

<p>KHÍ THIÊN NHIÊN</p> <p>Phương pháp sắc ký khí xác định hàm lượng cacbon đioxit và hydro</p>		<p>TCVN</p> <p>3895 - 84</p>
<p>Природный газ</p> <p>Газохроматографический метод</p> <p>определения содержания двуокиси</p> <p>карбоната и водорода</p>	<p>Natural gas</p> <p>Gas chromatography method for</p> <p>the determination of carbon dioxide</p> <p>and hydrogen contents.</p>	<p>Có hiệu lực</p> <p>từ 1-1-1985</p>

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp trọng tải xác định hàm lượng cacbon đioxit và hidro trong các mẫu khí thiên nhiên, khí hầm lò, khí thành tạo trong quá trình chế biến dầu mỏ và khí đốt.

1. NGUYÊN TẮC

Cacbon đioxit và hidro được tách ra khỏi các cấu tử khác trong cột sắc ký hấp phụ và được so sánh với cacbon đioxit và hidro tiêu chuẩn cũng được tách ở cùng một điều kiện phân tích. Xác định hàm lượng cacbon đioxit và hidro bằng cách so sánh chiều cao pic cacbon đioxit và hidro nhận được từ sắc đồ với các đường chuẩn được xây dựng từ cacbon đioxit và hidro tiêu chuẩn.

2. THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT

2.1. Thiết bị

2.1.1. Cho phép sử dụng bất kỳ máy sắc ký khí nào đảm bảo các chỉ tiêu kỹ thuật sau:

- Detector dẫn nhiệt có độ nhạy thích hợp sản sinh ra một pic có chiều cao trên máy tự ghi thấp nhất là 20 mm đối với mẫu 0,5 ml chứa 1 % hidro trong điều kiện sử dụng để phân tích.
- Máy tự ghi có băng biểu đồ loại 10 mV hoặc nhỏ hơn. Thời gian cân bằng cực đại cho toàn băng là 2 giây và tốc độ băng giấy tối thiểu là 20 mm/phút.
- Thang nhạy có bộ điều khiển độ nhạy để gia tăng từng bước thang nhạy của máy để đảm bảo cho pic cực đại ở máy tự ghi. Thang nhạy phải có độ chính xác đến 0,5 %.
- Bộ điều khiển nhiệt độ giữ cho nhiệt độ của cột phân tích không đổi trong suốt quá trình phân tích mẫu thật và mẫu chuẩn (sai lệch nhiệt độ cho phép là 0,3° C).

2.1.2. Hệ thống bơm mẫu có hệ thống van bảo đảm đưa các mẫu 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 và 2,5 ml vào phân tích. Thể tích mẫu đưa vào phải lặp lại trong các lần bơm mẫu liên tiếp cho phép là 1 mm theo chiều cao pic.

2.1.3. Cột phân tích: cột tách sắc ký khí rắn (hấp phụ) có khả năng tách được hoàn toàn khí cacbon đioxit và hidro ra khỏi các cấu tử khác được chế tạo theo phụ lục 1. Bút tự ghi cần phải trở lại đường cơ bản giữa hai pic kế tiếp nhau.

2.2. Hóa chất

2.2.1. Dung nitrơ với độ tinh khiết không nhỏ hơn 99,5 % làm khí mang. Lưu lượng khí mang phải ổn định, chỉ cho phép thay đổi 1 % trong suốt quá trình phân tích.

2.2.2. Chất làm khô cần lắp ở bộ phận đưa mẫu vào máy. Chất làm khô phải loại được hơi nước nhưng không được giữ lại các cấu tử phải xác định trong phép phân tích.

Tiến hành chuẩn bị theo phụ lục 2.

2.2.3. Khí chuẩn, tinh khiết 99,99 %, đã được biết trước thành phần.

Từ chất chuẩn tinh khiết pha ra các nồng độ khác nhau nằm trong phạm vi xác định của mẫu thật. Tiến hành pha dãy chuẩn theo phụ lục 3.

3. CÁCH TIẾN HÀNH

3.1. Điều kiện phân tích

Theo phụ lục 4.

