

**TCVN 8364:2010
ISO 7941:1988**

Xuất bản lần 1

**PROPAN VÀ BUTAN THƯƠNG PHẨM –
PHÂN TÍCH BẰNG SẮC KÝ KHÍ**

Commercial propane and butane – Analysis by gas chromatography

Lời nói đầu

TCVN 8364:2010 hoàn toàn tương đương với ISO 7941:1988.

TCVN 8364:2010 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.

Propan và butan thương phẩm – Phân tích bằng sắc ký khí

Commercial propane and butane – Analysis by gas chromatography

CẢNH BÁO: Các biện pháp an toàn – Khi thử nghiệm LPG cần phải hết sức tuân thủ các biện pháp an toàn thích hợp và tất cả các quy định về lắp đặt, dụng cụ và bảo quản. Đặc biệt chú ý:

- a) LPG có thể gây ra cháy nghiêm trọng ngay ở nhiệt độ thấp và không để LPG tiếp xúc với da. Khi lấy mẫu LPG phải đeo găng tay và kính bảo hộ.
- b) Quá trình xả LPG có thể gây tăng tĩnh điện và cần phải nối bồn chứa với đất trước và trong suốt quá trình xả.

Nếu hydro được sử dụng làm khí mang thì phải thực hiện các biện pháp an toàn đặc biệt. Đặc biệt hơn, đường dẫn khí hydro phải được kiểm tra rò rỉ cẩn thận, nhất là trong tủ sấy.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp sắc ký khí để định lượng các hydrocacbon trong khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG), ngoại trừ các cấu tử có nồng độ nhỏ hơn 0,1 % (theo khối lượng). Phương pháp này có thể áp dụng để phân tích propan, butan và các hỗn hợp thương mại của chúng bao gồm các hydrocacbon no hoặc không no C₂, C₃, C₄ và C₅. Phương pháp này không áp dụng được cho sắc ký “trực tuyến”.

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 bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 2230 (ISO 565) *Sàng thử nghiệm – Lưới kim loại đan, tấm kim loại đột lỗ và lưới đột lỗ bằng điện – Kích thước lỗ danh nghĩa.*

ISO 4257 *Liquefied petroleum gases -- Method of sampling (Khí dầu mỏ hóa lỏng – Phương pháp lấy mẫu).*

3 Nguyên tắc

Sự phân tách vật lý bằng sắc ký khí. Xác định các cấu tử bằng cách cho một hỗn hợp tiêu chuẩn hoặc hydrocacbon tinh khiết qua cột, hoặc bằng cách so sánh với các thể tích lưu tương đối của các sắc ký đồ điển hình. Tính nồng độ của các cấu tử bằng cách đo diện tích của các pic và sử dụng các hệ số hiệu chỉnh.

4 Thuật ngữ, định nghĩa

4.1

Hệ số hiệu chỉnh (correction factor)

Hệ số được áp dụng để tính trong trường hợp các lượng bằng nhau của các cấu tử khác nhau tạo ra các tín hiệu không bằng nhau trong detector.

4.2

Pic (peak)

Phần của sắc ký đồ ghi lại phản hồi từ detector khi các cấu tử được tách rã từ cột.

4.2.1

Diện tích pic (peak area)

Phần diện tích được giới hạn bởi pic và đường nền.

4.2.2

Chiều cao pic (peak height)

Khoảng cách giữa điểm cực đại của pic và đường nền.

4.2.3

Độ rộng pic (peak width)

Một đoạn của đường nền được giới hạn bởi hai đường tiếp tuyến tại điểm uốn ở mỗi phía của pic.

Độ rộng của pic tại một phần hai chiều cao (the peak width at half height)

Đoạn thẳng của đường thẳng song song với đường nền tại một phần hai chiều cao của pic giới hạn bởi hai phía của pic.

Nếu đường nền không song song với trục hoành thì cả hai phép đo được tính là hình chiếu của các đoạn thẳng đó trên trục hoành.

4.2.4

Độ phân giải của pic (peak resolution)

Khoảng rộng mà các pic của hai chất che phủ lẫn nhau hay phân tách nhau. Độ phân giải của pic được tính theo công thức trong 6.3.3. Giá trị nhỏ hơn 1 thể hiện che phủ; giá trị lớn hơn 1 thể hiện sự phân tách của các cấu tử.

4.3 Sự lưu giữ

4.3.1

Thời gian lưu được điều chỉnh (hoặc thể tích lưu) [adjusted retention time (or volume)]:

Khoảng thời gian (hoặc thể tích của khí ra khỏi cột) giữa thời điểm rửa giải của các chất không bị giữ lại (ví dụ như không khí hoặc metan) và thời điểm rửa giải của chất đang xác định, cả hai thời điểm đó chính là cực đại của pic.

Khi sử dụng detector ion hóa ngọn lửa, thời gian của pic không khí có thể được tính từ thời gian lưu chưa được hiệu chỉnh của ba n-parafin liên tiếp như sau:

$$t_o = \frac{t_1 t_3 - t_2^2}{t_1 + t_3 - 2t_2}$$

trong đó

t_o là thời gian lưu của cấu tử không bị giữ lại;

t_1 là thời gian lưu của cấu tử 1;

t_2 là thời gian lưu của cấu tử 2;

t_3 là thời gian lưu của cấu tử 3.

4.3.2

Sự lưu tương đối (relative retention)

Tỷ lệ giữa thời gian lưu được điều chỉnh (hoặc thể tích lưu) của một chất và thời gian lưu được điều chỉnh (hoặc thể tích lưu) của chất chuẩn so sánh.

4.4

Kỹ thuật nội chuẩn (internal normalization technique)

Kỹ thuật xác định nồng độ của các cấu tử bằng cách so sánh diện tích pic đã được hiệu chỉnh của cấu tử đó (là tích của diện tích pic của cấu tử đó và hệ số hiệu chỉnh) với tổng của các diện tích pic đã được hiệu chỉnh của tất cả các cấu tử.

5 Vật liệu

5.1 Khí mang

TCVN 8364:2010

Hydro (xem Cảnh báo tại trang 5), heli hoặc nitơ, không có chứa các tạp chất của hydrocacbon, oxy và nước.

5.2 Khí chuẩn

Các khí tinh khiết hoặc hỗn hợp các khí có thành phần xác định và có điểm sôi trong khoảng sôi của LPG.

