

XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI GLYCERIN VÀ MONO – , DI – , TRIGLYCERIDE TRONG BIODIESEL ĐIỀU CHẾ TỪ MỠ CÁ TRA BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ (GC/FID)

Trần Nguyễn An Sa^{1*}, Lê Thị Thanh Hương², Nguyễn Thị Xuân Mai³

¹Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

²Trường Đại học Công nghiệp TP.HCM

³Trường ĐH Khoa học Tự nhiên TP.HCM

*Email: satna@cntp.edu.vn

Ngày nhận bài: 09/03/2017; Ngày chấp nhận đăng: 28/11/2017

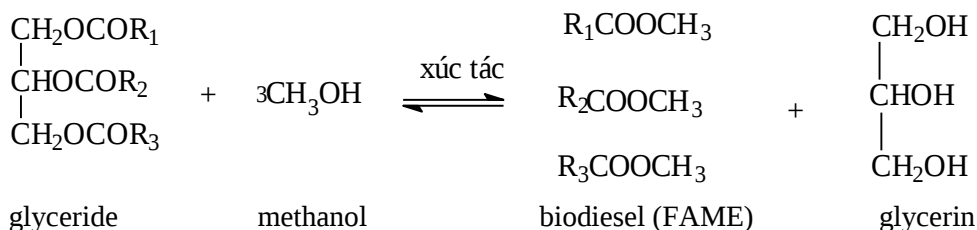
TÓM TẮT

Biodiesel, hay còn gọi là “diesel sinh học”, là hỗn hợp các methyl hoặc ethyl ester của acid béo mạch dài thẳng được điều chế từ dầu mỡ động thực vật, dầu mỡ thải hoặc đã qua sử dụng. Trong biodiesel, hàm lượng glycerin tự do, monoglyceride (MG), diglyceride (DG) và triglyceride (TG) là các chỉ tiêu quan trọng đánh giá chất lượng biodiesel, đồng thời còn là các chỉ tiêu dùng để đánh giá mức độ chuyển hoá của phản ứng methanol hoá hay ethanol hoá trong điều chế biodiesel. Nội dung nghiên cứu của báo cáo là khảo sát các điều kiện tối ưu trong quy trình xác định đồng thời hàm lượng glycerin và mono–, di– và triglyceride trong biodiesel điều chế từ mỡ cá tra bằng phương pháp sắc ký khí sử dụng đầu dò FID với hệ thống thiết bị Agilent 6890N, cột mao quản DB 5HT và sử dụng chất tạo dẫn xuất MSTFA (theo EN 14105). Các điều kiện khảo sát bao gồm: các thông số cho lò cột, injector, detector, hàm lượng MSTFA, giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), hiệu suất thu hồi, điều kiện xử lý mẫu. Kết quả khảo sát thu được quy trình phân tích với giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng glycerin lần lượt là LOD = 0,033 (mg/kg), LOQ = 0,11 (mg/kg), monoolein là LOD = 7,27 (mg/kg), LOQ = 24,22 (mg/kg), diolein là LOD = 7,63 (mg/kg), LOQ = 25,45 (mg/kg) và triolein LOD = 45 (mg/kg), LOQ = 150 (mg/kg). Hiệu suất thu hồi của quy trình lớn hơn 90%.

Từ khóa: Biodiesel, glycerin, GC/FID, MSTFA, DB 5HT.

1. MỞ ĐẦU

Biodiesel là sản phẩm của phản ứng transesterification (hay còn gọi là phản ứng alcohol phân) giữa các acid hữu cơ nằm trong thành phần triglyceride và một phần acid béo tự do với methanol hoặc ethanol trong điều kiện có chất xúc tác, nhiệt độ... Trong đó, các chất xúc tác đồng thể thường dùng là KOH, NaOH, acid sunfuric, acid clohydric, acid sulfonic... và các chất xúc tác dị thể thường dùng là các hệ enzyme, titanium-silicate, các hợp chất kim loại kiềm thổ, nhựa trao đổi anion, polymer hữu cơ... [1, 2]. Phản ứng xảy ra như sau:



Thành phần biodiesel gồm chủ yếu là hỗn hợp các methyl ester của các acid béo, một phần glyceride chưa phản ứng, lượng dư glycerin chưa tách hoàn toàn, lượng dư methanol và chất xúc tác. Do đó, để đáp ứng tiêu chuẩn nhiên liệu, biodiesel phải được kiểm tra chất lượng một cách nghiêm ngặt nhằm bảo đảm tính tự cháy, khả năng bay hơi, tính ăn mòn, sự luân chuyển trong động cơ ở những điều kiện thời tiết khác nhau và an toàn cháy nổ.

