

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 12014:2017
ASTM D 6296-98(2013)
Xuất bản lần 1

**NHIÊN LIỆU ĐỘNG CƠ ĐÁNH LỬA - XÁC ĐỊNH HÀM
LƯỢNG OLEFIN TỔNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ
KHÍ ĐA CHIỀU**

Standard Test Method for Total Olefins in Spark-ignition Engine Fuels by Multidimensional Gas Chromatography

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 12014:2017 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 6296–98 (reapproved 2013) *Standard test method for total olefins in spark ignition engine fuels by multidimensional gas chromatography* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 6296–98 (reapproved 2013) thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 12014:2017 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC2 *Nhiên liệu lỏng – phương pháp thử* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Nhiên liệu động cơ đánh lửa - Xác định hàm lượng olefin tổng bằng phương pháp sắc ký khí đa chiều

Standard test method for total olefins in spark ignition engine fuels by multidimensional gas chromatography

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng olefin tổng trong dải từ C₄ đến C₁₀ của nhiên liệu động cơ đánh lửa hoặc các loại hydrocacbon tương ứng như là naphtha và naphtha cắt mạch (naphtha cracking). Có thể xác định trực tiếp trên mẫu nhận được các nồng độ olefin trong phạm vi từ 0,2 % đến 5,0 % thể tích chất lỏng hoặc 0,2 % đến 5,0 % khối lượng hoặc cả hai, còn mẫu có nồng độ olefin cao hơn thì được xác định sau khi pha loãng mẫu thích hợp trước khi phân tích.

1.2 Tiêu chuẩn này được áp dụng cho các mẫu chứa ancol và ete. Tuy nhiên, với mẫu có ancol lớn hơn 15 % thì phải pha loãng. Trước khi phân tích, các mẫu chứa ete lớn hơn 5 % cũng phải được pha loãng đến 5 % hoặc mức loãng hơn. Khi có mặt etyl-tert-butylete thì chỉ có thể xác định được các olefin trong dải từ C₄ đến C₉.

1.3 Tiêu chuẩn này không áp dụng để xác định các cấu tử olefin riêng lẻ.

1.4 Tiêu chuẩn này không áp dụng để xác định các olefin có số nguyên tử cacbon lớn hơn C₁₀.

CHÚ THÍCH 1: Độ chum chỉ được xác định trên các mẫu có chứa metyl-tert-butyl-ete (MTBE) và etanol.

1.5 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Không sử dụng đơn vị đo lường khác trong tiêu chuẩn này.

1.6 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 khỏe cũng như khả năng áp dụng phù hợp với giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng 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 12014:2017

TCVN 7330 (ASTM D 1319) Sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng – Phương pháp xác định các loại hydrocacbon bằng hấp phụ chỉ thị huỳnh quang.

TCVN 7332 (ASTM D 4815) Xăng – Xác định hợp chất MTBE, ETBE, TAME, DIPE, rượu – amyl và rượu từ C₁ đến C₄ bằng phương pháp sắc ký khí.

TCVN 8314 (ASTM D 4052) Sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng – Xác định khối lượng riêng, khối lượng riêng tương đối và khối lượng riêng API bằng máy đo kỹ thuật số.

TCVN 10219 (ASTM D 5599) Xăng – Xác định oxygenat bằng sắc ký khí và detector ion hóa ngọn lửa chọn lọc oxy.

ASTM D 4307, Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards (Hướng dẫn chuẩn bị hỗn hợp chất lỏng sử dụng làm chuẩn phân tích).

3 Thuật ngữ và định nghĩa

3.1 Định nghĩa các thuật ngữ riêng của tiêu chuẩn này

3.1.1

Bẫy (trap)

Thiết bị sử dụng để giữ chọn lọc những phần cụ thể (các hydrocacbon riêng lẻ hoặc các nhóm hydrocacbon hoặc các oxygenat) của mẫu thử và giải phóng các cấu tử đã lưu giữ bằng cách tăng nhiệt độ bẫy.

3.2 Các từ viết tắt

3.2.1 ETBE

Etyl-*tert*-butyl ete.

3.2.2 MTBE

Metyl-*tert*-butyl ete.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Một thể tích tái lập 0,2 µL của mẫu đại diện hoặc mẫu pha loãng được nạp vào hệ thống sắc ký khí có bộ điều khiển máy vi tính bao gồm nhiều cột, bẫy, van chuyển vận hành tại các nhiệt độ khác nhau. Các van được khởi động tại các thời gian đã xác định trước để hướng các phần mẫu đến các cột và các bẫy thích hợp. Trước tiên, mẫu đi qua cột phân cực, cột này giữ lại các hydrocacbon C₁₂₊, tất cả các chất thơm, các olefin C₁₁₊ và một số cấu tử ancol, tất cả các cấu tử này lần lượt được thổi ngược đến lỗ thông. Phần nhỏ rửa giải từ cột phân cực, có chứa C₁₁ và các hydrocacbon no có điểm sôi thấp hơn cũng như decen và các olefin có điểm sôi thấp hơn, đi vào bẫy ete/ancol, ở đó các ete và ancol được giữ lại một cách chọn lọc và cũng lần lượt được

thổi ngược. Phần nhỏ rửa giải từ bẫy ete/ancol, gồm cả C₁₁ và các hydrocacbon no có điểm sôi thấp hơn và các olefin đi tiếp vào bẫy olefin. Các olefin được giữ lại một cách chọn lọc trong khi các hydrocacbon no rửa giải, đi qua cột không phân cực, và được phát hiện bằng detector ion hóa ngọn lửa (FID). Khi các hydrocacbon no đã được rửa giải hoàn toàn đến FID, lò cột không phân cực được làm nguội và các olefin được giữ lại trên bẫy olefin được giải hấp bằng cách gia nhiệt. Các olefin giải hấp đi vào cột không phân cực và được rửa giải khỏi cột, cột này được lập trình chương trình nhiệt độ để tách các olefin theo điểm sôi và chúng được phát hiện bằng FID.

CHÚ THÍCH 2: Việc tách các olefin theo điểm sôi là cần thiết để tính phần trăm thể tích của các olefin do khối lượng riêng của các olefin có điểm sôi thấp khác với khối lượng riêng của các olefin có điểm sôi cao, vì vậy phải áp dụng việc hiệu chỉnh khối lượng riêng.

