

Lời nói đầu

TCVN 7864 : 2008 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 5501-04 *Standard Test Method for Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 5501-04 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 7864 : 2008 do Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn 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.

Etanol nhiên liệu biến tính – Xác định hàm lượng etanol – Phương pháp sắc ký khí

*Denatured fuel ethanol – Determination of ethanol content
Gas chromatography method*

1 Phạm vi áp dụng

- 1.1- Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng etanol trong etanol nhiên liệu biến tính bằng sắc ký khí.
- 1.2 Etanol được xác định trong khoảng từ 93 % đến 97% khối lượng và metanol được xác định từ 0,1 % đến 0,6 % khối lượng. Có thể sử dụng các phương trình để chuyển đổi % khối lượng của các alcohol riêng biệt sang % thể tích.
- 1.3 Phương pháp này nhận biết và định lượng được metanol, nhưng không nhằm nhận biết và định lượng tất cả các thành phần dùng để biến tính.
- 1.4 Không xác định nước bằng phương pháp này, mà phải dùng các phương pháp khác như ASTM D1364 và kết quả được dùng để hiệu chỉnh các giá trị thu được bằng sắc ký.
- 1.5 Phương pháp này không thích hợp đối với tạp chất có nhiệt độ sôi cao hơn 225 °C, hoặc các tạp chất cho tín hiệu yếu, hoặc không cho tín hiệu khi dùng detector ion hoá ngọn lửa, ví dụ: nước.
- 1.6 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị ghi trong ngoặc đơn dùng để tham khảo.
- 1.7 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này có trách nhiệm thiết lập các nguyên tắc về an toàn và bảo vệ sức khoẻ cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

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 7864 : 2008

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

TCVN 6777 (ASTM D 4057) Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.

TCVN 7716 : 2007¹¹ Etanol nhiên liệu biến tính dùng để trộn với xăng sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ đánh lửa – Yêu cầu kỹ thuật.

ASTM D 1364 Test method for water in volatile solvents (Fischer reagent titration method) (Phương pháp xác định nước trong các dung môi bay hơi (phương pháp chuẩn độ bằng thuốc thử Fischer)).

ASTM D 4052 Test method for density and relative density of liquids by digital density meter (Phương pháp xác định khối lượng riêng và khối lượng riêng tương đối của chất lỏng bằng máy đo khối lượng riêng hiện số).

ASTM D 4307 Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards (Hướng dẫn pha chế các chất lỏng để dùng làm các chất chuẩn phân tích).

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

ASTM E 355 Practice for gas chromatography. Terms and relationships (Phương pháp sắc ký khí. Thuật ngữ và các vấn đề liên quan).

ASTM E 594 Practice for testing flame ionization detectors used in gas chromatography (Hướng dẫn sử dụng các detector ion hoá ngọn lửa trong sắc ký khí hoặc sắc ký lỏng siêu tới hạn (supercritical)).

ASTM E 1064 Test method for water in organic liquids by coulometric Karl Fischer titration (Phương pháp xác định nước trong các chất lỏng hữu cơ bằng phương pháp chuẩn độ điện lượng Karl Fischer).

3 Thuật ngữ, định nghĩa

Định nghĩa – Phương pháp này tham khảo nhiều qui trình, các thuật ngữ, và các mối tương quan sắc ký khí thông dụng. Các định nghĩa chi tiết có thể xem trong ASTM E 355 và ASTM E 594.

4 Tóm tắt phương pháp

Một lượng mẫu đại diện của etanol nhiên liệu được đưa vào máy sắc ký khí có trang bị cột mao quản dùng pha tĩnh là polydimethylsiloxan. Khí mang heli vận chuyển hơi của mẫu đi qua cột, tại đây các thành phần được tách ra bởi quá trình sắc ký. Các thành phần này được rửa giải từ

¹¹ TCVN 7716 : 2007 được xây dựng trên cơ sở ASTM D 4806 – 06c *Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel.*

cột và được chuyển tới detector ion hoá ngọn lửa. Tín hiệu của detector được xử lý bởi một hệ thống thu thập dữ liệu điện tử. Các thành phần etanol và metanol được nhận biết bằng cách so sánh thời gian lưu của chúng với thời gian lưu của các chuẩn phân tích trong những điều kiện đồng nhất. Nồng độ của tất cả các thành phần được tính theo % khối lượng và được xác định theo % diện tích pic so với các pic chuẩn hoá.

