

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 7332 : 2003

ASTM D 4815 - 99

**XĂNG - XÁC ĐỊNH HẠM LƯỢNG RƯỢU TỪ C<sub>1</sub> ĐẾN C<sub>4</sub> VÀ  
HỢP CHẤT MTBE, ETBE, TAME, DIPE, RƯỢU TERT-AMYL  
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

*Gasoline Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl alcohol  
and C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alcohols by gas chromatography*

HÀ NỘI - 2003

## Xăng – Xác định hàm lượng rượu từ C<sub>1</sub> đến C<sub>4</sub> và hợp chất MTBE, ETBE, TAME, DIPE, rượu tert-Amyl bằng phương pháp sắc ký khí

*Gasoline – Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl alcohol and C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alcohols by gas chromatography*

### 1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định các ete và rượu trong xăng bằng phương pháp sắc ký khí. Các hợp chất được xác định là metyl tert-butylether (MTBE), etyl tert-butylether (ETBE), tert-amylmethylether (TAME), diisopropylether (DIPE), metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, isobutanol, tert-butanol, sec-butanol, n-butanol và tert-pentanol (tert-amylalcohol).

1.2 Các loại ete riêng biệt được xác định từ 0,1 % đến 20,0 % khối lượng. Các loại rượu riêng biệt được xác định từ 0,1 % đến 12,0 % khối lượng. Tiêu chuẩn cũng cung cấp các công thức để chuyển đổi về phần trăm khối lượng oxy và về phần trăm thể tích của các chất riêng biệt.

1.3 Tiêu chuẩn này không áp dụng cho các loại nhiên liệu gốc rượu như M-85 và E-85, sản phẩm MTBE, sản phẩm etanol, rượu đã biến chất. Hàm lượng methanol của nhiên liệu M-85 được coi là ngoài phạm vi hoạt động của hệ thống.

1.4 Khi phát hiện mẫu có chứa benzen, không dùng tiêu chuẩn này để định lượng mà phải phân tích theo phương pháp khác (xem TCVN 6703 : 2000 (ASTM D 3606) hoặc ASTM D 4420).

1.5 Các giá trị dùng đơn vị SI là các giá trị tiêu chuẩn. Các đơn vị thông dụng khác cũng được sử dụng để làm rõ và hỗ trợ thêm cho người sử dụng phương pháp này.

1.6 Tiêu chuẩn này không đề cập đến các qui tắc an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm lập ra các qui định thích hợp về an toàn và sức khỏe, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng các giới hạn qui định trước khi sử dụng.

### 2 Tiêu chuẩn viện dẫn

TCVN 6594 : 2000 (ASTM D 1298) Dầu thô và sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng – Phương pháp xác định khối lượng riêng, khối lượng riêng tương đối (tỷ trọng) hoặc trọng lượng API – Phương pháp tỷ trọng kế.

## TCVN 7332 : 2003

TCVN 6703 : 2000 (ASTM D 3606) Xăng máy bay và xăng ô tô thành phẩm – Xác định hàm lượng benzen và toluen trong xăng bằng phương pháp sắc ký khí.

TCVN 6777 : 2000 (ASTM D 4057) Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.

ASTM D 1744 Test method for water in liquid petroleum products by Karl Fischer Reagent (Phương pháp xác định hàm lượng nước có trong sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng bằng phương pháp dùng thuốc thử Karl Fischer).

ASTM D 4052 Test method for density and relative density of liquids by digital density meter (Phương pháp xác định khối lượng riêng và khối lượng riêng tương đối của chất lỏng bằng máy đo khối lượng riêng hiện số).

ASTM D 4307 Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards (Hướng dẫn pha chế các chất lỏng để dùng làm các chất chuẩn phân tích).

ASTM D 4420 Test method for aromatics in finished gasoline by gas chromatography (Phương pháp xác định hợp chất thơm trong xăng thành phẩm bằng phương pháp sắc ký khí).

## 3 Thuật ngữ

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

3.1.1 **Khớp nối dung lượng thấp (Low volume connector)**: là một ống nối đặc biệt để nối hai đoạn dài của ống có đường kính trong nhỏ hơn và bằng 1,6 mm. Đôi khi còn gọi là ống nối dung lượng "0".

3.1.2 **MTBE** – methyl tert-butylether.

3.1.3 **ETBE** – ethyl tert-butylether.

3.1.4 **TAME** – tert-amyl metylether.

3.1.5 **DIPE** – diisopropylether.

3.1.6 **tert-amyl alcohol** – tert-pentanol.

3.1.7 **Oxygenat (Oxygenate)**: Bất kỳ một hợp chất hữu cơ nào có chứa oxy được dùng như một nhiên liệu hoặc phụ gia cho nhiên liệu, ví dụ các loại rượu và ete.

3.1.8 **Tỷ lệ chia dòng (Split ratio):** Trong sắc ký khí sử dụng các cột mao quản, tỷ lệ chia dòng là tỷ lệ của tổng lưu lượng khí mang qua buồng mẫu đối với lưu lượng của khí mang qua cột mao quản, tỷ lệ chia dòng được biểu thị bằng công thức sau:

$$\text{Tỷ lệ chia dòng} = (S + C)/C \quad (1)$$

trong đó:

- S là tốc độ dòng đo tại đường xả của bộ chia dòng, và
- C là tốc độ dòng đo tại đầu ra của cột.

3.1.9 **Cột phân cực (TCEP)** – 1,2,3-tris-2-cyanoetoxipropan là pha lỏng của sắc ký khí.

3.1.10 **Cột không phân cực (WCOT wall-coated open tubular):** là một loại cột mao quản sử dụng trong sắc ký khí, được chuẩn bị bằng cách phủ bên trong mao quản một lớp phim mỏng của pha tĩnh.

## 4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Cho chất chuẩn nội phù hợp, như 1,2-dimethoxyethan (etylen glycol dimetyl ether) vào mẫu, sau đó được đưa vào sắc ký khí có trang bị hai cột và một van điều khiển. Trước tiên mẫu đi qua cột phân cực TCEP, cột này có tác dụng rửa giải các hydrocacbon nhẹ hơn qua ống thoát và giữ lại oxygenat và các hydrocacbon nặng hơn.

4.2 Sau methyl cyclopentan, và trước khi DIPE và MTBE được rửa giải từ cột phân cực, van van điều khiển để thổi ngược chất oxygenat vào cột WCOT không phân cực. Các loại rượu và ete được rửa giải khỏi cột không phân cực theo thứ tự nhiệt độ sôi, sau đó mới đến các thành phần chính của hydrocacbon.

4.3 Sau khi benzen và TAME được rửa giải khỏi cột không phân cực, van điều khiển được chuyển về vị trí cũ để thổi rửa các hydrocacbon nặng.