4.2 Định lượng các diện tích pic olefin đã được phát hiện để tính % thể tích hoặc % khối lượng, hoặc cả hai, được thực hiện qua việc sử dụng chuẩn ngoại sau khi áp dụng các hệ số đáp ứng của detector ion hóa ngọn lửa. Định lượng cũng tính đến bù đường nền, pha loãng mẫu và các hiệu chỉnh khối lượng riêng.

5 Ý nghĩa và sử dụng

5.1 Xác định hàm lượng các olefin trong nhiên liệu động cơ đánh lửa được yêu cầu để phù hợp với quy định kỹ thuật.

5.2 Biết được hàm lượng olefin tổng để kiểm soát hiệu quả quá trình cracking xúc tác.

5.3 Phương pháp này cho độ chụm tốt hơn phương pháp xác định hàm lượng olefin trong TCVN 7330 (ASTM D 1319). Phương pháp này cũng cung cấp dữ liệu trong khoảng thời gian ngắn hơn nhiều, xấp xỉ 20 min sau khi hiệu chuẩn và tối đa hóa kỹ thuật tự động để giảm lao động vận hành.

5.4 Phương pháp này không áp dụng cho nhiên liệu M85 hoặc E85 có chứa tương ứng 85 % metanol và 85 % etanol.

6 Các cản trở

6.1 Một số loại hợp chất chứa lưu huỳnh bị hấp thụ không thuận nghịch trong các bẫy olefin và bẫy oxygenat kết quả cuối cùng là làm giảm dung lượng hấp thụ của bẫy. Ngoài ra, nhiều loại nhiên liệu động cơ đánh lửa đã được phân tích không hư hại đáng kể tính năng của các bẫy này.

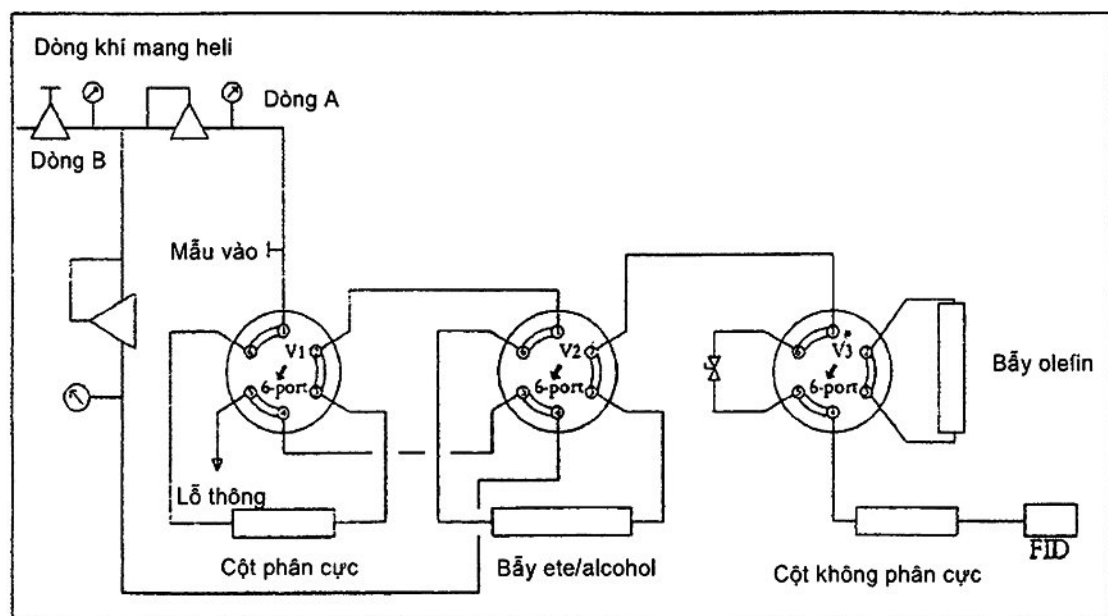
6.2 Các thuốc nhuộm thương mại được sử dụng để phân biệt giữa các loại và các cấp chất lượng của nhiên liệu động cơ đánh lửa đã được chứng minh là không gây nhiễu trong phương pháp thử này.

6.3 Các phụ gia tẩy rửa thương mại được sử dụng trong nhiên liệu động cơ đánh lửa được chứng minh là không gây nhiễu trong phương pháp thử này.

6.4 Nước hòa tan trong nhiên liệu động cơ đánh lửa được chứng minh là không gây nhiễu trong phương pháp thử này. Nước tự do phải được loại bỏ bằng natri sulfat khan hoặc chất làm khô khác để đảm bảo bơm các thể tích mẫu chính xác.

7 Thiết bị, dụng cụ

7.1 Hệ thống đầy đủ được sử dụng để nhận được dữ liệu độ chụm bao gồm sắc ký khí được điều khiển bằng máy vi tính, bơm mẫu tự động, phần mềm máy vi tính và các cải biến phần cứng cụ thể. Các cải biến này bao gồm các cột, bể và van được mô tả dưới đây và trong Điều 8. Hình 1 minh họa lưu đồ và cấu hình bộ phận điển hình. Có thể sử dụng các cấu hình, các bộ phận hoặc các điều kiện khác miễn là chúng có khả năng tách các olefin và tạo ra độ chụm tương đương hoặc tốt hơn các bộ phận, điều kiện được chỉ ra trong bảng dữ liệu độ chụm.



Hình 1 – Sơ đồ khối và cách lắp đặt kết nối các bộ phận

7.2 Máy sắc ký khí, cột đôi, lập chương trình nhiệt độ trên một dải nhiệt độ từ 60 °C đến 160 °C với tốc độ gia nhiệt khoảng 20 °C/min, được lắp các cửa nạp mẫu có gia nhiệt, bay hơi nhanh, một detector ion hóa ngọn lửa đơn, các bộ kiểm soát lưu lượng cần thiết và bộ điều khiển máy vi tính.

7.3 Hệ thống nạp mẫu, thủ công hoặc tự động, có khả năng bơm thể tích chất lỏng tái lập 0,2 µL. Tổng toàn bộ mẫu được bơm phải được đưa hết vào hệ thống sắc ký, vì vậy, không được sử dụng

bơm chia dòng hoặc làm sạch septum (tấm ngăn) đường vào bằng khí mang. Khuyến nghị sử dụng bơm mẫu tự động. Dữ liệu độ chụm thu được bằng cách sử dụng bơm mẫu tự động.

