

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 9794:2013
ASTM D 1945 – 03**

Xuất bản lần 1

**KHÍ THIÊN NHIÊN – PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH BẰNG
SẮC KÝ KHÍ**

Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 9794:2013 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 1945 – 03 (Reapproved 2010) *Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography*, đã được ASTM rà soát và phê duyệt lại năm 2010, với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 1945 – 03 (Reapproved 2010) thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 9794:2013 do Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 28/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.

Khí thiên nhiên – Phương pháp phân tích bằng sắc ký khí

Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định thành phần hóa học của khí thiên nhiên và các hỗn hợp khí tương tự nằm trong dải thành phần như nêu tại Bảng 1. Phương pháp này có thể rút gọn để phân tích khí thiên nhiên nghèo có chứa một lượng không đáng kể hexan và các hydro carbon mạch dài hơn hexan, hoặc để xác định một hoặc nhiều cấu tử theo yêu cầu.

1.2 Các giá trị tính theo đơn vị SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị ghi trong ngoặc chỉ dùng để tham khảo.

1.3 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này có trách nhiệm thiết lập các nguyên tắc về an toàn và bảo vệ sức khoẻ cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

Bảng 1 – Các cấu tử của khí thiên nhiên và phạm vi dải thành phần

| Cấu tử | % Mol |
|-------------------------|--------------|
| Heli | 0,01 đến 10 |
| Hydro | 0,01 đến 10 |
| Oxy | 0,01 đến 20 |
| Nitơ | 0,01 đến 100 |
| Carbon dioxide | 0,01 đến 20 |
| Metan | 0,01 đến 100 |
| Etan | 0,01 đến 100 |
| Hydro sulfide | 0,3 đến 30 |
| Propan | 0,01 đến 100 |
| Isobutan | 0,01 đến 10 |
| <i>n</i> -Butan | 0,01 đến 10 |
| Neopentan | 0,01 đến 2 |
| Isopentan | 0,01 đến 2 |
| <i>n</i> -Pentan | 0,01 đến 2 |
| Các đồng phân của hexan | 0,01 đến 2 |
| Heptan + | 0,01 đến 1 |

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là cần thiết để áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

ASTM D2597 *Test method for analysis of demethanized hydrocarbon Liquid Mixtures Containing Nitrogen and Carbon Dioxide by Gas Chromatography (Phương pháp phân tích các hỗn hợp hydrocarbon lỏng đã loại metan có chứa nitơ và carbon dioxide bằng sắc ký khí).*

ASTM D3588 *Practice for calculating heat value, Compressibility Factor, and Relative Density of Gaseous Fuels (Thực hành tính toán nhiệt trị, hệ số nén, và khối lượng riêng tương đối của các nhiên liệu dạng khí).*

ASTM E260 *Practice for Packed Column Gas Chromatography (Thực hành phương pháp sắc ký khí cột nhồi).*

3 Tóm tắt phương pháp

Các cấu tử trong mẫu đại diện được tách vật lý bằng sắc ký khí (GC) và được so sánh với các số liệu hiệu chuẩn thu được từ hỗn hợp chuẩn so sánh có thành phần đã biết trong cùng một điều kiện vận hành. Nhiều cấu tử nặng phần cuối mẫu có thể nhóm lại thành các đỉnh bất thường bằng cách đảo chiều dòng khí mang qua cột tại cùng thời điểm với việc thực hiện nhóm các cấu tử nặng phần cuối mẫu như C₅ và các cấu tử nặng hơn C₅, C₆ và các cấu tử nặng hơn C₆, hoặc như C₇ và các cấu tử nặng hơn C₇. Thành phần của mẫu được tính bằng cách so sánh các chiều cao của pic hoặc diện tích pic, hoặc cả hai với các giá trị tương ứng nhận được từ chất chuẩn so sánh.

4 Ý nghĩa và ứng dụng

Phương pháp này có ý nghĩa cho việc cung cấp dữ liệu để tính toán các tính chất vật lý của mẫu như nhiệt trị và khối lượng riêng tương đối, hoặc theo dõi nồng độ của một hoặc nhiều cấu tử trong hỗn hợp.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Detector – Detector là loại dẫn nhiệt hoặc tương đương về độ nhạy và độ ổn định với loại dẫn nhiệt. Detector dẫn nhiệt phải là loại đủ nhạy để tạo ra tín hiệu bằng ít nhất là 0,5 mV cho 1 % mol *n*-butan trong 0,25 mL mẫu.

5.2 Thiết bị ghi – Máy ghi băng biểu đồ hoặc tích phân điện tử, hoặc cả hai, được sử dụng để hiển thị các cấu tử được tách. Mặc dù khi đã sử dụng máy tích phân điện tử thì không yêu cầu phải dùng máy ghi băng biểu đồ, nhưng máy này thực sự cần thiết để đánh giá tính năng của thiết bị.

5.2.1 Máy ghi là loại ghi băng biểu đồ có thang đo toàn dải là 5 mV hoặc nhỏ hơn (thường dùng nhất là loại 1 mV). Chiều rộng của băng biểu đồ không nhỏ hơn 150 mm. Yêu cầu thời gian nhạy tối đa của bút ghi bằng 2 s (1 s là thường dùng nhất) và tốc độ tối thiểu của băng bằng 10 mm/min. Có thể sử dụng các tốc độ nhanh hơn đến 100 mm/min nếu như sắc ký đồ được diễn giải bằng phương pháp thủ công để thu được các diện tích phổ.

5.2.2 Máy ghi tích phân loại điện tử hoặc máy tính – Được chứng nhận có khả năng phân tách và có tín hiệu hiển thị tương đương hoặc tốt hơn khả năng phân tách tín hiệu cho một máy ghi biểu đồ. Khuyến cáo theo dõi đường nền với sự phát hiện tiếp tuyến qua đỉnh pic.

5.3 Bộ suy giảm (attenuator)– Nếu sắc ký đồ được diễn giải bằng các phương pháp thủ công, thì phải sử dụng bộ suy giảm cùng detector tín hiệu đầu ra để duy trì các pic lớn nhất trong phạm vi dải biểu đồ máy ghi. Bộ suy giảm phải chính xác trong khoảng 0,5 % giữa các bước dải đo của bộ suy giảm.

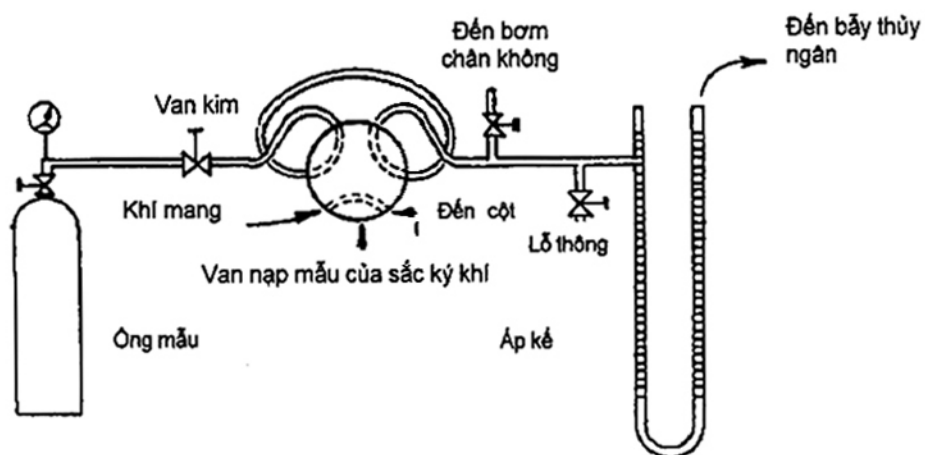
5.4 Hệ thống nạp mẫu

5.4.1 Hệ thống nạp của mẫu phải được chế tạo bằng các vật liệu trơ và không có tính hấp phụ đối với các cấu tử trong mẫu. Vật liệu chế tạo ưa dùng là thép không gỉ. Không chấp nhận sử dụng các vật liệu đồng, đồng thau, và các hợp kim có chứa đồng. Hệ thống nạp mẫu từ van của bình chứa mẫu đến máy sắc ký khí phải được duy trì ở nhiệt độ không đổi, dao động ± 1 °C.

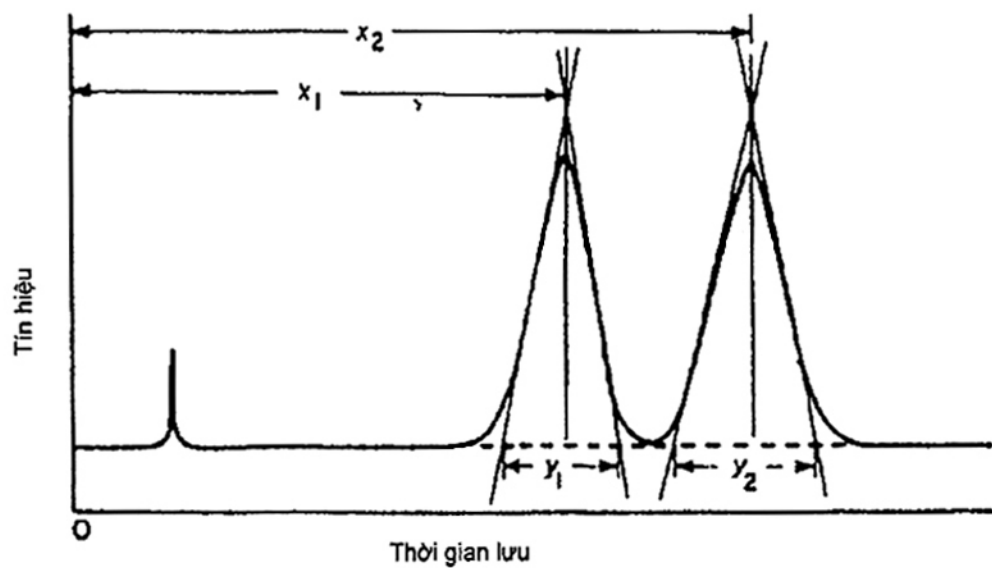
5.4.2 Mẫu đang ở dạng khí phải đưa vào cùng với khí mang ở phía trước cột, mẫu được đưa vào có thể tích cố định, thường là không vượt quá 0,5 mL ở 101 325 Pa (1 atm) (thể tích tổng, bao gồm cả khoảng chết). Nếu cần tăng độ chính xác của hexan và các đồng phân, các phân nặng của mẫu cần phân tích thì có thể sử dụng lượng mẫu lớn hơn (xem ASTM D 2597). Thể tích mẫu phải được tái lập sao cho các phân tích thực hiện liên tiếp phải đạt tái lập trong khoảng 1 % đối với từng cấu tử. Hệ thống nạp mẫu dòng liên tục được chấp nhận nếu đã tính đến ảnh hưởng của độ nhớt.

CHÚ THÍCH 1: Giới hạn lượng mẫu bằng 0,5 mL hoặc nhỏ hơn được lựa chọn liên quan với tuyến tính của tín hiệu detector và hiệu suất của cột tách. Có thể sử dụng các lượng mẫu lớn hơn để xác định các cấu tử hàm lượng thấp để tăng độ chính xác của phép đo.

