

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 10143:2013

ASTM D 6228–10

Xuất bản lần 1

**KHÍ THIÊN NHIÊN VÀ NHIÊN LIỆU DẠNG KHÍ –
XÁC ĐỊNH CÁC HỢP CHẤT LƯU HUỖNH
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ VÀ DETECTOR
QUANG HÓA NGỌN LỬA**

Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and flame photometric detection

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 10143:2013 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 6228-10 *Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 6228-10 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 10143:2013 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.

Khí thiên nhiên và nhiên liệu dạng khí – Xác định các hợp chất lưu huỳnh bằng phương pháp sắc ký khí và detector quang hóa ngọn lửa

Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and flame photometric detection

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định các hợp chất bay hơi chứa lưu huỳnh riêng lẻ trong các nhiên liệu dạng khí bằng sắc ký khí (GC) với detector quang hóa ngọn lửa (FPD) hoặc detector quang hóa ngọn lửa xung (pulsed flame photometric detector) (PFPD). Dải phát hiện đối với các hợp chất lưu huỳnh là từ 20 picogram đến 20 000 picogram (pg) (một phần triệu triệu gam) lưu huỳnh. Tức là tương đương từ 0,02 mg/m³ đến 20 mg/m³ hoặc 0,014 ppmv đến 14 ppmv lưu huỳnh trên cơ sở phân tích 1 mL mẫu.

1.2 Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp GC sử dụng sắc ký cột mao quản với các loại detector FPD hoặc PFPD.

1.3 Tiêu chuẩn này không nhằm mục đích nhận dạng tất cả các dạng lưu huỳnh riêng lẻ. Tổng hàm lượng lưu huỳnh của mẫu có thể tính từ tổng các hợp chất riêng lẻ đã xác định. Các hợp chất chưa biết được tính toán như các hợp chất chứa lưu huỳnh đơn.

1.4 Các giá trị tính theo hệ đơn vị SI là các giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị tính theo đơn vị inch-pound chỉ dùng để tham khảo.

1.5 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 các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

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).

TCVN 8355 (ASTM D 1265), *Khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG) – Lấy mẫu – Phương pháp thủ công.*

TCVN 10143:2013

TCVN 9794 (ASTM D 1945), *Khí thiên nhiên – Phương pháp phân tích bằng sắc ký khí.*

TCVN 10142 (ASTM D 5504), *Khí thiên nhiên và nhiên liệu dạng khí – Xác định các hợp chất lưu huỳnh trong bằng phương pháp sắc ký khí và quang hóa.*

ASTM D 3609, *Practice for calibration techniques using permeation tubes (Phương pháp hiệu chuẩn sử dụng các ống thấm).*

ASTM D 4468, *Test method for total sulfur in gaseous fuels by hydrogenolysis and rateometric colorimetry (Xác định tổng hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu dạng khí bằng phương pháp hydro hóa và so màu rateometric).*

ASTM D 4626, *Practice for calculation of gas chromatographic response factors (Phương pháp tính toán các hệ số phản hồi sắc ký khí).*

ASTM D 5287, *Practice for automatic sampling of gaseous fuels (Phương pháp tự động lấy mẫu nhiên liệu dạng khí).*

ASTM E 840, *Practice for using flame photometric detectors in gas chromatography (Phương pháp sử dụng detector quang hóa ngọn lửa trong sắc ký khí).*

EPA-15, *Determination of hydrogen sulfide, carbonyl sulfide and carbon disulfide emissions from stationary sources, 40 CFR, Chapter 1, Part 60, Appendix A (Phương pháp xác định các phát thải hydro sulfide, carbonyl sulfide và carbon disulfide từ các nguồn thải tĩnh, 40 CFR, Chương 1, Phần 60, Phụ lục A).*

EPA-16, *Semicontinuous determination of sulfur emissions from stationary sources, 40 CFR, Chapter 1, Part 60, Appendix A (Phương pháp bán liên tục xác định phát thải sulfide từ các nguồn thải tĩnh, 40 CFR, Chương 1, Phần 60, Phụ lục A).*

3 Thuật ngữ, định nghĩa

3.1 Viết tắt

3.1.1 Ký hiệu viết tắt thông thường của hợp chất hydrocarbon là để biểu thị số lượng các nguyên tử carbon trong hợp chất. Ký hiệu đứng đầu dùng để chỉ dạng mạch carbon, chỉ số dưới của ký hiệu sau biểu thị số lượng các nguyên tử carbon, ví dụ, decan mạch thẳng = n-C₁₀, isotetradecan mạch nhánh = i-C₁₄.

3.1.2 Thông thường các hợp chất lưu huỳnh được gọi theo các chữ cái đầu, theo tên hóa học chất hoặc công thức hóa học, ví dụ, methyl captan = MeSH, dimethyl sulfide = DMS, carbon sulfide = COS, di-*t*-butyl trisulfide = DtB-TS, và tetrahydrothiophen = THT hoặc thiophan.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Lấy mẫu

Phép phân tích thực hiện tại hiện trường là lý tưởng nhất để giảm thiểu khả năng mẫu bị biến chất của mẫu trong quá trình bảo quản. Bản chất hoạt động hóa học của các hợp chất chứa lưu huỳnh có thể gây các khó khăn trong quá trình lấy mẫu và phân tích. Các mẫu phải được thu thập và bảo quản trong các vật chứa không phản ứng với các hợp chất lưu huỳnh, ví dụ các túi Tedlar. Các vật chứa mẫu phải được điền đầy và xả sạch ít nhất ba lần để đảm bảo lấy được mẫu đại diện. Thiết bị phòng thử nghiệm cũng phải có tính trơ, ổn định tốt và thụ động với các chất khí có chứa các hợp chất lưu huỳnh đang được phân tích để đảm bảo các kết quả tin cậy. Yêu cầu thực hiện hiệu chuẩn thường xuyên và hàng ngày kiểm tra xác nhận đường hiệu chuẩn bằng các chất chuẩn ổn định. Các mẫu phải được phân tích trong vòng 24 h kể từ khi lấy mẫu để giảm thiểu sự biến chất của mẫu. Nếu độ ổn định của các hợp chất lưu huỳnh được chứng minh bằng thực nghiệm thì có thể kéo dài khoảng thời gian từ khi lấy mẫu đến khi phân tích mẫu. Xem ASTM D 1265 và ASTM D 5287.

