

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 10142:2013**

**ASTM D 5504–12**

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 QUANG HÓA**

*Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and  
gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence*

**HÀ NỘI – 2013**



## Lời nói đầu

**TCVN 10142:2013** được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 5504-12 *Test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence*, với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 5504-12 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

**TCVN 10142:2013** 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 quang hóa

*Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence*

### 1 Phạm vi áp dụng

**1.1** Tiêu chuẩn này chủ yếu áp dụng để xác định các hợp chất bay hơi chứa lưu huỳnh khác biệt trong các nhiên liệu dạng khí có hàm lượng methan cao như khí thiên nhiên. Phương pháp này được áp dụng có hiệu quả đối với các loại mẫu khí khác bao gồm không khí, khí lên men, khí từ bãi chôn lấp (landfill) và khí nhiên liệu của nhà máy lọc dầu. Dải phát hiện đối với các hợp chất lưu huỳnh là từ mười (10) đến một triệu (1 000 000) picogram lưu huỳnh, tương đương từ 0,01 mg/m<sup>3</sup> đến 1 000 mg/m<sup>3</sup>, trên cơ sở phân tích 1 mL (1 cc) mẫu.

**1.2** Dải phát hiện của phương pháp này có thể mở rộng đến nồng độ cao hơn bằng cách pha loãng hoặc chọn vòng mẫu nhỏ hơn.

CHÚ THÍCH 1: Pha loãng sẽ làm giảm độ chụm của phương pháp.

**1.3** Tiêu chuẩn này không nhằm mục đích nhận dạng tất cả các loại lưu huỳnh có trong mẫu. Tiêu chuẩn này chỉ xác định được các hợp chất rửa giải qua cột đã lựa chọn dưới các điều kiện sắc ký quy định. Tín hiệu của detector đối với lưu huỳnh là đẳng mol (equimolar) đối với tất cả các hợp chất nêu tại phạm vi áp dụng (1.1) của tiêu chuẩn này. Do vậy, các hợp chất chưa được nhận biết cũng được xác định với độ chụm bằng độ chụm như đối với các chất đã nhận biết. Tổng hàm lượng lưu huỳnh được xác định từ tổng các cấu tử được định lượng riêng lẻ.

**1.4** Các giá trị tính theo hệ đơn vị SI là các giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị trong ngoặc đơn là 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 9794 (ASTM D 1945), *Khí thiên nhiên – Phương pháp phân tích bằng sắc ký khí.*

ASTM D 1072, *Test method for total sulfur in fuel gases by combustion and barium chloride titration (Phương pháp xác định lưu huỳnh tổng trong khí nhiên liệu bằng phương pháp đốt và chuẩn độ bari chloride).*

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 (Phương pháp xác định lưu huỳnh tổng có trong nhiên liệu dạng khí bằng quá trình hydro hóa và đo màu rateometric)*

ASTM E 177, *Practice for use of the terms precision and bias in ASTM test methods (Sử dụng các thuật ngữ về độ chụm và độ chệch trong các phương pháp thử ASTM)*

ASTM E594, *Practice for testing flame ionization detectors used in gas or supercritical fluid chromatography (Phương pháp sử dụng các detector ion hóa ngọn lửa trong sắc ký khí hoặc sắc ký lỏng siêu tới hạn)*

ASTM E691, *Practice for conducting an Interlaboratory study to determine the precision of a test method (Phương pháp thực hiện chương trình nghiên cứu liên phòng để xác định độ chụm của một phương pháp thử).*

## **3 Tóm tắt phương pháp**

**3.1** Phép phân tích các hợp chất lưu huỳnh dạng khí là rất khó khăn do tính hoạt động hóa học của chúng. Rất khó lấy mẫu và phân tích chúng. Phép phân tích thực hiện tại hiện trường là lý tưởng nhất để giảm thiểu khả năng mẫu bị biến chất, đó chính là một yếu tố cần xem xét trong phân tích. Mẫu phải được lấy và chứa trong các vật chứa không có khả năng phản ứng với các hợp chất lưu huỳnh, như các bình thép silic, các túi Tedlar với các đầu nối bằng polypropylen hoặc các vật liệu tương đương. Các mẫu chứa trong túi Tedlar đòi hỏi được bảo vệ tránh ánh sáng và nhiệt. Dụng cụ dùng trong phòng thử nghiệm phải có tính trơ hoặc thụ động với các chất khí để đảm bảo các kết quả tin cậy.

**3.2** Một mililit (cc) mẫu được bơm vào sắc ký khí tại đó mẫu được rửa giải qua cột sắc ký loại cột phân tách ống mở có đường kính lớn, màng dày với pha lỏng là methyl silicon hoặc cột phù hợp khác và được tách thành các thành phần riêng biệt.

**3.3 Phát hiện lưu huỳnh bằng quang hóa** – Khi các hợp chất lưu huỳnh được rửa giải từ cột sắc ký khí, chúng được chuyển hóa trong detector ion hóa ngọn lửa (FID) hoặc trong vùng đốt nóng. Các sản phẩm được thu gom và chuyển đến detector quang hóa lưu huỳnh (SCD). Kỹ thuật thực hiện như trên đưa ra tín hiệu phản hồi tuyến tính, nhạy và chọn lọc đối với các hợp chất lưu huỳnh dễ bay hơi và có thể được sử dụng khi thu thập các số liệu về hydrocarbon và khí cố định từ FID.

**3.3.1 Mắc nối tiếp các detector với SCD** – SCD có thể thường xuyên sử dụng một SCD trong dãy nối tiếp với các detector hydrocarbon và khí cố định khác. Tuy nhiên, các cơ quan chức năng có thể điều tra tính tương thích của các detector và yêu cầu chứng minh tính tương đương giữa một SCD trong hệ thống có nhiều detector và SCD vận hành sử dụng FID hoặc vùng đốt. Người sử dụng được chỉ dẫn tham khảo phương pháp 301 của USEPA (United State Environment Protection Agency – Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ) về ví dụ thủ tục đánh giá tương đương nói chung.

**3.3.2 Các detector khác** – Phương pháp này được xây dựng cho detector quang hóa lưu huỳnh, nhưng cũng có thể sử dụng các detector lưu huỳnh cụ thể khác, miễn là chúng có đủ độ nhạy, đáp ứng tất cả các hợp chất lưu huỳnh rửa giải, không bị cản trở và thỏa mãn các tiêu chí đảm bảo chất lượng. Các cơ quan chức năng có thể yêu cầu chứng minh sự tương đương của các hệ thống phát hiện khác so với SCD.

## **4 Ý nghĩa và ứng dụng**

**4.1** Nhiều nguồn khí dầu mỏ và khí thiên nhiên có chứa các hợp chất lưu huỳnh có mùi, có tính ăn mòn thiết bị và có thể gây hại xúc tác sử dụng trong quá trình chế biến nhiên liệu dạng khí.

**4.2** Các lượng nhỏ ppm của các hợp chất có mùi của lưu huỳnh được cho vào khí thiên nhiên và khí dầu mỏ hóa lỏng nhằm mục đích an toàn. Một số các hợp chất có mùi là không bền và phản ứng tạo thành các hợp chất có ngưỡng mùi thấp hơn. Phép phân tích định lượng các khí có mùi này đảm bảo rằng thiết bị bơm chất có mùi được thực hiện phù hợp theo tiêu chuẩn kỹ thuật.

**4.3** Mặc dù phương pháp này không nhằm mục đích áp dụng cho các loại khí khác khí thiên nhiên và các loại nhiên liệu liên quan, nhưng tiêu chuẩn này cũng được áp dụng hiệu quả đối với các loại khí nhiên liệu bao gồm khí của nhà máy lọc dầu, khí từ bãi chôn lấp, khí đồng phát sinh (cogeneration) và khí phân hủy nước thải. Khí của nhà máy lọc dầu, bãi chôn lấp, khí phân hủy nước thải và khí của các loại nhiên liệu liên quan khác vốn có chứa các hợp chất lưu huỳnh dễ bay hơi chịu sự kiểm soát của địa phương hoặc quốc gia. Phần methan của các loại khí nhiên liệu này đôi khi được bán cho các nhà phân phối khí thiên nhiên. Vì các lý do trên, cả các cơ quan luật định và các cơ sở sản xuất và phân phối có thể yêu cầu xác định chính xác lưu huỳnh để đáp ứng các yêu cầu về luật định, sản xuất hoặc phân phối. Các loại khí nhiên liệu cũng được sử dụng trong sản xuất năng lượng hoặc được chuyển đổi thành các sản phẩm mới nhờ xúc tác trong đó các chất xúc tác dễ bị đầu độc do lượng lưu huỳnh quá mức trong khí tiếp liệu. Các ngành công nghiệp thường xuyên yêu cầu xác định hàm lượng của lưu huỳnh trong các loại khí nhiên liệu này để bảo vệ việc xúc tác của họ.

## TCVN 10142:2013

**4.4 Các phương pháp phân tích** – Phương pháp sắc ký khí (GC) thường xuyên được sử dụng trong phép định lượng khí cố định và thành phần hữu cơ của khí thiên nhiên [TCVN 9794 (ASTM D1945)]. Các phương pháp ASTM khác để phân tích lưu huỳnh trong khí nhiên liệu bao gồm ASTM D 1072 và ASTM D 4468 để xác định lưu huỳnh tổng và ASTM D 4010 và ASTM D 4884 để xác định hydro sulfide.

## 5 Thiết bị, dụng cụ

**5.1 Máy sắc ký** – Có thể sử dụng các loại máy sắc ký khí của nhà sản xuất tiêu chuẩn, có phần cứng để nối với detector quang hóa và có tất cả các đặc điểm cần thiết cho (các) ứng dụng dự kiến. Các thông số của sắc ký phải có khả năng nhận được độ lặp lại của thời gian lưu bằng 0,05 min (3 s) trong toàn phạm vi áp dụng của phép phân tích này.

