

TCVN 10026:2020

ASTM D2913-14

Xuất bản lần 2

**CHẤT LƯỢNG KHÔNG KHÍ –
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MERCAPTAN**

Standard test method for mercaptan content of the atmosphere

HÀ NỘI – 2020

Lời nói đầu

TCVN 10026:2020 thay thế cho TCVN 10026:2013.

TCVN 10026:2020 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D2913 – 14 *Standard test method for mercaptan content of the atmosphere* đã được rà soát lại năm 2011 và không có sự thay đổi về nội dung kỹ thuật với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 4503 – 08 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 10026:2020 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 146 *Chất lượng không khí* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Chất lượng không khí – Phương pháp xác định hàm lượng mercaptan

Standard test method for mercaptan content of the atmosphere

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp đo nồng độ mercaptan (thiol hữu cơ) trong không khí ở nồng độ nhỏ hơn 100 ppb (theo thể tích) [ppb (theo thể tích)=195 µg/m³]. Đối với nồng độ lớn hơn 100 ppb (theo thể tích), có thể giảm thời gian lấy mẫu hoặc tăng thể tích dung dịch hấp thụ trước hoặc sau khi lấy mẫu. Hàm lượng methyl mercaptan nhỏ nhất có thể phát hiện được trong 25 mL dung dịch hấp thụ là 0,04 µg/mL^[1]. Khi lấy mẫu không khí tại tốc độ dòng lớn nhất khuyến nghị là 2 L/min trong 2 h, nồng độ mercaptan nhỏ nhất được phát hiện là 1,0 ppb (theo thể tích) [1,95 µg methyl mercaptan/m³ tại 101,3 kPa (760 mmHg) và 25 °C]. Phương pháp này xác định tổng mercaptan và không phân biệt từng thành phần mercaptan, mặc dù phương pháp này rất nhạy với các alkanethiol có khối lượng phân tử thấp.

1.2 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn.

1.3 Tiêu chuẩn này không đề cập đến các quy tắc an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm xây dựng các quy định thích hợp về an toàn và sức khỏe, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng các giới hạn quy định trước khi sử dụng. Các biện pháp phòng ngừa cụ thể được nêu trong 8.7, 8.8 và Điều 9.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau 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 D1193), *Nước thuốc thử – Yêu cầu kỹ thuật*.

TCVN 10026:2020

ASTM D1356, *Terminology relating to sampling and analysis of atmospheres* (Thuật ngữ liên quan đến lấy mẫu và phân tích không khí).

ASTM D1357, *Practice for planning the sampling of the ambient atmospheres* (Thực hành đối với lập kế hoạch lấy mẫu không khí xung quanh).

ASTM D1914, *Practice for conversion units and factors relating to sampling and analysis of atmospheres* (Thực hành đối với đơn vị và hệ số chuyển đổi liên quan đến lấy mẫu và phân tích không khí).

ASTM D2914, *Test methods for sulfur dioxide content of the atmosphere (West-Gaeke method)* (Phương pháp thử hàm lượng sunfua dioxit của không khí).

ASTM D3195, *Practice for rotameter calibration* (Thực hành đối với hiệu chuẩn lưu lượng kế).

ASTM D3249, *Practice for general ambient air analyzer procedures* (Thực hành đối với quy trình phân tích không khí xung quanh).

ASTM D3609, *Practice for calibration techniques using permeation tubes* (Thực hành đối với kỹ thuật hiệu chuẩn sử dụng ống thấm).

ASTM D3631, *Test methods for measuring surface atmospheric pressure* (Phương pháp thử để đo áp suất không khí bề mặt).

ASTM E2251, *Specification for ASTM Liquid-in-glass thermometers* (Yêu cầu kỹ thuật đối với nhiệt kế thủy tinh-lồng ASTM).

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa nêu trong ASTM D1356.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Phương pháp này nhằm lấy được mẫu trong khoảng thời gian lựa chọn (ví dụ 2 h) bằng phương pháp thủ công hoặc sử dụng máy lấy mẫu tự động. Mẫu khí được hấp thụ vào 10 mL dung dịch hấp thụ trong bộ tạo bọt khí.

4.2 Dung dịch hấp thụ được đưa đến phòng thử nghiệm để phân tích so màu do phản ứng giữa mercaptan thu được và N,N-dimethyl-p-phenylenediamin.

