

Xăng – Xác định benzen, toluen, etylbenzen, *p/m*-xylen, *o*-xylen, các chất thơm C₉ và nặng hơn, và tổng các chất thơm – Phương pháp sắc ký khí

Gasoline – Determination of benzene, toluene, ethylbenzene, p/m-xylene, o-xylene, C₉ and heavier aromatics, and total aromatics – Gas chromatography method

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định benzen, toluen, etylbenzen, xylen, các chất thơm C₉ và nặng hơn, và tổng các chất thơm có trong xăng bằng phương pháp sắc ký khí.

1.2 Hydrocacbon thơm được tách riêng mà không có sự ảnh hưởng của các hydrocacbon khác trong xăng thành phẩm. Hydrocacbon không thơm có điểm sôi cao hơn *n*-dodecan có thể ảnh hưởng việc xác định các chất thơm C₉ và nặng hơn. Đối với các chất thơm C₈, *p*-xylen và *m*-xylen đồng rửa giải trong khi etylbenzen và *o*-xylen được tách riêng. Các chất thơm C₉ và nặng hơn được xác định như một nhóm riêng.

1.3 Tiêu chuẩn này áp dụng cho các dải nồng độ thứ tự theo % thể tích chất lỏng các chất thơm là: benzen từ 0,1 % đến 5 %; toluen từ 1 % đến 15 %; riêng chất thơm C₉ từ 0,5 % đến 10 %; tổng chất thơm C₉ và nặng hơn từ 5 % đến 30 %; và tổng chất thơm từ 10 % đến 80 %.

1.4 Báo cáo kết quả chính xác đến 0,01 % theo khối lượng hoặc theo thể tích chất lỏng.

1.5 Nhiều loại rượu và ete thông dụng được pha vào xăng để giảm khí phát thải CO₂ và làm tăng ốctan, nhưng không ảnh hưởng đến phép phân tích. Các ete như: metyl tert-butylete (MTBE), etyl tert-butylete (ETBE), tert-amylmetylete (TAME), và diisopropylete (DIPE) được rửa giải từ cột đầu cùng các hydrocacbon không thơm đi đến lỗ thoát. Các chất oxygenat khác bao gồm metanol, etanol rửa giải trước benzen và các hydrocacbon thơm. 1-metylcyclopenten cũng dùng để rửa giải từ cột đầu đến lỗ thoát và không ảnh hưởng đến benzen.

1.6 Các giá trị dùng đơn vị SI là các giá trị tiêu chuẩn. Các đơn vị ghi trong ngoặc đơn dùng để tham khảo, có thể không chính xác tương đương.

TCVN 3166 : 2008

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 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 trọng lượng API – Phương pháp tỷ trọng kế.

TCVN 6777 : 2007 (ASTM D 4057-06) Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.

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

3 Thuật ngữ, định nghĩa

3.1 Định nghĩa các thuật ngữ dùng trong tiêu chuẩn này

3.1.1

Chất thơm (aromatic)

Hợp chất hữu cơ có chứa vòng benzen.

3.1.2

Khớp nối dung lượng thấp (low volume connector)

Ống nối đặc biệt để nối hai đoạn dài của ống hẹp có đường kính ngoài bằng 1,6 mm (0,06 in.) hoặc nhỏ hơn; đôi khi còn gọi là ống nối dung lượng "0".

3.1.3

Ống hẹp (narrow bore tubing)

Ống dùng để chuyển các thành phần trước hoặc sau khi tách, thường có đường kính trong bằng 0,5 mm (0,02 in.) hoặc nhỏ hơn.

3.1.4

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 với lưu lượng của khí mang qua cột mao quản, được biểu thị bằng:

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

trong đó:

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

C là tốc độ dòng tại đầu ra của cột.

3.1.5

1,2,3-tris-2-cyanoetoxipropan (TCEP)(1,2,3-tris-2-cyanoethoxypropane (TCEP))

Pha lỏng phân cực của sắc ký khí

3.1.6

Cột mao quản (WCOT) (wall-coated open tubular (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 Hệ thống sắc ký hai cột được trang bị van chuyển cột và detector ion hoá ngọn lửa. Thể tích của mẫu chứa chất chuẩn nội thích hợp như 2-hexanon được bơm vào bên trên của cột đầu chứa một pha chất lỏng phân cực (TCEP). Các chất không thơm và C_9 nhẹ hơn thoát ra không khí khi rửa giải từ cột đầu. Dùng detector dẫn nhiệt để theo dõi sự tách này. Cột đầu được đảo ngược ngay trước khi rửa giải benzen, và phần còn lại của mẫu đó được đưa trực tiếp vào cột thứ hai chứa pha lỏng không phân cực (WCOT). Benzen, toluen và chất chuẩn nội thoát ra theo thứ tự điểm sôi của chúng và được phát hiện bằng detector ion hoá ngọn lửa. Ngay khi chất chuẩn nội tách ra, lưu lượng qua cột không phân cực WCOT được đảo ngược để thổi ngược phần còn lại của mẫu thử (các chất thơm C_8 và nặng hơn cộng các chất không thơm C_{10} và nặng hơn) từ cột đến detector ion hoá ngọn lửa.

4.2 Việc phân tích được lặp lại lần thứ hai để cho C_{12} và những hợp chất không thơm nhẹ hơn, benzen và toluen được rửa giải từ cột đầu phân cực TCEP tới lỗ thoát. Có thể dùng detector dẫn nhiệt để theo dõi sự tách này. Cột đầu TCEP được thổi ngược ngay trước khi có sự rửa giải etylbenzen và phần hợp chất thơm còn lại của mẫu được đưa vào cột WCOT. Chất chuẩn nội và những thành phần hợp chất thơm C_8 được rửa giải theo thứ tự điểm sôi của chúng và được phát hiện bởi detector ion hoá ngọn lửa. Ngay sau khi o-xylen được rửa giải, lưu lượng chảy qua cột không phân cực WCOT được đảo ngược để thổi các chất thơm C_9 và nặng hơn đến detector ion hoá ngọn lửa.

TCVN 3166 : 2008

4.3 Sau lần phân tích đầu tiên, diện tích pic của benzen, toluen và chất chuẩn nội (2-hexanon) được đo và ghi lại. Diện tích pic của etylbenzen, *p/m*-xylen, *o*-xylen, các chất thơm C₉ và nặng hơn, và chất chuẩn nội được đo và ghi lại từ lần phân tích thứ hai. Pic do sự thổi ngược tách từ cột WCOT trong lần phân tích thứ hai chỉ chứa các chất thơm C₉ và nặng hơn.