3.2. Chuẩn bị máy phân tích.

Lắp cột phân tích vào máy điều chỉnh lưu lượng khí mang đúng với điều kiện phân tích, sấy cột phân tích ở nhiệt độ 100⁰C trong 48 giờ. Điều chỉnh các điều kiện vận hành của máy đúng với các điều kiện phân tích. Sau khi thử thấy đường cơ sở đã ổn định và máy hoạt động bình thường bơm mẫu chuẩn vào máy để thử độ lặp lại của máy. Độ lặp lại phải bảo đảm chỉ được thay đổi không vượt quá 1 mm theo chiều cao pic.

3.3. Chuẩn bị mẫu và đưa mẫu vào cột phân tích.

3.3.1. Nếu mẫu khí được nén trong các bình chứa bằng kim loại, giữ bình chứa mẫu ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ mẫu, nạp. Nếu bình chứa mẫu phải để ở nơi có nhiệt độ thấp thì phải sưởi nóng bình bằng một dải điện kín trước khi phân tích. Để đảm bảo tính đồng nhất của mẫu phải nối van ra của bình chứa mẫu với van bơm mẫu của máy sắc ký khí bằng ống kim loại hoặc thủy tinh ngắn nhất.

3.3.2. Mở van vào của bộ phận bơm mẫu và đẩy mẫu đi qua dosar của bộ bơm mẫu. Nối đầu thoát ra của mẫu phân tích ở bộ bơm mẫu với ống chứa nước ở phía dưới để chỉ mức độ lưu lượng mẫu. Điều chỉnh lưu lượng mẫu độ 1,2 giọt trong một giây. Giữ tốc độ như vậy trong 3 phút hoặc lâu hơn để đảm bảo không khí trong ống nối và các bộ phận khác được đuổi hoàn toàn. Điều chỉnh đường cơ sở của máy tự ghi với diềm không của băng giấy. Bơm mẫu vào cột phân tích. Khi bình đựng mẫu không đủ áp suất tự đẩy mẫu vào dosar của bộ phận bơm mẫu, có thể dùng nước muối bão hòa đã axit hóa (pH = 3) để đẩy mẫu vào cột hoặc hút chân không dosar để nó tự hút mẫu hoặc dùng ngay khí mang để đưa mẫu vào dosar. Phải tiến hành phân tích mẫu chuẩn ở cùng áp suất như khí phân tích mẫu thật.

3.4. Xây dựng đường chuẩn

Các mẫu chuẩn của cacbon dioxit và hidro được pha ở nồng độ khác nhau (theo phụ lục) được bơm lần lượt từ mẫu có nồng độ thấp đến mẫu có nồng độ cao. Đo chính xác chiều cao tương ứng của các pic trên sắc đồ. Vẽ đường chuẩn của từng cấu tử ở hai thang nhạy khác nhau. (Thang nhạy nhất và thang trung bình, còn các thang nhạy khác thì suy diễn ra), trong đó, trục tung biểu diễn chiều cao pic, trục hoành biểu diễn nồng độ của cấu tử.

Trước khi phân tích mẫu thật, ngoài việc kiểm tra độ lặp lại của máy, cần tiến hành kiểm tra độ kín của máy bằng cách phân tích một mẫu chuẩn của cacbon dioxit và hydro đã biết trước nồng độ, sau đó so sánh chiều cao của mẫu chuẩn này với đường chuẩn đã được thiết lập. Nếu thấy có sự sai lệch đáng kể phải kiểm tra lại các điều kiện vận hành máy.

4. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ

Đo chiều cao của cacbon dioxit hoặc hidro, đưa về cùng thang nhạy với đường chuẩn tương ứng đã có. So sánh chiều cao của từng cấu tử với đường chuẩn và đọc trực tiếp nồng độ của cấu tử ở trục hoành của đồ thị.

5. KHẢO SÁT KẾT QUẢ PHÂN TÍCH

5.1. Độ lặp lại

Các kết quả của hai phép phân tích liên tiếp nhau không được vượt quá các giá trị cho trong bảng 1

5.2. Độ tin cậy

Các kết quả phân tích của hai phòng thí nghiệm được coi như đáng nghi ngờ nếu các kết quả đó khác biệt so với các giá trị ghi trong bảng 2.

