

การพัฒนาวิธีวิเคราะห์ธาตุไนโบโอติเซลด้วยอินดักทีฟพลาสมาอะตอมมิกอิมิส
ชั้นสเปกโทรเมตรีโดยใช้เทคนิคการทำให้เป็นอิมัลชัน



นางสาวอมรรัตน์ พรหมชมชา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5372379423

METHOD DEVELOPMENT FOR ELEMENTAL ANALYSIS IN BIODIESEL BY INDUCTIVELY
COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY USING EMULSIFICATION
TECHNIQUE

Miss Amonrat Phomchomcha

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University



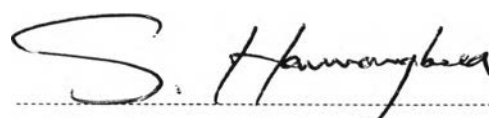
Thesis Title METHOD DEVELOPMENT FOR ELEMENTAL ANALYSIS IN BIODIESEL BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY USING EMULSIFICATION TECHNIQUE

By Miss Amonrat Phomchomcha

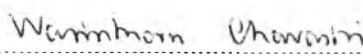
Field of Study Chemistry

Thesis Advisor Assistant Professor Narong Praphairaksit, Ph.D.

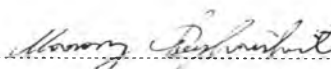
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

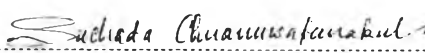
THESIS COMMITTEE

.....Chairman

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Narong Praphairaksit, Ph.D.)

.....Examiner

(Assistant Professor Suchada Chuanuwatanakul, Ph.D.)

.....External Examiner

(Assistant Professor Nitinat Suppakarn, Ph.D.)



อมรรัตน์ พรหมชมชา : การพัฒนาวิธีวิเคราะห์ธาตุไนโบโอติเซลด้วยอินดักทีฟพลาสมาอะตอมมิสชันสเปกโทรเมตรีโดยใช้เทคนิคการทำให้เป็นอิมัลชัน. (METHOD DEVELOPMENT FOR ELEMENTAL ANALYSIS IN BIODIESEL BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY USING EMULSIFICATION TECHNIQUE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.ณรงค์ ประไพรักษ์สิทธิ์, 56 หน้า.

ธาตุหลายชนิดถูกใช้ในการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันหรือใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซล ดังนั้นปริมาณของธาตุแต่ละชนิดในไบโอดีเซลจึงจำเป็นต้องมีการกำหนดมาตรฐานเพื่อควบคุมคุณภาพของไบโอดีเซล โดยทั่วไปการย่อยด้วยกรด หรือการเจือจางด้วยตัวทำละลายอินทรีย์จะถูกใช้ในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างก่อนที่จะนำมาวิเคราะห์ปริมาณธาตุต่าง ๆ ด้วยเทคนิคอินดักทีฟพลาสมาอะตอมมิสชันสเปกโทรเมตรี (ICP-AES) ถึงแม้ว่าเทคนิคเหล่านี้จะให้ผลเป็นที่น่าพอใจแต่ยังคงมีข้อเสีย เนื่องจากไบโอดีเซลมีความหนืดค่อนข้างสูง ผู้ทำการทดลองต้องมีความชำนาญ อันตรายจากการใช้สารละลายที่มีความเป็นกรดและตัวทำละลายอินทรีย์ และจำเป็นต้องใช้สารมาตรฐานโลหะอินทรีย์ ที่มีราคาแพงและไม่เสถียรในการสร้างกราฟ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะพัฒนาเทคนิคการเตรียมตัวอย่างแบบอิมัลชันเพื่อตรวจวัดด้วย ICP-AES ได้อย่างง่ายและรวดเร็ว เพื่อให้สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ Mg, Ca, K, Cu, Mn และ Zn ในไบโอดีเซลได้ในคราวเดียว โดยตัวอย่างน้ำมันถูกทำให้เป็นอิมัลชันด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิดที่เป็น Triton X-100 บิวทานอลถูกเติมเข้าไปเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายร่วม และน้ำปราศจากไอออนถูกใช้เพื่อลดความหนืดของตัวอย่างน้ำมันให้ใกล้เคียงกับน้ำในธรรมชาติซึ่งจะสามารถใช้กราฟมาตรฐานที่สร้างจากสารละลายมาตรฐานอนินทรีย์เพื่อเทียบความเข้มข้นได้ ภายใต้ภาวะที่เหมาะสมพบว่าขีดจำกัดต่ำสุดของการตรวจวัดอยู่ในช่วงตั้งแต่ 2.6 $\mu\text{g/L}$ สำหรับ Mg ไปจนถึง 9.6 $\mu\text{g/L}$ สำหรับ Cu และให้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ที่ต่ำกว่า 3% วิธีการที่นำเสนอนี้ยังประสบความสำเร็จในการประยุกต์ใช้กับสารตัวอย่างไบโอดีเซลที่มีการเติมธาตุต่าง ๆ ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน โดยมีค่าร้อยละการคืนกลับสำหรับธาตุต่างๆที่ศึกษาอยู่ภายในช่วงระหว่าง 82.93 ถึง 102.41%

ภาควิชา เคมี
สาขาวิชา เคมี
ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนิสิต อมรรัตน์ พรหมชมชา
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ณรงค์ ประไพรักษ์สิทธิ์

5372379423 : MAJOR CHEMISTRY

KEYWORDS: BIODIESEL / MICROEMULSION / ELEMENT DETECTION / ICP-AES /
SAMPLE PREPARATION

AMONRAT PHOMCHOMCHA: METHOD DEVELOPMENT FOR ELEMENTAL ANALYSIS IN BIODIESEL BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY USING EMULSIFICATION TECHNIQUE. ADVISOR: ASST. PROF. NARONG PRAPHAIRAKSIT, Ph.D., 56 pp.