5 Ý nghĩa và ứng dụng

Mercaptan là chất gây mùi kích ứng ở nồng độ thấp và gây độc ở nồng độ cao. Chất này được phát thải ra từ nguồn địa nhiệt, các quá trình công nghiệp và các cơ sở chế biến thực phẩm. Mercaptan với nồng độ nhỏ thường được thêm vào khí thiên nhiên và khí hóa lỏng (LPG) và rất tốt cho mục đích an toàn.

6 Cản trở

6.1 Phản ứng N,N-dimetyl-p-phenylendiamin cũng thích hợp để xác định hợp chất chứa sunfua khác kể cả hydro sunfua và dimetyl disunfua^[2]. Cản trở tiềm tàng từ các hợp chất này là đặc biệt lớn, vì tất cả các hợp chất này thông thường cùng tồn tại trong các phát thải công nghiệp. Lựa chọn những điều kiện tạo màu và đo độ hấp thụ tại bước sóng thích hợp sẽ làm giảm nhiều tiềm tàng của hydro sunfua.

6.2 Hydro sunfua, nếu có trong mẫu khí, có thể làm đục dung dịch hấp thụ mẫu. Kết quả này phải được lọc trước khi phân tích. Một nghiên cứu cho thấy rằng 100 µg H₂S cho màu mercaptan tương đương với 1,5 µg đến 2,0 µg mercaptan^[3]. Một nghiên cứu khác báo cáo không đo được độ hấp thụ tại bước sóng 500 nm khi có 150 µg hydro sunfua^[4,5].

6.3 Đáp ứng dương lượng gần đúng thu được từ sản phẩm thủy phân dimetyl disunfua, hệ số hấp thụ phân tử đối với sản phẩm phản ứng amin-mercaptan là $4,4 \times 10^3$ và sản phẩm phản ứng amin-dimetyl disunfua là $5,16 \times 10^3$ ^[6]. Cản trở do dimetyl disunfua đã được xác định bằng thực nghiệm. Nồng độ dimetyl disunfua 0,6 ppm (theo thể tích) và 1,0 ppm (theo thể tích) cho tín hiệu phản hồi tương ứng là 0,4 ppm và 0,8 ppm metyl mercaptan (theo thể tích) .

6.4 Nồng độ sunfua dioxit tới 250 µg không gây ảnh hưởng đến sự phát triển màu thậm chí khi lấy mẫu thử không khí có chứa 300 ppm SO₂ (theo thể tích).

6.5 Nitơ dioxit không gây cản trở với nồng độ 700 µg NO₂ khi lấy mẫu không khí có chứa 6 ppm. Nồng độ NO₂ cao hơn gây cản trở dương khi có mặt mercaptan, nhưng không gây cản trở khi không có mercaptan. Nồng độ NO₂ tăng cao như vậy là không có thực và không gặp phải trong không khí xung quanh ngoại trừ trong vùng lân cận của khu vực có sự cố.

6.6 Dung dịch thủy ngân axetat sử dụng phải không chứa ion thủy ngân. Nếu có ion thủy ngân, dung dịch sẽ bị đục khi thuốc thử có chứa ion clorua được bổ sung trong bước cuối cùng của qui trình phân tích.

7 Thiết bị và dụng cụ

7.1 Thiết bị lấy mẫu

7.1.1 Bộ hấp thụ, loại tạo bọt nhỏ làm bằng thủy tinh frit xốp thô.

7.1.2 Đầu lấy mẫu không khí, làm bằng TFE-flocacbon, polypropylen hoặc ống thủy tinh có đầu làm bằng polypropylen hoặc phễu thủy tinh.

7.1.3 Bẫy hơi nước làm bằng thủy tinh, hoặc ống polypropylen có hai lỗ. Lỗ vào đóng kín được lắp khít với ống dẫn kéo dài tới đáy của bẫy. Bộ này được nhồi sẵn than hoạt tính 16 mesh để ngăn ngừa hơi ẩm đi vào. Than hoạt tính cần phải thay mới hàng tuần.

7.1.4 Phin lọc, màng lọc kích thước lỗ 0,8 µm đến 2,0 µm.

7.1.5 Bơm, có khả năng duy trì điều kiện chân không hơn 70 kPa (0,7 atm) tại lưu lượng dòng quy định.

7.1.6 Thiết bị kiểm soát dòng, van kim có thể duy trì lưu lượng dòng không đổi ($\pm 2\%$). Bảo vệ van kim khỏi bụi và hơi ẩm tại lối vào.