4.4 Các cấu tử được phát hiện bằng phương pháp ion hoá ngọn lửa hoặc bằng detector dẫn nhiệt. Cảm ứng của detector tỷ lệ với nồng độ của cấu tử và được máy ghi lại; tính diện tích của các pic, từ đó tính được nồng độ của từng chất khi so sánh với các chuẩn nội.

## 5 Ý nghĩa và sử dụng

5.1 Ete, rượu và các chất oxygenat khác có thể cho vào xăng để tăng trị số octan và giảm khí thải. Chúng loại và nồng độ của các chất oxygenat khác nhau được qui định và điều chỉnh để đảm

## TCVN 7332 : 2003

bảo chất lượng xăng thương phẩm. Khả năng vận hành, áp suất hơi, sự tách pha, khí thải và các khí thải dễ bay hơi là những chỉ tiêu liên quan đến nhiên liệu chứa oxygenat.

5.2 Phương pháp này áp dụng cho cả việc kiểm tra chất lượng trong sản xuất xăng, cũng như để xác định việc có thêm các chất oxygenat từ nguồn bên ngoài hoặc do nhiễm bẩn.

## 6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Máy sắc ký – Dùng hệ thống sắc ký khí có khả năng thích hợp phân tích ete và rượu như nêu trong bảng 1. Một thiết bị sắc ký khí có điều kiện vận hành như nêu trong bảng 2 và có hệ thống điều khiển cột và thổi ngược tương đương như hình 1 đều được chấp nhận. Các bộ điều khiển lưu lượng khí mang phải có khả năng khống chế chính xác tốc độ dòng chảy thấp (xem bảng 2). Bộ điều khiển áp suất và khí phải có khả năng kiểm soát chính xác các áp suất yêu cầu.

**Bảng 1 - Các hằng số lý học thích hợp và các tính chất lưu giữ đối với điều kiện của cột TCEP/WCOT như trong bảng 2**

Cấu tử	Thời gian lưu, phút	Thời gian lưu tương đối		Khối lượng phân tử	Khối lượng riêng ở 15,56/15,56°C
		(MTBE=1,00)	(DME=1,00)		
Nước	2,90	0,58	0,43	18,0	1,000
Metanol	3,15	0,63	0,46	32,0	0,7963
Etanol	3,48	0,69	0,51	46,1	0,7939
Isopropanol	3,83	0,76	0,56	60,1	0,7899
tert-Butanol	4,15	0,82	0,61	74,1	0,7922
n-Propanol	4,56	0,90	0,67	60,1	0,8080
MTBE	5,04	1,00	0,74	88,2	0,7460
sec-Butanol	5,36	1,06	0,79	74,1	0,8114
DIPE	5,76	1,14	0,85	102,2	0,7282
Isobutanol	6,00	1,19	0,88	74,1	0,8058
ETBE	6,20	1,23	0,91	102,2	0,7452
tert-Pentanol	6,43	1,28	0,95	88,1	0,8170
1,2-Dimethoxyethan (DME)	6,80	1,35	1,00	90,1	0,8720
n-Butanol	7,04	1,40	1,04	74,1	0,8137
TAME	8,17	1,62	1,20	102,2	0,7758

**Bảng 2 - Các điều kiện hoạt động của sắc ký**

Nhiệt độ		Dòng chảy, ml/phút		Khí mang, heli	
Lò cột	60	Đến buồng tiêm	75	Cỡ mẫu, $\mu\text{l}^{\text{A}}$	1,0-3,0
Buồng mẫu, °C	200	Trong cột	5	Tỷ số tách	15 : 1
Detector – TCD, °C	200	Dòng phụ	3	Thời gian chảy ngược, phút	0,2 - 0,3
– FID, °C	250	Bổ sung	18	Thời gian đặt lại van	8 - 10 phút
Van, °C	60			Tổng thời gian phân tích	18 - 20 phút

<sup>A</sup> Phải điều chỉnh lượng mẫu, sao cho rượu có nồng độ từ 0,1 đến 12,0 % khối lượng và ete có nồng độ từ 0,1 đến 20,0 % khối lượng được rửa giải từ cột và được đo tuyến tính tại detector. Trong nhiều trường hợp áp dụng lượng mẫu 1,0  $\mu\text{l}$ .

6.1.1 Detector – Sử dụng detector dẫn nhiệt hoặc detector ion hoá ngọn lửa. Hệ thống này phải đủ nhạy và ổn định để ghi được độ lệch ít nhất là 2 mm tại tỷ lệ tín hiệu nhiễu tối thiểu từ 5/1 đối với nồng độ oxygenat là 0,005 % theo thể tích.

6.1.2 Van điều khiển và thổi ngược – van phải được đặt trong lò cột của sắc ký khí, có khả năng thực hiện các chức năng nêu ở phần 11 và minh hoạ ở hình 1. Van được thiết kế ở dung lượng nhỏ và không ảnh hưởng xấu đến chất lượng của sắc ký.

6.1.2.1 Van Valco model No. 4C10WP, ống nối van kích thước 1,6 mm (1/16 in.). Van này vẫn sử dụng cho nhiều phép phân tích để xây dựng độ chính xác trong phần 15.

6.1.2.2 Van Valco model No. C10W, ống nối van kích thước 0,8 mm (1/32 in.). Loại van này được khuyến nghị dùng cho các cột có đường kính trong bằng và nhỏ hơn 0,32 mm.

6.1.2.3 Một vài thiết bị sắc ký khí được trang bị một buồng cột phụ, có thể dùng lò này để chứa van và cột phân cực. Với cấu hình như vậy thì cột không phân cực sẽ được đặt trong buồng cột chính và có thể điều chỉnh nhiệt độ để phân giải tối ưu các chất oxygenat.

6.1.3 Phải dùng một thiết bị điều khiển van tự động để đảm bảo số lần điều khiển lặp lại. Thiết bị như vậy sẽ hoạt động đồng bộ với số lần bơm mẫu và số lần thu nhận số liệu.

6.1.4 Hệ thống bơm mẫu – Thiết bị sắc ký cần được trang bị bộ phận chia dòng nếu sử dụng các cột mao quản hoặc detector ion hóa ngọn lửa. Hệ thống bơm phân chia này cần thiết để giữ cho lượng mẫu sắc ký thực tế trong giới hạn của cột và độ tuyến tính và hiệu quả tối ưu của detector.

6.1.4.1 Một vài thiết bị sắc ký khí được trang bị các máy bơm trên cột và thiết bị bơm mẫu tự động để có thể bơm các lượng mẫu nhỏ. Như vậy hệ thống bơm này có thể bơm được những lượng mẫu nhỏ nằm trong giới hạn của cột, detector có hiệu quả tối ưu và độ tuyến tính.

6.1.4.2 Các micro xylanh, các bơm mẫu tự động và các van lấy mẫu chất lỏng được sử dụng rất hiệu quả khi đưa lượng mẫu đại diện vào thiết bị sắc ký khí.