4.4 Tín hiệu của detector ion hoá ngọn lửa tỷ lệ với nồng độ của từng thành phần được dùng để tính số lượng hợp chất thơm hiện diện có so sánh với chất chuẩn nội.

5 Ý nghĩa và sử dụng

5.1 Những quy định giới hạn nồng độ của benzen và tổng hàm lượng chất thơm của xăng được thiết lập vào năm 1995 và để giảm hoạt tính ozon và độ độc của của xăng bay hơi cũng như khí phát thải động cơ. Các phương pháp thử xác định benzen và hàm lượng chất thơm của xăng là cần thiết để đánh giá chất lượng sản phẩm và phù hợp những quy định mới của nhiên liệu.

5.2 Có thể áp dụng phương pháp thử này cho xăng có chứa oxygenat (cồn và ete) dạng phụ gia. Điều này cho thấy rằng cồn và ete không làm ảnh hưởng đến việc phân tích benzen và những hợp chất thơm khác trong phương pháp thử này.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Hệ thống sắc ký khí – Xem ASTM E 355 về định nghĩa và ký hiệu. Xem sơ đồ hệ thống, Hình 1.

6.1.1 Máy sắc ký khí (GC), có khả năng hoạt động ở điều kiện nêu tại Bảng 1, có cột chuyển đổi và hệ thống thổi ngược như trên Hình 1. Áp suất khí mang và thiết bị điều khiển lưu lượng phải có khả năng kiểm soát chính xác khi áp suất đầu cột và tốc độ dòng thấp.

6.1.2 Hệ thống bơm mẫu, có khả năng bơm mẫu đại diện đến đầu vào của máy sắc ký khí. Dùng ống bơm loại microlit và dụng cụ bơm tự động là hiệu quả nhất.

6.1.3 Hệ thống đầu vào (loại chia dòng) – Cần có bơm chia dòng để duy trì kích cỡ mẫu sắc ký thực trong khoảng giới hạn đã yêu cầu để hiệu suất cột và độ tuyến tính của detector đạt tối ưu.

6.1.3.1 Một vài thiết bị sắc ký khí được trang bị các máy bơm trên cột và thiết bị bơm mẫu tự động để có thể bơm các lượng mẫu nhỏ dưới 1 microlit. Có thể dùng những hệ thống này, miễn là hiệu suất cột và độ tuyến tính của detector tương thích với hệ thống có bơm chia dòng.

6.1.4 Detector – Sử dụng detector ion hoá ngọn lửa (Detector A) để định lượng các thành phần thoát ra từ cột WCOT. Detector ion hoá ngọn lửa được sử dụng cho Detector A thì phải có độ nhạy đủ và ổn định để phát hiện 0,01 % thể tích của hợp chất chất thơm.

6.1.4.1 Nền đặt detector dẫn nhiệt trên lỗ thoát của cột đầu TCEP (Detector B), điều này tạo điều kiện để xác định thời gian "BACKFLUSH" và cài đặt lại (RESET) van (10.5), và giúp cho việc giám sát sự phân tách của cột đầu TCEP phân cực.

6.1.5 Van điều khiển và thổi ngược, được đặt trong vùng gia nhiệt có kiểm soát nhiệt độ và có khả năng thực hiện các chức năng nêu ở điều 10, và được minh họa ở Hình 1. Van được thiết kế có dung tích bên trong nhỏ và không làm giảm độ phân giải của máy sắc ký.

6.1.5.1 Van 10 cổng có đường kính ngoài 1,6 mm là phù hợp với phương pháp này. Nếu dùng cột có đường kính trong 0,32 mm hoặc nhỏ hơn thì nên dùng van có đường kính ngoài 0,8 mm.

6.1.5.2 Một số máy sắc ký khí được trang bị lò phụ để chứa van. Van được duy trì ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ cột phân cực và cột không phân cực để ngăn sự ngưng tụ của mẫu và giãn rộng pic. Các cột được đặt trong lò chính và có thể điều chỉnh nhiệt độ để phân giải tối ưu chất thơm.

6.1.5.3 Khuyến nghị dùng thiết bị tắt mở van tự động để đảm bảo số lần tắt mở lặp đi lặp lại.

Bảng 1 – Các thông số hoạt động của máy sắc ký điển hình

Nhiệt độ	
Cửa bơm mẫu (bơm mẫu chia dòng)	200 °C
FID (Detector A)	250 °C
TCD (Detector B)	200 °C
Mao quản WCOT không phân cực	
Bắt đầu	60 °C (6 min)
Chương trình tốc độ	2 °C/ min
Điểm cuối	115 °C (giữ đến khi tắt cả các thành phần thoát ra)
Cột đầu TCEP phân cực (nhiệt độ để duy trì cố định trước thời gian BACKFLUSH, T ₁ hoặc T ₂ . Không vượt nhiệt độ hoạt động cao nhất).	60 °C hoặc giống như mao quản WCOT không phân cực nếu những cột TCEP/WCOT được đặt trong vùng gia nhiệt giống nhau.
Van	> 115 °C hoặc giống như mao quản WCOT không phân cực nếu van và cột WCOT chứa trong vùng gia nhiệt giống nhau.
Lưu lượng và điều kiện	
Khí mang	He
Lưu lượng đến cột đầu TCEP (bơm chia dòng)	10ml/min
Lưu lượng đến mao quản WCOT (luồng phụ)	10ml/min
Lưu lượng từ lỗ thoát khí chia dòng	100ml/min
Detector khí	Khí cần thiết
Tỷ lệ chia dòng	11 : 1
Kích cỡ mẫu	1µl

TCVN 3166 : 2008

6.2. Hệ thống thu thập dữ liệu

6.2.1 *Máy tích phân hoặc máy tính*, nên dùng các loại máy có khả năng vẽ đồ thị theo thời gian thực và hiện số các dữ liệu sắc ký khí. Có thể đo diện tích pic và thời gian lưu bằng máy tính hoặc máy tích phân điện tử.

6.2.1.1 Khuyến cáo dùng thiết bị có khả năng thực hiện hiệu chuẩn dạng chuẩn nội đa cấp và có thể tính hệ số tương quan (r^2) và phương trình bình phương tối thiểu tuyến tính phù hợp với từng dữ liệu hiệu chuẩn như 11.4.

