

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 12015:2017

ASTM D 6839-16

Xuất bản lần 1

**NHIÊN LIỆU ĐỘNG CƠ ĐÁNH LỬA - XÁC ĐỊNH CÁC LOẠI
HYDROCACBON, CÁC HỢP CHẤT OXYGENAT VÀ
BENZEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

*Standard Test Method for Hydrocarbon Types, Oxygenated Compounds, and Benzene in Spark
Ignition Engine Fuels by Gas Chromatography*

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 12015:2017 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 6839–16 *Standard test method for hydrocarbon types, oxygenated compounds, and benzene in spark ignition engine fuels by gas chromatography* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 6839–16 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 12015:2017 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 các loại hydrocacbon, các hợp chất oxygenat và benzen bằng phương pháp sắc ký khí

Standard test method for hydrocarbon types, oxygenated compounds, and benzene in spark ignition engine fuels by gas chromatography

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định lượng các hydrocacbon no, các olefin, các hydrocacbon thơm và các oxygenat trong nhiên liệu động cơ đánh lửa bằng sắc ký khí đa chiều. Mỗi loại hydrocacbon được báo cáo hoặc là theo số cacbon (xem Chú thích 1) hoặc theo tổng.

CHÚ THÍCH 1: Có thể có sự chồng chéo giữa các hydrocacbon thơm C_9 và C_{10} , tuy nhiên, tổng là chính xác. Isopropyl benzen được phân giải từ các hydrocacbon thơm C_8 và gộp với các hydrocacbon thơm C_9 khác.

1.2 Tiêu chuẩn này không áp dụng để xác định các hợp chất hydrocacbon riêng lẻ ngoại trừ benzen.

1.3 Tiêu chuẩn này được chia thành hai phần, phần A và phần B.

1.3.1 Phần A áp dụng cho xăng động cơ ô tô có độ chụm (Bảng 9) nhận được với tổng hàm lượng hydrocacbon thơm lên đến 50 % thể tích, tổng hàm lượng olefin từ 1,5 % lên đến 30 % thể tích, các hợp chất oxygenat từ 0,8 % đến 15 % thể tích, tổng hàm lượng oxy từ 1,5 % lên đến 3,7 % khối lượng và hàm lượng benzen lên tới 2 % thể tích. Mặc dù phương pháp thử này có thể được sử dụng để xác định hàm lượng olefin cao hơn lên đến 50 % thể tích, nhưng độ chụm của olefin chỉ được thử nghiệm trong dải từ 1,5 % đến 30 % thể tích. Phương pháp cũng được thử nghiệm đối với hàm lượng ete lên đến 22 % thể tích nhưng dữ liệu độ chụm chưa được xác định.

1.3.1.1 Tiêu chuẩn này được xây dựng riêng để phân tích xăng động cơ ô tô có chứa các hợp chất oxygenat, nhưng tiêu chuẩn này cũng được áp dụng cho các loại hydrocacbon khác có dải sôi tương tự, chẳng hạn như naphta và reformat.

1.3.2 Phần B mô tả quy trình phân tích các nhóm oxygenat (etanol, metanol, các ete, ancol từ C_3 đến C_5 trong nhiên liệu chứa etanol nằm trong khoảng từ 50 % đến 85 % (hàm lượng oxy từ 17 % đến 29 %). Xăng được pha loãng với các hợp chất không chứa oxygenat để hàm lượng etanol thấp hơn đến giá trị dưới 20 % trước khi phân tích bằng sắc ký khí. Dung môi pha loãng không được xem xét trong việc tích phân, điều này có trong báo cáo kết quả các mẫu không pha loãng sau khi chuẩn hóa tới 100 %.

TCVN 12015:2017

1.4 Các hợp chất oxygenat quy định trong TCVN 7332 (ASTM D 4815) đã được kiểm tra xác nhận không gây nhiễu các hydrocacbon. Các hợp chất oxygenat đã được thử nghiệm trong phạm vi bộ mẫu liên phòng bao gồm: MTBE, etanol, ETBE, TAME, iso-propanol, isobutanol, tert-butanol và metanol. Dữ liệu độ chụm được suy ra đối với metanol không phù hợp với phép tính độ chụm như được trình bày trong tiêu chuẩn này. Tiêu chuẩn này cũng được áp dụng để kiểm tra xác nhận n-propanol, axeton và di-isopropyl ete (DIPE). Tuy nhiên, chưa có dữ liệu độ chụm được xác định cho các hợp chất này.

1.4.1 Các hợp chất oxygenat khác có thể được xác định và định lượng bằng TCVN 7332 (ASTM D 4815) hoặc TCVN 10219 (ASTM D 5599).

1.5 Phương pháp này hài hòa với ISO 22854.

1.6 Tiêu chuẩn này bao gồm phần độ chệch tương đối cho các quy định olefin tổng của nhiên liệu động cơ đánh lửa. Độ chệch này được báo cáo trên cơ sở đánh giá độ chính xác theo ASTM D 6708 giữa TCVN 12015 (ASTM D 6839) và TCVN 7330 (ASTM D 1319) vì TCVN 12015 (ASTM D 6839) có thể thay thế cho TCVN 7330 (ASTM D 1319). Phương trình tương quan được suy ra trong ASTM 6708 chỉ áp dụng cho nhiên liệu có dải nồng độ olefin tổng từ 0,2 % đến 18,2 % thể tích được xác định bằng TCVN 12015 (ASTM D 6839). Áp dụng TCVN 7330 (ASTM D 1319) cho nhiên liệu có dải nồng độ olefin từ 0,6 % đến 20,6 % thể tích như được báo cáo trong TCVN 7330 (ASTM D 1319).

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

1.8 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 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 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).*

ASTM D 6708, *Practice for statistical assessment and improvement of expected agreement between two test methods that purport to measure the same property of a material (Phương pháp đánh giá thống kê và cải tiến sự hòa hợp giữa hai phương pháp nhằm mục đích đo lường các đặc tính giống nhau của vật liệu).*

ISO 4259, *Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test (Sản phẩm dầu mỏ – Xác định và ứng dụng dữ liệu độ chụm trong mối quan hệ với các phương pháp thử nghiệm).*

ISO 22854, *Liquid petroleum products – Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive motor gasoline – Multidimensional gas chromatography method (Sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng – Xác định các loại hydrocacbon và oxygenat trong xăng động cơ ô tô bằng phương pháp sắc ký khí đa chiều).*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

3.1 Định nghĩa

3.1.1

Oxygenat (oxygenate)

Hợp chất hữu cơ chứa oxy, được sử dụng làm nhiên liệu hoặc phụ gia cho nhiên liệu, ví dụ, các ancol và các ete khác nhau.

3.2 Định nghĩa các thuật ngữ riêng của tiêu chuẩn này

3.2.1

Hydro hóa (hydrogenation)

Quá trình cộng hydro vào các phân tử olefin là kết quả của phản ứng xúc tác.

3.2.1.1 Giải thích – Hydro hóa được thực hiện khi các olefin trong mẫu tiếp xúc với platin ở nhiệt độ 180 °C với có mặt của hydro. Các olefin được chuyển hóa thành các hợp chất bão hòa hydro có cùng số cacbon và cùng cấu trúc. Các monoolefin và diolefin chuyển hóa thành các parafin trong khi các cycloolefin và cyclodien chuyển hóa thành các cycloparafin.

3.1.2

Bẫy (trap)

Thiết bị sử dụng để giữ lại một cách chọn lọc các phân tử của mẫu thử (các hydrocacbon riêng lẻ hoặc các nhóm hydrocacbon, các oxygenat riêng lẻ hoặc các nhóm oxygenat) và để giải phóng các cấu tử đã giữ lại bằng cách thay đổi nhiệt độ bẫy .

TCVN 12015:2017

3.3 Các từ viết tắt

3.2.1 ETBE: Etyl – tert– butylete.

3.2.2 MTBE: Metyl – tert– butylete.

3.2.3 TAME: Tert – amyl– metylete.

3.2.4 DIPE: Di – isopropylete.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Mẫu đại diện được đưa vào hệ thống sắc ký khí được điều khiển bằng máy vi tính bao gồm các van chuyển, cột, chất xúc tác hydro hóa olefin, tất cả vận hành ở các nhiệt độ khác nhau. Các van được vận hành tại các thời điểm đã được xác định trước để hướng các phần mẫu vào các cột và bẫy thích hợp. Trong quá trình phân tích, các cột tách các phần mẫu này theo trình tự thành các nhóm của các loại hydrocacbon khác nhau được rửa giải tới detector ion hóa ngọn lửa.

4.2 Nồng độ khối lượng của mỗi hợp chất hoặc nhóm hydrocacbon phát hiện được sẽ xác định bằng cách áp hệ số đáp ứng vào diện tích các pic được phát hiện sau đó chuẩn hóa về 100 %. Đối với các mẫu chứa metanol hoặc các oxygenat khác không được xác định bằng phương pháp thử này thì các kết quả hydrocacbon được chuẩn hóa 100 % rồi trừ đi giá trị của các oxygenat này xác định theo phương pháp thử khác chẳng hạn như TCVN 7332 (ASTM D 4815) hoặc TCVN 10219 (ASTM D 5599).

4.3 Nồng độ thể tích của mỗi hợp chất hoặc nhóm hydrocacbon phát hiện được sẽ được xác định bằng cách áp các hệ số khối lượng riêng vào nồng độ khối lượng đã tính của các pic phát hiện được ngay sau khi chuẩn hóa 100 %.