## 6.2 Biểu thị số liệu và/hoặc tính toán

6.2.1 Máy ghi – là máy ghi điện thế hoặc tương tự có độ lệch trên toàn thang đo là 5 mV hoặc nhỏ hơn, có thể dùng để theo dõi tín hiệu detector. Độ nhạy của toàn bộ thang đo thời gian là bằng hoặc nhỏ hơn 1 giây với độ nhạy đủ và độ ổn định phù hợp với các yêu cầu của 6.1.1.

## TCVN 7332 : 2003

6.2.2 Máy tích phân hoặc máy tính – là các phương tiện được trang bị dùng để xác định độ phản ứng của detector. Diện tích hoặc chiều cao các pic được đo bằng máy tính hoặc máy tích phân điện tử hoặc kỹ thuật thủ công.

6.3 Cột, gồm hai cột như sau:

6.3.1 Cột phân cực (TCEP) – Cột này thực hiện công đoạn tiền phân tách các chất oxygenat ra khỏi các hydrocacbon dễ bay hơi có cùng khoảng điểm sôi. Các chất oxygenat và các hydrocacbon còn lại được thổi ngược vào cột không phân cực trong 6.3.2. Có thể sử dụng bất kỳ cột nào có hiệu quả và độ chọn lọc sắc ký tương đương hoặc tốt hơn so với qui định đã nêu ở điều 6.3.1.1. Cột này phải hoạt động tại cùng nhiệt độ như đã yêu cầu đối với cột ở điều 6.3.2, trừ trường hợp nếu cột được đặt trong lò phụ trợ riêng biệt như đã nêu ở điều 6.1.2.3.

6.3.1.1 Cột nhồi micro TCEP, làm bằng thép không gỉ có chiều dài là 560 mm (22 in.), đường kính ngoài 1,6 mm (1/16 in.), đường kính trong 0,76 mm (0,030 in.) được nhồi 0,14 g đến 0,15 g TCEP 20 % khối lượng và chromosorb P(AW) 80/100 mesh. Cột này đã được sử dụng trong các nghiên cứu phối hợp để đưa ra độ chụm và số liệu về độ lệch như phần 15.

6.3.2 Cột không phân cực (cột phân tích) – Có thể sử dụng các cột có hiệu quả và độ chọn lọc sắc ký tương đương hoặc tốt hơn so với qui định đã nêu ở 6.3.2.1 và minh hoạ ở hình 2.

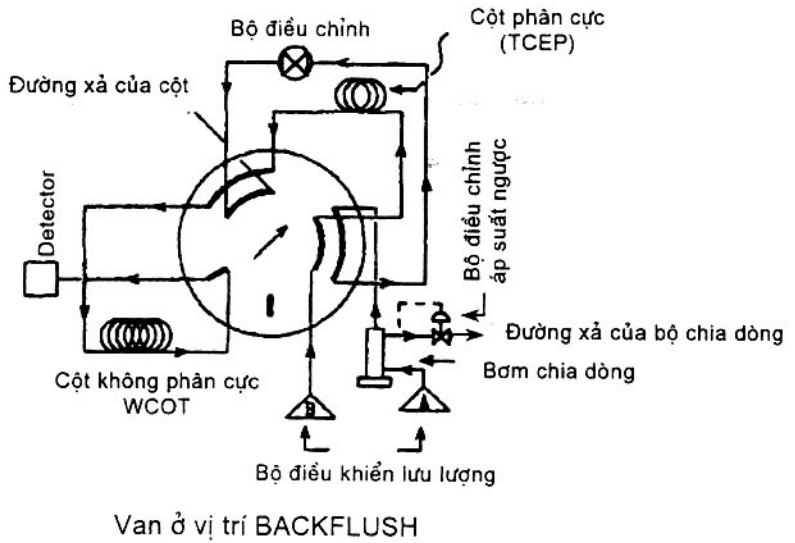
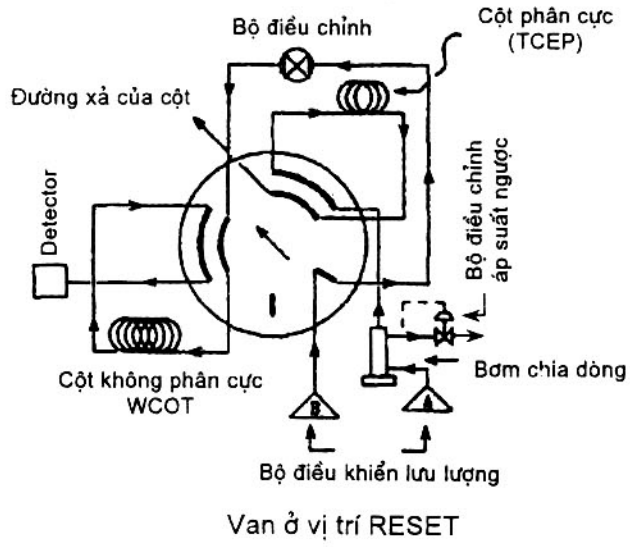
6.3.2.1 Cột methyl silicon WCOT, cột WCOT thạch anh dài 30 m (1181 in.), đường kính trong 0,53 mm (0,021 in.), ống có lớp phủ methyl siloxan liên kết ngang, dày 2,6  $\mu\text{m}$ . Cột này vẫn được dùng trong các nghiên cứu phối hợp để đưa ra độ chụm và số liệu về độ lệch như phần 15.

## 7 Thuốc thử và vật liệu

7.1 Khí mang – Phải phù hợp với loại detector được sử dụng. Heli là khí mang được sử dụng rất có hiệu quả. Độ tinh khiết tối thiểu của khí mang phải là 99,95 % mol.

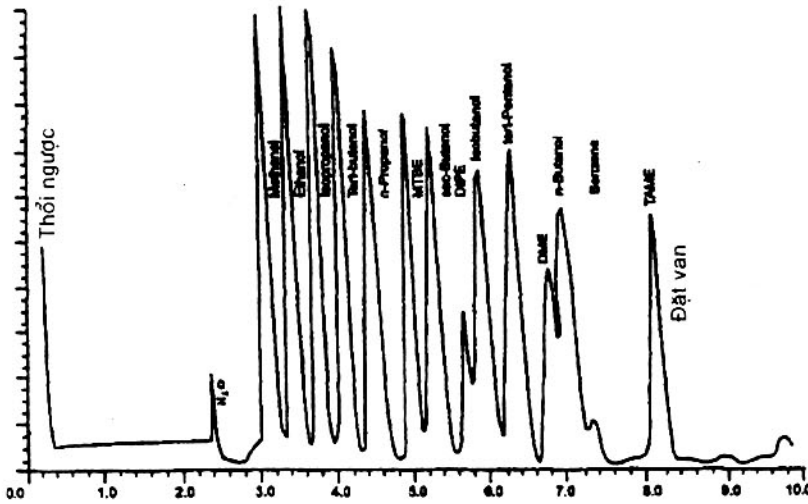
7.2 Các chất chuẩn để lập đường chuẩn và nhận dạng – Chất chuẩn của tất cả các cấu tử sẽ phân tích và chất chuẩn nội cần thiết để nhận dạng theo thời gian lưu và cũng để xây dựng đường chuẩn cho phép đo định lượng. Phải biết rõ độ tinh khiết của vật liệu và không chứa các cấu tử sẽ phân tích. (**Cảnh báo** - Các chất này dễ cháy, độc và nguy hiểm tính mạng nếu hít phải).