Trong đó, hàm lượng glycerin tự do và glycerin tổng là các thông số đặc biệt quan trọng vì nó là cơ sở để đánh giá các nguyên nhân gây ra một số khó khăn khi sử dụng biodiesel như: ăn mòn động cơ, tạo nhiều khói xả, tắc bít đầu phun, tạo cặn trong động cơ, độ nhớt cao... Ngoài ra, hàm lượng glycerin tự do, monoglyceride, diglyceride và triglyceride còn là thông số quan trọng dùng để đánh giá mức độ chuyển hoá của phản ứng transesterification trong điều chế biodiesel [2, 3]. Do đó, trong hệ thống các tiêu chuẩn áp dụng đối với biodiesel trên thế giới và ở Việt Nam cũng đã có nhiều tiêu chuẩn đưa ra phương pháp xác định glycerin và glyceride như AOCS 14 - 56, AOAC 993.18 [4, 5]; ASTM D 128 - 98, ASTM D 6584 [6, 7]; EN 14105:2003, EN 14106:2003 [8, 9]; TCVN 7867:2008 (được viết dựa trên ASTM D 6584 - 07) [10].

Ngoài ra, thời gian gần đây cũng đã có nhiều nghiên cứu ứng dụng phương pháp sắc ký khí trong phân tích glycerin và glyceride như: Mittelbach đã sử dụng phương pháp GC-MS để phân tích glycerin, ở chế độ SIM và chọn các mảnh có m/z là 116 và 117 cho bis-O-trimethylsilyl-1,4- butanediol (dẫn xuất silyl của 1,4-butanediol) và các mảnh 147, 205 cho tris-O-trimethylsilyl-1,2,3-propanetriol (dẫn xuất silyl của glycerin) để định lượng glycerin [11]. Trong phương pháp sắc ký khí, để tạo dẫn xuất silyl, ngoài BSTFA, nhiều tác nhân tạo dẫn xuất khác như trimethylsulfonium hydroxide (TMSH), hay MSTFA cũng được nghiên cứu ứng dụng trong phân tích glycerin và glyceride. Đặc biệt là dựa vào tiêu chuẩn ASTM D6584 và EN 14105:2003, nhiều nghiên cứu cũng đã tiến hành trên mẫu RME hay mẫu VOME, sử dụng các thiết bị sắc ký khí khác nhau với nhiều loại cột khác nhau để phân tích đồng thời glycerin, mono-, di-, và triglyceride như James D.McCurry đã sử dụng cột DB 5HT (15 m × 0,32 mm ID × 0,1 µm) cùng với kỹ thuật ghép cột để nâng cao hiệu quả phân tích [12-14].

Ngoài phương pháp GC, cũng đã có nhiều nghiên cứu phân tích glycerin và glyceride bằng phương pháp TLC/FID, quang phổ, đặc biệt là bằng phương pháp LC hay HPLC với các detector UV, PAD, ELSD, MS... như P. Lozano đã sử dụng phương pháp HPLC/PAD để xác định lượng vết glycerin trong mẫu dầu bio với giới hạn định lượng 1 µg/g [15]. Đặc biệt Pavel Jandera đã sử dụng phương pháp HPLC với các detector APCI-MS, ELSD và UV để xác định đồng thời glycerin, mono-, di-, triglyceride, các acid béo tự do và các methyl ester của acid oleic, linoleic, linolenic trong biodiesel [16].

Tuy nhiên, tất cả các tiêu chuẩn và nghiên cứu trên thế giới về phân tích glycerin, glyceride đều được nghiên cứu chủ yếu trên biodiesel điều chế từ dầu thực vật. Ở Việt Nam, tuy cũng đã có nhiều nghiên cứu về biodiesel nhưng chủ yếu các nghiên cứu này chỉ tập trung vào quá trình điều chế biodiesel [17 - 19]. Do đó, nội dung nghiên cứu của báo cáo là khảo sát các điều kiện tối ưu trong quy trình xác định đồng thời hàm lượng glycerin và mono-, di- và triglyceride trong biodiesel điều chế từ mỡ cá tra bằng phương pháp sắc ký khí sử dụng đầu dò FID với hệ thống thiết bị Agilent 6890N, cột mao quản DB 5HT và sử dụng chất tạo dẫn xuất MSTFA (theo EN 14105). Các điều kiện khảo sát bao gồm: các thông số cho lò cột, injector, detector, hàm lượng MSTFA, giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOD), hiệu suất thu hồi, điều kiện xử lý mẫu.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

2.1.1. Thiết bị

Máy sắc ký khí Agilent 6890N với detector FID. Hệ thống máy sắc ký gồm có: hệ thống lò cột có nhiệt độ lò cột từ -80 °C đến 450 °C, tốc độ gia nhiệt từ 0 - 120 °C/phút; lượng mẫu tiêm từ 0,1 µL đến 2 µL và nhiệt độ injector có thể cài đặt lên đến 450 °C, nhiệt độ thấp nhất của detector > 150 °C. Tốc độ khí mang từ 10 - 60 mL/phút cho cột nhồi và 1 - 5 mL/phút cho cột mao quản.