5 Ý nghĩa và sử dụng

5.1 Sự hiểu biết về thành phần nhiên liệu động cơ đánh lửa rất hữu ích cho việc tuân thủ quy định, kiểm soát quá trình và đảm bảo chất lượng.

5.2 Xác định định lượng olefin và các loại hydrocacbon khác trong nhiên liệu động cơ đánh lửa được yêu cầu để phù hợp với quy chuẩn kỹ thuật.

5.3 Phương pháp này không áp dụng cho nhiên liệu M85 có chứa 85 % metanol.

6 Các cản trở

6.1 Một số loại hợp chất chứa lưu huỳnh bị hấp phụ không thuận nghịch trong các bẫy olefin làm giảm dung lượng giữ các olefin của bẫy. Các hợp chất chứa lưu huỳnh cũng được hấp phụ trong

các bẫy ancol và bẫy ete-ancol-chất thơm (EAA). Tuy nhiên, nhiều loại nhiên liệu động cơ đánh lửa đã được phân tích không làm hư hại đáng kể tính năng của các bẫy này.

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

6.3 Phụ gia chất tẩy rửa thương mại được sử dụng để phân biệt giữa các loại và cấp chất lượng của nhiên liệu động cơ đánh lửa đã được chứng minh là không gây nhiễu trong phương pháp thử này.

6.4 Nước hòa tan trong nhiên liệu động cơ đánh lửa đã được chứng minh là không gây nhiễu trong phương pháp thử này.

7 Thiết bị, dụng cụ

7.1 Hệ thống thiết bị hoàn chỉnh để đạt độ chụm theo các dữ liệu trình bày trong Điều 14 gồm có máy sắc ký khí được điều khiển bằng máy vi tính, bơm mẫu tự động và các cải biến phần cứng cụ thể. Các cải biến này bao gồm cột, bẫy, bộ phản ứng hydro hóa và các van, chúng được mô tả trong 7.7 và Điều 8. Hình 1 minh họa sơ đồ thiết bị điển hình (xem Chú thích 4). Có thể sử dụng các sơ đồ, các bộ phận hoặc các điều kiện khác miễn là chúng có khả năng tách được các cấu tử và cho độ chụm tương đương hoặc tốt hơn độ chụm được nêu trong các bảng độ chụm.

7.2 Máy sắc ký khí, có khả năng vận hành ở nhiệt độ đã được lập trình tại các nhiệt độ quy định, thiết bị có một cửa nạp mẫu được gia nhiệt hóa hơi nhanh, detector ion hóa ngọn lửa, bộ kiểm soát lưu lượng và bộ điều khiển máy vi tính.

7.3 Hệ thống nạp mẫu, sử dụng bơm chất lỏng tự động, thể tích bơm phải được lựa chọn sao cho không được vượt quá dung lượng của cột và sao cho đảm bảo độ tuyến tính của detector.

7.3.1 Thể tích bơm là 0,1 μL thì được cho là đạt yêu cầu.

7.4 Bộ kiểm soát áp suất và lưu lượng khí, có độ chính xác phù hợp để cung cấp khí mang tới hệ thống sắc ký, khí hydro cho bộ phản ứng hydro hóa, khí hydro và không khí tới detector ion hóa ngọn lửa với lưu lượng và áp suất tái lập. Lưu lượng khí làm nguội các bộ phận cụ thể của hệ thống và làm nguội cho việc vận hành van tự động cũng được yêu cầu phải kiểm soát.

7.5 Hệ thống thu thập dữ liệu điện tử, phải đáp ứng hoặc vượt các yêu cầu kỹ thuật sau (xem Chú thích 2):

7.5.1 Dung lượng 150 pic đối với mỗi phép phân tích.

7.5.2 Tính phần trăm diện tích chuẩn hóa với hệ số đáp ứng

7.5.2.1 Tính tổng diện tích các pic được chia tách hoặc nhóm các cấu tử rửa giải tại các thời gian lưu cụ thể.

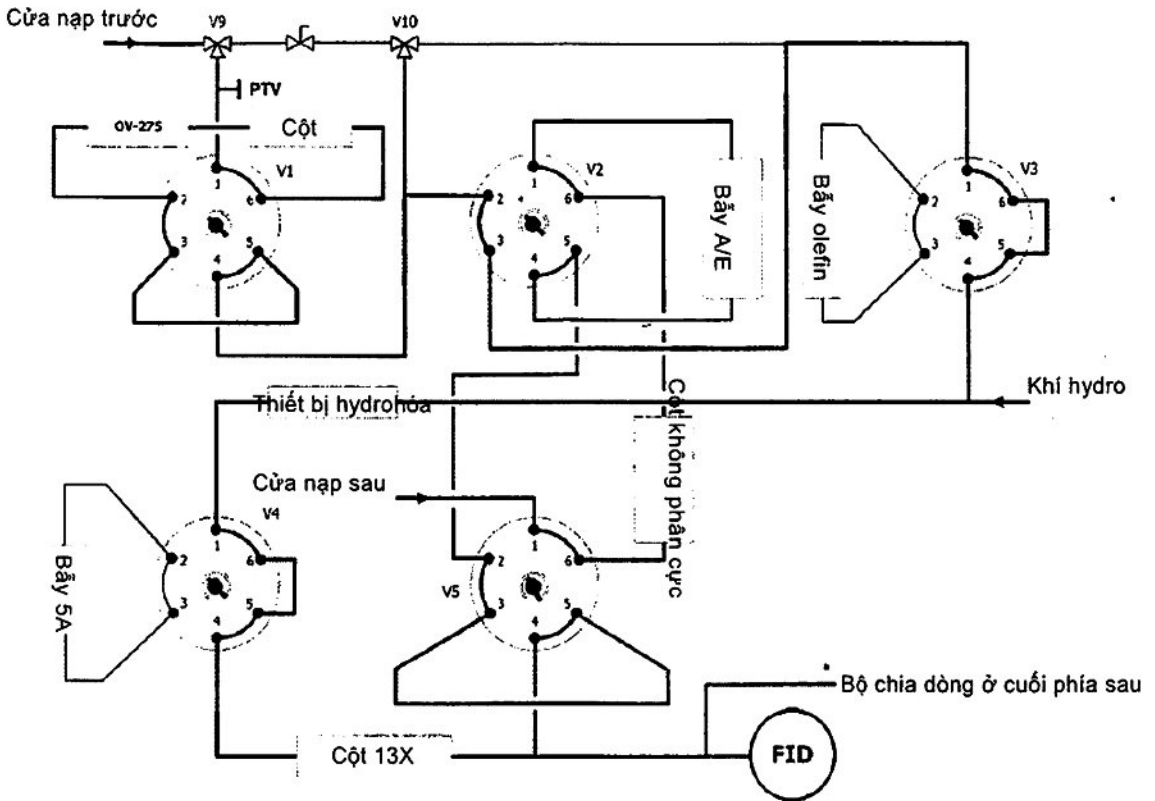
7.5.3 Có khả năng loại bỏ nhiễu và sai số.

7.5.4 Tốc độ lấy mẫu đối với các pic nhanh ($< 0,5$ s) (tần số > 20 Hz đạt 10 điểm qua pic).

7.5.5 Phát hiện độ rộng pic trong các dải pic hẹp và dải pic rộng.

7.5.6 Phải thẳng góc, và tiếp tuyến, tùy theo yêu cầu

CHÚ THÍCH 2: Tiêu chuẩn phần mềm cung cấp là đạt yêu cầu.



Hình 1 – Sơ đồ cấu tạo thiết bị điển hình

7.6 Bộ kiểm soát nhiệt độ các bộ phận của hệ thống

Yêu cầu có bộ kiểm soát nhiệt độ độc lập của nhiều cột và nhiều bẫy, xúc tác hydro hóa, các van chuyển của cột và dòng mẫu. Tất cả các bộ phận của hệ thống tiếp xúc với mẫu phải được gia nhiệt đến nhiệt độ ngăn ngừa được 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 7.6.1). 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 lập trình nhiệt độ tái lập. Nhiệt độ được chỉ ra là loại điển hình; Tuy nhiên, các hệ thống kiểm soát được sử dụng phải có khả năng vận hành tại nhiệt độ trong khoảng ± 20 °C so với nhiệt độ chỉ định để phù hợp với các hệ thống cụ thể. Kiểm soát nhiệt độ có thể bằng bất kỳ thiết bị nào miễn sao đáp ứng các yêu cầu được liệt kê trong Bảng 1.