4.2 Nạp mẫu

Bơm 1 mL mẫu vào máy sắc ký khí tại đó mẫu đi qua cột mao quản có khả năng tách các cấu tử lưu huỳnh.

4.3 Detector quang hóa ngọn lửa (FPD và PFPD)

Khi được đốt trong ngọn lửa giàu hydro, các hợp chất lưu huỳnh phát ra năng lượng ánh sáng đặc trưng đối với tất cả các dạng lưu huỳnh. Ánh sáng này có thể phát hiện bằng ống nhân quang (PMT). Tín hiệu của PMT tỷ lệ thuận với nồng độ hoặc hàm lượng lưu huỳnh. Hầu hết các hợp chất lưu huỳnh bao gồm cả các lưu huỳnh có mùi đều có thể được phát hiện theo phương pháp này.

4.4 Các detector khác

Phương pháp này được xây dựng chủ yếu cho FPD và PFPD. Tương tự như phương pháp sắc ký khí (GC) có thể sử dụng với các detector khác dành riêng cho lưu huỳnh miễn là chúng có đủ độ nhạy và khả năng chọn lọc đối với tất cả các hợp chất lưu huỳnh đang quan tâm trong phạm vi yêu cầu của thiết bị.

4.5 Các phương pháp sắc ký khí (GC) khác

Các phương pháp sắc ký khí (GC) sử dụng các loại detector quang hóa lưu huỳnh [xem TCVN 10142 (ASTM D 5504)], các detector điện hóa và khử rateometric (xem ASTM D 4468) hoặc loại khác đã có sẵn hoặc đang được nghiên cứu.

5 Ý nghĩa và ứng dụng

5.1 Nhiều nguồn khí thiên nhiên và khí dầu mỏ chứa các lượng và các loại hợp chất lưu huỳnh khác nhau, chúng là các loại có mùi, có tính ăn mòn thiết bị, và có thể gây ức chế hoặc phá hủy xúc tác sử dụng trong quá trình xử lý, vận hành và sử dụng khí.

5.2 Một lượng nhỏ các hợp chất lưu huỳnh có mùi thông thường từ 1 ppmv đến 4 ppmv được cho vào khí thiên nhiên và khí dầu mỏ hóa lỏng (LP) nhằm mục đích an toàn. Một số các hợp chất mùi có tính hoạt động hóa học nên có thể bị oxy hóa tạo thành các hợp chất ổn định hơn và có các ngưỡng mùi thấp hơn. Các nhiên liệu khí này được phân tích về các chất mùi lưu huỳnh để đảm bảo các mức mùi phù hợp về an toàn.

5.3 Tiêu chuẩn này đưa ra phương pháp để xác định các loại lưu huỳnh riêng biệt có trong nhiên liệu khí và tính toán tổng hàm lượng lưu huỳnh. Phương pháp sắc ký khí được sử dụng rộng rãi và thông dụng để xác định các thành phần khác trong nhiên liệu khí bao gồm các hợp chất hữu cơ và khí cố định [xem TCVN 9794 (ASTM D 1945)]. Phương pháp này chỉ ra cách sử dụng kỹ thuật sắc ký khí cụ thể dùng một trong các detector phổ biến hơn cho phép đo.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Máy sắc ký – Có thể sử dụng các loại máy sắc ký khí có các đặc tính sau:

6.1.1 Hệ thống nạp mẫu – Các mẫu khí được đưa vào máy sắc ký khí bằng cách sử dụng van lấy mẫu làm bằng thép không gỉ được vận hành tự động hoặc thủ công kèm theo lò gia nhiệt cho van, lò có khả năng hoạt động liên tục tại nhiệt độ cao hơn nhiệt độ lấy mẫu là 50 °C trên nhiệt độ mà tại đó khí được lấy mẫu. Các ống TFE-fluorocarbon làm bằng ethylen propylen flo hóa (FEP), ống thép không gỉ 316 thụ động với các chất khí hoặc các ống khác làm bằng các vật liệu không thấm, không hấp thụ và không phản ứng, càng ngắn càng tốt và có cùng nhiệt độ, dùng để chuyển mẫu từ vật chứa mẫu sang van lấy mẫu khí. Một vòng lấy mẫu 1,0 mL làm bằng vật liệu không phản ứng, như silica nung chảy khử hoạt tính hoặc thép không gỉ 316 thụ động với các chất khí được sử dụng để tránh sự phân hủy có thể xảy ra của các chất lưu huỳnh hoạt động. Đối với các dải nồng độ khác nhau có thể sử dụng các kích cỡ vòng lấy mẫu có thể tích cố định khác. Toàn bộ hệ thống đầu vào phải được ổn định tốt và được kiểm tra đánh giá thường xuyên về khả năng tương thích với các hàm lượng vết của các hợp chất lưu huỳnh hoạt động, như *tert*-butyl mercaptan.

6.1.1.1 Hệ thống bơm mẫu tại cột – Đối với detector quang hóa ngọn lửa (FPD), nên lắp một đoạn tiền cột đã khử hoạt tính dài từ 1 m đến 2 m vào phía trước của cột phân tích. Tiền cột được nối trực tiếp với van lấy mẫu để bơm mẫu tại cột.

6.1.1.2 Bơm chia dòng – Đối với PFPD, cột được nối với đầu bơm bay hơi gia nhiệt bằng đèn và được thiết kế để cung cấp bơm chia dòng tuyến tính (ví dụ, 50:1). Các bộ kiểm soát lưu lượng

khí mang kèm theo phải đảm bảo đủ độ chính xác để cung cấp các lưu lượng cột lặp lại và đảm bảo các tỷ lệ tách nhằm duy trì tính toàn vẹn của phép phân tích.

6.1.2 Máy tạo áp loại kỹ thuật số – Có thể trang bị bộ chuyển đổi áp suất/chân không làm bằng thép không gỉ đã được hiệu chuẩn có màn hình hiện số nhằm thực hiện quy trình lấy mẫu tại các áp suất khác nhau để xây dựng đường hiệu chuẩn.

6.1.3 Lập trình nhiệt độ cột – Máy sắc ký phải có khả năng hoạt động với chế độ vận hành nhiệt độ tuyến tính được lập trình trên dải từ 30 °C đến 200 °C với tốc độ nâng nhiệt bằng 0,1 °C/min đến 30 °C/min. Tốc độ nâng nhiệt phải đảm bảo tái lập để có được độ lặp lại thời gian lưu bằng 0,05 min (3 s).