Cột sắc ký được sử dụng trong báo cáo là cột DB 5HT Agilent 122 - 5731 với thành phần pha tĩnh 5% phenyl - 95% dimethylpolysiloxane và chiều dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm, bề dày lớp film 0,10 µm.

2.1.2. Hóa chất

Các chất chuẩn và nội chuẩn sử dụng trong nghiên cứu gồm glycerin (Prolabo), 1-monooleoylglycerol (monoolein) (Merck), 1,3-dioleoylglycerol (diolein) (Merck), 1,2,3-trioleoylglycerol (triolein) (Merck), 1,2,4 butanetriol (Merck), 1,2,3-tricaproylglycerol (tricaprin) (Merck), 1,2 propandiol đều thuộc loại hoá chất tinh khiết phân tích dùng trong sắc ký khí. Chất tạo dẫn xuất N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA) và các dung môi như pyridin, n-heptan, acid acetic, ethanol đều thuộc loại tinh khiết phân tích của Merck và Prolabo.

2.2. Phương pháp

2.2.1. Điều chế mẫu biodiesel từ mỡ cá tra - xúc tác KOH

Mẫu biodiesel được điều chế từ mỡ cá tra với xúc tác KOH trong môi trường methanol. Quy trình điều chế như sau: KOH và MeOH được cho vào bình cầu 2 cổ, khuấy mạnh khoảng 20 phút. Cân 0,05 mol mỡ cá cho vào bình phản ứng có hệ thống sinh hàn, duy trì nhiệt độ ổn định và khuấy mạnh (600 rpm) trong suốt thời gian phản ứng. Sau khi phản ứng kết thúc, để nguội, tiến hành tách pha trong phễu chiết 4 giờ. Rửa biodiesel thô 5 - 6 lần với nước cất nóng cho đến khi nước rửa trong và pH trung tính. Sấy sản phẩm 10 phút trong lò vi sóng, công suất 320 W.

2.2.2. Chuẩn bị dung dịch chuẩn và mẫu

Quy trình chuẩn bị dung dịch chuẩn như sau: pha dãy hỗn hợp dung dịch chuẩn có nồng độ khác nhau trong khoảng 0,01 ppm đến 6000 ppm từ dung dịch chuẩn glycerin, monoolein, diolein và triolein 10 mg/mL, thêm vào mỗi hỗn hợp dung dịch chuẩn 40 µL 1,2,4 butanetriol (IS1) 1000 ppm, 200 µL tricaprin (IS2) 1000 ppm và MSTFA, để ổn định ở nhiệt độ phòng khoảng 30 phút, sau đó pha loãng dung dịch bằng n-heptan đến 1 mL. Thể tích tiêm là 1 µL.

Đối với mẫu biodiesel: cân chính xác khoảng 0,1 - 0,2 g mẫu biodiesel cho vào ống nghiệm nhỏ, thêm vào 20 µL 1,2,4-butanoltriol 1000 ppm (chất nội chuẩn 1 - xác định glycerin) và 100 µL tricaprin 1000 ppm (chất nội chuẩn 2 - xác định glyceride), thêm MSTFA, lắc nhẹ, để ổn định ở nhiệt độ phòng trong khoảng 20 - 30 phút. Dung dịch mẫu sau khi silyl hoá hoàn toàn được pha loãng thành 1 mL bằng n-heptan. Thể tích mẫu tiêm là 1 µL.

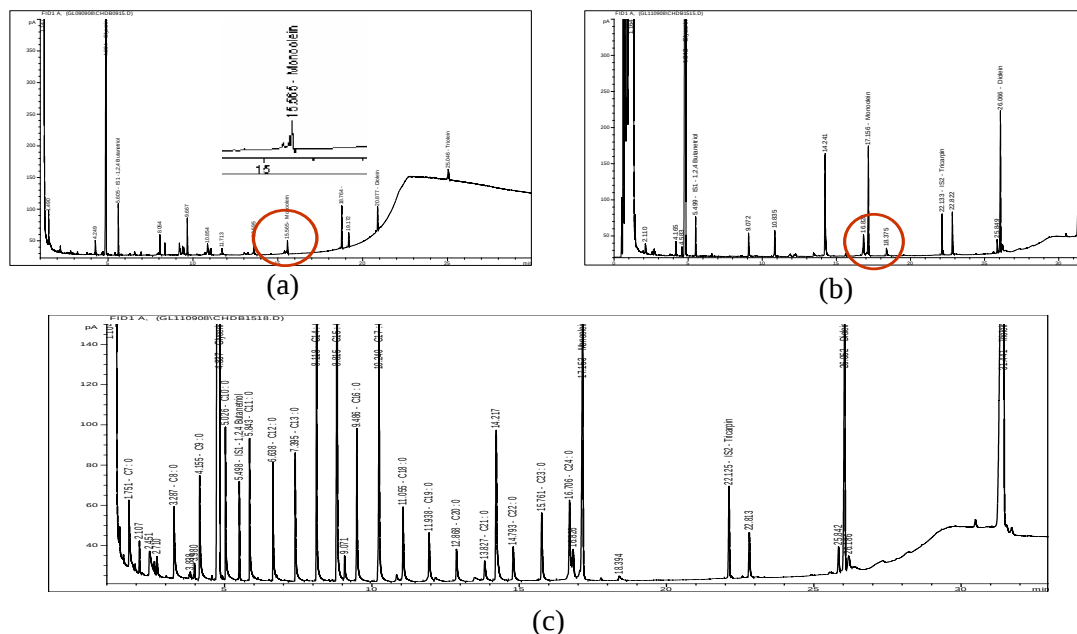
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Khảo sát các điều kiện phân tích trên máy Agilent 6890N với detector FID và cột DB 5HT