7.6.1 Các bộ phận của hệ thống và nhiệt độ được liệt kê trong Bảng 1 và Điều 8 là rõ ràng cho kỹ thuật viên sử dụng để thu được dữ liệu độ chụm trình bày trong Điều 14. Các cột và bẫy khác cũng sẽ đạt yêu cầu sử dụng nếu chúng có thể thực hiện thỏa đáng việc phân tách theo đúng yêu cầu nhưng có thể cần phải yêu cầu sử dụng các nhiệt độ khác với nêu trên

7.7 **Van, van chuyển ở cột và bẫy** – Khuyến nghị sử dụng các van chuyển tự động phù hợp. Các van sử dụng cho máy sắc ký khí phải đáp ứng các yêu cầu sau:

7.7.1 Các van phải có khả năng hoạt động liên tục tại nhiệt độ vận hành tránh sự ngưng tụ mẫu.

7.7.2 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

7.7.3 Các van phải có thể tích bên trong nhỏ nhưng hạn chế không đáng kể lưu lượng khí mang ở các điều kiện phân tích.

7.7.4 Các van, ống, chất xúc tác, các cột, các bẫy và các vật liệu khác mới mà tiếp xúc với mẫu hoặc nguồn khí có thể yêu cầu ổn định trước khi vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

7.8 **Độ tinh khiết của khí, loại bỏ độ ẩm và oxy ra khỏi khí heli, loại bỏ độ ẩm và các hydrocacbon ra khỏi khí hydro và loại bỏ độ ẩm và các hydrocacbon ra khỏi không khí.**

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

Bộ phận	Dải nhiệt độ vận hành điển hình, °C	Thời gian gia nhiệt tối đa, min	Thời gian làm nguội tối thiểu, min
Bẫy ancol	60 đến 280	2	5
Cột phân cực	130	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt
Cột không phân cực	130	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt
Bẫy olefin	120 đến 280	1	5
Cột rây phân tử loại 13X	90 đến 430	Chương trình lập trình nhiệt độ, 10°/min	Chương trình lập trình nhiệt độ, 10°/min
Bẫy ete-ancol-hydrocacbon thơm (EAA)	70 đến 280	1	5
Xúc tác hydro hóa	180	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt
Các van chuyển trên cột	130	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt
Dòng mẫu	130	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt

8 Thuốc thử và vật liệu

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

CẢNH BÁO: Khí nén dưới áp suất cao hỗ trợ cháy.

8.2 Khí mang, heli hoặc nitơ, có độ tinh khiết 99,999 %, hàm lượng H₂O < 0,1 mg/kg.

CẢNH BÁO: Khí nén dưới áp suất cao.

CHÚ THÍCH 3: Các thông số vận hành của hệ thống chẳng hạn như nhiệt độ cột và nhiệt độ bẫy, lưu lượng khí mang và thời điểm chuyển van phụ thuộc vào loại khí mang được sử dụng. Việc sử dụng nitơ làm khí mang có thể không khả thi với tất cả các cấu hình. Liên hệ với nhà sản xuất thiết bị để biết thông tin cụ thể hoặc cách hướng dẫn sử dụng khí nitơ.

8.3 Hydro, có độ tinh khiết 99,999 %, hàm lượng H₂O < 0,1 mg/kg.

CẢNH BÁO: Khí rất dễ cháy dưới áp suất cao.

8.4 Cột, bẫy và xúc tác hydro hóa (Các bộ phận của hệ thống) – Phải sử dụng các cột và các bẫy phù hợp để các nhóm hóa chất nhất định được hấp thụ thuận nghịch (ví dụ được nêu trong Bảng 1, xem 7.6.1). Mỗi bộ phận của hệ thống được kiểm soát nhiệt độ độc lập như mô tả trong 7.6 và Bảng 1. Tham khảo Hình 1 về vị trí của các bộ phận trong hệ thống (xem Chú thích 4). Danh mục các bộ phận liệt kê dưới đây có nêu các hướng dẫn để xem xét lựa chọn cho phù hợp. Các hướng dẫn này mô tả các nhiệt độ và thời gian sử dụng trong một hệ thống điển hình. Có thể sử dụng các lựa chọn khác về thời gian và nhiệt độ miễn là thu được sự tách như mô tả và các đặc tính tách của toàn bộ hệ thống không bị giới hạn.

CHÚ THÍCH 4: Hình 1 trình bày bẫy bổ sung, Rây phân tử 5A, và van quay V4 không yêu cầu đối với phương pháp này. Chúng được thể hiện trong Hình 1 vì sự có mặt của chúng trong thiết bị thường đưa ra số liệu độ chụm. Chúng có thể được sử dụng cho các phép phân tích chi tiết hơn với yêu cầu phải xác định iso-n parafin, iso-n olefin không thuộc phạm vi áp dụng của phương pháp này. Phương pháp này không có các số liệu thống kê liên quan đến việc sử dụng chúng

8.4.1 Bẫy ancol – Trong dải nhiệt độ từ 140 °C đến 160 °C, trong 2 min đầu tiên sau khi bơm mẫu, bẫy này phải rửa giải được benzen, toluen, toàn bộ các parafin, các olefin, naphten và ete trong khi giữ lại các hydrocarbon thơm C₈+, toàn bộ ancol và các cấu tử khác trong mẫu.

8.4.1.1 Ở nhiệt độ 280 °C, tất cả các cấu tử được giữ lại từ 8.4.1 sẽ rửa giải trong vòng 2 min khi bẫy được thổi ngược.

8.4.2 Cột phân cực – Ở nhiệt độ 130 °C, trong 5 min đầu sau khi bơm mẫu cột này phải giữ lại tất cả các cấu tử hydrocarbon thơm trong mẫu lâu hơn thời gian được yêu cầu để rửa giải toàn bộ các cấu tử không thơm có điểm sôi dưới 185°C.

8.4.2.1 Cột phải rửa giải benzen, toluen và các cấu tử không thơm có điểm sôi dưới 215 °C trong vòng 10 min nạp các hợp chất này vào trong cột.

8.4.2.2 Cột này phải rửa giải toàn bộ các cấu tử hydrocacbon thơm giữ lại từ 8.4.2 trong 10 min khi cột này được thổi ngược.

8.4.3 Cột không phân cực – Ở nhiệt độ 130 °C, cột này phải rửa giải và tách các hydrocacbon thơm theo số cacbon có điểm sôi dưới 200 °C. Các parafin, naphten và các hydrocacbon thơm có điểm sôi cao hơn được thổi ngược.

8.4.4 Bẫy olefin – Trong dải nhiệt độ từ 90 °C đến 105 °C, sau khi mẫu được bơm vào thì bẫy này sẽ giữ lại tất cả các olefin có trong mẫu với thời gian ít nhất là 6,5 min và rửa giải tất cả các cấu tử không phải olefin có số cacbon lên đến C₇ trong thời gian ít hơn 6,5 min. Các cấu tử không phải olefin có số cacbon từ C₉ trở lên phải được giữ lại trong suốt quãng thời gian này

8.4.4.1 Trong dải nhiệt độ từ 140 °C đến 150 °C, bẫy này sẽ giữ lại các olefin C₆ và cao hơn và rửa giải tất cả các cấu tử không phải olefin trong 3 min. Các olefin C₆ trở lên có thể hoặc không thể rửa giải trong thời gian này.

8.4.4.2 Ở nhiệt độ 280 °C, bẫy này rửa giải định lượng tất cả các olefin được giữ lại.

8.4.5 Cột rây phân tử 13X – Cột này tách các hydrocacbon paraffin và naphten theo số cacbon khi nhiệt độ được lập trình từ 90 °C đến 430 °C với tốc độ khoảng 10 °C/min.

8.4.6 Cột Porapak – Trong dải nhiệt độ từ 130 °C đến 140 °C, cột này tách các oxygenat, benzen và toluen riêng lẻ.

CHÚ THÍCH 5: Không yêu cầu sử dụng cột Porapak trong tất cả các cấu hình. Để có thêm thông tin về hệ thống cụ thể, liên hệ với nhà sản xuất thiết bị.

8.4.7 Bẫy ete-ancol-chất thơm (EAA) – Trong dải nhiệt độ từ 105 °C đến 130 °C, sau khi bơm mẫu bẫy này giữ lại tất cả các ete trong mẫu và rửa giải tất cả các hydrocacbon không thơm có điểm sôi dưới 175 °C trong 6 min đầu tiên.

8.4.7.1 Ở nhiệt độ 280 °C, bẫy này rửa giải tất cả các cấu tử được giữ lại.

8.4.8 Chất xúc tác của quá trình hydro hóa, platin – Ở nhiệt độ 180 °C và tốc độ dòng khí hydro bổ sung là 14 mL/min ± 2 mL/min, xúc tác này sẽ hydro hóa định lượng tất cả olefin thành các hợp chất parafin có cùng cấu trúc mà không bị cracking.

8.5 Hỗn hợp thử nghiệm – Hỗn hợp tổng hợp các hydrocacbon tinh khiết đã định lượng cần thiết để kiểm tra xác nhận tất cả các bộ phận của thiết bị, nhiệt độ, thời gian cần là đạt yêu cầu để thực hiện các phép phân tích chính xác và để giúp điều chỉnh hoạt động của các cột và các bẫy đã cũ. Hỗn hợp có thể được mua hoặc được chuẩn bị theo ASTM D 4307. Mỗi cấu tử được dùng để chuẩn bị hỗn hợp thử nghiệm phải có độ tinh khiết tối thiểu là 99 %. Các mức nồng độ thực thi không giới hạn nhưng phải được biết chính xác.

8.5.1 Hỗn hợp kiểm tra hiệu lực của hệ thống, được sử dụng để kiểm tra, giám sát và thực hiện điều chỉnh toàn bộ sự vận hành của hệ thống. Thành phần và nồng độ cấu tử xấp xỉ được trình bày trong Bảng 2.

