในบทความนี้จะกล่าวถึงเทคนิคต่างๆ ที่มีการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการเกี่ยวกับการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี โดยจะได้อธิบายดังต่อไปนี้

1. เทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas

chromatography; GC)



แก๊สโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคในการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่มีรายงานในวารสารวิชาการมากวิธีหนึ่ง เนื่องจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สารที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้ที่อุณหภูมิพอเหมาะ ดังนั้นเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจึงสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของสารประกอบอินทรีย์ในไบโอดีเซล จำพวกโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และ

ไตรกลีเซอไรด์ได้ โดยส่วนประกอบที่สำคัญสำหรับการใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์คือตัวตรวจวัดหรือดีเทคเตอร์ (Detector) ส่วนใหญ่จะนิยมใช้ตัวตรวจวัดแบบ Flame-Ionization Detector หรือที่เรียกว่า FID หลักการทำงานของ FID คือเมื่อสารตัวอย่างออกจากคอลัมน์จะ

ถูกเผาด้วยเปลวไฟเพื่อทำให้แตกตัวจนเป็น ไอออน แล้วเข้าสู่ตัววัด ไอออนเพื่อวัดค่าการนำไฟฟ้าของ ไอออน ค่าการนำไฟฟ้าจะแปรผันตรงกับปริมาณสาร เนื่องจากตัวตรวจวัดแบบ FID มีสภาพไวกับ สารอินทรีย์หรือสารที่ติดไฟได้ ดังนั้นตัวตรวจวัดประเภทนี้จึงเป็นที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณใน ไอดีเซล ส่วนตัวตรวจวัดอีกแบบที่ใช้ในการหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ได้ดีคือ Mass Spectrometry Detector หรือที่เรียกว่า MS หลักการของตัวตรวจวัดแบบ MS นั้นเป็นการตรวจวิเคราะห์โดยใช้อัตราส่วน มวลต่อประจุ (mass-to-charge ratio; m/z) ซึ่งเทคนิคนี้ใช้ในการหามวล โมเลกุล (Molecular mass) ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารและช่วยในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยสารตัวอย่างจะถูก เปลี่ยนจากสถานะแก๊สให้เป็น ไอออนซึ่งอาจทำได้โดยการเข้าชนของอิเล็กตรอน (Electron impact) เมื่อ สารตัวอย่างเปลี่ยนเป็นไอออนจะถูกตรวจวิเคราะห์มวลด้วยส่วนที่เรียกว่า Mass analyzer และแสดงผล เป็นกราฟออกมาในรูปแบบแมสสเปกตรัม ซึ่งแสดงค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มสัมพัทธ์ (Relative intensity) เป็นแกนตั้ง และแกนนอนเป็นค่าอัตราส่วนมวลต่อประจุ

ในการหาปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี มีรายงานอยู่ใน วารสารวิชาการเป็นจำนวนมากซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้สองแบบ [4-6] โดยแบบที่ (1) เป็นการวัดปริมาณ ของเมทิลเอสเทอร์โดยตรง ซึ่งใช้สารมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์ที่ทราบปริมาณหรือความเข้มข้นมาทำ เป็นกราฟมาตรฐาน แบบที่ (2) เพื่อให้การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ได้ผลดีขึ้นจะทำให้โดยการ เปลี่ยนให้เป็นสารอนุพันธ์ โดยปฏิกิริยาไตรเมทิลไซลิเลชัน (Trimethylsilylation) ของหมู่ไฮดรอกซิล ของสารโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ดังในรายละเอียดตามวิธีมาตรฐานของ ASTM D6584

การใช้ GC-MS ในการตรวจวิเคราะห์มีข้อได้เปรียบกว่าการใช้ GC-FID อยู่หลายประการ เช่น สามารถวิเคราะห์หามวลของสารตัวอย่างได้โดยไม่ต้องใช้สารมาตรฐาน อีกทั้งยังสามารถ วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ และ โครงสร้างของสารตัวอย่างได้ หากแต่ข้อเสียของการวิเคราะห์ด้วย เทคนิค GC-MS นั้นมีราคาแพงกว่าการตรวจวิเคราะห์โดยใช้ GC-FID ดังนั้นในทางอุตสาหกรรมในการ ตรวจวิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ เทคนิค GC-FID จึงเป็นที่นิยมมากกว่า GC-MS

2. เทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีชนิดของเหลว ประสิทธิภาพสูง (High-performance liquid chromatography; HPLC)



เทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วย HPLC เป็นเทคนิคที่ ได้รับความนิยมน้อยกว่าใน GC หากแต่ข้อดีของการใช้เทคนิค HPLC ในการวัดปริมาณเมทิลเอสเทอร์เมื่อเปรียบเทียบกับ GC นั้นคือ ในการ วิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ไม่จำเป็นต้องเตรียมสารอนุพันธ์ของปฏิกิริยา

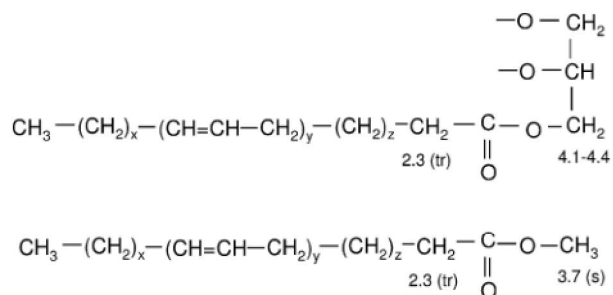
ไตรเมทิลไซลิเลชันทำให้ใช้เวลาน้อยกว่า แต่อย่างไรก็ตามยังมีรายงานการใช้ HPLC ในการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ไม่มากนักเมื่อเทียบกับเทคนิค GC โดยมีรายงานการวิจัยที่มีการตีพิมพ์เกี่ยวกับการใช้ HPLC ในการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยระบบตัวทำละลายไอโซครติก (Isocratic solvent system) ซึ่งประกอบด้วยสารคลอโรฟอร์มกับเมทานอล 0.6% เป็นตัวชะ (Eluent) และมี cyano-modified silica คอลัมน์ที่ต่อกับคอลัมน์ของ Gel permeation chromatography (GPC) ทั้ง 2 ตัว โดยมีเครื่องวัดค่าความหนาแน่นเป็นตัวตรวจวัด [7] ซึ่งเทคนิคนี้จะทำให้สามารถตรวจวัดปริมาณสาร โมโน, ได, และไตรกลีเซอไรด์ รวมทั้งสารเมทิลเอสเทอร์ได้ด้วย ต่อมา Holcapek และคณะ [8] ได้ทำการศึกษาวิเคราะห์หาปริมาณไบโอดีเซลด้วย HPLC โดยใช้เทคนิคที่มีตัวตรวจวัด 3 แบบมาเปรียบเทียบกัน ซึ่งเป็นตัวตรวจวัดที่ต่างจากการตรวจวัดค่าความหนาแน่น โดยแบบแรกใช้เป็นตัวตรวจวัด Ultra violet (UV) ที่ความยาวคลื่น 205 นาโนเมตร ส่วนแบบที่สองใช้ตัวตรวจวัด Evaporative light scattering detection (ELSD) และแบบที่สามใช้ตัวตรวจวัด Atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry (APCI–MS) ซึ่งตัวตรวจวัดทั้ง 3 แบบนั้นมีข้อดีข้อด้อยที่ต่างกัน โดยตัวตรวจวัด UV และ APCI–MS มีข้อดีคือ กราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ที่ได้เป็นกราฟเส้นตรง ซึ่งต่างจากตัวตรวจวัด ELSD ที่มีกราฟมาตรฐานเป็นเส้นโค้ง (Quadratic calibration curves) และคณะผู้วิจัย [8] ยังพบว่าตัวตรวจวัดชนิด APCI–MS และ ELSD มีความไวต่อการตรวจวัดลดลงเมื่อสารที่ใช้วิเคราะห์เป็นเมทิลเอสเทอร์ที่มีพันธะคู่อยู่จำนวนมาก สำหรับข้อด้อยของตัวตรวจวัด UV ก็จะมีค่าการดูดกลืนแสงของสารจำพวกเมทิลเอสเทอร์ลดลงเมื่อใช้ความยาวคลื่นที่สูงกว่า 220 นาโนเมตร โดยจากรายงานของ Holcapek และคณะ [8] ได้สรุปว่าระหว่างตัวตรวจวัดทั้ง 3 แบบ ตัวตรวจวัดที่เหมาะสมที่สุดสำหรับใช้วิเคราะห์ไบโอดีเซลคือตัวตรวจวัดแบบ APCI–MS

3. เทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy; $^1\text{H-NMR}$)



Gelbard และคณะ [9] ได้ตีพิมพ์บทความงานวิจัยเกี่ยวกับเทคนิคในการหาปริมาณผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล โดยใช้ค่าพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตรงหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2-$) ที่อยู่ในตำแหน่งถัดจากหมู่เอสเทอร์ของสารไตรกลีเซอไรด์โดยมีค่าเคมีเคิลชิฟ (Chemical shift) เท่ากับ 2.3 ppm ดังแสดงในรูปที่ 1 และเมื่อสารไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันพืชหรือสัตว์ทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอลจะทำให้เกิดเมทอกซีโปรตอน ($-\text{O}-\text{CH}_3$) ในสารเมทิลเอสเทอร์ที่

ตำแหน่งของเคมีเคิลชิฟเท่ากับ 3.7 ppm



รูปที่ 1. แสดงสูตร โครงสร้างของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์ [10] ที่มีค่าเคมีเคลิซของ เมทิลีนโปรตอน (2.3 ppm) และค่าเคมีเคลิซของเมทอกซีโปรตอน (3.7 ppm)

ซึ่งทำให้สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของการเปลี่ยนสารไตรกลีเซอไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์ได้ จากการใช้พื้นที่ใต้กราฟของโปรตอนตรงหมู่เมทิลีน (2.3 ppm) และหมู่เมทอกซี (3.7 ppm) จากสมการต่อไปนี

$$C = 100 \times \frac{2A_{Mc}}{3A_{CH_2}}$$

โดยค่า C คือค่าเปอร์เซ็นต์ของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น, A_{Mc} คือพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการอินทิเกรตพีคของโปรตอนตรงหมู่เมทอกซี (เป็นพีค strong singlet) และ A_{CH_2} คือพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการอินทิเกรตพีคของโปรตอนตรงหมู่เมทิลีน (triplet) ส่วนตัวเลข 2 และ 3 คือจำนวนโปรตอนของหมู่เมทิลีนและหมู่เมทอกซีตามลำดับ ซึ่งผู้เขียนระบุว่าวิธีนี้เป็นวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ง่ายและสะดวกกว่าการวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟี หากแต่ถ้าเครื่องมือที่ใช้มีมูลค่าสูงและมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาที่สูงมาก

4. เทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Infrared spectroscopy; IR)



Near Infrared Spectroscopy (NIR) เป็นวิธีที่ใช้ตรวจวิเคราะห์สารในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 800-2500 นาโนเมตร ($12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถแยกความแตกต่างระหว่างสารไตรกลีเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์ได้ โดยที่เลขคลื่นที่ตำแหน่ง 6005 cm^{-1} และ $4425\text{-}4430\text{ cm}^{-1}$ จะเป็นพีคของสารเมทิลเอสเทอร์ส่วนไตรกลีเซอไรด์นั้นจะเป็นแค่ไหล่ของพีค (shoulders) [11,12] และการตรวจแบบนี้ยังสามารถตรวจวิเคราะห์ปริมาณสารเอทิลเอสเทอร์ได้อีกด้วย โดยใช้วิธีการเปรียบเทียบแบบ

เดียวกันกับสารไตรกลีเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งพบว่าเลขคลื่นที่ตำแหน่ง 6005 cm^{-1} จะเป็นตำแหน่งที่ทำให้ผลในการวิเคราะห์ปริมาณได้ดีกว่าที่ตำแหน่ง $4425\text{-}4430\text{ cm}^{-1}$