6.3. Cột sắc ký khí (dùng 2 cột)

6.3.1 *Cột đầu phân cực*, thực hiện việc tách trước những hợp chất thơm từ những hydrocarbon không thơm trong vùng điểm sôi giống nhau. Có thể dùng các cột có độ chọn lọc và hiệu suất sắc ký tương đương hoặc tốt hơn phù hợp với 6.3.1.1.

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 từ 0,14 g đến 0,15 g TCEP 20 % khối lượng và chromosorb P (AW) 80/100 mesh. Cột này đã được dùng trong chương trình nghiên cứu hợp tác để đưa ra dữ liệu độ chụm và độ chệch như điều 15.

6.3.2 *Cột không phân cực (cột phân tích)* – Có thể dùng các cột có hiệu suất và độ chọn lọc sắc ký tương đương hoặc tốt hơn so với quy định tại 6.3.2.1.

6.3.2.1 *Cột methyl silicon WCOT*, làm bằng thạch anh, dài 30 m, đường kính trong 0,53 mm (0,021 in.), ống có phủ lớp methyl siloxan liên kết ngang với lớp màng dày 5,0 μm .

7. Thuốc thử và vật liệu

7.1 *Khí mang*, 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. Có thể cần làm tinh chế thêm để loại bỏ các vết oxy (**Cảnh báo** – He thường được cấp ở dạng khí nén dưới áp suất cao).

7.2 *Metylen clorua* – 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).

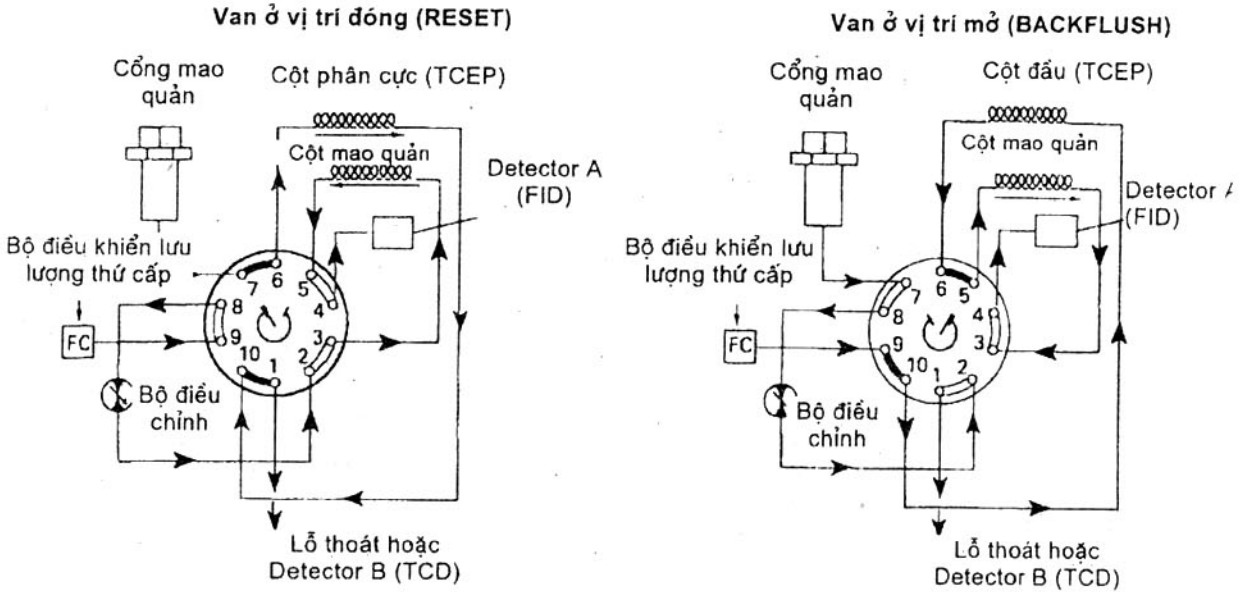
7.3 *2,2,4-trimethylpentan (isooctan)* – Sử dụng như một dung môi để chuẩn bị hỗn hợp hiệu chuẩn. Cấp thuốc thử. (**Cảnh báo** – Isooctan dễ cháy và có thể gây hại hoặc tử vong khi nuốt hoặc hít phải).

7.4 *Các chất chuẩn để lập đường chuẩn và nhận dạng*, dùng cho các cấu tử để phân tích và chất chuẩn nội. Sử dụng các chuẩn này để thiết lập sự nhận dạng theo thời gian lưu và cũng để xây dựng đường chuẩn cho các phép đo định lượng. Các vật liệu này đã biết độ tinh khiết và không được chứa các cấu tử sẽ phân tích. (**Cảnh báo** – Các chất này dễ cháy, độc và nguy hiểm tinh mạng nếu hít phải).

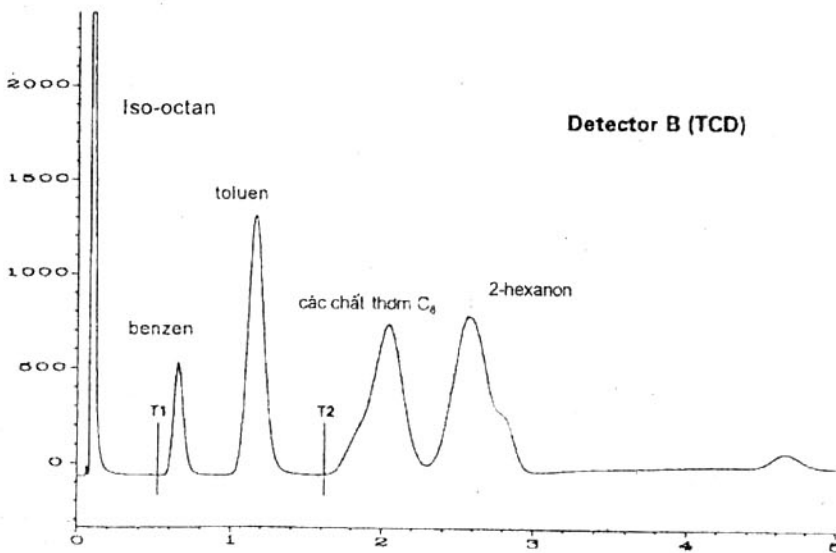
8 Chuẩn bị cột

8.1 Chuẩn bị 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 chất thơm từ các thành phần không thơm có cùng khoảng điểm sôi trong mẫu xăng. Quy trình dưới đây đã được áp dụng hiệu quả.