7.4 Bộ kiểm soát lưu lượng khí và áp suất, với độ chụm thích hợp để cung cấp dòng tái lập và áp suất khí heli tới hệ thống sắc ký, khí hydro và không khí cho detector ion hóa ngọn lửa. Kiểm soát lưu lượng không khí dùng cho việc làm nguội nhanh các bộ phận riêng của hệ thống và để vận hành van tự động cũng được yêu cầu.

7.5 Hệ thống thu thập dữ liệu điện tử, phải đáp ứng hoặc vượt các yêu cầu kỹ thuật sau (xem Chú thích 3):

7.5.1 Đối với mỗi phép phân tích có khả năng nhận được 150 pic.

7.5.2 Tính toán chuẩn ngoại của các pic được chọn lọc với các hệ số đáp ứng và hiệu chỉnh đường nền.

7.5.3 Có khả năng loại bỏ nhiễu và sai số.

7.5.4 Tốc độ lấy mẫu đối với các pic nhanh ($< 4,0$ s) (tần số > 5 Hz đạt 20 điểm qua pic).

7.5.5 Phát hiện độ rộng pic đối với các dải pic hẹp và trải rộng.

7.5.6 Pic phải thẳng góc.

CHÚ THÍCH 3: Phần mềm được cấp theo tiêu chuẩn thường là đạt yêu cầu.

7.6 Bộ lọc tinh khiết của khí, loại bỏ độ ẩm và oxy trong khí heli, độ ẩm và các hydrocacbon trong khí hydro, độ ẩm và các hydrocacbon trong không khí.

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

7.8 Dụng cụ thủy tinh

7.8.1 Lọ nhỏ, lọ lấy mẫu tự động, có nắp đậy và kèm theo dụng cụ vận nắp (yêu cầu dùng khi sử dụng một lọ lấy mẫu tự động bổ sung theo khuyến nghị).

7.8.2 Pipet Pasteur, dùng một lần, sử dụng quả bóp.

7.8.3 Pipet định mức, có vạch chia 0,01 mL, dung tích 1 mL và 2 mL.

7.8.4 Pipet, gồm loại có dung tích 1 mL, 3 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL và 25 mL.

7.9 Septum (tấm ngăn), bằng polytetrafluoroetylen (PTFE) để lót cho bơm.

7.10 Bộ kiểm soát nhiệt độ cho các bộ phận hệ thống

Yêu cầu có bộ kiểm soát nhiệt độ độc lập của hai cột và hai bể, các van chuyển cột và các dòng mẫu. Tất cả các bộ phận của hệ thống tiếp xúc với mẫu phải được gia nhiệt tới nhiệt độ mà sẽ ngăn ngừa sự ngưng tụ của bất kỳ cấu tử mẫu nào. Bảng 1 liệt kê các bộ phận của hệ thống và nhiệt độ vận hành (xem Chú thích 4). Một số bộ phận yêu cầu vận hành ở chế độ đẳng nhiệt, một số bộ phận yêu cầu gia nhiệt và làm nguội nhanh, trong khi đó một số khác yêu cầu chương trình nhiệt độ tái lập. Các

TCVN 12014:2017

hiệt độ được nêu ra là loại điển hình; Tuy nhiên, các hệ thống kiểm soát được sử dụng phải có khả năng vận hành ở nhiệt độ $\pm 20^\circ$ của nhiệt độ chỉ định thích hợp với các hệ thống cụ thể. Kiểm soát nhiệt độ có thể bằng bất kỳ thiết bị dụng cụ nào đáp ứng các yêu cầu của Bảng 1.

CHÚ THÍCH 4: Các bộ phận của hệ thống và nhiệt độ được liệt kê trong Bảng 1 và Điều 8 là cụ thể cho thiết bị phân tích dùng để thu được dữ liệu độ chụm. Các cột và bẫy khác đáp ứng sử dụng nếu đảm bảo tách theo yêu cầu nhưng có thể phải yêu cầu sử dụng các nhiệt độ khác với đã nêu.

Bảng 1 – Dải nhiệt độ kiểm soát của các bộ phận hệ thống

Bộ phận	Dải nhiệt độ vận hành điển hình, °C	Thời gian gia nhiệt, min không lớn hơn	Thời gian làm nguội, min không lớn hơn
Cột phân cực	60 đến 160	Nhiệt độ	Nhiệt độ
Cột không phân cực	60 đến 160	Lập trình, 20 °C/min	Lập trình, 20 °C/min
Bẫy ete/ancol	120 đến 280	1	5
Bẫy olefin	155 đến 280	1	5
Van chuyển cột	100	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt
Dòng mẫu	100	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt

7.11 Van chuyển cột và bẫy – Khuyến nghị các van quay 6-cổng tự động. Các van sử dụng cho thiết bị sắc ký khí phải đáp ứng các yêu cầu sau:

7.11.1 Các van phải có khả năng hoạt động liên tục tại nhiệt độ vận hành ngăn ngừa được sự ngưng tụ mẫu.

7.11.2 Các van phải được làm bằng vật liệu không phản ứng với mẫu trong các điều kiện phân tích. Thép không gỉ, nhựa perfluoroalkoxy alkan (PFA) và nhựa polyimide là đạt yêu cầu.

7.11.3 Các van phải có thể tích bên trong nhỏ nhưng hạn chế không đáng kể với dòng khí mang trong các điều kiện phân tích.

7.12 Van không khí, để kiểm soát không khí nén đối với việc làm lạnh bẫy olefin, ete/ancol; khuyến nghị sử dụng các van tự động 3-cổng.

CHÚ THÍCH 5: Các van, ống, các cột, các bẫy và các vật liệu khác có tiếp xúc với mẫu khi mới đưa vào sử dụng có thể yêu cầu phải ổn định trước khi vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

8 Thuốc thử và vật liệu

8.1 Không khí nén, hàm lượng hydrocarbon tổng và H₂O mỗi loại < 10 mg/kg.

CẢNH BÁO: Không khí nén dưới áp suất cao gây cháy.

8.2 Heli, có độ tinh khiết 99,999 %, có hàm lượng $H_2O < 0,1$ mg/kg

CẢNH BÁO: Khí nén dưới áp suất cao.

8.3 Hydro, có độ tinh khiết 99,999 %, có hàm lượng $H_2O < 0,1$ mg/kg

CẢNH BÁO: Khí dễ cháy dưới áp suất cao.