Various elements are used in the biodiesel production as catalysts in transesterification process or additives to improve the quality of biodiesel. The levels of each element in biodiesel therefore were needed to be regulated for the quality control of biodiesel. Commonly, acid digestion or dilution with organic solvent were used for sample preparation prior to the determination of elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Although this method is satisfactory, it has many disadvantages such as difficult handling of high viscosity of biodiesel sample, requirement of skilled operator, risk of using acid solution and organic solvent, and the needs for expensive and unstable organometallic standards for calibration. Therefore in this work, a simple and rapid sample preparation technique for ICP-AES analysis of biodiesel was developed and then the simultaneous determination of Mg, Ca, K, Cu, Mn, and Zn in biodiesel was investigated. The oil sample was emulsified with Triton X-100 as surfactant, butanol added as co-solvent and made up with deionized water in order to reduce the viscosity and become more aqueous-like in nature which would possibly allow the calibration from inorganic aqueous standard solutions. Under the optimal condition, the limits of detection (LOD) were in the range of 2.6 µg/L for Mn up to 9.6 µg/L for Cu with the relative standard deviation (RSD) of lower than 3%. The proposed method has been successfully applied to determine the biodiesel samples with spike recoveries for all the studied elements within the range of 82.93-102.41%.

Department: Chemistry

Field of Study: Chemistry

Academic Year: 2013

Student's Signature Amornrat Phomchomcha.

Advisor's Signature Narong Praphairaksit



1708421146

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to convey my gratitude and appreciation to my advisor, Assistant Professor Dr. Narong Praphairaksit for advice, support, encouragement and supervision for my thesis. In addition, I am grateful to my thesis committees Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri; Assistant Professor Dr. Suchada Chuanuwatanakul; and Assistant Professor Dr. Nitinat Suppakarn for their comments to make me get the guides to improve my work.

Many thanks go to Environmental Analysis Research Unit (EARU) members for their familiarity and the great supports. Special thanks go to Mr. Eakkasit Punrat and Mr. Sakkarin Boontham for their suggestive experiment techniques during my thesis work. Moreover, I am thankful to Chulalongkorn's Department of Chemistry and PTT Chemical Public Company Limited (Thailand) for their help with analytical instruments and biodiesel samples. In addition, I am thoughtful to Scispec Co., Ltd for courtesy supplement of the inductively coupled plasma optical emission spectrometer. The study was supported by the Thailand Research Fund (RTA5380003) under Environmental Analysis Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University.

Finally, I would like to send a heartfelt acknowledgement to my family for love, care, kindness and support throughout the entire education.



CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT	iv
ENGLISH ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xi
LIST OF ABBREVIATIONS	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Statement of purpose	1
1.2 Objectives	2
1.3 Scopes of this research	3
1.4 The benefit of this research	3
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW	4
2.1 Biodiesel	4
2.1.1 Transesterification	5
2.2 Trace elements in biodiesel	6
2.3 Analytical techniques for elemental analysis	6
2.4 Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)	7
2.5 Sample preparation	8
2.6 Emulsion and microemulsion	10
2.7 Surfactants	11
2.8 Elemental analysis in biodiesel	14
2.9 Literature Reviews	15
CHAPTER III EXPERIMENTAL	17
3.1 Instrument	17
3.2 Chemicals	17
3.3 Preparation of biodiesel samples and standards	18



	Page
3.3.1 Biodiesel stock solution.....	18
3.3.2 Biodiesel sample	18
3.3.3 Calibration standards.....	19
3.4 Test and measurement.....	19
3.4.1 Stability.....	19
3.4.2 Viscosity measurement.....	19
3.4.3 Analytical evaluation of the prepared samples by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).....	20
3.5 Factors affecting the preparation of biodiesel sample	21
3.5.1 Types of surfactant	21
3.5.2 Amount of surfactant	21
3.5.3 Method of agitation/homogenization.....	21
3.5.4 Effect of co-solvent	21
3.5.5 Amount of co-solvent	21
3.5.6 Amount of biodiesel.....	22
3.6 The optimal conditions for ICP-AES analysis of biodiesel.....	22
3.7 Method validation	22
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	24
4.1 Factors affecting the sample preparation of biodiesel.....	24
4.1.1 Types of surfactants	24
4.1.2 The amount of surfactant.....	27
4.1.3 Method of agitation/homogenization.....	30
4.1.4 Effect of co-solvent	31
4.1.5 Amount of co-solvent.....	33
4.1.6 Amount of biodiesel.....	35
4.2 The optimal conditions for ICP-AES analysis of biodiesel.....	38
4.2.1 RF Power	38
4.2.2 Nebulizer gas flow rates	40