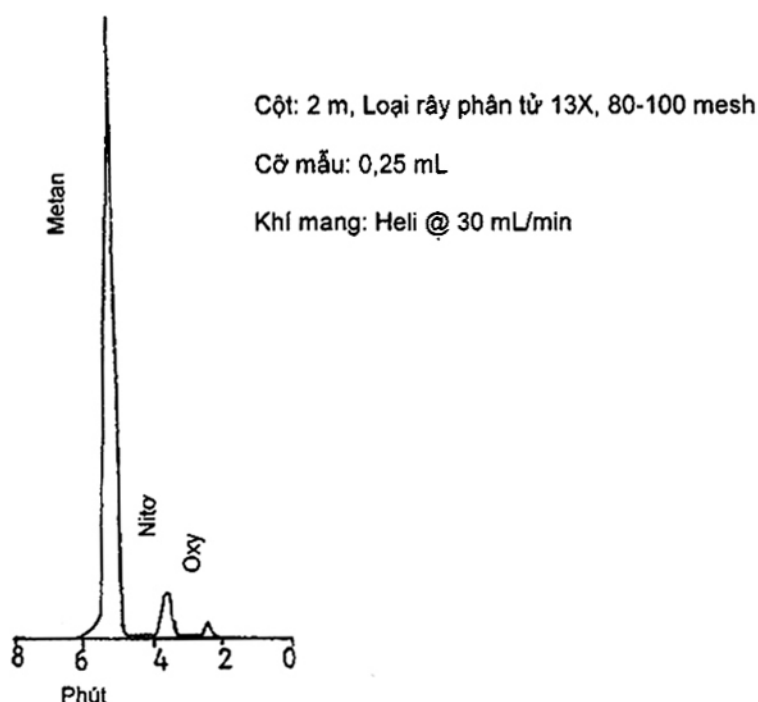
5.4.3 Khuyến nghị một hệ thống nạp mẫu bằng chân không được nêu tại Hình 1.



Hình 1 – Khuyến nghị một hệ thống ống để nạp mẫu bằng chân không



Hình 2 – Tính toán độ phân giải



Hình 3 – Cột tách oxy, nitơ, và metan (xem Phụ lục A.2)

5.5 Kiểm soát nhiệt độ cột

5.5.1 Đẳng nhiệt – Khi áp dụng chế độ vận hành đẳng nhiệt, duy trì cột phân tích tại nhiệt độ không đổi quá 0,3 °C trong suốt quá trình chạy mẫu và chạy mẫu chuẩn tương ứng.

5.5.2 Lập chương trình nhiệt độ – Có thể sử dụng kỹ thuật lập chương trình nhiệt độ nếu khả thi. Nhiệt độ lò không được vượt quá giới hạn nhiệt độ đã khuyến cáo đối với các vật liệu trong cột.

5.6 Kiểm soát nhiệt độ detector – Duy trì nhiệt độ detector tại nhiệt độ không đổi quá 0,3 °C trong suốt quá trình chạy mẫu và chạy mẫu chuẩn tương ứng. Nhiệt độ detector sẽ bằng hoặc lớn hơn nhiệt độ lớn nhất của cột.

5.7 Kiểm soát khí mang – Thiết bị được trang bị các phương tiện phù hợp để tạo dòng khí mang qua cột phân tích và detector với tốc độ dòng không thay đổi quá 1 % trong suốt quá trình phân tích mẫu và mẫu chuẩn so sánh. Độ tinh khiết của khí mang có thể được cải thiện bằng cách cho dòng khí mang qua các bộ lọc chọn lọc trước khi cho qua sắc ký khí.

5.8 Cột

5.8.1 Cột được chế tạo bằng các vật liệu trơ, và không hấp phụ với các cấu tử có trong mẫu. Vật liệu ưa dùng để chế tạo cột là thép không gỉ. Không chấp nhận sử dụng đồng, đồng thau, và các hợp kim có chứa đồng.

5.8.2 Có thể sử dụng cột hấp phụ và cột tách để thực hiện phép phân tích.

TCVN 9794:2013

CHÚ THÍCH 2: Xem ASTM E 260.

5.8.2.1 Cột hấp phụ – Cột này phải phân tách hoàn toàn oxy, nitơ và metan. Nên sử dụng cột hấp phụ rây phân tử loại 13X, 80-100 mesh nếu muốn bơm trực tiếp. Có thể dùng cột zeplit 5A nếu trước nó có thêm cột hấp phụ các hydrocarbon ảnh hưởng. Nếu máy ghi được sử dụng thì bút ghi phải được quay trở lại đường nền giữa mỗi pic liên tiếp. Độ phân giải (R) phải lớn hơn hoặc bằng 1,5 tính theo công thức sau:

$$R(1,2) = \frac{x_2 - x_1}{y_2 + y_1} \times 2 \quad (1)$$

Trong đó x_1, x_2 là thời gian lưu và y_1, y_2 là chiều rộng pic. Hình 2 mô phỏng tính toán độ phân giải. Hình 3 là sắc ký đồ nhận được trên cột hấp phụ.

5.8.2.2 Cột tách – Cột này phải phân tách etan ra khỏi pentan và carbon dioxide. Nếu sử dụng máy ghi thì bút ghi phải quay trở về đường nền giữa mỗi pic của propan và các pic kế tiếp và phải quay về đường nền trong phạm vi 2 % so với độ lệch toàn thang đo đối với các cấu tử rửa giải trước propan, với các phép đo đang thực hiện ở chế độ suy giảm của pic. Sự phân tách carbon dioxide phải đảm bảo đủ sao cho 0,25 mL mẫu có chứa 0,1 % mol carbon dioxide sẽ tạo ra tín hiệu có thể đo được rõ ràng. Độ phân giải (R) tính theo phương trình trên phải bằng hoặc lớn hơn 1,5. Thời gian phân tích nên kết thúc trong vòng 40 min bao gồm cả quá trình chạy đảo dòng để tách nhóm hexan và đồng phân, các cấu tử nặng hơn sau khi đã tách được *n*-pentan. Hình 4 đến Hình 6 là các ví dụ sắc ký đồ nhận được đối với một số cột tách phù hợp.

5.8.3 Qui định chung – Có thể sử dụng các vật liệu nhồi cột khác có khả năng phân tách đạt yêu cầu đối với các cấu tử đang xét (xem Hình 7). Trong hệ đa cột thường sử dụng sự đảo ngược dòng khí mang đối với các cấu tử nặng.

CHÚ THÍCH 3: Sắc ký đồ trên các Hình từ 3 đến 8 chỉ là hình ảnh mô phỏng các phân tách điển hình. Các điều kiện vận hành bao gồm các cột cũng là điển hình và được tối ưu hoá do kỹ thuật viên có năng lực.

5.9 Thiết bị làm khô – Trừ khi biết chắc chắn rằng nước không ảnh hưởng đến sự phân tích, thiết bị làm khô phải được lắp đặt trong hệ thống nạp mẫu phía trước van để tách nước mà không lấy đi những cấu tử cần phân tích

CHÚ THÍCH 4: Xem A.2.2 về qui trình chuẩn bị thiết bị làm khô phù hợp.

5.10 Van – Van hoặc các bộ chia tách mẫu hoặc cả hai là các bộ phận cần có để đóng ngắt, rửa ngược hoặc để dùng khi thực hiện các phép phân tích đồng thời.

5.11 Áp kế – Có thể dùng áp kế chữ U hoặc áp kế giếng với thang đo cho phép đọc dễ dàng và được chia vạch chính xác bao gồm dải đo từ 0 mm đến 900 mm (36 in.) thủy ngân hoặc lớn hơn. Áp kế chữ U là hữu dụng, vì nó cho phép điền đầy vòng lấy mẫu với áp suất mẫu đến 202 650 Pa (2 atm), vì thế mở rộng dải đo cho tất cả các cấu tử. Áp kế giếng vốn có độ chụm tốt hơn và được ưa dùng khi hiệu chuẩn với các cấu

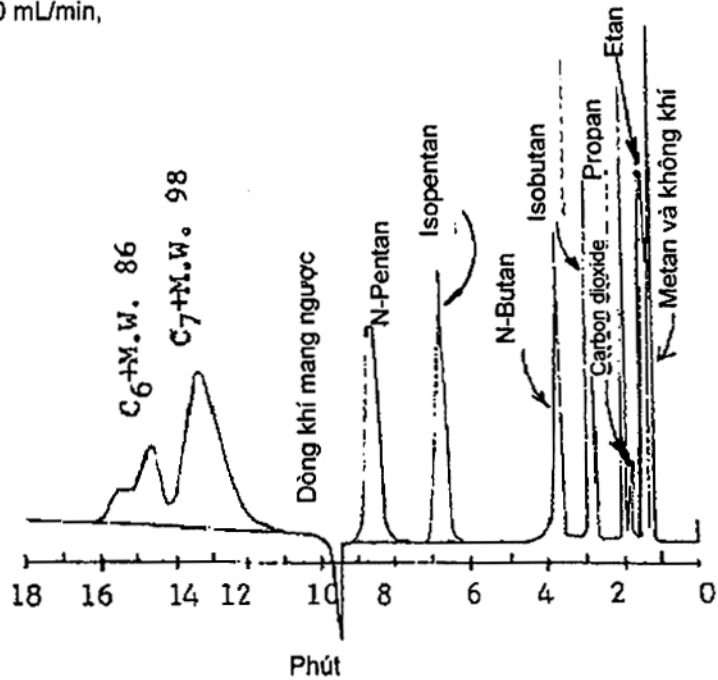
từ tinh khiết. Các mẫu có thể được nạp đến áp suất 101 325 Pa (1 atm). Đối với cả hai loại áp kế nào chẳng nữa thì thang đo theo milimet có thể đọc được chính xác hơn thang đo theo inch. Cần chú ý khi bảo quản thủy ngân vì bản chất độc hại của nó. Tránh được càng nhiều càng tốt, không để tiếp xúc với da. Rửa kỹ sau khi tiếp xúc.

5.12 Bơm chân không – Bơm phải có công suất để tạo chân không tuyệt đối nhỏ hơn hoặc bằng 133,322 Pa (1 mmHg).

Cột-25% BMEE đối với chromosorb P, 7 m @ 25 °C

Khí mang: Heli @ 40 mL/min,

Cỡ mẫu: 0,25 mL.

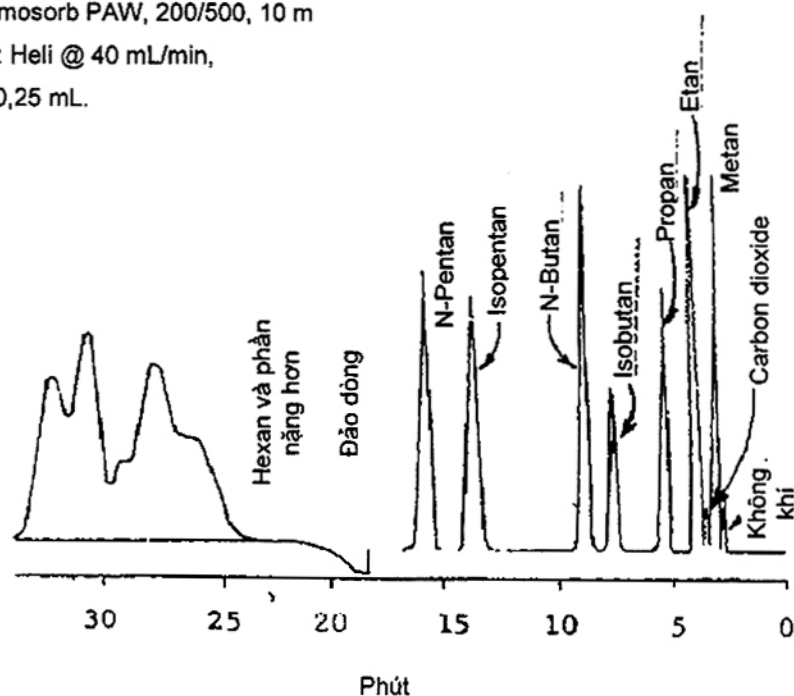


Hình 4 – Sắc ký đồ của khí thiên nhiên (Cột BMEE) (Xem Phụ lục A.2)

Cột: Chromosorb PAW, 200/500, 10 m

Khí mang: Heli @ 40 mL/min,

Cỡ mẫu: 0,25 mL.