8.4 2,2,4-trimethylpentan (isooctan), có độ tinh khiết 99,99 %

CẢNH BÁO: Dễ cháy. Có hại nếu hít phải.

8.5 Cột và bể (Các bộ phận của hệ thống) – Phương pháp này yêu cầu sử dụng hai cột sắc ký và hai bể (xem Chú thích 4). Mỗi bộ phận của hệ thống thì được kiểm soát nhiệt độ độc lập như mô tả trong 7.10 và Bảng 1. Tham khảo Hình 1 về vị trí của các bộ phận trong hệ thống. Các bể và các cột được nêu dưới đây kèm theo hướng dẫn sử dụng để xem xét sử dụng phù hợp

8.5.1 Cột phân cực – Ở nhiệt độ 160 °C, cột này phải giữ lại tất cả các cấu tử hydrocacbon thơm trong mẫu và rửa giải toàn bộ các cấu tử không phải hydrocacbon thơm có điểm sôi dưới 200 °C, bao gồm decen và các olefin có điểm sôi thấp hơn, trong khoảng 2 min sau khi bơm mẫu.

8.5.1.1 Cột này phải rửa giải toàn bộ các hydrocacbon thơm và các cấu tử khác được giữ lại từ 8.5.1 trong khoảng 8 min khi chúng được thổi ngược.

8.5.2 Bể ete/ancol – Ở nhiệt độ 140 °C, bể này phải giữ lại tất cả các ancol và ete và rửa giải toàn bộ các cấu tử không phải là các oxygenat có điểm sôi dưới 200 °C trong khoảng từ 4,5 min đến 5,0 min sau khi bơm mẫu.

8.5.2.1 Ở nhiệt độ 280 °C, bể này phải rửa giải tất cả các cấu tử được giữ lại.

8.5.3 Bể olefin – Trong dải nhiệt độ từ 140 °C đến 165 °C, trong thời gian ít nhất 10 min sau khi bơm mẫu, bể này phải giữ lại (bẫy) định lượng tất cả các olefin từ C_4 đến C_{10} trong khi đó rửa giải toàn bộ các cấu tử không phải là các olefin có điểm sôi dưới 200 °C.

8.5.3.1 Ở nhiệt độ 280 °C, bể này phải rửa giải định lượng tất cả các cấu tử olefin được giữ lại.

8.5.4 Cột không phân cực – Ở nhiệt độ 160 °C, cột này phải rửa giải các paraffin và naphten có chứa số cacbon đến C_{11} trong 2 min.

8.5.4.1 Cột này phải phân bố các olefin có số cacbon từ C_4 đến C_{10} khi nhiệt độ được lập trình từ 60 °C đến 160 °C với tốc độ gia nhiệt khoảng 20 °C/min.

8.6 Hỗn hợp kiểm tra – Hai hỗn hợp tổng hợp định tính chứa isooctan và ete được sử dụng để kiểm tra xác nhận rằng tất cả các bộ phận của thiết bị, các nhiệt độ, các khoảng thời gian là đạt yêu cầu để thực hiện các phép phân tích chính xác và hỗ trợ trong việc điều chỉnh hoạt động của các cột và bể đã cũ. Thành phần của các hỗn hợp này và nồng độ gần đúng của cấu tử được trình bày trong Bảng 2. Các hỗn hợp có thể được mua hoặc chuẩn bị theo ASTM D 4307.

CẢNH BÁO: Dễ cháy, có hại nếu hít phải.

Bảng 2 – Các hỗn hợp kiểm tra

Số hỗn hợp	Cấu tử	Nồng độ gần đúng, % khối lượng
1	Metyl-tert-butylete (MTBE)	5
	Isooctan	95
2	Etyl-tert-butylete (MTBE)	5
	Isooctan	95

8.7 Chuẩn hiệu chuẩn – Các hỗn hợp tổng hợp định lượng chứa các hydrocacbon và ete tinh khiết (CẢNH BÁO – Dễ cháy, có hại nếu hít phải) được yêu cầu để kiểm tra xác nhận việc tách cấu tử theo yêu cầu đang được thực hiện, nhằm xác định thời gian lưu của các olefin dựa vào số carbon và xác định hệ số đáp ứng của detector ion hóa ngọn lửa đối với các olefin. Ví dụ về hai hỗn hợp, gồm các khối lượng riêng của các cấu tử riêng lẻ được trình bày trong Bảng 3 và Bảng 4. Chuẩn hiệu chuẩn số 1 được dùng cho tất cả các mẫu ngoại trừ những mẫu mà có chứa ETBE và chuẩn hiệu chuẩn số 2 được sử dụng cho các mẫu có chứa ETBE. Khi chưa biết thành phần oxygenat trong mẫu thì chúng có thể được xác định bằng phương pháp TCVN 7332 (ASTM D 4815), TCVN 10219 (ASTM D 5599) hoặc các phương pháp khác. Các hỗn hợp được mua hoặc chuẩn bị theo ASTM D 4307. Các mức nồng độ thực tuy không quyết định nhưng phải biết chính xác. Xác định khối lượng riêng của chuẩn hiệu chuẩn bằng phương pháp TCVN 8314 (ASTM D 4052) hoặc phương pháp khác.

8.8 Mẫu kiểm soát chất lượng – được sử dụng để theo dõi quá trình vận hành thường lệ của hệ thống sắc ký và kiểm tra xác nhận các nồng độ được báo cáo nằm trong độ chụm của phương pháp thử. Một mẫu hoặc nhiều mẫu có thành phần giống như các mẫu được phân tích điển hình thì có thể được dùng làm các mẫu kiểm soát chất lượng (QC). Khi các mẫu phân tích chứa các olefin C₄ và C₅, thì các mẫu kiểm soát chất lượng (QC) phải chứa các chất này để kiểm tra công suất bẫy olefin. Mỗi mẫu kiểm soát chất lượng (QC) phải có thể tích đảm bảo cung cấp dư thừa cho các giai đoạn dự kiến sử dụng và phải đồng nhất và ổn định trong các điều kiện bảo quản đã định trước.

9 Chuẩn bị và cài đặt thiết bị

9.1 Lắp ráp hệ thống thiết bị phân tích (Thiết bị sắc ký khí với các bộ phận kiểm soát nhiệt độ độc lập) như trình bày trong Hình 1 hoặc với một hệ thống dòng tương đương. Nếu sử dụng một hệ thống thương mại, cài đặt, đưa hệ thống sử dụng và tối ưu hóa hệ thống theo các hướng dẫn của nhà sản xuất.

