

TCVN 12013:2017

ASTM D 5769-15

Xuất bản lần 1

**SẢN PHẨM DẦU MỎ - XÁC ĐỊNH BENZEN, TOLUEN VÀ
TỔNG CÁC HYDROCACBON THƠM TRONG XĂNG THÀNH
PHẨM BẰNG SẮC KÝ KHÍ KHỐI PHỔ (GC/MS)**

*Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, and Total Aromatics in Finished
Gasolines by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 12013:2017 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 5769–15 *Standard test method for determination of benzene, toluene, and total aromatics in finished gasolines by gas chromatography/mass spectrometry* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 5769–15 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 12013:2017 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.

Sản phẩm dầu mỏ - Xác định benzen, toluen và tổng các hydrocacbon thơm trong xăng thành phẩm bằng sắc ký khí khối phổ (GC/MS)

Standard test method for determination of benzene, toluene, and total aromatics in finished gasolines by gas chromatography/mass spectrometry

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS) để xác định hàm lượng benzen, toluen, các hợp chất hydrocacbon thơm riêng lẻ xác định khác và tổng các hydrocacbon thơm trong xăng động cơ thành phẩm, bao gồm xăng chứa hỗn hợp các hợp chất oxygenat.

1.2 Tiêu chuẩn này đã thử nghiệm đối với khoảng nồng độ các hydrocacbon thơm như sau: hàm lượng benzen trong khoảng từ 0,1 % đến 4 % thể tích; hàm lượng toluen trong khoảng từ 1 % đến 13 % thể tích; tổng hàm lượng các hydrocacbon thơm (C_6 đến C_{12}) trong khoảng từ 10 % đến 42 % thể tích. Nghiên cứu liên phòng không thực hiện thử nghiệm phương pháp này cho các sản phẩm hydrocacbon riêng lẻ của quá trình chế biến lọc dầu được sử dụng trong pha chế xăng, chẳng hạn như sản phẩm reformat, sản phẩm naphtha của quá trình cracking xúc tác tầng sôi, v.v....

1.3 Các kết quả được báo cáo với độ chính xác đến 0,01 % thể tích lỏng đối với benzen và 0,1 % thể tích lỏng đối với các hydrocacbon thơm khác.

1.4 Tiêu chuẩn này bao gồm phần độ chệch tương đối theo các quy định về hàm lượng benzen trong nhiên liệu động cơ đánh lửa. Độ chệch tương đối được báo cáo trên cơ sở ASTM D 6708 đánh giá độ chính xác giữa TCVN 12013 (ASTM D 5769) và TCVN 6706 (ASTM D 3606), vì có thể TCVN 12013 (ASTM D 5769) thay thế được cho TCVN 6706 (ASTM D 3606). Phương trình tương quan được suy ra từ ASTM D 6708 chỉ có thể áp dụng cho nhiên liệu pha trộn có dải nồng độ benzen nằm trong khoảng từ 0,0 % đến 2,5 % thể tích được xác định bằng TCVN 12013 (ASTM D 5769). Áp dụng TCVN 6706 (ASTM D 3606) đối với benzen có dải nồng độ nằm trong khoảng từ 0,0 % đến 2,47 % thể tích, như được báo cáo trong TCVN 6706 (ASTM D 3606).

1.5 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Các đơn vị đo lường khác không đề cập trong tiêu chuẩn này.

TCVN 12013:2017

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 giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây rất cần thiết cho việc 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 phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

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

TCVN 6703 (ASTM D 3606) *Xăng hàng không và xăng động cơ thành phẩm – Xác định benzen và toluen 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, khối lượng riêng tương đối và khối lượng riêng API bằng máy đo kỹ thuật số.*

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

ASTM D 6708, *Practice for statistical assessment and improvement of expected agreement between two test methods that purport to measure the same property of a material (Phương pháp đánh giá thống kê và cải tiến sự hòa hợp giữa hai phương pháp nhằm mục đích đo cùng một đặc tính của vật liệu).*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

3.1 Định nghĩa các thuật ngữ riêng của tiêu chuẩn này

3.1.1

Hydrocacbon thơm (aromatic)

Bất kỳ hợp chất hydrocacbon nào có chứa vòng benzen hoặc vòng naphthalen.