Hình 5 – Sắc ký đồ của khí thiên nhiên (Cột Silicon 200/500) (Xem Phụ lục A.2)

6 Chuẩn bị thiết bị, dụng cụ

6.1 Kiểm tra độ tuyến tính – Để thiết lập độ tuyến tính của tín hiệu đối với detector dẫn nhiệt, cần thực hiện đầy đủ qui trình sau đây:

6.1.1 Cấu tử chính đang xét (đối với khí thiên nhiên, cấu tử chính là metan) được nạp vào máy sắc ký qua vòng nạp mẫu có kích cỡ cố định áp suất riêng phần tăng dần từng lượng là 13 kPa (100 mmHg) từ 13 kPa đến 100 kPa (100 mmHg đến 760 mmHg) hoặc áp suất khí quyển.

6.1.2 Các tín hiệu dạng pic tích phân là diện tích được sinh ra tại mỗi lượng gia tăng áp suất được vẽ thành đồ thị theo áp suất riêng từng phần tương ứng (xem Hình 9).

6.1.3 Các kết quả biểu diễn trên đồ thị sẽ tạo thành đường thẳng. Sử dụng các giá trị logarit tín hiệu tuyến tính tốt sẽ hiển thị một đường thẳng tại góc 45 °.

6.1.4 Đường cong bất kỳ nào cũng là dấu hiệu cho thấy vòng nạp mẫu có thể tích cố định là quá lớn. Cần thay thế vòng nạp mẫu có thể tích cố định bằng vòng nạp mẫu khác có thể tích nhỏ hơn và sau đó lặp lại các bước từ 6.1.1 đến 6.1.4 (xem Hình 9).

6.1.5 Độ tuyến tính trên toàn dải đang xét phải được biết rõ đối với từng cấu tử. Sẽ rất hữu ích nếu lập thành bảng ghi lại sự biến thiên hệ số tín hiệu khi thay đổi nồng độ. (Xem Bảng 2 và Bảng 3).

6.1.6 Cần chú ý là nitơ, metan và etan thể hiện khả năng nén nhỏ hơn 1 % tại áp suất khí quyển. Các cấu tử khác của khí thiên nhiên thể hiện khả năng nén dưới áp suất cao nhỏ hơn đáng kể so với khả năng nén ở áp suất khí quyển.

6.1.7 Hầu hết các cấu tử có áp suất hơi nhỏ hơn 100 kPa (15 psi) không thể sử dụng làm khí tinh khiết để nghiên cứu khả năng tuyến tính vì chúng không tạo áp suất hơi đủ cho số đọc áp kế đến 100 kPa (760 mmHg). Đối với các cấu tử này, có thể sử dụng hỗn hợp với nitơ hoặc metan để thiết lập áp suất riêng phần có thể mở rộng áp suất toàn phần đến 100 kPa (760 mmHg). Sử dụng Bảng 4 đối với các áp suất hơi tại 38 °C (100 °F), tính áp suất lớn nhất mà một cấu tử cho trước có thể pha trộn với nitơ như sau:

$$B = (100 \times V)/i \quad (2)$$

$$P = (i \times M)/100 \quad (3)$$

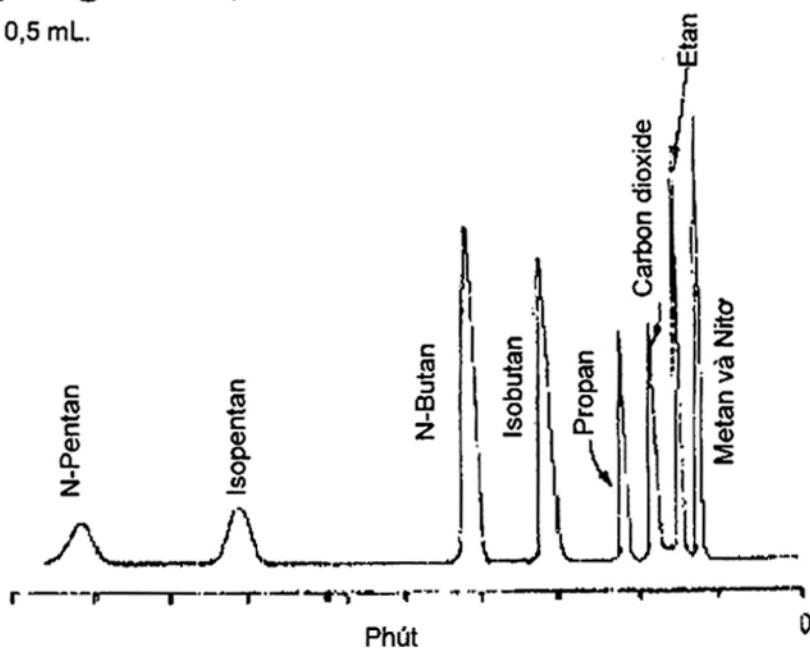
Trong đó

- B* là áp suất của hỗn hợp, max, kPa (mmHg);
- V* là áp suất hơi, kPa (mmHg);
- i* là % mol;
- P* là áp suất riêng phần, kPa (mmHg);
- M* là áp suất áp kế, kPa (mmHg).

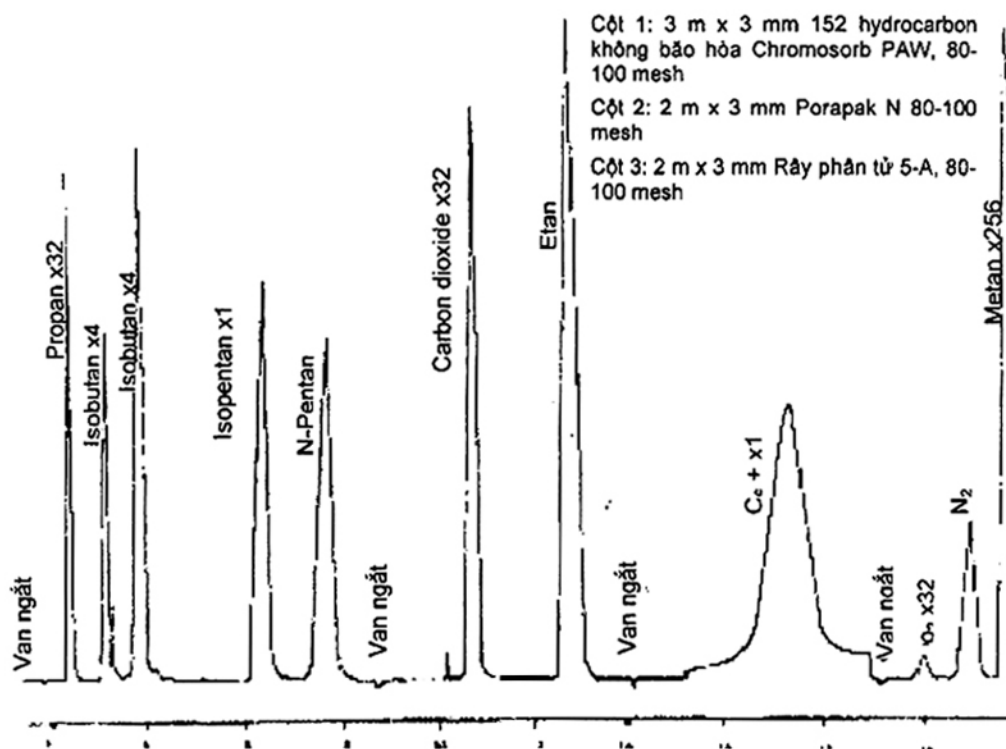
Cột: DIDP-3 m +DMS, 6 m @ 35 °C

Khí mang: Heli @ 75 mL/min,

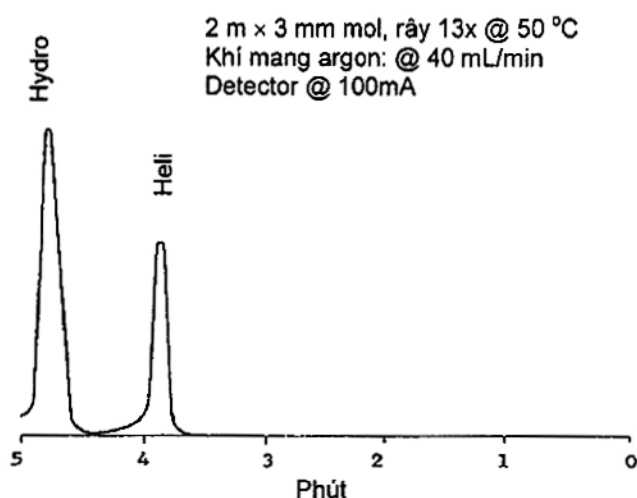
Cỡ mẫu: 0,5 mL.



Hình 6 – Sắc ký đồ của khí thiên nhiên (Xem Phụ lục A.2)



Hình 7 – Sắc ký đồ của khí thiên nhiên (Áp dụng đa cột) (Xem Phụ lục A.2)



Hình 8 – Tách heli và hydro

6.2 Quy trình kiểm tra tuyến tính

6.2.1 Nối nguồn cấp cấu tử tinh khiết với hệ thống nạp mẫu. Hút chân không hệ thống nạp mẫu và quan sát áp kế để kiểm tra độ kín (Xem Hình 1) về khuyến cáo cách bố trí hệ thống ống. Hệ thống nạp mẫu phải đảm bảo kín chân không.

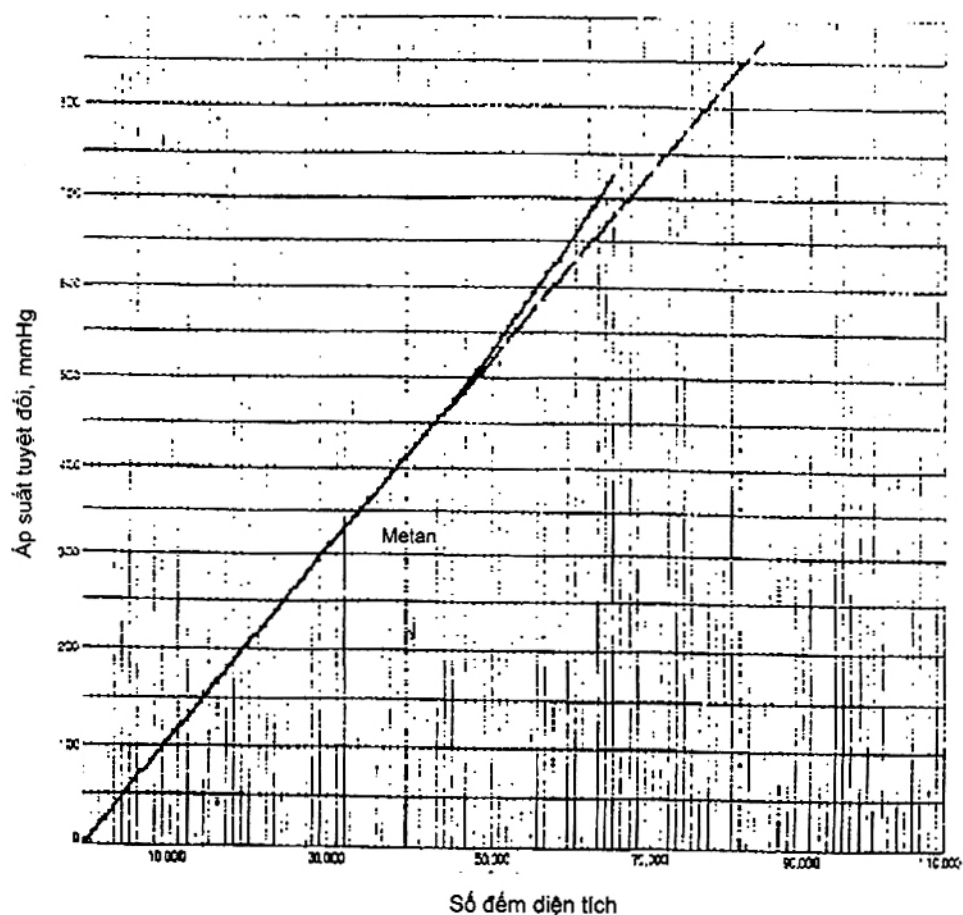
6.2.2 Cân thận mở van kim để nạp cấu tử tinh khiết đến khi áp suất riêng phần đạt 13 kPa (100 mmHg).