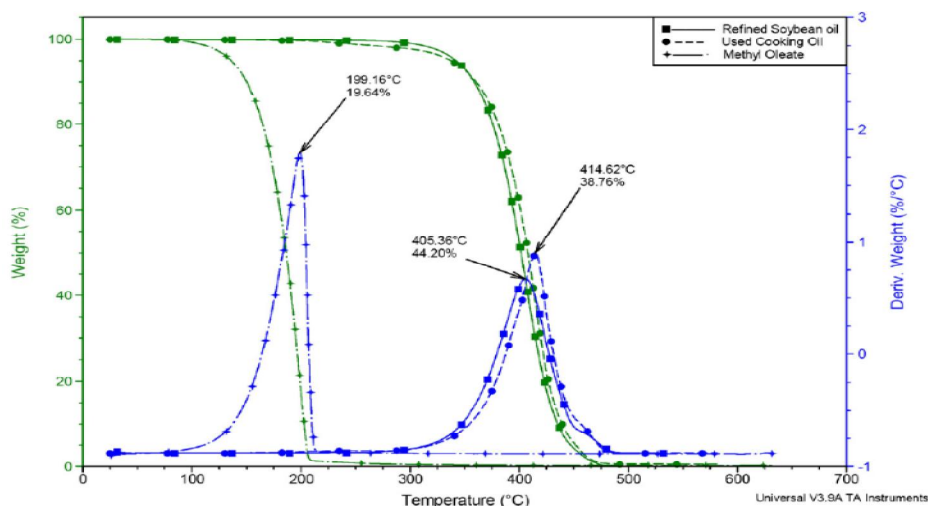
Mid Infrared Spectroscopy (Mid-IR) เป็นวิธีที่ใช้ตรวจวิเคราะห์สารในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถแยกความแตกต่างระหว่างสารไตรกลีเซอไรด์กับเมทิลเอสเทอร์ได้ยากกว่าแบบ Near Infrared Spectroscopy อย่างไรก็ตามพบว่ามีการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ Fourier Transform Infrared Spectrum (FTIR) ด้วยการใช้วิธีหลายตัวแปร multivariate approach แบบ partial least squares regression (PLS) โดยใช้เลขคลื่นที่ตำแหน่ง $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นพีคของการสั่นแบบยืด (stretching vibration) ของ C=O ในสารเอสเทอร์ เพื่อใช้สำหรับการตรวจวัดปริมาณไบโอดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง [13] โดยจากงานวิจัยนี้พบว่าข้อมูลที่ได้มีความแม่นยำพอสมควรในการหาปริมาณไบโอดีเซล จากนั้นได้มีรายงานที่เกี่ยวข้องกับการใช้เทคนิค attenuated total reflectance (ATR) [14] เพื่อใช้หาปริมาณไบโอดีเซลและพบว่ามีความแม่นยำมากถึง 98 % ซึ่งทำได้โดยใช้ซอฟต์แวร์ที่มีชื่อว่า Enformatic FTIR Collection Manager (EFCM) มาช่วยในการเทียบมาตรฐานด้วยวิธี nonlinear classical least square (CLS)

5. เทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ด้วยความร้อน (Thermogravimetric analysis; TGA)



เทคนิคการวิเคราะห์ Thermogravimetric analysis (TGA) เป็นเทคนิคการตรวจวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารเมื่อได้รับความร้อน โดยผลจากการวิเคราะห์จะได้กราฟระหว่างน้ำหนักของสารตัวอย่าง (หน่วยเปอร์เซ็นต์) กับอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งจากกราฟเป็นการหาค่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของน้ำมันถั่วเหลืองบริสุทธิ์ น้ำมันพืชใช้แล้ว และ เมทิล โอลีเอท ในแต่ละช่วงของอุณหภูมิที่สารตัวอย่างสลายตัวออกมาที่อุณหภูมิต่างกันและจากพื้นที่ใต้พีคของค่าอนุพันธ์การเปลี่ยนน้ำหนัก (Derivative weight change) สามารถบอกปริมาณของสารที่สลายตัวออกมาในแต่ละอุณหภูมิได้ ซึ่งพบว่าจากการสังเคราะห์ไบโอดีเซลหากปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ คือ ยังมีสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเหลืออยู่ เช่น น้ำมันพืชหรือเมทานอล เรายังสามารถคำนวณปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้จากพื้นที่ใต้พีคของค่าอนุพันธ์การเปลี่ยนน้ำหนัก เนื่องจากสารเมทานอล น้ำมันพืช และ เมทิลเอสเทอร์ที่เป็นผลิตภัณฑ์มีอุณหภูมิของการสลายตัวที่ต่างกัน โดยเมื่อพิจารณาจากกราฟของ TGA ดังในรูปที่ 2 พบว่าอุณหภูมิของการสลายตัวและกราฟของค่าอนุพันธ์การเปลี่ยนน้ำหนักระหว่างน้ำมันถั่วเหลือง และ เมทิล โอลีเอทจะอยู่ในช่วงที่ต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเจน โดยกราฟ TGA ของเมทิล โอลีเอทมีอุณหภูมิของการสลายตัวจะอยู่ในช่วง $100\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่สำหรับกราฟ TGA ของน้ำมันถั่วเหลือง