7.3 Metylen clorua – Dùng để chuẩn bị cột, loại tinh khiết hoá học, không chứa cặn không bay hơi. (**Cảnh báo** - Độc nếu hít phải. Nồng độ cao có thể gây ngất hoặc chết người).



Hình 1 - Sơ đồ hệ thống sắc ký phân tích các chất oxygenat trong xăng





Hình 2 - Ví dụ sắc ký đồ phân tích các chất oxygenat trong xăng

## 8 Chuẩn bị nhồi cột

### 8.1 Nhồi cột TCEP

8.1.1 Trong thực tế có thể sử dụng bất kỳ phương pháp phù hợp nào để tạo cột có khả năng giữ lại các loại rượu từ C<sub>1</sub> đến C<sub>4</sub> và MTBE, ETBE, DIPE và TAME từ các cấu tử có cùng khoảng điểm sôi trong mẫu xăng. Qui trình dưới đây đã được áp dụng hiệu quả.

8.1.2 Hoà tan hoàn toàn 10 g TCEP trong 100 ml methylen clorua. Tiếp theo cho 40 g chromosorb P (AW) 80/100 mesh vào dung dịch TCEP. Nhanh chóng chuyển hỗn hợp này vào đĩa sấy trong tủ hút, mà không cạo vét bất kỳ chất nhồi nào còn sót lại trong cốc chứa. Liên tục khuấy nhẹ đều chất nhồi cho đến khi tất cả dung môi bay hơi hết. Ngay lập tức có thể dùng chất nhồi cột này để chuẩn bị cột TCEP.

## 9 Lấy mẫu

9.1 Phải cố gắng để đảm bảo rằng mẫu là đại diện cho nguồn nhiên liệu đem thử. Áp dụng theo TCVN 6777 : 2000 (ASTM D 4057) hoặc tiêu chuẩn tương đương khi lấy mẫu từ bể chứa hoặc đường ống.

9.2 Sau khi phòng thí nghiệm nhận mẫu, làm lạnh mẫu trong bình chứa ban đầu từ 0 °C đến 5 °C (32 °F đến 40 °F) trước bất kỳ việc chia mẫu tiếp theo nào.

9.3 Nếu cần, có thể chuyển mẫu đã làm lạnh vào bình chứa kín hơi và bảo quản ở 0 °C đến 5 °C (32 °F đến 40 °F) đến khi cần phân tích.

## 10 Chuẩn bị cột nhồi micro TCEP

10.1 Dùng metanol rửa đoạn ống thẳng bằng thép không rỉ có chiều dài 560 mm, đường kính ngoài 1,6 mm (đường kính trong 0,76 mm) và làm khô bằng khí nén nitơ.

10.2 Đưa vào bên trong một đầu ống 6 đến 12 dây mạ bạc tạo như một lưới có lỗ nhỏ hay một màng xếp bằng thép không gỉ. Đổ từ từ 0,14 g đến 0,15 g vật liệu nhồi vào cột và lắc nhẹ để lèn chất nhồi bên trong. Khi các lỗ dây đã giữ được các chất nhồi trong cột, để lại một khoảng trống 6,0 mm trên đỉnh cột.

10.3 Luyện cột – Cả hai cột TCEP và WCOT đều phải luyện trước khi sử dụng. Nối các cột với van (xem 11.1) trong lò cột sắc ký. Điều chỉnh lưu lượng khí mang như qui định ở 11.3 và đặt van ở vị trí RESET. Sau một vài phút, tăng nhiệt độ cho lò đến 120 °C và duy trì các điều kiện này trong vòng 5 phút đến 10 phút. Làm mát các cột xuống dưới 60 °C trước khi đóng khí mang.

## 11 Chuẩn bị thiết bị và thiết lập các điều kiện thử

11.1 Lắp ráp – Nối cột WCOT với hệ thống van, sử dụng khớp nối có thể tích nhỏ và ống hẹp. Điều này rất quan trọng để giảm thiểu thể tích của hệ thống sắc ký phải tiếp xúc với mẫu, nếu không sẽ xảy ra sự doãng pic.

11.2 Điều chỉnh các điều kiện hoạt động theo bảng 2, nhưng không bật detector. Kiểm tra sự rò rỉ của hệ thống trước khi tiếp tục.

11.2.1 Nếu dùng các cột phân cực và cột không phân cực khác hoặc các cột mao quản có đường kính trong nhỏ hơn, hoặc cả hai thì phải áp dụng nhiệt độ và các lưu lượng tối ưu khác.

11.3 Điều chỉnh tốc độ dòng

11.3.1 Gắn dụng cụ đo lưu lượng vào đường xả của cột khi van ở vị trí RESET và điều chỉnh áp suất tại đầu bơm mẫu để có lưu lượng 5,0 ml/phút (14 psig). Dùng thiết bị đo dòng bằng bọt xà phòng là phù hợp.

11.3.2 Gắn dụng cụ đo lưu lượng vào đường xả của bộ chia dòng và điều chỉnh lưu lượng để có lưu lượng 70 ml/phút. Kiểm tra lại lưu lượng đường xả của cột đã đặt ở 11.3.1 và chỉnh lại nếu cần.

## TCVN 7332 : 2003

11.3.3 Vận van về vị trí BACKFLUSH và điều chỉnh bộ tiết lưu để có lưu lượng đường xả của cột đã đặt ở 11.3.1. Điều này cần thiết để giảm thiểu sự thay đổi lưu lượng khi vận van.

11.3.4 Vận van về vị trí bơm RESET và điều chỉnh bộ chỉnh lưu lượng B để có lưu lượng từ 3,0 ml/phút đến 3,2 ml/phút tại đầu ra của detector. Khi có yêu cầu sử dụng thiết bị riêng, thì phải có thêm dòng bổ sung hay dòng chuyển đổi TCD sao cho tại đầu ra của detector có tổng là 21 ml/phút.

11.4 Khi sử dụng detector dẫn nhiệt, khởi động ở dòng điện nhỏ và để máy ổn định. Khi sử dụng detector ion hoá ngọn lửa, thiết lập lưu lượng không khí và hydro và đốt thành ngọn lửa.

