

TCVN 12047-3:2017**ISO 6974-3:2000**

**KHÍ THIÊN NHIÊN - XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN VỚI ĐỘ
KHÔNG ĐẢM BẢO KÈM THEO BẰNG PHƯƠNG PHÁP
SẮC KÝ KHÍ - PHẦN 3: XÁC ĐỊNH HYDRO, HELI, OXY,
NITƠ, CACBONDIOXIT VÀ CÁC HYDROCACBON LÊN ĐẾN
C8 SỬ DỤNG HAI CỘT NHỒI**

*Natural gas - Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography
- Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons
up to C8 using two packed columns*

Lời nói đầu

TCVN 12047-3:2017 hoàn toàn tương đương với ISO 6974-3:2000.

TCVN 12047-3:2017 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC193 Sản phẩm khí biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ TCVN 12047 (ISO 6974) *Khí thiên nhiên – Xác định thành phần và độ không đảm bảo kèm theo bằng phương pháp sắc ký khí*, bao gồm các tiêu chuẩn sau.

- TCVN 12047-1 (ISO 6974-1), Phần 1: *Hướng dẫn chung và tính toán thành phần*;
- TCVN 12047-2 (ISO 6974-2), Phần 2: *Tính độ không đảm bảo*;
- TCVN 12047-3 (ISO 6974-3), Phần 3: *Xác định hydro, heli, oxy, nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon lên đến C₈ sử dụng hai cột nhỏ*;
- TCVN 12047-4 (ISO 6974-4), Phần 4: *Xác định nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon C₁ đến C₅ và C₆₊ đối với hệ thống đo phòng thử nghiệm và đo trực tuyến sử dụng hai cột*;
- TCVN 12047-5 (ISO 6974-5), Phần 5: *Phương pháp đẳng nhiệt đối với nitơ, cacbon dioxit, các hydrocacbon C₁ đến C₅ và các hydrocacbon C₆₊*;
- TCVN 12047-6 (ISO 6974-6), Phần 6: *Xác định hydro, heli, oxy, nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon C₁ đến C₈ sử dụng ba cột mao quản*.

Lời giới thiệu

Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp chính xác và tin cậy để phân tích khí thiên nhiên, cho phép xác định thành phần của khí thiên nhiên. Dữ liệu thành phần nhận được sử dụng để tính nhiệt trị, tỷ khối và chỉ số Wobbe.

Phương pháp này yêu cầu sử dụng hai cột, được đưa vào một hoặc hai sắc ký khí. Các thành phần rửa giải của cột thứ nhất được phát hiện bởi detector dẫn nhiệt (TCD). Các thành phần rửa giải của cột thứ hai được phát hiện lần lượt bởi TCD và detector ion hóa ngọn lửa (FID).

Nếu hai cột được đặt vào một sắc ký các điều kiện sắc ký khí được mô tả trong phụ lục tham khảo A.

Tiêu chuẩn này quy định một trong những phương pháp có thể được sử dụng để xác định thành phần của khí thiên nhiên TCVN 12047-1 (ISO 6974-1) và TCVN 12047-2 (ISO 6974-2).

Khí thiên nhiên - Xác định thành phần với độ không đảm bảo kèm theo bằng phương pháp sắc ký khí

Phần 3: Xác định hydro, heli, oxy, nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon lên đến C₈ sử dụng hai cột nhồi

Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography –

Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C₈ using two packed columns

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp sắc ký khí sử dụng hai cột nhồi để xác định hàm lượng của heli, hydro, oxy, nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon từ C₁ đến C₈ trong các mẫu khí thiên nhiên. Phương pháp này có thể áp dụng đối với các phép xác định thực hiện trực tuyến (on line) hoặc trong phòng thử nghiệm. Phương pháp này có thể áp dụng đối với phép phân tích khí có chứa các thành phần trong các dải phần mol được nêu trong Bảng 1 và không chứa bất kỳ hydrocacbon condensat nào. Những dải này không đại diện các giới hạn phát hiện, mà đại diện cho những giới hạn có độ chụm của phương pháp đã công bố áp dụng. Mặc dù một hoặc nhiều cấu tử trong mẫu có thể không phát hiện được, nhưng vẫn có thể áp dụng phương pháp này.

Tiêu chuẩn này được áp dụng cùng với TCVN 12047-1 (ISO 6974-1) và TCVN 12047-2 (ISO 6974-2).