CHÚ THÍCH 6: Tất cả các thông số của hệ thống thương mại phải được thiết lập trước và có thể truy cập qua phần mềm. Các hệ thống lắp đặt kiểu khác cần phải tiến hành làm thực nghiệm và tối ưu hóa các thông số để đạt yêu cầu về tách và độ chụm.

Bảng 3 – Chuẩn hiệu chuẩn số 1 chứa MTBE

Cấu tử	Khối lượng riêng, kg/L	% khối lượng	% thể tích
Penten	0,6452	1,00	1,09
Hexen	0,6763	1,00	1,04
Hepten	0,7009	1,00	1,00
Octen	0,7186	1,00	0,98
Nonen	0,7329	1,00	0,96
Decen	0,7440	1,00	0,94
Undecan	0,7438	1,00	0,94
Dodecan	0,7521	1,00	0,93
Isooctan	0,6985	87,00	87,41
MTBE	0,7451	5,00	4,71
Tổng		100,00	100,00

Bảng 4 – Chuẩn hiệu chuẩn số 2 chứa ETBE

Cấu tử	Khối lượng riêng, kg/L	% khối lượng	% thể tích
Penten	0,6452	1,00	1,09
Hexen	0,6763	1,00	1,04
Hepten	0,7009	1,00	1,00
Octen	0,7186	1,00	0,98
Nonen	0,7329	1,00	0,96
Decen	0,7440	1,00	0,94
Decan	0,7335	1,00	0,95
Undecan	0,7438	1,00	0,94
Dodecan	0,7521	1,00	0,93
Isooctan	0,6985	86,00	86,45
ETBE	0,7431	5,00	4,72
Tổng		100,00	100,00

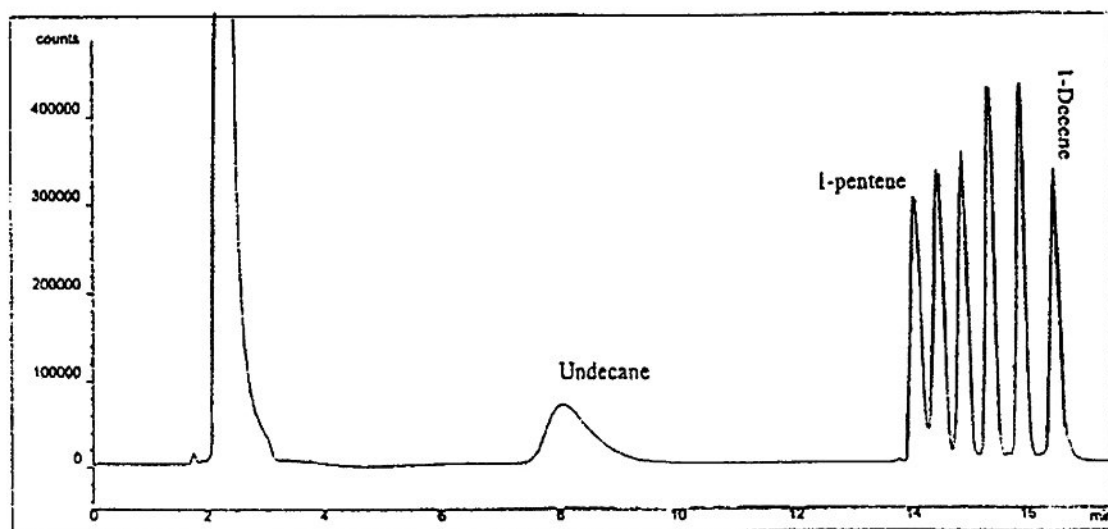
9.2 Các tạp chất trong khí mang heli, hydro hoặc không khí sẽ gây ảnh hưởng bất lợi cho tính năng của cột và bể. Do đó, lắp bộ lọc hiệu quả trong các dòng khí càng gần với hệ thống càng tốt và sử dụng khí có chất lượng tốt. Các phần nối đường ống dẫn khí heli và hydro phải được làm bằng kim loại. Kiểm tra sự rò rỉ của tất cả bộ phận nối đường ống dẫn khí, cả bên trong và bên ngoài của hệ thống.

9.3 Kiểm tra xác nhận các điều kiện bể ete/ancol đạt yêu cầu lưu giữ các ete. Phân tích hỗn hợp kiểm tra số 1 hoặc số 2, phụ thuộc vào việc các mẫu có chứa MTBE hay ETBE, sử dụng một phương pháp để cài đặt các van chuyển sao cho chỉ cột không phân cực và bể ete/ancol là nằm trong đường dẫn của dòng chảy. Xác định thời gian rửa giải của MTBE (hoặc ETBE). Nếu pic ete bắt đầu rửa giải sau 5,5 min và pic thể hiện tỷ lệ dốc về phía trước thì các điều kiện bể ete/ancol là đạt yêu cầu. Nếu pic ete bắt đầu rửa giải sớm hơn hoặc phía trước không dốc thì giảm nhiệt độ bể ete/ancol và tối ưu hóa lại hệ thống.

CHÚ THÍCH 7: Nếu chưa biết thành phần oxygenat thì yêu cầu phân tích mẫu theo TCVN 7332 (ASTM D 4815), TCVN 10219 (ASTM D 5599) hoặc các phương pháp khác. Nếu tìm thấy sự có mặt của ETBE thì chỉ có thể xác định được các olefin từ C₄ đến C₉.

9.4 Tối ưu hóa nhiệt độ bể olefin bằng phân tích chuẩn hiệu chuẩn số 1 hoặc số 2 như mô tả trong 10.3, phụ thuộc vào các mẫu có chứa MTBE hay ETBE. Sắc ký đồ điển hình được trình bày trong Hình 2. Kiểm tra xác nhận undecan được rửa giải hoàn toàn trước 10 min trong khi penten được lưu giữ định lượng (xem Chú thích 8). Nếu undecan có thời gian lưu dài hơn, thì phải tăng nhiệt độ bể olefin. Nếu penten không đang được lưu giữ định lượng, thì phải giảm nhiệt độ bể olefin. Điều chỉnh nhiệt độ bể olefin là cần thiết và phân tích lại chuẩn hiệu chuẩn cho đến khi các điều kiện trên được đáp ứng.