7.1.7 Lưu lượng kế, có khoảng hoạt động từ 0 L/min đến 2,5 L/min.

7.1.8 Nhiệt kế, Nhiệt kế kỹ thuật số chính xác trên cơ sở cảm biến điện tử nhiệt, nhiệt điện trở, cặp nhiệt hoặc nhiệt kế thủy tinh chứa chất lỏng hữu cơ, thỏa mãn yêu cầu kỹ thuật của ASTM E2251, đáp ứng yêu cầu ứng dụng có thể phương pháp này được sử dụng.

7.1.9 Áp kế, có khả năng đo tại áp suất không khí $\pm 0,5$ kPa (4 Torr), thỏa mãn yêu cầu của ASTM D3631.

7.1.10 Đồng hồ bấm giờ hoặc đồng hồ, độ chính xác tới ± 1 s/24h.

7.1.11 Bố trí các bộ phận cấu thành của hệ thống lấy mẫu được trình bày trong Hình 1 a) của ASTM D2914.

7.2 Thiết bị hiệu chuẩn: Phương tiện tạo không khí chuẩn động học sử dụng cơ cấu thẩm. Khí pha loãng và dòng pha loãng dư phải được lọc qua than hoạt tính để ngăn ngừa lượng mercaptan nhỏ tuần hoàn (Xem ASTM D 3609).

7.3 Máy so màu hoặc máy quang phổ, (λ 500 nm), sử dụng cuvet có độ dày 2,5 cm hoặc 5,0 cm để đạt được độ nhạy phù hợp.

8 Hóa chất và vật liệu

8.1 Độ tinh khiết của thuốc thử: Sử dụng hóa chất cấp tinh khiết phân tích trong tất cả các phép thử. Nếu không có quy định riêng, thì sử dụng các hóa chất có độ tinh khiết tương đương nhưng không được làm giảm độ chính xác của phép thử.

8.2 Độ tinh khiết của nước: Nếu không có các quy định riêng, thì nước được đề cập đến trong tiêu chuẩn này là nước thuốc thử, loại III như quy định tại TCVN 2117 (ASTM D1193).

8.3 Các dung dịch phải được bảo quản trong tủ lạnh khi không sử dụng.

8.4 Dung dịch amin-axit clohydric, dung dịch gốc: Hòa tan 5,0 g N,N-dimetyl-p-phenylendiamin hydroclorua (p-aminodimetylamin hydroclorua) trong 1 L axit clohydric đậm đặc (HCl). Bảo quản trong tủ lạnh, tránh ánh sáng. Dung dịch này bền trong ít nhất 6 tháng.

8.5 Dung dịch Reissner, Hòa tan 67,6 g sắt clorua ngậm 6 phân tử nước ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) trong nước cất, pha loãng thành 500 mL và trộn đều với 500 mL axit nitric (HNO_3) chứa 72 mL axit nitric đậm đặc (khối lượng riêng 1,42), đã được đun sôi. Dung dịch này bền trong ít nhất 3 tháng.

8.6 Thuốc thử phát triển màu, Trộn 3 thể tích dung dịch amin với 1 thể tích dung dịch Reissner. Chuẩn bị mới dung dịch này cho mỗi đợt xác định.

8.7 Dung dịch hấp thụ. Hòa tan 50 g thủy ngân axetat $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ trong 400 mL nước cất và bổ sung thêm 25 mL axit axetic lạnh (CH_3COOH). Pha loãng thành 1 L. Thủy ngân axetat phải không chứa muối thủy ngân hóa trị một để ngăn ngừa kết tủa của thủy ngân clorua trong quá trình tạo màu. Thủy ngân axetat tinh khiết hóa học đôi khi có chứa thủy ngân hóa trị một. Xác định độ tinh khiết của từng chai thủy ngân axetat bằng cách thêm 3 mL axit clohydric đậm đặc vào 3 mL thủy ngân axetat 5 %. Nếu dung dịch bị vẩn đục, thì loại bỏ chai thủy ngân axetat đó.

Cảnh báo – Dung dịch hấp thụ và muối thủy ngân rất độc. Tránh tiếp xúc với da và đặc biệt chú ý tránh tiếp xúc với mắt. Tránh làm phát sinh bụi hoặc hít phải bụi. Rửa tay sau khi sử dụng. Để xa thực phẩm. Không được nuốt.