Bảng 1 – Các dải ứng dụng

Cấu tử	Dải phần mol, %
Heli	0,01 đến 0,5
Hydro	0,01 đến 0,5
Oxy	0,1 đến 0,5
Nitơ	0,1 đến 40
Cacbon dioxit	0,1 đến 30
Metan	50 đến 100
Etan	0,1 đến 15
Propan	0,001 đến 5
Butan	0,0001 đến 2
Pentan	0,0001 đến 1
Hexan đến octan	0,0001 đến 0,5

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 12047-1:2017 (ISO 6974-1:2012), *Khí thiên nhiên – Xác định thành phần và độ không đảm bảo kèm theo bằng phương pháp sắc ký khí – Phần 1: Hướng dẫn chung và tính thành phần*

TCVN 12047-2:2017 (ISO 6974-2:2012), *Khí thiên nhiên – Xác định thành phần và độ không đảm bảo kèm theo bằng phương pháp sắc ký khí – Phần 2: Tính độ không đảm bảo*

ISO 7504, *Gas analysis – Vocabulary (Phân tích khí – Từ vựng)*

3 Nguyên tắc

Phép xác định nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon từ C₁ đến C₈ bằng sắc ký khí sử dụng hai cột sắc ký. Cột rây phân tử 13X gắn kết với detector dẫn nhiệt (TCD) được sử dụng để tách và phát hiện hydro, heli, oxy và nitơ, và cột Porapak R gắn kết với TCD và detector ion hóa ngọn lửa (FID) liên tiếp được sử dụng để tách và phát hiện nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon từ C₁ đến C₈. Tiến hành hai phép phân tích độc lập và các kết quả được tập hợp lại.

Nếu oxy được phát hiện tại phần mol lớn hơn 0,02 % khi sử dụng cột rây phân tử, thì sau đó giá trị nitơ phải được lấy từ phép phân tích rây phân tử. Nếu phần mol của oxy nhỏ hơn 0,02 % và giả sử rằng hydro không có mặt trong mẫu khí, giá trị nitơ có thể được lấy từ phép phân tích dùng Porapak R.

Các kết quả định lượng đạt được bằng cách xác định đáp ứng của detector TCD với các hỗn hợp khí chuẩn và sử dụng hệ số đáp ứng tương đối của detector FID.

Kết quả thành phần cấu tử của khí thiên nhiên được chuẩn hóa về 100 %.

4 Vật liệu

4.1 Đối với phép xác định heli, hydro, oxy và nitơ, (tách trên cột rây phân tử 13X) bao gồm các nguyên vật liệu dưới đây

4.1.1 Khí mang argon, độ tinh khiết > 99,99 %, không có oxy và nước.

Nếu độ tinh khiết của khí nhỏ hơn độ tinh khiết quy định, cần phải kiểm tra để đảm bảo rằng loại tạp chất không cản trở phép phân tích. Thậm chí nếu các khí mang argon và/hoặc heli nằm trong quy định kỹ thuật, lại có một vài các tạp chất có mặt trong khí có thể cản trở phép phân tích. Trong các trường hợp này, việc tinh chế thích hợp là cần thiết.

4.1.2 Hỗn hợp khí chuẩn-công tác (WRM), bao gồm:

4.1.2.1 Các hỗn hợp khí có chứa heli và hydro với nitơ hoặc argon làm khí nền.

4.1.2.2 Các hỗn hợp khí có chứa oxy và nitơ với argon làm khí nền.

CHÚ THÍCH 1: Cần thận để tránh trường hợp hỗn hợp khí có thể gây nổ.

CHÚ THÍCH 2: Trong trường hợp phân tích chỉ sử dụng một thiết bị, WRM có oxy và nitơ là các cấu tử và argon là khí nền có thể được thay thế bằng oxy với nitơ là khí nền. Bằng cách bổ sung heli vào WRM khí này cũng có thể được sử dụng cho hiệu chuẩn hàng ngày.

4.2 Đối với phép xác định nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon từ C₁ đến C₈ (tách trên cột Porapak) bao gồm các nguyên vật liệu dưới đây

4.2.1 Khí mang heli, độ tinh khiết > 99,99 %, không có oxy và nước.

4.2.2 Hỗn hợp khí chuẩn-công tác (WRM), gồm có các hỗn hợp khí đa cấu tử có chứa nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon từ C₁ đến C₃ (tùy chọn đến C₄)

Ví dụ về thành phần của hỗn hợp khí chuẩn-công tác được nêu trong Bảng 2.