Hình 1 – Sơ đồ hệ thống sắc ký phân tích các chất thơm trong xăng



Hình 2 – Xác định thời gian thổi ngược cột đầu T1 và T2

TCVN 3166 : 2008

8.1.2 Hoà tan hoàn toàn 10 g TCEP trong 100 ml methylen clorua. 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 tạo vết 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.

8.2 Chuẩn bị cột nhồi micro TCEP:

8.1.2 Dùng metanol rửa đoạn ống thẳng bằng thép không gỉ có chiều dài 560 mm (22 in.), đường kính ngoài 1,6 mm (1/16 in.), đường kính trong 0,76 mm (0,030 in.) và làm khô bằng khí nitơ nén.

8.2.2 Đưa vào bên trong một đầu ống 6 đến 12 dây bạc, một mặt lưới có lỗ nhỏ hoặc một màng xốp bằng thép không gỉ bên trong đầu cuối ống. Từ từ thêm 0,14 g - 0,15 g vật liệu nhồi vào cột và rung nhẹ để nén vật liệu nhồi vào trong cột. Sử dụng những sợi dây bạc để giữ những vật liệu nhồi bên trong cột, để lại khoảng trống 6,0 mm (0,25 in.) trên đỉnh cột.

8.3 Cột methyl silicon WCOT – Nên mua trực tiếp cột mao quản thích hợp từ một cơ sở sản xuất (xem 6.3.2.1).

9 Lấy mẫu

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

9.2 Phải giảm tối thiểu sự mất mát hydrocacbon nhẹ của mẫu xăng cần phân tích. 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 và sau khi chia mẫu.

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 thiết bị và thiết lập các điều kiện thử

10.1 Lắp ráp – Nối cột TCEP và WCOT với hệ thống van (Hình 1), 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.

10.2 Các điều kiện vận hành ban đầu – Điều chỉnh các điều kiện vận hành đã nêu trong Bảng 1, nhưng không bật detector. Kiểm tra sự rò rỉ của hệ thống trước khi tiếp tục thực hiện.

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

10.2.2 Các điều kiện nêu trong Bảng 1 là phù hợp với những cột được mô tả trong 6.3. Nếu sử dụng cột WCOT có chiều dày phim khác, thì những điều kiện được chọn cho việc phân tích là phải tách toluen khỏi chuẩn nội (phân tích ban đầu) và etylbenzen khỏi xylen (phân tích thứ hai).

10.3 Điều chỉnh tốc độ dòng (khí mang)

10.3.1 Gắn dụng cụ đo lưu lượng vào đường xả của cột đầu (hoặc Detector B) với van ở vị trí RESET hoặc định vị luồng khí phía trước và điều chỉnh áp suất cổng mao quản (Hình 1) để có tốc độ bằng 10 ml/min (17 psi đến 20 psi). Dùng dụng cụ đo bọt xà phòng thích hợp để kiểm tra. Điều này thể hiện cho lưu lượng qua cột phân cực.

10.3.2 Gắn dụng cụ đo lưu lượng vào đường xả của bộ chia dòng, điều chỉnh lưu lượng từ ống chia tới lỗ thoát nhờ bộ điều chỉnh lưu lượng để có lưu lượng bằng 100 ml/min. Kiểm tra lại lưu lượng đường xả của cột đã đặt ở 10.3.1 và chỉnh lại nếu cần. Tỷ lệ chia dòng bằng khoảng 11:1.

10.3.3 Vận van về vị trí BACKFLUSH và điều chỉnh bộ tiết lưu để có lưu lượng đường xả của cột đầu đã đặt ở 10.3.1. Điều này cần thiết để giảm thiểu sự thay đổi lưu lượng khi vận van.

10.3.4 Vận van về vị trí bơm RESET và điều chỉnh bộ chỉnh lưu lượng thứ cấp để có lưu lượng bằng 10 ml/min tại cửa ra của Detector A (FID).

10.4 Cài đặt detector – Phụ thuộc vào kiểu thiết bị đặc biệt được dùng, điều chỉnh hydro, không khí và đưa luồng khí tới detector ion hóa ngọn lửa và đánh lửa. Nếu sử dụng detector dẫn nhiệt (Detector B) để kiểm soát dòng khí qua lỗ thoát khí van ở vị trí RESET thì đặt luồng khí so sánh và mở mạch detector.

10.5 Van thổi ngược và đặt thời gian

10.5.1 Thời gian BACKFLUSH và RESET cho van sẽ dao động chút ít đối với mỗi hệ thống cột và được xác định theo 10.5.1.1; 10.5.1.2 và 10.5.1.3. Thời gian khởi động của máy tính và đồng hồ van phải đồng thời với bơm mẫu để lập lại chính xác thời gian thổi ngược. Quá trình này thừa nhận rằng, detector dẫn nhiệt phải được lắp trên đường xả của cột đầu như Detector B (xem 6.1.4.1). Nếu không có sẵn detector, thì xác định thời gian BACKFLUSH T1, T2 bằng thực nghiệm. Nếu thời gian BACKFLUSH T1, T2 cài đặt không đúng (quá chậm) có thể gây thất thoát benzen và etylbenzen.

10.5.1.1 Điều chỉnh van đến vị trí RESET (dòng phía trước) và bơm 1,0 μ l hỗn hợp 5% của benzen, etylbenzen, *o*-xylen, 2-hexanon trong isooctan. Hỗn hợp này dùng để điều chỉnh van thời gian, do đó không cần phải biết nồng độ chính xác. Có thể sử dụng hỗn hợp hiệu chuẩn cho phương pháp này. Detector B xác định thời gian lưu bằng giây tại thời điểm benzen và etylbenzen

TCVN 3166 : 2008

bắt đầu rửa giải. Sau đó trừ đi 6 giây được thời gian BACKFLUSH T1, T2. Thời gian chính xác của T1, T2 là ngay trước thời điểm rửa giải benzen và etylbenzen từ cột TCEP.

CHÚ THÍCH 1 Hình 2 là sắc đồ minh họa sự rửa giải của hỗn hợp hiệu chuẩn từ cột đầu phân cực, sử dụng qui trình nêu tại 10.5.1.1. T1, T2 được thể hiện trên sắc đồ. Có thể tối ưu hoá thời gian BACKFLUSH T1, T2 cho từng hệ thống sắc ký.