**5.1.1 Hệ thống nạp mẫu** – Sử dụng hệ thống nạp mẫu có khả năng vận hành liên tục tại nhiệt độ lớn nhất của cột. Hệ thống bơm chia/không chia dòng có khả năng hoạt động không chia dòng và kiểm soát chia dòng từ 10:1 đến 50:1 có thể được sử dụng với cột mao quản, hoặc khi có các chất gây nhiễu. Đối với nhiều ứng dụng cần sử dụng van lấy mẫu khí tự động. Hệ thống nạp phải được ổn định tốt và được chế tạo bằng vật liệu trơ 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.

**5.1.2 Bộ kiểm soát khí mang và khí detector** – Bộ kiểm soát lưu lượng không đổi của khí mang và khí detector là rất cần thiết nhằm tối ưu và đảm bảo hiệu suất phân tích. Việc kiểm soát đạt được nhờ sử dụng các thiết bị điều chỉnh áp suất và thiết bị khống chế dòng cố định. Lưu lượng khí được đo và điều chỉnh bằng các thiết bị phù hợp. Nhiều bộ kiểm soát lưu lượng có khả năng duy trì lưu lượng khí không đổi đến  $\pm 1\%$  tại các tốc độ dòng cần thiết để đạt tối ưu hiệu suất thiết bị cũng được sử dụng.

**5.1.3 Detector** – Các hợp chất lưu huỳnh được xử lý bằng cách sử dụng detector ion hóa ngọn lửa (FID), vùng đốt nóng hoặc thiết bị tương tự. Các sản phẩm được thu gom và chuyển đến detector quang hóa lưu huỳnh (SCD).

**5.1.3.1 FID** – Detector này phải đáp ứng hoặc đảm bảo tốt hơn các yêu cầu kỹ thuật nêu tại Bảng 1 của ASTM E 594 khi vận hành trong phạm vi các yêu cầu kỹ thuật của nhà sản xuất. Detector có khả năng vận hành tại nhiệt độ lớn nhất của cột. Nhiệt độ dòng khí từ hệ thống bơm mẫu qua cột đến FID phải bằng hoặc lớn hơn nhiệt độ của cột trong suốt quá trình phân tích. FID phải cho phép đưa detector lấy mẫu SCD vào ngọn lửa mà không gây ảnh hưởng xấu đến khả năng xác định hydrocarbon của FID. Tốc độ dòng không khí và hydro hoặc nói cách khác là tốc độ dòng oxy và hydro, phải được tối ưu hóa để tạo ra ngọn lửa giàu hydro hoặc vùng đốt mà có khả năng đốt các hydrocarbon. Điều này cần thiết để giảm thiểu các hiệu ứng nền. Khi cần phát hiện đồng thời các hydrocarbon, có thể sử dụng FID và vùng đốt nóng liên tiếp. Nên sử dụng bộ ổn định khí zero khi xác định đồng thời các khí lưu huỳnh và hydrocarbon.



**5.1.3.2 SCD** – Detector quang hóa lưu huỳnh phải đáp ứng hoặc vượt các yêu cầu kỹ thuật sau: (1) khả năng tuyến tính lớn hơn  $10^5$ , (2) độ nhạy nhỏ hơn 5 pg S/s, (3) độ chọn lọc lớn hơn  $10^6$  đối với các hợp chất lưu huỳnh trong hydrocarbon, (4) không làm giảm tín hiệu của hợp chất lưu huỳnh, và (5) không bị ảnh hưởng bởi các hợp chất cùng rửa giải với những thể tích lấy mẫu GC thông thường.

**5.1.3.3 Vùng đốt nóng** – Các hợp chất lưu huỳnh rửa giải từ cột sắc ký được chuyển hóa trong vùng đốt nóng giàu hydro hoặc detector ion hóa ngọn lửa lắp với phần cuối cột. Các sản phẩm được chuyển dưới điều kiện áp suất giảm đến khoảng phản ứng của detector quang hóa. Phần ozon dư thừa trong khoang này phản ứng với (các) sản phẩm đốt của lưu huỳnh để phát ra ánh sáng màu xanh (480 nm) và ánh sáng tử ngoại (260 nm).

**5.1.3.4** Hoạt động của SCD được dựa trên cơ sở quang hóa (phát xạ ánh sáng) sinh ra bởi phản ứng của ozon với các lưu huỳnh chưa được nhận biết trong vùng đốt, detector ion hóa ngọn lửa hoặc tại thiết bị liên quan khác. Các lưu huỳnh quang hóa chính là đối tượng đang tiến hành nghiên cứu. Phụ lục sau sẽ mô tả hai mô hình phản ứng này. (Các) sản phẩm đốt của lưu huỳnh và lượng ozon dư thừa được rút vào bình phản ứng áp suất thấp (< 20 Torr). Phần ozon phản ứng sinh ra ánh sáng xanh (480 nm), oxy và các sản phẩm khác. Ống nhân quang nhạy với ánh sáng xanh phát hiện ánh sáng phát ra sau đó được khuếch đại để hiển thị hoặc xuất thành tín hiệu đầu ra tới hệ thống thu thập dữ liệu.

**5.2 Cột** – Có thể sử dụng các loại cột khác nhau để xác định các hợp chất lưu huỳnh. Thông thường sử dụng cột dạng ống mở bằng silica nung chảy 60 m, đường kính trong bằng 0,54 mm với pha lỏng liên kết methyl silicon có chiều dày 5  $\mu\text{m}$ . Cột chọn lọc phải cung cấp các đặc tính lưu và phân giải như được nêu tại Bảng 2 và mô phỏng tại Hình 1. Cột phải có tính trơ đối với các hợp chất lưu huỳnh. Cột này phải thể hiện hiệu quả ít gây mất pha tĩnh ở nhiệt độ cao cũng như không mất tín hiệu phản hồi của SCD khi vận hành cột ở 200 °C.

### 5.3 Thu thập dữ liệu

**5.3.1 Thiết bị ghi** – Có thể sử dụng điện máy ghi thế có dải từ 0 mV đến 1 mV hoặc tương đương, có thời gian phản hồi trên toàn thang đo bằng 2 s hoặc nhỏ hơn.

**5.3.2 Máy tích phân** – Có thể sử dụng máy tích phân điện tử hoặc máy tính. Hệ thống hai kênh là cần thiết để thu thập đồng thời các tín hiệu của FID và SCD. Thiết bị và phần mềm phải có các khả năng sau:

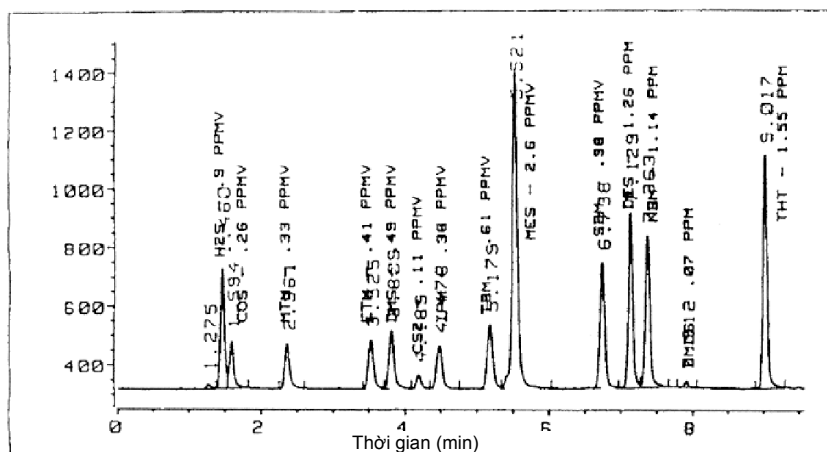
**5.3.2.1** Thể hiện sắc ký đồ bằng đồ thị.

**5.3.2.2** Hiển thị các diện tích pic sắc ký dưới dạng số.

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

**5.3.2.4** Tính và sử dụng các hệ số phản hồi.

**5.3.2.5** Tính toán chất chuẩn ngoại và biểu thị các số liệu.



Hình 1 – Chất chuẩn: Chạy ống phân tích

## 6 Thuốc thử và vật liệu

**CHÚ THÍCH 2: Cảnh báo:** các hợp chất lưu huỳnh được chứa trong các ống thấm hoặc các bình khí nén có thể bắt lửa và gây độc hoặc gây chết người nếu hít hoặc nuốt phải. Các ống thấm và các bình khí nén chuẩn chỉ được xử lý tại các nơi đảm bảo thông thoáng tốt tránh xa các tia lửa và ngọn lửa. Nếu không bảo quản tốt các bình khí nén có chứa không khí, nitơ hoặc heli có thể gây nổ. Giải phóng nhanh nitơ hoặc heli có thể gây ra ngạt thở. Không khí nén hỗ trợ quá trình đốt.

**6.1 Các chất chuẩn lưu huỳnh** – Yêu cầu các chất chuẩn lưu huỳnh chính xác để định lượng khí lưu huỳnh. Các chất chuẩn khí thấm và nén phải có tính ổn định, có độ tinh khiết cao và có sẵn độ chính xác cao nhất.

**6.1.1 Các thiết bị thấm thấu** – Các chất chuẩn lưu huỳnh có thể bao gồm các ống thấm, trong đó mỗi ống thấm dùng cho từng các loại lưu huỳnh chọn lọc được hiệu chuẩn và chứng nhận về mặt trọng lượng tại nhiệt độ vận hành phù hợp. Các chất khí hiệu chuẩn có dải nồng độ rộng có thể tạo ra bởi sự thay đổi và phép đo chính xác tốc độ dòng của khí pha loãng khi đi qua các ống đó với điều kiện nhiệt độ không đổi. Các khí hiệu chuẩn này được sử dụng để hiệu chuẩn hệ thống GC/SCD.