So với yêu cầu của tiêu chuẩn EN 14105 thì cột DB 5HT (30 m × 0,25 mm × 0,10 μm) có thành phần pha tĩnh và bề dày lớp phim tương tự nhưng dài hơn (30 m) và đường kính trong nhỏ hơn. Do đó, để xác định đồng thời glycerin, MG, DG và TG trong mẫu biodiesel, nội dung khảo sát bao gồm các chương trình nhiệt cho lò, cột, các thông số cho injector, detector nhằm tìm ra chương trình nhiệt thích hợp cho quá trình phân tích. Hai chương trình nhiệt lò cột đã được khảo sát với hỗn hợp chuẩn gồm có glycerin, monoolein, diolein, triolein và nội chuẩn IS1, IS2 là:

- Chương trình 1: 60 °C (1); 15 °C/phút → 180 (0); 10 °C/phút → 230 (0); 15 °C/phút → 280 (0); 20 °C/phút → 375 (8).
- Chương trình 2: 60 °C (1); 15 °C/phút → 180 (0); 7 °C/phút → 230 (0); 10 °C/phút → 330 (0); 15 °C/phút → 375 (4).

Các thông số được cài đặt cố định như sau: nhiệt độ buồng tiêm 350 °C, nhiệt độ đầu dò 380 °C, tốc độ khí mang 4,0 mL/phút và tỷ lệ chia dòng 5:1.



Hình 1. Sắc ký đồ khảo sát trên cột DB 5HT

- (a) Hỗn hợp chuẩn - chương trình nhiệt 1; (b) Hỗn hợp chuẩn - chương trình nhiệt 2
 (c) Hỗn hợp chuẩn và hỗn hợp ME (C_{6:0} - C_{24:0})

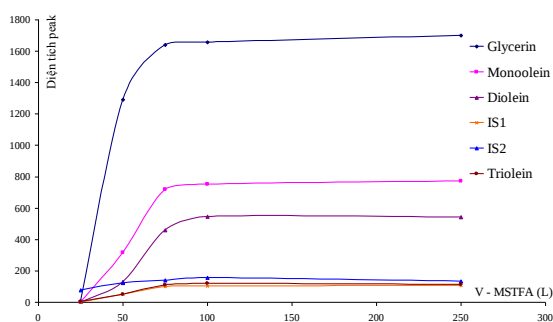
Dựa vào các sắc ký đồ thu được, kết quả cho thấy với chương trình nhiệt và các thông số cài đặt như trong chương trình 1, các peak sắc ký bị chập ở khoảng thời gian lưu của chuẩn monoolein (Hình 1a), do đó chương trình 2 được chọn là chương trình nhiệt tối ưu cho xác định đồng thời glycerin, MG, DG và TG trong mẫu biodiesel với hai chất nội chuẩn là 1,2,4 butanetriol (chất nội chuẩn xác định glycerin), và tricarpin (chất nội chuẩn xác định MG, DG, TG). Khi sử dụng chương trình nhiệt 2 đối với hỗn hợp gồm chuẩn, các chất nội chuẩn và hỗn hợp ME (C_{6:0} đến C_{24:0}) cho thấy các peak sắc ký tách tốt, đạt yêu cầu định lượng (Hình 1b và Hình 1c).

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của MSTFA đến phản ứng tạo dẫn xuất

Để khảo sát, pha hỗn hợp dung dịch chứa tất cả các chất chuẩn và nội chuẩn, thêm lần lượt 25, 50, 75, 100 và 250 μL MSTFA, ổn định dung dịch này trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, pha loãng dung dịch bằng n-heptan thành 1 mL. Dung dịch sau pha loãng, nồng độ các chất như sau: glycerin 600 ppm, monoolein 2500 ppm, diolein 2000 ppm, triolein 600 ppm, 1,2,4 butanetriol 40 ppm, và tricarpin 200 ppm; thể tích tiêm là 1 μL .