10.5.1.2 Bơm lại hỗn hợp chuẩn và mở van BACKFLUSH ở T1. Khi pic chuẩn nội (2-hexanon) quay lại nền, bật van trở lại RESET (dòng phía trước) và gọi thời gian này là T3.

10.5.1.3 Bơm lại hỗn hợp chuẩn và mở van BACKFLUSH ở T2. Khi pic chuẩn nội *o*-xylen quay lại nền, bật van trở lại RESET (dòng phía trước) và gọi thời gian này là T4.

10.6 Kiểm tra khả năng chọn lọc của cột đầu phân cực

10.6.1 Khả năng chọn lọc của cột đầu phân cực là tối hạn để xác định chính xác các chất thơm C_9 và nặng hơn mà không có sự cản trở của các chất không thơm. Phải kiểm định tính chọn lọc trong lần phân tích thứ hai, khi BACKFLUSH T2 được điều chỉnh chính xác, tất cả các hydrocarbon không thơm C_{12} và nhẹ hơn sẽ thoát ra khỏi cột đầu phân cực, trong khi các chất thơm nặng bị giữ lại. Các lần thực hiện tiếp theo có thể dùng để kiểm định tính năng của cột đầu.

10.6.1.1 Pha hỗn hợp gồm 1,5 % *n*-dodecan trong 2,2,4-trimethylpentan (*isooctan*). Sử dụng *n*-dodecan đại diện cho các hydrocarbon không thơm có điểm sôi cao trong xăng. Bơm 1,0 μ l hỗn hợp theo qui trình nêu từ 10.2 đến 10.5 và khởi động van tại thời điểm T2 (BACKFLUSH) và T4 (RESET), ghi lại tín hiệu từ detector ion hóa ngọn lửa (Detector A) và detector dẫn nhiệt (Detector B). Thẩm tra việc rửa giải hoàn toàn *n*-dodecan từ cột đầu phân cực trước thời điểm BACKFLUSH T2. Khi kiểm soát detector dẫn nhiệt (Detector B), pic *n*-dodecan sẽ quay lại đường nền trước thời điểm T2. Nếu không, phần pic *n*-dodecan sẽ bị thổi ngược về cột không phân cực WCOT và được phát hiện bởi detector ion hoá ngọn lửa sau thời gian RESET T4. Nếu không có detector dẫn nhiệt trên đường xả của cột đầu, có thể dùng sắc ký đồ thu được qua detector ion hoá ngọn lửa để khẳng định rằng tất cả *n*-dodecan đang được thoát. Sắc ký đồ không có tín hiệu rõ ràng nào cản *n*-dodecan sau thời gian RESET T4.

10.6.1.2 Nếu tất cả *n*-dodecan không thoát hoàn toàn từ cột đầu phân cực, khi đo bằng detector dẫn nhiệt hoặc detector ion hoá ngọn lửa, kiểm tra lại các thông số thiết bị và thời gian thổi ngược (10.5) hoặc thay cột đầu phân cực. Nếu van nằm trong vùng gia nhiệt đẳng nhiệt để phân tách, có thể cần tăng nhiệt độ cao hơn để tránh hấp thụ các lượng nhỏ *n*-dodecan trên roto hoặc trên bề mặt ống truyền dẫn.

11 Hiệu chuẩn

11.1 Chuẩn bị các mẫu để hiệu chuẩn – Chuẩn bị các chất chuẩn hiệu chuẩn nhiều thành phần của benzen, toluen, etylbenzen, *o*-xylen, 1,2,4 trimethylbenzen tại các nồng độ quan tâm theo

khối lượng phù hợp với ASTM D 4307. Sử dụng *o*-xylene để đại diện cho các xylene, sử dụng 1,2,4-trimethylbenzen để đại diện cho các chất thơm C₉ và nặng hơn. Đối với mỗi chất thơm, chuẩn bị ít nhất năm nồng độ chất chuẩn để đảm bảo nồng độ của mỗi chất thơm nằm trong khoảng nồng độ hiệu chuẩn. Đối với benzen, có thể sử dụng các nồng độ hiệu chuẩn bằng 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; và 5 % thể tích. Đối với toluen, sử dụng các nồng độ hiệu chuẩn bằng 1,0; 2,5; và 5,0; 10,0 và 15,0 % thể tích. Đối với etylbenzen, *o*-xylene, 1,2,4 trimethylbenzen nồng độ hiệu chuẩn bằng 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 và 10 % thể tích. Có thể sử dụng khối lượng riêng tương đối nêu ở Bảng 2 như một hướng dẫn để xác định đúng khối lượng thành phần chất thơm cần cho vào để đạt được nồng độ phần trăm thể tích mong muốn.

11.2 Trước khi chuẩn bị các chất chuẩn, xác định độ tinh khiết của chất thơm bằng sắc ký mao quản GC và hiệu chỉnh các tạp chất tìm được. Nên dùng chuẩn gốc có độ tinh khiết ít nhất là 99,9 %.

11.3 Chuẩn bị các chất chuẩn bằng cách dùng pipet hoặc ống nhỏ giọt hoặc xylanh chuyển một lượng xác định chất thơm vào bình định mức 100 ml hoặc các lọ có nắp 100 ml, theo cách dưới đây. Đóng nắp và ghi lại khối lượng bi của bình định mức hoặc lọ, chính xác đến 0,1 mg. Mở nắp ra, cẩn thận cho chất thơm vào bình hoặc lọ, bắt đầu từ chất bay hơi ít nhất (1,2,4 trimethylbenzen). Đóng nắp lại và ghi lại khối lượng tịnh (W_i) của chất thơm đã cho vào, chính xác đến 0,1 mg. Lặp lại qui trình cho thêm và cân như vậy đối với từng chất thơm. Không quá 50 % thể tích đối với tất cả các chất thơm thêm vào. Tương tự, cho 10 ml chất chuẩn nội 2-hexanon vào, ghi lại khối lượng tịnh (W_s) chính xác đến 0,1 mg. Pha loãng từng chất chuẩn đến vạch bằng 2,2,4-trimethylpentan (*isooctan*) không có chất thơm. Khi không dùng, bảo quản các chất chuẩn hiệu chuẩn trong bình đầy kín trong tủ lạnh từ 0 °C đến 5 °C (32 °F đến 40 °F).