6 Thiết bị

6.1 Khái quát

Các thiết bị cho phép đo sắc ký pha khí hoặc máy sắc ký bao gồm các bộ phận chính sau và đáp ứng được các yêu cầu được nêu trong 6.2 đến 6.7:

- a) thiết bị điều chỉnh dòng khí mang;
- b) thiết bị nạp (xem 6.2);
- c) lò cột với một hoặc nhiều cột thích hợp;
- d) detector (xem 6.4);
- e) bộ ghi và nói chung là máy vi tính hoặc máy tích phân (xem 6.5).

6.2 Thiết bị nạp

Một van mẫu chất lỏng có khả năng cung cấp một phần mẫu thử lỏng từ 0,5 μL đến 1 μL , hoặc một van mẫu khí có khả năng cung cấp một phần mẫu thử khí đến 0,5 mL.

6.3 Cột

Tốt nhất nên sử dụng các loại cột phù hợp được mô tả trong mục này. Sử dụng các loại cột khác đạt được hiệu suất phân giải và đạt được điều kiện là độ lưu tương đối của các hydrocacbon khác đúng như đã nêu trong 6.3.3.

6.3.1 Vật liệu cấu tạo cột

Cột phải được làm từ ống thủy tinh, đồng, thép không gỉ hoặc nhôm và có kích thước và hình dạng như sau.

6.3.1.1 Kích thước

- a) đối với propan thương phẩm, nhồi 8 m di-*n*-butyl maleate + nhồi 3 m $\beta\beta'$ -oxy-dipropionitril.
- b) đối với butan thương phẩm, nhồi 8 m di-*n*-butyl maleat.
- c) Đối với cả hai, có thể nhồi 6 m sebaconitril (1,8-dicyano-octan).

Ống có đường kính trong nằm trong khoảng từ 2 mm đến 5 mm. Đường kính ngoài của ống phải thích hợp với máy sắc ký.

6.3.1.2 Hình dạng

Bất kỳ dạng ống xoắn thích hợp nào được đặt vừa khít trong lò cột mà không cần các ống nối cong.

6.3.2 Vật liệu nhồi

6.3.2.1 Chất mang rắn

Chromosorb P¹⁾, đã rửa sạch axit và được sàng để thu được phần có kích thước từ 180 µm đến 250 µm [xem TCVN 2230 (ISO 565)].

6.3.2.2 Pha tĩnh

Đặc tính hóa học:

- di-*n*-butyl maleate và $\beta\beta'$ -oxy-dipropionitril [xem 6.3.1.1 a) và 6.3.1.1 b)]
- sebaconitril (1,8-dicyano-octan) [6.3.1.1 c)]

Mức độ nạp:

- 25 g pha tĩnh trên 75 g chất mang đối với cột 6.3.1.1 a) và 6.3.1.1 b)
- 20 g pha tĩnh trên 80 g chất mang đối với cột 6.3.1.1 c).

Dung môi:

- pentan đối với cột 6.3.1.1 a) và 6.3.1.1 b)
- diclometan hoặc toluen đối với cột 6.3.1.1 c).

Cách phủ:

- Hòa tan 25 g [hoặc 20 g đối với cột 6.3.1.1 c)] của pha tĩnh trong một lượng dung môi sao cho
75 g [hoặc 80 g cho cột 6.3.1.1 c)] của chất mang được dung dịch che phủ toàn bộ.

¹⁾ Chromosorb P là tên thương mại của sản phẩm sẵn có trên thị trường. Thông tin này được đưa ra để thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là ISO đặt tên cho sản phẩm. Có thể sử dụng các sản phẩm tương đương nếu các sản phẩm đó cho các kết quả giống nhau.

- Chất mang rắn được đổ ngập bằng dung dịch và dùng đũa thủy tinh sạch khuấy hỗn cho đến khi lượng dung dịch dư được hấp thụ hoặc bay hơi hết. Chuyển hỗn hợp đó vào bình cô quay cho dung môi còn lại bay hơi hết để vật liệu nhồi trở nên khô và linh động.
- Sàng nhẹ nhàng chất mang đã chuẩn bị như trên, và thu lại phần từ 180 μm đến 250 μm .

6.3.2.3 Phương pháp nhồi

Sử dụng một phương pháp nhồi có thể tái chế lại cột. Dòng vật liệu nhồi cột đi vào trong cột có thể được tăng cường bằng cách hút chân không ở đầu ra của cột và để đảm việc nhồi đều đặn cần gõ hoặc rung nhẹ cột.

6.3.2.4 Luyện cột

Cột phải được duy trì ở nhiệt độ 40 °C trong 5 h với dòng khí mang nhưng không nối với detector. Phải ngắt kết nối giữa đầu ra của cột với detector.

6.3.3 Độ phân giải trong các điều kiện thí nghiệm được khuyến nghị

Độ phân giải thu được giữa propan và propen trong propan thương phẩm và giữa propen và isobutan trong butan thương phẩm (xem Hình 1):

$$R_{AB} = 2 \frac{|d'_{R(B)} - d'_{R(A)}|}{W_A + W_B} \geq 1,5$$

trong đó:

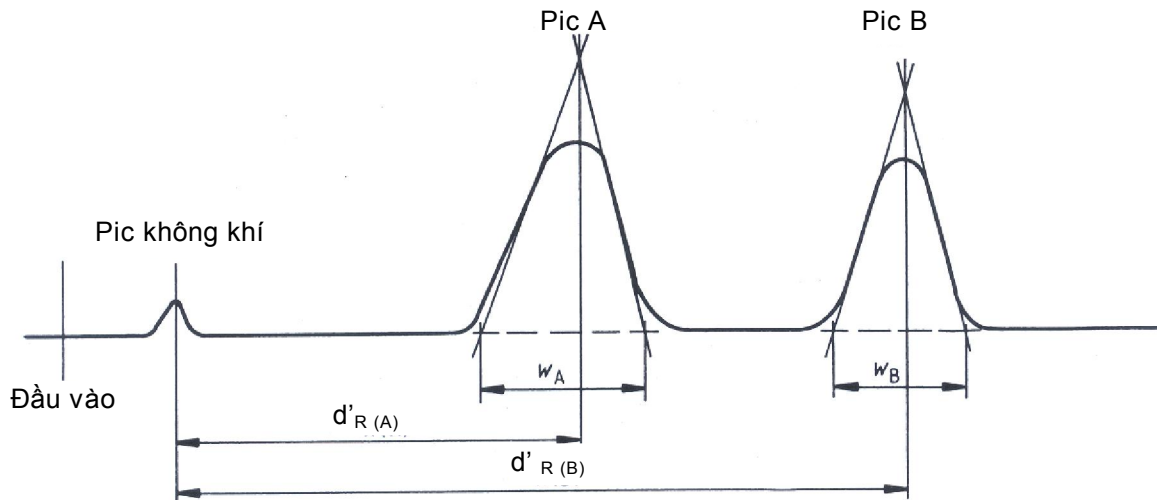
- | | |
|----------------------------|---|
| A và B tương ứng | là các cấu tử propan và propen hoặc propen và isobutan; |
| R_{AB} | là độ phân giải của hai pic A và B; |
| $d'_{R(A)}$ và $d'_{R(B)}$ | là thời gian lưu được điều chỉnh tương ứng của các cấu tử A và B, các khoảng thời gian đó được biểu thị như biểu đồ khoảng cách, tính bằng milimet; |
| w_A và w_B | là độ rộng tương ứng của pic cấu tử A và B. |