5 Ý nghĩa và sử dụng

Etanol nhiên liệu phải là biến tính với xăng phù hợp với TCVN 7716 : 2007. Nồng độ của etanol trong hỗn hợp xăng cũng được qui định. Việc xác định lượng chất biến tính là quan trọng để đảm bảo nhiên liệu pha trộn phù hợp qui định. Phép thử này cung cấp phương pháp xác định % etanol (tinh khiết) trong etanol nhiên liệu được pha vào xăng.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Sắc ký khí – Có khả năng vận hành ở các điều kiện như trong Bảng 1. Một đầu bơm mẫu ở dạng hơi đã gia nhiệt được thiết kế để bơm mẫu chia dòng theo tỷ lệ tuyến tính (ví dụ: 200 :1), các bộ phận kiểm soát khí mang có độ chính xác đủ để các dòng qua cột là đều và tỷ lệ chia dòng được duy trì đúng. Các thiết bị kiểm soát áp suất được thiết kế để đảm bảo tốc độ khí tuyến tính trong cột. Một detector ion hoá ngọn lửa dùng hydro kết hợp với bộ phận kiểm soát khí bằng điện tử thì với những cột hình ống mở sẽ thu được những tín hiệu tối ưu.

Bảng 1 – Các điều kiện vận hành điển hình

Chương trình nhiệt độ cột		
Chiều dài cột	100 m	150 m
Nhiệt độ ban đầu	15 °C	60 °C
Thời gian duy trì ban đầu	12 min	15 min
Tốc độ chương trình	30 °C/min	30 °C/min
Nhiệt độ cuối cùng	250 °C	250 °C
Thời gian duy trì cuối cùng	19 min	23 min
Bộ bơm mẫu		
Nhiệt độ	300 °C	
Tỷ lệ chia dòng	200 :1	
Lượng mẫu	0,1 µl đến 0,5 µl	
Detector		
Loại	Ion hoá ngọn lửa	
Nhiệt độ	300 °C	
Khí nhiên liệu	Hydro (~30 ml/min)	
Khí oxy hoá	Không khí (~ 300 ml/min)	
Khí bổ xung	Nitơ (~30 ml/min)	
Khí mang		
Loại	Heli	
Vận tốc tuyến tính trung bình	21 cm/s đến 24 cm/s	

TCVN 7864 : 2008

6.2 *Đưa mẫu vào máy* – Có thể dùng phương pháp bơm mẫu thủ công hoặc tự động để đưa mẫu lỏng vào bộ phận bơm mẫu chia dòng. Thiết bị bơm mẫu có khả năng bơm 0,1 μl đến 0,5 μl là thích hợp. Cần phải lưu ý rằng bộ phận chia dòng không thích hợp, kỹ thuật bơm mẫu kém và cột bị quá tải sẽ dẫn đến các pic phân giải kém. Tránh quá tải, đặc biệt với pic etanol cần chú ý loại bỏ điều này trong quá trình phân tích.

6.3 *Cột* – Phương pháp này sử dụng cột thủy tinh nóng chảy hình ống mở với pha tĩnh là polydimethylsiloxan không phân cực (liên kết ngang) để phủ bên trong. Bất kỳ cột nào có hiệu quả và độ chọn lọc sắc ký tương đương hoặc tốt hơn cột nêu tại 6.3.1. đều có thể dùng được.

6.3.1 *Cột hình ống mở, bên trong ống phủ pha tĩnh polydimethylsiloxan không phân cực (liên kết ngang) có kích thước là 150 m dài, đường kính 0,25 mm với độ dày màng phim 1,0 μm hoặc cột có chiều dài 100 m, đường kính 0,25 mm và độ dày màng phim là 0,5 μm .*

6.4 *Hệ thống thu thập dữ liệu điện tử* – Bất kỳ thiết bị tích phân và thu thập dữ liệu nào dùng để định lượng cho các phép phân tích này đều phải đạt hoặc vượt các yêu cầu tối thiểu dưới đây:

6.4.1 Có khả năng đánh giá ít nhất 80 pic/phép phân tích;

6.4.2 Tính toán % chuẩn hoá dựa trên diện tích pic và sử dụng các hệ số tin hiệu;

6.4.3 Nhận biết các cấu tử riêng biệt dựa trên thời gian lưu,

6.4.4 Loại bỏ nhiễu và các ảnh hưởng;

6.4.5 Tốc độ bơm mẫu để cho các pic hẹp ($< 1 \text{ s}$);

6.4.6 Điều chỉnh độ dốc dương hoặc âm của đường nền;