TCVN 12015:2017

8.6 **Mẫu kiểm soát chất lượng**, được sử dụng để kiểm tra, giám sát sự vận hành hàng ngày của hệ thống sắc ký và kiểm tra xác nhận rằng các nồng độ đã báo cáo nằm trong độ chụm của phương pháp thử. Phụ thuộc vào dải và thành phần của các mẫu cần phân tích, có thể cần nhiều hơn một mẫu kiểm soát chất lượng. Bất kỳ mẫu nào mà có thành phần giống các mẫu phân tích điển hình có thể được xem là mẫu kiểm soát chất lượng (QC). Mẫu kiểm soát chất lượng (QC) phải có thể tích đủ để đảm bảo cung cấp dư thừa cho các giai đoạn dự kiến sử dụng và nó phải đồng nhất và ổn định trong các điều kiện bảo quản dự kiến.

8.6.1 Mẫu kiểm soát chất lượng nên có thành phần và sự phân bố hydrocacbon giống như mẫu có nồng độ olefin cao nhất được phân tích hàng ngày.

8.6.2 Mẫu kiểm soát chất lượng nên chứa các oxygenat như các mẫu được phân tích hàng ngày. Các chuẩn riêng biệt có thể được sử dụng cho các oxygenat khác nhau.

8.6.2.1 Trong trường hợp mẫu có chứa TAME hoặc etanol cần được phân tích, tốt nhất là sử dụng các chuẩn riêng biệt vì việc tách tối ưu các cấu tử này đòi hỏi các điều kiện nhiệt độ bẫy ancol khác nhau.

8.7 Dung môi pha loãng, sử dụng trong Phần B không được gây nhiễu cho bất kỳ cấu tử nào khác trong xăng đang được phân tích. Dodecan ($C_{12}H_{26}$) hoặc tridecan ($C_{13}H_{28}$) là dung môi được khuyến nghị sử dụng.

9 Chuẩn bị thiết bị

9.1 Lắp ráp hệ thống 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 tương đương. Nếu sử dụng hệ thống thương mại, thì lắp đặt hệ thống theo các hướng dẫn của nhà sản xuất.

9.2 Các tạp chất trong khí mang, hydro hoặc không khí sẽ gây ảnh hưởng bất lợi đến hiệu suất của cột và bẫy. Do đó, điều quan trọng là phải lắp máy làm sạch khí trong các đường khí càng gần với hệ thống càng tốt và sử dụng các loại khí có chất lượng tốt. Các đường ống dẫn khí mang và khí hydro được làm bằng kim loại. Tất cả các bộ nối khí, cả bên trong và bên ngoài của hệ thống phải được kiểm tra chặt chẽ sự rò rỉ.

9.3 Tốc độ lưu lượng khí của các thiết bị thương mại thường được cài đặt trước khi giao hàng và thông thường yêu cầu ít điều chỉnh. Tối ưu hóa tốc độ lưu lượng trên các hệ thống khác để đạt được tách theo yêu cầu. Tốc độ lưu lượng điển hình của thiết bị thương mại được sử dụng trong nghiên cứu về độ chụm được đưa ra trong Bảng 3. Tuy nhiên, lưu lượng đối với từng hệ thống có thể khác nhau một chút.

9.3.1 Cài đặt tốc độ lưu lượng không khí để làm nguội cột/bẫy và để vận hành các van không khí đã khởi động, nếu yêu cầu.

Bảng 2 – Hỗn hợp kiểm tra hiệu lực của hệ thống

Cấu tử	Nồng độ xấp xỉ, % khối lượng	Cảnh báo
Cyclopentan	1,1	A
Pentan	1,1	A
Cyclohexan	2,1	A
2,3-Dimetylbutan	2,1	A
Hexan	2,1	A
1-hexen	1,5	A
Metylcyclohexan	4,0	A
4-metyl-1-hexen	1,6	A
Heptan	3,5	B
1-cis-2-dimetylcyclohexan	5,0	A
2,2,4-trimetylpentan	5,0	B
Octan	5,0	B
1-cis-2-cis-4-ttrimetrimetylcyclohexan	4,0	B
Nonan	4,5	B
Decan	4,5	B
Undecan	3,5	B
Dodecan	3,5	B
Benzen	2,2	B
Metylbenzen (Toluen)	2,2	B
Trans-decahydronaphtalen (Decalin)	4,0	B
Tetradecan	4,5	B
Etylbenzen	4,5	A
1,2-Dimetylbenzen (o-xylen)	4,0	A
Propylbenzen	5,0	A
1,2,4-Trimetylbenzen	4,5	A
1,2,3-Trimetylbenzen	5,0	A
1,2,4,5-Tetrametylbenzen	5,0	B
Pentametylbenzen	5,0	C
Tổng nhóm		
Parafin	34,8	
Olefin	3,1	
Naphten	20,2 (gồm decalin)	
Aromatic	41,9	
Oxygenat	0,0	
Tổng	100,0	
A (Cảnh báo – Rất dễ cháy. Có hại nếu hít phải)		
B (Cảnh báo – Dễ cháy. Có hại nếu hít phải)		
C (Cảnh báo – Có hại nếu hít phải)		

Bảng 3 – Tốc độ lưu lượng khí điển hình

Khí	Tốc độ lưu lượng
He (Dòng A)	22 ± 2 mL/min
He (Dòng B)	12 ± 1 mL/min
H ₂ (thiết bị hydro hóa)	14 ± 2 mL/min
H ₂ (FID)	30 đến 35 mL/min
Không khí (FID)	400 đến 450 mL/min

9.4 Ổn định hệ thống – Khi các dòng khí đã bị ngắt hoặc dòng khí đã tắt, như lần khởi động đầu tiên, ổn định hệ thống bằng cách cho phép khí mang chạy qua hệ thống trong khoảng thời gian ít nhất 30 min trong khi hệ thống ở nhiệt độ môi trường xung quanh. Sau khi hệ thống đã được ổn định, phân tích hỗn hợp kiểm tra hiệu lực của hệ thống, theo quy định tại Điều 11, loại bỏ các kết quả.

10 Chuẩn hóa

10.1 Sự rửa giải các cấu tử từ cột và bẫy phụ thuộc vào nhiệt độ áp dụng. Các van chuyển cũng cần được khởi động tại các thời điểm chính xác để thực hiện tách các hợp chất thành nhóm, ví dụ, giữ hợp chất cụ thể trong cột và bẫy trong khi cho các hợp chất khác rửa giải. Do đó, nhiệt độ cột tách/bẫy và việc tính toán thời gian mở van là quan trọng để vận hành đúng hệ thống. Các thông số này cần được kiểm tra xác nhận khi khởi động hệ thống mới (xem Bảng 6) để đảm bảo độ chính xác. Hệ thống cũng cần được đánh giá và điều chỉnh một cách thường xuyên khi cần thiết để hiệu chỉnh những thay đổi của cột và bẫy nhằm đảm bảo tuổi thọ của chúng. Để làm được điều này, thí nghiệm viên cần phân tích một vài hỗn hợp thử nghiệm và thực hiện các thay đổi theo yêu cầu dựa trên đánh giá sắc ký đồ kết quả và các báo cáo thử nghiệm.

10.2 Sử dụng quy trình nêu trong Điều 11, phân tích hỗn hợp thử nghiệm hiệu lực hệ thống. Kiểm tra cẩn thận sắc ký đồ thu được để xác nhận rằng tất cả các cấu tử riêng lẻ trong hỗn hợp thử nghiệm được nhận dạng một cách chính xác khi được so sánh với sắc ký đồ chuẩn (Hình 2 và Hình 3). Các kết quả thử nghiệm đối với các tổng nhóm phải phù hợp thành phần đã biết (xem Bảng 2) trong khoảng ± 0,5 % khối lượng. Các kết quả thử nghiệm đối với các nhóm theo số hydrocarbon phải phù hợp với thành phần đã biết (xem Bảng 2) trong khoảng 0,2 % khối lượng. Nếu các yêu cầu kỹ thuật này được đáp ứng, thì tiến hành phân tích các mẫu kiểm soát chất lượng (xem 10.3).

10.2.1 Nếu các yêu cầu kỹ thuật trong 10.2 không đáp ứng, điều chỉnh nhiệt độ các cột và bẫy cụ thể hoặc thời điểm chuyển van theo hướng dẫn của nhà sản xuất và phân tích lại hỗn hợp kiểm tra hiệu lực hệ thống cho đến khi chúng đáp ứng.

10.3 Phân tích các mẫu kiểm soát chất lượng; xem 8.6. Kiểm lại các kết quả xem có phù hợp với các kết quả thu được trước đó không và kiểm lại việc tách các olefin và các hợp chất no có đúng không.