6.4 Detector

Detector có thể là loại dẫn nhiệt (loại dây nóng hoặc loại nhiệt điện trở) hoặc loại detector ion hóa ngọn lửa. Hệ thống có khả năng phát hiện nồng độ 0,1 % của bất kỳ cấu tử nào có thể phân giải được. Nếu sử dụng máy ghi và các pic được đo sau đó thì chiều cao pic tại nồng độ đó phải nằm trên mức nhiễu ít nhất năm thang chia trong một thang chia từ 0 đến 100. Mức nhiễu phải được bị giới hạn lớn nhất là một thang chia. Nếu sử dụng bộ tích phân điện tử thì tín hiệu của

các cấu tử có nồng độ 0,1 % phải đo được với độ lặp lại tương đối không lớn hơn 20 % khi phân tích mẫu.

Kiểm tra sự tuyến tính của các tín hiệu của thiết bị bằng cách nạp một dãy hỗn hợp khí chuẩn với khoảng biến đổi rộng nhưng biết trước nồng độ hoặc nạp hỗn hợp của các khí tinh khiết tại các áp suất riêng phần khác nhau đã biết.



CHÚ THÍCH: Biểu đồ cho thấy có một pic không khí, nhưng detector ion hóa ngọn lửa không nhìn thấy pic này.

Hình 1 – Phép đo xác định độ phân giải

6.5 Máy ghi và máy tích phân hoặc máy vi tính

Máy ghi điện thế có các đặc điểm sau:

- Thời gian phản hồi của toàn thang đo không quá 1 s;
- Tốc độ ghi sao cho độ rộng pic đầu tiên được đo ít nhất phải là 3 mm tại một phần hai chiều cao.

Các diện tích pic được đo theo cách thủ công như trình bày trong 8.4.3 hoặc bằng máy tích phân điện tử. Cả hai kỹ thuật trên được sử dụng để lập nên độ chụm được xác định trong Điều 10.

Máy tích phân phải có các đặc điểm sau:

- Dải đo đầu vào rộng (0 V đến 1 V);
- Có khả năng hiệu chỉnh đường nền và đo các pic trên các đường nền nghiêng;

6.6 Bộ tiết chế

Nếu diện tích các pic được đo từ đồ thị máy ghi thì phải sử dụng một bộ tiết chế nhiều bậc cho tín hiệu đầu ra của detector đã được khuếch đại để duy trì các cực đại của pic nằm trong bảng ghi của máy.

6.7 Bộ lọc kim loại thiêu kết

Nếu sử dụng van chất lỏng (6.2), thì nên lắp thêm một bộ lọc kim loại thiêu kết trước bộ nạp mẫu để ngăn chặn các vật rắn đi vào trong các cổng nạp. Bộ lọc đó được đặt sau van xả của chai hoặc bình trụ chứa mẫu.

7 Lấy mẫu

Xem ISO 4257.

8 Cách tiến hành

8.1 Kiểm tra thiết bị

8.1.1 Cổng nạp

Đề nạp chất lỏng, điều chỉnh nhiệt độ cổng nạp đến (40 ± 5) °C nhưng giữ van mẫu chất lỏng ở nhiệt độ môi trường xung quanh. Đề nạp khí, van mẫu và đường nhánh có thể được làm ấm (đến 70 °C) để tránh cho các thành phần có điểm sôi cao bị ngưng tụ tại áp suất cột.

8.1.2 Lò cột

Tùy thuộc vào cột được chọn mà duy trì nhiệt độ lò cột:

- (40 ± 1) °C đối với cột 6.3.1.1 a) và 6.3.1.1 b);
- (20 ± 1) °C đối với cột 6.3.1.1 c).

8.1.3 Lưu lượng

Điều chỉnh dòng đến giá trị sao cho có được các điều kiện được quy định để đạt được độ phân giải (xem 6.3.3).

8.1.4 Detector

Các detector dẫn nhiệt phải được vận hành tại 40 °C đến 50 °C.

Các detector dùng dây nóng phải được vận hành tại 100 °C đến 150 °C.

Các detector ion hóa ngọn lửa phải được vận hành tại 100 °C đến 150 °C.

8.1.5 Máy ghi

Chọn tốc độ của biểu đồ để thu được các điều kiện trong 6.5.

8.2 Hiệu chuẩn

8.2.1 Phân tích định tính

Có thể nhận biết được các cấu tử bằng cách cho một hỗn hợp chuẩn hoặc các hydrocarbon sạch qua cột, hoặc bằng cách so sánh chúng với các sắc ký đồ điển hình và các độ lưu lại tương đối (xem 4.3.2) như đã cho trong Hình 2, 3 và 4 và Bảng 1.

8.2.2 Phân tích định lượng

8.2.2.1 Detector dẫn nhiệt

Phương pháp hiệu chuẩn là một phương pháp nội chuẩn. Các hệ số hiệu chỉnh diện tích pic ¹⁾ được đưa ra trong Bảng 2 và Bảng 3. Chúng chỉ được sử dụng như một hướng dẫn hoặc tính gần đúng; Các thí nghiệm viên có máy móc và kinh nghiệm để chuẩn bị hiệu chuẩn các hỗn hợp khí sẽ xác định các hệ số hiệu chỉnh riêng của chính họ.

