

TCVN 11050:2015

ASTM D 7328-13

Xuất bản lần 1

**ETANOL NHIÊN LIỆU - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG SULFAT
VÔ CƠ CÓ SẴN, SULFAT VÔ CƠ TIỀM ẨN VÀ CLORUA VÔ
CƠ TỔNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ ION SỬ DỤNG
BƠM MẪU NƯỚC**

Standard Test Method for Determination of Existent and Potential Inorganic Sulfate and Total Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Ion Chromatography Using Aqueous Sample Injection

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 11050:2015 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 7328-13 *Standard Test Method for determination of existent and potential inorganic sulfate and total inorganic chloride in fuel ethanol by ion chromatography using aqueous sample injection* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 7328-13 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 11050:2015 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC5 *Nhiên liệu sinh học* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Etanol nhiên liệu - Xác định hàm lượng sulfat vô cơ có sẵn, sulfat vô cơ tiềm ẩn và clorua vô cơ tổng bằng sắc ký ion sử dụng bơm mẫu nước

Standard test method for determination of existent and potential inorganic sulfate and total inorganic chloride in fuel ethanol by ion chromatography using aqueous sample injection

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp sắc ký ion để xác định hàm lượng sulfat vô cơ có sẵn, sulfat vô cơ tiềm ẩn và hàm lượng clorua vô cơ tổng của etanol biến tính khan và ngâm nước sử dụng làm nhiên liệu động cơ. Phương pháp này có thể phân tích mẫu etanol có chứa từ 0,55 mg/kg đến 20 mg/kg ion sulfat vô cơ có sẵn, từ 4,0 đến 20 mg/kg ion sulfat tiềm ẩn và từ 0,75 mg/kg đến 50 mg/kg ion clorua vô cơ tổng.

1.2 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn, không sử dụng hệ đo khác trong tiêu chuẩn này.

1.3 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này có trách nhiệm thiết lập các nguyên tắc về an toàn và bảo vệ sức khoẻ cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng. Phiếu an toàn hoá chất (MSDS) có sẵn đối với các thuốc thử và vật liệu. Trước khi sử dụng phải xem tính nguy hiểm của các thuốc thử và vật liệu.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất 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 2117 (ASTM D 1193) *Nước thuốc thử – Yêu cầu kỹ thuật*

TCVN 6777 (ASTM D 4057) *Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.*

TCVN 8314 (ASTM D 4052) *Phương pháp xác định khối lượng riêng, khối lượng riêng tương đối và khối lượng API của các chất lỏng bằng máy đo khối lượng riêng kỹ thuật số.*

TCVN 11049 (ASTM D 7319) *Etanol và butanol nhiên liệu – Xác định hàm lượng sulfat có sẵn, sulfat tiềm ẩn và clorua vô cơ bằng phương pháp sắc ký ức chế ion bơm trực tiếp.*

ASTM D 4177 *Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu tự động).*

ASTM D 5827 *Test method for analysis of engine coolant for chloride and other anions by ion chromatography (Phương pháp phân tích clorua và các anion khác trong chất lỏng làm mát động cơ bằng sắc ký ion).*

ASTM D 6299 *Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance (Phương pháp áp dụng kỹ thuật thống kê bảo đảm chất lượng và sơ đồ kiểm soát để đánh giá tính năng hệ thống thiết bị đo lường phân tích).*

ASTM D 6792 *Practice for quality system in petroleum products and lubricants testing laboratories (Phương pháp áp dụng hệ thống chất lượng trong phòng thử nghiệm sản phẩm dầu mỏ và chất bôi trơn).*

ASTM D 7318 *Test method for existent inorganic sulfate in ethanol by potentiometric titration (Phương pháp xác định sulfat vô cơ có sẵn trong ethanol bằng chuẩn độ điện thế).*

ISO/CEN 15492 *Ethanol as a blending component for petrol – Determination of inorganic chloride – Ion chromatographic method (Etanol như một thành phần hỗn hợp của xăng – Xác định hàm lượng clorua vô cơ – Phương pháp sắc ký ion).*

3 Thuật ngữ, định nghĩa

3.1 Định nghĩa các thuật ngữ dùng trong tiêu chuẩn này:

3.1.1

Sulfat vô cơ có sẵn (existent inorganic sulfate)

Các loại gốc sulfat vô cơ thực tế có mặt trong mẫu thử tại thời điểm phân tích không qua xử lý oxy hóa.

3.1.2

Clorua vô cơ (inorganic chloride)

Gốc clorua có mặt như axit clohydric, muối ion của axit này, hoặc hỗn hợp của cả hai.

3.1.3

Sulfat vô cơ (inorganic sulfate)

Các loại gốc sulfat có mặt như axit sulfuric, muối ion của axit này, hoặc hỗn hợp của cả hai.

3.1.4

Sulfat tiềm ẩn (potential sulfate)

Tổng các loại gốc sulfat vô cơ có mặt sau khi mẫu thử đã phản ứng với chất oxy hóa.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Đối với sulfat vô cơ có sẵn và clorua, làm bay hơi một lượng nhỏ mẫu ethanol đến khi khô và hòa tan lại đến thể tích mẫu ban đầu với nước khử ion, và bơm dung dịch này vào máy sắc ký ion bao gồm cột trao đổi ion thích hợp, bộ ức chế và detector dẫn điện. Đối với sulfat tiềm ẩn, làm bay hơi một lượng nhỏ mẫu ethanol đến khi khô và hòa tan lại đến thể tích mẫu ban đầu với dung dịch hydro peroxit 0,90 % trong nước, và bơm dung dịch này vào máy sắc ký ion. Các ion được tách dựa trên ái lực của chúng tại các vị trí trao đổi khác với ái lực của nhựa với chất rửa giải. Bộ ức chế làm tăng độ nhạy của phương pháp do vừa tăng độ dẫn điện của chất phân tích và vừa giảm độ dẫn điện của chất rửa giải. Bộ ức chế chuyển đổi chất rửa giải và chất phân tích thành dạng hydro tương ứng của các anion. Các anion trong mẫu chứa nước được định lượng bằng tích phân cảm ứng so với đường chuẩn ngoại, đối với mỗi ion được tính theo mg/L. Các dung dịch hiệu chuẩn được chuẩn bị từ những muối thích hợp hoà tan trong dung dịch nước. Nồng độ của sulfat vô cơ tiềm ẩn hoặc sulfat vô cơ có sẵn và clorua có thể được tính theo mg/kg bằng cách đo khối lượng riêng của mẫu ban đầu.