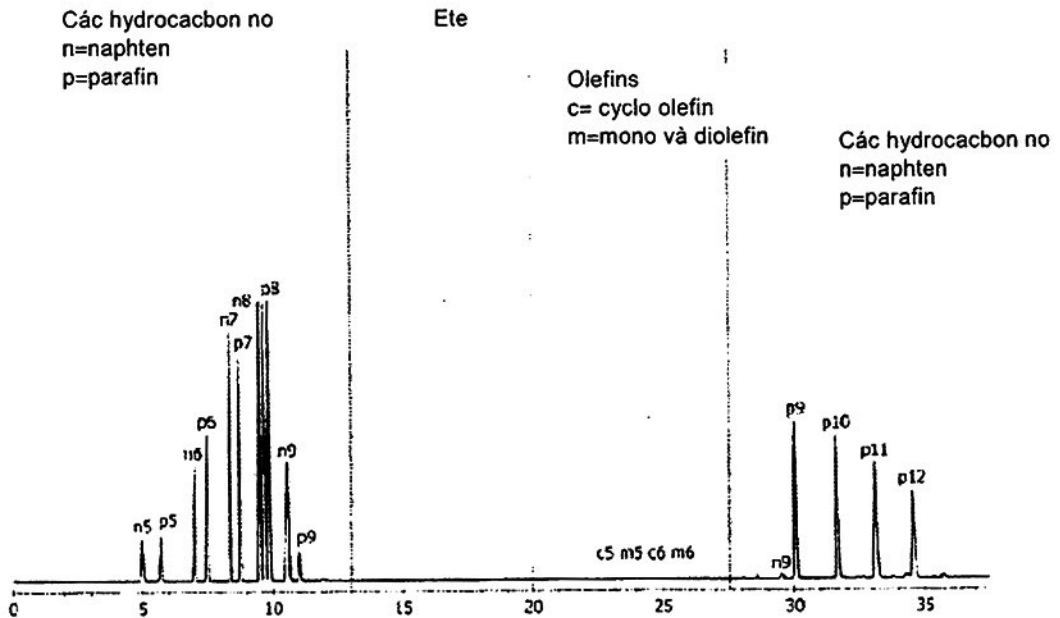
10.3.1 Sự chồng lấn của các olefin lên phân đoạn no được nhận biết khi thấy đường nền nâng ở dưới vùng hydrocarbon no từ C₅ đến C₆ hoặc khi thấy các pic bổ sung nằm giữa các pic C₄ và C₆. Nếu quan sát thấy sự chồng lấn như vậy thì phải thực hiện tối ưu hóa nhiệt độ bẫy olefin hoặc thay thế bẫy nếu cần.

10.3.2 Nếu phân đoạn có chứa các olefin từ C₄ đến C₆ và các hydrocarbon no C₇ đến C₁₀ hiển thị các pic trong vùng C₇, thì tối ưu hóa các nhiệt độ bẫy olefin hoặc nếu cần thiết thì thay thế bẫy.

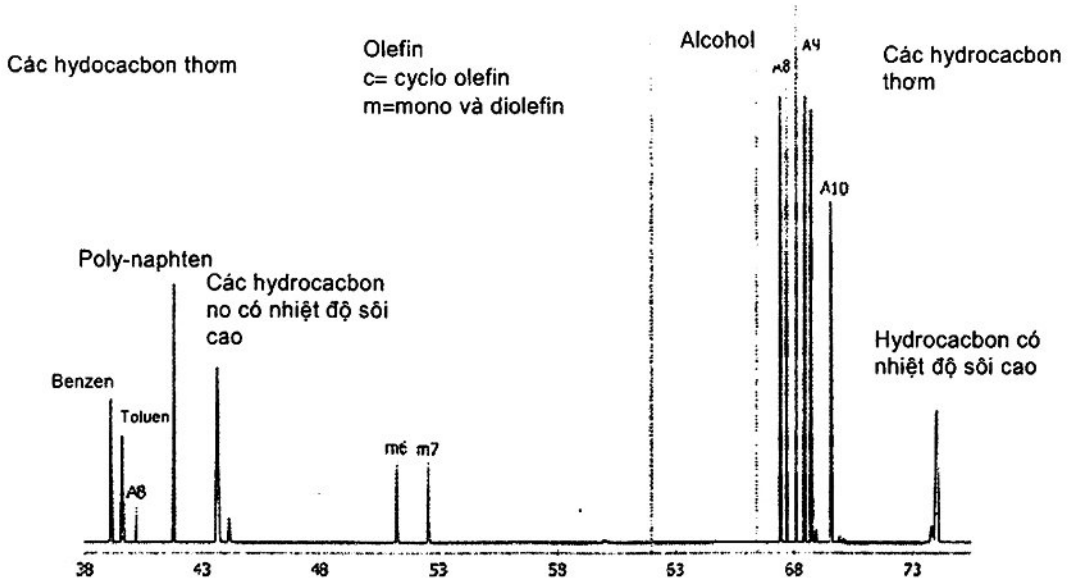
10.3.3 Khoảng nồng độ giới hạn của các olefin được liệt kê trong 1.3. Giới hạn này phụ thuộc vào điều kiện bẫy olefin, bẫy đã bị lão hóa không thể có được dung lượng này. Sử dụng mẫu kiểm soát chất lượng (xem 8.6) để kiểm tra xác nhận dung tích olefin.

10.3.4 Kiểm tra việc phân tích định tính và định lượng chính xác của các oxygenat đạt được đối với mẫu kiểm soát chất lượng. Nếu không đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật định tính và định lượng thì cần tối ưu hóa nhiệt độ bẫy ancol và nhiệt độ bẫy ete-ancol-hydrocarbon thơm hoặc thay thế các cột nếu cần.

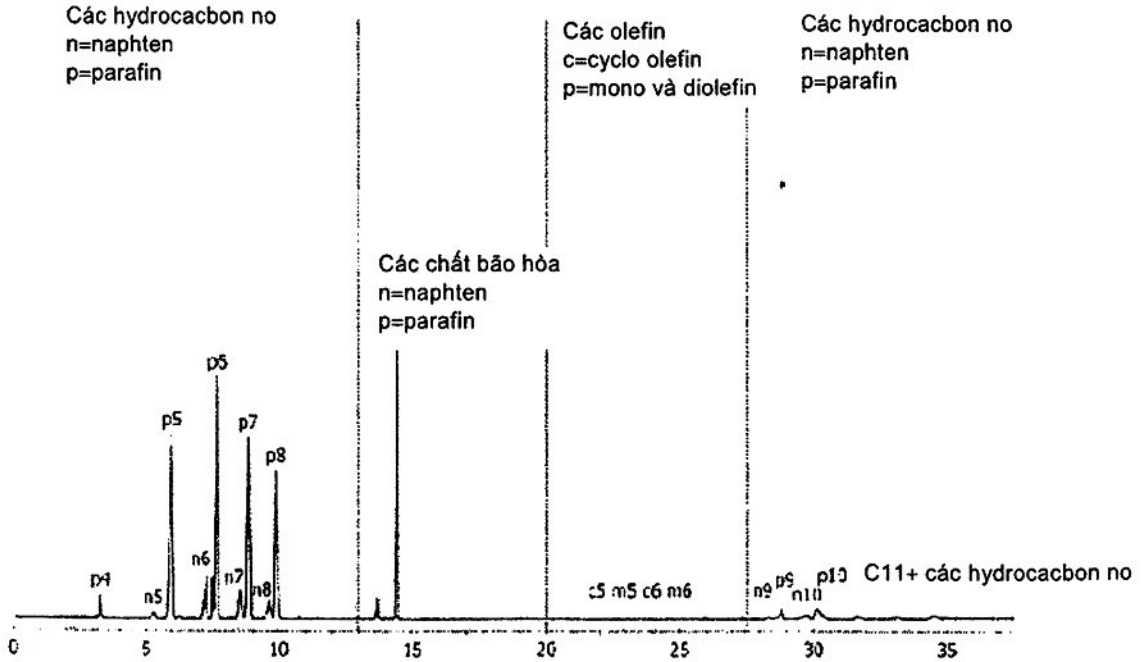
10.4 Phân tích lại hỗn hợp kiểm tra hiệu lực hệ thống bất cứ khi nào mẫu kiểm soát chất lượng không phù hợp với các kết quả dự kiến (xem 10.3) và thực hiện các điều chỉnh nếu cần (xem 10.2).



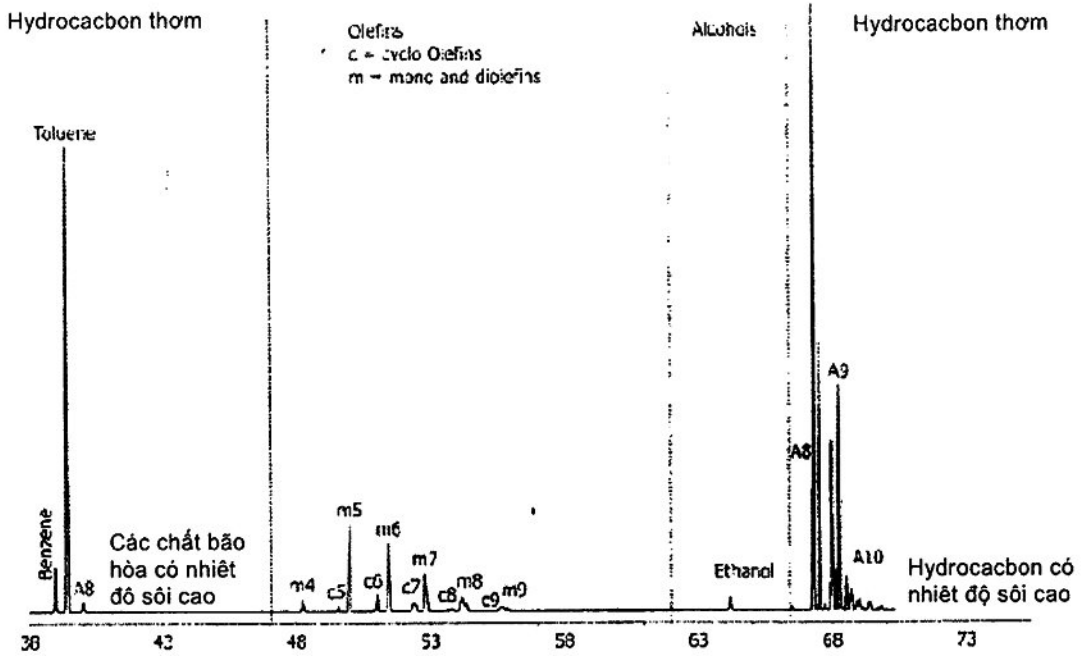
Hình 2– Ví dụ về hỗn hợp phân tích định lượng 1/2



Hình 3 – Ví dụ về hỗn hợp phân tích khối lượng số 2/2



Hình 4– Sắc ký đồ điển hình của mẫu xăng 1/2



Hình 5 – Sắc ký đồ điển hình của mẫu xăng 2/2

Phần A – Quy trình có thể áp dụng đối với xăng động cơ ô tô và các loại hydrocarbon có dài sôi giống nhau

11 Cách tiến hành

11.1 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 bể, vị trí ban đầu của các van chuyển và thời điểm chuyển của các van chuyển đó. (xem Chú thích 6).