6.2.3 Ghi lại chính xác áp suất riêng phần và khối lượng van mẫu để cho mẫu vào cột. Ghi lại diện tích pic của cấu tử tinh khiết.

6.2.4 Lặp lại các thao tác nêu tại 6.2.3 đối với các áp suất trên áp kế bằng 26, 39, 52, 65, 78 và 91 kPa (200, 300, 400, 500, 600, và 700 mmHg), ghi lại các diện tích pic nhận được cho phép phân tích mẫu tại từng giá trị áp suất này.

6.2.5 Vẽ đồ thị các số liệu của diện tích (trục x) theo các áp suất riêng phần (trục y) trên đồ thị tuyến tính như thể hiện trên Hình 9.

6.2.6 Phương pháp khác là pha một hỗn hợp gồm tất cả các cấu tử và nạp vào vòng nạp mẫu tại áp suất riêng phần trên toàn dải đang xét. Nếu đã có sẵn hỗn hợp khí, thì có thể pha hỗn hợp khí có sẵn với metan, theo cách như vậy sẽ cho các đường tín hiệu đối với tất cả các cấu tử. (Cảnh báo – Nếu không thể thu được các thông tin về độ tuyến tính của detector có sẵn trên máy sắc ký khí đối với tất cả các cấu tử khí đang thử, thì yêu cầu tối thiểu là các số liệu về tuyến tính phải thu được đối với tất cả cấu tử khí có nồng độ vượt 5 % mol. Sắc ký đồ không thực sự là tuyến tính trên các dải nồng độ rộng và độ tuyến tính cần được thiết lập đối với dải đo đang xét.)



Hình 9 – Tín hiệu tuyến tính của detector

Bảng 2 – Đánh giá tính tuyến tính của metan

| Độ trôi S/B = (% mol thấp - % mol cao)/% mol thấp × 100 | | | |
|---|---------|---------------------|--------------------------------------|
| Diện tích B | S % mol | S/B % mol/diện tích | Độ trôi S/B., % đối với giá trị thấp |
| 223 119 392 | 51 | 2,2858e-07 | |
| 242 610 272 | 56 | 2,3082e-07 | -0,98 |
| 261 785 320 | 61 | 2,3302e-07 | -0,95 |
| 280 494 912 | 66 | 2,3530e-07 | -0,98 |
| 299 145 504 | 71 | 2,3734e-07 | -0,87 |
| 317 987 328 | 76 | 2,3900e-07 | -0,70 |
| 336 489 056 | 81 | 2,4072e-07 | -0,72 |
| 351 120 721 | 85 | 2,4208e-07 | -0,57 |

Bảng 3 – Đánh giá tính tuyến tính của nitơ

| Độ trôi S/B = (% mol thấp – % mol cao)/% mol thấp × 100 | | | |
|---|---------|---------------------|-------------------------------------|
| Diện tích B | S % mol | S/B % mol/diện tích | Độ trôi S/B, % đối với giá trị thấp |
| 5 879 836 | 1 | 1,7007e-07 | |
| 29 137 066 | 5 | 1,7160e-07 | -0,89 |
| 57 452 364 | 10 | 1,7046e-07 | -1,43 |
| 84 953 192 | 15 | 1,7657e-07 | -1,44 |
| 111 491 232 | 20 | 1,7939e-07 | -1,60 |
| 137 268 784 | 25 | 1,8212e-07 | -1,53 |
| 162 852 288 | 30 | 1,8422e-07 | -1,15 |
| 187 232 496 | 35 | 1,8693e-07 | -1,48 |

Bảng 4 – Áp suất hơi tại 38 °C (100 °F)^A

| Cấu tử | Áp suất tuyệt đối, kPa | psi |
|----------------|------------------------|-------|
| Nitơ | >34 500 | >5000 |
| Metan | >34 500 | >5000 |
| Carbon dioxide | >5 520 | >800 |
| Etan | >5 520 | >800 |
| Hydro sulfide | 2 720 | 395 |
| Propan | 1 300 | 189 |
| Isobutan | 501 | 72,6 |
| n-butan | 356 | 51,7 |
| Isopentan | 141 | 20,5 |
| n-pentan | 108 | 15,6 |
| n-hexan | 34,2 | 4,96 |
| n-heptan | 11,2 | 1,62 |

^A Các số liệu mới nhất đối với áp suất hơi đã liệt kê là có sẵn tại Trung tâm Nghiên cứu Nhiệt động học, Hệ thống các trường đại học Texas A&M, College Station, TX 77843.

7 Chất chuẩn so sánh

7.1 Dùng hỗn hợp khí khô có thành phần xác định để làm chuẩn cho mẫu cần phân tích. Chúng cần chứa những cấu tử đã biết nồng độ, ngoại trừ oxy (Chú thích 5). Tất cả các cấu tử trong mẫu chuẩn phải đồng nhất ở trạng thái hơi khi phân tích. Nồng độ của một cấu tử trong khí chuẩn không được thấp hơn một nửa hoặc lớn hơn hai lần nồng độ của cấu tử này trong mẫu cần phân tích.

CHÚ THÍCH 5: Nếu mẫu chuẩn được bảo quản trong bình chứa chưa được thử nghiệm để chứng minh là trơ với oxy thì nên tiến hành hiệu chuẩn oxy bằng một phương pháp khác.

7.2 Chuẩn bị – Mẫu chuẩn so sánh có thể chuẩn bị bằng cách pha trộn các cấu tử tinh khiết. Không khi khô pha loãng là chất chuẩn phù hợp đối với oxy và nitơ (xem 8.5.1)

8 Cách tiến hành

8.1 Chuẩn bị thiết bị – Đặt các cột vào đúng vào vị trí theo yêu cầu để thực hiện phép thử (như mô tả tại một trong các mục 8.4, 8.5, hoặc 8.6). Điều chỉnh các điều kiện vận hành và để hệ thống sắc ký ổn định.

8.1.1 Đối với hexan và các cấu tử nặng hơn, gia nhiệt vòng nạp mẫu.

CHÚ THÍCH 6: Hầu hết các máy sắc ký hiện đại có các lò có van để có thể kiểm soát nhiệt độ. Khuyến cáo, trong trường hợp không có lò van cần lắp van lấy mẫu khí trong lò của máy sắc ký và vận hành tại nhiệt độ cột.

8.1.2 Sau khi thiết bị đã ổn định thực sự, thực hiện các phép kiểm tra trên chất chuẩn so sánh để thiết lập độ lặp lại của thiết bị. Kết quả của hai phép kiểm tra liên tiếp phải nằm trong khoảng các giới hạn độ lặp lại đối với lượng % mol hiện có của từng cấu tử. Nếu chất chuẩn so sánh có giá trị trung bình của hai phép kiểm tra liên tiếp hoặc của lần kiểm tra cuối cùng nằm trong khoảng các giới hạn độ lặp lại của phép kiểm tra trước đó đối với từng cấu tử có thể được sử dụng như chất chuẩn so sánh đối với tất cả các lần thử tiếp theo cho đến khi có sự thay đổi về các điều kiện vận hành của thiết bị. Khuyến cáo thực hiện hiệu chuẩn hàng ngày.

8.2 Chuẩn bị mẫu thử – Nếu cần có thể loại bỏ hydro sulfide ít nhất bằng hai phương pháp (Xem A.2.3).

8.2.1 Chuẩn bị và nạp mẫu thử – Mẫu thử phải được ổn định trong phòng thử nghiệm tại nhiệt độ cao hơn nhiệt độ ổn định lấy mẫu ngoài hiện trường từ - 6,67 °C (20 °F) đến 10 °C (50 °F). Nhiệt độ càng cao, thời gian cân bằng càng ngắn (khoảng 2 h đối với các bình chứa mẫu nhỏ có dung tích nhỏ hơn hoặc bằng 300 mL). Phương pháp phân tích này giả sử các phương pháp lấy mẫu ngoài hiện trường đã loại bỏ hết chất lỏng bám theo. Nếu điểm sương của hydrocarbon trong mẫu là thấp hơn nhiệt độ thấp nhất mà mẫu tiếp xúc, thì không cần gia nhiệt mẫu.

8.2.2 Các ống nối từ bình chứa mẫu đến cửa nạp mẫu của thiết bị được làm bằng thép không gỉ hoặc bằng các đoạn ngắn TFE-fluorocarbon. Ống nối bằng đồng, vinyl hoặc cao su đều không được chấp nhận. Nếu mẫu có các hydrocarbon mạch dài thì cần gia nhiệt cho đoạn đường ống lấy mẫu.

8.3 Nạp mẫu – Lượng mẫu nạp vào cột sắc ký không được vượt quá 0,5 mL. (Lượng mẫu phải nhỏ như vậy để nhận được tín hiệu tuyến tính của detector đối với metan). Với lượng mẫu này, phép phân tích đạt độ chính xác đủ cho tất cả các thành phần trừ các thành phần nhỏ, không đáng kể. Khi cần phải tăng tín hiệu để xác định các cấu tử có nồng độ không lớn hơn 5 % mol thì cho phép sử dụng mẫu và các chất chuẩn với thể tích không vượt quá 5 mL. (Tránh không đưa các chất lỏng vào hệ thống mẫu).

8.3.1 Phương pháp làm sạch – Mở van ra của bình chứa mẫu và thổi mẫu qua hệ thống nạp mẫu và vòng nạp mẫu hoặc ống dẫn mẫu. Lượng khí mẫu dùng để làm sạch phải được thiết lập và kiểm tra xác nhận cho từng thiết bị. Áp suất vòng nạp mẫu phải gần bằng áp suất khí quyển. Đóng van ra bình chứa và để cho áp suất mẫu trong vòng nạp mẫu hoặc ống dẫn mẫu được ổn định. Sau đó bơm ngay mẫu trong vòng nạp mẫu hoặc ống dẫn mẫu vào cột sắc ký để tránh bị nhiễm bẩn mẫu.

8.3.2 Phương pháp choán nước – Nếu mẫu nhận được bằng cách choán nước, thì sau đó có thể sử dụng để làm sạch bằng cách dùng nước chảy hoặc điền đầy vòng chia hoặc ống mẫu. (Cảnh báo – Một vài cấu tử như carbon dioxide, hydro sulfide và hexan và các hydrocarbon cao hơn có thể bị loại bỏ từng phần hoặc toàn bộ bằng nước).

8.3.3 Phương pháp chân không – Hút chân không hệ thống nạp mẫu từ sau van ra của bình chứa mẫu tới bộ phận nạp mẫu cho đến áp suất tuyệt đối nhỏ hơn 0,1 kPa (1 mmHg). Đóng van nối với máy hút chân không và cẩn thận nạp mẫu từ bình khí vào vòng nạp mẫu của máy cho đến khi đạt được áp suất đã định đọc trên áp kế (xem Hình 1). Bơm mẫu vào sắc ký.

8.4 Chạy cột tách đối với etan và các hydrocarbon nặng hơn và carbon dioxide – Thực hiện phép đo này dùng heli hoặc hydro làm khí mang, nếu sử dụng loại detector khác với detector dẫn nhiệt thì chọn khí mang thích hợp đối với detector đó. Chọn lượng mẫu theo 8.1. Cho mẫu vào và đảo dòng cho các cấu tử nặng tại thời điểm thích hợp. Nhận tín hiệu tương ứng đối với chất chuẩn so sánh.

8.4.1 Metan cũng có thể xác định được trên cột này nếu cột tách được metan khỏi nitơ và oxy (chẳng hạn như cột với silicon 200/500 đã đưa ra trên Hình 5), và lượng mẫu không vượt quá 0,5 mL.