4.2 Các phương pháp tương tự để xác định hàm lượng clorua và sulfat có thể được tìm thấy trong ASTM D 5827 đối với chất lỏng làm mát động cơ, trong ISO/CEN 15492, TCVN 11049 (ASTM D 7319) đối với etanol bằng sắc ký ion bơm mẫu trực tiếp, và trong ASTM D 7318 đối với chỉ riêng sulfat bằng chuẩn độ chỉ điện thế.

5 Ý nghĩa và sử dụng

5.1 Hàm lượng sulfat và clorua có thể được tìm thấy trong cặn lắng bộ lọc bugi và cặn lắng trong bộ phun nhiên liệu. Việc chấp nhận sử dụng các thành phần nhiên liệu và các nhiên liệu thành phẩm phụ thuộc vào hàm lượng sulfat và clorua.

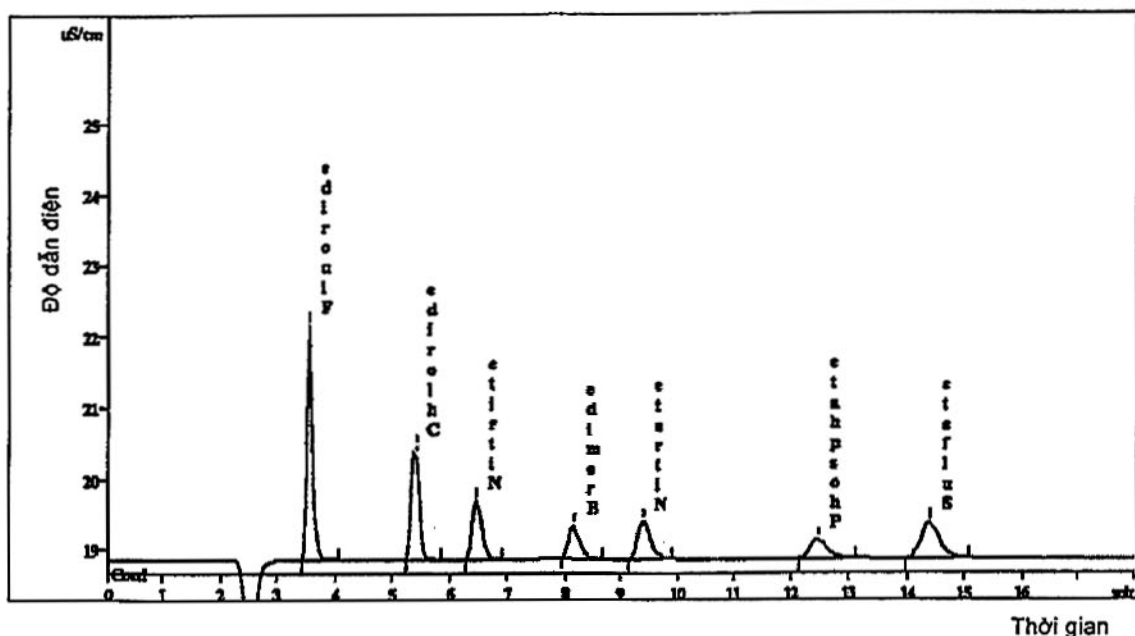
5.2 Hàm lượng sulfat vô cơ có sẵn, sulfat vô cơ tiềm ẩn và clorua tổng, được xác định theo phương pháp này, có thể sử dụng như một số đo về khả năng chấp nhận sử dụng các thành phần xăng dùng làm nhiên liệu cho động cơ đánh lửa tự động.

6 Các cản trở

6.1 Các cản trở có thể do các chất có cùng thời gian lưu sắc ký ion, đặc biệt nếu chúng có nồng độ cao so với chất cần phân tích. Có thể pha loãng mẫu hoặc thêm chất chuẩn để giảm thiểu hoặc loại bỏ hầu hết các cản trở.

6.2 Vùng lõm nước (khoảng trống của hệ thống, pic âm như trên Hình 1) có thể gây cản trở đến một số máy phân tích. Thông thường, đối với phép xác định clorua và sulfat, vùng lõm nước không gây cản trở vì các pic clorua và sulfat cách xa vùng lõm nước.

6.3 Lượng vết clorua và sulfat được xác định trong phương pháp này, có thể gây cản trở do sự nhiễm bẩn từ dụng cụ thủy tinh, chất rửa giải, thuốc thử, v.v... Phải rất cẩn thận để đảm bảo sự nhiễm bẩn ở mức thấp nhất. Nên dùng gang tay không có bột để tránh làm nhiễm bẩn mẫu.



Hình 1 – Sắc ký đồ ion điện hình của một dung dịch chứa 1 mg/kg các anion khác nhau trong nước

7 Thiết bị, dụng cụ

7.1 Cân phân tích, có khả năng cân đến 2000 g, chính xác đến 0,01 g.

7.1.1 Cân phân tích, có khả năng cân đến 100 g, chính xác đến 0,0001 g.

7.2 Tủ sấy, được kiểm soát tại nhiệt độ $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ để sấy natri sulfat và natri clorua.

7.3 Bình hút ẩm, có chứa silica gel đã hoạt hoá (hoặc chất hút ẩm tương đương) và chất chỉ thị hàm lượng ẩm.

7.4 Pipet hoặc dụng cụ chuyển thể tích, pipet thủy tinh loại A hoặc loại tương đương có dung tích $2,0\text{ cm}^3$ hoặc pipet tự động gắn đầu polypropylen dùng một lần.