%

Bảng 1

Nồng độ các cấu tử	Sai lệch tuyệt đối cho phép
Từ 0 đến 1	0,05
Lớn hơn 1 đến 5	0,07
» 5 » 25	0,15
» 25	0,40

%

Bảng 2

Nồng độ các cấu tử,	Sai lệch tuyệt đối cho phép
Từ 0 đến 1	0,06
Lớn hơn 1 đến 5	0,10
» 5 » 25	0,20
» 25	0,60

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Chế tạo cột phân tích cacbon dioxit và hidro.

1.1. Rửa cột thép không rỉ dài 4 m, đường kính trong 3mm với nước cất rồi với axetôn, sau đó làm khô bằng cách thổi không khí khô và sạch qua cột.

1.2. Sấy khô 12gpolisorb 1 cỡ hạt 0,1 - 0,25mm loại TY6 - 09 - 3603 - 74 ở 100°C trong 8 giờ, làm nguội trong bình hút ẩm.

1.3. Bịt một đầu cột bằng bông thủy tinh dày 0,5cm và một lưới đồng. Đầu cột này được nối với máy hút chân không qua một bình bảo hiểm. Đầu còn lại của cột được lắp với một ống nạp hoặc với một phễu thủy tinh nhỏ. Đổ polisorb1 đã hoạt hóa vào ống nạp. Mở máy hút chân không, gõ nhẹ, liên tục cột (nếu có máy rung thì lắp cột vào máy rung) trong suốt quá trình nạp cột để bảo đảm các hạt polisorb 1 được phân bố đều trong cột.

1.4. Khi cột đã nhồi đầy bịt đầu còn lại bằng bông thủy tinh và lưới đồng. Lắp cột vào máy cho khí mang chạy qua cột, sấy cột ở 100°C trong 48 giờ.

Phụ lục 2. Chuẩn bị chất làm khô.

Trộn những viên thủy tinh nhỏ (0,25 - 0,5mm) với bột photpho pentoxit trong một cốc sứ nạp đầy những hạt này vào một ống thủy tinh có chiều dài 10 cm đường kính 0,5 - 0,6cm và bịt hai đầu ống bằng một lớp bông thủy tinh. Lắp ống trên vào vị trí để làm khô mẫu, thay lại ống làm khô mẫu khi thấy 1/2 ống làm khô bị chảy rửa (hiện tượng thủy tinh hóa).

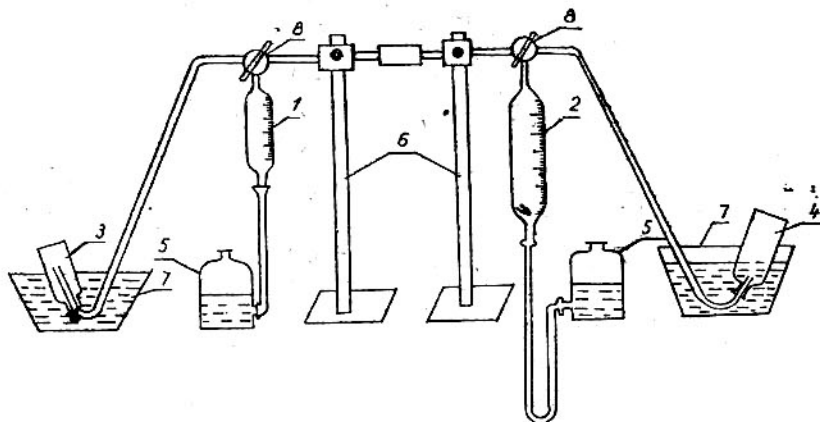
Nếu canxi clorua được dùng thay cho photpho pentoxit thì chọn các cỡ hạt canxi clorua có kích thước từ 2 - 3 mm và chuẩn bị giống như đã mô tả ở trên.

Phụ lục 3. Pha dây chuẩn.