Bảng 2 – Ví dụ về thành phần của hỗn hợp khí chuẩn-công tác

Cấu tử	Phần mol, %
Nitơ	6
Metan	80,5
Cacbon dioxit	9
Etan	4
Propan	0,5
n-butan	0,5 (tùy chọn)

4.2.3 Các khí FID, bao gồm

- a) hydro, độ tinh khiết > 99,99 %, không có các khí ăn mòn và các hợp chất hữu cơ;
- b) không khí, không có các tạp chất hydrocacbon.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Hệ thống sắc ký khí (GC) phòng thử nghiệm, bao gồm hai cột, một cột rây phân tử 13X và một cột Porapak, được chứa trong hai lò cột hoặc có thể đặt trong cùng một lò cột.

Mẫu khí được bơm vào từng cột bằng van mẫu 6 cổng. Các đáp ứng tín hiệu của các cấu tử trong mẫu khí được phát hiện khi sử dụng TCD và/hoặc detector FID.

CHÚ THÍCH: Mẫu khí có thể được bơm vào cột Porapak và rây phân tử liên tiếp sử dụng kỹ thuật phân lập cột.

5.1.1 Đối với phép xác định heli, hydro, oxy và nitơ, cần trang thiết bị cùng các thành phần và đặc điểm cụ thể sau đây.

5.1.1.1 Sắc ký khí, có khả năng vận hành chương trình nhiệt độ và được trang bị detector TCD và các thiết bị cụ thể sau đây:

a) lò cột và bộ kiểm soát nhiệt độ, bao gồm:

- Lò cột, có khả năng duy trì nhiệt độ của cột chính xác $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ trên toàn dải nhiệt độ từ $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến $350\text{ }^{\circ}\text{C}$;

CHÚ THÍCH 1: Để nhận được nhiệt độ là $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ khi thử nghiệm tại các nhiệt độ môi trường cao, có thể yêu cầu dự phòng làm mát, ví dụ sử dụng bộ phụ tùng làm mát với cacbon dioxit lỏng hoặc nitơ lỏng

CHÚ THÍCH 2: Các quy trình thay thế đối với phép phân tích trên cột rây phân tử 13X được trình bày trong Phụ lục A.

- Bộ kiểm soát nhiệt độ, bao gồm bộ lập trình tuyến tính phù hợp để cung cấp tốc độ gia tăng nhiệt độ là $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ trên toàn dải quy định.

b) bộ điều chỉnh lưu lượng, có khả năng duy trì các tốc độ dòng khí mang thích hợp.

5.1.1.2 Dụng cụ bơm, bao gồm bơm tiêm kiểu phân dòng (van lấy mẫu) có khả năng bơm 1 mL và có khả năng chịu được gia nhiệt đến nhiệt độ cài đặt ở $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Thế tích mẫu phải được lặp lại, sao cho kết quả phân tích của từng cấu tử có độ sai lệch không quá 1% .

5.1.1.3 Cột, hai cột cùng kiểu nhồi và có cùng kích thước.

Cột thứ hai thông thường được sử dụng để hiệu chỉnh độ trôi trong suốt chương trình nhiệt độ. Nếu độ trôi được bù trừ bằng máy tích phân điện tử, thì cột thứ hai là không cần thiết.

Các cột phải đáp ứng các yêu cầu sau:

a) ống kim loại, có các đặc điểm sau đây:

- bản chất: thép không gỉ, số 20 (AISI loại 316), được làm sạch và tẩy mỡ
- chiều dài: 1 m
- đường kính: đường kính trong (i.d.) 2 mm
- hình dáng: thích hợp với sắc ký khí
- bán kính: thích hợp với sắc ký khí

CHÚ THÍCH: Nếu sử dụng cột 3 m , tăng nhiệt độ lò cột đến $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (xem Phụ lục A).

b) nhồi, rây phân tử 13X, cỡ hạt từ $150\text{ }\mu\text{m}$ đến $180\text{ }\mu\text{m}$ (80 mesh ASTM đến 100 mesh ASTM);

- phương pháp nhồi; bất kỳ phương pháp nhồi phù hợp nào miễn là nhồi cột đồng đều;
- luyện cột: để qua đêm tại nhiệt độ xấp xỉ $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong dòng khí mang khô một cách cẩn thận.

CHÚ THÍCH: Một vài dụng cụ bơm tiêm không thể xử lý với nhiệt độ trên $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ và là nguyên nhân gây ra các vấn đề không ổn định.

5.1.1.4 Detector dẫn nhiệt (TCD)

5.1.2 Đối với phép xác định nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon từ C₁ đến C₈, thiết bị được trang bị các thành phần và đặc tính cụ thể sau đây.