7.4.1 Xylanh nhựa, loại 10 cm^3 , dùng một lần, không bắt buộc phải gắn ống lọc xylanh $0,2\text{ }\mu\text{m}$ (phải không có clorua và sulfat).

7.5 Bình định mức, loại A, dung tích 1 L và dung tích 10 mL.

7.6 Thiết bị sắc ký ion, hệ thống phân tích với tất cả các phụ tùng cần thiết bao gồm xylanh, cột, bộ ức chế, khí và detector.

7.6.1 Hệ thống phun, có khả năng cấp 25 μ L với độ chính xác cao hơn 1 %.

7.6.2 Hệ thống bơm, có khả năng truyền lưu lượng pha động từ 0,5 mL/min đến 1,5 mL/min với độ chính xác cao hơn 5 %.

7.6.3 Cột bảo vệ, dùng để bảo vệ cột phân tích khỏi các thành phần bị lưu giữ mạnh. Việc tách sẽ tốt hơn khi dùng lực tách cao hơn.

7.6.4 Cột tách anion, có khả năng tách chất phân tích đạt yêu cầu sản xuất (xem Hình 1).

7.6.5 Thiết bị ức chế anion, thiết bị ức chế màng micro hoặc tương đương. Cột trao đổi cation ở dạng hydro đã được sử dụng thành công, nhưng cần phải phục hồi theo chu kỳ. Điều này được chỉ ra bởi độ dẫn điện của nền cao và tín hiệu chất phân tích thấp.

7.6.6 Detector dẫn điện, dung tích thấp (< 2 μ L) và lưu lượng thấp, nhiệt độ được bổ chính, có khả năng đo ít nhất từ 0 μ S/cm đến 1 000 μ S/cm trên thang đo tuyến tính.

7.6.7 Phần mềm tích phân hoặc hệ thống dữ liệu sắc ký, có khả năng đo diện tích pic và thời gian lưu, và hiệu chỉnh dữ liệu phù hợp đường nền sắc ký đồ.

7.7 Găng tay, loại không có bột.

7.8 Khối nhiệt, bằng nhôm, có khả năng gia nhiệt đến 65 °C với các lỗ phù hợp để giữ các lọ thủy tinh dung tích 15 mL, với phương pháp thổi nitơ vào mẫu.

7.9 Lọ thủy tinh, dung tích 15 mL có nút đậy kiểu xoáy.

8 Thuốc thử và vật liệu

8.1 Độ tinh khiết của thuốc thử – Sử dụng các hoá chất cấp thuốc thử hoặc các hóa chất có độ tinh khiết cao để chuẩn bị tất cả các mẫu, các dung dịch chuẩn, chất rửa giải và dung dịch tái chế. Trừ khi có quy định khác, tất cả các thuốc thử phải phù hợp với các tiêu chuẩn hiện hành. Có thể sử dụng các cấp khác, với điều kiện là các thuốc thử này có độ tinh khiết đủ cao, khi sử dụng không làm giảm độ chính xác của phép thử.

8.2 Độ tinh khiết của nước – Trừ khi có quy định khác, nước phải được hiểu là nước thuốc thử như đã quy định loại II trong TCVN 2117 (ASTM D 1193). Nước phải phù hợp với tất cả thiết bị sắc ký ion và các yêu cầu của cột (ví dụ, lọc, khử khí, v.v...) để chuẩn bị và bảo quản chất rửa giải.

8.3 Dung dịch đệm rửa giải – Dung dịch rửa giải được dùng phụ thuộc vào hệ thống hoặc cột phân tích được sử dụng (liên hệ với người bán thiết bị và cột). Đối với sắc ký đồ trong Hình 1,

sử dụng dung dịch đệm rửa giải sau: natri bicacbonat (NaHCO_3) 1,7 mM và natri cacbonat (Na_2CO_3) 1,8 mM. Hoà tan 2,8563 g $\pm$ 0,0005 g NaHCO_3 và 3,8157 g $\pm$ 0,0005 g Na_2CO_3 vào nước thuốc thử trong bình định mức loại A dung tích 1 L và pha loãng đến thể tích. Pha loãng 100 mL dung dịch gốc này đến 2000 mL với nước thuốc thử để thành dung dịch rửa giải làm việc cuối cùng. Có thể chuẩn bị các thể tích khác của dung dịch gốc khi sử dụng tỷ lệ thuốc thử thích hợp. Tuân theo hướng dẫn cụ thể của nhà cung cấp cột đang được sử dụng cho dung dịch này. Ngoài ra, dung dịch này có thể được mua từ nhà cung cấp đủ năng lực.

8.4 Dung dịch ức chế cho thiết bị ức chế màng, axit sulfuric 0,025 N. Cần thận thêm 13,7 mL axit sulfuric cấp thuốc thử (khối lượng riêng tương đối 1,84) vào khoảng 500 mL nước thuốc thử trong bình định mức dung tích 1 L. (Cảnh báo – Việc này sẽ làm cho dung dịch rất nóng. Để dung dịch nguội trước khi pha loãng đến thể tích 1000 mL. Không bao giờ được cho nước vào axit đậm đặc!). Pha loãng đến 1000 mL bằng nước thuốc thử và ghi nhãn dung dịch là axit sulfuric 0,50 N. Pha loãng 100 mL nồng độ này đến 2000 mL bằng nước thuốc thử để có dung dịch ức chế làm việc cuối cùng. Có thể chuẩn bị các thể tích khác cho dung dịch gốc, sử dụng tỷ lệ thuốc thử thích hợp. Tuân theo hướng dẫn cụ thể của nhà cung cấp cột đang được sử dụng cho dung dịch này.

8.5 Natri sulfat, khan, cấp thuốc thử, độ tinh khiết tối thiểu 99 %. (Cảnh báo – Không được nuốt. Tránh tiếp xúc nếu không cần thiết).