Bảng 2 – Các hằng số vật lý

Thành phần	Khối lượng riêng tương đối (15,56/15,56 °C) ^a
Benzen	0,8845
Toluen	0,8719
Etylbenzen	0,8717
<i>p/m</i> -Xylen	0,8679
<i>o</i> -Xylen	0,8848
1,2,4-Trimethylpentan	0,8806
C ₉ và các chất thơm	0,8764
2- hexanon	0,8162

^a Khối lượng riêng của hỗn hợp xylene (*p/m*-xylene) dựa theo tỷ lệ 1:3 của *p*-xylene và *m*-xylene. C₉ và các chất thơm dựa theo các giá trị khối lượng riêng tương đối trung bình của 30 chất thơm C₉-C₁₀.

11.4 *Qui trình hiệu chuẩn* – Bắt đầu bằng van trong chương trình RESET, tiến hành sắc ký hai lần từng hỗn hợp hiệu chuẩn (11.1) dùng qui trình điều chỉnh phù hợp với 10.5. Trong lần phân tích thứ nhất, sử dụng T1 (BACKFLUSH) và T3 (RESET) để khởi động van. Trong lần phân tích thứ hai sử dụng T1 (BACKFLUSH) và T4 (RESET) để khởi động van.

CHÚ THÍCH 2 Lần phân tích thứ nhất để hiệu chuẩn máy sắc ký cho benzen và toluen, lần hai để hiệu chuẩn máy sắc ký cho etylbenzen, xylene (*o*-xylene), các chất thơm C₉ và nặng hơn (1,2,4-Trimethylbenzen).

TCVN 3166 : 2008

11.4.1 Kiểm tra tuyến tính – Phân tích các chuẩn dùng để hiệu chuẩn theo qui trình 11.4. Đo diện tích pic của benzen, toluen và các pic chuẩn nội từ lần phân tích thứ nhất. Trong lần phân tích thứ hai, đo các diện tích các pic chuẩn nội, etylbenzen, *o*-xylen và 1,2,4-Trimetylbenzen. Áp dụng công thức 2 và 3 xác định tỷ lệ tín hiệu (rsp_i) và tỷ lệ về lượng (amt_i) cho từng thành phần trong mỗi chất chuẩn.

$$rsp_i = (A_i/A_s) \quad (2)$$

trong đó:

A_i là diện tích của thành phần chất thơm, và
 A_s là diện tích chất chuẩn nội.

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

trong đó:

W_i là khối lượng của thành phần chất thơm, và
 W_s là khối lượng của chất chuẩn nội.

11.4.1.1 Lập đường chuẩn cho từng thành phần chất thơm bằng cách đánh dấu theo trục y các tỷ lệ tín hiệu (rsp_i), với các tỷ lệ về lượng (amt_i) theo trục x . Hình 3 là ví dụ về cách đánh dấu.

11.4.1.2 Sử dụng công thức 4 để tính giá trị của hệ số tương quan r^2 đối với từng thành phần chất thơm để hiệu chuẩn. Giá trị r^2 phải ít nhất bằng 0,990 hoặc cao hơn. Nếu giới hạn trên không phù hợp đối với r^2 , cần hiệu chuẩn lại hoặc kiểm tra các thông số của thiết bị và các dụng cụ.

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

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 .

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

11.4.2 Sự phù hợp bình phương tuyến tính tối thiểu – Đối với các dữ liệu hiệu chuẩn chất thơm i , sẽ nhận được phương trình phù hợp với bình phương tuyến tính tối thiểu ở dạng:

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

Với:

R_{sp_i} là tỷ lệ tín hiệu của chất thơm i (trục y);

m_i là độ dốc phương trình tuyến tính cho chất thơm thứ i ;

amt_i là tỷ lệ về lượng của chất thơm i (trục x);

b_i là điểm cắt trục y .

11.4.2.1 Giá trị của m_i và b_i tính theo:

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

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

11.4.2.2 Đối với ví dụ trong Bảng 3

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

$$b_i = 1,5 - (0,5)(3) = 0 \quad (11)$$

11.4.2.3 Vì vậy, phương trình bình phương tối thiểu (công thức 7) cho ví dụ trong Bảng 3 là:

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

CHÚ THÍCH 3 Thông thường b_i là khác 0, giá trị này có thể âm hoặc dương. Hình 3 nêu ví dụ đường bình phương tuyến tính tối thiểu đối với benzen và dẫn đến phương trình như dạng của phương trình 7.

11.4.3 *Tính điểm cắt trên trục y* – Để có một phép hiệu chuẩn tối ưu, giá trị tuyệt đối của phần chắn - y (b_i) phải là nhỏ nhất. Trong trường hợp này thì A_i tiệm cận đến 0 khi $w_i \leq 0,1$ % khối lượng. Trên thực tế, điều này có nghĩa là (w_i) % khối lượng đối với một chất thơm với diện tích pic 0 phải gần bằng 0. Công thức để xác định % khối lượng của chất thơm i hoặc w_i sẽ rút gọn thành công thức 13. Phần chắn 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 chất thơm i ;

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

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

CHÚ THÍCH 4 Trên thực tế W_s và W_g của các mẫu chỉ khác nhau chút ít, nên sử dụng các giá trị trung bình như nêu dưới đây

Đối với benzen, w_i phải nhỏ hơn 0,02 % khối lượng. Đối với các chất thơm khác, w_i phải nhỏ hơn 0,2 % khối lượng. Nếu w_i vượt quá giá trị giới hạn, lặp lại quy trình hiệu chuẩn với chất thơm i , hoặc kiểm tra lại các thông số của thiết bị và các dụng cụ.