11.5 Xác định thời gian thổi ngược – Thời gian thổi ngược sẽ dao động chút ít đối với mỗi hệ thống cột và phải được xác định bằng thực nghiệm như dưới đây. Thời gian khởi động của máy tính và đồng hồ của van phải đồng thời với bơm mẫu để lập lại chính xác thời gian thổi ngược.

11.5.1 Đầu tiên giả sử thời gian thổi ngược lại là 0,23 phút. Tại vị trí van RESET, bơm từ 1  $\mu$ l đến 3  $\mu$ l của hỗn hợp có nồng độ bằng hoặc lớn hơn 0,5 % chất oxygenat (7.3), đồng thời bắt đầu tính thời gian phân tích. Tại thời điểm 0,23 phút, xoay van về vị trí BACKFLUSH và để cho đến khi việc rửa giải hoàn toàn TAME được thực hiện. Ghi lại thời gian này là thời gian RESET, tức là thời gian mà van quay lại vị trí RESET. Khi tất cả các hydrocacbon còn lại đã được thổi ngược, tín hiệu sẽ quay lại đường nền ổn định và hệ thống lại sẵn sàng cho đợt phân tích khác. Sắc ký đồ xuất hiện giống như minh họa trên hình 2.

11.5.1.1 Phải đảm bảo thời gian BACKFLUSH (thổi ngược) đủ để chuyển hết các chất ete và đặc biệt là MTBE có nồng độ cao vào cột không phân cực.

11.5.2 Cần phải tối ưu hoá thời gian BACKFLUSH (thổi ngược) bằng cách phân tích hỗn hợp tiêu chuẩn chất oxygenat. Thời gian BACKFLUSH (thổi ngược) đúng được xác định theo thực nghiệm, bằng số lần bật các van trong khoảng 0,20 phút và 0,35 phút. Khi mở van quá sớm, thì C<sub>5</sub> và các hydrocacbon nhẹ sẽ bị thổi ngược và cùng thoát ra với phần rượu C<sub>4</sub> của sắc ký đồ. Khi mở van BACKFLUSH quá chậm, thì một phần hoặc toàn bộ thành phần có ete (MTBE, ETBE hoặc TAME) sẽ bị thoát ra, dẫn đến việc xác định nồng độ ete không đúng.

11.5.2.1 Có thể DIPE cần thời gian BACKFLUSH hơi ngắn hơn so với các ete khác. Hệ thống này có thể phải chỉnh lại điều kiện tối ưu hoá nếu phép phân tích DIPE cần.

11.5.3 Để thuận tiện cho việc đặt thời gian BACKFLUSH, có thể nối đường xả của cột (trên hình 1) với detector thứ hai (TCD hoặc FID) như mô tả trong ASTM D 4420 và sử dụng để đặt thời gian BACKFLUSH, dựa trên chất chuẩn oxygenat có chứa các ete đang xét.

## 12 Hiệu chỉnh và chuẩn hoá

12.1 Nhận dạng – Xác định thời gian lưu của mỗi cấu tử bằng cách bơm từng lượng nhỏ riêng biệt, trong các hỗn hợp đã biết hoặc bằng cách so sánh các thời gian lưu tương ứng với thời gian đã nêu trong bảng 1.

12.1.1 Để đảm bảo sự ảnh hưởng tối thiểu của các hydrocacbon, điều tối quan trọng phải chú ý là nhiên liệu không có các chất oxygenat được ghi sắc ký để xác định mức độ ảnh hưởng của các hydrocacbon.

12.2 Chuẩn bị các mẫu hiệu chuẩn – Chuẩn bị các chất chuẩn hiệu chuẩn nhiều thành phần của các chất oxygenat và các dải nồng độ quan tâm theo khối lượng phù hợp với ASTM D 4307.

12.2.1 Đối với mỗi chất oxygenat, chuẩn bị ít nhất năm nồng độ chất chuẩn có các khoảng nồng độ oxygenat trong các mẫu. Ví dụ, đối với hiệu chuẩn toàn bộ thang đo, có thể dùng: 0,1; 0,5; 2; 5; 10; 15 và 20 % khối lượng oxygenat.

12.2.2 Trước khi chuẩn bị các chất chuẩn, xác định độ tinh khiết của chuẩn gốc oxygenat và hiệu chỉnh lại. Tốt nhất là dùng chuẩn gốc oxygenat có độ tinh khiết ít nhất là 99,9 %. Hiệu chỉnh độ tinh khiết của các thành phần bằng cách trừ đi hàm lượng nước, xác định theo ASTM D 1744.

12.2.3 Để giảm thiểu sự bay hơi các cấu tử nhẹ, làm lạnh xăng và các hoá chất dùng để chuẩn bị các chất chuẩn.

12.2.4 Chuẩn bị các chất chuẩn bằng cách dùng pipet hoặc ống nhỏ giọt (đối với các dung tích dưới 1 % thể tích) chuyển một lượng xác định oxygenat vào bình định mức 100 ml hoặc các lọ có nắp như sau. Đậy nắp và ghi lại khối lượng cả bì của bình định mức hoặc lọ, chính xác đến 0,1 mg. Mở nắp ra, cẩn thận cho oxygenat vào bình hoặc lọ. Chú ý không để mẫu dính vào phần bình hoặc lọ tiếp xúc với nắp. Đóng nắp lại và ghi lại khối lượng tịnh ( $W_i$ ) của chất oxygenat đã cho vào, chính xác đến 0,1 mg. Lặp lại qui trình cho thêm và cân này đối với từng lượng oxygenat đang xét. Tương tự như vậy, cho 5 ml chất chuẩn nội (DME) vào và ghi lại khối lượng tịnh ( $W_s$ ) chính xác đến 0,1 mg.

12.2.5 Pha loãng từng chất chuẩn đến 100,0 ml bằng xăng không chứa chất oxygenat hoặc hỗn hợp hydrocacbon như isooctan/ xylene đã trộn (63,35 % thể tích). Không quá 30 % thể tích đối với tất cả các chất oxygenat, bao gồm cả chất chuẩn nội đã cho vào. Khi không dùng thì bảo quản các chất chuẩn hiệu chuẩn đã đóng nắp trong môi trường dưới 5 °C (40 °F).

## 12.3 Chuẩn hoá

12.3.1 Thực hiện hiệu chuẩn các chuẩn và lập đường cong chuẩn cho từng chất oxygenat. Đánh dấu các điểm có tỷ lệ ( $rsp_i$ ):

$$rsp_i = (A_i/A_s) \quad (2)$$

trong đó:

$A_i$  là diện tích chất oxygenat, và

$A_s$  là diện tích chất chuẩn nội, và

Khi trục y ngược với tỷ lệ về lượng ( $amt_i$ ):

$$amt_i = (W_i/W_s) \quad (3)$$

trong đó:

$W_i$  là khối lượng của oxygenat, và

$W_s$  là khối lượng của chất chuẩn nội.