5.1.2.1 Sắc ký khí, phù hợp với việc sử dụng cột đôi, cùng với một detector TCD và một detector FID.

a) Lò cột và bộ kiểm soát nhiệt độ, bao gồm:

- Lò cột, có khả năng duy trì nhiệt độ của cột chính xác $\pm 0,5$ °C trên toàn dải nhiệt độ từ 35 °C đến 230 °C;

CHÚ THÍCH 1: Để đạt được nhiệt độ là 35 °C có thể cần bộ phụ kiện làm mát với cacbon dioxit lỏng hoặc nitơ lỏng

- Bộ kiểm soát nhiệt độ, bao gồm bộ lập trình tuyến tính phù hợp để cung cấp tốc độ gia tăng nhiệt độ là 15 °C/min trên toàn dải quy định.

b) Bộ điều chỉnh lưu lượng, có khả năng duy trì các tốc độ dòng khí mang thích hợp.

5.1.2.2 Dụng cụ bơm, bao gồm bơm tiêm kiểu phân dòng (van lấy mẫu) có khả năng bơm 1 mL và có khả năng chịu được gia nhiệt đến nhiệt độ cài đặt ở 110 °C.

5.1.2.3 Cột, hai cột cùng kiểu nhồi và có cùng kích thước.

Cột thứ hai thông thường được sử dụng để hiệu chỉnh độ trôi trong suốt chương trình nhiệt độ. Nếu độ trôi được bù trừ bằng bộ tích phân điện tử, thì cột thứ hai là không cần thiết.

a) Ống kim loại, có các đặc điểm sau đây:

- bản chất: thép không gỉ, số 20 (AISI loại 316), được làm sạch và tẩy mỡ
- chiều dài: 3 m
- đường kính: đường kính trong 2 mm
- hình dáng: thích hợp với sắc ký khí
- bán kính: thích hợp với sắc ký khí

b) Cột nhồi Porapak R, cỡ hạt từ 150 µm đến 180 µm (80 mesh ASTM đến 100 mesh ASTM);

- phương pháp nhồi; bất kỳ phương pháp nhồi phù hợp nào miễn là nhồi cột đồng đều;
- luyện cột: để qua đêm tại nhiệt độ xấp xỉ 230 °C trong dòng khí mang khô một cách cẩn thận.

5.1.2.4 Các detector, có các đặc tính sau:

- đối với các cấu tử bao gồm các hydrocacbon lên đến C₃: dùng detector dẫn nhiệt (TCD)
- đối với các hydrocacbon từ C₄ đến C₈: dùng detector ion hóa ngọn lửa (FID)

Etan và propan có thể được phát hiện bằng FID nếu phần mol nhỏ hơn 1 %. Trong mỗi trường hợp, hằng số thời gian phải không lớn hơn 0,1 s. Nếu C₃ được sử dụng làm cấu tử chuẩn, thì C₃ phải được phát hiện bằng FID.

- Các detector TCD và FID phải được kết nối liên tiếp (nối tiếp)

CHÚ THÍCH: Nếu phần mol của oxy nhỏ hơn 0,02 %, giá trị nitơ có thể được lấy từ phép phân tích Porapak R, giả thiết rằng hydro không có mặt trong mẫu khí.

6 Cách tiến hành

6.1 Điều kiện vận hành sắc ký khí

6.1.1 Đối với phép xác định heli, hydro, oxy và nitơ

Cài đặt các điều kiện vận hành cho thiết bị (5.1.1) như sau.

a) Lò và cột

- Nhiệt độ bắt đầu: 35 °C trong 7 min
- Tốc độ nhiệt độ: 30 °C/min đến 250 °C
- Nhiệt độ cuối cùng: duy trì tại 250 °C trong 10 min

CHÚ THÍCH: Các quy trình thay thế để phân tích trên cột rây phân tử 13X được mô tả trong Phụ lục A. Các thay đổi trong chương trình có thể cho sự tách tốt hơn.

b) Tốc độ dòng khí mang: 10 mL/min argon

c) Detector: TCD

- Cài đặt theo hướng dẫn của nhà sản xuất
- Nhiệt độ: từ 140 °C đến 160 °C
- Khí mang: argon

6.1.2 Đối với phép xác định nitơ, cacbon dioxit và các hydrocacbon từ C₁ đến C₈

6.1.2.1 Các điều kiện của sắc ký khí

Cài đặt các điều kiện vận hành cho thiết bị (5.1.2) như sau.

a) Lò và cột

- Nhiệt độ bắt đầu: 35 °C trong 3 min
- Tốc độ nhiệt độ: 15 °C/min đến 200 °C
- Nhiệt độ cuối cùng: duy trì tại 200 °C trong 30 min

b) Tốc độ dòng khí mang: 35 mL/min heli

c) Detector:

- Cài đặt theo hướng dẫn của nhà sản xuất

- FID

Nhiệt độ: từ 290 °C đến 310 °C

Khí mang: heli

- TCD

Nhiệt độ: từ 240 °C đến 260 °C

Khí mang: heli

6.1.2.2 Kiểm tra tính ổn định của cột

Kiểm tra tính ổn định đường nền của cột bằng phép thử trắng (chạy mẫu trắng).