8.2.2.2 Detector ion hóa ngọn lửa (FID)

Nếu các tín hiệu của FID đạt được sự tuyến tính (xem 6.4) thì hệ số hiệu chỉnh diện tích pic F_i cho các khối lượng của từng thành phần được tính toán theo công thức sau:

$$F_i = \frac{(12,01n_{Ci} + 1,008n_{Hi}) \times 0,8265}{12,01n_{Ci}}$$

trong đó

n_{Ci} là số các nguyên tử cacbon trong cấu tử i ;

n_{Hi} là số các nguyên tử hydro trong cấu tử i .

0,8265 là hệ số khối lượng của cacbon trong butan, nó chỉ dùng để làm cho F_i (butan) = 1; các hệ số cho các cấu tử khác được đưa ra trong Bảng 4.

8.3 Nạp phần mẫu thử

Thẻ tích phần mẫu thử được nạp: từ 0,5 μ L đến 1 μ L đối với nạp chất lỏng; đến 0,5 mL đối với nạp chất khí;

¹⁾ Các hệ số hiệu chỉnh diện tích pic sử dụng được lấy từ ấn phẩm sau:

KAISER, Sắc ký pha khí, tập 3, trang 91, Butterworths (1963), các giá trị trong đó được lấy từ:

VAN DE CRAAT, Sắc ký khí 1958, Butterworths (1958) (đối với khí hydro);

MESSNER và ROSIE, Hóa học phân tích, 1959, tập 31, trang 230 (đối với khí heli).

Độ chụm trong Điều 10 là trên cơ sở sử dụng các hệ số hiệu chỉnh này.

Lượng phần mẫu thử để thử nghiệm được lựa chọn sao cho đảm bảo các tín hiệu là tuyến tính (xem 6.4);

8.3.1 Nạp chất lỏng (phương pháp được ưu tiên)

Đặt chai lấy mẫu hoặc bình trụ chứa khí ở vị trí thẳng đứng với van xả ở đáy. Dùng ống nhựa hoặc ống bằng chất liệu không phải là nhựa, trong suốt, được bọc sắt hoặc chịu được áp suất và có nối đất để nối van xả qua bộ lọc kim loại (6.7) với đầu nạp mẫu (xem Hình 5).

Phần dưới của hệ thống xả khí của thiết bị nạp sử dụng một van giảm áp để tránh sự bay hơi phía trên khi dòng đạt cân bằng.

Mở van xả và điều chỉnh dòng chảy qua ống trong suốt sao cho ống được nạp đầy chất lỏng.

Nạp phần mẫu thử vào cột.

Đóng van xả.

8.3.2 Nạp chất khí (ít được sử dụng hơn)

Sử dụng một trong các cách sau:

8.3.2.1 Nối trực tiếp chai lấy mẫu dung tích 2 mL (xem Hình 6) ở vị trí thẳng đứng có van nạp ở đáy với nguồn mẫu chất lỏng hoặc một chai lấy mẫu lớn hơn có chứa mẫu chất lỏng. Xả sạch chai dung tích 2 mL cho đến khi chất lỏng xuất hiện tại cửa xả. Đóng van xả, và sau khoảng 10 min (để hệ thống đạt cân bằng) thì đóng van nạp. Đóng van nguồn cấp mẫu và ngắt kết nối với chai lấy mẫu dung tích 2 mL. Giữ chai lấy mẫu ở vị trí thẳng đứng, mở van đáy để tháo bớt ra khỏi chai một lượng khí khoảng bằng 20 % lượng chứa trong chai.

Cho mẫu bay hơi hoàn toàn sang một bình rỗng có dung tích đủ để chứa mẫu ở áp suất cao hơn áp suất khí quyển một chút. Trộn kỹ mẫu. Nối bình đó với thiết bị nạp, phun sạch nhánh lấy mẫu và sau đó nạp phần mẫu thử vào cột.

8.3.2.2 Sử dụng chai lấy mẫu thông thường, đặt ở vị trí thẳng đứng có một ống xả ở đỉnh. Nối bình Drechsel chứa lượng nước đủ để tạo ra mức 6 mm để làm kín với cửa xả của nhánh lấy mẫu của đầu nạp mẫu. Nối van đáy của chai lấy mẫu với đầu vào của nhánh lấy mẫu, mở nhẹ van cho hơi thổi qua nhánh lấy mẫu với tốc độ hai bọt khí/giây (nhận biết qua bình Drechsel).

Phải tiến hành cẩn thận để không mở mạnh van trên chai lấy mẫu, hoặc các hydrocarbon nhẹ hơn sẽ bay hơi với vận tốc nhanh hơn các khí nặng hơn và các phần mẫu thử được nạp là không đại diện cho chất lỏng trong chai lấy mẫu. Thổi sạch nhánh lấy mẫu với lượng khí gấp 10 lần thể tích nhánh lấy mẫu và sau đó đóng van trên chai lấy mẫu. Để hơi trong nhánh lấy mẫu đến áp suất khí quyển và nạp phần mẫu thử vào cột. Ngắt kết nối với bình Drechsel để ngăn không cho nước bị hút ngược vào máy sắc ký.

8.4 Kiểm tra sắc ký đồ

8.4.1 Sắc ký đồ điển hình

Hình 2, 3 và 4 trình bày sắc ký đồ điển hình thu được của các mẫu propan thương phẩm, butan thương phẩm và hỗn hợp chuẩn có chứa các hợp chất LPG. Các loại cột tương ứng được trình bày tại 6.3.1.1 a), 6.3.1.1 b) và 6.3.1.1 c) và dưới các điều kiện được trình bày tại 8.3.1.

8.4.2 Phân tích định tính

8.4.2.1 Nhận biết các chất

Nhận biết các chất bằng cách so sánh với hỗn hợp chuẩn hoặc với các thời gian lưu tương đối (xem 8.2.1).

8.4.2.2 Các ảnh hưởng

Trong các điều kiện được khuyến nghị trong tiêu chuẩn này thì các cặp chất sau đây sẽ không phân tách được:

- Không khí và metan với cột 6.3.1.1 a), b) và c);
- Etan và eten với cột 6.3.1.1 a), b) và c);
- Butan và isobuten với cột 6.3.1.1 a), b).