8.5 Chạy cột hấp phụ đối với oxy, nitơ và metan – Khi tiến hành xác định sử dụng heli hoặc hydro làm khí mang. Lượng mẫu không vượt quá 0,5 mL đối với phép xác định metan. Nạp mẫu và nhận được tín hiệu của metan (Chú thích 5). Tương tự, nhận được tín hiệu từ chất chuẩn cho nitơ và metan. Nhận tín hiệu từ không khí khô cho nitơ và oxy, nếu có thiết lập phân tích. Không khí được đưa vào hoặc ở áp suất giảm bớt và đo chính xác, hoặc từ hỗn hợp được pha loãng bằng heli.

8.5.1 Hỗn hợp có chứa khoảng 1 % oxy có thể được chuẩn bị bằng cách nạp heli tinh khiết vào bình đã chứa không khí khô tại áp suất khí quyển đạt 2 MPa (20 atm). Áp suất này không cần đo chính xác bởi vì nồng độ của nitơ trong hỗn hợp mẫu này phải được xác định bằng cách so sánh với nitơ trong mẫu chuẩn. Lượng nitơ xác định được nhân với 0,268 để thu được % mol của oxy hoặc nhân với 0,280 để thu được tổng % mol của oxy và argon. Không dựa vào các chất chuẩn oxy đã chuẩn bị trước đó vài ngày. Được phép sử dụng hệ số tín hiệu đối với oxy nếu từ cấu tử ổn định.

8.6 Chạy cột hấp phụ đối với heli và hydro – Khi tiến hành phép thử sử dụng nitơ hoặc argon làm khí mang. Cho 1 mL đến 5 mL mẫu vào và ghi lại tín hiệu đối với heli, tiếp theo là hydro ngay trước

tin hiệu oxy (Chú thích 5). Nhận tín hiệu tương ứng đối với chất chuẩn so sánh có chứa nồng độ thích hợp của heli và hydro (xem Hình 8).

9 Tính toán

9.1 Các chữ số có nghĩa được giữ lại đối với giá trị định lượng của từng cấu tử phải đảm bảo sao cho độ chính xác không bị mất đi hoặc không bị phóng đại lên. Giá trị biểu thị bằng số của cấu tử bất kỳ có trong mẫu không được cho là chính xác hơn giá trị tương ứng được chứng nhận của cấu tử này trong chất chuẩn hiệu chuẩn.

9.2 Phương pháp ngoại chuẩn

9.2.1 **Pentan và các cấu tử nhẹ hơn** – Đo chiều cao của từng pic thành phần đối với pentan và các cấu tử nhẹ hơn, chuyển về cùng độ suy giảm cho các cấu tử tương ứng có trong mẫu và chất chuẩn so sánh, và tính nồng độ của từng cấu tử trong mẫu như sau:

$$C = S \times (A/B) \quad (4)$$

trong đó

- C là nồng độ cấu tử trong mẫu, % mol;
- A là chiều cao pic của cấu tử trong mẫu, mm;
- B là chiều cao pic của cấu tử trong chất chuẩn, mm;
- S là nồng độ của cấu tử trong chất chuẩn so sánh, % mol.

9.2.1.1 Nếu cho chạy không khí để hiệu chuẩn oxy hoặc nitơ tại áp suất đã giảm, hoặc cả hai, hiệu chỉnh phương trình đối với áp suất như sau:

$$C = S \times (A/B) \times (P_0/P_b) \quad (5)$$

trong đó

- P_0 là áp suất không khí trong quá trình chạy sắc ký;
- P_b là áp suất khí quyển thực trong quá trình chạy mẫu

với cả hai áp suất được biểu thị theo cùng một đơn vị.

9.2.1.2 Không khí khô được tính với thành phần 78,1 % nitơ và 21,9 % oxy do argon giải hấp cùng oxy trên cột rây phân tử ở điều kiện bình thường của phương pháp này.

9.2.2 **Hexan và các cấu tử nặng hơn** – Đo diện tích của phần hexan, heptan và các phần nặng hơn của đỉnh pic đảo dòng (xem Phụ lục A.1, Hình A.1.1 và A.3.6). Đồng thời đo diện tích cả hai pic pentan trên sắc ký đồ của mẫu, và điều chỉnh tất cả các diện tích đo được về cùng độ suy giảm cơ sở.

9.2.3 Tính các diện tích đã hiệu chỉnh của các đỉnh pic được đảo dòng như sau:

$$\text{Diện tích } C_6 \text{ đã hiệu chỉnh} = 72/86 \times \text{Diện tích } C_6 \text{ đo được} \quad (6)$$

$$\text{Diện tích } C_7 \text{ và phần nặng hơn đã hiệu chỉnh} = 72/A \times \text{Diện tích } C_7 \text{ và phần nặng hơn đo được} \quad (7)$$

Trong đó A = Giá trị phân tử lượng trung bình của C_7 và phần nặng hơn.

CHÚ THÍCH 7: Giá trị phân tử lượng trung bình của C_7 và phần nặng hơn lấy bằng 98 là đủ chính xác; lượng nhỏ của C_8 và phần nặng hơn có mặt thường được bù lại bằng methyl cyclopentan và cyclohexan nhẹ hơn. Giá trị phân tử lượng chính xác hơn đối với C_7 và phần nặng hơn có thể nhận được như mô tả tại Phụ lục A.1.3.

9.2.4 Tính nồng độ của hai phân đoạn có trong mẫu như sau:

$$\% \text{ mol } C_6 = (\text{diện tích hiệu chỉnh } C_6) \times (\% \text{ mol } iC_5 + nC_5) / (iC_5 + \text{diện tích } nC_5) \quad (8)$$

$$\% \text{ mol } C_7 = (\text{diện tích hiệu chỉnh } C_7) \times (\% \text{ mol } iC_5 + nC_5) / (iC_5 + \text{diện tích } nC_5) \quad (9)$$

9.2.4.1 Nếu phần trăm mol của $iC_5 + nC_5$ được xác định bằng cách thực hiện riêng với lượng mẫu nhỏ hơn, thì giá trị này không cần xác định lại.

9.2.5 C_6 và phần nặng hơn, hoặc như C_5 và phần nặng hơn khi dòng khí mang ngược được thực hiện sau n -butan được tính theo toàn bộ diện tích phần đảo dòng. Diện tích đo được có thể hiệu chỉnh bằng cách sử dụng các giá trị phân tử lượng trung bình của toàn bộ các cấu tử đảo dòng đối với giá trị bằng A. Phần trăm mol và diện tích của pic đảo dòng iC_5 và nC_5 của mẫu có kích cỡ như của chất chuẩn so sánh (không chứa C_6 và phần nặng hơn) sau đó sẽ được sử dụng để tính giá trị cuối cùng của phần trăm mol.

9.2.6 Chuẩn hóa các giá trị phần trăm mol bằng cách nhân mỗi giá trị với 100 và chia cho tổng các giá trị ban đầu. Tổng các giá trị ban đầu không nên dao động nhiều hơn 1,0 % so với 100,0 %.

9.2.7 Các phép tính của mẫu theo Phụ lục B.2.

10 Độ chụm

10.1 **Độ chụm** – Độ chụm của phương pháp này được xác định theo phương pháp nghiên cứu thống kê các kết quả thử nghiệm liên phòng trên các mẫu khí của đường ống chất lượng 38 MJ/m³ (1000 Btu/SCF) như sau:

10.1.1 **Độ lặp lại** - Sự chênh lệch giữa hai kết quả liên tiếp thu được do cùng một thí nghiệm viên tiến hành với cùng một thiết bị dưới điều kiện thử không đổi, trên cùng một mẫu thử có thể coi là không tin cậy nếu các kết quả này chênh nhau nhiều hơn các giá trị sau:

| Cấu tử, % mol | Độ lặp lại |
|---------------|------------|
| 0 đến 0,09 | 0,01 |
| 0,1 đến 0,9 | 0,04 |
| 1,0 đến 4,9 | 0,07 |
| 5,0 đến 10 | 0,08 |
| Trên 10 | 0,10 |

10.1.2 Độ tái lập - Sự chênh lệch giữa hai kết quả thu được do các thí nghiệm viên khác nhau tiến hành ở những phòng thí nghiệm khác nhau, trên cùng một mẫu thử có thể coi là không tin cậy nếu các kết quả này chênh nhau nhiều hơn các giá trị sau:

| Cấu tử, % mol | Độ tái lập |
|---------------|------------|
| 0 đến 0,09 | 0,02 |
| 0,1 đến 0,9 | 0,07 |
| 1,0 đến 4,9 | 0,10 |
| 5,0 đến 10 | 0,12 |
| Trên 10 | 0,15 |

Phụ lục A

(qui định)

A.1 Các quy trình bổ sung

A.1.1 Phân tích dành riêng cho propan và các cấu tử nặng hơn

A.1.1.1 Phép xác định này có thể thực hiện trong khoảng từ 10 min đến 15 min bằng cách sử dụng các điều kiện cột để tách propan, isobutan, n-butan, isopentan, n-pentan, hexan, và heptan và các phần nặng hơn có thể bỏ qua việc tách etan và phần nhẹ hơn.

A.1.1.2 Sử dụng cột bis-(2(2-methoxyethoxy) ethyl)ete (BMEE) 5-m tại nhiệt độ xấp xỉ 30 °C, hoặc sử dụng cột tách với chiều dài phù hợp có khả năng phân tách hydrocarbon từ propan đến n-pentan trong khoảng 5 min. Cho từ 1 mL đến 5 mL mẫu vào cột và đảo dòng khí mang sau khi n-pentan được tách ra. Thực hiện nhận sắc ký đồ tương ứng với chất chuẩn so sánh trong khoảng 5 min, vì không cần đảo dòng đối với chất chuẩn so sánh. Tính kết quả theo cách tương tự như đối với phương pháp phân tích chính đầy đủ.

A.1.1.3 Phép xác định đối với propan, isobutan, n-butan và pentan cùng với phần nặng hơn có thể thực hiện trong khoảng 5 min bằng cách đảo dòng khí mang sau n-butan. Tuy nhiên, cần phải biết phân tử lượng trung bình của pentan và các cấu tử nặng hơn.

A.1.2 Phân tích đơn lẻ đối với etan và các cấu tử nặng hơn

A.1.2.1 Trong nhiều trường hợp, phép phân tách đơn lẻ sử dụng lượng mẫu khoảng từ 1 mL đến 5 mL sẽ đủ để xác định tất cả các cấu tử trừ metan vì không thể xác định metan một cách chính xác với lượng mẫu đã nêu cùng các phép đo chiều cao pic vì nồng độ cao của metan.

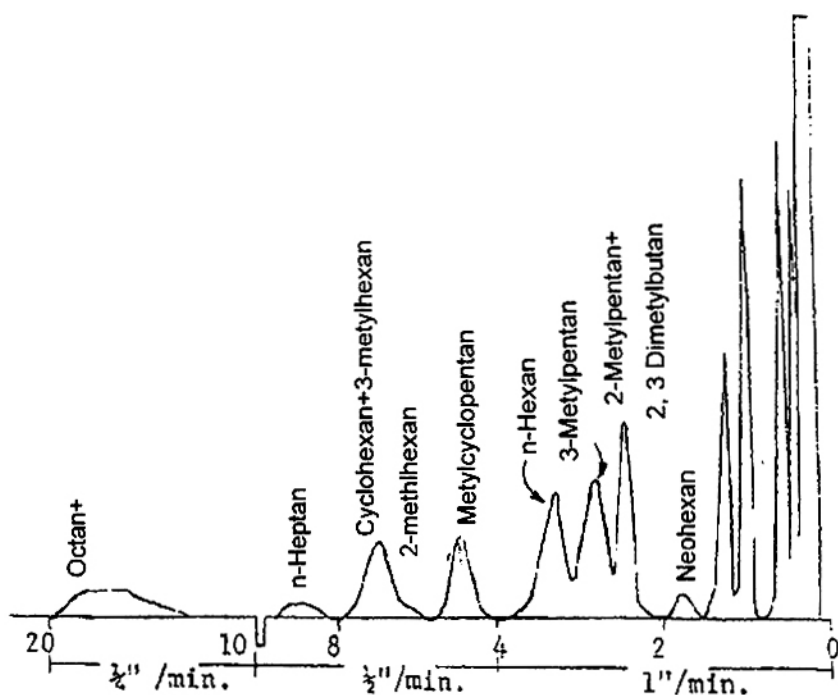
A.1.2.2 Cho từ 1 mL đến 5 mL mẫu vào cột tách và đảo dòng khí mang sau khi n-pentan được tách ra. Nhận sắc ký đồ tương ứng của chất chuẩn so sánh. Đo chiều cao pic của các hydrocarbon từ etan đến n-pentan và diện tích của các pic pentan của chất chuẩn. Thực hiện tính kết quả đối với etan và các cấu tử nặng hơn theo các quy định trong phương pháp phân tích đầy đủ. Metan và phần nhẹ hơn có thể được tính bằng cách lấy 100 trừ đi và tổng của các cấu tử đã được xác định.

