

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 7332:2013
ASTM D 4815-09**

Xuất bản lần 3

**XĂNG – XÁC ĐỊNH HỢP CHẤT MTBE, ETBE, TAME, DIPE,
RƯỢU TERT-AMYL VÀ RƯỢU TỪ C₁ ĐẾN C₄
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl alcohol and C₁ to C₄ alcohols in gasoline by gas chromatography

HÀ NỘI – 2013

Lời nói đầu

TCVN 7332:2013 thay thế TCVN 7332:2006.

TCVN 7332:2013 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 4815-09 *Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl alcohol and C₁ to C₄ alcohols in gasoline by gas chromatography* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 4815-09 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 7332:2013 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 ban hành.

Xăng – Xác định hợp chất MTBE, ETBE, TAME, DIPE, rượu tert-Amyl và rượu từ C₁ đến C₄ bằng phương pháp sắc ký khí

Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl alcohol and C₁ to C₄ alcohols in gasoline by gas chromatography

1 Phạm vi áp dụng

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

1.2 Các loại ete riêng biệt được xác định từ 0,20 % đến 20,0 % khối lượng. Các loại rượu riêng biệt được xác định từ 0,20 % đến 12,0 % khối lượng. Tiêu chuẩn cũng cung cấp các công thức để tính toán phần trăm khối lượng oxy và chuyển đổi về phần trăm thể tích của các chất riêng biệt. Với các hàm lượng < 0,20 % khối lượng, hydrocarbon có thể gây nhiễu cho vài loại ete và rượu. Giới hạn báo cáo 0,20 % khối lượng đã được tiến hành thử nghiệm đối với các loại xăng chứa tối đa bằng 10 % thể tích olefin. Đối với xăng có chứa >10 % thể tích olefin, có thể có nhiều > 0,20 % khối lượng. Phụ lục A.1 đưa ra sắc ký đồ có nhiều quan sát được khi xăng chứa 10 % thể tích olefin.

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

1.4 Mặc dù có thể phát hiện được benzen, không dùng tiêu chuẩn này để định lượng mà phải phân tích theo phương pháp khác [xem TCVN 6703 (ASTM D 3606)].

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

1.6 Tiêu chuẩn này không đề cập đến 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 là cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các bản sửa đổi (nếu có).

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

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

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

TCVN 8314 (ASTM D 4052) *Sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng – Xác định khối lượng riêng và khối lượng riêng tương đối bằng máy đo khối lượng riêng kỹ thuật số.*

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

ASTM D 4307 *Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards (Hướng dẫn chuẩn bị các hỗn hợp dạng lỏng để dùng làm các chất chuẩn phân tích).*

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

3 Thuật ngữ và định nghĩa

3.1 Định nghĩa các thuật ngữ dùng trong tiêu chuẩn này

3.1.1

Khớp nối dung lượng thấp (Low volume connector)

Ống nối đặc biệt để nối hai đoạn dài của ống có đường kính trong nhỏ hơn và bằng 1,6 mm. Đôi khi còn gọi là ống nối dung lượng "0".

3.1.2

Oxygenat (Oxygenate)

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

3.1.3**Tỷ lệ chia dòng (Split ratio)**

Trong sắc ký khí sử dụng các cột mao quản, tỷ lệ chia dòng là tỷ lệ của tổng lưu lượng khí mang qua cửa bơm mẫu trên lưu lượng của khí mang qua cột mao quản, tỷ lệ chia dòng được biểu thị bằng công thức sau:

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

trong đó:

S là tốc độ dòng đo tại đường xả của bộ chia dòng, và

C là tốc độ dòng đo tại đầu ra của cột.

3.1.4**Rượu tert amyl (tert-amyl alcohol)**

tert-pentanol.

3.2 Các từ viết tắt

3.2.1 *DIPE* – diisopropylether.

3.2.2 *ETBE* – ethyl tert-butylether.

3.2.3 *MTBE* – methyl tert-butylether.

3.2.4 *TAME* – tert-amyl methylether.

3.2.5 *TCEP* – 1,2,3-tris-2-cyanoetoxypropan là pha lỏng của sắc ký khí.