**6.1.1.1 Kiểm soát nhiệt độ hệ thống thấm** – Các thiết bị thấm được duy trì tại nhiệt độ hiệu chuẩn trong phạm vi 0,1 °C.

**6.1.1.2 Kiểm soát lưu lượng của hệ thống thấm** – Hệ thống dòng thấm đo lưu lượng khí pha loãng qua các ống thấm trong phạm vi  $\pm 2\%$ .

**6.1.1.3 Các ống thấm được kiểm tra và cân chính xác đến 0,01 mg định kỳ ít nhất một tháng một lần, sử dụng cân được hiệu chuẩn theo các chuẩn khối lượng loại "S" dẫn xuất của Cơ quan Đo lường Quốc gia hoặc loại tương đương. Nồng độ chất phân tích được tính theo sự giảm khối lượng và tốc độ dòng khí pha loãng theo ASTM D 3609. Các thiết bị này sẽ bị thải bỏ nếu các hàm lượng chất lỏng giảm đến nhỏ hơn 10 % so với thể tích ban đầu hoặc khi bề mặt thấm xuất hiện sự phai màu bất thường hoặc nếu không thì cần được thỏa thuận.**

**6.2 Các khí nén chuẩn** – Một phương pháp thay thế khác là có thể sử dụng các chất chuẩn lưu huỳnh trong hỗn hợp dạng khí với nitơ, heli hoặc khí gốc metan. Cần cẩn thận trong thao tác khi sử dụng các khí nén chuẩn vì chúng có thể gây ra các sai số trong phép đo do thiếu sự đồng nhất trong quá trình sản xuất hoặc không ổn định trong quá trình bảo quản và sử dụng. Các qui định đối với các khí nén chuẩn nêu tại phụ lục có thể sử dụng để đảm bảo tính đồng nhất trong quá trình sản xuất khí nén chuẩn và cung cấp khả năng liên kết chuẩn với chuẩn của Cơ quan Đo lường quốc gia hoặc mẫu chuẩn NMI.

**6.2.1** Các bộ điều chỉnh khí nén chuẩn phải đảm bảo phù hợp để cung cấp các khí lưu huỳnh và các đầu nối kèm theo phải có tính thụ động hoặc trơ đối với các khí lưu huỳnh.

**6.2.2** Các hợp chất lưu huỳnh sau đây được khuyến cáo để đưa vào khí nén chuẩn.

Hydro sulfide ( $H_2S$ )

Carbonyl sulfide ( $COS$ )

Methyl mercaptan ( $CH_3SH$ )

**6.2.3** Các hợp chất sau đây cũng có thể bao gồm trong khí nén chuẩn.

Ethyl mercaptan ( $CH_3CH_2SH$ )

1-propanethiol ( $CH_3CH_2CH_2SH$ )

2-propanethiol ( $CH_3CHSHCH_3$ )

Dimethyl sulfide ( $CH_3SCH_3$ )

**6.2.4** Không nên đưa các hợp chất sau đây vào các chuẩn có thành phần hỗn hợp vì chúng thúc đẩy quá trình biến chất.

Carbon disulfide ( $CS_2$ )

Dimethyl disulfide ( $CH_3SSCH_3$ )

Các disulfide khác

**6.2.5** Tất cả các khí nén chuẩn đa thành phần phải được đánh giá chứng nhận lại theo khuyến cáo của nhà sản xuất hoặc khi cần đảm bảo độ chính xác.

**6.2.6** Để phân tích toàn diện các mẫu, như nhiên liệu của nhà máy lọc dầu và các khí nhiên liệu liên quan, hệ thống SCD phải chứng minh khả năng rửa giải các hợp chất lưu huỳnh dễ bay hơi có khối lượng phân tử tương đối cao, bao gồm cả di-n-propyl sulfide (propyl sulfide). Thời gian lưu chuẩn để thể hiện khả năng này có thể chuẩn bị từ chất này (cấp chất lượng ACS của Hiệp hội Hóa học Mỹ) tại nồng độ xấp xỉ 160 ppmv bằng cách cho 1  $\mu L$  chất lỏng vào túi Tedlar 10 L được làm đầy bằng nitơ hoặc heli có độ tinh khiết siêu cao (UHP).

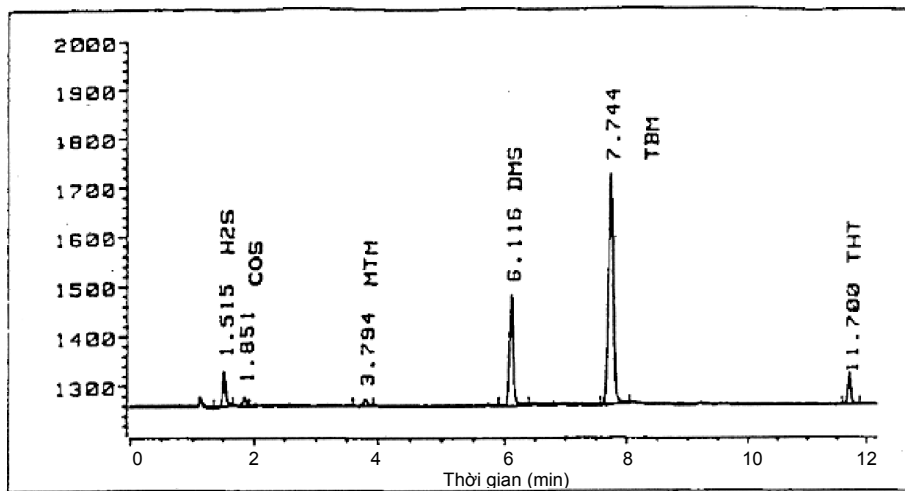
## TCVN 10142:2013

**6.2.7 Khí mang** – Heli hoặc nitơ có độ tinh khiết cao. Khuyến cáo nên dùng rây phân tử hoặc các tác nhân phù hợp khác để loại nước, oxy và hydrocarbon. Áp suất của khí phải đủ để đảm bảo tốc độ dòng khí mang không đổi (xem 5.1.2).

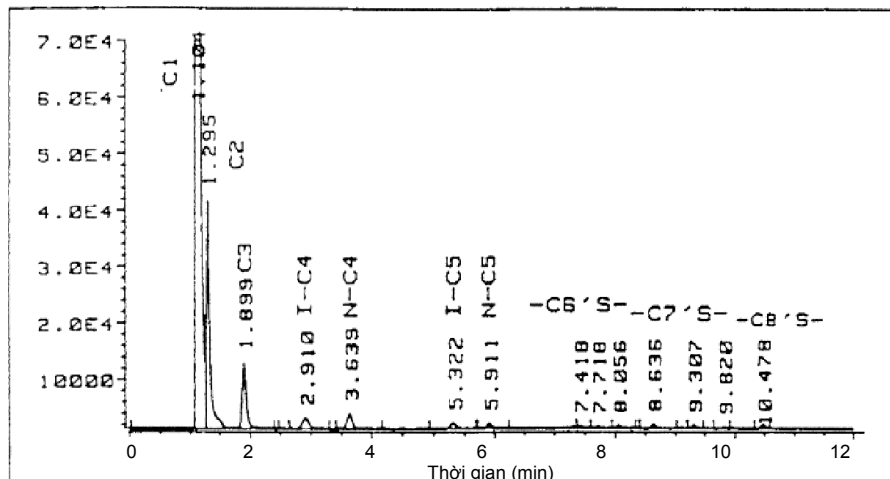
**6.2.8 Hydro** – Yêu cầu hydro có độ tinh khiết cao để làm nhiên liệu cho detector ion hóa ngọn lửa, vùng đốt nóng hoặc thiết bị tương đương.

**6.2.9 Không khí** – Không khí nén có độ tinh khiết cao được sử dụng làm tác nhân oxy hóa cho detector ion hóa ngọn lửa, vùng đốt nóng hoặc thiết bị tương đương.

**6.2.10 Oxy** – Có thể sử dụng oxy có độ tinh khiết cao cung cấp khí cho máy phát ozon SCD để đạt độ nhạy tối đa của detector.



Hình 2 – Phân tích khí thiên nhiên – Các hợp chất lưu huỳnh



Hình 3 – Phân tích khí thiên nhiên – Các hợp chất hydrocarbon

## 7 Chuẩn bị thiết bị

**7.1 Máy sắc ký** – Đưa thiết bị vào vận hành theo các hướng dẫn của nhà sản xuất. Có thể sử dụng nhiều điều kiện vận hành để tạo khí sulfide và định lượng chúng. Thông thường các yêu cầu cơ bản đối với điều kiện của sắc ký là:

**7.1.1** Điều kiện sắc ký khí phải đảm bảo tách được tất cả các hợp chất lưu huỳnh dễ bay hơi theo yêu cầu để hiệu chuẩn.

**7.1.2** Điều kiện sắc ký khí phải đảm bảo rửa giải được tất cả các loại lưu huỳnh đang quan tâm.

**7.1.3** Hệ thống bơm chuyển tất cả các hợp chất lưu huỳnh đang quan tâm vào cột GC và không xảy ra phản ứng giữa các loại lưu huỳnh hoặc xảy ra tình trạng lôi cuốn do hàm lượng quá lớn các hợp chất lưu huỳnh giữa các mẫu.