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 có cấu trúc khác yêu cầu thử nghiệm và tối ưu hóa các thông số để đạt được yêu cầu tách các cấu tử và độ chụm.

11.2 Khi tất cả các nhiệt độ của bộ phận đã ổn định tại các điều kiện phân tích, bơm một phần mẫu đại diện (hoặc hỗn hợp thử nghiệm) và bắt đầu phép phân tích. Thông thường, mẫu có thể tích 0,1 μL được tìm thấy là phù hợp.

11.2.1 Khi bắt đầu phép phân tích thì bắt đầu thu thập dữ liệu và hàm thời gian mà kiểm soát tất cả sự thay đổi chương trình nhiệt độ khác nhau và sự chuyển van.

11.2.2 Khi kết thúc chu kỳ đã lập trình, hệ thống được dừng tự động, tạo ra sắc ký đồ và in báo cáo kết quả nồng độ.

12 Tính kết quả

12.1 Các kết quả tính được báo cáo bằng % khối lượng và % thể tích chất lỏng. Kiểm tra báo cáo kết quả cẩn thận để đảm bảo rằng tất cả các pic đã được tích phân và nhận diện đúng.

12.1.1 Tính % khối lượng của mỗi nhóm hydrocacbon đã định danh của số cacbon cụ thể và oxygenat riêng lẻ, sử dụng công thức 1.

$$M = \frac{A \times F \times 100}{\sum A \times F} \quad (1)$$

trong đó

- M* % khối lượng của mỗi nhóm hydrocacbon được định danh theo số cacbon cụ thể hoặc oxygenat riêng lẻ;
- A* diện tích tích phân của nhóm hydrocacbon theo số cacbon cụ thể và oxygenat riêng lẻ;
- F* hệ số đáp ứng tương đối của nhóm hydrocacbon, *RRf*, được tính theo công thức 2 hoặc từ Bảng 4. Đối với các oxygenat, sử dụng các hệ số đáp ứng trong Bảng 5, hoặc các hệ số được xác định đối với hệ thống cụ thể (xem 12.1.1.2), và;
- 100 Hệ số để chuẩn hóa % diện tích hiệu chỉnh đến 100 %;

12.1.1.1 Tính hệ số đáp ứng detector ion hóa ngọn lửa liên quan đến metan được xem xét có hệ số đáp ứng là một đơn vị (1), đối với từng loại nhóm hydrocacbon theo số cacbon cụ thể sử dụng công thức 2. Hệ số đáp ứng olefin được tính trên cơ sở hydro hóa.

$$RRf = \frac{[(C_{aw} \times C_n) + (H_{aw} \times H_n)] \times 0,7487}{(C_{aw} \times C_n)} \quad (2)$$

trong đó

- RRf* hệ số đáp ứng tương đối của loại nhóm hydrocacbon theo số cacbon cụ thể;
- C_{aw}* khối lượng nguyên tử cacbon, 12,011;
- C_n* số nguyên tử cacbon trong loại nhóm hydrocacbon theo số cacbon cụ thể;
- H_{aw}* khối lượng nguyên tử hydro, 1,008;
- H_n* số nguyên tử hydro trong loại nhóm hydrocacbon theo số cacbon cụ thể;
- 0,7487 hệ số để chuẩn hóa kết quả đối với đáp ứng metan là một đơn vị (1).

12.1.1.2 Hệ số đáp ứng detector ion hóa ngọn lửa của oxygenat được sử dụng trong nghiên cứu độ chụm, chúng được xác định bằng thực nghiệm và được liệt kê trong Bảng 5.

12.1.2 Tính % thể tích lỏng của từng nhóm hydrocacbon và các oxygenat đã nhận dạng, sử dụng công thức 3.

$$V = \frac{\frac{M}{D}}{\sum \frac{M}{D}} \quad (3)$$

trong đó

- V** % thể tích lỏng của mỗi nhóm hydrocacbon được nhận dạng theo số cacbon cụ thể và oxygenat riêng lẻ;
- M** được xác định trước đó theo công thức 1, và;
- D** khối lượng riêng tương đối trung bình của nhóm hydrocacbon theo số cacbon cụ thể hoặc oxygenat riêng lẻ, tính bằng kg/L ở nhiệt độ 20 °C, (xem Chú thích 7). Sử dụng Bảng 6 cho các hydrocacbon và Bảng 7 cho các oxygenat.

CHÚ THÍCH 7: Khối lượng riêng tương đối ở nhiệt độ 15,5 °C cũng có thể được sử dụng nhưng sẽ không áp dụng Bảng 6 và Bảng 7.

Bảng 4 – Hệ số đáp ứng đã tính đối với các hydrocacbon ^{A,B}

CHÚ THÍCH 1: Sử dụng hệ số là 0,883 cho các polynaphten

Số nguyên tử carbon	Naphten	Parafin	Cyclo-olefin	Mono olefin và diolefin	Hydrocacbon thơm
3		0,916		0,916	
4		0,906		0,906	
5	0,874	0,899	0,874	0,899	
6	0,874	0,895	0,874	0,895	0,811
7	0,874	0,892	0,874	0,892	0,820
8	0,874	0,890	0,874	0,890	0,827
9	0,874	0,888	0,874	0,888	0,832
10	0,874	0,887	0,874	0,887	0,837
11+		0,887			0,840

^A Dựa vào % khối lượng carbon, thông thường metan bằng 1.

^B Hiệu chỉnh quá trình hydro hóa các olefin.

Bảng 5 – Hệ số đáp ứng đã xác định bằng thực nghiệm đối với các oxygenat

Hợp chất	Hệ số đáp ứng
Etanol	1,870
Tert-butanol	1,229
MTBE	1,334
ETBE	1,242
TAME	1,242
DIPE	1,317
Metanol	3,80
n-Propanol	1,867
Iso-Propanol	1,742
n-Butanol	1,546
iso-Butanol	1,390
sec-Butanol	1,390

Bảng 6 – Khối lượng riêng tương đối trung bình của các nhóm hydrocacbon^A
tại nhiệt độ 20 °C, kg/L

CHÚ THÍCH 1: Sử dụng khối lượng riêng tương đối trung bình là 0,8832 cho các polynaphten

Số nguyên tử carbon	Naphten	Parafin	Cycloolefin	Mono olefin và diolefin	Hydrocacbon thơm
3		0,5005		0,5139	
4		0,5788		0,6037	
5	0,7454	0,6262	0,7720	0,6474	
6	0,7636	0,6594	0,7803	0,6794	0,8789
7	0,7649	0,6837	0,7854	0,7023	0,8670
8	0,7747	0,7025	0,8000	0,7229	0,8681
9	0,7853	0,7176	0,8073	0,7327	0,8707
10	0,8103	0,7300			0,8724
11+		0,7400			0,8740

^A Ấn phẩm ASTM DS 4A, Hằng số vật lý của các hydrocacbon. Các nhóm C11+ sử dụng số liệu có sẵn từ sổ tay hóa học và vật lý, sửa đổi lần 69, năm 1988-1989. Có sẵn từ ASTM quốc tế.

Bảng 7 – Khối lượng riêng tương đối của các oxygenat^A, tại nhiệt độ 20 °C, kg/L

Hợp chất oxygenat	Khối lượng riêng tương đối
Etanol	0,7967
Tert-Butanol	0,7910
MTBE	0,7459
ETBE	0,7440
TAME	0,7710
DIPE	0,7240
Metanol	0,7965
n-Propanol	0,7925
Iso-Propanol	0,7925
n-Butanol	0,8147
iso-Butanol	0,8052
sec-Butanol	0,8144

^A Ấn phẩm ASTM DS 4B, *Hằng số vật lý của các hydrocacbon*, có sẵn từ ASTM quốc tế.