Dưới đây sẽ đưa ra ví dụ để tính phần chắn- y (b_i), sử dụng các dữ liệu từ Hình 3 đối với chất thơm i (benzen), trong đó $b_i = 0,0018$ và $m_i = 1,41$. Từ điều 13.1, chuẩn bị mẫu điển hình có chứa khoảng

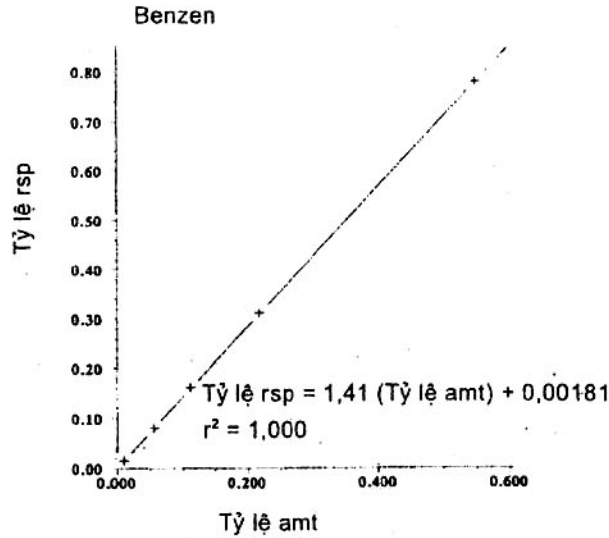
TCVN 3166 : 2008

$W_s = 0,8 \text{ g}$ (1,0 ml) chất chuẩn nội và khoảng $W_p = 6,75 \text{ g}$ (9,0 ml) mẫu xăng. Thay các giá trị này vào công thức 13, sẽ có:

$$w_i = (0,0018/1,41)(0,8/6,75)100\% \quad (14)$$

$$w_i = 0,01 \text{ \% khối lượng.}$$

Do w_i nhỏ hơn 0,02 % khối lượng, b, nhận giá trị chấp nhận được cho benzen. Tương tự xác định w_i cho các chất thơm khác.



Hình 3 – Đường chuẩn benzen điển hình

Bảng 3 – Ví dụ bộ dữ liệu^a để tính r^2

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

$$^a \bar{x} = 3$$

$$\bar{y} = 1,5$$

$$(\sum xy)^2 = 25,0$$

$$\sum x^2 = 10,0$$

$$\sum y^2 = 2,5$$

$$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)} = \frac{25,0}{(10,0)(2,5)} = 1,0$$

12 Luyện cột

12.1 Cả hai loại cột TCEP và WCOT phải được luyện lại trước khi sử dụng. Nối cột với van (xem Hình 1 và 10.1) trong lò máy sắc ký. Điều chỉnh dòng khí mang phù hợp theo 10.3 và đặt van vào vị trí RESET. Sau vài phút tăng nhiệt độ lò đến 120 °C và duy trì trong 20 min. Làm lạnh cột đến dưới 60 °C trước khi tắt khí mang.

13 Cách tiến hành

13.1 Chuẩn bị mẫu – Dùng pipet lấy 1 ml chất chuẩn nội (Ws) cho vào bình định mức 10 ml có nắp đã trừ bì. Ghi lại khối lượng tịnh chất chuẩn nội đã cho vào, chính xác đến 0,1 mg. Cân lại bình đã đầy nắp (đã trừ bì). Cho 9 ml mẫu đã làm lạnh vào bình hoặc lọ, đầy nắp và ghi lại khối lượng tịnh (W_g) của mẫu mới cho vào. Trộn đều mẫu. Nếu dùng bộ lấy mẫu tự động, chuyển một lượng dung dịch vào lọ thủy tinh GC. Đậy kín lọ bằng nắp TFE - fluorocarbon. Nếu mẫu không được phân tích ngay, bảo quản tại nhiệt độ ở 0 °C đến 5 °C (32 °F đến 40 °F).

13.2 Phân tích sắc ký – Đưa một lượng mẫu có chứa chất chuẩn nội vào máy sắc ký khí, áp dụng kỹ thuật và lượng mẫu như đã dùng để phân tích hiệu chuẩn. Sử dụng lượng bơm 1 μ l với tỷ lệ chia 11:1 là hiệu quả. Tiến hành sắc ký hai lần theo 10.5. Sử dụng T1 và T3 BACKFLUSH và RESET van cho lần phân tích thứ nhất. Sử dụng T2, T4 cho lần phân tích thứ hai.

13.3 Diễn giải sắc ký đồ – So sánh thời gian lưu của các thành phần mẫu với thời gian lưu của các chất hiệu chuẩn để nhận dạng sự có mặt của các chất thơm. Phát hiện benzen, toluen và chất chuẩn nội từ lần phân tích thứ nhất. Phát hiện chất chuẩn nội, etylbenzen, *p/m*-xylene, *o*-xylene, các chất thơm C_9 và nặng hơn từ lần phân tích thứ hai. Phổ sắc ký của mẫu được thể hiện trên Hình 4 và Hình 5.

CHÚ THÍCH 5 Xăng chứa styren sẽ có pic bổ sung trong sắc đồ. Styren được rửa giải ngay trước *o*-xylene, hai pic được phân giải một phần nhưng không tới đường nền. Nếu cần định lượng styren, sử dụng hiệu chuẩn *o*-xylene.

14 Tính toán và báo cáo kết quả

14.1 Nồng độ khối lượng của chất thơm – Sau khi nhận dạng các pic, đo diện tích pic của benzen, toluen, và của chất chuẩn nội từ lần phân tích thứ nhất; và của chất chuẩn nội, etylbenzen, *p/m*-xylene, *o*-xylene, các chất thơm C_9 và nặng hơn từ lần phân tích thứ hai. Từ đồ dốc và phần chắn trên trục y của phép hiệu chuẩn bình phương tối thiểu phù hợp hiệu chuẩn trong 11.4.2, tính khối lượng của từng thành phần chất thơm (W_i) trong các mẫu xăng, dùng tỷ lệ tín hiệu (*rsp*) theo diện tích của thành phần chất thơm với diện tích chất chuẩn nội, như sau:

$$W_i = [(A_i/A_s - b_i)/m_i]W_s \tag{15}$$

trong đó:

- W_i là khối lượng của thành phần chất thơm i ;
- A_i là diện tích của thành phần chất thơm i ;
- A_s là diện tích của chất chuẩn nội, và
- W_s là khối lượng của chất chuẩn nội đã cho vào.

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

$$w_i = \frac{W_i(100)}{W_g} \tag{16}$$

trong đó:

W_g là khối lượng của mẫu xăng.

14.1.2 Báo cáo kết quả của các chất thơm: benzen, toluen, etylbenzen, *p/m*-xylen, *o*-xylen, các chất thơm C_9 và nặng hơn theo % khối lượng, chính xác đến 0,01 %.

14.1.3 Để có kết quả của tổng phần trăm khối lượng của các chất thơm, thì cộng các kết quả phần trăm khối lượng (w_i) của từng thành phần chất thơm i .