3.2.6 *WCOT* – Loại cột mao quản sử dụng trong sắc ký khí, được chuẩn bị bằng cách phủ bên trong mao quản một lớp phim mỏng của pha tĩnh.

4 Tóm tắt phương pháp

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

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

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

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

5 Ý nghĩa và sử dụng

5.1 Ete, rượu và các chất oxygenat khác có thể cho vào xăng để tăng trị số octan và giảm khí phát thải. Chủng loại và hàm lượng của các chất oxygenat khác nhau được qui định và điều chỉnh để đảm bảo chất lượng xăng thương phẩm. Khả năng vận hành, áp suất hơi, sự tách pha, khí thải và các khí phát thải dễ bay hơi là những chỉ tiêu liên quan đến nhiên liệu chứa oxygenat.

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

6 Thiết bị, dụng cụ

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

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

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

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

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

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

Bảng 1 – Các hằng số vật lý thích hợp và các đặc tính lưu giữ đối với điều kiện của cột TCEP/WCOT như trong Bảng 2

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

Bảng 2 - Các điều kiện hoạt động của sắc ký

Nhiệt độ		Dòng chảy, mL/min		Khí mang, heli	
Lò cột	60	Đến buồng bơm	75	Thể tích mẫu, μL^A	1,0 – 3,0
Buồng bơm, °C	200	Trong cột	5	Tỷ lệ chia dòng	15 : 1
Detector – TCD, °C	200	Dòng phụ	3	Thời gian thổi ngược, min	0,2 – 0,3
– FID, °C	250	Bổ sung	18	Thời gian đặt lại van, min	8 – 10
Van, °C	60			Tổng thời gian phân tích, min	18 – 20

^A Phải điều chỉnh lượng mẫu, sao cho rượu có nồng độ từ 0,1 % khối lượng đến 12,0 % khối lượng và ete có nồng độ từ 0,1 % khối lượng đến 20,0 % khối lượng được rửa giải từ cột và được đo tuyến tính tại detector. Trong nhiều trường hợp áp dụng lượng mẫu 1,0 μL .

TCVN 7332:2013

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

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

6.1.4.1 Một vài thiết bị sắc ký khí được trang bị các bộ nạp mẫu trên cột và thiết bị bơm mẫu tự động để có thể bơm các lượng mẫu nhỏ. Các hệ thống bơm này có thể được sử dụng miễn là cỡ mẫu nằm trong giới hạn của cột, hiệu quả tối ưu của detector và độ tuyến tính.

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

6.2 Biểu thị số liệu và/hoặc tính toán

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

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

6.3 Cột, gồm hai loại như sau

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

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

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

6.3.2.1 Cột methyl silicon WCOT, làm từ silica nung chảy, có chiều dài 30 m (1181 in.), đường kính trong bằng 0,53 mm (0,021 in.), ống có lớp phủ methyl siloxan liên kết ngang, dày 2,6 μm .

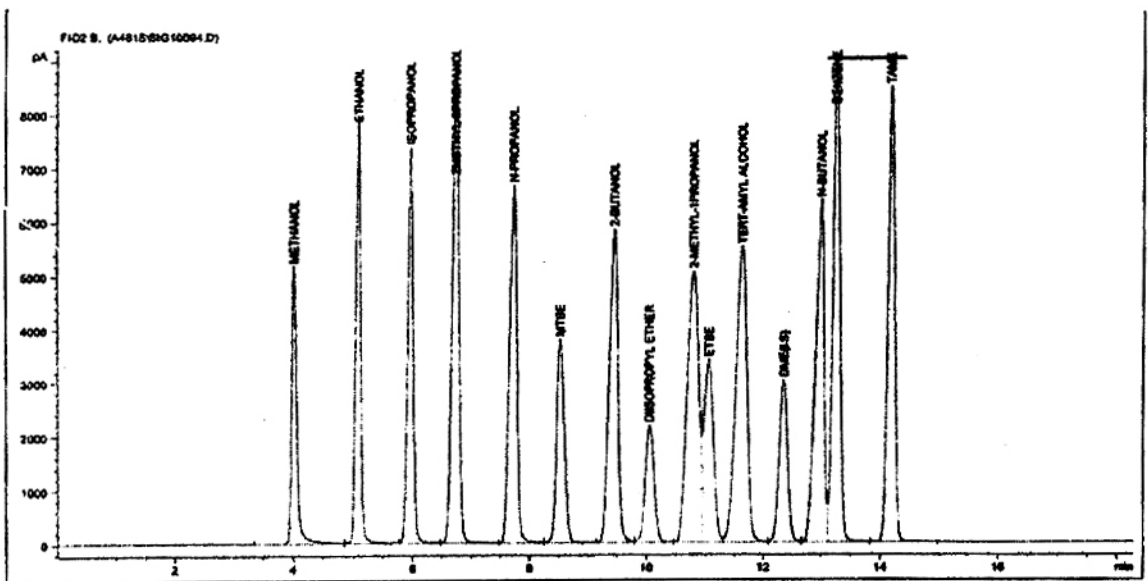
Cột này vẫn được dùng trong các nghiên cứu phối hợp để đưa ra độ chụm và số liệu về độ chệch như Điều 15.