6.1.4 Khí mang và bộ kiểm soát khí detector – Bộ kiểm soát lưu lượng không đổi của khí mang và khí detector là rất quan trọng nhằm tối ưu và đảm bảo hiệu suất phân tích. Tốt nhất là cung cấp bộ kiểm soát gồm thiết bị điều chỉnh áp suất và thiết bị khống chế dòng cố định. Tốc độ dòng cố định được đo bằng các thiết bị phù hợp và lưu lượng khí yêu cầu được chỉ báo bằng đồng hồ áp suất. Nhiều bộ kiểm soát lưu lượng có khả năng duy trì lưu lượng khí không đổi tại các tốc độ dòng yêu cầu $\pm 1\%$ cũng sử dụng được. Áp suất khí cung cấp vào máy sắc ký khí phải lớn hơn áp suất qui định của khí tại thiết bị ít nhất là 69 kPa (10 psi) để bù cho áp suất ngược của hệ thống. Nói chung, áp suất cung cấp bằng 552 kPa (80 psi) sẽ là phù hợp.

6.1.5 Detector – Trong phương pháp này sử dụng detector quang hóa ngọn lửa (FPD) hoặc detector quang hóa ngọn lửa xung (PFPD) được hiệu chuẩn theo chế độ lưu huỳnh-cụ thể. Các detector khác nêu tại 4.4 không bao gồm trong phương pháp này (xem ASTM E840). Detector của phương pháp này có thể từ nhiều hãng sản xuất khác nhau; tuy nhiên, có các thay đổi trong thiết kế. Detector quang hóa ngọn lửa xung (PFPD) là một trong số các thiết kế mới của PFD. Áp suất và lưu lượng dòng khí hydro và không khí có thể là khác nhau. Việc lựa chọn detector thường dựa trên khả năng làm việc của nó đối với những mục đích sử dụng cụ thể. Detector được cài đặt theo các đặc tính kỹ thuật của nhà sản xuất và điều chỉnh đến hiệu suất tốt nhất về độ nhạy và khả năng chọn lọc theo yêu cầu.

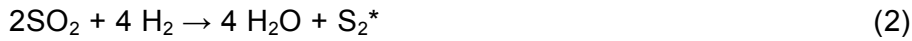
6.1.5.1 Nguyên tắc vận hành – Khi các hợp chất có chứa lưu huỳnh được đốt trong ngọn lửa giàu hydro, chúng chuyển một cách định lượng thành các loại S_2^* trong trạng thái kích thích (Phương trình 1 và Phương trình 2). Ánh sáng được phát ra từ các dạng này được phát hiện bằng ống nhân quang (PMT) (Phương trình 3).

6.1.5.2 Detector quang hóa ngọn lửa (FPD) – Trong FPD thường sử dụng bộ lọc giải thông quang 393 nm để làm tăng độ nhạy phát hiện. Độ chọn lọc thông thường trong khoảng từ 10^6 đến 1 theo khối lượng lưu huỳnh trên khối lượng carbon.

6.1.5.3 Detector quang hóa ngọn lửa xung (PFPD) – Trong PFPD sự lan truyền của ngọn lửa tạo ra các phản ứng pha khí sẽ dẫn đến sự phát xạ ánh sáng với phổ và khoảng thời gian phát quang đặc trưng. Sự chênh lệch của khoảng thời gian phát xạ cụ thể kết hợp cùng bộ lọc quang dải rộng và động học của ngọn lửa lan truyền, cho phép sử dụng các thông tin về thời gian và

TCVN 10143:2013

bước sóng để cải thiện độ nhạy và độ chọn lọc của PFPD. Khả năng chọn lọc của PFPD tương ứng với hydrocarbon bằng 10^6 hoặc tốt hơn, phụ thuộc vào cài đặt cổng và các yếu tố khác. Sử dụng các cổng điện tử cho phép thu được hai sắc ký đồng thời cùng chọn lọc (ví dụ, lưu huỳnh và hydrocarbon).



trong đó

$h\nu$ là năng lượng ánh sáng phát ra.

6.1.5.4 Sự phản hồi của detector – Cường độ ánh sáng không tuyến tính với nồng độ của lưu huỳnh nhưng xấp xỉ tỷ lệ thuận với bình phương nồng độ của lưu huỳnh. Mối tương quan giữa độ phản hồi của detector (R_D) và nồng độ lưu huỳnh (S) được biểu thị tại Phương trình 4 và Phương trình 5. Hệ số n thường nhỏ hơn 2,0.

$$R_D \propto [S]^n \quad (4)$$

$$\text{Log } [S] \propto 1/n \text{ Log } R \quad (5)$$

trong đó

n là hệ số hàm số mũ (từ 1,7 đến 2,0)

6.1.5.5 Độ tuyến tính – Có thể xây dựng đường chuẩn tuyến tính sử dụng đồ thị log-log. Một số thiết bị cung cấp các thuật toán điện tử tùy chọn để có tín hiệu trực tiếp với độ nhạy tuyến tính. Dải động lực của mối tương quan tuyến tính này xấp xỉ bằng 1×10^3 .

6.2 Cột – Cột mao quản được chọn phải tương thích với detector và các yêu cầu về tốc độ dòng khí của detector.

6.2.1 Cột FPD – Sử dụng cột dạng ống mở bằng silica nung chảy có đường kính trong 0,53 mm dài 60 m có màng mỏng dày 5 μm bằng pha lỏng methyl silicon liên kết.

6.2.2 Cột PFPD – Sử dụng cột mao quản bằng silica nung chảy có đường kính bằng hoặc nhỏ hơn 0,32 mm và chiều dài vừa đủ (ví dụ, 30 m hoặc 60 m) và pha để tách lưu huỳnh. Sử dụng khí mang có tốc độ thấp hơn hoặc bằng 2,0 mL/min.

6.2.3 Cột phải có thời gian lưu và độ phân giải phù hợp dưới các điều kiện thực nghiệm nêu tại 7.3. Ví dụ về cột mao quản và các điều kiện vận hành sử dụng cho FPD được nêu tại Bảng 1. Hai ví dụ về các cột và điều kiện vận hành sử dụng cho PFPD được nêu tại Bảng 2. Cũng có thể sử dụng các cột khác nếu chúng có thể cung cấp hiệu suất tách tương đương.