8.8 Chì methyl mercaptua, cho khí methyl mercaptan (CH_3SH) trong bể sục khí vào dung dịch chì axetat $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10 % trong tủ hút ^[1]. Thu lấy tinh thể màu vàng bằng cách lọc chân không, rửa bằng nước cất và sấy khô qua đêm trong tủ sấy chân không ở 45 °C. Bảo quản tinh thể trong bình chân không kín ở nơi tối. Một phân tử mercaptua này tương đương với 2 phân tử mercaptan. Chì mercaptua có thể mua sẵn ngoài thị trường, nếu cần.

Cảnh báo – Khí methyl mercaptan cực độc. Nếu phơi nhiễm ở mức độ nhiều, con người sẽ mất khứu giác.

8.9 Dung dịch chuẩn chì mercaptua đậm đặc. Cân 156,6 mg chì mercaptua tinh thể và hòa tan trong 100 mL dung dịch hấp thụ thủy ngân axetat 5 %, dung dịch này chứa tương đương 500 µg methyl mercaptan/mL.

8.10 Dung dịch chuẩn mercaptan loãng. Pha loãng 2 mL dung dịch chuẩn đậm đặc thành 100 mL với dung dịch hấp thụ thủy ngân axetat 5 %. Dung dịch này chứa tương đương 10 µg CH_3SH /mL.

8.11 Thiết bị thấm methyl mercaptan, với tốc độ thấm phù hợp với dòng pha loãng và nồng độ dự kiến. Ví dụ, xem dưới đây.

Nồng độ	Tốc độ thấm yêu cầu
10 ppb (theo thể tích) 2 L/min	40 ng/min
100 ppm (theo thể tích) 1 L/min	200 ng/min

9 Cảnh báo về an toàn

9.1 Thủy ngân, dung dịch hấp thụ chứa muối thủy ngân. Cần đề phòng khi sử dụng như trình bày trong 8.7.

9.2 Quy trình thải bỏ được trình bày trong Phụ lục A.3, ASTM D2914.

9.3 Bình khí nén và ống thấm. Các ống thấm và khí nén chuẩn chỉ được xử lý và bảo quản ở nơi thông thoáng. Xử lý không đúng cách đối với bình khí nén có thể gây nổ. Việc giải phóng khí trơ nhanh chóng có thể dẫn đến ngạt thở. Khí nén hỗ trợ quá trình đốt cháy.

9.3.1 Bình khí nén có thể được dùng trong phương pháp này để chuẩn bị thuốc thử hoặc khí chuẩn. Biện pháp phòng ngừa ống chứa methyl mercaptan được trình bày trong 8.8.

9.3.2 Các biện pháp phòng ngừa chung về xử lý và bảo quản bình khí nén được trình bày trong ASTM D3249.

10 Lấy mẫu

10.1 Quy trình lấy mẫu được mô tả đối với chu kỳ lấy mẫu 2 h. Tốc độ lấy mẫu và thời gian lấy mẫu khác nhau có thể được lựa chọn để phù hợp với các yêu cầu riêng, nhưng thể tích mẫu và lưu lượng phải được điều chỉnh để duy trì tính tuyến tính giữa độ hấp thụ và nồng độ trong khoảng động học của quy trình so màu.

10.2 Đo nhiệt độ của không khí trước và sau khi lấy mẫu.

10.3 Đo áp suất không khí trong quá trình lấy mẫu theo ASTM D3631.

11 Hiệu chuẩn và chuẩn hóa

11.1 Thiết bị lấy mẫu: Hiệu chuẩn lưu lượng kế trước và sau khi sử dụng theo ASTM D3195.

11.1.1 Điểm rơi điều chỉnh áp suất của lưu lượng kế phải được duy trì như nhau trong quá trình lấy mẫu và hiệu chuẩn.

11.2 Không khí chuẩn: Xem ASTM D3609 về chuẩn bị không khí chuẩn sử dụng thiết bị hiệu chuẩn và dụng cụ thấm.

11.2.1 Hiệu chuẩn các thành phần cấu thành thiết bị hiệu chuẩn và dụng cụ thấm theo ASTM D3609 trước và sau khi sử dụng.

11.3 Đường chuẩn

11.3.1 Năm mẫu không khí chuẩn phù hợp theo 12.1. Hàm lượng mercaptan của không khí chuẩn cần phải có cường độ màu của dung dịch phân tích cuối cùng cách đều nhau trên toàn khoảng động học của quy trình phân tích. Một trong năm mẫu khí chuẩn phải là mẫu trắng, được tạo ra bằng cách tháo bỏ thiết bị thấm hoặc không cho đi qua thiết bị thấm.