12.1.3 Tính hàm lượng oxy, w_o từ tất cả các hợp chất oxygenat được nhận dạng, i , theo công thức 4:

$$w_o = \sum_i \left(\frac{n_o \times M_o}{M_i} \times w_i \right) \quad (4)$$

trong đó

- n_o số nguyên tử oxy trong phân tử, thường là 1;
- M_o khối lượng nguyên tử oxy;
- M_i khối lượng phân tử hợp chất oxygenat, và;
- w_i phần trăm khối lượng của hợp chất trong hỗn hợp;

12.1.3.1 Ví dụ – Phép tính trong ví dụ này sử dụng MTBE ($C_5H_{12}O$) là hợp chất oxygenat duy nhất và các khối lượng nguyên tử như sau:

- C khối lượng nguyên tử cacbon là 12,011;
- H khối lượng nguyên tử hydrocacbon là 1,008;
- O khối lượng nguyên tử oxy là 16,000;

Áp dụng công thức trên ta có:

$$W_o = \sum_i \left(\frac{n_o \times M_o}{M_i} \times w_i \right)$$

$$= \frac{1 \times 16,000}{5 \times 12,011 + 12 \times 1,008 + 1 \times 16,000} \times w_i$$

$$= 0,1815 \times w_i \quad (5)$$

13 Báo cáo

13.1 Báo cáo % khối lượng và % thể tích lỏng của mỗi oxygenat và các loại nhóm hydrocacbon chính xác đến 0,1 % được liệt kê trong Bảng 8 và báo cáo % khối lượng và % thể tích lỏng của các cấu tử theo số cacbon cụ thể và tổng % khối lượng oxy chính xác đến 0,01 %.

13.1.1 Tính tổng các chất bão hòa bằng tổng các naphthen từ C₅ đến C₁₀, các parafin từ C₃ đến C₁₀, các polynaphthen và các chất bão hòa có số nguyên tử cacbon từ C₁₁+.

13.1.2 Tính tổng các olefin bằng tổng các olefin vòng từ C₅ đến C₁₀, các mono olefin và diolefin từ C₃ đến C₁₀.

13.1.3 Tính tổng các hydrocacbon thơm bằng tổng các hydrocacbon thơm từ C₆ đến C₁₀ và các hydrocacbon thơm có số nguyên tử cacbon từ C₁₁+.

14 Độ chụm và độ chệch

14.1 Độ chụm – Độ chụm của bất kỳ kết quả phép đo riêng lẻ nào khi áp dụng phương pháp thử này phụ thuộc vào các hệ số liên quan đến các cấu tử riêng lẻ hoặc nhóm các cấu tử bao gồm độ bay hơi, nồng độ và mức độ mà các cấu tử hoặc nhóm cấu tử hòa tan trong các cấu tử hoặc nhóm cấu tử khi kết thúc rửa giải. Phương pháp này không áp dụng để xác định đo độ chụm đối với mỗi cấu tử hoặc nhóm cấu tử được tách tại các mức chênh lệch nồng độ. Hiện nay, các giá trị độ lặp lại và độ tái lập trong Bảng 9 và Bảng 10 được lựa chọn cho các cấu tử và nhóm các cấu tử đại diện.

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 lặp lại chỉ ra trong Bảng 9 và Bảng 10.

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 chỉ ra trong Bảng 9 và Bảng 10.

CHÚ THÍCH 8: Mặc dù độ chụm của benzen được xác định trong khoảng từ 0,5 % khối lượng đến 1,6 % khối lượng, phương pháp thử này có thể áp dụng để xác định nồng độ phần trăm khối lượng của benzen lên tới 5,0 %.

Bảng 8 – Báo cáo kết quả của các cấu tử

Loại nhóm hydrocarbon và các oxygenat	Báo cáo kết quả, % khối lượng và % thể tích lỏng
Chất no bão hòa	Tổng, độ chính xác đến 1 chữ số thập phân
Các olefin	Tổng, độ chính xác đến 1 chữ số thập phân
Các hydrocarbon thơm	Tổng, độ chính xác đến 1 chữ số thập phân
Các oxygenat	Theo cấu tử, độ chính xác đến 2 chữ số thập phân
Benzen	Độ chính xác đến 2 chữ số thập phân
Tổng nguyên tử oxy	Độ chính xác đến 2 chữ số thập phân

Bảng 9 – Độ lặp lại và độ tái lập đối với oxygenat chọn lọc,
các loại cấu tử hydrocarbon và các nhóm cấu tử

CHÚ THÍCH 1: Đơn vị trong báo cáo kết quả cho dài, tính bằng % thể tích ngoại trừ nguyên tử oxy, chúng được tính bằng % khối lượng.

Cấu tử hoặc nhóm ^a	Độ lặp lại	Độ tái lập	Dài
Các hydrocarbon thơm	0,012 (10+X)	0,036 (10+X)	20 – 45 (% thể tích)
Các olefin	$0,13 \times X^{0,46}$	$0,72 \times X^{0,46}$	0 – 28 (% thể tích)
Chất no bão hòa	0,5	1,6	25 – 80 (% thể tích)
Ôxy	0,02	0,10	0,25 – 1,8 (% khối lượng)
Benzen	$0,019 \times X^{1,6}$	$0,053 \times X^{1,6}$	0,5 – 1,6 (% thể tích)
MTBE	0,14	0,37	10 (% thể tích)
Etanol	0,06	0,37	0,5 – 4 (% thể tích)
ETBE	0,09	0,67	10 (% thể tích)
TAME	0,07	0,71	4,5 (% thể tích)
iso-Propanol	0,19	1,35	10 (% thể tích)
iso-Butanol	0,24	0,65	10,1 (% thể tích)
tert-Butanol	0,13	0,48	6,7 (% thể tích)

14.2 Độ chệch – Chưa có thông tin được công bố về độ chệch của quy trình đo hàm lượng các loại hydrocarbon trong TCVN 12015 (ASTM D 6839) vì chưa có giá trị vật liệu chuẩn được chấp nhận phù hợp.

TCVN 12015:2017

14.3 Độ chênh tương đối – Đánh giá độ chênh tương đối của TCVN 12015 (ASTM 6839) so với TCVN 7330 (ASTM 1319) để xác định olefin tổng trong nhiên liệu động cơ đánh lửa được thực hiện bằng cách sử dụng số liệu từ chương trình kiểm tra chéo thử nghiệm liên phòng ASTM D02. Đánh giá được thực hiện theo đúng các yêu cầu trong ASTM 6708 với sự thành công ngoài mong đợi. Đánh giá được dựa trên các phép đo olefin tổng trong nhiên liệu động cơ đánh lửa được cung cấp từ tháng 12 năm 2010 đến tháng 10 năm 2014 bởi chương trình xăng reformat của chương trình thử nghiệm thành thạo ASTM (chương trình kiểm tra chéo thử nghiệm liên phòng) và được cung cấp tài liệu trong báo cáo nghiên cứu RR: D02-1818.

CHÚ THÍCH 9: Yêu cầu sử dụng TCVN 7330 (ASTM 1319) để xác định olefin tổng trong nhiên liệu động cơ đánh lửa. Cho phép sử dụng phương pháp thử khác nếu chúng có mối tương quan với phương pháp thử quy định bởi một tổ chức đồng thuận, chẳng hạn, ASTM. Báo cáo độ chụm tương đối nhằm thỏa mãn yêu cầu và cho phép sử dụng các kết quả độ chênh được hiệu chỉnh của phương pháp thử TCVN 12015 (ASTM 6839) tại khoảng nồng độ báo cáo trong việc thay thế TCVN 7330 (ASTM 1319) đối với olefin tổng.

Bảng 10 – Tính độ lặp lại và độ tái lập ở các mức nồng độ thay đổi

Nhóm cấu tử	Mức nồng độ % thể tích	Độ lặp lại	Độ tái lập
Các hydrocacbon thơm	20	0,4	1,1
	25	0,4	1,3
	30	0,5	1,4
	35	0,5	1,6
	40	0,6	1,8
	45	0,7	2,0
Các olefin	1	0,1	0,7
	3	0,2	1,2
	5	0,3	1,5
	10	0,4	2,1
	15	0,5	2,5
	18	0,5	2,7
	2	0,5	2,9
	25	0,6	3,2
	30	0,6	3,4
Benzen	0,5	0,01	0,02
	1,0	0,02	0,05
	1,5	0,04	0,10
	2,0	0,06	0,16

14.3.1 Mức độ chấp thuận giữa các kết quả của TCVN 12015 (ASTM D 6839) và TCVN 7330 (ASTM D 1319) có thể được cải thiện tốt hơn bằng cách áp dụng phương trình tương quan (công thức 6) (báo cáo nghiên cứu RR: D02-1818). Không có sự phân biệt độ chệch của mẫu cụ thể được xác định trong ASTM D 6708.

14.3.2 Phương trình tương quan là:

$$TCVN\ 7330\ (ASTM\ D\ 1319)\ \text{dự\ kiến} = C_{TCVN\ 12015\ (ASTM\ D\ 6839)} \quad (6)$$

trong đó

TCVN 7330 (ASTM D 1319) dự kiến phần trăm thể tích dự kiến theo TCVN 7330 (ASTM D 1319) và;

$C_{TCVN\ 12015\ (ASTM\ D\ 6839)}$ phần trăm thể tích dự kiến theo TCVN 12015 (ASTM D 6839);

14.3.2.1 Phương trình tương quan chỉ áp dụng cho các nhiên liệu có dải nồng độ trong khoảng từ 0,2 % đến 18,2 % thể tích như được báo cáo trong TCVN 12015 (ASTM D 6839).

14.3.2.2 Phương trình tương quan áp dụng cho các nhiên liệu mà được xác định theo TCVN 7330 (ASTM D 1319) có dải nồng độ trong khoảng từ 0,6 % đến 20,6 % thể tích.