**7.1.4** Các điều kiện vận hành được nêu tại Bảng 1 đã được sử dụng có hiệu quả đáp ứng các tiêu chí nêu trên. Bảng 1 cung cấp các thời gian lưu của các hợp chất lưu huỳnh đã chọn thu được khi sử dụng các thông số sắc ký nêu tại Bảng 2. Các Hình 2 và Hình 3 thể hiện các phân tích điển hình của hỗn hợp chất chuẩn và khí thiên nhiên.

**7.2 SCD** – Đưa detector vào vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất. FID, vùng đốt nóng và các cách kết hợp phù hợp FID/vùng đốt nóng có thể áp dụng có hiệu quả để phân tích các khí lưu huỳnh trong các mẫu dạng khí. Đối với từng cách kết hợp, tỷ lệ tối ưu của chất oxy hóa/nhiên liệu là rất quan trọng để đảm bảo sự đốt cháy hoàn toàn các cấu tử hydrocarbon trong mẫu. Ngọn lửa hoặc vùng đốt mà quá giàu hydro sẽ dẫn đến hiện tượng cháy không hoàn toàn và sinh ra pic methan trước khi rửa giải H<sub>2</sub>S (Hình 4). Hiện tượng nhiễu nền cũng xuất hiện khi thay đổi lượng mẫu. Nhiễu nền cũng xảy ra bởi các phần thu hồi nhỏ hơn 90 % hoặc lớn hơn 110 % đối với các mẫu có thêm lượng khí hiệu chuẩn biết trước hoặc các mẫu pha loãng với không khí. Khi có sự nhiễu nền, các mẫu có thể được phân tích bằng cách pha loãng hoặc áp dụng các biện pháp giảm nhẹ khác như phân tích một mẫu có thêm chất hiệu chuẩn tạo ra theo một qui trình giảm nhẹ sao cho các phần thu hồi nằm trong phạm vi 10 % kết quả theo lý thuyết. Các đặc tính vận hành cụ thể đối với cấu hình tương tác sử dụng được mô tả sau đây:

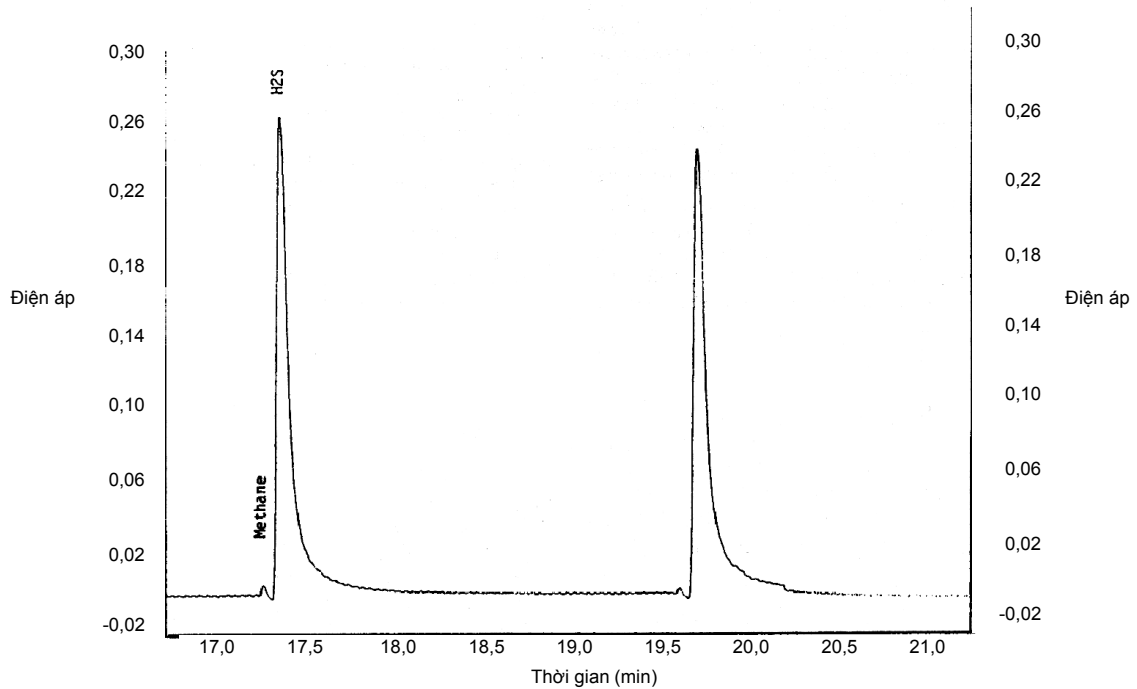
**7.2.1 Tương tác FID** – Đưa detector vào vận hành cho từng SCD theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Đối với tương tác này, việc định vị ống dò là rất quan trọng để đạt được độ nhạy và độ tái lập tối ưu. Tín hiệu phản hồi vẫn giữ nguyên hoặc giảm khi tăng cỡ mẫu, thì chứng tỏ hiệu suất tương tác có vấn đề (nghi ngờ) (Hình 5 và Hình 6).

**7.2.2 Tương tác không có ngọn lửa hoặc vùng đốt nóng khác** – Đưa detector vào vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Tương tác điển hình của vùng không có ngọn lửa/vùng đốt bao gồm các ống bằng gốm. Hiệu suất của các ống này là rất quan trọng để thực hiện hệ thống SCD. Các ống gốm thông thường dễ gây các hiệu ứng nền. Các ống này có thể cho phép phân tích mẫu song song tái lập nhưng sẽ làm qui trình đảm bảo chất lượng (QA) không đạt yêu cầu như khi pha loãng chất nền và

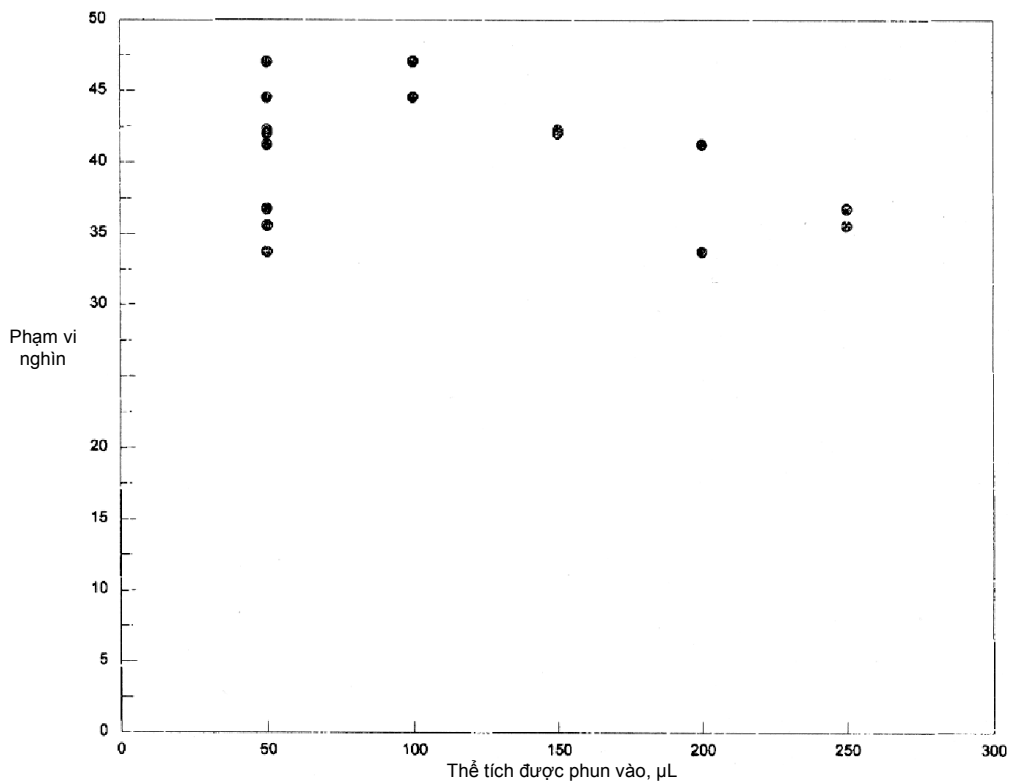
## TCVN 10142:2013

phân tích mẫu thêm. Các ống nghèo chức năng cũng có thể dẫn đến độ trôi thiết bị xấu, mất tín hiệu phản hồi đẳng phân tử và tín hiệu phản hồi chung không ổn định.

**7.2.3 Các hệ thống FID kết hợp vùng đốt nóng** – Kết hợp FID và vùng đốt nóng liên tiếp có thể đủ khả năng phát hiện đồng thời các khí hydrocarbon và lưu huỳnh. Các mẫu thể hiện sự nhiễu của hydrocarbon cao thì thường xuyên được phân tích sử dụng cấu hình này.