CHÚ THÍCH 8: Như đã so sánh với báo cáo độ chụm (xem Bảng 5).



Hình 2 – Sắc ký đồ điển hình của chuẩn hiệu chuẩn

Bảng 5 – Độ lặp lại và độ tái lập đã tính của tổng olefin

Nồng độ olefin, % thể tích	Độ lặp lại	Độ tái lập
1	0,1	0,3
3	0,2	0,6
5	0,3	0,8
10	0,4	1,3
15	0,5	1,8
20	0,6	2,2
25	0,7	2,6
30	0,8	3,0
35	0,9	3,3
40	1,0	3,7
45	1,1	4,0
50	1,2	4,3

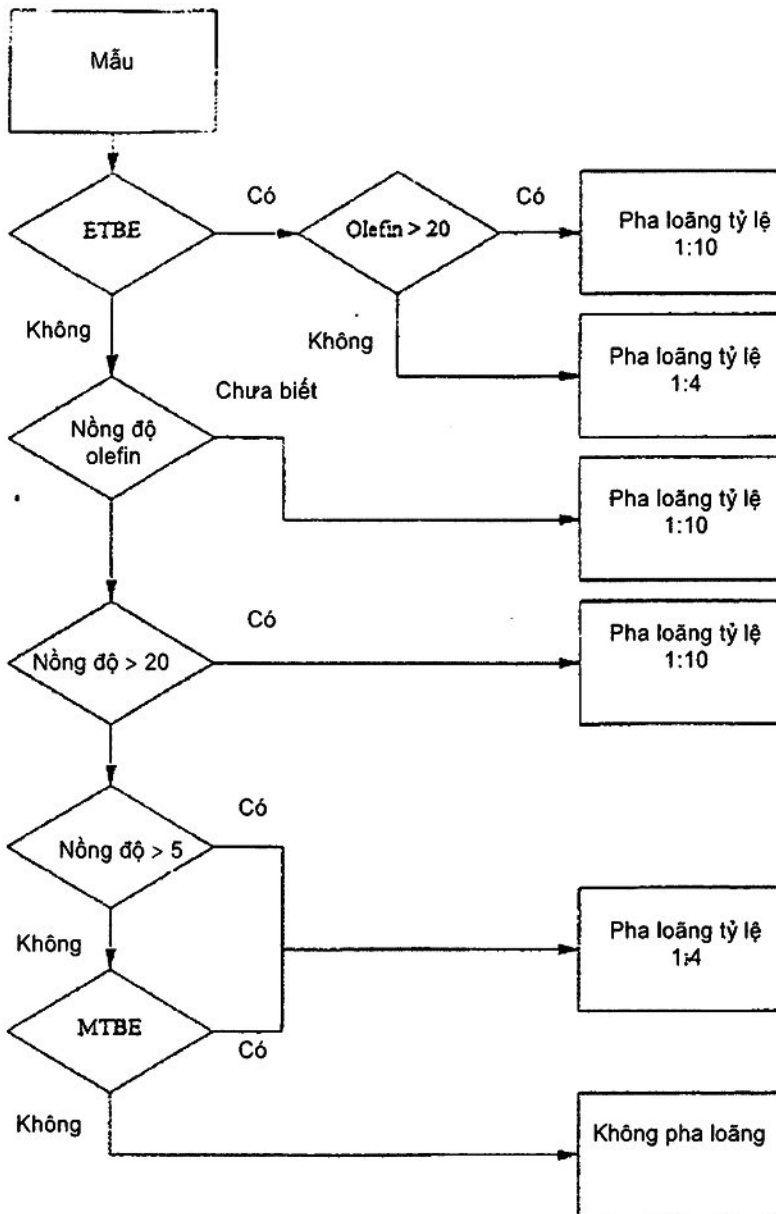
10 Cách tiến hành

10.1 Chuẩn bị mẫu – Vì các bẫy ete/ancol và olefin có dung lượng riêng không được vượt quá dung lượng đó, một số mẫu cần được pha loãng để nằm trong các giới hạn dải nồng độ làm việc của hệ thống.

10.1.1 Thông thường, tổng nồng độ olefin phải thấp hơn 5 %. Khi có mặt một lượng tương đối lớn các olefin C₄ và C₅ thì nồng độ yêu cầu xét cho cùng là phải thấp hơn. Ngoài ra, tổng nồng độ ete tối đa được giới hạn đến 5 %. Khi bất kỳ điều kiện nào bị vượt quá thì cần pha loãng mẫu trước khi phân tích.

10.2 Các mẫu được pha loãng sử dụng iso octan làm chất pha loãng. Hình 3 trình bày sơ đồ khối hướng dẫn pha loãng mẫu, các ví dụ pha loãng được sử dụng để nhận được khoảng pha loãng cho các mẫu cụ thể. Sự pha loãng khác có thể cần thiết tùy thuộc vào dung lượng của bẫy olefin như được xác định bằng cách kiểm tra sự chònh lán của các olefin (xem Chú thích 9) sử dụng mẫu kiểm soát chất lượng. Đưa các mẫu và hỗn hợp hiệu chuẩn về nhiệt độ môi trường trước khi pha loãng trong việc chuẩn bị mẫu.

CHÚ THÍCH 9: Sự chònh lán (breakthrough) có thể được ghi nhận trong sắc ký đồ bởi tín hiệu không quay trở lại đường nền trong 10 min đầu tiên.



Hình 3 – Sơ đồ khối chỉ dẫn pha loãng mẫu

10.2.1 Để chuẩn bị pha loãng, cân trừ bì chính xác đến 0,1 mg lọ thủy tinh có nút đậy, tốt nhất là nút vụn bằng polyetylen hoặc tương đương và lọ thủy tinh đủ lớn để chứa cả mẫu và isooctan. Dùng pipet lấy tối thiểu 1 mL mẫu vào lọ và cân lại. Dùng pipet lấy một thể tích isooctan vừa đủ vào lọ thủy tinh để thu được hệ số pha loãng mong muốn. Ví dụ, nếu tỷ lệ pha loãng mong muốn là 1:3, thì dùng pipet lấy 5 mL mẫu và tiếp theo là 15 mL isooctan. Tính hệ số pha loãng:

$$D_{dil} = \frac{V_{sam}}{V_{sam} + V_{dil}} \quad (1)$$

trong đó

- D_{dil} hệ số pha loãng;
- V_{sam} thể tích mẫu được thêm vào, tính bằng mL, và
- V_{dil} thể tích chất pha loãng isooctan, tính bằng mL.