3.1.2

Cấu tử hydrocacbon thơm hiệu chuẩn (calibrated aromatic component)

Các cấu tử hydrocacbon thơm riêng lẻ được hiệu chuẩn cụ thể.

3.1.3

Bộ nạp mẫu lạnh trực tiếp lên cột - trong sắc ký khí (cool on column injector - in gas chromatography)

Hệ thống nạp mẫu trực tiếp được cài đặt tại nhiệt độ tại hoặc dưới điểm sôi của chất hoà tan hoặc dung môi khí bơm và sau đó được gia nhiệt với tốc độ bằng hoặc lớn hơn tốc độ trên cột. Thông thường được sử dụng để loại trừ sự chênh lệch nhiệt độ sôi khi bơm hoặc giảm sự hấp phụ trên những lớp lót thủy tinh nằm trong bơm, hoặc cả hai. Mẫu được bơm trực tiếp vào đầu ống cột mao quản.

3.1.4

Bộ kết nối chia tách mở (open split interface)

Bộ kết nối GC/MS được sử dụng để duy trì áp suất khí quyển ở đầu ra của cột mao quản và để loại bỏ các ảnh hưởng chân không của thiết bị khối phổ lên cột mao quản. Có thể được sử dụng để pha loãng mẫu vào trong thiết bị khối phổ để duy trì sự đáp ứng tuyến tính.

3.1.5

Sắc ký đồ ion tái cấu trúc (RIC) [reconstructed ion chromatogram (RIC)]

Sắc ký đồ khối phổ giới hạn biểu thị các cường độ của các dòng khối phổ ion chỉ đại diện cho các ion có khối lượng cụ thể có thay đổi tỷ lệ. RIC được sử dụng trong phương pháp này để tách một cách có chọn lọc hoặc định danh các cấu tử hydrocacbon thơm có mặt trong hỗn hợp hydrocacbon phức tạp, chẳng hạn như xăng.

3.1.6

Khoảng trống lưu trong sắc ký khí (retention gap in gas chromatography)

Khoảng trống lưu trong cột là để chỉ tiền cột đã khử hoạt hoá, cột này hoạt động trong vùng năng lượng duy trì thấp để tái tập trung các dải trong khoảng trống. Tính phân cực của tiền cột phải tương tự như tính phân cực của cột phân tích.

3.1.7

Tỷ lệ chia dòng trong sắc ký khí mao quản (split ratio in capillary gas chromatography)

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 tại đường xả của bộ chia dòng, và

C là tốc độ dòng tại đầu ra của cột.

3.1.8

Sắc ký đồ ion tổng (TIC) [total ion chromatogram (TIC)]

Đầu ra máy tính của thiết bị khối phổ biểu thị các cường độ tổng của tất cả các dòng ion được quét hoặc biểu thị một mẫu của dòng trong chùm ion đại diện cho mỗi phổ quét được vẽ đồ thị theo số phổ tương ứng. Thông thường, nó có mối tương quan với sắc ký đồ của detector ion hóa ngọn lửa.

3.1.9

Cấu tử hydrocacbon thơm chưa hiệu chuẩn (uncalibrated aromatic component)

Các hydrocacbon thơm riêng lẻ không có sẵn hiệu chuẩn. Các cấu tử này được xác định từ sự hiệu chuẩn của một số các cấu tử hydrocacbon thơm đã được hiệu chuẩn.

3.1.10

Cột ống mao quản mờ với lớp bao trong thành cột (WCOT) (wall coated open tubular)

Loại cột mao quản được phủ hoặc được gắn cố định một lớp màng mỏng của pha tĩnh lên thành bên trong của cột.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Sắc ký khí được trang bị cột WCOT dimethylpolysiloxan được liên kết với một thiết bị phổ khối quét nhanh, phù hợp với cột mao quản trong phép phân tích sắc ký khí khối phổ GC/MS. Mẫu được bơm hoặc qua bộ phận cổng chia dòng của cột mao quản hoặc bộ phận bơm lạnh trên cột có khả năng nạp một cỡ mẫu nhỏ mà không làm quá tải cho cột. Cột mao quản được kết nối trực tiếp tới máy khối phổ hoặc bằng cách kết nối với bộ kết nối chia tách mờ hoặc thiết bị thích hợp khác.