**Hình 4 – Ngọn lửa đốt quá cao sẽ xuất hiện methan**



**Hình 5 – Ví dụ hiện tượng nhiễu nền. Thay đổi cỡ mẫu làm thay đổi tín hiệu phản hồi**

Bảng 1 – Ví dụ thời gian lưu sử dụng cột mao quản 4 $\mu$  (30 m x 0,32 mm)

Các điều kiện như nêu tại Bảng 2			
Hợp chất	Thời gian lưu trung bình (min)	Hợp chất	Thời gian lưu trung bình (min)
Methan	1,458	?S	16,363
Ethan	1,730	<i>n</i> -octan	16,423
Ethylen	1,733	?S	16,425
<u>Hydro sulfide</u>	2,053	?S	16,592
Propylen	2,550	?S	16,692
<u>Carbonyl sulfide</u>	2,586	<u>?-EtThiopen</u>	16,983
Propan	2,679	?S	17,183
<u>Lưu huỳnh dioxit</u>	2,815	?S	17,319
<i>i</i> -Butan	4,422	?S	17,631
Buten-1	5,263	?S	17,754
<i>n</i> -Butan	5,578q	<i>m</i> & <i>p</i> -Xylen	17,788
Methanethiol	5,804	?S	17,913
<i>t</i> -Butan-2	5,938	?S	18,063
2,2-DMO3	6,009	?S	18,139
<i>c</i> -Buten-2	6,409	<i>o</i> -Xylen	18,279
3-Me-Buten-1	7,463	<i>n</i> -None	18,448
<i>i</i> -Pentan	8,035	?S	18,450
Pentan-1	8,500	?S	18,567
<u>Ethanethiol</u>	8,583	?S	18,642
2-Me-Buten-1	8,717	<u>DiEthylDisulfide</u>	18,767
<i>n</i> -Pentan	8,860	?S	18,911
Isopren	8,983	?S	19,008
<i>t</i> -Penten-2	9,096	?S	19,125
<u>Dimethylsulfide</u>	9,117	?S	19,292
<i>o</i> -Penten-2	9,321	?S	19,979
2-Me-Buten-2	9,463	2,2,4-TriMeBz	20,227
<u>Carbon disulfide</u>	9,617	<i>n</i> -Decan	20,308
2,2-DMO4	9,898	?S	30,550
<u><i>i</i>-Propanethiol</u>	10,222	?S	21,396
Cyclopenten	10,392	?S	21,733
3-MePentadien	10,525	?S	21,808
CP/2,3-DMO4	10,733	<i>n</i> -Undecan	22,033
2-MO5	10,833	?S	22,208
3-MO5	11,269	?S	23,046
<u><i>t</i>-Butanethiol</u>	11,278	?S	22,417
Hexan-1	11,392	<i>n</i> -Dodecan	23,631
<u><i>n</i>-Propanethiol</u>	11,625	<u>Benzothiophen</u>	23,717
<i>n</i> -Hexan	11,720	<i>n</i> -Tridecan	25,134
<u>Methyletylsulfide</u>	11,779	MeBzthiophen	25,225
MeCyC5	12,457	MeBzthiophen	25,328
Benzen	13,154	MeBzthiophen	25,433
<u><i>s</i>-Butanethiol</u>	13,154	MeBzthiophen	25,550





**8.2.2** Xác lập độ tuyến tính là để xác nhận việc sử dụng hiệu chuẩn đơn-điểm hàng ngày. Khi không thể xác lập được độ tuyến tính, thì cần lập đường hiệu chuẩn trên cơ sở ba-điểm hàng ngày với các điểm cuối chặn trên dưới nồng độ chất phân tích dự đoán.

**8.2.3** Thông thường hàng ngày, các chất chuẩn được phân tích cho đến khi ba (3) lần thử liên tiếp cho kết quả vùng lớn nhất là 5 %.

**8.2.4** SCD là một detector đẳng mol; vì vậy các hệ số phản hồi đối với tất cả các thành phần hiệu chuẩn phải nằm trong phạm vi 5 % của hệ số phản hồi đối với hydro sulfide. Nếu không thỏa mãn tiêu chí này thì tức là chất chuẩn hiệu chuẩn bị biến chất hoặc có trục trặc ở vùng đốt nóng của SCD, detector ion hóa ngọn lửa (FID), hoặc thiết bị liên quan.

**8.2.5** Tính hệ số phản hồi cho từng hợp chất lưu huỳnh:

$$F_n = (C_n / A_n) \quad (1)$$

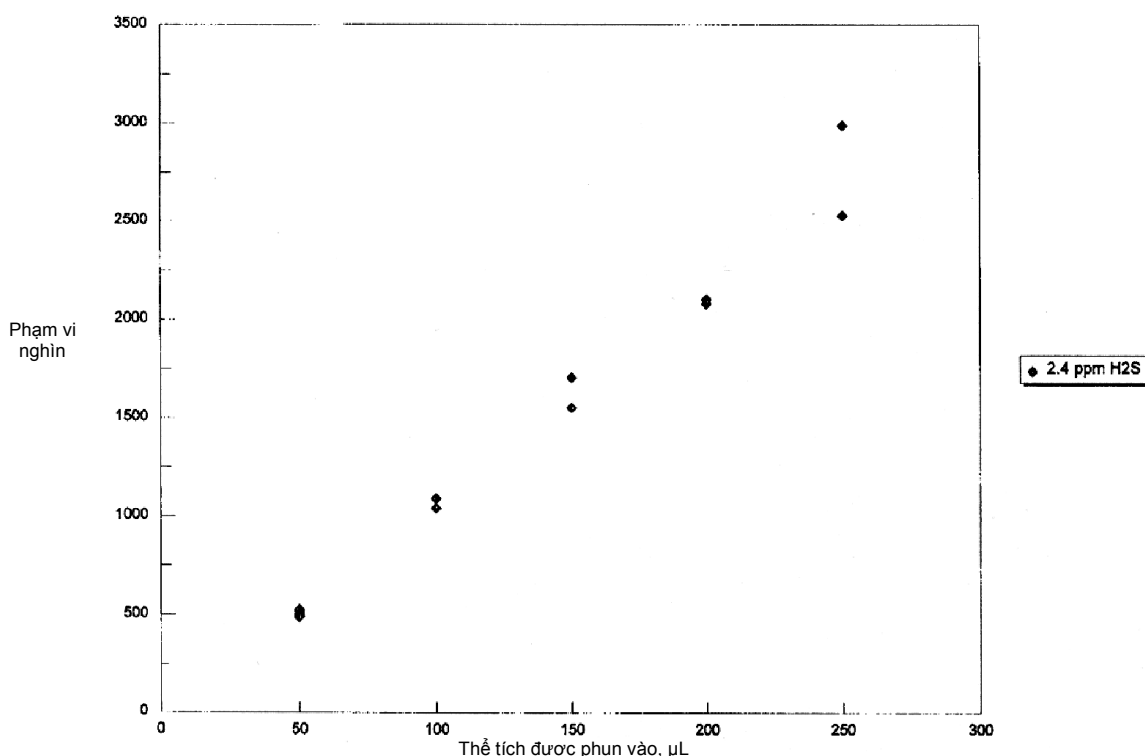
trong đó

$F_n$  là hệ số phản hồi của hợp chất;

$C_n$  là nồng độ của hợp chất lưu huỳnh trong hỗn hợp;

$A_n$  là diện tích pic của hợp chất lưu huỳnh trong hỗn hợp.

Hệ số phản hồi ( $F_n$ ) của từng hợp chất lưu huỳnh đơn lẻ phải nằm trong phạm vi 5 % của  $F_n$  đối với hydro sulfide. Hình 1 đưa ra ví dụ về một sắc ký đồ điển hình và Bảng 4 thể hiện báo cáo hiệu chuẩn và các số liệu. Bảng 3 bao gồm các thông tin cần thiết để tính toán hiệu chuẩn.



**Hình 6 – Ví dụ về đường tín hiệu phản hồi điển hình với cỡ mẫu thay đổi**

Bảng 3 – Chất chuẩn khí lưu huỳnh

Hợp chất	Mol. Wt.	Khối lượng riêng	Điểm sôi (BP) °C	% S	(Chuyển đổi) Mg/M <sup>3</sup> /PPMV
Hydro sulfide (H <sub>2</sub> S)	34,08	1,1857	–	94,08	1,39
Carbonyl sulfide (COS)	60,08	1,24	–	53,37	2,46
Methanethiol (MeSH)	48,110	0,8665	6,2	66,65	1,97
Ethanethiol (EtSH)	62,134	0,8391	35,0	51,61	2,54
Dimethyl sulfide (DMS)	62,134	0,8483	37,3	51,61	2,54
Carbon disulfide (CS <sub>2</sub> )	76,14	–	–	84,23	3,11
2-Propanethiol (PrSH)	76,160	0,8143	52,6	42,10	3,11
t-Butanethiol (tBSH)	64,220	0,8002	65,0	49,93	2,62
1-propanethiol (nPrSH)	76,160	0,8415	67,0	42,10	3,11
Methylethylsulfide (MES)	76,160	0,8422	67,0	42,10	3,11
Thiophen (TP)	84,14	1,07	84,16	38,03	3,44
s-Butanethiol (s-BuSH)	90,186	0,8299	85,0	35,56	3,69
i-Butanethiol (i-BuSH)	90,186	0,8343	88,7	35,56	3,69
Dimethylsulfide (DES)	90,190	0,8362	92,0	35,55	3,69
n-Butanethiol (n-BuSH)	90,186	0,8416	98,5	35,56	3,69
Dimethyldisulfide (DMDS)	94,200	1,0625	109,7	68,08	3,85
Diethyldisulfide (DEDS)	122,252	0,9931	154,0	52,46	5,00

**Bảng 4 – Bảng hiệu chuẩn**

SERVES 8 PTUBES NEW DET - MEGABORE/20PSIG He 5/6/91 SPLITLESS Tập hiệu chuẩn: Dữ liệu:  
 SVPT.Q Cập nhật lần cuối: 24/6/1991, 17h37 Cửa sổ tham chiếu pic: 5,00 % của thời gian lưu Cửa sổ  
 không tham chiếu pic: 5,00 % của thời gian lưu Lượng mẫu: 0,000 Pic chưa hiệu chuẩn RF: 60,00e-6  
 hệ số: 1,000