10.2.2 Tính khối lượng riêng của mẫu, đến ba chữ số thập phân

$$D = \frac{M}{V} \quad (2)$$

trong đó

- D khối lượng riêng, tính bằng kg/L;
- M khối lượng mẫu được lấy bằng pipet, tính bằng g, và
- V thể tích mẫu được lấy bằng pipet, tính bằng mL.

10.3 Phân tích mẫu – Nạp các số liệu thiết lập cần thiết cho các điều kiện vận hành của hệ thống bao gồm: nhiệt độ ban đầu của từng bộ phận, các quãng thời gian thay đổi nhiệt độ của cột và bẫy, vị trí ban đầu của các van chuyển và thời điểm chuyển của các van chuyển đó và các thời gian khi xảy ra chuyển van (xem Chú thích 6).

10.4 Khi các nhiệt độ của từng bộ phận đã ổn định tại các điều kiện phân tích, tiến hành bơm thể tích tái lập bằng 0,2 μ L của phần mẫu nhỏ đại diện của mẫu phân tích (hoặc của hỗn hợp thử nghiệm hiệu chuẩn), và bắt đầu phân tích.

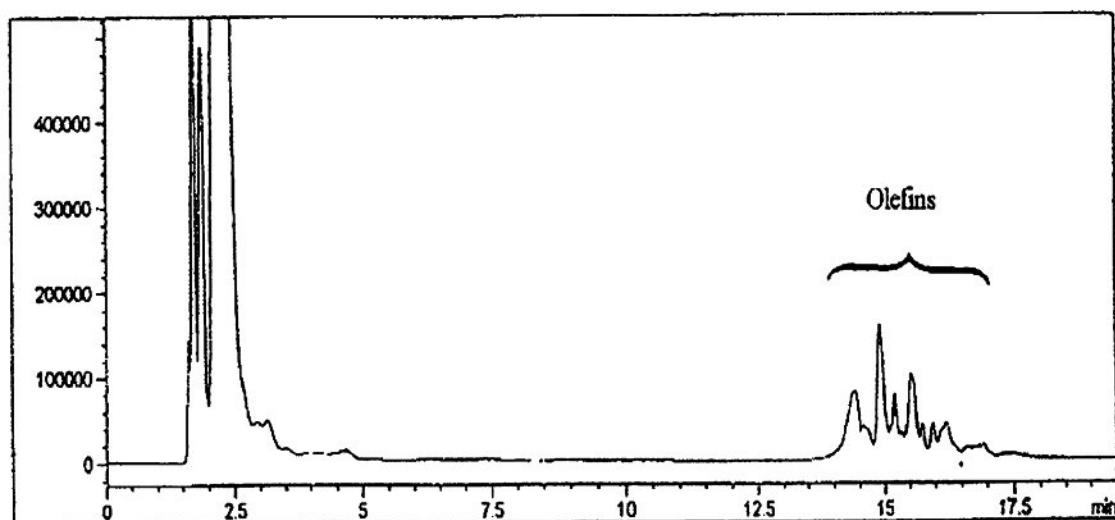
10.4.1 Khởi động phép phân tích nên bắt đầu theo hàm thời gian mà kiểm soát tất cả các thay đổi nhiệt độ lập trình khác nhau và van chuyển. Cũng bắt đầu thu thập dữ liệu tích phân diện tích pic của các pic olefin từ C_4 đến C_{10} .

10.4.2 Khi hoàn thành chu kỳ lập trình, hệ thống sẽ tự động dừng, cho ra một sắc ký đồ và in báo cáo kết quả nồng độ tổng olefin. Sắc ký đồ của mẫu điển hình được trình bày trong Hình 4.

CHÚ THÍCH 10: Nếu các kết quả được tính là % khối lượng bằng hệ thống máy vi tính thì cần nạp vào máy tính hệ số pha loãng (nếu có) và khối lượng riêng của mẫu

11 Hiệu chuẩn

11.1 Hiệu chỉnh bù mẫu trắng – Phân tích hai lần lặp lại mẫu isooctan tinh khiết và bỏ phép phân tích thứ nhất. Tín hiệu mẫu trắng từ phép phân tích thứ hai được ghi lại và lưu giữ bằng phần mềm, tín hiệu này được trừ đi khỏi tín hiệu nhận được của các olefin trong suốt quá trình hiệu chuẩn hoặc quá trình phân tích mẫu. Mẫu trắng phải được phân tích ngay trước mỗi lần chạy hiệu chuẩn.



Hình 4 – Sắc ký đồ điển hình của mẫu

11.2 Hiệu chuẩn – Xác nhận rằng sự tách sắc ký được thực hiện như đã yêu cầu, xác định các thời gian lưu của olefin theo số cacbon, và xác định hệ số đáp ứng của detector ion hóa ngọn lửa (FID) đối với các olefin.

11.2.1 Phân tích chuẩn hiệu chuẩn số 1 cho tất cả các mẫu trừ các mẫu có chứa ETBE như được mô tả trong 10.3. Khi có mặt ETBE thì phân tích chuẩn hiệu chuẩn số 2.

11.2.1.1 Sắc ký đồ điển hình của chuẩn hiệu chuẩn số 1 được trình bày trong Hình 2. Kiểm tra bằng cách quan sát sắc ký đồ nhận được để xác nhận rằng các pic đối xứng thu nhận được đối với của tất cả các olefin sao cho undecan hoàn thành việc rửa giải trước 10 min và không có pic ete nào được rửa giải ngay trước penten. Từ các diện tích đã được ghi lại của các pic olefin và các nồng độ đã biết trong hỗn hợp, kiểm tra xác nhận nồng độ đã tính đối với các pic olefin riêng lẻ là đạt yêu cầu (xem Chú thích 8). Nếu bất cứ điều kiện nêu trên nào không được đáp ứng thì cần thực hiện tối ưu hóa lại hệ thống để khẳng định các nhiệt độ cột/bẫy và thời gian cắt là đúng.

CHÚ THÍCH 11: Các diện tích ghi lại của các olefin được trừ đi mẫu trắng như được mô tả trong 11.1.