	Page
4.2.3 Sample uptake rate	44
4.3 Method validation (accuracy, precision, linearity)	45
4.3.1 Accuracy and precision	45
4.3.2 Linearity	47
4.3.3 Limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ).....	48
CHAPTER V CONCLUSION.....	50
5.1 Conclusion.....	50
5.2 Suggestions for future work.....	50
REFERENCES	51
VITA.....	56



LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1	Feedstocks used for biodiesel production..... 5
2.2	lists some of these elements and their functions in biodiesel..... 6
2.3	sample preparation methods..... 9
2.4	suitable application for a particular HLB value..... 12
2.5	Biodiesel standards 14
3.1	ICP-AES operating conditions for the elemental determination of biodiesel 17
3.2	Chemical list..... 18
3.3	wavelength of elements 22
4.1	The physical appearances of the emulsified samples prepared with various ratios to surfactant..... 28
4.2	The condition of the sample preparation..... 38
4.3	The optimal conditions of ICP-AES analysis of the emulsified biodiesel samples. 45
4.4	Recovery percentages of the additive elements from ICP-AES analysis..... 46
4.5	Relative standard deviation of ICP-AES analysis of emulsified biodiesel samples 47
4.6	Acceptable recovery and precision of an analytical method as a function of the analyte concentration. Acceptable values according to AOAC International 47
4.7	Linear range and correlation coefficients of additive elements 48
4.8	The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of the proposed method..... 49



LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Transesterification reaction.....	5
2.2	Schematic illustration of ICP-AES instrument.....	7
2.3	Structure of Triton X-100.....	12
2.4	Structure of Tween 20.....	13
2.5	Structure of span 80.....	13
3.1	Viscometer	20
4.1	Physical appearances of the emulsions prepared with different types of surfactants ; (A) triton X-100, (B) triton X-100 with HNO ₃ , (C) tween 20, (D) tween 20 with HNO ₃ , (E) span 80, (F) span 80 with HNO ₃	25
4.2	(a) Physical appearances of the emulsified biodiesel samples (b) Time of stability and viscosity	26
4.3	Intensity of different types of surfactant.....	27
4.4	Relative viscosity as pertained to the dropping time.....	29
4.5	Emission intensity of Ca, K, and Mg of the emulsions prepared with 2.5%, 5%, and 10% v/v of Triton X-100.....	29
4.6	ICP-AES Emission intensity of elements obtained from various agitation methods; I: manual agitation 10 sec, II: manual agitation 3 min, III: manual agitation 10 min, IV: mechanical agitation 3 min, V: mechanical agitation 10 min.....	31
4.7	Physical appearances of emulsions prepared by using different types of co-solvents	32
4.8	Emission intensity of emulsified samples formed with different types of co-solvent.....	33
4.9	Stability of the sample prepared with propanol and butanol as co-solvent at different ratios.....	34



4.10	Emission intensity of the samples prepared with different ratios of as co-solvents	35
4.11	Physical appearances of the emulsified samples containing various amounts of biodiesel.....	35
4.12	Emission intensities of elements from samples prepared with various amount of biodiesel.....	37
4.13	Emission intensities of elements obtained at various RF powers	39
4.14	Emission intensities of selected elements under various nebulizer gas flow rates.....	40
4.15	Emission intensities of (a) Ca 3933, (b) K 7698, and (c) Mg 2795 obtained under various nebulizer gas flow rates.....	42
4.16	Emission intensities of (a) Cu 2247, (b) Mn 2576, and (c) Zn 2138 obtained under various nebulizer gas flow rates.....	43
4.17	Emission intensities of elements obtained at various sample uptake rates..	44



LIST OF ABBREVIATIONS

As	Arsenic
ASTM	The American Society for Testing and Material
$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$	Triton X-100
$C_{24}H_{44}O_6$	Span 80
$C_{58}H_{114}O_{26}$	Tween 20
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
CN	Cetane number
Co	Cobalt
Cr	Chromium
Cu	Copper
EN	European Standards Organization
ETAAS	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
FAME	Fatty acid methyl ester
Fe	Iron
H_2O_2	hydrogen peroxide
H_2SO_4	Sulfuric acid
HCl	Hydrochloric acid
Hg	Mercury
HLB	Hydrophile Lipophile Balance
HNO_3	Nitric acid
hr	Hour



ICP-AES	Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
K	Potassium
L/min	Liter per minute
Mg	Magnesium
mg/L	milligrams per litre
min	minute
mL	millilitre
Mn	Manganese
Na	Sodium
NAA	Neutron Activation Analysis
Ni	nickel
Nm	nanometre
o/w	oil in water
OH	hydroxyl
P	Phosphorus
Pb	Lead
Rpm	Revolutions per minute
RSD	relative standard deviation
Sec	second
v/v	volume per volume
W	watt
w/o	water in oil
XRF	X-ray Fluorescence spectrometry



1719421146