อุณหภูมิของการสลายตัวจะอยู่ในช่วง 300-500 °C ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าวมีความแตกต่างกันเกือบ 100 °C และจากกราฟ TGA พบว่าจะไม่เป็นอุปสรรคในการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของค่าอนุพันธ์ของการเปลี่ยนน้ำหนักหรือปริมาณของสารดังกล่าว ดังนั้นวิธีนี้จึงเป็นวิธีที่ได้สะดวกและง่ายสำหรับใช้ในการหาปริมาณของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ แต่มีข้อเสียคือไม่สามารถแยกความแตกต่างระหว่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแบบอื่นในไบโอดีเซลได้ อีกทั้งก่อนนำตัวอย่างของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ไปตรวจวิเคราะห์ต้องทำการล้างกลีเซอรอลออกก่อน



รูปที่ 2. TGA ของน้ำมันถั่วเหลืองบริสุทธิ์ น้ำมันที่ใช้แล้ว และ เมทิล โอลีเอท [15]

สำหรับในตารางที่ 2 เป็นตารางที่ได้มีการรวบรวมข้อเปรียบเทียบข้อดีข้อด้อยของเทคนิคแบบต่างๆในการหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ นอกจากวิธีที่ได้นำเสนอไปข้างต้นยังมีงานวิจัยที่ใช้เทคนิคอื่นๆ เช่น การใช้ค่าความหนืดในการวิเคราะห์หาปริมาณของไบโอดีเซล [16] แต่วิธีนี้จะได้ค่าของไบโอดีเซลเป็นแบบการประมาณจากค่าความหนืดที่วัดได้จากการทดลอง ซึ่งมีข้อดีคือสามารถจะให้ผลได้เร็วและมีค่าใช้จ่ายน้อย อีกทั้งเป็นวิธีที่ง่ายและเหมาะกับการนำมาใช้ในงานอุตสาหกรรมที่ต้องการความรวดเร็วประหยัดค่าสารเคมี และค่าเครื่องมือที่มีราคาแพง แต่มีข้อด้อยคือเป็นวิธีที่ไม่สามารถวัดปริมาณของไบโอดีเซลได้แม่นยำเมื่อเทียบกับเทคนิคการวิเคราะห์ในแบบอื่น อีกทั้งไม่สามารถแยกความแตกต่างระหว่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแบบอื่นในไบโอดีเซลได้

ตารางที่ 2. เปรียบเทียบข้อดีและข้อด้อยของเทคนิคการหาปริมาณไบโอดีเซลในแบบต่างๆ [17]

เทคนิคการหาปริมาณ	ข้อดี	ข้อด้อย
GC	สามารถบอกความต่างระหว่างสาร โมโน, ได, ไตรกลีเซอไรด์, และเมทิลเอสเทอร์ได้	ราคาเครื่องตรวจวิเคราะห์แพง และต้องใช้สารมาตรฐาน
HPLC	สามารถบอกความต่างระหว่างสาร โมโน, ได, ไตรกลีเซอไรด์, และเมทิลเอสเทอร์ได้	ต้องใช้ตัวทำละลายและสารมาตรฐานยุ่งยากในการคำนวณปริมาณโดยตรง
¹ H NMR	สามารถบอกความแตกต่างระหว่างไบโอดีเซลกับน้ำมันพืชได้ ง่ายและมีความถูกต้องแม่นยำมากในการหาปริมาณไบโอดีเซล	ราคาเครื่องตรวจวิเคราะห์แพง และต้องใช้ตัวทำละลายที่เป็นดิวทีเรียมเช่น CDCl ₃
FTIR	ไม่ต้องใช้รีเอเจนต์หรือตัวทำละลายสามารถบอกความต่างระหว่างน้ำมันพืช ไบโอดีเซล และกลีเซอรอลได้	ยุ่งยากในการคำนวณปริมาณโดยตรงและไม่สามารถหาสารปนเปื้อนที่มีปริมาณต่ำๆได้
TGA	ไม่ต้องใช้รีเอเจนต์หรือตัวทำละลาย	ไม่สามารถบอกความต่างระหว่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแบบอื่นในไบโอดีเซลได้