8.6 Natri clorua – cấp thuốc thử ACS, độ tinh khiết tối thiểu 99 %.

8.7 Etanol, được biến tính với metanol, etanol cấp y tế hoặc cấp công thức 3 A, khan, được biến tính với etyl axetat, metylisobutyl keton và naphtha hydrocarbon. (Cảnh báo – Dễ cháy, độc, có thể gây hại hoặc chết nếu nuốt phải hoặc hít vào, tránh tiếp xúc với da).

8.8 Dung dịch hydro peroxit, 30 %, dung dịch hydro peroxit 30 % thương phẩm bán sẵn.

8.9 Khí nitơ – độ tinh khiết 99,99 % mol, không có hydrocarbon.

9 Chuẩn bị dung dịch chuẩn

9.1 Dung dịch gốc

9.1.1 Dung dịch gốc sulfat, khoảng 2000 mg/L – để đảm bảo khô, cho (5 g) natri sulfat khan vào tủ sấy tại nhiệt độ ở 110 °C trong ít nhất 1 h, để nguội, và giữ trong bình hút ẩm. Cân chính xác 2,96 g natri sulfat khan, chính xác đến 0,1 mg và chuyển vào bình định mức dung tích 1 L. Thêm nước loại II để hoà tan natri sulfat, và pha đến thể tích. Tính nồng độ sulfat trong dung dịch theo công thức 1. Có thể chuẩn bị các thể tích khác cho dung dịch gốc với việc sử dụng tỷ lệ thuốc thử thích hợp.

$$\text{Dung dịch gốc sulfat (mg/L)} = (\text{g Na}_2\text{SO}_4) (0,6764) (1000 \text{ mg/g}) / 1\text{L} \quad (1)$$

trong đó

$g\ Na_2SO_4$ là khối lượng của Na_2SO_4 được hoà tan trong 1 L, tính bằng gam, và
0,6764 là phần trăm khối lượng sulfat trong Na_2SO_4 .

9.1.2 Dung dịch gốc clorua (khoảng 2000 mg/L) – Để đảm bảo khô, cho (5 g) natri clorua khan vào tủ sấy tại nhiệt độ ở 110 °C trong ít nhất 1 h, để nguội, và giữ trong bình hút ẩm. Cân 3,30 g natri clorua khô, chính xác đến 0,1 mg và chuyển vào bình định mức dung tích 1 L. Thêm nước loại II để hoà tan natri clorua và pha đến thể tích. Tính nồng độ clorua trong dung dịch theo công thức 2. Có thể chuẩn bị các thể tích khác cho dung dịch gốc, sử dụng tỷ lệ thuốc thử thích hợp.

$$\text{Dung dịch gốc clorua (mg/L)} = (g\ NaCl) (0,6068) (1000\ mg/g) / 1L \quad (2)$$

trong đó

$g\ NaCl$ là khối lượng của $NaCl$ được hoà tan trong 1 L, tính bằng gam, và
0,6068 là phần trăm khối lượng clorua trong $NaCl$.

9.2 Dung dịch chuẩn clorua và sulfat trong nước – thêm nước loại II, dung dịch gốc clorua và sulfat vào bình định mức thủy tinh dung tích 1 L theo Bảng 1 để đạt được dung dịch chuẩn mong muốn. Các dung dịch chuẩn này nên loại bỏ và pha lại hàng tháng.

9.2.1 Thêm định lượng dung dịch gốc clorua và sulfat (9.1) vào bình định mức và trộn định lượng bằng nước loại II theo Bảng 1. Cần thận đo chính xác thể tích dung dịch gốc sulfat và clorua được thêm vào trong bình, và đổ đầy bình đến 1 L với nước loại II. Nồng độ sulfat và clorua của mỗi dung dịch chuẩn được tính theo công thức 3 và công thức 4.

$$\text{Sulfat trong dung dịch chuẩn (mg/L)} = V_a \times C_a / V \quad (3a)$$

$$\text{Clorua trong dung dịch chuẩn (mg/L)} = V_b \times C_b / V \quad (3b)$$

trong đó

V_a là thể tích của dung dịch gốc sulfat (ví dụ, Bảng 1, cột 3), tính bằng mL;

C_a là nồng độ của dung dịch gốc sulfat (công thức 1), tính bằng mg/L;

V_b là thể tích của dung dịch gốc clorua (ví dụ, Bảng 1, cột 2), tính bằng mL;

C_b là nồng độ của dung dịch gốc clorua (công thức 2), tính bằng mg/L; và

V là thể tích cuối cùng của dung dịch chuẩn, tính bằng L.

9.2.2 Phép nhân hoặc chia các giá trị trong Bảng 1 có thể dùng để chuẩn bị các thể tích tổng dung dịch chuẩn khác, công thức 3a và công thức 3b vẫn được dùng để tính nồng độ ion chuẩn.

CHÚ THÍCH 1: Cách khác, có thể sử dụng dung dịch hiệu chuẩn gốc thương phẩm bán sẵn, với điều kiện là dung dịch dẫn xuất của dung dịch gốc ban đầu hoặc là vật liệu chuẩn được chứng nhận, và không có các chất phân tích khác.

9.3 Dung dịch hydro peroxit, 0,90 % – dùng pipet dung tích 3,0 mL lấy cẩn thận dung dịch thuốc thử hydro peroxit 30 % thương phẩm bán sẵn vào trong bình định mức dung tích 100 mL. Thêm nước loại II pha loãng đến thể tích.

CHÚ THÍCH 2: Hydro peroxit sẽ phân hủy trong dung dịch chứa nước, do đó chuẩn bị dung dịch 0,90% mới hàng ngày.