8.4.3 Phân tích định lượng

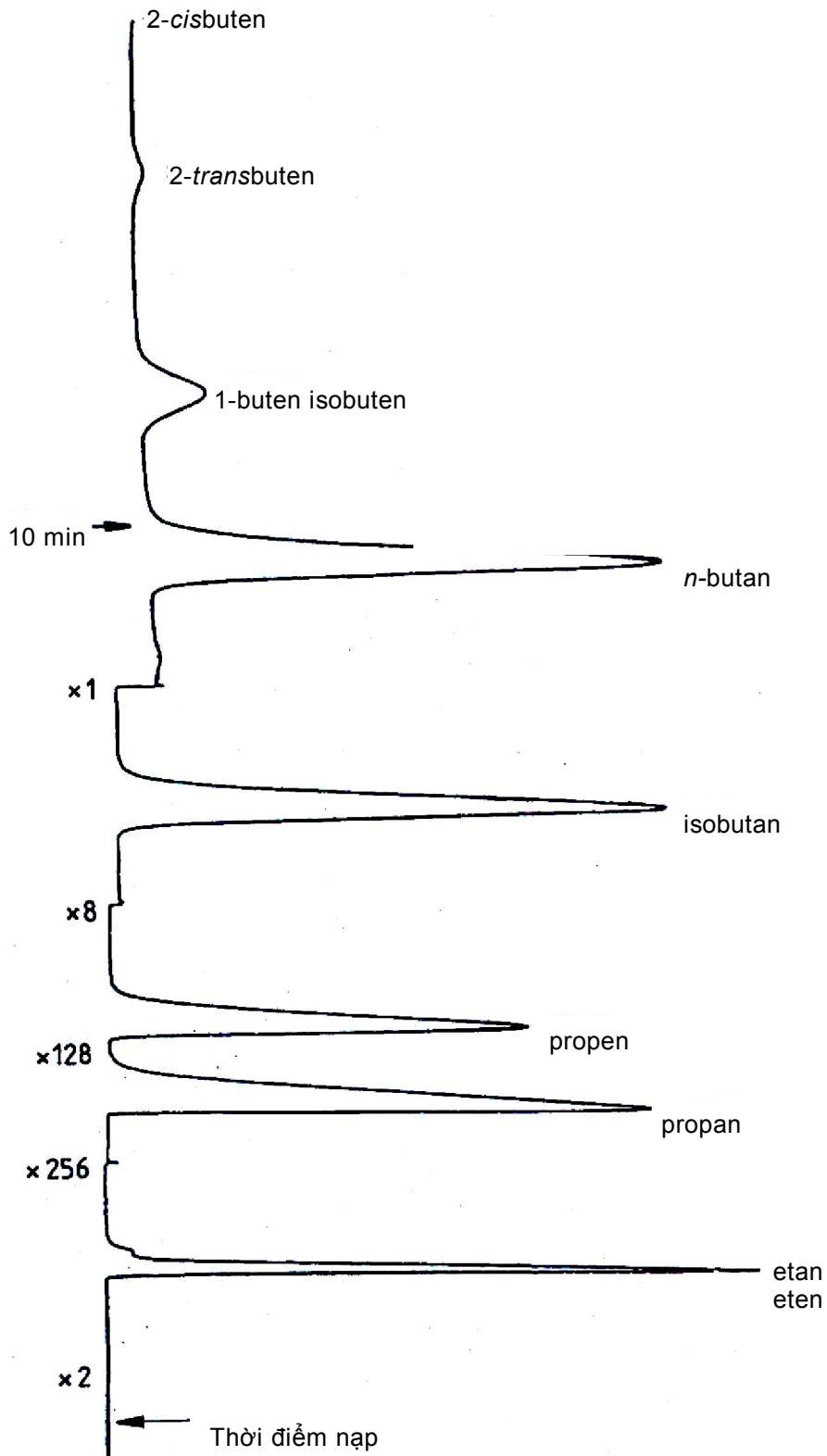
Tính diện tích của mỗi cấu tử (A_i) như sau, tùy thuộc vào máy ghi hay máy tích phân hay máy vi tính được sử dụng.

8.4.3.1 Sử dụng máy ghi

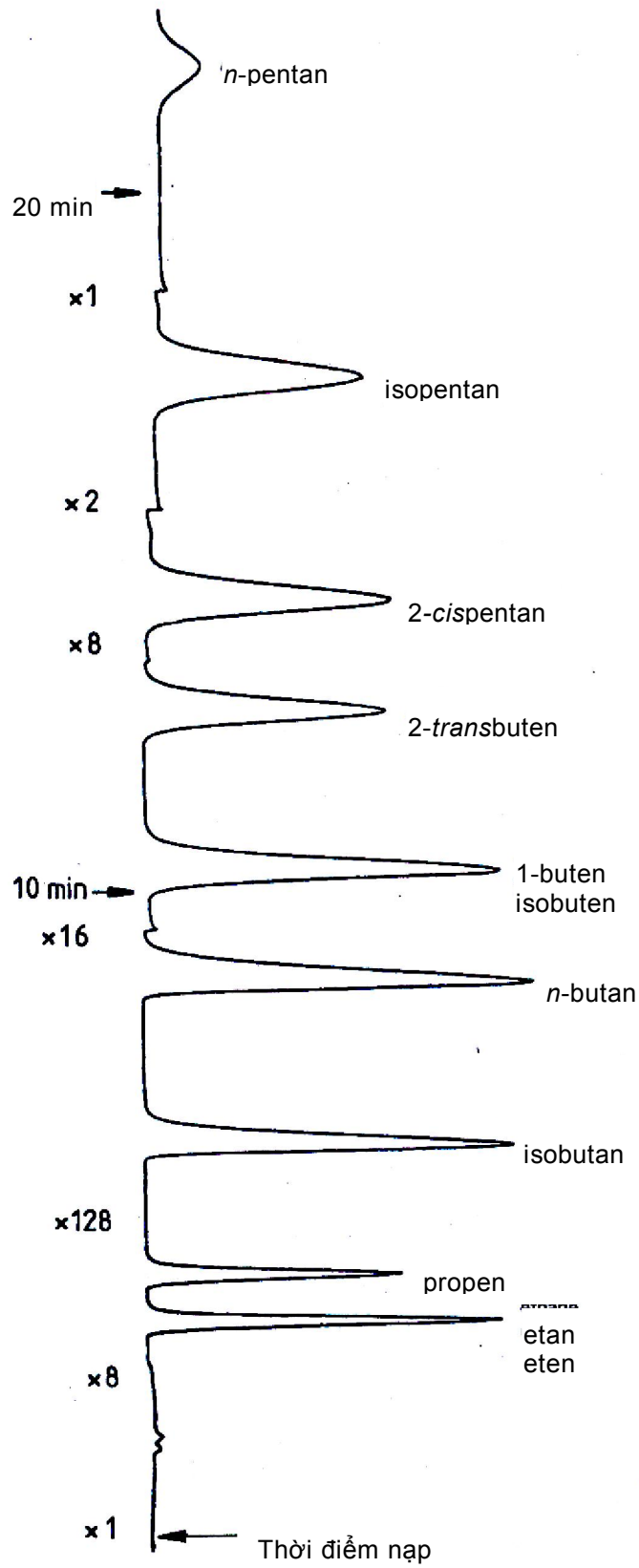
Đo chiều cao và độ rộng mỗi pic tại một phần hai chiều cao (xem 6.3.3) và tính kết quả của mỗi pic để tìm ra diện tích pic ghi được. Hiệu chỉnh tất cả các diện tích pic ghi được với cùng một hệ số suy giảm để đưa ra các diện tích pic.