Đối với mẫu biodiesel, lần lượt thêm vào 50 và 100 μL MSTFA vào 0,2 g mẫu, để ổn định 30 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, pha loãng dung dịch bằng n-heptan thành 1 mL. Thể tích tiêm là 1 μL .

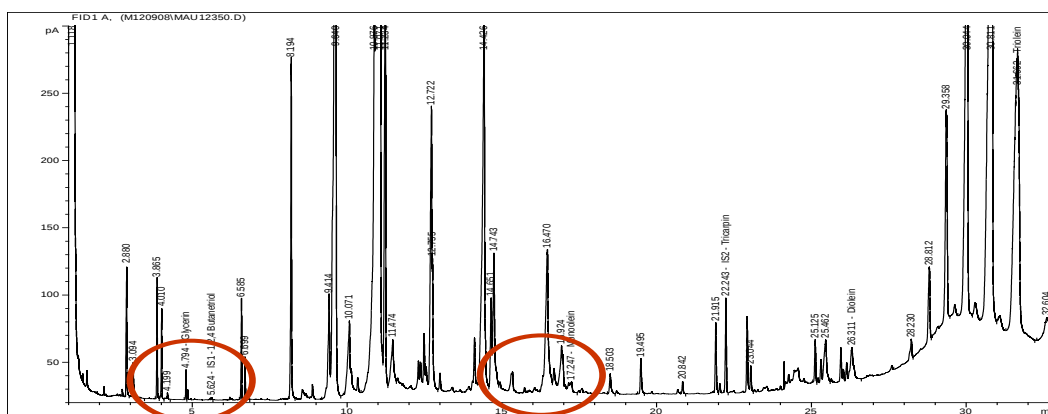
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng MSTFA đến phản ứng tạo dẫn xuất được thể hiện trong Hình 2, 3 và 4.



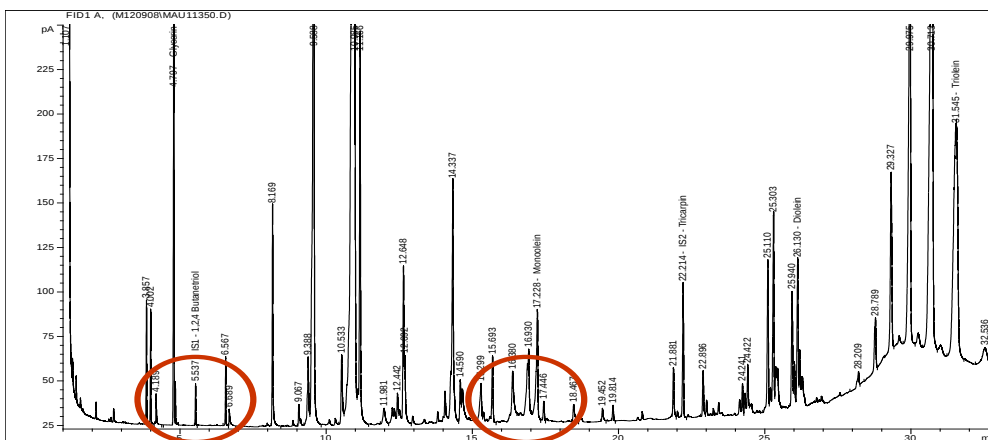
Hình 2. Ảnh hưởng của lượng MSTFA đến phản ứng tạo dẫn xuất

Kết quả khảo sát (Hình 2) cho thấy, diện tích peak của tất cả các chất đều tăng theo lượng MSTFA thêm vào, tăng nhanh là glycerin, monoolein và diolein. Diện tích tất cả các peak tăng đến thể tích 100 μL MSTFA thêm vào tương ứng tỷ lệ giữa tổng lượng chất chuẩn và MSTFA là 60:1, thì khi lượng MSTFA lớn hơn được thêm vào, lượng dẫn xuất tạo thành không tăng nữa. Như vậy, lượng MSTFA thêm vào tối ưu là 100 μL tương ứng tỷ lệ giữa tổng lượng chất chuẩn và MSTFA là 60:1.

Kết quả sắc ký đồ ở Hình 4 và 5 cho thấy, cũng tương tự như đối với dung dịch chuẩn, diện tích peak của tất cả các chất đều tăng theo lượng MSTFA thêm vào, tăng nhanh là glycerin, monoolein và diolein. Trong đó, chất nội chuẩn 1,2,4-butanetriol có thể xem như là chất chỉ thị rất nhạy cho khả năng không hoàn toàn của phản ứng tạo dẫn xuất. Khi lượng MSTFA không đủ thì peak của 1,2,4-butanetriol sẽ bị chệch và chiều cao peak giảm mạnh, điều này có thể được giải thích là do lượng MSTFA không đủ để cả 3 nhóm hydroxyl của 1,2,4-butanetriol đều bị silyl hoá.