Không có pic riêng lẻ bắt nguồn từ một thành phần có phần mol vượt quá 0,04 %. Nếu các pic lớn hơn được tìm thấy, lặp lại các phép thử trắng cho đến khi đạt yêu cầu. Nếu cần, chuẩn bị các cột mới, tốt nhất từ các mẻ khác nhau của Porapak R.

CHÚ THÍCH 1: Các mẻ khác nhau của Porapak R thường khác nhau về hiệu năng. Ví dụ trình tự lưu giữ của benzen và cyclohexan có thể bị đảo ngược. Do vậy, khuyến nghị rằng thời gian lưu của benzen và cyclohexan được xác định định kỳ, và nhất là sau khi các cột mới được lắp đặt.

CHÚ THÍCH 2: Tính ổn định đường nền có thể được kiểm tra như sau:

- Tăng nhiệt độ của lò đến nhiệt độ cuối cùng để làm sạch các tạp chất tích tụ;
- Làm mát đến nhiệt độ bắt đầu;
- Bơm hỗn hợp khí hiệu chuẩn có chứa phần mol của butan thấp và khởi động chương trình nhiệt độ;
- Tại điểm kết thúc quá trình chạy khí hiệu chuẩn, làm mát đến nhiệt độ ban đầu. Tiến hành phép thử trắng bằng cách bơm khí mang thay cho mẫu và khởi động chương trình nhiệt độ;
- Tính các phần mol của các cấu tử có pic được nhận diện bằng tích phân trong vùng C_5 đến C_8 bằng cách so sánh với butan trong khí hiệu chuẩn.

6.2 Các yêu cầu tính năng

6.2.1 Khả năng phân giải

6.2.1.1 Cột rây phân tử 13X

Chiều cao của rãnh giữa các pic nằm trên đường nền phải không lớn hơn 10 % chiều cao của pic lớn hơn trong các điều kiện vận hành bơm mẫu tiếp theo có chứa những lượng tương đương (phần mol khoảng 0,4 %) của hydro và heli (xem Bảng 3). Nếu tiêu chí này không đáp ứng, luyện cột trong thời gian lâu hơn hoặc chuẩn bị cột mới.

Đánh giá độ phân giải pic theo ISO 7504.

Bảng 3 – Độ phân giải pic yêu cầu

Cấu tử 1	Cấu tử 2	Độ phân giải
Hydro	Heli	0,1 (ít nhất)

6.2.1.2 Cột Porapak R

Chiều cao của rãnh giữa các pic 2-metylbutan và pentan nằm trên đường nền phải không lớn hơn 10 % chiều cao của pic lớn hơn trong các điều kiện vận hành bơm mẫu tiếp theo. Nếu tiêu chí này không đáp ứng, ổn định việc nhồi trong thời gian lâu hơn hoặc chuẩn bị cột mới.

6.2.2 Đáp ứng

Xác định các đặc tính đáp ứng đối với từng khí trong các khí được tiến hành theo TCVN 12047-2 (ISO 6974-2) ít nhất mỗi năm một lần.

6.2.3 Hệ số đáp ứng tương đối

Xác định các hệ số đáp ứng tương đối theo TCVN 12047-2 (ISO 6974-2).

6.3 Phép xác định

6.3.1 Nguyên tắc của phép phân tích

Phép phân tích được tóm tắt như sau.

- Phân tích hỗn hợp khí chuẩn-công tác và mẫu theo Điều 11 của TCVN 12047-1 (ISO 6974-1).
- Đo hàm lượng metan, etan, propan, butan tùy chọn, nitơ và cacbon dioxit trực tiếp bằng các đường cong đáp ứng đã xác định.
- Đo hàm lượng của oxy, hydro và heli trực tiếp khi sử dụng hai hỗn hợp khí chuẩn đã được chứng nhận.
- Không xác định nhóm.
- Không thực hiện phép thổi ngược.
- Sử dụng đáp ứng tương đối để xác định hàm lượng các hydrocacbon cao hơn, nghĩa là từ C_3 trở lên. Sử dụng propan làm hợp chất chuẩn (tùy chọn: butan)

Ví dụ các sắc ký đồ điển hình của phép phân tích này được trình bày để tham khảo trong Hình A.1 và Hình A.2 trong Phụ lục A.