CHÚ THÍCH 10: Dải nồng độ trong TCVN 7330 (ASTM D 1319) được sử dụng để xây dựng đánh giá ASTM D 6708 không bao gồm hàm lượng olefin tổng nằm ngoài phạm vi của TCVN 7330 (ASTM D 1319).

CHÚ THÍCH 11: Phương trình tương quan được xây dựng từ các mẫu nhiên liệu khác nhau từ chương trình kiểm tra chéo thử nghiệm liên phòng của tổ chức thử nghiệm vật liệu Hoa Kỳ (ASTM). Tuy nhiên, khuyến nghị rằng phương trình tương quan để kiểm tra các mẫu đang cần xác định để đảm bảo tính khả thi.

Phần B – Áp dụng quy trình cho các mẫu chứa etanol trong dải từ 50 % đến 85 % thể tích

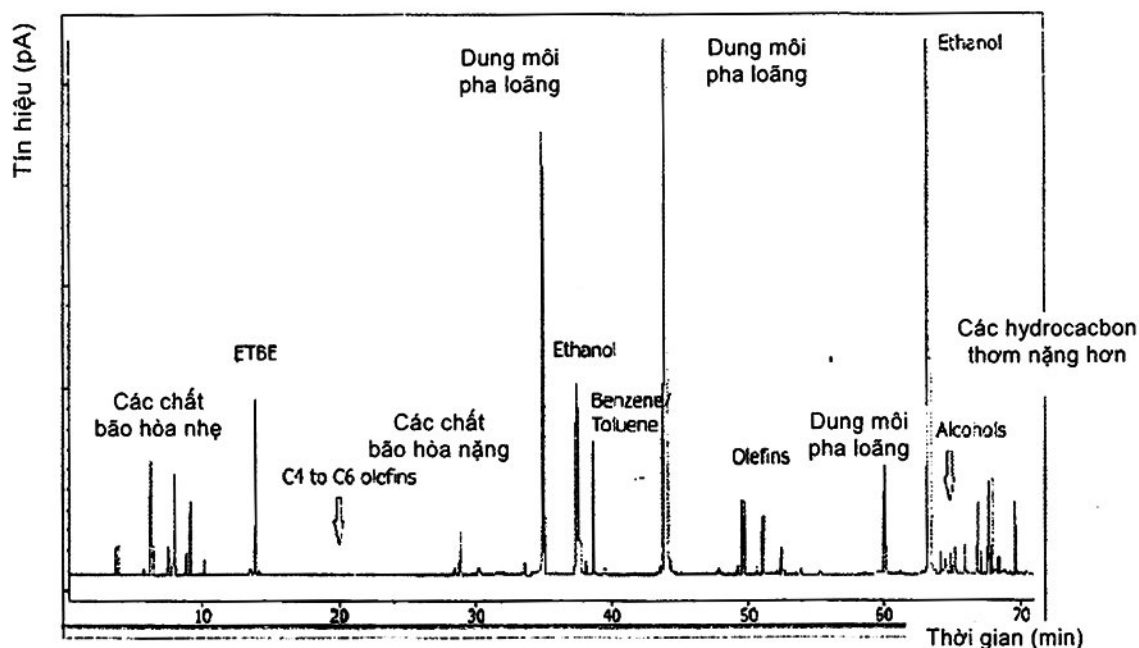
15 Cách tiến hành

15.1 **Khái quát** – Cách tiến hành được mô tả trong điều này có thể được sử dụng để phân tích các mẫu xăng chứa những lượng etanol lớn hơn như E85 với phần trăm etanol nằm trong dải từ 50 % đến 85 % thể tích. Vì bất kỳ cột sulfat không thể bất những lượng lớn etanol, nên mẫu phải được pha loãng. Sắc ký đồ điển hình được đưa ra trong Hình 6.

15.2 Lựa chọn dung môi pha loãng (8.7) không gây nhiễu cho phép phân tích, dung môi dodecan ($C_{12}H_{26}$) hoặc tridecan ($C_{13}H_{28}$) đã được chứng minh là phù hợp.

15.3 Hệ số pha loãng được lựa chọn sao cho hàm lượng etanol cuối cùng không vượt quá 20 % thể tích.

15.4 Chạy tải các điều kiện thiết lập hệ thống cần thiết, bao gồm các nhiệt độ bộ phận ban đầu, thời gian mà tại đó nhiệt độ cột và bẫy được thay đổi, các vị trí ban đầu của các van chuyển và thời gian khi xảy ra sự chuyển van (xem Chú thích 12).



Hình 6 – Sắc ký đồ điển hình của nhiên liệu E85

CHÚ THÍCH 12: 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 cấu trúc khác yêu cầu thực nghiệm và tối ưu hóa các thông số để đáp ứng yêu cầu tách các cấu tử một cách chính xác.

15.5 Khi tất cả các nhiệt độ bộ phận ổn định tại các điều kiện phân tích, bơm một phần mẫu đại diện (hoặc hỗn hợp thử nghiệm) và bắt đầu phân tích. Bơm 0,1μL mẫu là phù hợp.

15.5.1 Khi bắt đầu phép phân tích thì bắt đầu thu thập dữ liệu và hàm thời gian mà kiểm soát tất cả sự thay đổi chương trình nhiệt độ khác nhau và sự chuyển van.

15.5.2 Khi kết thúc chu kỳ đã lập trình, hệ thống được dừng tự động, tạo ra sắc ký đồ và in báo cáo kết quả nồng độ.

16 Tính kết quả

16.1 Diện tích pic của dung môi pha loãng không được tích phân, vì vậy sau khi chuẩn hóa đạt 100 % thì báo cáo kết quả cuối cùng sẽ đưa ra các kết quả cho các nhóm và các cấu tử có liên quan đối với mẫu không pha loãng.

16.2 Thực hiện theo quy trình tính toán được mô tả trong Điều 12.

17 Báo cáo

17.1 Báo cáo % khối lượng và % thể tích lỏng của mỗi oxygenat và các nhóm hydrocarbon chính xác đến 0,1 % được liệt kê trong Bảng 8 và báo cáo % khối lượng và % thể tích lỏng của các cấu tử theo số cacbon cụ thể chính xác đến 0,01 %.

17.1.1 Tính tổng các chất bão hòa bằng tổng của các naphten từ C₅ đến C₁₀, các parafin từ C₃ đến C₁₀, các polynaphten và các chất bão hòa có số nguyên tử cacbon từ C₁₁+

17.1.2 Tính olefin tổng bằng tổng của các cyclic olefin từ C₅ đến C₁₀, các mono và diolefin từ C₃ đến C₁₀.

17.1.3 Tính tổng các hydrocarbon thơm bằng tổng của các hydrocarbon thơm từ C₆ đến C₁₀ và các hydrocarbon thơm có số nguyên tử cacbon từ C₁₁+

18 Độ chụm và độ chệch

18.1 Chương trình liên phòng được tổ chức bởi CEN và ISO có 14 phòng thử nghiệm tham gia. Bộ mẫu gồm có 10 mẫu là hỗn hợp của etanol và xăng có nồng độ etanol trong dải từ 50 % đến 85 % thể tích. Các hỗn hợp được chuẩn bị bằng cách sử dụng hai mẫu etanol khác nhau và hai mẫu xăng không chứa oxygenat khác nhau. Độ chụm được xây dựng sử dụng ISO 4259. Dải ete được thử nghiệm nằm trong khoảng từ 0,25 % đến 1,6 % thể tích, các ancol bậc cao hơn đã được thử nghiệm ở dải từ 1,4 % đến 2,5 % thể tích.

18.2 Độ chụm – Độ chụm của bất kỳ kết quả đo riêng lẻ nào khi áp dụng phương pháp thử này phụ thuộc vào một vài hệ số liên quan đến các cấu tử riêng lẻ và nhóm cấu tử gồm độ bay hơi, nồng độ và mức độ mà cấu tử hoặc nhóm cấu tử hòa tan trong các cấu tử hoặc nhóm cấu tử khi kết thúc rửa giải. Phương pháp thử này không áp dụng để xác định độ chụm của phép đo đối với từng cấu tử hoặc nhóm các cấu tử ở mức chênh lệch về nồng độ được tách ra, Bảng 11 trình bày các giá trị độ lặp lại và độ tái lập đối với các cấu tử và nhóm các cấu tử lựa chọn và đại diện.

Bảng 11 – Mối liên quan độ lặp lại và độ tái lập đối với các mẫu xăng có chứa nồng độ etanol lớn

Cấu tử hoặc nhóm cấu tử	Độ lặp lại (r), % thể tích ^A	Độ tái lập (R), % thể tích ^A
Etanol (> 50 % và < 85 %)	1,24	4,85
Ete (> 0,5 % và < 1,6 %)	0,03	0,33
Ancol: C ₃ đến C ₅ (> 1,4 % và < 2,5 %)	0,1032 X + 0,0011	0,6963 X + 0,0731
^A X là trung bình của hai kết quả được so sánh, tính bằng % thể tích trừ khi có quy định khác.		

TCVN 12015:2017

18.2.1 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, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị độ lặp lại chỉ ra trong Bảng 11.

18.2.2 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 chỉ ra trong Bảng 11.

18.3 Độ chệch – Chưa có thông tin được công bố về độ chệch của quy trình đo hàm lượng các loại hydrocacbon trong TCVN 12015 (ASTM D 6839) vì chưa có giá trị vật liệu chuẩn được chấp nhận phù hợp.