6.4.7 Bù độ nhạy phát hiện pic cho các pic hẹp và các pic rộng;

6.4.8 Những pic không phân giải được tách ra bởi đường kẻ thẳng đứng hoặc đường tiếp tuyến.

7 Thuốc thử và vật liệu

7.1 *Độ tinh khiết của thuốc thử* – Trong toàn bộ các phép thử đều sử dụng các hoá chất cấp thuốc thử. Nếu không có qui định khác thì tất cả các thuốc thử phải phù hợp với các tiêu chuẩn hiện hành. Có thể sử dụng các loại khác, với điều kiện đảm bảo rằng các thuốc thử này có độ tinh khiết phù hợp, khi sử dụng không làm giảm độ chính xác của phép thử.

7.2 *Khi mang*, heli có độ tinh khiết tối thiểu là 99,95 % tính theo mol. Cần sử dụng hệ thống đuổi oxy và các bộ phận làm sạch khí. (**Cảnh báo** – Khí heli được nén dưới áp suất cao).

7.3 *Các khí của detector*, hydro, không khí và nitơ. Độ tinh khiết tối thiểu của các khí hydro và nitơ phải là 99,95%. Không khí là loại không có hydrocacbon. Nên có bộ phận làm sạch khí cho các khí của detector. (**Cảnh báo** – Hydro dưới áp suất cao cực kỳ dễ cháy. Không khí và nitơ đều là các khí được nén dưới áp suất cao.)

7.4 Các chuẩn dùng cho hiệu chuẩn và nhận biết – Cần có chất chuẩn cho tất cả các thành phần phải phân tích để nhận biết thời gian lưu và lập đường chuẩn cho các phép đo định lượng. Cần biết độ tinh khiết của các chất này và chúng không chứa các thành phần cần phân tích khác.

7.4.1 Etanol – Xem Chú thích 1 (**Cảnh báo** – Dễ cháy, có hại khi nuốt phải).

CHÚ THÍCH 1 Có hai loại etanol. Chỉ có etanol khan tối thiểu 99,5 % mới đáp ứng yêu cầu cho phương pháp phân tích này.

7.4.2 Metanol (**Cảnh báo** – Dễ cháy, có hại khi nuốt phải).

7.4.3 Heptan (**Cảnh báo** – Dễ cháy, có hại khi nuốt phải).

8 Lấy mẫu

8.1 Do áp suất hơi của etanol biến tính nhỏ hơn 21 kPa (3 psi) nên có thể lấy mẫu etanol biến tính rồi cho vào bình chứa hở. Tham khảo TCVN 6777 (ASTM D 4057) về lấy mẫu thủ công từ bồn chứa cho vào các bình chứa hở. Đóng nắp bình chứa sau khi rút mẫu.

8.2 Chuyển một lượng mẫu vào bình chứa có nắp đậy kín. Mẫu phân tích có thể lấy trực tiếp bằng cách dùng bơm tiêm tự động hoặc thủ công xuyên qua tấm đệm nút

9 Chuẩn bị thiết bị

9.1 Lắp đặt và luyện cột theo hướng dẫn của nhà sản xuất hoặc nhà cung cấp. Sau khi luyện, nối đầu ra của cột với đầu vào của detector ion hoá ngọn lửa và kiểm tra độ hở của hệ thống. Nếu phát hiện thấy hở, cần xiết chặt các phần nối hoặc thay các bộ phận phù hợp khác trước khi vận hành máy.

9.2 Điều chỉnh tốc độ dòng khí mang sao cho tốc độ khí trung bình tuyến tính tại nhiệt độ ban đầu của phép thử phải nằm trong khoảng giữa 21 cm/s và 24 cm/s và được xác định theo phương trình sau:

$$\bar{\mu} = \frac{L}{t_m} \quad (1)$$

trong đó

- $\bar{\mu}$ tốc độ khí trung bình, cm/s;
- L chiều dài cột, cm;
- t_m thời gian lưu của metan.

Cần điều chỉnh tốc độ dòng khí áp suất khí mang tới đầu phun tăng lên hoặc giảm xuống.

9.3 Điều chỉnh các điều kiện vận hành của máy sắc ký khí (Bảng 1) để hệ thống đạt cân bằng.

9.4 *Độ tuyến tính* – Độ tuyến tính của hệ thống máy sắc ký khí được thiết lập trước khi phân tích các mẫu.