6.3 Thu thập dữ liệu

6.3.1 Máy ghi – Có thể sử dụng máy ghi có thang đo từ 0 mV đến 1 mV hoặc loại tương đương, có thời gian nhạy toàn thang đo bằng hoặc nhỏ hơn 2 s.

6.3.2 Máy ghi tích phân – Khuyến cáo sử dụng máy ghi tích phân loại điện tử hoặc máy tính. Máy và phần mềm phải có khả năng:

6.3.2.1 Thể hiện sắc ký đồ dưới dạng đồ thị.

6.3.2.2 Hiện thị các diện tích pick sắc ký ở dạng số.

6.3.2.3 Nhận dạng các pic bằng thời gian lưu hoặc thời gian lưu tương đối, hoặc cả hai.

Bảng 1 – Các thông số vận hành GC-FPD

Vòng mẫu khí:	1,0 mL tại 120 °C
Loại bơm:	Trên cột
Cột:	60 m × đường kính trong 0,53 mm × màng mỏng 5 μ , cột ống hở bằng silica nung chảy với pha lỏng methyl silicon liên kết
Khí mang:	He tại 11,0 mL/min hoặc tốc độ dòng chảy cho phép CH ₄ rửa giải tại thời gian khoảng 2,1min
Lò sấy cột:	30 °C giữ trong 1,5 min, 15 °C/min đến 200 °C, giữ trong 8 min, hoặc theo yêu cầu
Detector:	Detector quang hóa ngọn lửa (FPD), tỷ lệ H ₂ /không khí được xác định bởi nhà sản xuất, 250 °C, 20 mL/min, heli tạo khí

Bảng 2 – Các thông số vận hành GC-PFPD

Thông số	Cột 1	Cột 2
Vòng mẫu khí:	1,0 mL tại 150 °C	1,0 mL tại 150 °C
Loại bơm:	Chia dòng, tỷ lệ chia dòng 50:1	Chia dòng, tỷ lệ chia dòng 50:1
Cột:	Cột Agilent GS-Gaspro PLOT, 60 m × đường kính trong 0,53 mm	Cột Agilent J&W lựa chọn lưu huỳnh thấp, 60 m × đường kính trong 0,53 mm
Khí mang:	He tại 2 mL/min	He tại 2 mL/min
Lập trình lò:	60 °C giữ trong 2 min, 20 °C/min đến 260 °C, giữ trong 5 min, tổng thời gian chạy là 17 min	50 °C giữ trong 2 min, 5 °C/min đến 200 °C, giữ trong 0,1 min, tổng thời gian chạy là 35,1 min
Detector:	Detector quang hóa ngọn lửa xung (PFPD), tỷ lệ H ₂ /không khí được điều chỉnh đối với phân tích lưu huỳnh, 250 °C, buồng đốt 2 mm, bộ lọc quang học BG-12, R1924 PMT	Detector quang hóa ngọn lửa xung (PFPD), tỷ lệ H ₂ /không khí được điều chỉnh đối với phân tích lưu huỳnh, 200 °C, buồng đốt 2 mm, bộ lọc quang học BG-12, R1924

7 Thuộc thử và vật liệu

7.1 Các ống chuẩn thấm lưu huỳnh – Đối với tất cả các phép hiệu chuẩn, các khí chuẩn được lấy tại tốc độ dòng và nhiệt độ không đổi từ một hay được kết hợp từ nhiều ống thấm được chứng nhận. Định kỳ cân từng ống thấm chính xác đến 0,1 mg sau khi tốc độ thấm được cân bằng và duy trì không đổi. Nồng độ chuẩn được tính theo khối lượng mất đi và tốc độ làm loãng dòng khí. Các tạp chất được thấm từ các ống cần được phát hiện, đo và tính vào khối lượng thất thoát, nếu chúng xuất hiện cao hơn mức 0,1 % của các dạng lưu huỳnh thấm vào. Xem ASTM D 3609.

7.2 Các bình chứa khí nén chuẩn – Sử dụng như một biện pháp thay thế có thể sử dụng các chất chuẩn khí lưu huỳnh hỗn hợp nếu có sẵn các biện pháp đảm bảo độ chính xác và ổn định của hỗn hợp. Các hỗn hợp này có thể là nguyên nhân gây sai số nếu trong quá trình bảo quản không đảm bảo độ ổn định của chúng. (**Cảnh báo** – Các hợp chất lưu huỳnh dễ bắt lửa và độc hoặc gây chết người nếu nuốt hoặc hít phải).

7.3 Khí mang – Heli, hydro, hoặc nitơ có độ tinh khiết cao (độ tinh khiết tối thiểu bằng 99,999 %). (**Cảnh báo** – Heli, hydro, và nitơ là các khí nén dưới áp suất cao). Cần tinh chế thêm bằng các rây phân tử hoặc các tác nhân phù hợp khác để đuổi nước, oxy và các hydrocarbon. Áp suất sẵn có phải đủ để đảm bảo tốc độ dòng khí mang không đổi (xem 6.1.4).

7.3.1 FPD và PFPD có các yêu cầu khác nhau đối với tốc độ dòng khí mang. Ví dụ, đối với PFPD, tốc độ dòng khí mang không được vượt quá 2,0 mL/min (He) để tránh làm nguội ngọn lửa. Tham vấn hướng dẫn của nhà sản xuất detector.

7.3.2 Khi sử dụng hydro làm khí mang, có thể cần điều chỉnh tốc độ dòng hydro cho detector; tham vấn hướng dẫn của nhà sản xuất detector.

7.3.3 Đối với PFPD, không sử dụng nitơ làm khí mang.

7.4 Hydro – Hydro có độ tinh khiết cao (độ tinh khiết tối thiểu bằng 99,999 %) sử dụng làm nhiên liệu cho cả hai loại detector. (**Cảnh báo** – Hydro là chất khí rất dễ bắt lửa dưới áp suất cao).

7.5 Không khí – Không khí nén có độ tinh khiết cao (độ tinh khiết tối thiểu bằng 99,999 %) được sử dụng làm chất oxy hóa cho cả hai loại detector. (**Cảnh báo** – Không khí nén ở áp suất cao là tác nhân góp phần gây cháy nổ).

8 Chuẩn bị thiết bị và hiệu chuẩn

8.1 Máy sắc ký – Đưa thiết bị vào vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Các điều kiện vận hành thông thường được nêu tại Bảng 1 (FPD) và Bảng 2 (PFPD).