Hình 3. Ảnh hưởng của lượng MSTFA trên mẫu biodiesel (50 μL MSTFA)



Hình 4. Ảnh hưởng của lượng MSTFA trên mẫu biodiesel (100 μ L MSTFA)

3.3. Khảo sát LOD và LOQ và xây dựng đường chuẩn

Để khảo sát LOD và LOQ, tiến hành chạy đường nền với mẫu trắng lặp lại 10 lần. Sau đó, từ dung dịch chuẩn glycerin, monoolein, diolein và triolein 10 mg/mL, pha thành dãy hỗn hợp dung dịch chuẩn với nồng độ giảm dần, tạo dẫn xuất với MSTFA và tiến hành sắc ký ở cùng điều kiện như mẫu trắng, đến khi tín hiệu (S/N) thỏa mãn điều kiện $10 > T(S/N) \geq 3$ thì đo chiều cao của tín hiệu chuẩn và tín hiệu nhiễu, thu được kết quả như trong Bảng 1.

Bảng 1. Kết quả khảo sát LOD và LOQ

Chất chuẩn	Độ nhiễu nền trung bình (pA)	Chiều cao peak (pA)	Giới hạn phát hiện (LOD) (ppm)	Giới hạn định lượng (LOQ) (ppm)
Glycerine 0,01 ppm	0,0804	0,1825	0,013	0,044
Monoolein 5 ppm		0,415	2,91	9,69
Diolein 10 ppm		0,79	3,054	10,179
Triolein 50 ppm		0,67	18,004	60,012

Bảng 2. Số liệu khảo sát LOD và LOQ trên mẫu

	Glycerine	Monoolein	Diolein	Triolein
Giới hạn phát hiện (LOD) (mg/kg)	0,033	7,27	7,63	45
Giới hạn định lượng (LOQ) (mg/kg)	0,11	24,22	25,45	150

3.4. Khảo sát khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn

Kết quả khảo sát sự tương quan tuyến tính giữa tỷ lệ diện tích ($S_{\text{glycerin}}/S_{1,2,4 \text{ butantriol}}$) và tỷ lệ nồng độ của glycerin ($C_{\text{glycerin}}/C_{1,2,4 \text{ butantriol}}$) cho thấy nồng độ glycerin trong khoảng 0,25 ppm - 4500 ppm đạt độ tuyến tính cao với hệ số tương quan tuyến tính $r = 0,9996$.

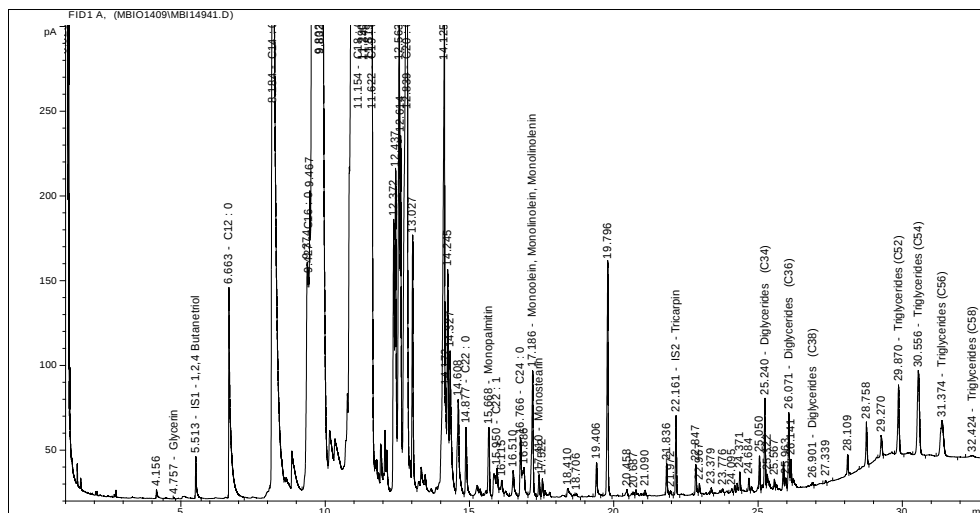
Dựa vào khoảng tuyến tính này và khoảng hàm lượng glycerin có thể có trong mẫu, xây dựng phương trình hồi quy cho xác định glycerin với khoảng nồng độ 0,25 ppm - 250 ppm và phương trình hồi quy cho xác định monoolein, diolein, triolein như trong Bảng 3.