7 Thuốc thử và vật liệu

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

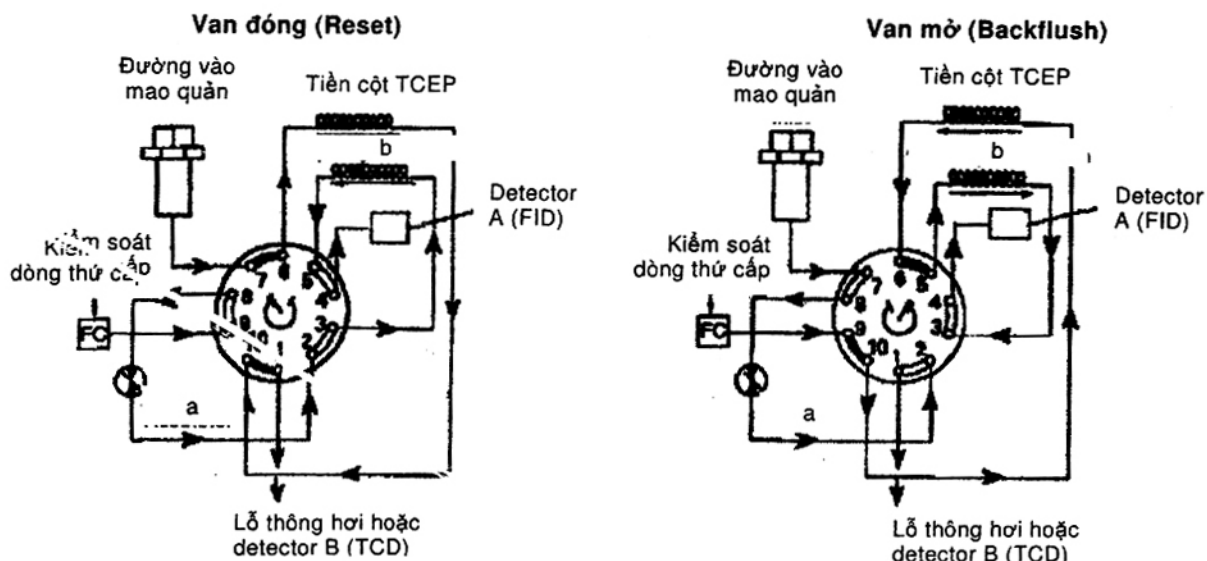
7.2 Các chất chuẩn để lập đường chuẩn và nhận dạng – Chất chuẩn của tất cả các cấu tử phải được phân tích và chất chuẩn nội cần thiết để nhận dạng theo thời gian lưu và cũng để xây dựng đường chuẩn cho các phép đo định lượng. Phải biết rõ độ tinh khiết của vật liệu và vật liệu không được chứa các cấu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

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



CHÚ THÍCH: Detector B được lựa chọn và sử dụng để làm đơn giản các lần cắt

Hình 1 – Ví dụ sắc ký đồ phân tích các chất oxygenat trong xăng

**CHÚ DẪN:**

- a Bộ không chế có thể điều chỉnh được
- b Tiền cột mao quản

Hình 2 – Sơ đồ hệ thống sắc ký phân tích các chất oxygenat trong xăng

8 Chuẩn bị nhồi cột

8.1 Nhồi cột TCEP

8.1.1 Trong thực tế có thể sử dụng bất kỳ phương pháp phù hợp nào để tạo cột có khả năng giữ lại các loại rượu từ C_1 đến C_4 và MTBE, ETBE, DIPE và TAME từ các cấu tử có cùng khoảng điểm sôi trong mẫu xăng. Quy trình dưới đây đã được áp dụng hiệu quả.