Bảng 1 – Chuẩn bị thể tích dung dịch chuẩn clorua và sulfat trong nước loại II

Dung dịch chuẩn clorua và sulfat mg clorua hay sulfat / L nước	Dung dịch gốc clorua, mL	Dung dịch gốc sulfat, mL
50 chỉ Cl^-	25	–
20	10	10
10	5	5
5	2,5	2,5
1	0,5	0,5
0,5	0,25	0,25
0,3	0,15	0,15

10 Hiệu chuẩn

10.1 Thiết lập sắc ký ion theo sự hướng dẫn của nhà sản xuất. Không có sẵn các thông số cụ thể vì các thiết bị khác nhau sẽ đòi hỏi các chất rửa giải, điều kiện lưu lượng và cài đặt thiết bị khác nhau. Hiệu chuẩn sắc ký ion với ít nhất năm mức sulfat và clorua, bắt đầu từ gần sát, nhưng trên giới hạn phát hiện nhỏ nhất, xác định tiếp dài làm việc trong mẫu sẽ được phân tích. Nồng độ của các dung dịch hiệu chuẩn phải chặn trên, chặn dưới dài dự kiến đối với các mẫu được phân tích. Một hoặc nhiều hơn các chất chuẩn dài trung bình được sử dụng để kiểm tra xác nhận độ tuyến tính của đường chuẩn.

10.1.1 Điều kiện sắc ký ion điển hình (điều kiện sử dụng để tạo ra sắc ký đồ Hình 1):

Lưu lượng: 1,5 mL/min

Lượng mẫu: 25 μL

Dòng ức chế: 2,0 mL/min

10.1.1.1 Có thể sử dụng điều kiện phân tích khác theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Điều quan trọng là kết quả sắc ký đồ nhận được có chứa các pic clorua và sulfat với sự tách đường nền như trên Hình 1. Các anion khác nếu lượng đủ lớn có thể ảnh hưởng đến phép xác định hàm lượng clorua và sulfat.

CHÚ THÍCH 3 : Thể tích mẫu sẽ thay đổi theo dung tích cột, độ nhạy và các yếu tố khác. Xem sổ tay hướng dẫn thiết bị sắc ký ion và thông tin về cột đối với các chi tiết máy đặc biệt của nhà cung cấp thiết bị.

10.1.2 Đường chuẩn phân tích phải được thiết lập chỉ tại một thang đo detector được cài đặt để ngăn ngừa sự thay đổi độ dốc gây ảnh hưởng đường cong phân tích.

10.2 Đường chuẩn phân tích phải được kiểm tra xác nhận hằng ngày hoặc bất kỳ khi nào chạy mẫu, trước khi phân tích mẫu phải kiểm tra độ phân giải của hệ thống, hiệu chuẩn và độ nhạy của hệ thống như là một phần của quá trình kiểm tra chất lượng (xem Điều 14).

10.3 Đường chuẩn sulfat và clorua phải được lập lại sau bất kỳ sự thay đổi dung dịch rửa giải sắc ký ion (8.3), để thiết lập lại thời gian lưu và độ phân giải ion.

10.4 Phép đo các dung dịch chuẩn hiệu chuẩn. Bơm 25 μL từng dung dịch hiệu chuẩn (9.2) vào sắc ký ion, và tính diện tích của các pic tương ứng với các ion sulfat và clorua. Sắc ký đồ ion của dung dịch hiệu chuẩn 1 mg/L được nêu trong Hình 1 (các anion khác nếu có mặt sẽ rửa giải như đã nêu).

10.5 Xây dựng đường chuẩn sulfat và clorua bằng cách tính diện tích pic tương ứng với nồng độ ion sulfat và clorua. Sử dụng hồi quy tuyến tính để xác định đường chuẩn thẳng nhất, các đường phải có một hệ số tương quan bình phương tối thiểu tuyến tính là 0,99 hoặc lớn hơn, xem Hình 2 và Hình 3. Hệ số đáp ứng cho mỗi ion, R_f , là độ dốc của đường chuẩn thẳng, tính bằng $\text{mg/L}/(\text{số đếm diện tích})$.

CHÚ THÍCH 4: Nếu đồ thị của các giá trị diện tích pic có hệ số tương quan bình phương tối thiểu nhỏ hơn 0,99, thiết bị và các dung dịch hiệu chuẩn phải được kiểm tra sai số, và nếu cần, quy trình hiệu chuẩn phải được lập lại bắt đầu từ Điều 9.

11 Cách tiến hành

11.1 Lấy mẫu

Lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057) hoặc ASTM D 4177. Mẫu phải được trộn đều để đảm bảo đồng nhất. Lấy mẫu đại diện để phân tích. Mẫu nên lấy vào bình chứa (tốt nhất là bình bằng thủy tinh hoặc polyetylen), có nắp kín khít để tránh bay hơi. Bình chứa mẫu phải không được chứa bất kỳ sulfat hoặc clorua cặn hoặc chiết ra. Nếu bình chứa đã được rửa sạch bằng nước, trước khi sử dụng phải rửa kỹ bằng nước thuốc thử loại II và làm khô.

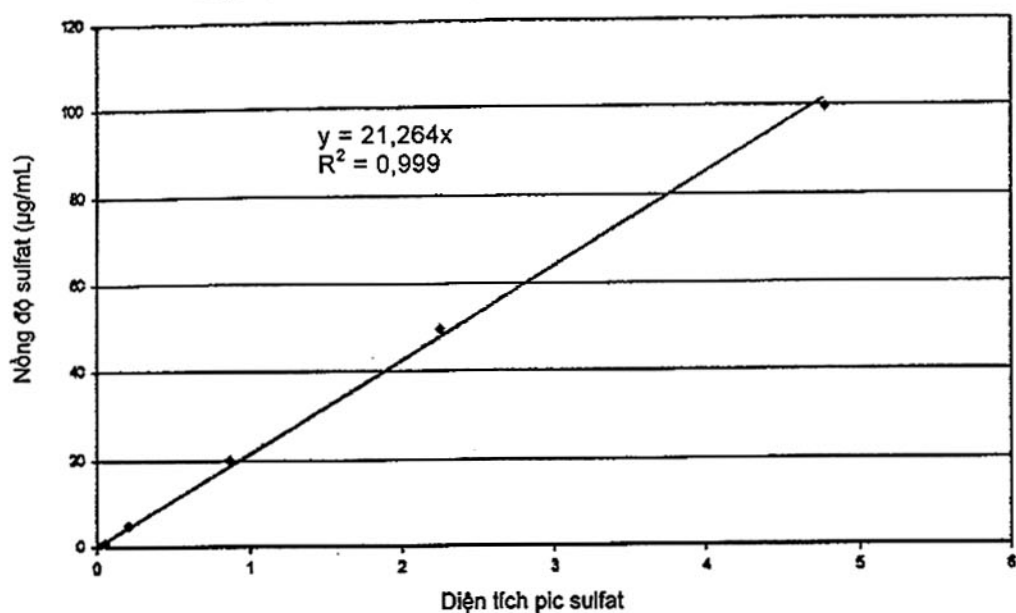
11.1.1 Trộn kỹ mẫu trong bình chứa ngay trước khi lấy mẫu phân tích ra.