Bảng 3. Kết quả phương trình hồi quy của monoolein, diolein, triolein

	Phương trình hồi quy	Hệ số tương quan
Glycerin	$(S_{\text{glycerin}}/S_{1,2,4 \text{ butantriol}}) = 1,2528 (C_{\text{glycerin}}/C_{1,2,4 \text{ butantriol}}) + 0,003$	$r = 0,9996$
Monoolein	$(S_{\text{monoolein}}/S_{\text{tricarpin}}) = 0,8572 (C_{\text{monoolein}}/C_{\text{tricarpin}}) - 0,0023$	$r = 0,9998$
Diolein	$(S_{\text{diolein}}/S_{\text{tricarpin}}) = 0,4081 (C_{\text{diolein}}/C_{\text{tricarpin}}) - 0,004$	$r = 0,9999$
Triolein	$(S_{\text{triolein}}/S_{\text{tricarpin}}) = 0,7423 (C_{\text{triolein}}/C_{\text{tricarpin}}) - 0,0963$	$r = 0,9998$

3.5. Khảo sát hiệu suất thu hồi của phương pháp

Để khảo sát hiệu suất thu hồi của hai quy trình phân tích, bổ sung glycerin, monoolein, diolein, triolein chuẩn vào mẫu biodiesel điều chế từ mỡ cá tra. Tiến hành phân tích trên mẫu biodiesel không bổ sung chuẩn và mẫu thêm chuẩn, kết quả khảo sát hiệu suất thu hồi đối với glycerin 98,99%, với monoolein, diolein, triolein, hiệu suất thu hồi đạt được tương ứng là 97,08%; 96,62% và 94,76%. Như vậy hiệu suất thu hồi đối với glycerin, monoolein, diolein, triolein đều lớn hơn 90% phương pháp có thể sử dụng để xác định đồng thời glycerin và mono-, di-, triglyceride có trong biodiesel điều chế từ mỡ cá tra.



Hình 5. Sắc ký đồ của mẫu biodiesel (cột DB 5HT)

4. KẾT LUẬN

Kết quả thu được đối với cột DB 5HT là cột sắc ký có thông số khác hoàn toàn so với thông số cột trong tiêu chuẩn EN 14105, điều khác biệt cơ bản, đây là cột mao quản dài ($l = 30 \text{ m}$), so với tiêu chuẩn và các nghiên cứu trước đều sử dụng cột ngắn ($l = 10 \text{ m}$) hoặc sử dụng kỹ thuật ghép cột. Kết quả nghiên cứu mở ra hướng mới cho khả năng sử dụng cột mao quản dài để phân tích đồng thời glycerin, MG, DG, TG trong mẫu biodiesel. Quá trình khảo sát cũng đã đưa ra được chương trình nhiệt cơ bản thích hợp cho phân tích trên cột DB 5HT như sau: Nhiệt độ injector 350°C ; Tốc độ khí mang 4 mL/phút ; Tỷ lệ chia dòng 5:1; Nhiệt độ detector 380°C , FID; Chương trình nhiệt 60°C (1 phút); 15°C/phút - 180°C (0 phút); 7°C/phút - 230°C (0 phút); 10°C/phút - 330°C (0 phút); 15°C/phút - 375°C (4 phút).

Khảo sát và đưa ra được giá trị LOD và LOQ cũng như khoảng tuyến tính cho xác định glycerin tự do trong mẫu biodiesel trên cột DB 5HT. Giá trị LOD và LOQ của glycerin, monoolein, diolein và triolein lần lượt là $0,033 \text{ mg/kg}$ và $0,11 \text{ mg/kg}$; $7,27 \text{ mg/kg}$ và

24,22 mg/kg; 7,63 mg/kg và 25,45 mg/kg; 45 mg/kg và 150 mg/kg. Khoảng tuyến tính cho phép xác định glycerin là $6,2 \times 10^{-5}$ (%) - 1,12 (%).