9.4.1 Tỷ lệ chia dòng phụ thuộc vào đặc trưng tuyến tính chia dòng của đầu phun và dung lượng mẫu của cột. Dung lượng cột đối với thành phần của mẫu tỷ lệ với lượng pha lỏng (tải trọng hoặc bề dày của màng phim) và tỷ lệ nhiệt độ của cột với điểm sôi của thành phần (áp suất hơi). Cột bị quá tải sẽ làm mất khả năng phân giải của một số thành phần và do các pic quá tải bị nghiêng nên làm thay đổi thời gian lưu. Điều đó dẫn đến sai lỗi khi nhận biết các thành phần. Trong quá trình đánh giá cột và nghiên cứu độ tuyến tính của phép chia dòng, mà nhận được bất kỳ pic nào nghiêng ra phía trước, thì chứng tỏ rằng cột đã bị quá tải. Chú ý khối lượng của từng thành phần và cần tránh những điều kiện dẫn đến vấn đề này khi phân tích. Tham khảo ASTM E 594 để có thêm các hướng dẫn.

9.4.2 Độ tuyến tính của bộ phận bơm phun chia dòng phải được thiết lập để xác định các thông số và các giới hạn đúng. Dùng hỗn hợp chuẩn etanol và metanol đã biết % khối lượng của từng thành phần và 10 đến 20 hydrocacbon tinh khiết nằm trong vùng nhiệt độ của phép thử này. Phần trăm khối lượng xác định được của từng cấu tử phải phù hợp nồng độ với sai số tương đối trong khoảng $\pm 3\%$.

9.4.3 Độ tuyến tính của detector ion hoá ngọn lửa (FID) cũng được thẩm định. Tham khảo ASTM E 594 để có qui trình hướng dẫn. Biểu đồ các diện tích pic tương ứng với nồng độ etanol của các chất chuẩn trong vùng nồng độ quan tâm phải là tuyến tính. Nếu biểu đồ không tuyến tính thì do tỷ lệ chia dòng tăng lên hoặc vùng làm việc của detector kém nhạy.

10 Đường chuẩn và phép chuẩn hoá

10.1 *Nhận biết* – Xác định thời gian lưu của etanol và metanol bằng cách bơm một lượng của từng chất hoặc bơm hỗn hợp đã biết tỷ lệ vào máy, dùng n-hexan làm dung môi.

10.2 *Đường chuẩn* – Các yếu tố tín hiệu khối lượng tương đối điển hình của các thành phần quan tâm được dẫn ra ở Bảng 2.

Bảng 2 – Các thông số của các thành phần thích hợp

	Các yếu tố tín hiệu khối lượng tương đối điển hình ^a	Khối lượng riêng tương đối ở 15,56 °C (60 °F)
Metanol	3,20	0,796
Etanol	2,06	0,794

^a trong đó n-heptan = 1

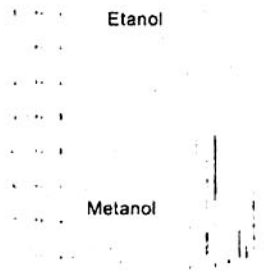
Các yếu tố tín hiệu này được xác định bằng cách phân tích một chuẩn được pha trộn phù hợp với ASTM D 4307. Chuẩn này bao gồm các phần tỷ lệ etanol và metanol dự kiến có trong mẫu và dùng n-heptan làm chất biến tính. Một hỗn hợp chuẩn điển hình gồm $\approx 96\%$ etanol, 0,1% metanol và 3,9 % n-heptan. Tính yếu tố tín hiệu khối lượng tương đối theo ASTM D 4626.

11 Quy trình phân tích sắc ký khí

11.1 Vận hành máy theo các giá trị dẫn ra ở Bảng 1.

11.2 Đặt độ nhạy của máy sao cho có thể phát hiện và tích phân được bất kỳ thành phần nào có khối lượng tối thiểu là 0,002 %.

11.3 Bơm 0,1 μ l đến 0,5 μ l mẫu vào cửa bơm và tiến hành phân tích. Kết quả nhận được là một sắc ký đồ và một bản báo cáo về diện tích các pic. Ví dụ sắc ký đồ của mẫu được nêu trên Hình 1.



Hình 1 – Sắc ký đồ của mẫu

11.4 Pic etanol được vẽ tiếp tuyến để hiệu chỉnh diện tích, nếu các thành phần bên trong được rửa giải ngay sau pic etanol.