11.1.2 Các mẫu có thể được sử dụng để phân tích hoặc hàm lượng sulfat vô cơ có sẵn hoặc hàm lượng sulfat tiềm ẩn, hoặc cả hai, cũng như hàm lượng clorua tổng.

11.2 Thiết lập sắc ký ion theo hướng dẫn của nhà sản xuất

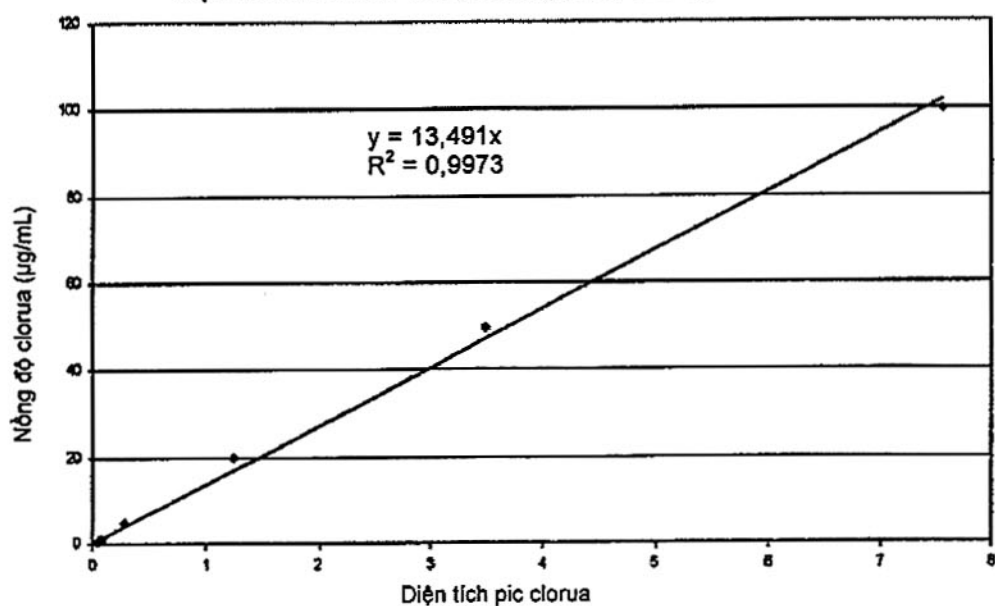
11.2.1 Cân bằng hệ thống bằng cách bơm chất rửa giải từ 15 min đến 30 min, cho đến khi nhận được đường nền ổn định.

Hiệu chuẩn sulfat của phương pháp sắc ký ion



Hình 2 - Đường chuẩn điển hình của sulfat

Hiệu chuẩn clorua của phương pháp sắc ký ion



Hình 3 - Đường chuẩn điển hình của clorua

11.3 Bắt đầu chạy sắc ký theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

11.4 Hàm lượng sulfat vô cơ có sẵn và clorua tổng

11.4.1 Cẩn thận thêm 2,00 mL mẫu thử etanol vào lọ thủy tinh dung tích 15 mL rửa sạch, sấy khô, đã trừ bì không vận nắp kín.

11.4.2 Đặt lọ thủy tinh có mẫu lên tấm nhiệt ở 65 °C và thổi đều đều một dòng nitơ vào mẫu với tốc độ 2 mL/min đến 3 mL/min. Để mẫu khô hoàn toàn, mất khoảng 5 min đến 10 min. Khi đã hết tất cả chất lỏng, lấy lọ thủy tinh ra khỏi tấm nhiệt và để nguội ở nhiệt độ phòng (từ 60 °F đến 80 °F).

CHÚ THÍCH 5: Có thể còn cặn dầu nhẹ từ chất biến tính etanol. Không quan tâm về cặn này nếu nó là màng mỏng, vì sulfua hoặc clorua trong đó sẽ được chiết vào pha nước.

11.4.3 Cẩn thận thêm 2,00 mL nước loại II vào mẫu đã khô. Đậy kín lọ thủy tinh bằng nắp vận, và lắc mạnh lọ để hoà tan tất cả các muối dạng rắn.

11.4.3 Bơm dung dịch kết quả vào trong sắc ký ion như trong 11.6.

11.5 Hàm lượng sulfat tiềm ẩn

11.5.1 Cẩn thận thêm 2,00 mL mẫu thử etanol vào lọ thủy tinh dung tích 15 mL rửa sạch, sấy khô, đã trừ bì không vận nắp kín.

11.5.2 Đặt lọ thủy tinh có mẫu lên tấm nhiệt ở 65 °C và thổi đều đều một dòng nitơ vào mẫu. Để mẫu khô hoàn toàn, mất khoảng 5 min đến 10 min. Khi đã hết tất cả chất lỏng, lấy lọ thủy tinh ra khỏi tấm nhiệt và để nguội ở nhiệt độ phòng (từ 60 °F đến 80 °F). Xem **CHÚ THÍCH 5**.

11.5.3 Cẩn thận thêm 2,00 mL dung dịch hydro peroxit 0,90 % (9.3) vào mẫu đã khô. Đậy kín lọ thủy tinh bằng nắp vận, và lắc mạnh lọ để hoà tan tất cả các muối dạng rắn.