6. บทสรุป

บทความนี้ได้รวบรวมเทคนิคต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ที่มีการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ เช่น เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เทคนิคโครมาโทกราฟีชนิดของเหลวประสิทธิภาพสูง (HPLC) เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (¹H-NMR) เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (IR) เทคนิคเครื่องวิเคราะห์ด้วยความร้อน (TGA) เป็นต้น โดยได้รวบรวมเทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์โดยเน้นเทคนิควิเคราะห์ที่ได้รับความนิยมและเป็นเทคนิคที่ทำได้ง่าย และใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในงานวิจัยและงานอุตสาหกรรมที่ผู้ทำวิจัยควรทราบ โดยแต่ละวิธีมีเทคนิคในการวิเคราะห์และผลของการวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน ดังนั้นในการจะตัดสินใจใช้เทคนิคการ

วิเคราะห์แบบใดเพื่อหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ควรมีการพิจารณาถึงข้อดีและข้อด้อยในแต่ละวิธีอย่างละเอียดก่อนทำเพื่อไม่เป็นการเสียเวลาและทรัพยากร

เอกสารอ้างอิง

- [1] Varese, R. and Varese, M., 1996. Methyl ester biodiesel: opportunity or necessity? *Int. News Fats, Oils Relat. Mater.*, 7(8), 816-824.
- [2] Klass, L. D., 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals. New York. Academic Press.
- [3] Joshi, R.M. and Pegg, M.J., 2007. Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperature. *Fuel.*, 86, 143-151.
- [4] Plank, C. and Lorbeer, E., 1995. Simultaneous determination of glycerol, mono-, di-, and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. A.*, 697, 461-8.
- [5] Mittelbach, M., 1993. Diesel fuel from vegetable oils, V: gas chromatographic determination of free glycerol in transesterified vegetable oils. *Chromatographia*, 37(11-12), 623-6.
- [6] Knothe, G., 2001. Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel. *Trans ASAE*, 44(2), 193-200.
- [7] Trathnigg, B. and Mittelbach, M., 1990. Analysis of triglyceride methanolysis mixtures using isocratic HPLC with density detection. *J. Liq. Chromatogr.*, 13(1), 95-105.
- [8] Holcapek, M., Jandera, P., Fischer, J. and Prokes, B., 1999. Analytical monitoring of the production of biodiesel by high performance liquid chromatography with various detection methods. *J. Chromatogr. A.*, 858, 13-31.
- [9] Gelbard, G., Bres, O., Vargas, R.M., Vielfaure, F. and Schuchardt, U.F., 1995. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72(10), 1239-1241.
- [10] Vidya, M. and Naik, S. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 10, 248-268.
- [11] Knothe, G., 1999. Rapid monitoring of transesterification and accessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fibre optic probe. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76(7), 795-800.

- [12] Knothe, G., 2000. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77, 489.
- [13] Zagonel, G.F., Peralta-Zamora, P. and Ramos, L.P., 2004. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolsis by FTIR. *Talanta*, 63, 1021–1025.
- [14] Mahamuni, N. and Adewuyi, Y., 2009. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel-biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil. *Energ. Fuel*, 23, 3773–3782.
- [15] Çaylı, G. and Küsefoğlu, S., 2008. Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. *Fuel Process Technol.*, 89, 118.
- [16] Borges, M.E., Diaz, L., Gavin, J. and Brito, A., 2011. Estimation of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples from dynamic viscosity measurements. *Fuel Process Technol.*, 92, 597.
- [17] Chand, P., Reddy, V., Verkade, J., Wang, T. and Grewell, D., 2009. Thermogravimetric quantification of biodiesel produced via alkali catalyzed transesterification of soybean oil. *Energ. Fuel*, 23, 989–992.