A.1.3 Phân tích dành riêng cho xác định hexan và các cấu tử nặng hơn

A.1.3.1 Cột tách loại ngắn có thể sử dụng hiệu quả để tách các cấu tử nặng phân đoạn cuối và để nhận được thành phần tách chi tiết hơn của phân đoạn đảo dòng. Thông tin này cung cấp các số liệu về chất lượng và cơ sở để tính toán các tính chất vật lý chẳng hạn như phân tử lượng đối với các phân đoạn này.

TCVN 9794:2013

A.1.3.2 Hình A.1.1 là sắc ký đồ thể hiện các cấu tử được tách ra bởi cột BMEE 2-m trong 20 min. Để thực hiện phép xác định này, cho 5 ml mẫu vào một cột ngắn và đảo chiều dòng khí mang sau khi tách n-heptan. Đo các diện tích của tất cả các pic được rửa giải sau n-pentan. Hiệu chỉnh từng diện tích pic về mol bằng cách chia từng diện tích pic cho phân tử lượng của cấu tử. Đối với các pic đảo dòng của octan và các cấu tử nặng hơn có thể lấy phân tử lượng bằng 120. Tính phần trăm mol của hexan và các cấu tử nặng hơn bằng cách cộng các diện tích đã hiệu chỉnh và chia để tổng của chúng là 100 %



Hình A.1.1 – Thành phần của hexan và phần nặng hơn

A.2 – Chuẩn bị cột và thiết bị làm khô

A.2.1 Chuẩn bị cột – Xem ASTM E 260.

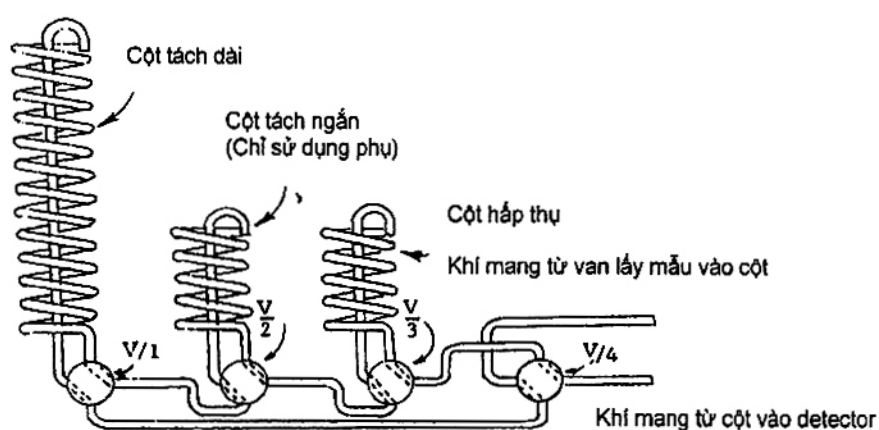
A.2.2 Chuẩn bị thiết bị làm khô – Dùng hạt phospho pentoxit hoặc magie perchlorat điền đầy ống thủy tinh có đường kính 10 mm, dài 100 mm, tuân thủ tất cả các cảnh báo thích hợp về an toàn. Lắp ống thủy tinh vào hệ thống theo yêu cầu để làm khô mẫu. Thay tác nhân làm khô sau khi dùng hết khoảng một nửa vật liệu.

A.2.3 Loại bỏ hydro sulfide

A.2.3.1 Đối với các mẫu có chứa nhiều hơn 300 ppm hydro sulfide theo khối lượng, thì loại hydro sulfide bằng cách nối một ống chứa chất hấp phụ natri hydrat (Ascarite) phía trước bình chứa mẫu trong quá trình lấy mẫu, hoặc trước ống làm khô khí cho mẫu vào sắc ký. Qui trình này đồng thời cũng loại carbon dioxide, và các kết quả nhận được sẽ trên cơ sở khí không có acid.

A.2.3.2 Hydro sulfide cũng có thể được loại bằng cách nổi ống đá bọt đã thấm đầy đồng sulfat trong đảo dòng của máy sắc ký và và ống làm khô. Qui trình này sẽ loại các lượng nhỏ của hydro sulfide trong khi có ảnh hưởng tối thiểu lên carbon dioxide có trong mẫu.

A.2.4 **Bố trí cột** – Áp dụng cho các phép phân tích trong đó có xác định hexan và các cấu tử nặng hơn, Hình A.2.1 đưa ra cách bố trí mà nhờ đó các cột có thể thay đổi nhanh và dễ dàng bằng cách quay van bộ chọn. Cần hai cột để xác định tất cả các cấu tử nêu trong phương pháp này. Tuy nhiên, các cột tách ngắn và dài cung cấp tính linh hoạt bằng ba chiều dài cột tách, khi sử dụng chúng từng cái đơn lẻ hoặc thành chuỗi. Phần nối giữa V_1 và V_2 trên Hình A.2.1 nên là càng ngắn càng tốt (20 mm là thực tế) để giảm thiểu phần không gian chết giữa các cột khi sử dụng các cột theo chuỗi. Nếu tất cả các cột được lựa chọn để vận hành tại cùng nhiệt độ, thì thời gian ổn định giữa các lần thay đổi cột sẽ được giảm thiểu.



Hình A.2.1 – Bố trí cột

Phụ lục B
(tham khảo)

B.1 Hỗn hợp chất chuẩn so sánh

B.1.1 Chuẩn bị

B.1.1.1 Các hỗn hợp khí có thành phần điển hình dưới đây sẽ đủ để sử dụng làm các chất chuẩn so sánh cho hầu hết các yêu cầu phân tích (Chú thích B.1.1):

| Cấu tử | Khí nghèo, % mol | Khí giàu, % mol |
|------------------|------------------|-----------------|
| Heli | 1,0 | 0,5 |
| Hydro | 3,0 | 0,5 |
| Nitơ | 4,0 | 0,5 |
| Metan (lớn nhất) | 85 | 74 |
| Etan | 6,0 | 10 |
| Carbon dioxide | 1,0 | 1,0 |
| Propan | 4,0 | 7,0 |
| Isobutan | 2,0 | 3,0 |
| <i>n</i> -Butan | 2,0 | 3,0 |
| Neopentan | 0,5 | 1,0 |
| Isopentan | 0,5 | 1,0 |
| <i>n</i> -Pentan | 0,5 | 1,0 |
| Hexan+ | 0,1 | 0,2 |

CHÚ THÍCH B.1.1: Nếu bảo quản hỗn hợp trong điều kiện áp suất, cần cẩn thận để đảm bảo rằng áp suất riêng phần của bất kỳ cấu tử nào cũng không vượt quá áp suất hơi của nó tại nhiệt độ và áp suất mà tại đó mẫu được bảo quản và sử dụng. Hỗn hợp nghèo có nhiệt độ ngưng tới hạn tại 16 °C (60 °F) và hỗn hợp giàu có nhiệt độ ngưng tới hạn tại 38 °C (100 °F).

B.1.1.2 Phương pháp hữu dụng để chuẩn bị chất chuẩn so sánh theo khối lượng như sau:

B.1.1.2.1 Thiết bị và các chất cần có:

Bình hình trụ (bình), dung tích 20 L

Bình áp suất, hai bình dung tích 100 mL (A và B)

Cân, 2000 g, độ nhạy 10 mg

Các cấu tử tinh khiết, metan đến n-pentan và carbon dioxide. Các cấu tử tinh khiết phải là tinh khiết 99+ %. Metan phải chứa trong bình loại 1 L tại áp suất bằng 10 MPa (100 atm). Chạy sắc ký của từng cấu tử để kiểm tra về thành phần cho trước của nó.

B.1.1.2.2 Hút chân không bình dung tích 20 L trong vài giờ. Hút chân không bình A dung tích 100 mL, để thu được khối lượng thực. Nối bình A với bình chứa *n*-pentan tinh khiết bằng một ống nối kim loại có chiều dài đã tính để chứa được một lượng xấp xỉ lượng *n*-pentan sẽ nạp vào bình A. Dùng *n*-pentan phun sạch ống nối bằng cách nối lỏng đầu nối van trên bình A, rồi vặn chặt lại. Đóng van bình chứa *n*-pentan và mở van bình A để nạp *n*-pentan từ ống nối vào bình và sau đó đóng van trên bình A. Tháo và cân bình A để có được khối lượng của *n*-pentan vừa được nạp vào.

B.1.1.2.3 Tương tự như vậy tiến hành nạp thêm vào chất chuẩn so sánh các cấu tử isopentan, *n*-butan, isobutan, propan, etan và carbon dioxide, yêu cầu phải theo đúng thứ tự. Cân bình A sau mỗi lần nạp xong để có được khối lượng cấu tử vừa được nạp. Nối bình A với bình dung tích 20 L đã hút chân không bằng ống nối sạch, có đường kính nhỏ, càng ngắn càng tốt. Mở van trên bình dung tích 20 L, sau đó mở van trên bình A. Kết quả là lượng khí từ bình A được chuyển gần như hoàn toàn sang bình dung tích 20 L. Đóng các van của hai bình, tháo và cân bình A để xác định khối lượng hỗn hợp còn lại chưa được chuyển sang bình dung tích 20 L.

B.1.1.2.4 Hút chân không và cân bình B dung tích 100 mL, sau đó lần lượt nạp vào bình B các khí heli và hydro theo thứ tự đến áp suất yêu cầu để có được nồng độ mong muốn của các cấu tử này trong hỗn hợp cuối cùng. (Heli và hydro được chuẩn bị và đo riêng so với các cấu tử khác để ngăn ngừa áp suất của chúng trong bình dung tích 100 mL gây ngưng tụ các hydrocarbon nặng hơn). Cân bình B sau mỗi lần nạp để có được khối lượng của các cấu tử đã nạp. Nối bình B với bình dung tích 20 L bằng ống nối sạch, ngắn có đường kính nhỏ nhất có thể. Mở van trên bình dung tích 20 L, sau đó mở van trên bình B, như vậy hầu như toàn bộ lượng chứa trong bình B sẽ chuyển sang bình dung tích 20 L. Đóng các van của các bình, tháo đầu nối, và cân bình B để có được khối lượng hỗn hợp còn lại chưa được chuyển sang bình dung tích 20 L.

B.1.1.2.5 Cân bình dung tích 1 L có chứa metan tinh khiết tại áp suất khoảng 10 MPa (100 atm). Chuyển metan vào bình dung tích 20 L cho đến khi áp suất đạt cân bằng. Cân bình dung tích 1 L để xác định khối lượng metan đã chuyển đi.

B.1.1.2.6 Trộn kỹ lượng chứa trong bình dung tích 20 L bằng cách gia nhiệt dưới đáy bình bằng phương tiện thích hợp như nước nóng, hoặc đèn và để bình tại vị trí thẳng đứng trong vòng ít nhất là 6 h.