6.3.2 Đánh giá các cấu tử khác

Đánh giá phần mol của các cấu tử khác theo TCVN 12047-1 (ISO 6974-1).

Không được thực hiện việc thổi ngược.

7 Biểu thị kết quả

7.1 Tính toán

7.1.1 Các phần mol

Tham chiếu TCVN 12047-1 (ISO 6974-1).

7.1.2 Hiệu chỉnh do sự có mặt của oxy

Thông thường, khí thiên nhiên không chứa oxy. Tuy nhiên, nếu các mẫu khí thiên nhiên được tìm thấy có chứa oxy và nếu điều này do nhiễm bẩn bởi việc lấy mẫu khí không thích hợp khi đó phần mol của nitơ và tất cả các cấu tử khác phải được hiệu chỉnh theo quy trình sau đây:

- a) Mẫu chứa nhiều hơn 0,02 % phần mol của oxy. Nếu phần mol của oxy > 0,02 %, hiệu chỉnh phần mol của nitơ theo phương trình:

$$x_{N_{2,c}} = x_{N_2} - \frac{78}{21} x_{O_2} \quad (1)$$

Trong đó

$x_{N_{2,c}}$ là phần mol của nitơ sau khi hiệu chỉnh phần mol đối với sự nhiễm bẩn không khí, tính bằng phần trăm;

x_{N_2} là phần mol của nitơ trong mẫu sau khi chuẩn hóa, tính bằng phần trăm;

x_{O_2} là phần mol của oxy trong mẫu sau khi chuẩn hóa, tính bằng phần trăm.

Trong phương trình (1), giả thiết rằng các đáp ứng TCD đối với N_2 và O_2 là bằng nhau.

- b) Mẫu chứa ít hơn 0,02 % phần mol của oxy. Nếu phần mol của oxy < 0,02 %, hiệu chỉnh phần mol của nitơ theo các phương trình (1) và (2)

1) Nếu phép phân tích nitơ được tiến hành trên cột rây phân tử 13X, thì phải áp dụng công thức (1)

2) Nếu phép phân tích nitơ được tiến hành trên cột Porapak R, thì phải áp dụng công thức (2)

$$x_{N_{2,c}} = x_{N_2} - \frac{100}{21} x_{O_2} \quad (2)$$

Trong phương trình (2), giả thiết rằng các đáp ứng TCD đối với N_2 và O_2 là bằng nhau.

Phần mol, $x_{i,c}$, tính bằng phần trăm, của cấu tử j trong mẫu được hiệu chỉnh do sự có mặt của oxy được chuẩn hóa đến 100 % theo công thức:

$$x_{j,c} = \frac{x_{j,s}}{\sum_{j=1}^{n-2} x_{j,s} + x_{N_{2,c}}} \times 100 \quad (3)$$

trong đó

TCVN 12047-3:2017

$x_{j,s}$ là phần mol đã chuẩn hóa của cấu tử j trong mẫu, tính bằng phần trăm;

$x_{j,s}^*$ là phần mol chưa chuẩn hóa của cấu tử j trong mẫu;

n là tổng số lượng của các cấu tử;

$n - 2$ là tổng số lượng các cấu tử, trừ oxy và nitơ, được xác định riêng rẽ trên cả hai cột rây phân tử 13X và Porapak R.

7.2 Độ chụm và độ chính xác

Tham chiếu TCVN 12047-2 (ISO 6974-2).

Xem Phụ lục B cho các giá trị độ chụm điển hình.

8 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo kết quả theo Điều 14 của TCVN 12047-1 (ISO 6974-1).

Phụ lục A

(Tham khảo)

Hệ sắc ký khí lò-đơn gồm hai cột

Cả hai cột phân tích được đặt trong lò cột đơn và được cung cấp với chương trình nhiệt độ tuyến tính có khả năng nhận được tốc độ gia tăng nhiệt độ 30 °C/min trên toàn dải quy định.

Cột rây phân tử 13X được sử dụng để xác định heli, hydro, oxy. Sự phát hiện các cấu tử này được thực hiện bởi TCD. Mẫu khí được bơm sử dụng bơm tiêm kiểu phân dòng có dung tích bơm 1 mL. Bộ điều chỉnh lưu lượng được sử dụng để có tỷ lệ dòng khí-argon thích hợp.