8.2 Detector – Đưa detector vào vận hành theo các hướng dẫn của nhà sản xuất. Lưu lượng dòng không khí và hydro là rất quan trọng và bắt buộc phải điều chỉnh chính xác theo hướng dẫn cung cấp bởi nhà sản xuất.

8.2.1 Detector quang hóa ngọn lửa (FPD) – Với ngọn lửa được đốt của FPD, theo dõi giám sát tín hiệu để xác định sự phù hợp với tín hiệu nhiễu và độ trôi/lệch do nhà sản xuất qui định. Phải duy trì ngọn lửa của FPD để có độ nhạy ổn định và tối ưu nhất trong dải phát hiện.

8.2.2 Detector quang hóa ngọn lửa xung (PFPD) – Đảm bảo rằng sự phát xạ của lưu huỳnh, tần số xung, cổng điện tử, khả năng phát hiện đã tính là phù hợp với tiêu chuẩn kỹ thuật của nhà sản xuất.

8.3 Bơm mẫu – Sử dụng vòng mẫu loại 1,0 mL để kiểm tra. Có thể xác định đường hiệu chuẩn tuyến tính bằng cách sử dụng các chất chuẩn có các nồng độ khác nhau hoặc bằng cách bơm chất chuẩn đơn lẻ tại áp suất khác nhau từ 13,3 kPa đến 133 kPa (100 torr đến 1000 torr). Nếu sử dụng cách bơm chất chuẩn đơn lẻ thì nồng độ của cấu tử lưu huỳnh dùng để hiệu chuẩn được tính theo phương trình sau:

$$S_n = (P_s / P_o) \times C_n \quad (6)$$

trong đó

S_n là nồng độ tính được từ hợp chất lưu huỳnh trong mẫu khí trên cơ sở mol hoặc thể tích;

P_s là áp suất lấy mẫu tuyệt đối;

P_o là áp suất tuyệt đối của môi trường phòng thử nghiệm;

C_n là nồng độ của hợp chất lưu huỳnh trong chất chuẩn hiệu chuẩn.

8.4 Hiệu chuẩn độ phản hồi của detector – Tiến hành phân tích hiệu chuẩn khí sẽ nhận được các sắc ký đồ và diện tích pic. Xác định dải tuyến tính của phản hồi detector sử dụng các phương pháp bơm mẫu như đã nêu tại 8.3. Vẽ đồ thị log/log hoặc xây dựng đồ thị tuyến tính theo hệ số tương quan tuyến tính đã tính. Tính hệ số phản hồi tương đối của lưu huỳnh (xem ASTM D 4626) của từng hợp chất lưu huỳnh tại áp suất môi trường theo:

$$F_n = (S_n / A_n) \times L_n \quad (7)$$

trong đó

F_n là hệ số phản hồi lưu huỳnh của hợp chất;

S_n là nồng độ của hợp chất lưu huỳnh trong mẫu khí trên cơ sở mol hoặc thể tích;

A_n là diện tích pic của hợp chất lưu huỳnh đo được;

L_n là số mol của lưu huỳnh trong hợp chất.

Ví dụ:

Giả sử 1,0 ppvm dimethyl sulfide (DMS) được bơm bằng vòng mẫu 1,0 mL.

TCVN 10143:2013

1 ppvm DMS = $62,13/22,41 = 2,772 \text{ mg/m}^3$ (từ Bảng 3). 1,0 mL của 1 ppvm DMS = 2772 pg DMS = $2772 \times 51,61 \% = 1430 \text{ pg S}$. Nếu diện tích pic của độ nhạy DMS là 15 850 số đếm, thì hệ số phản hồi F_n (S/pic là $1430/15 850 \times 1 = 9,02 \times 10^2$ (pg lưu huỳnh/đơn vị diện tích). hệ số độ nhạy (F_n) của 1,0 mL bơm vào = $1,0/15 850 \times 1 = 63 \times 10^{-6}$ (ppvm DMS/đơn vị diện tích).

Tất cả các hợp chất lưu huỳnh của cùng một nhóm phải có hệ số phản hồi xấp xỉ như nhau. Hệ số phản hồi (F_n) của từng hợp chất lưu huỳnh phải nằm trong khoảng 10 % của F_n đối với metyhl sulfide. Sự thay đổi hàng ngày của F_n không được lớn hơn 5 %. Nếu F_n vượt quá giới hạn này thì phải bảo dưỡng detector và điều chỉnh lại tốc độ dòng để tối ưu hóa hiệu suất detector. Bảng 3 liệt kê các hợp chất lưu huỳnh thông thường có trong nhiên liệu khí và các tính chất của chúng để sử dụng trong tính toán.

Bảng 3 – Các đặc tính vật lý của các hợp chất lưu huỳnh thông thường

Hợp chất	Khối lượng phân tử tương đối (Phân tử lượng)	% lưu huỳnh	Điểm sôi, °C	Áp suất hơi, kPa tại 37,8 °C
H ₂ S	34,08	94,09	-60,3	...
COS	60,08	53,27	-50,2	...
MeSH	48,11	66,65	6,2	214
ErSH	62,13	51,61	35,0	112
DMS	62,13	51,61	37,3	103
CS ₂	76,14	84,23	46,5	...
iPrSH	76,16	42,10	52,6	61
TBM	90,19	35,55	64,0	41
nPrSH	76,16	42,10	67,0	35
MES	76,16	42,10	67,0	36
THT	88,17	36,37	120	4,6
di-EtS	90,19	35,55	92,0	...
DMDS	94,20	68,08	109,7	...
di-Et-DS	122,25	52,46	154,0	...

8.5 Cản trở – Có hai loại cản trở phải được giảm thiểu để đảm bảo định lượng tin cậy.

8.5.1 Hydrocarbon gây giảm nồng độ – Hydrocarbon gây ra hiệu ứng giảm nồng độ khi phát hiện lưu huỳnh do chúng sây ra một lượng lớn carbon dioxide trong ngọn lửa làm ngăn cản sự tạo thành SO₂. Có thể giảm thiểu hiện tượng giảm nồng độ bằng cách tối ưu hóa các điều kiện sắc ký để tách các cấu tử lưu huỳnh đang quan tâm từ lượng lớn hydrocarbon có mặt trong mẫu. Có thể sử dụng detector ion hóa ngọn lửa (FID) hoặc detector dẫn nhiệt (TCD) để nhận diện các hydrocarbon gây cản trở. Nếu sử dụng PFPD, thì có thể cấu hình kênh thứ hai để giám sát theo dõi sự xuất hiện của hydrocarbon, như thể hiện trên Hình 2 và Hình 3. Nếu nồng độ lưu huỳnh cao hơn

đáng kể so với giới hạn phát hiện của phương pháp thì có thể pha loãng mẫu hoặc bơm một lượng mẫu nhỏ hơn để giảm bớt hiệu ứng giảm nồng độ.