Thời gian lưu	Ph#	Mô tả tín hiệu	Lượng PPMV	Hệ số độ nhạy CVL	Pk-loại Tên riêng
1,461	1	Tín hiệu GC 1	0,9100	1 59,60e-6	1 H2S
1,595	2	Tín hiệu GC 1	0,2610	1 36,92e-6	1 COS
2,861	3	Tín hiệu GC 1	0,3570	1 50,11e-6	1 MTM
3,529	4	Tín hiệu GC 1	0,4150	1 50,28e-6	1 ETM
3,809	5	Tín hiệu GC 1	0,4943	1 49,02e-6	1 DMS
4,185	6	Tín hiệu GC 1	0,2289	1 0001001	1 CS2
4,481	7	Tín hiệu GC 1	0,3904	1 50,04e-6	1 1PM
5,179	8	Tín hiệu GC 1	0,6140	1 49,99e-6	1 TBM
5,521	9	Tín hiệu GC 1	2,600	1 50,00e-6	1 MES
6,738	10	Tín hiệu GC 1	0,9870	1 49,99e-6	1 SBM
7,129	11	Tín hiệu GC 1	1,225	1 48,81e-6	1 DES
7,868	12	Tín hiệu GC 1	1,135	1 49,99e-6	1 NBM
7,912	13	Tín hiệu GC 1	0,07660	1 0,0001000	1 DMDS
9,017	14	Tín hiệu GC 1	1,558	1 49,99e-6	1 THT

## 9 Cách tiến hành

**9.1** Có thể sử dụng các điều kiện vận hành khác nhau để định tính và định lượng các loại lưu huỳnh. Tiêu chí tối thiểu cần đạt được của các điều kiện vận hành chấp nhận được nêu tại 7.1. Ngoài ra, các tiêu chí đã đề cập cũng là khuyến cáo và yêu cầu áp dụng khi xây dựng luật định để thiết lập giới hạn phát hiện (LOD) đối với hệ thống SCD.

**9.2 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu**– Qui trình lấy mẫu phù hợp là rất quan trọng để việc xác định lưu huỳnh có ý nghĩa cần phải điều chỉnh cho từng nguồn mẫu cụ thể.

**9.2.1 Các mẫu thử** – Các mẫu được chuyển đến phòng thử nghiệm trong các túi Tedlar có các đầu nối bằng polypropylen hoặc các đầu nối có tính trơ tại áp suất môi trường, được bảo vệ tránh nguồn nhiệt và ánh sáng. Thông thường các mẫu phải được phân tích trong vòng 24 h. Cách khác là các mẫu được chuyển đến phòng thử nghiệm trong các bình Silicostee có lớp phủ hoặc các bình có tính thụ động khác được chứng minh là không làm suy giảm chất lượng mẫu khí lưu huỳnh

## TCVN 10142:2013

trong vòng 24 h. Các bình có tính thụ động hoặc có lớp phủ phải được kiểm tra định kỳ để xác định độ ổn định liên tục của mẫu. Đây là một phần của chương trình Đảm bảo/kiểm soát chất lượng. Các bình có tính thụ động hoặc lớp lót có thể cho phép phân tích các mẫu đáng tin cậy sau 24 h. Trong các trường hợp như vậy, khuyến cáo nên tiến hành phân tích trong vòng bảy ngày kể từ ngày lấy mẫu.

**9.3 Hiệu chuẩn ngoại** – Quy trình được nêu tại 8.2 phê chuẩn việc sử dụng phép hiệu chuẩn đơn điểm. Ít nhất mỗi ngày thực hiện một lần phân tích chất chuẩn hiệu chuẩn và xác định các hệ số phản hồi. Thông thường, các chất chuẩn được phân tích cho đến khi ba lần thử liên tiếp cho kết quả chênh lệch tối đa là 5 %.

**9.4 Phân tích mẫu trắng** – Xác nhận về việc không có hiệu ứng phụ hoặc không có tạp chất của mẫu được khuyến cáo thực hiện và có thể bắt buộc phải thực hiện đối với các ứng dụng cụ thể nào đó. Xác nhận được thực hiện thông qua phép phân tích mẫu trắng khí zero (zero air) hoặc mẫu trắng khí nitơ. Khi quan sát thấy lượng dư lớn của các hợp chất lưu huỳnh dễ bay hơi có phân tử lượng cao thì nhiều khả năng là van bơm bị hỏng/xuống cấp.

**9.5 Phân tích mẫu** – Phân tích kép cho từng mẫu được khuyến cáo là rất cần thiết và có thể là bắt buộc đối với các ứng dụng cụ thể nào đó. Việc phân tích mẫu kép sẽ xác nhận đầy đủ hiệu suất và ổn định hệ thống SCD. Độ nhạy của việc phân tích mẫu kép đối với các cấu tử có mặt tại nồng độ lớn hơn hoặc bằng 1 ppm (thể tích) trong phép phân tích nói chung phải nằm trong phạm vi 10 % so với phép phân tích ban đầu để xác nhận hiệu suất chấp nhận được của hệ thống. Khi lượng xác định của một cấu tử lưu huỳnh bất kỳ nào vượt quá dải hiệu chuẩn đã được thiết lập tại 8.2.2 thì phải sử dụng phương pháp bơm chia dòng. Hoặc cách khác là có thể pha loãng các mẫu, sử dụng nitơ siêu tinh khiết hoặc khí zero làm chất pha loãng. Thời gian lưu đối với các pic trong sắc ký của mẫu được so sánh với thời gian lưu của của các pic trong các sắc ký chuẩn để nhận biết các hợp chất lưu huỳnh. Các hợp chất không có sẵn các chuẩn tương ứng thì định lượng bằng cách sử dụng hệ số phản hồi của một trong số các chất hiệu chuẩn. Tiến hành phân tích theo các điều kiện qui định tại Bảng 1, hoặc sử dụng các điều kiện khác thỏa mãn các tiêu chí về hiệu suất của sắc ký nêu tại 7.1. Các số liệu sắc ký nhận được thông qua bộ ghi điện thế (biểu đồ), bộ tích phân kỹ thuật số, hoặc hệ thống dữ liệu sắc ký trên máy tính. Kiểm tra biểu đồ hiển thị hoặc các số liệu kỹ thuật số để phát hiện sai số (ví dụ, các số liệu ngoài dải đo của cấu tử).

**9.6 Đảm bảo chất lượng** – Quy trình đảm bảo chất lượng (QA) sau đây được khuyến cáo và có thể là bắt buộc đối với ứng dụng cụ thể nào đó. Các quy trình đảm bảo chất lượng này sẽ phát hiện ra sự không chính xác do detector ion hóa ngọn lửa hoặc vùng đốt nóng hoặc thành phần khác của hệ thống SCD bị trục trặc.

**9.6.1 Các mẫu thêm** – Mẫu thêm được phân tích hàng ngày là một phần của chương trình đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng (QA/QC). Các mẫu thêm được chuẩn bị bằng cách thêm định lượng chất khí có thành phần hỗn hợp dùng để hiệu chuẩn vào một thể tích khí mẫu đã biết.

Thông thường là 20 mL hoặc 50 mL chất chuẩn có thành phần hỗn hợp được cho vào mẫu để có thể tích cuối cùng là 100 mL. Các phần thu hồi chấp nhận được đối với các thành phần có mặt ở mức lớn hơn 5 ppmv hoặc 5 % của lưu huỳnh tổng bay hơi phải nằm trong khoảng 10 % so với các lượng lý thuyết để xác nhận hiệu suất bình thường của hệ thống. Các phần thu hồi không chấp nhận được là thể hiện có sự nhiễu nền hoặc hệ thống hoạt động không bình thường (có trục trặc). Trong nhiều trường hợp, khi nhận được các thành phần thu hồi không thể chấp nhận được, thì có thể tiến hành phân tích các mẫu bằng cách pha loãng hoặc sử dụng các biện pháp khác làm giảm nhẹ sự nhiễu.

**9.6.2 Phân tích lại các chất chuẩn hiệu chuẩn** – Tiến hành phân tích lại chất chuẩn sau khi thực hiện phân tích các mẫu hàng ngày như một phần của chương trình QA/QC. Tất cả các cấu tử phải nằm trong phạm vi 10 % so với các lượng lý thuyết dựa theo các chất chuẩn ban đầu. Các kết quả không chấp nhận được thường là dấu hiệu chỉ ra vùng đốt của SCD bị trục trặc.

## 10 Tính kết quả

**10.1** Xác định diện tích pic sắc ký đối với các cấu tử và sử dụng các hệ số phản hồi nhận được từ phép hiệu chuẩn để tính lượng của từng hợp chất lưu huỳnh có mặt.

Ví dụ:

Giả sử 1,0 ppmv dimethyl sulfide, DMS, được bơm vào vòng mẫu 1,0 ml (1,0 cc) không chia dòng.

1 ppmv DMS = 2,54 mg/M<sup>3</sup> (Bảng 3)

2540 pg × 51,61 % S = 1310 picog S/pic

Nếu diện tích tìm được là 15 850 số đếm –

hệ số phản hồi picogam (S/pic) là  $1310/15\ 850 = 8,27 \times 10^{-2}$  (theo picogam của hợp chất lưu huỳnh trên pic) hoặc

hệ số phản hồi (ppmv mẫu DMS) =  $1,0/15\ 850 = 63 \times 10^{-6}$  (theo ppmv của hợp chất lưu huỳnh trong mẫu).

CHÚ THÍCH 3: Do sự phản hồi của detector là tỷ lệ với khối lượng lưu huỳnh, tất cả các hợp chất lưu huỳnh đơn (COS, H<sub>2</sub>S, DMS, v.v...) sẽ có hệ số phản hồi giống nhau đối với picogam S hoặc ppmv (xem 8.2.2).