11.5.4 Bơm dung dịch kết quả vào trong sắc ký ion như trong 11.6.

11.6 Bơm 25 µL dung dịch mẫu (11.4 hoặc 11.5) vào sắc ký ion, và đo diện tích pic tương ứng với ion clorua và sulfat.

11.7 Nếu nồng độ của anion đang phân tích vượt quá nồng độ của dung dịch hiệu chuẩn cao nhất, thì pha loãng dung dịch mẫu bằng etanol biến tính không chứa sulfat hoặc clorua đo được nếu thích hợp, và lặp lại phép đo. Hệ số pha loãng trong phép tính nồng độ sulfat trong mẫu etanol phải được tính đến, và tính hệ số pha loãng theo công thức 4.

$$F = \frac{V_f}{V_i} \quad (5)$$

trong đó

F là hệ số pha loãng;

V_f là thể tích của mẫu ban đầu được pha loãng, tính bằng mL; và

V_i là thể tích của dung dịch cuối cùng, tính bằng mL.

12 Tính kết quả

12.1 Nồng độ sulfat hoặc clorua trong mẫu etanol, tính bằng mg/L ($\mu\text{g/mL}$), tính theo công thức 6.

$$C = A \times Rf \times F \quad (6)$$

trong đó

C là nồng độ anion trong mẫu etanol ban đầu, tính bằng mg/L;

A là diện tích pic anion, từ sắc ký đồ ion trong 11.6, tính bằng số đếm;

Rf là hệ số tín hiệu đường chuẩn trong 10.5, tính bằng mg/L/số đếm; và

F là hệ số pha loãng từ công thức 4 (= 1,0 nếu không pha loãng).

12.2 Đơn vị mg/L (thể tích) có thể đổi sang mg/kg (khối lượng) bằng cách sử dụng khối lượng riêng của cùmg etanol biến tính có mặt trong mẫu, như trong công thức 6. Khối lượng riêng của etanol biến tính (d) tại nhiệt độ phòng có thể được xác định theo phương pháp TCVN 8314 (ASTM D 4052).

$$\text{Hàm lượng sulfat (mg/kg)} = \text{hàm lượng sulfat (mg/L)} / d \quad (7)$$

trong đó

d là khối lượng riêng của etanol biến tính, tính bằng g/mL.

13 Báo cáo

13.1 Hàm lượng sulfat vô cơ có sẵn và clorua tổng

Báo cáo kết quả hàm lượng clorua tổng và sulfat vô cơ có sẵn chính xác đến 0,1 mg/kg đối với các mẫu chứa nhiều hơn 3,0 mg/kg, chính xác đến 0,01 mg/kg đối với các mẫu chứa ít hơn 3,0 mg/kg. Các kết quả cụ thể thu được theo TCVN 11050 (ASTM D 7328).

13.2 Hàm lượng sulfat vô cơ tiềm ẩn

Báo cáo kết quả hàm lượng sulfat vô cơ tiềm ẩn chính xác đến 0,1 mg/kg đối với các mẫu chứa nhiều hơn 8,0 mg/kg, chính xác đến 0,01 mg/kg đối với các mẫu chứa ít hơn 8,0 mg/kg. Các kết quả cụ thể thu được theo TCVN 11050 (ASTM D 7328).

14 Kiểm soát chất lượng (QC)

14.1 Kiểm tra, xác nhận tính năng của thiết bị hoặc quy trình thử bằng phép phân tích một hoặc nhiều mẫu kiểm tra chất lượng sau mỗi lần hiệu chuẩn và ít nhất sau mỗi ngày sử dụng. Ví dụ, một mẫu kiểm tra tốt có thể là một mẫu etanol đại diện đơn lẻ (xem A.5), được phân tích lặp đi

lập lại theo các quy trình trong Điều 11. Những kết quả này được ghi trong biểu đồ kiểm soát để kiểm tra tính ổn định về mặt thống kê của hệ thống, như trong A.3.

14.1.1 Các mẫu kiểm tra có thể được chuẩn bị trong nước. Một lượng chlorua và sulfat gốc dạng lỏng được thêm nước loại II theo Bảng 2 trong 1 L dung dịch. Nồng độ ion được tính theo công thức 7a và công thức 7b. Các mẫu kiểm tra trong Bảng 2 được phân tích theo các quy trình trong Điều 11. Các kết quả này được ghi lại trong biểu đồ kiểm soát để kiểm tra hệ thống về độ ổn định thống kê, như trong A.3.

$$\text{Hàm lượng sulfat trong dung dịch chuẩn (mg/L)} = Va \times Ca \times 10^{-3} \quad (7a)$$

$$\text{Hàm lượng chlorua trong dung dịch chuẩn (mg/L)} = Vb \times Cb \times 10^{-3} \quad (7b)$$

trong đó

Va là thể tích của dung dịch gốc sulfat (Bảng 2, cột 4), tính bằng mL;

Ca là nồng độ của dung dịch gốc sulfat (công thức 1), tính bằng mg/L;

Vb là thể tích của dung dịch gốc chlorua (Bảng 2, cột 3), tính bằng mL;

Cb là nồng độ của dung dịch gốc chlorua (công thức 2), tính bằng mg/L;

14.2 Khi đã có các thủ tục về kiểm soát chất lượng QC/ đảm bảo chất lượng QA cho điều kiện thử nghiệm, thì có thể sử dụng các thủ tục này để khẳng định độ tin cậy của kết quả thử.

14.1.2 Nếu không có các thủ tục về kiểm soát chất lượng QC/ đảm bảo chất lượng QA cho điều kiện thử nghiệm, Phụ lục A có thể được áp dụng như là hệ thống QC/QA.

Bảng 2 - Các mẫu kiểm tra clorua và sulfat có thể có

Dung dịch chuẩn clorua và sulfat mg clorua hay sulfat / 1L nước	Thể tích của dung dịch cuối, L	Dung dịch gốc clorua, mL	Dung dịch gốc sulfat, mL
50 mg/L, chỉ Cl^-	1,00	25	—
20	1,00	10	10
10	1,00	5	5
5	1,00	2,5	2,5
1	1,00	0,5	0,5
0,5	1,00	0,25	0,25
0,3	1,00	0,15	0,15

15 Độ chụm và độ chệch

15.1 Độ chụm – Độ chụm của phương pháp thử này được xác định bằng cách đánh giá thống kê các kết quả thử nghiệm liên phòng như sau:

15.1.1 Độ lặp lại – Sự chênh lệch giữa hai kết quả thử nghiệm liên tiếp nhận được do cùng một thí nghiệm viên tiến hành trên cùng một thiết bị, dưới các điều kiện thử nghiệm không đổi, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị dưới đây.