12 Tính toán

12.1 Nhân diện tích của mỗi pic với yếu tố tín hiệu khối lượng tương đối. Sử dụng các yếu tố này để xác định từng hợp chất riêng rẽ và dùng yếu tố bằng 1 cho các thành phần chưa biết.

12.2 Xác định % khối lượng tương đối của từng alcohol theo công thức:

$$RM_i = \frac{AR_i \times 100}{AR_t} \quad (2)$$

trong đó

RM_i % khối lượng tương đối của các alcohol riêng biệt;

AR_i diện tích pic của từng alcohol riêng biệt được hiệu chỉnh bởi yếu tố tín hiệu khối lượng tương đối thích hợp (xem 12.1);

AR_t tổng diện tích của tất cả các pic được phát hiện có hiệu chỉnh bởi các yếu tố tín hiệu khối lượng tương đối thích hợp (12.1).

12.3 Có thể áp dụng ASTM D 1364, ASTM E1064 hoặc một phương pháp tương đương để xác định % khối lượng nước có trong mẫu.

12.4 Xác định % khối lượng alcohol cần quan tâm theo công thức sau:

$$M_i = \frac{RM_i \times (100 - \% \text{ khối lượng nước trong mẫu})}{100} \tag{3}$$

trong đó

- M_i % khối lượng của alcohol được xác định, và
- RM_i % khối lượng tương đối của alcohol theo công thức 2.

12.5 Dùng công thức sau để tính nồng độ % thể tích của alcohol:

$$V_i = \frac{M_i \times D_s}{D_i} \tag{4}$$

trong đó

- V_i % thể tích của thành phần i ;
- M_i % khối lượng của thành phần i tính theo công thức 3;
- D_i khối lượng riêng tương đối ở 15,56 °C (60 °F) của thành phần i như dẫn ra ở Bảng 2;
- D_s khối lượng riêng tương đối của mẫu xác định theo TCVN 6594 (ASTM D 1298) hoặc ASTM D 4052.

13 Báo cáo kết quả

Báo cáo độ tinh khiết của từng loại alcohol, sử dụng công thức 3, chính xác đến 0,01 % khối lượng, hoặc sử dụng công thức 4, chính xác đến 0,01 % thể tích.

14 Độ chụm và độ chệch

14.1 *Độ chụm* – Độ chụm được xác định theo phương pháp kiểm tra thống kê các kết quả thử nghiệm liên phòng bằng sắc ký khí, như sau:

14.1.1 *Độ lặp lại* – 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 sau:

Độ lặp lại*		
Thành phần	Dải đo, % khối lượng	Độ lặp lại, % khối lượng
Etanol	93 - 97	0,21
Metanol	0,01 - 0,6	$0,01859 \sqrt{x}$

* trong đó x là phần trăm khối lượng.

14.1.2 *Độ tái lập* – 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 sau:

Độ tái lập*		
Thành phần	Dải đo, % khối lượng	Độ tái lập, % khối lượng
Etanol	93 - 97	0,53
Metanol	0,01 - 0,6	$0,1172\sqrt{x}$

* Trong đó x là phần trăm khối lượng.

CHÚ THÍCH 2 Các số liệu dưới đây là độ lặp lại và độ tái lập của các giá trị etanol và một vài giá trị metanol thu được khi sử dụng các công thức tại 14.1.1 và 14.1.2.

Các giá trị độ chụm đối với etanol và metanol					
Độ lặp lại			Độ tái lập		
	Số lượng	r		Số lượng	R
EtOH	Đối với các kết quả trong khoảng từ 93 % đến 97 %	0,21	EtOH	Đối với các kết quả trong khoảng từ 93 % đến 97 %	0,53
MeOH	0,01	0,00186	MeOH	0,01	0,01172
	0,05	0,00416		0,05	0,02621
	0,10	0,00588		0,10	0,03706
	0,25	0,00930		0,25	0,05860
	0,50	0,01315		0,50	0,08287
	0,60	0,01440		0,60	0,09078

14.1.3 Độ chệch – Không có chênh lệch đáng kể giữa hàm lượng etanol và metanol xác định theo phương pháp này, và hàm lượng etanol và metanol dự đoán (dựa trên nồng độ của etanol và metanol trong mẫu đã chuẩn bị) đối với các mẫu etanol nhiên liệu phân tích trong chương trình thử nghiệm chéo, sử dụng để đánh giá độ chụm của phương pháp này.