Cách khác, nồng độ của hợp chất lưu huỳnh dễ bay hơi được tính theo ppm (thể tích) theo cách sau:

$$\text{Nồng độ chất phân tích, ppm} = (\text{pkmẫu}/\text{pkchất chuẩn}) \times \text{Chất chuẩn} \quad (2)$$

trong đó

Nồng độ chất phân tích là nồng độ của các hợp chất lưu huỳnh riêng lẻ hoặc SO<sub>2</sub>;

## TCVN 10142:2013

pk <sub>mẫu</sub>	là diện tích pic của mẫu;
pk <sub>chất chuẩn</sub>	là diện tích pic của chất chuẩn;
Chất chuẩn	là nồng độ chất phân tích trong chất chuẩn, ppm.

Các chiều cao pic có thể được thay thế cho các diện tích pic.

Lưu huỳnh tổng dễ bay hơi là tổng của tất cả các hợp chất lưu huỳnh đã được nhận biết và không nhận biết.

**10.2** Các phần thu hồi đối với lưu huỳnh tổng hoặc từng cấu tử trong các mẫu thêm được tính như sau:

$$\text{Phần thu hồi (\%)} = \frac{SM}{(SA)(DF_1) + (SS)(DF_2)} \times 100 \quad (3)$$

trong đó

SM	là số đo nồng độ mẫu thêm, tính theo ppm (thể tích);
SA	là nồng độ trung bình của mẫu từ phép phân tích mẫu kép, tính theo ppm (thể tích);
SS	là nồng độ chất phân tích sử dụng để cho thêm vào mẫu, tính theo ppm (thể tích);
DF <sub>1</sub>	là hệ số pha loãng mẫu;
DF <sub>2</sub>	là hệ số pha loãng chất chuẩn.

Phần thu hồi chỉ được tính đối với các cấu tử trong chất chuẩn sử dụng để cho thêm vào mẫu. Tổng phần thu hồi đối với mẫu thêm được tính theo phương trình trên chỉ sử dụng các cấu tử trong chất chuẩn dùng để thực hiện mẫu thêm.

**10.3** Các phần thu hồi đối với các chất chuẩn của mẫu gửi được phân tích lại thì tính như sau:

$$\text{Phần thu hồi QA/QC (\%)} = [(\text{Giá trị hiệu chuẩn} - \text{Giá trị đo được}) / \text{Giá trị hiệu chuẩn}] \times 100 \quad (4)$$

## 11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo nhận dạng và nồng độ của từng hợp chất lưu huỳnh riêng lẻ. Tổng của tất cả các hợp chất lưu huỳnh phát hiện được tính chính xác theo picogram, được tính theo lưu huỳnh (pg S) có thể được sử dụng để tính lưu huỳnh tổng. Cách khác, khi yêu cầu có thể báo cáo các kết quả theo ppm (thể tích) bằng cách sử dụng các phép tính thay thế tại 10.1.

## 12 Độ chụm và độ chệch

**12.1 Độ chụm** – Độ chụm của phương pháp này được dựa trên cơ sở chương trình nghiên cứu liên phòng đối với TCVN 10142 (ASTM D 5504), *Phương pháp xác định các hợp chất lưu huỳnh trong khí thiên nhiên và nhiên liệu dạng khí bằng sắc ký khí và quang hóa*, thực hiện năm 2008.

Các kết quả của chương trình này nhận được từ sáu phòng thử nghiệm báo cáo các nồng độ của hydro sulfide, carbonyl sulfide, và methyl mercaptan trên ba vật liệu khác nhau. Mỗi "kết quả thử" được báo cáo là đại diện cho từng phép xác định riêng lẻ. Từng phòng thử nghiệm tham gia báo cáo năm kết quả thử kép đối với từng loại vật liệu thử. ASTM E 691 đã được áp dụng để thiết kế và phân tích các số liệu; chi tiết được nêu tại Báo cáo nghiên cứu của ASTM No. D 03-1009.

**12.1.1 Giới hạn độ lặp lại ( $r$ )** – Hai kết quả thử nhận được trong phạm vi của một phòng thử nghiệm sẽ được đánh giá là không tương đương nếu các kết quả này chênh nhau nhiều hơn so với giá trị " $r$ " đối với vật liệu đó; " $r$ " là khoảng đại diện cho sự chênh lệch tối hạn giữa hai kết quả thử đối với cùng vật liệu thử, nhận được do cùng một thí nghiệm viên thực hiện khi sử dụng cùng thiết bị thử, tiến hành trong cùng một ngày và trong cùng một phòng thử nghiệm.

**12.1.1.1** Các giới hạn của độ lặp lại được nêu tại Bảng 5 đến Bảng 7.

**12.1.2 Độ tái lập ( $R$ )** – Hai kết quả thử sẽ được đánh giá là không tương đương nếu các kết quả này chênh nhau nhiều hơn so với giá trị " $R$ " đối với vật liệu đó; " $R$ " là khoảng đại diện cho sự chênh lệch tối hạn giữa hai kết quả thử đối với cùng vật liệu thử, nhận được do các thí nghiệm viên khác nhau thực hiện khi sử dụng thiết bị thử khác nhau trong các phòng thử nghiệm khác nhau.

**12.1.2.1** Các giới hạn của độ tái lập được nêu tại Bảng 5 đến Bảng 7.

**12.1.3** Các thuật ngữ trên (giới hạn của độ lặp lại và giới hạn của độ tái lập) được sử dụng như qui định tại ASTM E 177.

**12.1.4** Các đánh giá theo 12.1.1 và 12.1.2 có xác suất đúng bằng khoảng 95 %.

**12.2** Sử dụng các giá trị được chứng nhận báo cáo đối với nồng độ của từng xy lanh riêng của phòng thử nghiệm, các phần thu hồi của phòng thử nghiệm được lấy trung bình, và giá trị trung bình các phần thu hồi được báo cáo theo mức tại các Bảng 5 đến Bảng 7.

**12.3** Qui định về độ chụm được xác định thông qua các phương pháp thống kê 270 kết quả, từ sáu phòng thử nghiệm, trên ba loại vật liệu thử. ba loại vật liệu thử là như sau:

Vật liệu 1: xy lanh có khoảng 1 ppm (thể tích) của từng chất H<sub>2</sub>S, COS, MESH.

Vật liệu 2: xy lanh có khoảng 10 ppm (thể tích) của từng chất H<sub>2</sub>S, COS, MESH.

Vật liệu 3: xy lanh có khoảng 20 ppm (thể tích) của từng chất H<sub>2</sub>S, COS, MESH.

Để đánh giá sự tương đương của hai kết quả thử, nên chọn nồng độ sát nhất về đặc điểm đối với vật liệu thử.

**Bảng 5 – Methyl mercaptan (ppm)**

Vật liệu	Trung bình <sup>A</sup>	Độ lệch chuẩn của độ lặp lại	Độ lệch chuẩn của độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập	Phần thu hồi trung bình, %
	$\bar{X}$	S <sub>r</sub>	S <sub>R</sub>	r	R	
1	1,48	0,10	0,32	0,29	0,89	78,0
2	9,17	0,19	2,07	0,52	5,81	99,8
3	20,37	0,71	2,40	1,98	6,73	96,0

<sup>A</sup> Trung bình của giá trị trung bình tính được của phòng thử nghiệm.

**Bảng 6 – Hydro sulfide (ppm)**

Vật liệu	Trung bình <sup>A</sup>	Độ lệch chuẩn của độ lặp lại	Độ lệch chuẩn của độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập	Phần thu hồi trung bình, %
	$\bar{X}$	S <sub>r</sub>	S <sub>R</sub>	r	R	
1	1,79	0,10	0,60	0,27	1,67	87,4
2	10,79	0,20	3,78	0,56	10,59	98,5
3	21	0,50	3,48	1,39	9,76	99,7

<sup>A</sup> Trung bình của giá trị trung bình tính được của phòng thử nghiệm.

**Bảng 7 – Carbonyl sulfide (ppm)**

Vật liệu	Trung bình <sup>A</sup>	Độ lệch chuẩn của độ lặp lại	Độ lệch chuẩn của độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập	Phần thu hồi trung bình, %
	$\bar{X}$	S <sub>r</sub>	S <sub>R</sub>	r	R	
1	2,36	0,06	0,30	0,16	0,85	116,0
2	11,37	0,22	1,78	0,60	4,97	99,8
3	26,88	0,71	3,73	1,97	10,46	117,6

<sup>A</sup> Trung bình của giá trị trung bình tính được của phòng thử nghiệm.



## Phụ lục A

(tham khảo)

### A.1 Biên bản về các chất chuẩn khí nén hiệu chuẩn

Biên bản này được xây dựng nhằm trợ giúp cho người sử dụng khí nén lưu huỳnh chuẩn. Biên bản này có thể cung cấp khí hiệu chuẩn dẫn suất đến Viện Đo lường/Tiêu chuẩn quốc gia, hoặc chất chuẩn so sánh (SRM) tương tự. Biên bản này yêu cầu xác định loại và lưu huỳnh tổng sử dụng chất chuẩn so sánh hydro sulfide hoặc vật liệu so sánh dẫn suất đến liên kết chuẩn với mẫu của Viện Đo lường/Tiêu chuẩn quốc gia (NTRM - NIST Traceable Reference Material) làm chuẩn đầu. Qui trình này đảm bảo sự thống nhất trong phép đo hàm lượng lưu huỳnh. Biên bản này do các nhà cung cấp khí xây dựng và phải được trình cho nhà cung cấp khí yêu cầu khí hiệu chuẩn.