8.4.3.2 Sử dụng bộ tích phân hay máy vi tính

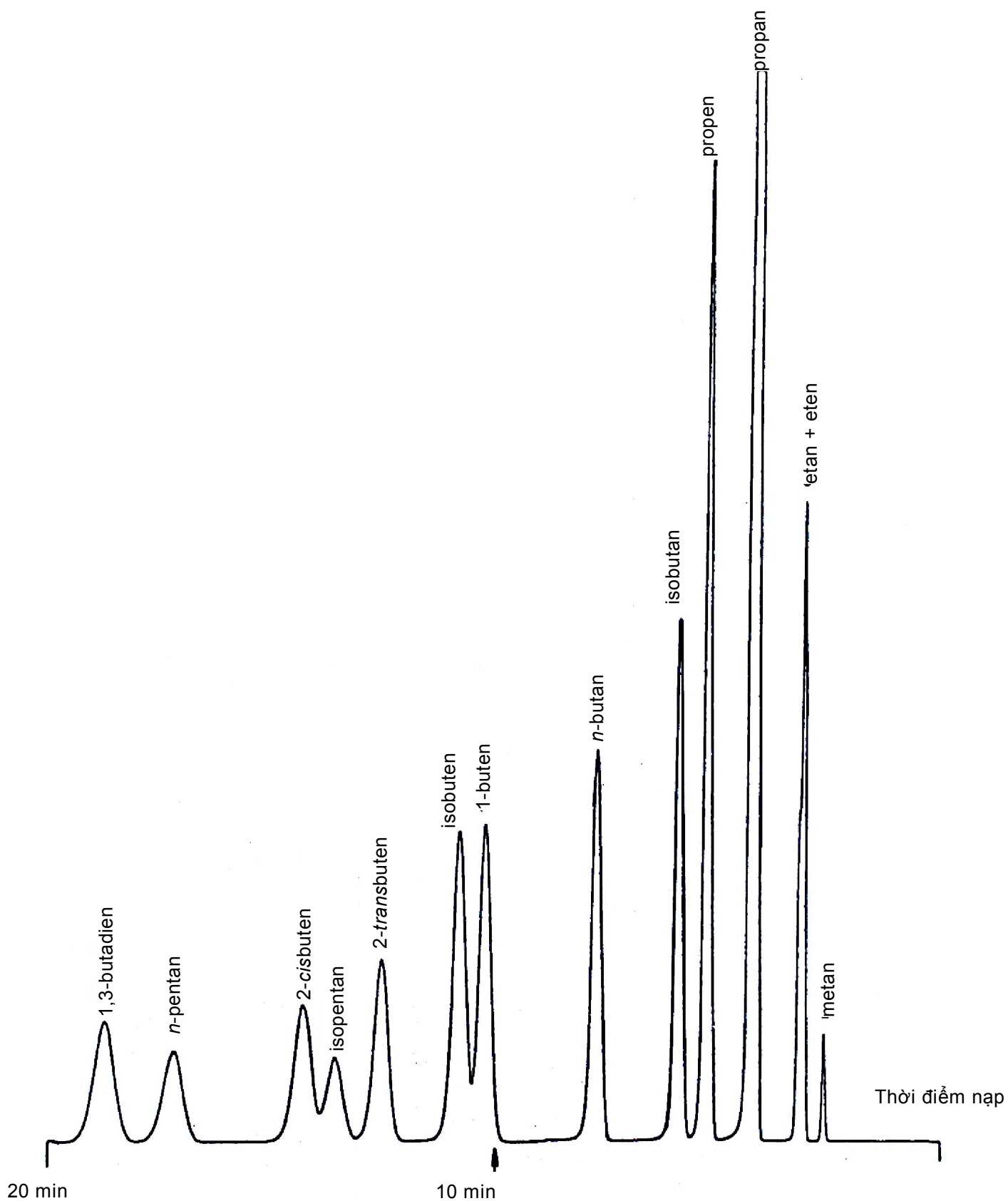
Ghi lại các số đọc tương ứng với từng pic và sử dụng số đọc đó thay thế cho diện tích pic trong phần tính toán nồng độ các cấu tử (Điều 9).