11.2.2 Hệ số đáp ứng, % khối lượng – Tính hệ số đáp ứng của tổng olefin bằng % khối lượng/ diện tích theo công thức 3.

CHÚ THÍCH 12: Chỉ các diện tích tích phân của các pic olefin từ C₆ đến C₉ được sử dụng để tính hệ số đáp ứng.

$$Rf_{mass} = \frac{G_{mass}}{A} \quad (3)$$

trong đó

Rf_{mass} hệ số đáp ứng của tổng olefin, tính bằng % khối lượng/điện tích;

G_{mass} nồng độ các olefin từ C₆ đến C₉ trong chuẩn hiệu chuẩn (chuẩn số 1 hoặc số 2), tính bằng % khối lượng và;

A diện tích tích phân các pic olefin từ C₆ đến C₉ trong hỗn hợp hiệu chuẩn;

11.2.3 Hệ số đáp ứng, % thể tích– Để nhận được báo cáo kết quả theo % thể tích thì phải chuyển đổi hệ số đáp ứng theo khối lượng của các olefin sang hệ số đáp ứng theo thể tích. Để thực hiện chuyển đổi này, phải tính khối lượng riêng của phần olefin. Phần mềm máy tính có thể thực hiện phép tính này sử dụng thời gian lưu của các olefin từ C₅ đến C₁₀ như được ghi lại trong khi chạy hiệu chuẩn và các khối lượng riêng đã biết của các olefin pha trộn, chúng tương tự với các cấu tử olefin trong các mẫu. Khối lượng riêng của các lát cắt diện tích ở các thời gian lưu cụ thể (giữa các số cacbon) được tính bằng cách sử dụng phép nội suy tuyến tính của các khối lượng riêng liền kề. Khối lượng riêng thích hợp chia cho diện tích tích phân của mỗi lát cắt số cacbon từ sắc ký đồ của mẫu. Sau đó các diện tích đã hiệu chỉnh được tính tổng để có tổng diện tích được hiệu chỉnh cho khối lượng riêng của olefin (xem Chú thích 11).

11.2.3.1 Tính hệ số đáp ứng của tổng olefin bằng % thể tích/diện tích theo công thức 4.

$$Rf_{vol} = \frac{G_{vol}}{A_{cor}} \quad (4)$$

trong đó

Rf_{vol} hệ số đáp ứng của tổng olefin, tính bằng % thể tích/diện tích;

G_{vol} nồng độ các olefin từ C₆ đến C₉ trong mẫu hiệu chuẩn (chuẩn số 1 hoặc số 2), tính bằng % thể tích và;

A_{cor} diện tích tích phân của các pic olefin từ C₆ đến C₉ trong hỗn hợp hiệu chuẩn đã hiệu chỉnh khối lượng riêng (xem 11.2.3).

12 Tính kết quả

12.1 Kiểm tra báo cáo thử nghiệm một cách cẩn thận để đảm bảo rằng diện tích pic của các olefin đã được tích phân phù hợp.

12.2 Tổng olefin, % khối lượng– Để thu được báo cáo kết quả theo phần trăm khối lượng, thể tích mẫu được bơm phải được chuyển đổi sang khối lượng mẫu được bơm. Khối lượng riêng đối với mỗi mẫu phân tích phải được xác định (theo công thức 2) và được sử dụng cho chuyển đổi này. Tổng tổng olefin có thể được tính bằng phần mềm khi khối lượng riêng chuẩn hiệu chuẩn, khối lượng riêng của mẫu và mẫu pha loãng đã được nhập vào máy tính từ trước khi phân tích mẫu hoặc tổng olefin, theo % khối lượng được tính theo công thức 5.

$$O_{mass} = \frac{Rf_{mass} \times Q \times D_{std}}{D_{samp} \times D_{dil}} \quad (5)$$

trong đó

O_{mass}	tổng olefin, % khối lượng;
Rf_{mass}	hệ số đáp ứng, được tính trước đó theo công thức 3;
D_{std}	khối lượng riêng của chuẩn hiệu chuẩn, tính bằng kg/L;
D_{samp}	khối lượng riêng của mẫu, tính bằng kg/L, được tính trước đó theo công thức 2;
D_{dil}	hệ số pha loãng của mẫu, được tính trước đó theo công thức 1, và
Q	diện tích tích phân của tổng olefin từ sắc ký đồ của mẫu.

12.3 Tổng olefin, % thể tích– Tính tổng olefin có thể được thực hiện bằng phần mềm khi hệ số pha loãng đã được nhập trước khi phân tích mẫu hoặc tổng olefin, theo % thể tích được tính theo công thức 6.

$$O_{vol} = \frac{Rf_{vol} \times Q_{cor}}{D_{dil}} \quad (6)$$

trong đó

O_{vol}	tổng olefin, % thể tích chất lỏng;
Rf_{vol}	hệ số đáp ứng, được tính trước đó theo công thức 4;
Q_{cor}	diện tích tích phân của tổng olefin từ sắc ký đồ của mẫu đã được hiệu chỉnh khối lượng riêng (xem 11.2.3), và
D_{dil}	hệ số pha loãng của mẫu, được tính trước đó theo công thức 1;

13 Báo cáo

13.1 Báo cáo hàm lượng tổng olefin theo % thể tích hoặc % khối lượng hoặc cả hai chính xác đến 0,1 %.

14 Độ chụm và độ chệch

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

14.1.1 Độ lặp lại – Sự chênh lệch giữa các kết quả liên tiếp thu được do cùng một thí nghiệm viên thực hiện với cùng một thiết bị dưới các điều kiện vận hành 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 độ tái lập được tính theo phương trình sau (xem Bảng 5).

$$\text{Độ lặp lại} = 0,074 \times X^{0,72} \quad (7)$$

Trong đó X là giá trị trung bình của hai kết quả, tính bằng % thể tích.

14.1.2 Độ tái lập – Chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập nhận được do các thí nghiệm viên khác nhau làm việc ở trong những 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, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị tính theo phương trình sau (xem Bảng 5).

$$\text{Độ tái lập} = 0,26 \times X^{0,72} \quad (8)$$

Trong đó X là giá trị trung bình của hai kết quả, tính bằng % thể tích.

14.2 Độ chệch – Chưa có thông tin được công bố về độ chệch của quy trình đo hàm lượng olefin tổng trong TCVN 12014 (ASTM D 6296) vì chưa có giá trị vật liệu chuẩn được chấp nhận phù hợp.