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

9 Lấy mẫu

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

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

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

10 Chuẩn bị cột nhồi micro TCEP

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

10.2 Đưa vào bên trong một đầu ống 6 đến 12 dây mạ bạc tạo như một lưới có lỗ nhỏ hay một màng xốp bằng thép không gỉ. Đổ từ từ 0,14 g đến 0,15 g vật liệu nhồi vào cột và lắc nhẹ để lên chất nhồi bên trong. Khi các lõi dây đã giữ được các chất nhồi trong cột, để lại một khoảng trống 6,0 mm (0,25 in.) trên đỉnh cột.

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

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

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

11.2 Điều chỉnh các thông số hoạt động như đã nêu trong Bảng 2, nhưng không bật detector. Kiểm tra sự rò rỉ của hệ thống trước khi tiến hành các tiếp theo.

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

11.3 Điều chỉnh tốc độ dòng.

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

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

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

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

11.4 Khi sử dụng detector dẫn nhiệt, bật điện đèn và để detector ổn định. Khi sử dụng detector ion hoá ngọn lửa, cài đặt lưu lượng không khí và hydro, và đánh lửa.

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

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

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

11.5.2 Cần phải tối ưu hoá thời gian BACKFLUSH (thổi ngược) bằng cách phân tích hỗn hợp chuẩn chứa oxygenat. Thời gian BACKFLUSH đúng được xác định theo thực nghiệm, bằng số lần bật các van trong khoảng 0,20 min và 0,35 min. Khi mở van quá sớm, thì C₅ và các hydrocarbon nhẹ sẽ bị thổi ngược và cùng được rửa giải với phần rượu C₄ của sắc ký đồ. Nếu mở van BACKFLUSH quá chậm, thì một phần hoặc toàn bộ thành phần có ete (MTBE, ETBE hoặc TAME) sẽ bị thoát ra, dẫn đến việc xác định nồng độ ete không đúng.

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

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

12 Lập đường chuẩn và hiệu chuẩn

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

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

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

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

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

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

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

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

12.3 Chuẩn hoá

12.3.1 Thực hiện các chuẩn hiệu chuẩn và lập đường chuẩn cho từng oxygenat. Vẽ đồ thị tỷ số phản hồi (r_{spi}):

$$r_{spi} = (A_i/A_s) \quad (2)$$

TCVN 7332:2013

trong đó:

A_i là diện tích chất oxygenat, và

A_s là diện tích chất chuẩn nội.

Khi trục y theo tỷ lệ về lượng (amt_i):

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

trong đó:

W_i là khối lượng của oxygenat, và

W_s là khối lượng của chất chuẩn nội.

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

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

trong đó:

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

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

và:

X_i là điểm thể hiện tỷ lệ amt_i ;

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

Y_i là điểm thể hiện tỷ lệ tương ứng rsp_i , và

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

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

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

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

trong đó:

(rsp_i) là tỷ số phân hồi đối với oxygenat i (trục y);

m_i là độ nghiêng công thức tuyến tính của oxygenat i ;

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

b_i là phần trục y.

Bảng 3 - Ví dụ tính toán hệ số tương quan

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

12.3.4 Tính các giá trị m_i và b_i như sau:

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

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

12.3.5 Đối với ví dụ trong Bảng 3:

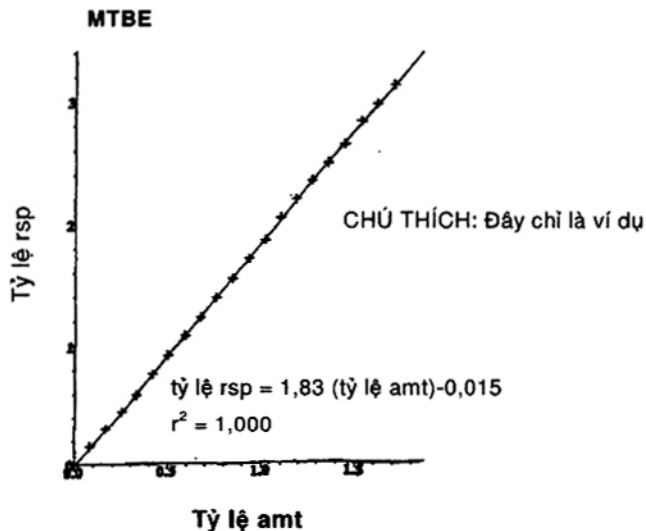
$$m_i = 5 / 10 = 0,5 \quad (10)$$

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

Vi vậy đường tuyến tính bình phương tối thiểu (xem công thức 7) đối với ví dụ trong Bảng 3 là:

$$(rsp)_i = 0,5 amt_i + 0 \quad (12)$$

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



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

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

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

trong đó:

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

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

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

CHÚ THÍCH 2: Trên thực tế W_s và W_g của các mẫu chỉ khác nhau chút ít, cho nên sử dụng các giá trị trung bình.

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

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

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

13 Cách tiến hành

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

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

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

14 Tính toán và báo cáo kết quả

14.1 Nồng độ khối lượng của các chất oxygenat – Sau khi nhận dạng các chất oxygenat khác nhau, đo diện tích pic của từng chất oxygenat và của chất chuẩn nội. Từ phép hiệu chuẩn bình phương tối thiểu, như đã vẽ ở ví dụ MTBE của Hình 3, tính khối lượng của từng oxygenat (w_i) trong các mẫu xăng, dùng tỷ lệ phản hồi (rsp_i) theo diện tích của các chất oxygenat với diện tích chất chuẩn nội, như sau:

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

trong đó:

m_i là độ nghiêng của đường tuyến tính;

b_i là điểm trên trục y, và

amt_i là tỷ lệ về lượng xác định theo công thức 3.

hoặc:

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

hoặc:

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

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

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

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

trong đó:

W_g là khối lượng của mẫu xăng.

TCVN 7332:2013

14.2 Báo cáo kết quả từng chất oxygenat theo % khối lượng chính xác đến 0,01 % khối lượng. Đối với các hàm lượng $\leq 0,20$ % khối lượng, sẽ báo cáo là: "không phát hiện".

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

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

trong đó:

w_i là % khối lượng của từng chất oxygenat, xác định theo công thức 19;

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

D_i là khối lượng riêng tương đối của từng chất oxygenat riêng tại 15,56 °C (60 °F), theo Bảng 1;

D_f là khối lượng riêng tương đối của nhiên liệu đang được nghiên cứu, xác định theo TCVN 6594 (ASTM D 1298) hoặc TCVN 8314 (ASTM D 4052).

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

14.5 Phần trăm khối lượng ôxy – Để xác định được hàm lượng ôxy của nhiên liệu, đổi tổng hàm lượng của các thành phần oxygenat đã được xác định ở trên, theo công thức sau:

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

hoặc

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

trong đó:

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

W_{tot} là tổng % khối lượng ôxy trong nhiên liệu;

M_i là khối lượng phân tử của chất oxygenat như đã cho trong Bảng 1;

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

N_i là số nguyên tử ôxy trong phân tử oxygenat.

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

15 Độ chụm và độ chệch

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

15.1.1 Độ lặp lại – Là sự chênh lệch giữa hai kết quả thử liên tiếp nhận được do cùng một thí nghiệm viên tiến hành trên cùng một thiết bị, dưới các điều kiện thử không đổi, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong 20 trường hợp được vượt các giá trị ghi trong Bảng 4.