11.3.2 Phân tích dung dịch theo 12.2.

11.3.3 Chuẩn bị đường chuẩn của khối lượng tổng của mercaptan thu được với độ hấp thụ của màu, sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu.

11.4 Mẫu kiểm tra điểm hoặc mẫu đánh giá được chuẩn bị bằng cách phân tích dung dịch chuẩn mercaptan pha loãng đã được chuẩn bị trong 8.10. Trong mười mẫu không khí, tối thiểu phân tích hai mẫu đánh giá.

11.4.1 Dùng pipet thích hợp lấy phần mẫu dung dịch pha loãng chỉ mercaptua vào dây bình định mức 25 mL, pha loãng bằng 15 mL dung dịch hấp thụ thủy ngân axetat 5 % và để phát triển màu giống như đối với mẫu. Mẫu trắng được chuẩn bị theo cách giống như trên nhưng không bổ sung chỉ mercaptua. Xác định độ hấp thụ tại 500 nm so với mẫu trắng không chứa mercaptan.

12 Cách tiến hành

12.1 Thu thập mẫu: Thu thập mẫu bằng cách sục khí qua 10 mL dung dịch hấp thụ trong bộ sục khí tại tốc độ đo được từ 0,6 L/min đến 2,0 L/min trong khoảng thời gian lựa chọn đến 2 h.

12.2 Phân tích: Chuyển định lượng mẫu từ bộ sục khí vào bình định mức 25 mL và pha loãng đến khoảng 22 mL bằng nước cất đã được dùng để tráng bình thủy tinh và bình tạo khí. Thêm 2 mL thuốc thử tạo màu mới được chuẩn bị, pha loãng đến thể tích với nước cất và lắc đều. Chuẩn bị mẫu trắng theo cùng cách thức sử dụng 15 mL thủy ngân axetat 5 % không hút không khí đi qua và 2 mL thuốc thử tạo màu, pha loãng đến 25 mL. Sau 30 min, đo độ hấp thụ tại 500 nm bằng máy quang phổ so với dung dịch trắng không chứa mercaptan.

13 Tính toán kết quả

13.1 Tính thể tích không khí đã lấy mẫu ở điều kiện tiêu chuẩn 25 °C và 101,3 kPa (1 atm) như sau:

$$V_r = Q \times t \times \frac{P}{101,3} \times \frac{298,15}{T} \quad (1)$$

Trong đó

V_r là thể tích khí tại điều kiện tiêu chuẩn, L;

Q là lưu lượng trung bình, L/min;

t là thời gian lấy mẫu, min

P là áp suất không khí trung bình, kPa

T là nhiệt độ trung bình của mẫu khí, K

101,3 là áp suất của không khí chuẩn, kPa,

298,15 là nhiệt độ của không khí chuẩn, K

13.2 Tính nồng độ của tổng mercaptan trong không khí như sau

$$\text{Mercaptan, } \mu\text{g}/\text{m}^3 = A \times 1000 / V_r \quad (2)$$

Trong đó

A là khối lượng của mercaptan đọc được từ đường chuẩn, μg

1000 là hệ số chuyển đổi, L/m

13.3 Xem ASTM D1914 về phương pháp chuyển đổi từ $\mu\text{m}/\text{m}^3$ sang ppm (theo thể tích).

14 Độ chụm và độ chệch

Độ lệch chuẩn tương đối đối với bốn mercaptan từ methyl mercaptan đến hexyl mercaptan nằm trong khoảng từ 0,0 % đến 2,6 % ^[1]. Độ lệch chuẩn tương đối tăng theo khối lượng phân tử của mercaptan.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Moore, H., Helwig, H. L., and Graul, R. J., Journal of industrial hygiene, Vol 21, 1960, p. 466.
 - [2] Marbach, E. P., and Doty, D. M., Journal of Agriculture and Food chemistry, Vol 4, 1956, p. 881.
 - [3] O'Keefe, A. E., and Ortman, G. C., Analytical chemistry, Vol 38, 1966, p. 750.
 - [4] Adams, D. F., *"Analysis of Malodorous sulfur-containing Gases"* paper presented at Ninth methods Conference on Air pollution and industrial hygiene studies, Pasadena, CA. Febuary 1968.
 - [5] Bamesberger, W. L., and Adams, D. F., unpublished information, 1968.
-