8.5.1.1 Tự giảm nồng độ – Trong các trường hợp khác, sự đảo ngược của phản ứng nêu tại Phương trình (3) sẽ gây ra hiện tượng tự giảm nồng độ. Điều đó xảy ra khi ánh sáng phát ra được hấp thụ trở lại trước khi tới bộ nhân quang. Hiện tượng này xuất hiện nồng độ rất cao của loại lưu huỳnh bất kỳ tại ngọn lửa trên dải tuyến tính của detector. Như vậy thường tạo ra pic dạng chữ M với tín hiệu bị đảo ngược tại đỉnh pic của cấu tử, thì có thể nhận dạng nhầm như hai hợp chất rửa giải gần nhau. Việc bơm một lượng mẫu nhỏ hoặc làm loãng mẫu có thể loại trừ được hiệu ứng này.

8.6 Sắc ký – Sắc ký của các phép phân tích khí thiên nhiên thông thường được thể hiện trên Hình 1, Hình 2 và Hình 3 (độ nhạy tương ứng theo thời gian lưu). Thời gian lưu của các cấu tử lưu huỳnh đã chọn có sắc ký đồ tại Hình 1 được liệt kê ở Bảng 4. Thời gian lưu có thể thay đổi đáng kể tùy thuộc vào các điều kiện sắc ký. Trình tự rửa giải và độ doãng rộng của các pic lưu huỳnh cũng như hình dạng của pic phải được duy trì giống nhau. Sự phân giải là phù hợp khi đạt được sự phân tách đường nền của hai pic liền kề. Sự phân tách đường nền của hai pic được xác định khi tín hiệu detector của hợp chất đầu tiên quay trở về một điểm tại ít nhất là thấp hơn 5 % của pick nhỏ nhất trong hai pic.