15.1.1.1 Hàm lượng clorua tổng – Một định lượng giới hạn gộp (PLOQ) là 0,75 mg/kg. Độ lặp lại r với dải sử dụng từ 0,75 đến 50 mg/kg hàm lượng chlorua tổng đã đo được tính như sau:

$$r = 0,02078 (X + 10,0709) \quad (8)$$

15.1.1.2 Hàm lượng sulfat vô cơ có sẵn – Một định lượng giới hạn gộp (PLOQ) là 0,55 mg/kg. Độ

lặp lại r với dải sử dụng từ 0,55 đến 20 mg/kg hàm lượng sulfat vô cơ có sẵn đã đo được tính như sau:

$$r = 0,2319 (X + 1,000E - 0,4)^{0,5000} \quad (9)$$

15.1.1.3 Hàm lượng sulfat tiềm ẩn – Một định lượng giới hạn gộp (PLOQ) là 4,0 mg/kg. Độ lặp lại r với dải sử dụng từ 4,0 đến 50 mg/kg hàm lượng sulfat tiềm ẩn đã đo được tính như sau:

$$r = 0,1763 (X^{0,4000}) \quad (10)$$

trong đó:

X là nồng độ chất phân tích, tính bằng mg/kg.

15.1.2 Độ tái lập – Sự chênh lệch giữa hai kết quả thử nghiệm độc lập, nhận được do hai thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong hai phòng thử nghiệm khác nhau, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị dưới đây:

15.1.2.1 Hàm lượng clorua tổng – Độ tái lập R với dải sử dụng từ 0,75 đến 50 mg/kg hàm lượng clorua tổng đã đo được tính như sau:

$$R = 0,1173 (X + 10,0709) \quad (11)$$

15.1.2.2 Hàm lượng sulfat vô cơ có sẵn – Độ tái lập R với dải sử dụng từ 0,55 đến 20 mg/kg hàm lượng sulfat vô cơ có sẵn đã đo được tính như sau:

$$R = 1,0963 (X + 1,000E - 4)^{0,5000} \quad (12)$$

15.1.2.3 Hàm lượng sulfat tiềm ẩn – Độ tái lập R với dải sử dụng từ 4,0 đến 20 mg/kg hàm lượng sulfat tiềm ẩn đã đo được tính như sau:

$$R = 1,0505 (X^{0,4000}) \quad (13)$$

trong đó

X là nồng độ chất phân tích, tính bằng mg/kg.

15.2 Độ chệch – Vì không có sẵn vật liệu chuẩn được chấp nhận tại thời điểm thử nghiệm liên phòng, nên không xác định được độ chệch tại thời điểm này.

15.3 Bảng 3 đưa ra giá trị độ chụm được tính từ công thức 8 đến công thức 13.

Bảng 3 – Độ chụm phương pháp thử

Chất phân tích	mg/kg	Độ lặp lại (r)	Độ tái lập (R)
Clorua tổng	1,0	0,2	1,3
	20,0	0,6	3,5
	50,0	1,3	7,0
Sulfat vô cơ có sẵn	1,0	0,2	1,1
	4,0	0,5	2,2
	20,0	1,0	4,9
Sulfat vô cơ tiềm ẩn	4,0	0,4	1,8
	20,0	0,6	3,5

Phụ lục A

(Tham khảo)

Kiểm soát chất lượng (QC)

A.1 Kiểm tra, xác nhận tính năng của thiết bị hoặc quy trình thử bằng phép phân tích mẫu kiểm tra chất lượng (QC).

A.2 Trước khi giám sát quá trình đo, người sử dụng phương pháp thử cần xác định giá trị trung bình và giới hạn kiểm soát của mẫu QC (xem ASTM D 6299, ASTM D 6792, và MNL 7).

A.3 Ghi các kết quả QC và phân tích theo đồ thị kiểm soát hoặc kỹ thuật thống kê tương ứng khác để tìm ra hiện trạng kiểm soát thống kê của toàn bộ quá trình thử (xem ASTM D 6299, ASTM D 6792, và MNL 7). Bất kỳ thông số nào nằm ngoài vùng kiểm soát cũng cần nghiên cứu kỹ để tìm các nguyên nhân chính. Các kết quả của nghiên cứu này có thể dẫn đến việc phải hiệu chuẩn lại thiết bị, nhưng không cần thiết.

A.4 Nếu trong phương pháp thử không yêu cầu rõ, tần suất thử nghiệm QC phụ thuộc vào tầm quan trọng của chỉ tiêu chất lượng được kiểm tra, độ ổn định của quy trình thử và các yêu cầu của khách hàng. Nói chung, Mẫu QC được phân tích mỗi ngày thử nghiệm với các mẫu hàng ngày. Tần suất QC sẽ tăng lên nếu trong ngày lượng mẫu phân tích nhiều. Tuy nhiên, khi công bố là phép thử đang được tiến hành dưới điều kiện kiểm soát thống kê, thì tần suất thử QC có thể giảm. Độ chụm của mẫu QC phải được kiểm tra theo độ chụm phương pháp thử ASTM để đảm bảo chất lượng của các dữ liệu.

A.5 Khuyến nghị là các mẫu QC phải là mẫu đại diện cho chất được phân tích hàng ngày. Cần có sẵn lượng mẫu QC lớn cho chu kỳ sử dụng đã định, các mẫu này phải đồng nhất và ổn định dưới điều kiện bảo quản quy định. Xem ASTM D 6299, ASTM D 6792, và MNL 7 về các hướng dẫn thêm đối với QC và các kỹ thuật đồ thị kiểm soát.