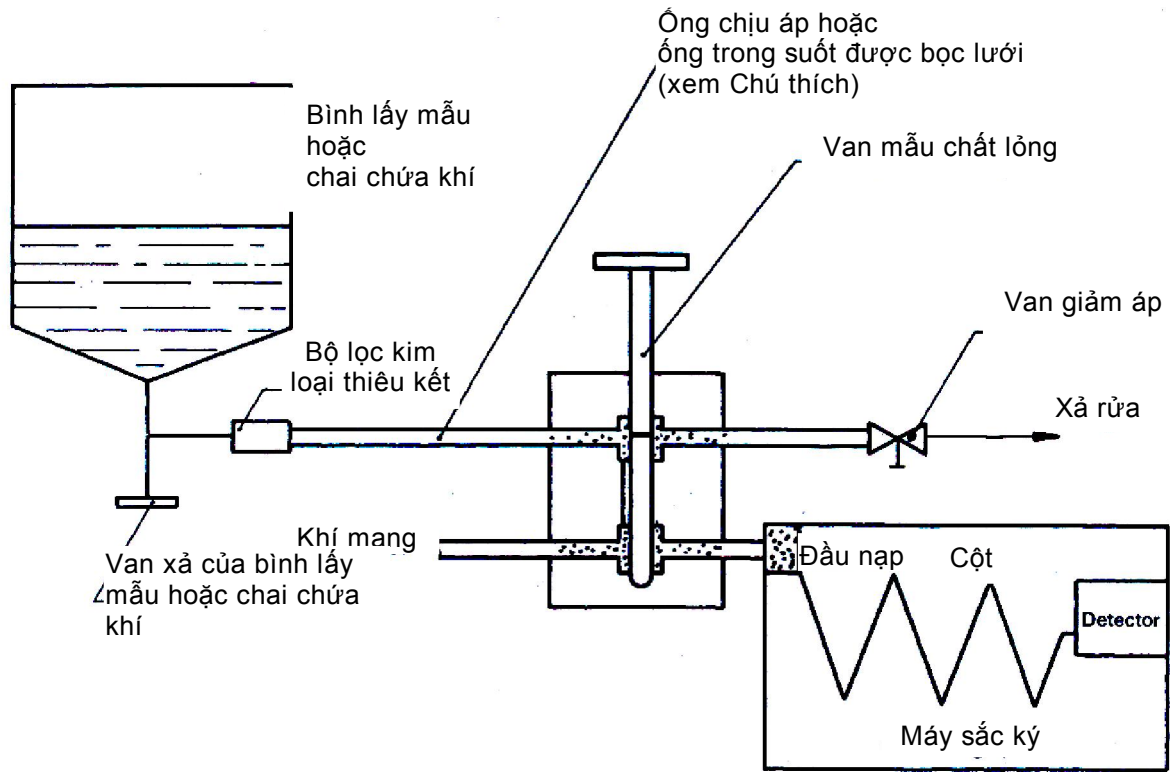
Hình 2 – Sắc ký đồ điện hình trên cột di-*n*-butyl maleat + $\beta\beta'$ -oxy-dipropionitril
(propan thương phẩm)



Hình 3 – Sắc ký đồ điển hình trên cột di-*n*-butyl-maleat (butan thương phẩm)

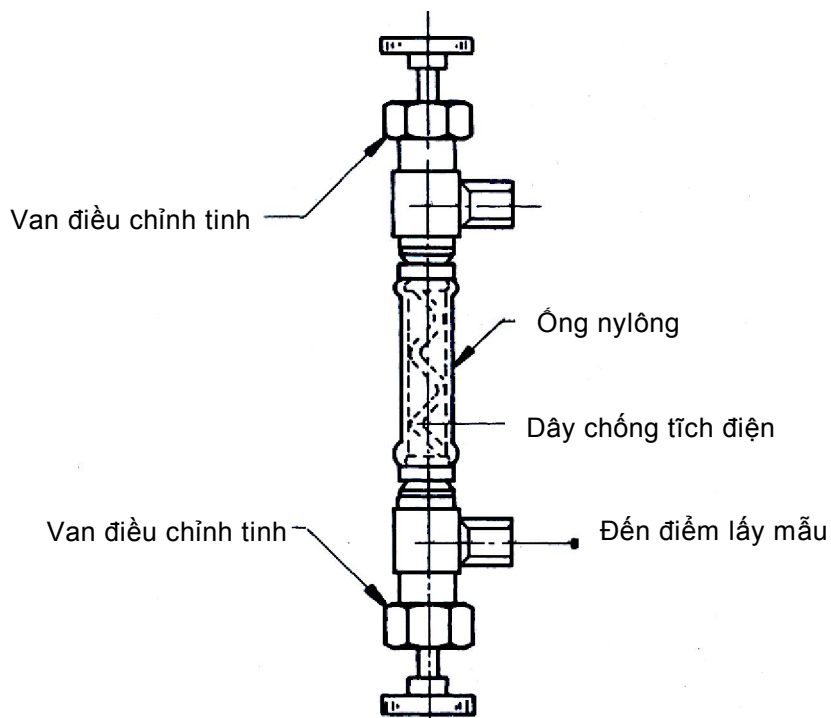


Hình 4 – Sắc ký đồ điện hình trên cột sebacitril
(hỗ hợp chuẩn có chứa các cấu tử LPG)



CHÚ THÍCH: Bình lấy mẫu hoặc chai chứa khí, ống bọc lưới, và hệ thống nạp phải được kết nối với nguồn điện và tiếp đất.

Hình 5 – Hệ thống nạp pha lỏng



Hình 6 – Vật lấy mẫu dung tích 2 mL

9 Biểu thị kết quả

Tính nồng độ của mỗi cấu tử trong mẫu sử dụng các công thức sau.

9.1 Detector dẫn nhiệt

Phần trăm khối lượng, x_i % (m/m), của cấu tử i trong mẫu được tính theo công thức

$$x_i = \frac{K_i A_i}{\sum_{i=1}^{i=n} K_i A_i} \times 100$$

trong đó

K_i là hệ số khối lượng hiệu chỉnh diện tích pic của cấu tử i được đưa ra trong Bảng 2;

A_i là diện tích pic của cấu tử i ;

n là số các cấu tử trong hỗn hợp.

Phần trăm mol, x_i % (mol), của cấu tử i trong mẫu được tính theo công thức

$$x_i = \frac{K'_i A_i}{\sum_{i=1}^{i=n} K'_i A_i} \times 100$$

trong đó

K'_i là hệ số mol hiệu chỉnh diện tích pic của cấu tử i được đưa ra trong Bảng 3;

A_i là diện tích pic của cấu tử i ;

n là số các cấu tử trong hỗn hợp;

Làm tròn các giá trị tới một phần mười của độ tái lập (xem Bảng 5).

9.2 Detector ion hóa ngọn lửa

Phần trăm khối lượng, x_i % (m/m), của cấu tử i trong mẫu được tính theo công thức

$$x_i = \frac{F_i A_i}{\sum_{i=1}^{i=n} F_i A_i} \times 100$$

trong đó

F_i là hệ số khối lượng hiệu chỉnh diện tích pic FID của cấu tử i được đưa ra trong Bảng 4;

A_i là diện tích pic của cấu tử i ;

n là số các cấu tử trong hỗn hợp.

Phần trăm mol, x_i % (mol), của cấu tử i trong mẫu được tính theo công thức

$$x_i = \frac{A_i / n_{Ci}}{\sum_{i=1}^{i=n} (A_i / n_{Ci})}$$

trong đó

n_{Ci} là số các nguyên tử cacbon trong cấu tử i ;

A_i là diện tích pic của cấu tử i ;

N là số các cấu tử trong hỗn hợp.

Làm tròn các giá trị tới một phần mười của độ tái lập (xem Bảng 5).

10 Độ chụm

Độ chụm của phương pháp thu được từ kết quả của các thử nghiệm liên phòng như sau.