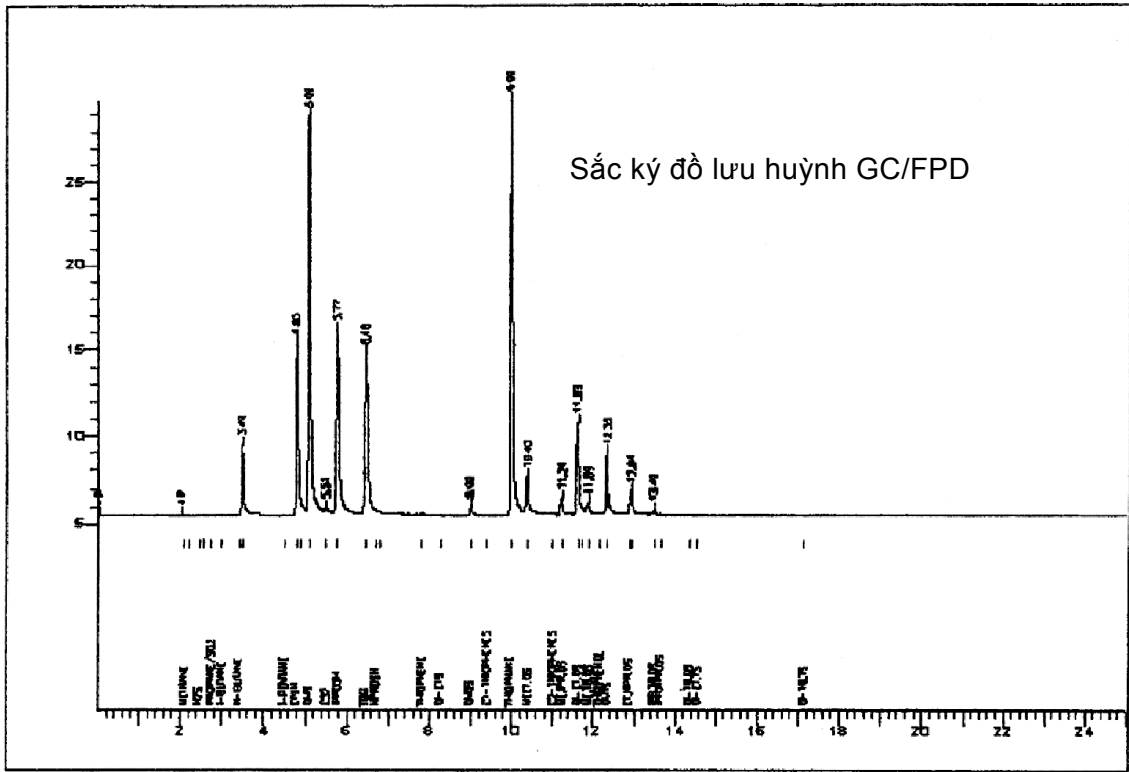
9 Cách tiến hành

9.1 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

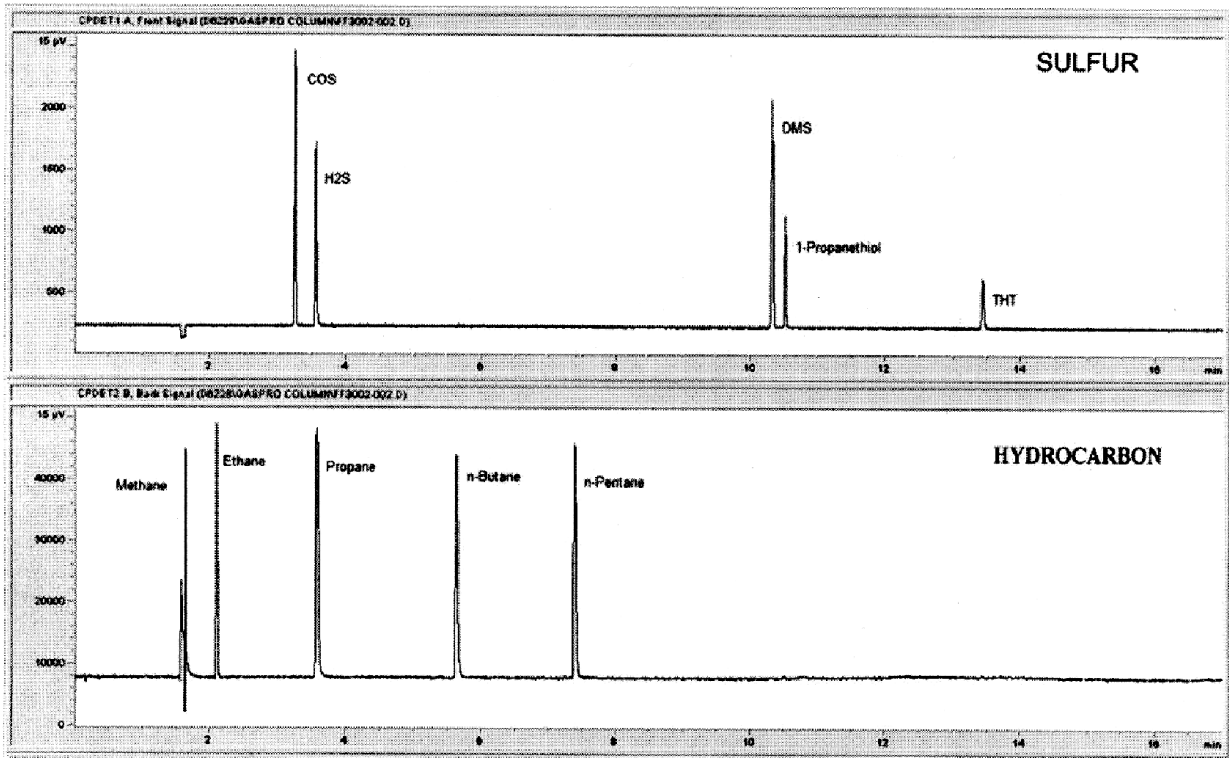
9.1.1 Mẫu khí – Các mẫu được chuyển đến phòng thử nghiệm trong các vật chứa có áp suất cao được ổn định đặc biệt hoặc trong các túi Tedlar tại áp suất môi trường. Các mẫu phải được tiến hành phân tích càng sớm càng tốt, tốt nhất là trong vòng 24 h kể từ khi lấy mẫu.

9.2 Cài đặt thiết bị – Cài đặt GC, cột và detector theo các thông số vận hành nêu tại Bảng 1 (FPD) hoặc Bảng 2 (PFPD).

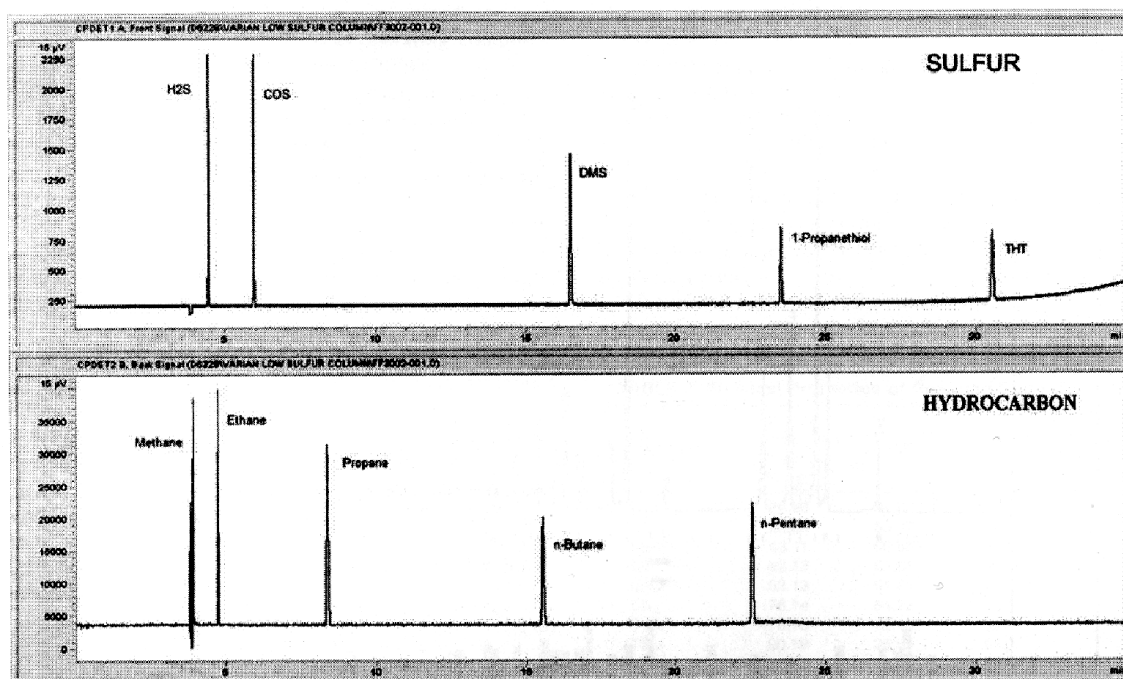
9.3 Hiệu suất thiết bị – Phân tích các chất chuẩn đã chọn để kiểm tra xác nhận tính năng của sắc ký (xem 8.6), thời gian lưu (Bảng 4), và các hệ số phản hồi (xem 8.4). Thực hiện hiệu chuẩn tại thời điểm bắt đầu và kết thúc mỗi lần chạy hoặc một loạt các lần chạy sắc ký trong vòng 24 h giá trị hiệu chuẩn không được vượt quá $\pm 5\%$.



Hình 1 – Sắc ký đồ của hỗn hợp khí thiên nhiên đã tạo mùi thu được khi sử dụng FPD và các điều kiện nêu tại Bảng 1



Hình 2 – Sắc ký đồ đồng thời của lưu huỳnh và hydrocarbon của hỗn hợp khí thiên nhiên thu được khi sử dụng PFPD và các điều kiện nêu tại Bảng 2, cột #1.



Hình 3 – Sắc ký đồ đồng thời của lưu huỳnh và hydrocarbon của hỗn hợp khí thiên nhiên thu được khi sử dụng PFPD và các điều kiện nêu tại Bảng 2, cột #2.