Như trục x và đường cong hiệu chuẩn với mỗi oxygenat. Kiểm tra giá trị tương quan  $r^2$  đối với từng lần hiệu chuẩn oxygenat. Giá trị  $r^2$  phải ít nhất bằng 0,99 hoặc cao hơn, tính  $r^2$  như sau:

$$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)} \quad (4)$$

trong đó:

$$x = X_i - \bar{x} \quad (5)$$

$$y = Y_i - \bar{y} \quad (6)$$

và:

$X_i$  là điểm của tỷ lệ  $amt_i$ ;

$\bar{x}$  là các giá trị trung bình đối với tất cả các điểm ( $amt_i$ );

$Y_i$  là điểm của tỷ lệ tương ứng  $rsp_i$ , và

$\bar{y}$  là các giá trị trung bình của tất cả các điểm ( $rsp_i$ ).

12.3.2 Bảng 3 đưa ra ví dụ về tính  $r^2$  đối với một bộ số liệu lý tưởng  $X_i$  và  $Y_i$ .

12.3.3 Đối với từng bộ số liệu hiệu chuẩn oxygenat  $i$  sẽ nhận được đường tuyến tính bình phương tối thiểu đúng với phương trình:

$$(rsp_i) = (m_i)(amt_i) + b_i \quad (7)$$

**Bảng 3 - Ví dụ tính toán hệ số tương quan**

$X_i$	$Y_i$	$x = X_i - \bar{x}$	$y = Y_i - \bar{y}$	$xy$	$x^2$	$y^2$
1,0	0,5	-2,0	-1,0	2,0	4,0	1,0
2,0	1,0	-1,0	-0,5	0,5	1,0	0,25
3,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4,0	2,0	+1,0	0,5	0,5	1,0	0,25
5,0	2,5	+2,0	1,0	2,0	4,0	1,0
$\bar{x} = 3,0$	$\bar{y} = 1,5$			$(\sum xy)^2 = 25,0$	$\sum x^2 = 10,0$	$\sum y^2 = 2,5$
$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)} = \frac{25,0}{(10,0)(2,5)} = 1,0$						

trong đó:

$(rsp_i)$  là tỷ lệ cảm ứng đối với oxygenat  $i$  (trục  $y$ );

$m_i$  là độ nghiêng phương trình tuyến tính của oxygenat  $i$ ;

$am_i$  là tỷ lệ khối lượng đối với oxygenat  $i$  (trục  $x$ ); và

$b_i$  là phần trục  $y$ .

12.3.4 Tính các giá trị  $m_i$  và  $b_i$  như sau:

$$m_i = \sum xy / \sum x^2 \quad (8)$$

và 
$$b_i = \bar{y} - m_i \bar{x} \quad (9)$$

12.3.5 Đối với ví dụ trong bảng 3:

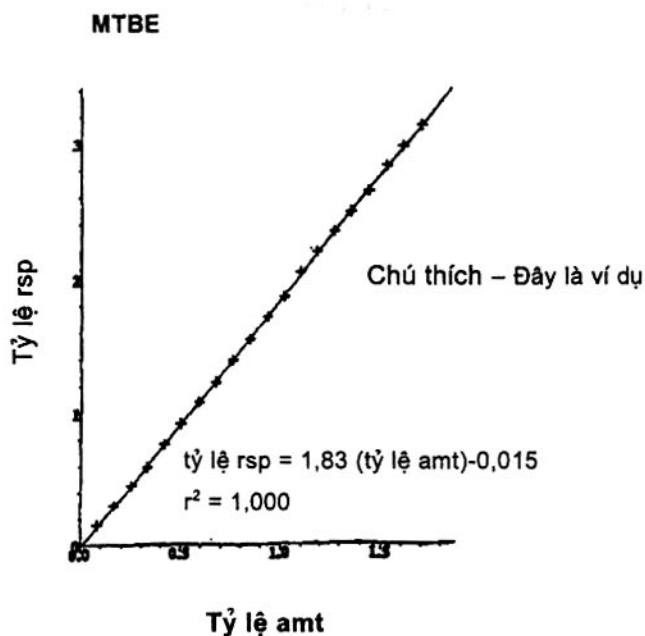
$$m_i = 5 / 10 = 0,5 \quad (10)$$

và 
$$b_i = \bar{y} - m_i \bar{x} = 1,5 - (0,5)(3) = 0 \quad (11)$$

Vì vậy đường tuyến tính bình phương tối thiểu (xem phương trình 7) đối với ví dụ trong bảng 3 là:

$$(rsp_i) = 0,5 am_i + 0 \quad (12)$$

Chú thích 1 – Thông thường giá trị  $b_i$  không phải bằng 0 và có thể là số âm hoặc dương. Hình 3 giới thiệu ví dụ về đường tuyến tính bình phương tối thiểu đối với MTBE và dẫn đến phương trình như dạng của phương trình 7.



**Hình 3 - Đường chuẩn tuyến tính bình phương tối thiểu đối với MTBE**

12.3.6 Để có một phép hiệu chuẩn tối ưu, giá trị tuyệt đối của phần chắn - y  $b_i$  phải là tại điểm nhỏ nhất. Trong trường hợp, nếu  $A_i$  tiệm cận đến 0 khi  $w_i < 0,1$  % khối lượng. Phương trình để xác định % khối lượng oxygenat  $i$  hoặc  $w_i$  sẽ rút gọn thành phương trình 13. Phần chắn  $y$  được kiểm tra bằng cách áp dụng phương trình 13:

$$w_i = (b_i/m_i)(W_s/W_g)100\% \quad (13)$$

trong đó:

$w_i$  là % khối lượng oxygenat  $i$ ; khi  $w_i < 0,1$  % khối lượng;

$W_s$  là khối lượng chất chuẩn nội đã cho vào các mẫu xăng, tính bằng gam;

$W_g$  là khối lượng các mẫu xăng, tính bằng gam.

Chú thích 2 – Trên thực tế  $W_s$  và  $W_g$  của các mẫu chỉ khác nhau chút ít, cho nên ta lấy các giá trị trung bình.