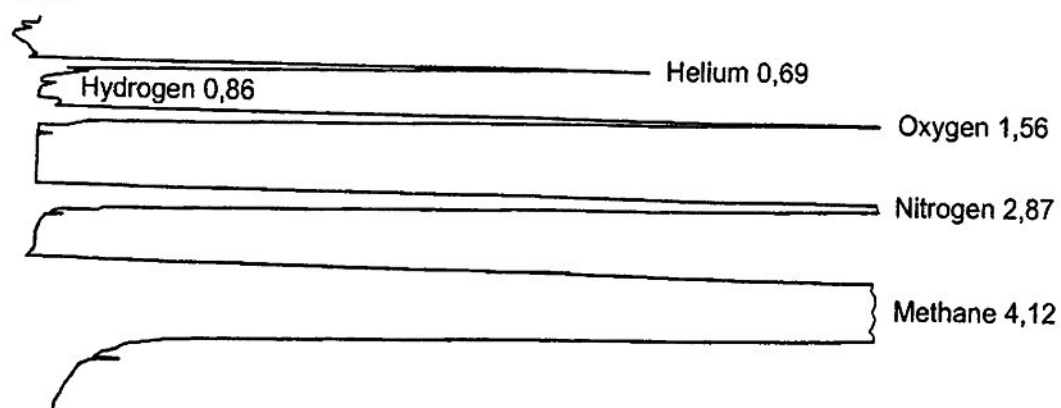
Cột Porapak R được sử dụng để xác định nitơ, cacbon dioxit, metan đến octan mạch thẳng. Sự phát hiện các cấu tử này được thực hiện bởi detector TCD cùng với detector FID. Mẫu khí được bơm sử dụng bơm tiêm kiểu phân dòng (van lấy mẫu) có dung tích bơm 1 mL. Bộ điều chỉnh lưu lượng được sử dụng để có tỷ lệ dòng khí-heli thích hợp.

Cấu hình của hệ sắc ký như vậy được nêu trong Bảng A.1.