B.1.1.2.7 Sử dụng khối lượng và độ tinh khiết của từng cấu tử đã nạp để tính thành phần khối lượng của hỗn hợp. Chuyển đổi phần trăm khối lượng sang phần trăm mol.

B.1.2 Hiệu chuẩn bằng các cấu tử tinh khiết

B.1.2.1 Sử dụng khí mang heli để đưa một lượng mẫu với thể tích khoảng từ 0,25 mL đến 0,5 mL vào cột hấp phụ, với điều kiện là nạp tại áp suất tuyệt đối bằng 50 kPa (375 mmHg) đối với metan và 10 kPa (75 mmHg) đối với nitơ. Chạy mẫu của hỗn hợp tại áp suất 70 kPa (525 mmHg) để thu được các pic của metan và nitơ.

CHÚ THÍCH B.1.2: Cần lặp lại từng lần chạy mẫu theo toàn bộ qui trình này để đảm bảo rằng các chiều cao pic có tính tái lập sau khi đã hiệu chỉnh chênh lệch áp suất so với giá trị trung bình về phạm vi 1 mm hoặc 1 % của giá trị trung bình. Tất cả các pic phải được ghi lại tại bộ suy giảm để có được chiều cao pic lớn nhất đo được.

B.1.2.2 Thay đổi khí mang sang argon hoặc nitơ và sau khi đường nền được thiết lập thì nạp mẫu heli tinh khiết vào tại áp suất tuyệt đối bằng 7 kPa (50 mmHg), ghi pic tại bộ suy giảm dùng để có chiều cao pic lớn nhất. Chạy mẫu của hỗn hợp tại áp suất tuyệt đối bằng 70 kPa (525 mmHg) thu được pic của heli.

B.1.2.3 Chuyển sang cột tách với khí mang là heli và chạy hỗn hợp khí tại áp suất tuyệt đối bằng 70 kPa (525 mmHg). Sau đó nạp các mẫu của etan và propan tinh khiết tại áp suất tuyệt đối bằng 10 kPa (75 mmHg) và các mẫu của butan, pentan và carbon dioxide tại áp suất tuyệt đối bằng 5 kPa (38 mmHg).

B.1.2.4 Chạy hỗn hợp khí tại áp suất tuyệt đối bằng 70 kPa (525 mmHg).

B.1.2.5 Tính thành phần của hỗn hợp khí được chuẩn bị như sau:

B.1.2.5.1 Hiệu chỉnh chiều cao các pic của tất cả các cấu tử tinh khiết và các cấu tử tương ứng trong hỗn hợp đến cùng độ suy giảm (Chú thích B.1.2).

B.1.2.5.2 Tính nồng độ từng cấu tử như sau:

$$C = (100V_i)(A/B)(P_b/P_a) \quad (\text{B1.1})$$

Trong đó:

C là nồng độ của cấu tử, mol;

A là chiều cao pic của cấu tử trong hỗn hợp;

B là chiều cao pic của cấu tử tinh khiết;

P_a là áp suất mà tại đó chạy hỗn hợp, kPa (mmHg);

P_b là áp suất mà tại đó chạy cấu tử, kPa (mmHg);

V_i là phần thể tích của cấu tử tinh khiết.

CHÚ THÍCH B.1.3: $V_i = 1,000$ nếu cấu tử hiệu chuẩn không có tạp chất.

B.1.2.5.3 Chuẩn hóa các giá trị về 100,0 %.

B.1.3 Hiệu chuẩn sử dụng các giá trị của tín hiệu mol tương đối

B.1.3.1 Các tỷ số tín hiệu tương đối có thể rút ra từ các số liệu tuyến tính và dùng để tính các hệ số tín hiệu gián hồi. Nhờ vậy, không cần phải hiệu chuẩn hàng ngày đối với chất chuẩn đa cấu tử nữa. Phương pháp thử có thể thực hiện trên bất kỳ máy sắc ký nào có sử dụng detector dẫn nhiệt hoặc detector bán dẫn.

B.1.3.2 Lấy một hỗn hợp chứa các nồng độ dự kiến thiết bị sẽ phân tích. Cấu tử chính (metan) được sử dụng như khí cân bằng và có thể có nồng độ thấp hơn mức dự kiến. Cấu tử này có mặt trong chất chuẩn hiệu chuẩn hàng ngày và độ tuyến tính được đảm bảo từ các phép thử trước đó.

B.1.3.3 Dùng thiết bị mô tả trên Hình 1 hoặc thiết bị trộn khí cơ học bơm mẫu tại áp suất giảm để nhận được các diện tích hoặc chiều cao pic lặp lại tại các áp suất bằng 90 %, 75 %, 60 %, 45 %, 30 % và 15 % áp suất tuyệt đối. Đối với áp suất là 100 kPa (760 mmHg) thì áp suất sử dụng là 90 kPa (684 mmHg), 75 kPa (570 mmHg), 60 kPa (456 mmHg), 45 kPa (342 mmHg), 30 kPa (228 mmHg), 15 kPa (114 mmHg).

B.1.3.4 Vẽ đồ thị diện tích hoặc chiều cao (suy giảm tại cùng độ cao như cấu tử so sánh) theo nồng độ và tính độ dốc của đường thẳng bằng phương pháp bình phương tối thiểu. Cho trước phương trình đường thẳng là $Y = a_0 + a_1 X$ trong đó Y đại diện cho các điểm diện tích hoặc các điểm của chiều cao và X là các điểm của nồng độ. Đường thẳng này được giả định giao nhau thông qua gốc và $a_0 = 0$. Độ dốc a_1 có thể được tính theo:

$$a_1 = \frac{\sum XY}{(\sum Y)^2} \quad (\text{B.1.2})$$

B.1.3.5 Tỷ lệ độ dốc của các cấu tử được so sánh (i) với độ dốc các cấu tử so sánh (r) có trong chất chuẩn hiệu chuẩn hàng ngày chính là hệ số tín hiệu mol tương đối (RMR_i) đối với cấu tử (i). Cấu tử so sánh phải có mặt trong cùng một dãy tách trên thiết bị (trừ hexan+) như các cấu tử được so sánh. Ví dụ, propan có thể là cấu tử so sánh đối với butan và pentan nếu propan được tách ra trên cùng một cột trong cùng một dãy như butan và pentan. Etan có thể là cấu tử so sánh đối với carbon dioxide nếu rửa giải trong cùng dãy như carbon dioxide. Pic của hexan+ có thể được so sánh với propan hoặc được tính như đã nêu tại phần nội dung chính của tiêu chuẩn này.

B.1.3.6 Đối với việc hiệu chuẩn hàng ngày, chất chuẩn bốn cấu tử được sử dụng có chứa nitơ, metan, etan và propan. Chất chuẩn ít cấu tử hơn có khả năng loại trừ được các vấn đề về điểm sương, loại trừ hoạt tính sẽ cho độ chính xác cao hơn và có thể pha chế ở áp suất cao hơn. Các hệ số tín hiệu của các cấu tử được so sánh tính từ hệ số tín hiệu so sánh hiện hành và hệ số tín hiệu mol tương đối. Sau đây mô tả về cách tính toán cơ bản, ví dụ về cách rút ra hệ số tín hiệu mol tương đối (Hình B.1.1), và bảng chỉ ra cách tính các hệ số tín hiệu (Bảng B.1.2).

$$\text{Hệ số tín hiệu (R)} = \% \text{ mol} / \text{diện tích} \quad (\text{B.1.3})$$

$$\text{Hệ số tín hiệu mol tương đối (RMR}_i) = \frac{\% \text{ mol (i)} / \text{diện tích (i)}}{\% \text{ mol (r)} / \text{diện tích (r)}} \quad (\text{B.1.4})$$

$$R_{iC4} = RMR_{iC4} \times R_{C3} \quad (\text{B.1.5})$$

B.1.3.7 Khuyến cáo nên kiểm tra định kỳ mối tương quan RMR. Mối tương quan này không phụ thuộc vào nhiệt độ, lượng mẫu và tốc độ dòng khí mang. Nếu có sự thay đổi trong các điều kiện vận hành này thì tất cả các cấu tử sẽ bị ảnh hưởng như nhau và các hệ số tín hiệu tính được sẽ thay đổi tương ứng. Xem Bảng B.1.1 và Hình B.1.1 và Bảng B.1.2.

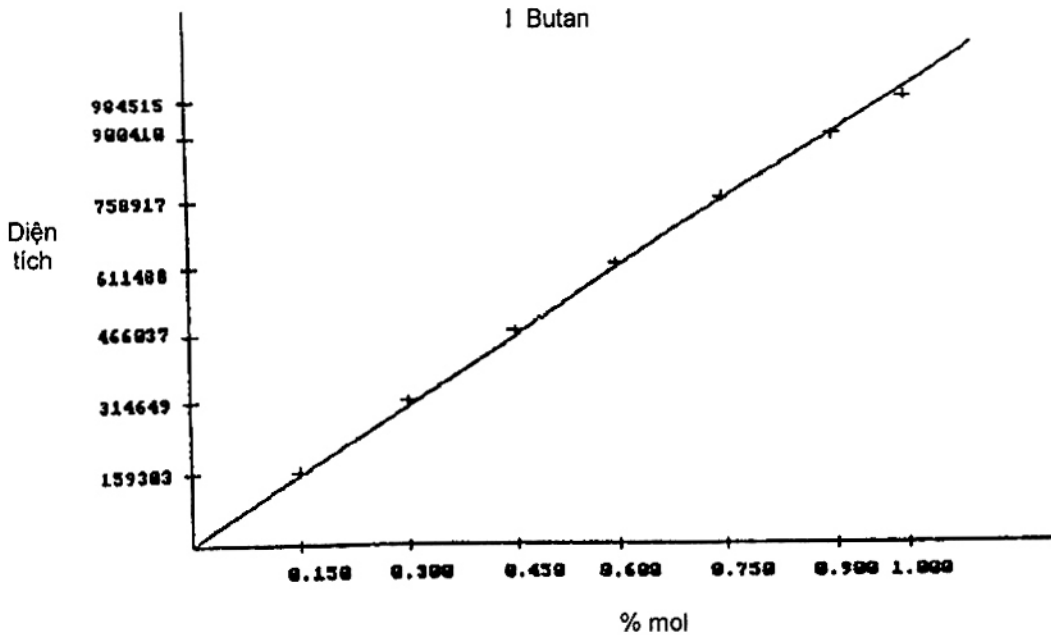
Bảng B.1.1– Tính toán phương trình bình phương tối thiểu đối với độ dốc của Iso-Butan

| | Diện tích Y | % mol X | XY | Y ² |
|--------|-------------|--------------------------|--------------|-----------------|
| | 984 515 | 1 | 984 515 | 9,693e + 11 |
| | 900 410 | 0,9 | 810 369 | 8,107e + 11 |
| | 758 917 | 0,75 | 569 187,75 | 5,670e + 11 |
| | 611 488 | 0,6 | 366 892,8 | 3,739e + 11 |
| | 466 037 | 0,45 | 209 716,65 | 2,172e + 11 |
| | 314 649 | 0,3 | 94 394,7 | 9,900e + 10 |
| | 159 303 | 0,15 | 23 895,45 | 2,538e + 10 |
| Tổng = | 4 195 319 | 4,15 | 3 058 971,35 | 3,071 452e + 12 |
| | Độ dốc = | $\Sigma XY / \Sigma Y^2$ | 9,9594e-07 | |

Bảng B.1.2– Tính toán các hệ số tín hiệu sử dụng các giá trị tín hiệu mol tương đối

| Cấu tử | % mol trong chất chuẩn so sánh, S | Tín hiệu của chất chuẩn so sánh, B | Hệ số tín hiệu từ chất chuẩn so sánh, S/B,K | Tín hiệu mol ^A tương đối từ độ dốc/ K_i RMR_i | Hệ số tín hiệu của các cấu tử đã so sánh $(RMR_i) \times (K_i)$ |
|----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|---|--|
| Nitơ | 5,08 | 2 685 885 | 1,8914E-6 | | |
| Metan | 82,15 | 36 642 384 | 2,2419E-6 | | |
| Etan | 8,75 | 6 328 524 | 1,3826E-6 | | |
| Propan | 4,02 | 3 552 767 | 1,1315E-6 | | |
| Carbon dioxide | | | | 1,116 07 _{c2} | 1,5429E-6 |
| Isobutan | | | | 0,729 58 _{c3} | 9,9594E-7 |
| n-butan | | | | 0,693 10 _{c3} | 9,1142E-7 |
| Neopentan | | | | 0,682 71 _{c3} | 8,9776E-7 |
| Isopentan | | | | 0,638 74 _{c3} | 8,3994E-7 |
| n-pentan | | | | 0,600 41 _{c3} | 7,8353E-7 |
| Hexan+ | | | | 0,547 62 _{c3} | 7,2012E-7 |

^ATín hiệu mol tương đối là một hằng số được tính bằng cách chia độ dốc của cấu tử được so sánh cho cấu tử có mặt trong chất chuẩn so sánh. Ví dụ $RMR_{ic4} = (\text{độ dốc } ic_4) / (K_{c3}) = 9,9594E - 7 / 1,1315E - 6 = 0,729 58$.