Có thể pha các dây chuẩn của cacbon dioxit và hidro trong các chai có thể tích 330 - 500 ml theo cách sau đây:

Dùng hai buret nhỏ hơn 20 ml và một buret lớn 250 ml, các buret này có khóa 3 chiều ở một đầu và đầu còn lại nối với bình thăng bằng được lắp theo hình vẽ 1. Buret nhỏ dùng để định mức khí chuẩn gốc. Buret lớn dùng để định mức chính xác các thể tích khí chuẩn gốc và khí nitơ, dùng bình thăng bằng của buret nhỏ đẩy khí chuẩn qua buret lớn, rửa nhiều lần buret nhỏ bằng chính hỗn hợp khí ở buret lớn. Dùng bình thăng bằng của buret lớn đẩy hỗn hợp khí chuẩn vừa pha được vào một chai đựng đầy nước muối bão hòa đã axit hóa.

Các số liệu để pha dây chuẩn cho cacbon dioxit và hidro (cacbon dioxit và hidro có nồng độ 99,99 %) được ghi trong bảng 3.



Hình 1. Dụng cụ để pha dây chuẩn.

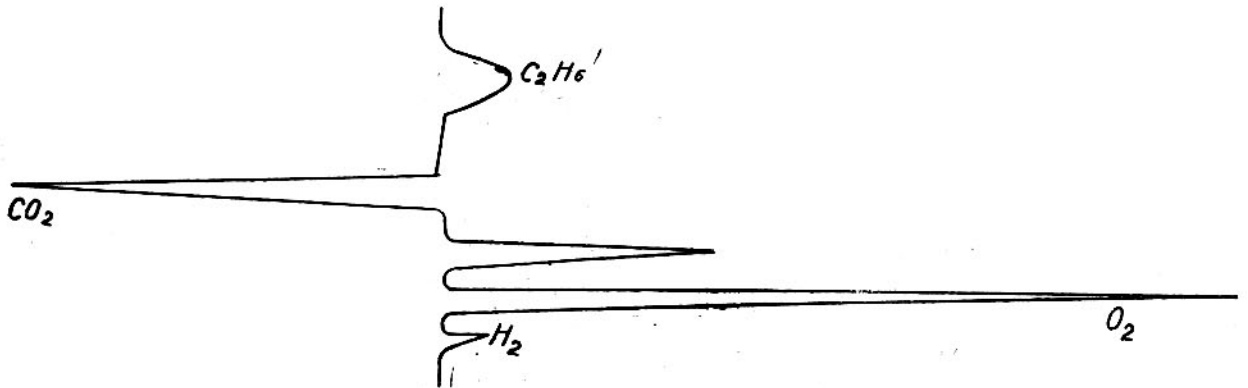
- | | |
|------------------------------------|--------------------------------|
| 1. Buret nhỏ (20ml) | 5. Bình thăng bằng |
| 2. Buret lớn (250ml) | 6. Giá đỡ các buret |
| 3. Chai đựng khí chuẩn tinh khiết | 7. Chậu đựng nước muối bão hòa |
| 4. Chai đựng khí chuẩn sau khi pha | 8. Khóa ba chiều |

Bảng 3

Khi chuẩn, ml	Nitơ, ml	Nồng độ, %
15	85	15
10	90	10
5	95	5
2,5	97,5	2,5
1	99	1
10 ml chai 3	90	0,5
5 ml chai 3	95	0,25
1 ml chai 3	99	0,05

Phụ lục 4. Chọn điều kiện phân tích:

- Máy sắc ký khí G CHF 18 - 3;
- Detector dẫn nhiệt dòng cầu 180 mA;
- Cột phân tích bằng thép không gỉ dài 4 m và đường kính trong 3 mm nhồi đầy polisorb 1 cỡ hạt 0,16; 0,25 mm;
- Nhiệt độ cột phân tích 60°C;
- Lượng mẫu phân tích 2 ml;
- Tốc độ băng giấy 600 mm/giờ.



Hình 2. Sắc đồ phân tích khí H₂ và CO₂ trên máy sắc ký GCHF 18-3