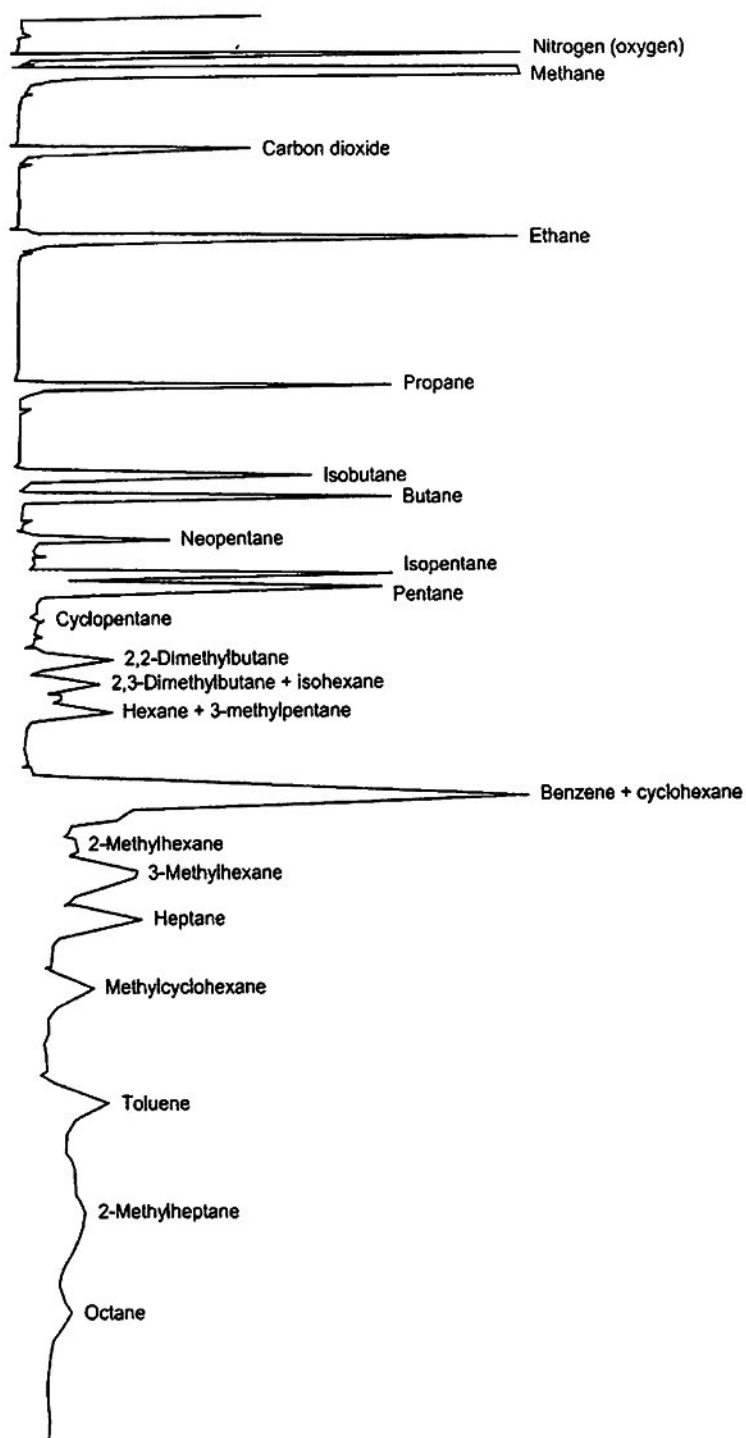
Bảng A.1 – Cấu hình của hệ sắc ký

Phép xác định	Heli, hydro, oxy	Nitơ, cacbon dioxit, metan đến octan mạch thẳng
Cột		
Nhồi	Rây phân tử 13X	Porapak R
Chiều dài	3 m	3 m
Đường kính trong	2 mm	2 mm
Cỡ mesh ASTM	80 đến 100	80 đến 100
Ống kim loại	Thép không gỉ	Thép không gỉ
Khí mang	Argon; 30 mL/min	Heli; 30 mL/min
Detector	TCD	TCD và FID
Dụng cụ bơm		
Dung tích	1 mL	1 mL
Nhiệt độ van	110 °C	110 °C
Cài đặt nhiệt độ		
Nhiệt độ bắt đầu	40 °C	40 °C
Thời gian bắt đầu	12 min	12 min
Tốc độ nhiệt	15 °C/min	15 °C/min
Nhiệt độ cuối cùng	200 °C	200 °C
Thời gian cuối cùng	30 min	30 min

Start



Hình A.1 – Sắc ký đồ điển hình của heli, hydro, oxy và nitơ sử dụng cột rây phân tử 13X
(với biểu thị thời gian lưu tuyệt đối tính bằng phút)



Hình A.2 – Sắc ký đồ điển hình của nitơ (oxy), cacbon dioxit và các hydrocacbon từ C₁ đến C₈ sử dụng cột Porapak R

Phụ lục B

(Tham khảo)

Các giá trị độ chụm điển hình

Các giá trị điển hình đối với độ lặp lại và độ tái lập, đã được đánh giá trong dự án thử nghiệm liên phòng của ISO/TC 158/SC2 vào tháng 10 năm 1986 với sự tham gia của các công ty sản xuất khí, cung cấp khí, vận chuyển khí và các phòng thử nghiệm thương mại từ Bỉ, Đức, Ireland, Na Uy, Hà Lan và Anh quốc được nêu trong Bảng B.1.

Bảng B.1 – Độ lặp lại và độ tái lập của các kết quả đo

Phần mol x %	Độ lặp lại		Độ tái lập	
	Phần mol tuyệt đối (%)	Tương đối %	Phần mol tuyệt đối (%)	Tương đối %
$x < 0,1$	0,003	—	0,006	—
$0,1 < x < 1$	—	3	—	6
$1 < x < 50$	—	1	—	3
$50 < x < 100$	—	0,1	—	0,2

CHÚ THÍCH: Các giá trị này đã nhận được từ thử nghiệm thực tế và cho thấy tính năng của phương pháp. Chúng không thể so sánh như với các giá trị độ chụm được đề cập trong các phụ lục tham khảo của các phần khác của TCVN 12047 (ISO 6974) vì chúng phụ thuộc vào chất lượng của các khí hiệu chuẩn và kỹ năng phòng thử nghiệm.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] ISO 6142, *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method* (Khí thiên nhiên – Chuẩn bị các hỗn hợp khí hiệu chuẩn – Phương pháp khối lượng)
 - [2] ISO 6143, *Gas analysis – Determination of the composition of calibration gas mixtures – Comparison methods* (Khí thiên nhiên – Xác định thành phần của các hỗn hợp khí hiệu chuẩn – Phương pháp so sánh)
 - [3] ISO 6976, *Natural gas – Calculation values, density, relative density and Wobbe index from composition* (Khí thiên nhiên – Tính nhiệt trị, khối lượng riêng, tỷ khối và chỉ số Wobbe từ thành phần)
 - [4] ISO 10723, *Natural gas – Performance evaluation for on-line analytical systems* (Khí thiên nhiên – Đánh giá tính năng trên hệ thống phân tích trực tuyến)
 - [5] ISO 13275, *Natural gas – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method* (Khí thiên nhiên – Chuẩn bị các hỗn hợp khí hiệu chuẩn – Phương pháp khối lượng)
 - [6] ISO 14111, *Natural gas – Guidelines to traceability in analysis* (Khí thiên nhiên – Hướng dẫn truy tìm nguồn gốc trong phân tích)
-