10.1 Độ lặp lại

Sự chênh lệch giữa các kết quả thử thu được do cùng một thí nghiệm viên trên cùng một thiết bị, với cùng một mẫu thử như nhau trong một thời gian dài trong điều kiện không đổi, với thao tác bình thường và chính xác, chỉ một trong hai mươi trường hợp vượt được các giá trị ghi trong Bảng 5.

10.2 Độ tái lập

Sự chênh lệch giữa hai kết quả đơn lẻ và độc lập thu được do các thí nghiệm viên khác nhau làm việc ở các phòng thử nghiệm khác nhau, với cùng một mẫu thử như nhau trong một thời gian dài trong điều kiện không đổi, với thao tác bình thường và chính xác, chỉ một trong hai mươi trường hợp vượt các giá trị ghi trong Bảng 5.

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm ít nhất các thông tin sau đây:

- Loại và tên sản phẩm thử nghiệm;
- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Kết quả của thử nghiệm;
- Các sai lệch bất kỳ với quy trình quy định, theo thỏa thuận hoặc tùy ý;

e) Ngày thử nghiệm.

Bảng 1 – Sự lưu tương đối (so với *n*-butan)

Cấu tử	Sự lưu tương đối		
	Cột di- <i>n</i> -butyl maleat	Cột di- <i>n</i> -butyl maleat + $\beta\beta'$ -oxy- <i>i</i> propionitril	Cột sebaconitril
Không khí + metan	0	0	0
Etan	0,11	0,16	0,11
Eten	0,11	0,16	0,11
Propan	0,33	0,37	0,32
Propen	0,42	0,59	0,52
Isobutan	0,68	0,69	0,64
<i>n</i> -butan	1	1	1
1-buten	1,20	1,44	1,50
Isobuten	1,20	1,44	1,61
2- <i>trans</i> buten	1,55	1,75	1,95
2- <i>cis</i> buten	1,77	2,05	2,31
1,3-butadien	1,96		3,17
Isopentan	2,21		2,19
<i>n</i> -pentan	2,86		2,83

CHÚ THÍCH: Các giá trị trên không thể áp dụng khi sử dụng các hỗn hợp chuẩn. Các giá trị này cần được khẳng định bằng cách sử dụng các hỗn hợp đã biết được pha chế cẩn thận.

Bảng 2 - Dectector dẫn nhiệt – Hệ số hiệu chỉnh diện tích pic cho khối lượng cấu tử

Cấu tử	Hệ số hiệu chỉnh diện tích pic	
	Khí mang hydro	Khí mang heli
Metan	0,56	0,65
Etan	0,74	0,86
Eten	0,74	0,84
Propan	0,89	0,97
Propen	0,90	0,94
Isobutan	1,03	1,02
<i>n</i> -butan	1	1
1-buten	1,00	1,00
Isobuten	1,01	1,00
<i>2-trans</i> buten	0,99	0,96
<i>2-cis</i> buten	0,99	0,94
1,3-butadien	1,01	0,99
Isopentan	1,14	1,05
<i>n</i> -pentan	1,10	1,01

CHÚ THÍCH: Các giá trị trên không thể áp dụng khi sử dụng các hỗn hợp chuẩn. Các giá trị này cần được khẳng định bằng cách sử dụng các hỗn hợp đã biết được pha chế cẩn thận.

Bảng 3 - Detector dẫn nhiệt – Hệ số hiệu chỉnh diện tích pic cho phần mol của cấu tử

Cấu tử	Hệ số hiệu chỉnh diện tích pic	
	Khí mang hydro	Khí mang heli
Metan	2,03	2,37
Etan	1,44	1,66
Eten	1,52	1,74
Propan	1,17	1,28
Propen	1,24	1,29
Isobutan	1,03	1,02
<i>n</i> -butan	1	1
1-buten	1,03	1,03
Isobuten	1,04	1,04
<i>2-trans</i> buten	1,02	1,00
<i>2-cis</i> buten	1,02	0,98
1,3-butadien	1,08	1,07
Isopentan	0,92	0,85
<i>n</i> -pentan	0,89	0,82

CHÚ THÍCH: Các giá trị trên không thể áp dụng khi sử dụng các hỗn hợp chuẩn. Các giá trị này cần được khẳng định bằng cách sử dụng các hỗn hợp đã biết được pha chế cẩn thận.

Bảng 4 – Detector ion hóa ngọn lửa – Hệ số hiệu chỉnh diện tích pic cho khối lượng cấu tử

Cấu tử	Hệ số hiệu chỉnh diện tích pic
Metan	1,11
Etan	1,03
Eten	0,97
Propan	1,01
Propen	0,97
Isobutan	1,00
<i>n</i> -butan	1
1-buten	0,97
Isobuten	0,97
<i>2-trans</i> buten	0,97
<i>2-cis</i> buten	0,97
1,3-butadien	0,93
Isopentan	0,99
<i>n</i> -pentan	0,99

CHÚ THÍCH: Các giá trị trên không thể áp dụng khi sử dụng các hỗn hợp chuẩn. Các giá trị này cần được khẳng định bằng cách sử dụng các hỗn hợp đã biết được pha chế cẩn thận.

Bảng 5 – Độ lặp lại và độ tái lập

Điều kiện tiến hành	Sản phẩm và các cấu tử	Độ lặp lại	Độ tái lập
Nạp khí , với detector ion hóa ngọn lửa hoặc detector dẫn nhiệt và nhiều loại cột có hiệu suất phân giải thích hợp (xem 6.3.3).	Propan thương phẩm Tất cả các cấu tử	0,25	1
	Butan thương phẩm Tất cả các cấu tử	0,25	2
Nạp lỏng , với detector dẫn nhiệt và các cột như đã nêu trong phương pháp này (xem 6.3.1.1 a) và (6.3.1.1 b).	Propan thương phẩm Nồng độ các cấu tử ≥ 0,1 % và < 1 %	0,05	0,20
	≥ 0,1 % và < 5 %	0,20	0,50
	≥ 5 %	0,5	1
	Butan thương phẩm Nồng độ các cấu tử < 25 %	0,5	1
	≥ 25 %	0,5	1,5

CHÚ THÍCH: Các khoảng nồng độ của các cấu tử được đưa ra theo đơn vị tính là phần trăm khối lượng; các số liệu chính xác được đưa ra theo đơn vị tính là phần trăm khối lượng tuyệt đối.