**A.1.1** Chất chuẩn được phân tích theo TCVN 10142 (ASTM D 5504). Chương trình nhiệt độ GC được thiết kế để rửa giải tất cả các loại lưu huỳnh cho đến và bao gồm cả di-n-propyl sulfide. Tối thiểu thu thập được ba điểm số liệu liên tiếp với độ chụm cần thiết để trợ giúp cho độ chính xác phân tích báo cáo. Độ chụm cần thiết đạt được với phần trăm độ lệch chuẩn liên quan (% RSD) được tính từ tối thiểu ba điểm số liệu liên tiếp, bằng hoặc nhỏ hơn 1 %. Diện tích trung bình đối với từng cấu tử và diện tích lưu huỳnh tổng được tính bằng cách sử dụng tất cả các phép phân tích liên tiếp.

**A.1.2** Chất chuẩn so sánh hydro sulfide được phân tích dưới các điều kiện giống như các điều kiện sử dụng trong phép phân tích chất chuẩn. Các chất chuẩn so sánh hydro sulfide chấp nhận được bao gồm các chất chuẩn so sánh được chấp nhận dẫn suất đến Viện Đo lường/Tiêu chuẩn Quốc gia. Tối thiểu thu thập được ba điểm số liệu liên tiếp với độ chụm cần thiết để trợ giúp cho độ chính xác phân tích báo cáo. Diện tích trung bình của hydro sulfide được tính bằng cách sử dụng tất cả các phép phân tích liên tiếp.

**A.1.3** Các giá trị đối với các cấu tử lưu huỳnh và lượng lưu huỳnh tổng được tính theo Phương trình sau:

$$\text{Nồng độ lưu huỳnh tính được} = \frac{\text{Diện tích trung bình tính được tại bước 1}}{\text{Diện tích trung bình tính được tại bước 2}} \times \text{Nồng độ chuẩn H}_2\text{S (A.1.1)}$$

**A.1.4** Phép phân tích đối với lưu huỳnh tổng dễ bay hơi và các cấu tử riêng biệt được tính như là hydro sulfide (A.1.1-A.1.3) cần thực hiện ít nhất hai lần, với thời gian nâng nhiệt tối thiểu 48 h giữa hai phép phân tích. Phần trăm chênh lệch giữa hai giá trị, đối với lưu huỳnh tổng dễ bay hơi và các cấu tử riêng biệt được tính là hydro sulfide phải nhỏ hơn 2 %. Điều này là cần thiết để đảm bảo độ ổn định của sản phẩm. Các nồng độ lưu huỳnh riêng lẻ và lưu huỳnh tổng báo cáo là giá trị nhận được trong phép phân tích thứ hai.

## TCVN 10142:2013

**A.1.5** Các giá trị đối với lưu huỳnh tổng dễ bay hơi và các cấu tử riêng biệt được báo cáo trên giấy chứng nhận phân tích như sau:

**A.1.5.1** Các giá trị đối với lưu huỳnh tổng dễ bay hơi và các cấu tử riêng biệt của cả hai phép phân tích thứ nhất và thứ hai tại A.1.4, và báo cáo ngày tiến hành phân tích.

**A.1.5.1.1** Số của bình chất chuẩn, nồng độ và số hiệu nhận dạng (ID) của lô chất chuẩn được SMR/NTRN của Viện Đo lường/Tiêu chuẩn Quốc gia Mỹ hoặc của Viện Đo lường Quốc gia từ các chất chuẩn dẫn xuất sử dụng trong phép phân tích.

**A.1.5.1.2** Hàm lượng lưu huỳnh tổng báo cáo phải bao gồm tất cả các cấu tử kể cả các thành phần chưa biết. Tổng các thành phần chưa biết được báo cáo theo ppm.

Sắc ký khí với detector quang hóa lưu huỳnh là biện pháp có hiệu lực để chia dòng và đo các cấu tử lưu huỳnh trong các mẫu phức tạp bao gồm khí thiên nhiên, khí nhiên liệu của nhà máy lọc dầu, khí bãi chôn lấp và các loại khí nhiên liệu khác (**1-3**). Hai mô hình đã được đề xuất làm cơ sở hoạt động của SCD.

**A.2.1 Mô hình 1** – Một phản ứng hóa học được đề xuất làm cơ sở đối với hoạt động của SCD được thể hiện dưới đây (**4-9**) một số tài liệu tham khảo cơ bản về hóa học lưu huỳnh và quang hóa cũng được nêu ra (**10-14**):

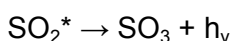
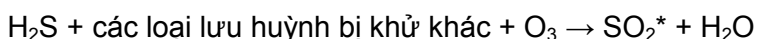
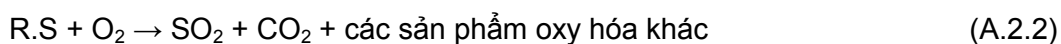


trong đó

$h_\nu$  là năng lượng ánh sáng tại 300 nm đến 400 nm.

Theo mô hình này, lưu huỳnh monoxit và các sản phẩm đốt khác được chuyển đến bình phản ứng. Ozon sinh ra tại máy điều chế ozon được cho vào bình phản ứng tại đó nó sẽ phản ứng với lưu huỳnh monoxit. Ánh sáng phát ra được đo bằng tế bào quang điện. Chân không được duy trì trong bình phản ứng hoặc tại dưới 10 mm áp suất. Điều này hạn chế sự suy giảm lưu huỳnh monoxit và giảm thiểu suy giảm độ nhạy do sự dập tắt va chạm.

**A.2.2 Mô hình 2** – Mô hình phản ứng thứ hai được đề xuất làm cơ sở đối với hoạt động của SCD được mô tả như sau (13-15):



Theo mô hình này, các hợp chất lưu huỳnh được đốt thành  $\text{SO}_2$ . Lưu huỳnh monoxit bị khử, trong sự có mặt của hydro dư tạo thành  $\text{H}_2\text{S}$ . Hydro sulfide được chuyển vào bình phản ứng. Ozon sinh ra tại máy điều chế ozon được cho vào bình phản ứng tại đó nó sẽ phản ứng với hydro sulfide tạo thành lưu huỳnh dioxit ở trạng thái kích thích. Sự chuyển lưu huỳnh dioxide về trạng thái cơ bản sẽ giải phóng photon. Ánh sáng phát ra được đo bằng tế bào quang điện. Chân không được duy trì trong bình phản ứng hoặc tại dưới 10 mm áp suất. Điều này hạn chế sự suy giảm độ nhạy lưu huỳnh do sự dập tắt va chạm của lưu huỳnh dioxit ở trạng thái kích thích.

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- (1) Johansen, N.G., "Recent advanced in improved sulfur analysis for natural gas and condensates" presented at IGT Symposium on gas quality & energy measurment. Chicago, Illinois. june 12-13 1989.
- (2) Hines, W.,J., "Sulfur speciation by capillary gs chromatography and sulfur chemiluminescence detection-GPA sulfur reseach project", Proceedings of the seventy-second GPA Annual convention, 50-54 1990 and "Report on GPA analytical methods to measure sulfur in LP-gas" Proceedings of the seventy-second GPA Annual convention, 91-96 1990.
- (3) Dominguez, R., and Wadley, M., W., "G. C. detection of volatile sulfur compounds: An evaluation of sulfur chemiluminescence detectors", South Coast air quality management district, Technical services division report, March 1990, and Dominguez, R., and Choa, c. b., "The gas chromatographic detection of volatile sulfur compounds in gas chromatography using eletrolytic conductivity, sulfur chemiluminescence and flame photometric detection" South Coast air quality management district, Technical services division report, October 1991.
- (4) Benner, R. L., and Stedman D. H., " Chemiluminescence" *Anal. Chem.* **61**, 1268 (1989).
- (5) Martin, H. R., and Glinski, R. J., " Chemiluminescence from sulfur compounds in Novel flame and discharge systems; proof of sulfur dioxit as the emitter in the new sulfur chemiluminescence detector", *Applied spetroscopy*, **46**, 948 (1992).
- (6) Benner, R. L., and Stedman D. H., " Chemical mechanism and efficiency of the sulfur chemiluminescence detector", *Applied spetroscopy*, **46**, 848 (1994).
- (7) Burrow, P. L., and Birks, J. W., "Flow tube kinetics investigation of the mechanism f detection in the sulfur chemiluminescence detector", *Anal. Chem.* **69**, 1299 (1997).
- (8) Sheare, R. L., "Development of flameless sulfur chemiluminescence detection: Application to gas chromatography", *Anal. Chem.* **64**, 2192(1992).
- (9) Sheare, R. L., Chapter 2, " Fameless sulfur chemiluminescence detection", Ed: sieves, R. E., Selective detectors, Vol. 131 in chemical analysis: A series of monographs on analytical chemistry and it's application; John Wiley & sons, Inc. New York, 1995.
- (10) Halstead, C. J., and Thrush, B. A., "Chemiluminescent reactions of SO", *Photochem. photobiol.* **4**, 1007 (1965).
- (11) Akimoto, H., Finlayson, B.J., and Pitts, J. N., "Chemiluminescent reactions of ozone with hydrogen sulphide, methyl mercaptan, dimethyl sulphide and sulfur monoxide", *Chem. phys. lett.* **12**, 199 (1971).
- (12) DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, m. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., and Molina, M. J., "Chemical kinetics and photochemical data for

use stratospheric modeling" NASA evaluation no. 11. Nation technical information service, Springfield, VA, 1994.

(13) Cadle, R. D., and Ledford, M., "The reaction of ozone with hydrogen sulfide", *Air and Wat. Pollut. Int. J.* Vol. 10, pp. 25-30, Pergamon Press., Great Britain, 1996.

(14) Nickless, G., "Inorganic sulfur chemistry", Elsevier Publishing Company, New York, 1968.

(15) Yan, X., "Detection by ozone-induced chemiluminescence in chromatography", *Journal of Chromatography A*, 842. 267-308 (1999).