12.3.7 Dưới đây sẽ đưa ra ví dụ để tính  $b_i$ , sử dụng hình 3 đối với oxygenat  $i$  (MTBE), trong đó  $b_i = 0,015$  và  $m_i = 1,83$ . Từ điều 13.1, chuẩn bị mẫu điển hình có khoảng  $W_s = 0,4$  g (0,5 ml) chất chuẩn nội và khoảng  $W_g = 7$  g (9,5 ml) mẫu xăng. Thay các giá trị này vào phương trình 13, sẽ có:

$$\begin{aligned} w_i &= (0,015/1,83) (0,4 \text{ g}/7 \text{ g}) 100 \% \quad (14) \\ &= 0,05 \% \text{ khối lượng} \end{aligned}$$

12.3.8 Do  $w_i$  nhỏ hơn 0,1 % khối lượng,  $b_i$  là một giá trị có thể chấp nhận được của MTBE. Tương tự như vậy, xác định  $w_i$  đối với tất cả các oxygenat khác. Đối với tất cả các oxygenat  $w_i$  phải nhỏ hơn 0,1 % khối lượng. Nếu bất kỳ giá trị nào  $w_i$  lớn hơn 0,1 % khối lượng thì làm lại qui trình hiệu chuẩn đối với oxygenat  $i$  hoặc kiểm tra lại các thông số của thiết bị, dụng cụ hoặc kiểm tra lại sự ảnh hưởng của hydrocacbon.

### 13 Cách tiến hành

13.1 Chuẩn bị mẫu – Dùng pipet lấy 0,5 ml chất chuẩn nội (Ws) cho vào bình định mức 10 ml có nắp đã trừ bì. Ghi lại khối lượng chính xác đến 0,1 mg. Ghi khối lượng tịnh chất chuẩn nội đã cho vào. Cân lại bình đã đầy nắp (đã trừ bì). Cho mẫu vào đáy bình định mức 10 ml, đầy nắp và ghi lại khối lượng tịnh (Wg) của mẫu đã cho vào chính xác đến 0,1 mg. Trộn đều và bơm vào sắc ký khí. Nếu sử dụng thiết bị lấy mẫu tự động thì chuyển dung dịch vào lọ sắc ký (GC) thủy tinh. Dùng các tấm ngăn bằng TFE-fluocacbon đậy kín lọ GC lại. Nếu không phân tích ngay, bảo quản mẫu dưới 5 °C (40 °F).

13.2 Phân tích sắc ký – Đưa mẫu đại diện có chứa chất chuẩn nội vào máy sắc ký khí, áp dụng kỹ thuật và cỡ mẫu như đã dùng để phân tích hiệu chuẩn. Sử dụng lượng bơm từ 1,0 đến 3,0  $\mu$ l với tỷ lệ chia 15 : 1 là hiệu quả. **Bắt đầu ghi và dùng máy tính đồng thời với việc đưa mẫu vào.** Ta nhận được sắc ký đồ hoặc số liệu các pic, hoặc cả hai, thể hiện thời gian lưu và diện tích của từng chất đã phát hiện.

13.3 Diễn giải sắc ký đồ – So sánh thời gian lưu của các thành phần mẫu với kết quả phân tích hiệu chuẩn để nhận dạng sự có mặt của các chất oxygenat.

### 14 Tính toán và báo cáo kết quả

14.1 Nồng độ khối lượng của các chất oxygenat – Sau khi nhận dạng được các chất oxygenat khác nhau, đo diện tích pic của từng chất oxygenat và của chất chuẩn nội. Từ phép hiệu chuẩn bình phương tối thiểu, như đã vẽ trên hình 3 của ví dụ MTBE, tính khối lượng của từng chất oxygenat ( $w_i$ ) trong các mẫu xăng, dùng tỷ lệ phản ứng (rsp<sub>i</sub>) theo diện tích của các chất oxygenat với diện tích chất chuẩn nội, như sau:

$$rsp_i = (m_i)(amt_i) + b_i \quad (15)$$

trong đó:

$m_i$  là độ nghiêng của đường tuyến tính;

$b_i$  là điểm trên trục y; và

$amt_i$  là tỷ lệ về lượng xác định theo phương trình 3.



## TCVN 7332 : 2003

hoặc:

$$amt_i = \frac{W_i}{W_s} = (rsp_i - b_i)/m_i \quad (16)$$

hoặc:

$$W_i = [(rsp_i - b_i)/m_i]W_s \quad (17)$$

$$= [(A_i/A_s - b_i)/m_i]W_s \quad (18)$$

Để nhận được các kết quả ( $w_i$ ) theo % khối lượng cho từng chất oxygenat:

$$w_i = \frac{W_i(100\%)}{W_g} \quad (19)$$

trong đó:

$W_g$  là khối lượng của mẫu xăng.

14.2 Báo cáo kết quả từng chất oxygenat theo % khối lượng chính xác đến 0,01 % khối lượng.

14.3 Nồng độ thể tích của các chất oxygenat – Muốn tính nồng độ thể tích của từng chất oxygenat, tính theo phương trình 20:

$$V_i = w_i \left( \frac{D_f}{D_i} \right) \quad (20)$$

trong đó:

$w_i$  là % khối lượng của từng chất oxygenat, xác định theo phương trình 19;

$V_i$  là % thể tích của từng chất oxygenat phải xác định;

$D_i$  là khối lượng riêng tương đối của từng chất oxygenat riêng biệt tại 15,56 °C (60 °F), như ở bảng 1; và

$D_f$  là khối lượng riêng tương đối của nhiên liệu đang được nghiên cứu, xác định theo TCVN 6594 : 2000 (ASTM D 1298) hoặc ASTM D 4052.

14.4 Báo cáo kết quả từng chất oxygenat theo % thể tích, chính xác đến 0,01 % thể tích.

14.5 Phần trăm khối lượng oxy – Để xác định được hàm lượng oxy của nhiên liệu, đối tổng hàm lượng của các thành phần đã được oxy hoá và xác định ở trên, theo công thức sau:

$$W_{tot} = \sum \frac{w_i \times 16,0 \times N_i}{M_i} \quad (21)$$

hoặc

$$W_{\text{tot}} = \sum \frac{w_1 \times 16,0 \times N_1}{M_1} + \frac{w_2 \times 16,0 \times N_2}{M_2} + \dots \quad (22)$$

trong đó:

$w_i$  là % khối lượng của từng chất oxygenat, xác định theo công thức 13;

$W_{\text{tot}}$  là tổng % khối lượng oxy trong nhiên liệu;

$M_i$  là khối lượng phân tử của chất oxygenat như đã cho trong bảng 2;

16,0 là khối lượng nguyên tử của oxy, và

$N_i$  là số nguyên tử oxy trong phân tử oxygenat.

14.6 Báo cáo tổng phần trăm khối lượng oxy trong nhiên liệu, chính xác đến 0,01 % khối lượng.

## 15 Độ chụm và độ lệch

15.1 Độ chụm – Độ chụm được xác định theo phương pháp kiểm tra thống kê các kết quả thử nghiệm liên phòng, như sau:

15.1.1 Độ lặp lại – Là sự chênh lệch giữa hai kết quả thử liên tiếp nhận được do cùng một thí nghiệm viên tiến hành trên cùng một thiết bị, dưới các điều kiện thử 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 20 trường hợp được vượt các giá trị ghi trong bảng 4.