Độ lặp lại đối với các chất oxygenat trong xăng

Cấu tử	Độ lặp lại
Methanol (MeOH)	0,09 ($X^{0.59}$)
Ethanol (EtOH)	0,06 ($X^{0.61}$)
Isopropanol (iPA)	0,04 ($X^{0.56}$)
<i>tert</i> -Butanol (tBA)	0,04 ($X^{0.56}$)
<i>n</i> -Propanol (nPA)	0,003 ($X^{0.57}$)
MTBE	0,05 ($X^{0.56}$)
<i>sec</i> -Butanol (sBA)	0,003 ($X^{0.61}$)
DIPE	0,08 ($X^{0.56}$)
Isobutanol (iBA)	0,08 ($X^{0.56}$)
ETBE	0,05 ($X^{0.82}$)
<i>tert</i> -Pentanol (tAA)	0,04 ($X^{0.61}$)
<i>n</i> -Butanol (nBA)	0,06 ($X^{0.61}$)
TAME	0,05 ($X^{0.70}$)
Oxy tổng	0,02 ($X^{1.26}$)

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

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

Độ tái lập đối với các chất oxygenat trong xăng

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

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

15.2 Độ chệch – Dùng các loại rượu lựa chọn làm chất chuẩn do các Viện Công nghệ và Tiêu chuẩn quốc gia cung cấp (NIST - The National Institutes of Standards and Technology). Ví dụ về các chất chuẩn (SRM) được dùng trong nhiên liệu chuẩn là:

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

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

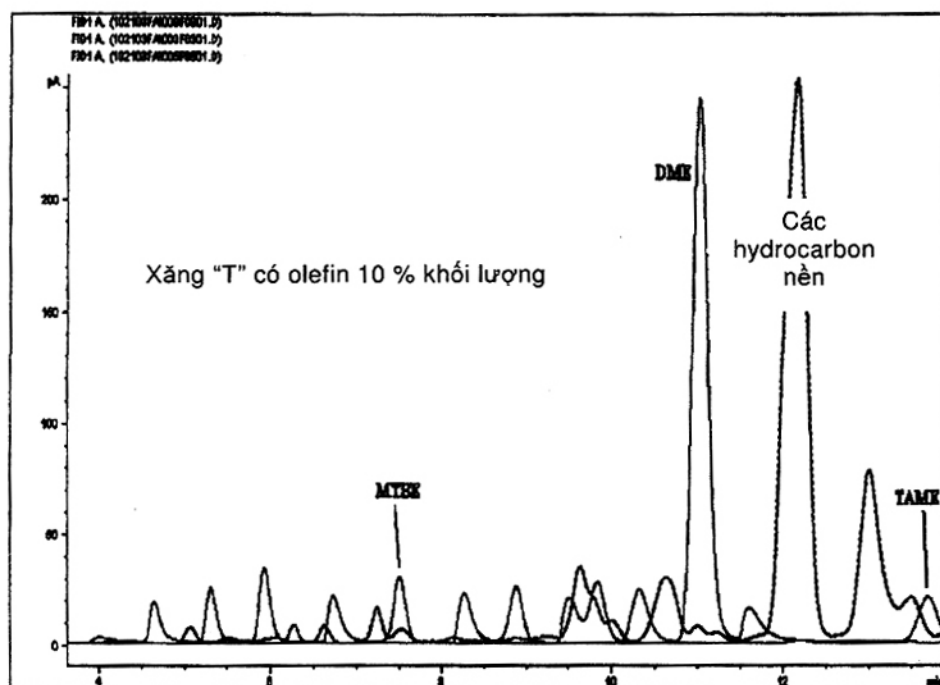
Cấu từ	Độ lặp lại													Oxy tổng
	MeOH	EtOH	iPA	tBA	nPA	MTBE	sBA	DIPE	iBA	ETBE	tAA	nBA	TAME	
Wt.%														
0,20	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	
0,50	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,05	0,05	0,03	0,03	0,04	0,03	
1,00	0,09	0,06	0,04	0,04	0,03	0,05	0,03	0,08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

Phụ lục A

(Tham khảo)

A.1 Nhiễm hydrocarbon

A.1.1 Hình A.1 trình bày ảnh hưởng từ các hydrocarbon đối với xăng chứa 10 % thể tích olefin. Từng alcohol và ether với 0,1 % khối lượng được thêm vào xăng có 10 % thể tích olefin, và sắc ký đồ kết quả được so sánh với sắc ký đồ nhận được không có bổ sung alcohol và ether.



Hình A.1 – Sắc ký đồ trình bày ảnh hưởng từ các hydrocarbon