14.2 *Nồng độ thể tích của các thành phần chất thơm* – Nếu yêu cầu nồng độ thể tích của từng thành phần chất thơm i , thì tính nồng độ thể tích của các thành phần chất thơm theo công thức 15:

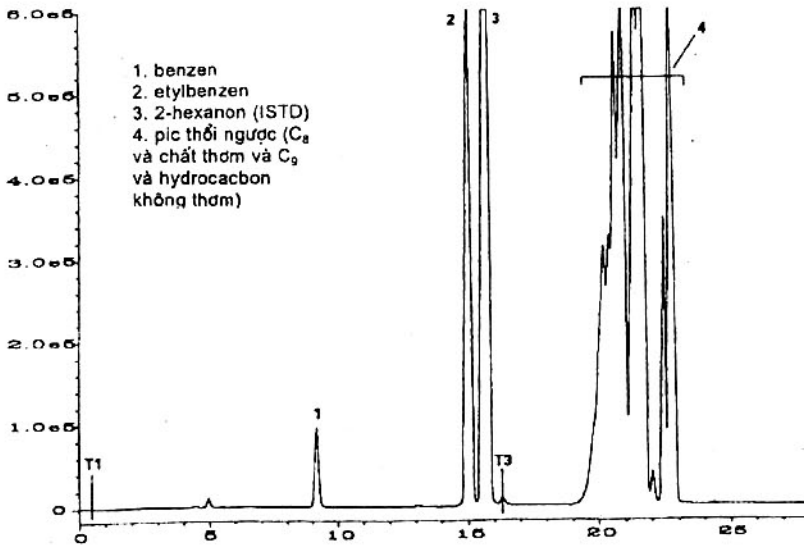
$$v_i = w_i \frac{D_r}{D_i} \tag{17}$$

trong đó

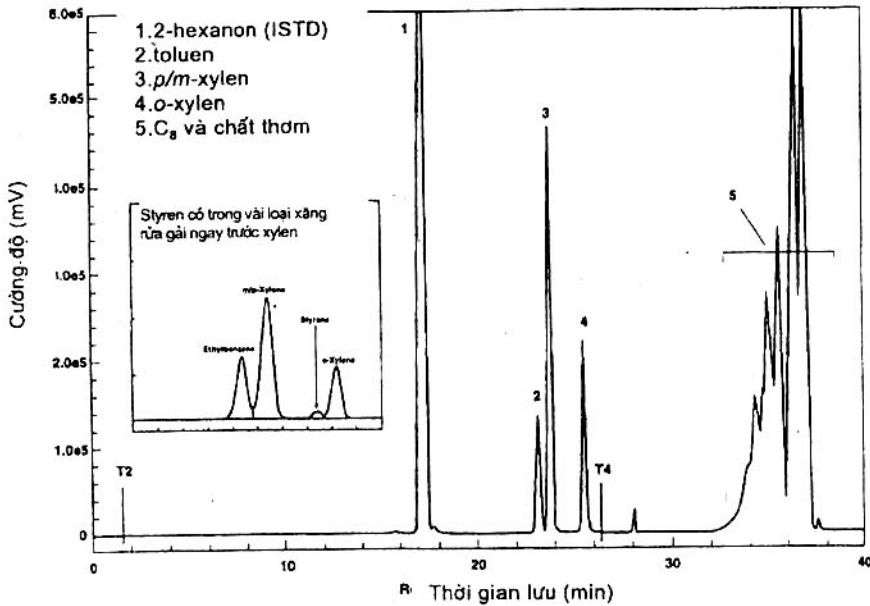
- v_i là phần trăm thể tích của từng thành phần chất thơm phải xác định;
- D_r là khối lượng riêng tương đối của nhiên liệu đang thử xác định theo TCVN 6594 (ASTM D 1298) hoặc ASTM D 4052, và
- D_i là khối lượng riêng tương đối của từng thành phần chất thơm (Bảng 2).

14.2.1 Báo cáo kết quả của các chất thơm: benzen, toluen, etylbenzen, *p/m*-xylen, *o*-xylen, các chất thơm C_9 và nặng hơn theo % thể tích, chính xác đến 0,01 %.

14.1.3 Để có kết quả của tổng phần trăm thể tích của các chất thơm, cộng các kết quả phần trăm thể tích (v_i) của từng thành phần chất thơm i .



Hình 4 – Phân tích chất thơm trong xăng lần 1



Hình 5 – Phân tích chất thơm trong xăng lần 2

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 – 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

TCVN 3166 : 2008

thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị ghi trong Bảng 4.

15.1.2 Độ tái lập – 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 hai mươi trường hợp được vượt các giá trị ghi trong Bảng 5.

Bảng 4 – Qui định về độ lặp lại đối với chất thơm trong xăng

Thành phần	Dải, % khối lượng	Độ lặp lại ($X = \%$ khối lượng)
Benzen	0,14 – 1,79	$0,0265(X^{0,65})$
Toluen	2,11 – 10,08	$0,0301(X^{0,5})$
Etylbenzen	0,57 – 2,65	0,029
<i>p/m</i> -xylen	2,06 – 9,59	0,071
<i>o</i> -xylen	0,77 – 3,92	$0,0296(X^{0,5})$
C_9 và các chất thơm	3,32 – 25,05	$0,0145(X + 5,157)$
Tổng các chất thơm	16,34 – 49,07	$0,0899(X^{0,5})$

Bảng 5 – Qui định về độ tái lập đối với chất thơm trong xăng

Thành phần	Dải, % khối lượng	Độ tái lập ($X = \%$ khối lượng)
Benzen	0,14 – 1,79	$0,1229(X^{0,65})$
Toluen	2,11 – 10,08	$0,0926(X^{0,5})$
Ethybenzen	0,57 – 2,65	0,163
<i>p/m</i> -xylen	2,06 – 9,59	0,452
<i>o</i> -xylen	0,77 – 3,92	$0,1168(X^{0,5})$
C_9 và các chất thơm	8,32 – 25,05	$0,070(X + 5,157)$
Tổng các chất thơm	16,34 – 49,07	$0,2851(X^{0,5})$

Bảng 6 – Độ chụm tính theo % thể tích đối với benzen và tổng chất thơm

	Dải, % thể tích	Độ lặp lại	Độ tái lập
Benzen	0,11 – 1,5	$0,0259(X^{0,64})$	$0,1087(X^{0,64})$
Tổng các chất thơm	14– 43	$0,0825(X^{0,5})$	$0,2619(X^{0,5})$

15.2 Độ chệch – Do không có chất chuẩn phù hợp được chấp nhận để xác định độ chệch cho phương pháp này, vì vậy không qui định về độ chệch.