Hiệu suất thu hồi lớn hơn 90% cho thấy phương pháp đưa ra hoàn toàn có thể sử dụng để xác định glycerin tự do, monoglyceride, diglyceride, triglyceride và tổng glycerin trong mẫu biodiesel điều chế từ mỡ cá tra.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bùi Tấn Nghĩa, Trần Thị Việt Hoa, Phan Thanh Sơn Nam - Điều chế biodiesel từ dầu mỡ các da trơn bằng phản ứng alcol phân trên xúc tác bazơ NaOH và Na_2CO_3 , Báo cáo Hội nghị Khoa học và Công nghệ lần thứ **10** (2006) 1-10.
2. Lê Thị Thanh Hương - Phân tích Biodiesel, Hội nghị khoa học và công nghệ hoá học hữu cơ toàn quốc lần thứ **IV** (2006) 618-623.
3. Prankl H., Worgetter M. - Standardisation of biodiesel on a European level, 3rd European Motor Biofuels Forum, Brussels (1999) 1-8.
4. AOCS Official Method Ca 14 – 56, Total, free and combined glycerol, iodometric - periodic acid method.
5. AOAC Official Method 993.18, Determination of mono- and diglycerides in fats and oils.
6. ASTM D 128 – 98, Standard test methods for analysis of lubricating grease.
7. ASTM D 6584 – 00, Standard test methods for determination of free and total glycerin in B – 100 biodiesel methyl esters by gas chromatography.
8. BS EN 14105:2003, Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) Determination of free and total glycerol and mono -, di -, triglyceride contents.
9. BS EN 14106:2003, Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) determination of free content.
10. TCVN 7867:2008 (ASTM D 6584 – 07), Este metyl của diezen sinh học gốc B100 - Xác định glycerin tự do và glycerin tổng - Phương pháp sắc ký khí.
11. Mittelbach M. - Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel, Bioresource Technology **56** (1996) 7-11.
12. Duvekot C. - Determination of free glycerol content in fatty acid methyl esters (FAME) and biodiesel according to EN-14106, Application Note 00900, Varian (2007).
13. McCurry J. D., Wang C. X. - Analysis of Glycerin and Glycerides in Biodiesel (B100) Using ASTM D6584 and EN14105, Agilent Technologies, 2007.
14. James Chang. - Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel via Method ASTM D6584, Application Note: 10192 Thermo (2007).
15. Lozano P., Chirat N., Graille J., Pioch D. - Measurement of free glycerol in biofuels, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **354** (1996) 319–322.
16. Jandera P., Holcapek M., Fischer J., Prokes B. - Analytical monitoring of the production of biodiesel by highperformance liquid chromatography with various detection methods, Journal of Chromatography A **858** (1999) 13-31.
17. Nguyễn Thị Phương Thoa - Tình hình sản xuất và sử dụng biodiesel trên thế giới và khả năng tại Việt Nam, Hội thảo khoa học lần thứ nhất về nhiên liệu có nguồn gốc sinh học biofuel & biodiesel ở Việt Nam, TP.Hồ Chí Minh (2006) 13-18.
18. Nguyễn Đình Thành, Phạm Hữu Thiện, Võ Thanh Thọ, Lê Trần Duy Quang - Tổng hợp biodiesel từ nguồn dầu mỡ phế thải bằng xúc tác zeolite, Hội thảo khoa học lần thứ nhất

về nhiên liệu có nguồn gốc sinh học biofuel & biodiesel ở Việt Nam, TP. Hồ Chí Minh (2006) 53-61.

19. Trần Thị Việt Hoa, Lê Thị Thanh Hương, Phan Minh Tân, Trần Đăng Giao - Điều chế biodiesel từ mỡ cá tra xúc tác NaOH, Báo cáo Hội nghị Khoa học và Công nghệ lần thứ 10 (2006) 147-153.

ABSTRACT

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF GLYCEROL, AND MONO-, DI- AND TRIGLYCERIDES IN BIODIESEL FROM TRA FISH FAT BY GAS CHROMATOGRAPHY

An-Sa Tran Nguyen^{1,*}, Thanh-Huong Le Thi², Xuan-Mai Nguyen Thi³

¹*Ho Chi Minh City University of Food Industry*

²*Industrial University of Ho Chi Minh City*

³*University of Science Ho Chi Minh City*

*Email: satna@cnp.edu.vn

Biodiesel is an alternative fuel produced from renewable resources like vegetable oils or animal fats, through transesterification reaction with methanol and sodium hydroxide as catalyst. In biodiesel, low levels of total glycerin ensure that high conversion of the oil or fat into its mono-alkyl esters has taken place. High levels of mono-, di-, and triglycerides can cause injector deposits and may adversely affect cold weather operation and filter plugging. Thus, in biodiesel, glycerin free content, monoglyceride (MG), diglyceride (DG) and triglycerides (TG) are important indicators of quality assessment of biodiesel, and also the criteria used to evaluate the metabolic rates of chemical reaction of methanol or ethanol in the preparation of biodiesel. In this study, gas chromatography method (GC/FID) was used for the simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in biodiesel from tra fish fat. According to EN14105, individual triglyceride (TG), diglyceride (DG), monoglyceride (MG) and free glycerin were separated in 35 – 40 min after treating with N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA) to give the corresponding trimethylsilyl (TMS) derivatives of the hydroxyl groups. The parameters for the column oven, injector, detector, and limit of detection (LOD), and limit of quantitation (LOQ), recovery performance, and conditions of sample processing methods are also examined. Survey results obtained analytic methods with detection limits and quantification limits glycerin respectively LOD = 0.033 (mg/kg), LOQ = 0.11 (mg/kg). Limits of detection and quantification limits for monoolein as LOD = 7.27 (mg/kg), LOQ = 24.22 (mg/kg), as LOD = 7.63 diolein (mg/kg), LOQ = 25.45 (mg/kg) and triolein LOD = 45 (mg/kg), LOQ = 150 (mg/kg). The recovery efficiency of method was greater than 90%.

Keywords: Biodiesel, glycerin, GC/FID, MSTFA, DB 5HT.