Bảng 4 – Thời gian lưu của các cấu tử lưu huỳnh thể hiện trên Hình 1

Thời gian lưu, min	Hợp chất	Thời gian lưu, min	Hợp chất	Thời gian lưu, min	Hợp chất
2,09	metan	5,50	CS ₂	11,23	M-iPr-DS
2,20	etan	5,80	iPrSH	11,62	DEDS
2,45	H ₂ S	6,45	TBM	11,74	M-nPr-DS
2,55	COS	6,70	nPrSH	11,90	M-tB-DS
2,65	propan	6,80	MES	12,35	DMTS
3,00	<i>i</i> -butan	7,80	thiophen	12,87	E-nPr-DS
3,40	<i>n</i> -butan	8,25	DES	12,98	DiPr-DS
3,52	MeSH	9,00	DMDS	13,50	iPr-tB-DS
4,50	<i>i</i> -pentan	9,42	M-thiophenes	13,65	iPr-nPr-DS
4,75	EISH	9,95	THT	14,35	DtB-DS
4,90	<i>n</i> -pentan	10,37	MEDS	14,55	DEt-TS
5,10	DMS	11,00	C ₂₇ -thiophenes	17,15	DtB-TS

9.4 Hiệu chuẩn ngoại – Tiến hành phân tích hỗn hợp chất chuẩn hiệu chuẩn ít nhất một ngày hai lần hoặc với tần suất yêu cầu để kiểm tra xác nhận đường hiệu chuẩn đã xác định tại 8.3 và 8.4 và xác định các hệ số phản hồi tiêu chuẩn đối với các phép phân tích mẫu thử.

TCVN 10143:2013

9.5 Phân tích mẫu – Tháo xả và làm sạch các ống dẫn từ vật chứa mẫu qua vòng mẫu trong thiết bị sắc ký khí. Bơm 1,0 mL bằng van lấy mẫu khí như tại 8.3. Nếu cỡ mẫu vượt quá dải tuyến tính của detector, thì giảm cỡ mẫu bằng cách sử dụng vòng mẫu nhỏ hơn hoặc áp suất lấy mẫu thấp hơn. Tiến hành phân tích theo các điều kiện qui định tại Bảng 1 (FPD) hoặc Bảng 2 (PFPD). Nhận được các số liệu sắc ký đồ bằng các máy ghi điện thế (đồ thị), bộ tích phân hiện số, hoặc hệ thống các số liệu sắc ký trên cơ sở máy tính. Kiểm tra màn hình hiển thị đồ thị hoặc các số liệu đối với các sai số, ví dụ, số liệu cấu tử ngoài phạm vi, và nếu cần thì lặp lại quá trình bơm và phép phân tích. Sự chênh lệch giữa các diện tích pic tương ứng của các lần chạy lặp lại không được vượt quá 5 %.

9.6 Nhận dạng hợp chất – Các hợp chất lưu huỳnh được nhận dạng theo các thời gian lưu của chúng được thiết lập trong quá trình hiệu chuẩn. Tất cả các hợp chất không có chuẩn đối chứng được nhận diện là các hợp chất chưa biết đơn lẻ.

10 Tính kết quả

10.1 Xác định diện tích pic sắc ký của từng cấu tử và sử dụng hệ số phản hồi (Phương trình 7) nhận được từ phép hiệu chuẩn để tính lượng của từng hợp chất lưu huỳnh có mặt được hiệu chỉnh theo áp suất bơm. Lượng của từng hợp chất lưu huỳnh chưa biết được tính bằng cách sử dụng hệ số phản hồi của hợp chất liền kề gần nhất đã xác định, trừ trường hợp hợp chất đó thể hiện dạng pic không bình thường:

$$C_n = (A_n / F_n) (P_o / P_s) / L_n \quad (8)$$

trong đó

C_n là nồng độ của hợp chất lưu huỳnh trong mẫu khí trên cơ sở mol hoặc thể tích;

A_n là diện tích pic của hợp chất lưu huỳnh đo được;

F_n là hệ số phản hồi lưu huỳnh của hợp chất;

P_o là áp suất của môi trường phòng thử nghiệm;

P_s là áp suất lấy mẫu;

L_n là số mol của lưu huỳnh trong hợp chất.

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo nhận dạng và nồng độ của từng hợp chất lưu huỳnh riêng lẻ theo ppvm. Báo cáo tổng của tất cả các cấu tử lưu huỳnh phát hiện được chính xác đến ppvm hoặc pg là kết quả lưu huỳnh tổng.

12 Độ chụm và độ chệch

12.1 Độ chụm – Độ chụm của phương pháp này được xác định trên cơ sở hỗn hợp lưu huỳnh tiêu chuẩn trong methan, hỗn hợp này ổn định trong quá trình thực hiện phép thử. Phương pháp kiểm tra thống kê các kết quả thử của phòng thử nghiệm như sau:

12.1.1 Độ lặp lại FPD (một thí nghiệm viên và thiết bị) – Sự chênh lệch giữa các 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, 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 sau. Các kết quả của một phòng thử nghiệm đối với FPD được nêu tại Bảng 5.

12.1.2 Độ lặp lại PFPD (một thí nghiệm viên và thiết bị) – Sự chênh lệch giữa các 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, 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 sau. Các kết quả của một phòng thử nghiệm đối với PFPD được nêu tại Bảng 6.

12.1.3 Độ tái lập (các thí nghiệm viên, thiết bị và các phòng thử nghiệm khác nhau)

Do hiện nay không có sẵn các mẫu đối chứng/chuẩn ổn định trong thời gian thử nghiệm dài, cần cho phép xác định này, nên không thể xác định được độ tái lập.

12.2 Độ chệch – Do không có chất chuẩn được chấp nhận để xác định độ chệch, nên không có qui định về độ chệch.

Bảng 5 – Độ lặp lại (một thí nghiệm viên và thiết bị) của detector quang hóa ngọn lửa (FPD)

Hợp chất lưu huỳnh	ppvm	Độ lặp lại
COS	2,07	± 0,06
DMS	3,63	± 0,12
NPM	3,72	± 0,12
DMDS	2,00	± 0,06
THT	6,44	± 0,16

Bảng 6 – Độ lặp lại (một thí nghiệm viên và thiết bị) của detector quang hóa ngọn lửa xung (PFPD)

Hợp chất lưu huỳnh	Cột 1		Cột 2	
	ppvm	Độ lặp lại	ppvm	Độ lặp lại
COS	4,16	±0,05	5,37	±0,11
H ₂ S	3,59	±0,10	4,64	±0,11
DMS	3,63	±0,09	5,14	±0,10
1-propanethiol	3,22	±0,05	3,86	±0,07
THT	3,01	±0,10	6,13	±0,09