Hình B.1.1 – Ví dụ về xuất xứ hệ số tín hiệu mol tương đối

B.2 – Các phép tính toán của mẫu thử (xem Điều 9)

B.3 – Biện pháp phòng tránh các nguyên nhân thông thường gây sai lỗi

B.3.1 Thay đổi hàm lượng hexan và phần nặng hơn

B.3.1.1 Lượng các hợp chất của phân đoạn nặng trong khí thiên nhiên rất dễ thay đổi trong quá trình bảo quản và nạp mẫu dẫn đến các giá trị sai lỗi nghiêm trọng thấp hoặc cao. Sự tăng nồng độ các cấu tử này đã thấy xảy ra trong nhiều trường hợp do các cấu tử nặng hơn bị tích tụ ở vòng nạp mẫu trong quá trình làm sạch hệ thống. Hiệu ứng bề mặt của ống dẫn có đường kính nhỏ có tác động như một cột tách do vậy khi xác định các cấu tử nặng hơn pentan thì không được sử dụng ống loại này trong quá trình lấy mẫu và nạp mẫu vào hệ thống. Sự tích lũy màng dầu trong hệ thống lấy mẫu làm tình trạng trở lên trầm trọng hơn. Và vì thế, khí càng giàu thì vấn đề càng trầm trọng. Định kỳ kiểm tra độ tái lập của thiết bị cho C_6 và các phần nặng hơn bằng cách thực hiện phép thử vài lần trên cùng một mẫu. Rất hữu ích nếu giữ lại một mẫu có chứa các hexan và các phần nặng hơn để kiểm tra định kỳ. Khi sự ghi nhận được các pic phân cắt nặng bị khuếch đại thì phải làm sạch thật kỹ van lấy mẫu và vòng mẫu bằng aceton. Các trục trặc này đã được ghi nhận trong thực tế đối với một số hệ thống nạp ngay cả khi chúng sạch và được trang bị vòng nạp mẫu có kích thước xác định. Các hiện tượng

nhiệm bản đã liệt kê khác có thể được giảm thiểu bằng các kỹ thuật như làm sạch bằng khí trơ, gia nhiệt vòng mẫu, sử dụng hệ thống chân không, hoặc các phương thức hữu hiệu khác tương tự.

Bảng B.2.1 – Tính toán đối với mẫu thử

| Cấu tử | % mol trong chất chuẩn so sánh, S | Tín hiệu của chất chuẩn so sánh, B | Hệ số tín hiệu, S/B | Tín hiệu đối với mẫu ^A , A | Phần trăm $C = (S \times A)/B$ | Chuẩn hóa, % |
|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--------------|
| Heli | 0,50 | 41,1 | 0,0122 | 12,6 | 0,154 | 0,15 |
| Hydro | 0,74 | 90,2 | 0,0082 | 1,5 | 0,012 | 0,01 |
| Oxy | 0,27 | 35,5 | 0,0076 | 2,1 | 0,016 | 0,02 |
| Nito | 4,89 | 77,8 | 0,0629 | 75,6 | 4,755 | 4,75 |
| Metan | 70,27 | 76,4 | 0,9198 | 90,4 | 83,150 | 83,07 |
| Etan | 9,07 | 96,5 | 0,0940 | 79,0 | 7,426 | 7,42 |
| Carbon dioxide | 0,98 | 57,5 | 0,0170 | 21,2 | 0,360 | 0,36 |
| Propan | 6,65 | 55,2 | 0,1205 | 20,6 | 2,482 | 2,48 |
| Isobutan | 2,88 | 73,2 | 0,0393 | 11,0 | 0,432 | 0,43 |
| n-Butan | 2,87 | 60,3 | 0,0476 | 15,0 | 0,714 | 0,71 |
| Neopentan | 0,59 | 10,4 | 0,0567 | 0,1 | 0,006 | 0,01 |
| Isopentan | 0,87 | 96,0 | 0,0091 | 24,0 | 0,218 | 0,22 |
| n-Pentan | 0,86 | 86,8 | 0,0099 | 20,5 | 0,203 | 0,20 |
| Hexan+ ^B | | | | 72,1 ^C | 0,166 ^D | 0,17 |
| | | | | | 100,094 % | 100,00 % |

^A Tín hiệu đối với cấu tử có trong mẫu đã được hiệu chỉnh về cùng sự suy giảm như đối với cấu tử trong chất chuẩn so sánh.

^B Phần tử lượng trung bình của $C_6 + = 92$.

^C Tín hiệu C_6 đã hiệu chỉnh = (tín hiệu ban đầu bằng 92,1) \times (72/92) = 72,1.

^D % mol của $C_6 + = (0,218 + 0,203) \times (72,1)/(96,0 + 86,8) = 0,166$.

% iC_5 % nC_5 Diện tích $iC + nC_5$

B.3.2 Thay đổi hàm lượng khí acid

B.3.2.1 Hàm lượng carbon dioxide và hydro sulfide của khí để thay đổi trong quá trình lấy mẫu và bảo quản. Nếu các mẫu này có chứa carbon dioxide hoặc hydro sulfide, hoặc cả hai, thì khi lấy mẫu phải dùng các bình chứa, các đầu nối và đường dẫn khô hoàn toàn, vì hơi ẩm sẽ hấp thụ một cách chọn lọc các lượng đáng kể khí acid. Nếu có mặt khí hydro, thì sử dụng các bình chứa, van, các đầu nối và đường dẫn bằng nhôm, thép không gỉ hoặc các vật liệu khác trơ với hydro sulfide.

B.3.3 Điểm sương của mẫu

B.3.3.1 Thường xảy ra trường hợp là các mẫu không đảm bảo đại diện vì khí bị ngưng tụ thành chất lỏng. Do vậy, cần giữ các mẫu ở nhiệt độ trên điểm sương của hydrocarbon. Nếu lạnh dưới nhiệt độ này thì gia nhiệt mẫu đến nhiệt độ bằng hoặc cao hơn điểm sương 10 °C trong vài giờ trước khi đem sử dụng. Nếu không biết trước điểm sương, thì gia nhiệt đến trên nhiệt độ tiến hành lấy mẫu.

B.3.4 Hệ thống nạp mẫu

B.3.4.1 Không sử dụng cao su và nhựa cho hệ thống vì các vật liệu này dễ hấp phụ các cấu tử của mẫu. Giữ cho hệ thống dẫn ngắn và ống làm khô nhỏ để giảm tối đa yêu cầu phải làm sạch.

B.3.5 Độ lặp lại của lượng mẫu

B.3.5.1 Sự thay đổi áp suất ngược trong vòng nạp mẫu có thể gây ảnh hưởng xấu đến độ lặp lại của lượng mẫu.

B.3.5.2 Phải thực hiện để tiến hành tất cả các phép xác định đảo dòng theo cùng hướng dòng khí mang. Tất cả các phép xác định pic đơn lẻ và các phép chạy chuẩn so sánh tương ứng thực hiện sau đó sẽ phải theo cùng hướng dòng khí mang.

B.3.5.3 Phải đảm bảo rằng ống làm khô tại đầu vào đang trong tình trạng hoạt động tốt. Hơi ẩm trên cột sẽ làm pic đảo dòng to ra.

B.3.5.4 Phải đảm bảo cột sạch bằng cách thỉnh thoảng thổi quét cột vài giờ bằng khí mang theo hướng đảo dòng. Nếu cột sạch, đường nền sẽ nhanh chóng ổn định thành đường thẳng với mọi hướng dòng khí.

B.3.5.5 Khi mở van đảo dòng, điều kiện áp suất tại các đầu cột bị đảo ngược theo gây rối dòng khí mang. Sau đó, dòng khí mang sẽ nhanh chóng trở lại tốc độ cũ và đường nền trở lại thành đường thẳng. Nếu không xảy ra như vậy, thì nguyên nhân có thể là do rò rỉ trong hệ thống khí mang, bộ điều chỉnh dòng bị lỗi hoặc do điều kiện của cột chưa cân bằng hoặc hệ thống cột có trục trặc

B.3.6 Chuẩn so sánh

B.3.6.1 Duy trì chuẩn so sánh tại 15 °C hoặc tại nhiệt độ trên nhiệt độ điểm sương của hydrocarbon. Nếu chuẩn so sánh có nhiệt độ thấp hơn thì gia nhiệt phía dưới đáy trong vài giờ trước khi lấy mẫu. Nếu có nghi ngờ về thành phần, tiến hành kiểm tra các giá trị *n*-pentan và isopentan với các cấu tử tinh khiết theo qui trình nêu tại A.2.

B.3.7 Các phép đo

B.3.7.1 Đường nền và đỉnh các pic phải nhìn thấy rõ ràng để thực hiện các phép đo chiều cao pic. Không sử dụng đường zero cố định làm đường nền, mà phải sử dụng đường nền thực tế quan sát được. Khi độ nhạy cao, đường nền này có thể hơi nâng lên nhưng không ảnh hưởng gì và không

TCVN 9794:2013

cần thường xuyên đưa về điểm không. Cần có máy ghi dạng băng biểu đồ có in offset đường zero. Diện tích của pic đảo dòng có thể đo được bằng máy đo diện tích planimeter hoặc phép dựng hình. Diện tích đảo dòng và các pic pentan được dùng để so sánh phải được đo theo cùng phương pháp. Tức là được đo theo phép đo hình học hoặc bằng planimeter, không được kết hợp lẫn lộn. Khi sử dụng planimeter, cần cẩn thận thực hiện vài lần đo lại và lấy trung bình. Kiểm tra trung bình bằng nhóm đo lại lần hai.

B.3.8 Các điều phụ

B.3.8.1 Hơi ẩm trong khí mang có thể gây ảnh hưởng đối với đảo dòng, có thể bảo vệ bằng cách lắp cột chứa rây phân tử trước thiết bị. Thông thường ống dài 1 m đường kính 6 mm được nhồi bằng rây phân tử kích thước từ 30 đến 60 mesh là phù hợp, nếu có thay đổi với từng bình khí mang.

B.3.8.2 Định kỳ kiểm tra hệ thống dòng khí mang để phát hiện sự rò rỉ, sử dụng xà phòng hoặc dung dịch phát hiện rò rỉ.

B.3.8.3 Sử dụng chất làm sạch loại sử dụng cho tiếp xúc điện đối với bộ suy giảm nếu thấy có các tiếp xúc nhiễu.

B.3.8.4 Máy ghi chậm có thể dẫn đến các đỉnh vuông do sự bỏ sót các pic nhỏ. Nếu tình trạng này không khắc phục được bằng cách điều chỉnh độ khuếch đại, thì tiến hành kiểm tra các bộ phận điện tử của máy ghi.