Độ lặp lại đối với các chất oxygenat trong xăng

Cấu tử	Độ lặp lại
Metanol (MeOH)	0,09 ( $X^{0,59}$ )
Etanol (EtOH)	0,06 ( $X^{0,61}$ )
Isopropanol (iPA)	0,04 ( $X^{0,56}$ )
<i>tert</i> -Butanol (tBA)	0,04 ( $X^{0,56}$ )
<i>n</i> -Propanol (nPA)	0,003 ( $X^{0,57}$ )
MTBE	0,05 ( $X^{0,56}$ )
<i>sec</i> -Butanol (sBA)	0,003 ( $X^{0,61}$ )
DIPE	0,08 ( $X^{0,56}$ )
Isobutanol (iBA)	0,08 ( $X^{0,56}$ )
ETBE	0,05 ( $X^{0,82}$ )
<i>tert</i> -Pentanol (tAA)	0,04 ( $X^{0,61}$ )
<i>n</i> -Butanol (nBA)	0,06 ( $X^{0,61}$ )
TAME	0,05 ( $X^{0,70}$ )
Oxy tổng	0,02 ( $X^{1,26}$ )

trong đó: X là giá trị trung bình phần trăm khối lượng của các cấu tử.

## TCVN 7332 : 2003

15.1.2 Độ tái lập – Là sự chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập, nhận được do hai thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong hai phòng thử nghiệm khác nhau, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong 20 trường hợp được vượt các giá trị ghi trong bảng 4.

Độ tái lập đối với các chất oxygenat trong xăng

Cấu tử	Độ tái lập
Metanol (MeOH)	0,37 ( $X^{0,61}$ )
Etanol (EtOH)	0,23 ( $X^{0,57}$ )
Isopropanol (iPA)	0,42 ( $X^{0,67}$ )
<i>tert</i> -Butanol (tBA)	0,19 ( $X^{0,67}$ )
<i>n</i> -Propanol (nPA)	0,11 ( $X^{0,57}$ )
MTBE	0,12 ( $X^{0,67}$ )
<i>sec</i> -Butanol (sBA)	0,44 ( $X^{0,67}$ )
DIPE	0,42 ( $X^{0,67}$ )
Isobutanol (iBA)	0,42 ( $X^{0,67}$ )
ETBE	0,36 ( $X^{0,76}$ )
<i>tert</i> -Pentanol (tAA)	0,15 ( $X^{0,57}$ )
<i>n</i> -Butanol (nBA)	0,22 ( $X^{0,57}$ )
TAME	0,31 ( $X^{0,51}$ )
Oxy tổng	0,09 ( $X^{1,27}$ )

trong đó: X là giá trị trung bình phần trăm khối lượng của các cấu tử.

15.2 Độ lệch – Dùng các loại rượu lựa chọn làm chất chuẩn do các Viện tiêu chuẩn quốc gia cung cấp (khuyến nghị dùng NIST The National Institutes of Standards and Technology). Ví dụ về các chất chuẩn được dùng trong nhiên liệu so sánh là:

Các chất chuẩn so sánh	Nồng độ danh nghĩa, % khối lượng của		
	MeOH	EtOH	MeOH + tBuOH
1829 Các loại rượu trong nhiên liệu chuẩn	0,335	11,39	10,33 + 6,63
1837 Metanol và <i>tert</i> -butanol			10,33 + 6,63
1838 Etanol		11,39	
1839 Metanol	0,335		

Bảng 4 - Độ chụm xác định số liệu hợp tác nghiên cứu

Cấu tử	Độ lặp lại													Oxy tổng
	MeOH	EtOH	iPA	tBA	nPA	MTBE	sBA	DIPE	BA	ETBE	tAA	nBA	TAME	
Wt. %														
0,20	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	
0,50	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,05	0,05	0,03	0,03	0,04	0,03	
1,00	0,09	0,06	0,04	0,04	0,03	0,05	0,03	0,08	0,08	0,05	0,04	0,06	0,05	0,02
2,00	0,14	0,09	0,06	0,06	0,05	0,07	0,05	0,12	0,12	0,09	0,06	0,09	0,08	0,05
3,00	0,17	0,12	0,07	0,07	0,06	0,09	0,06	0,15	0,15	0,12	0,08	0,12	0,11	0,08
4,00	0,20	0,14	0,09	0,09	0,07	0,11	0,07	0,17	0,17	0,16	0,09	0,14	0,13	0,12
5,00	0,23	0,16	0,10	0,10	0,08	0,12	0,08	0,20	0,20	0,19	0,11	0,16	0,15	0,15
6,00	0,26	0,18	0,11	0,11	0,08	0,14	0,09	0,22	0,22	0,22	0,12	0,18	0,17	
10,00	0,35	0,24	0,15	0,15	0,11	0,18	0,12	0,29	0,29	0,33	0,16	0,24	0,25	
12,00	0,39	0,27	0,16	0,16	0,12	0,20	0,14	0,32	0,32	0,38	0,18	0,27	0,29	
14,00						0,22		0,35		0,44			0,32	
16,00						0,24		0,38		0,49			0,35	
20,00						0,27		0,43		0,58			0,41	
Cấu tử	Độ tái lập													Oxy tổng
	MeOH	EtOH	iPA	tBA	nPA	MTBE	sBA	DIPE	tBA	ETBE	tAA	nBA	TAME	
Wt. %														
0,20	0,14	0,09	0,14	0,07	0,04	0,04	0,15	0,14	0,14	0,11	0,06	0,09	0,14	
0,50	0,24	0,16	0,26	0,12	0,07	0,08	0,28	0,26	0,26	0,21	0,10	0,15	0,22	
1,00	0,37	0,23	0,42	0,19	0,11	0,12	0,44	0,42	0,42	0,46	0,15	0,22	0,31	0,09
2,00	0,57	0,34	0,67	0,30	0,16	0,19	0,70	0,67	0,67	0,61	0,22	0,33	0,44	0,22
3,00	0,72	0,43	0,80	0,40	0,21	0,25	0,92	0,88	0,88	0,83	0,28	0,41	0,54	0,36
4,00	0,86	0,51	1,06	0,48	0,24	0,30	1,11	1,06	1,06	1,03	0,33	0,49	0,63	0,52
5,00	0,99	0,58	1,23	0,56	0,28	0,35	1,29	1,23	1,23	1,22	0,38	0,55	0,70	0,70
6,00	1,10	0,64	1,40	0,63	0,31	0,40	1,46	1,40	1,40	1,41	0,42	0,61	0,77	
10,00	1,51	0,86	1,97	0,89	0,41	0,56	2,06	1,97	1,97	2,07	0,56	0,82	1,00	
12,00	1,68	0,95	2,22	1,00	0,45	0,63	2,33	2,22	2,22	2,38	0,62	0,91	1,10	
14,00						0,70		2,46		2,68			1,19	
16,00						0,77		2,69		2,96			1,28	
20,00						0,89		3,13		3,51			1,43	