4.2 Hiệu chuẩn được thực hiện trên cơ sở khối lượng, sử dụng các hỗn hợp hydrocacbon thơm tinh khiết xác định. Số liệu phần trăm thể tích được tính từ các khối lượng riêng của các cấu tử riêng lẻ và khối lượng riêng của mẫu. Yêu cầu hiệu chuẩn đa điểm gồm ít nhất năm mức và xếp đồng hạng các nồng độ dự kiến của các hydrocacbon thơm riêng lẻ. Sử dụng các hydrocacbon deuteri hóa đã định để làm chuẩn nội, ví dụ, d6-benzen để định lượng benzen. Các hydrocacbon thơm có mặt thuộc loại chưa được nhận dạng và chưa được hiệu chuẩn một cách cụ thể thì định lượng bằng cách sử dụng hiệu chuẩn của hợp chất liền kề đã hiệu chuẩn và đem cộng với các cấu tử hydrocacbon thơm khác để thu được tổng nồng độ hydrocacbon thơm trong mẫu.

4.3 Các hỗn hợp kiểm soát chất lượng quy định, chẳng hạn như các hỗn hợp kiểm soát chất lượng tổng hợp phải được phân tích để giám sát tính năng của hệ thống GC/MS đã hiệu chuẩn. Khuyến nghị phân tích mẫu xăng để làm chất chuẩn.

5 Ý nghĩa và sử dụng

5.1 Các phương pháp thử để xác định hàm lượng benzen và hydrocacbon thơm trong xăng là cần thiết để đánh giá chất lượng sản phẩm và để đáp ứng các quy định về nhiên liệu.

5.2 Tiêu chuẩn này được áp dụng cho xăng có chứa hợp chất oxygenat (alcohol và ete) làm phụ gia. Đã xác định được rằng các hợp chất oxygenat thông dụng có trong xăng thành phẩm không gây nhiễu với việc phân tích hàm lượng benzen và hydrocacbon thơm khác.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Máy sắc ký khí

6.1.1 Hệ thống được trang bị sắc ký khí có chương trình nhiệt độ phù hợp cho việc bơm chia dòng với cột WCOT hoặc bơm lạnh trên cột nhờ đó cho phép bơm những lượng mẫu nhỏ (ví dụ, 0,1 μ L) tại đầu của cột WCOT hoặc tại khoảng trống lưu. Khi bơm trên cột thì bắt buộc sử dụng dụng cụ lấy mẫu tự động.

6.1.2 Cột WCOT chứa pha tĩnh là dimethylpolysiloxan liên kết, đáp ứng yêu cầu kỹ thuật trong bảng sau đây. Khi bơm mẫu trên cột, khuyến cáo sử dụng cột có chứa pha tĩnh với màng dày hơn, chẳng hạn như màng dày từ 4 μ m đến 5 μ m để tránh cho cột khỏi bị quá tải.

Độ phân giải R giữa 1,3,5-trimethylbenzen và 1-metyl-2 etylbenzen ở mức 3 % khối lượng phải lớn hơn hoặc bằng 2,0.

$$R = \frac{2 \times (t_1 - t_2)}{1,699 \times (y_2 + y_1)}$$

trong đó

t_2 là thời gian lưu của 1,3,5-trimethylbenzen;

t_1 là thời gian lưu của 1-metyl-2 etylbenzen;

y_2 là độ rộng pic được đo ở 1/2 chiều cao pic của 1,3,5-trimethylbenzen;

y_1 là độ rộng pic được đo ở 1/2 chiều cao pic của 1-metyl-2 etylbenzen.

6.2 Máy khối phổ

6.2.1 Máy khối phổ có khả năng tạo phổ và đập electron tại mức năng lượng lớn hơn hoặc bằng 70 eV hoặc đơn vị khác tương đương, và có khả năng quét dải các khối lượng định lượng hoặc tỷ số khối lượng và điện tích của ion (m/e) quy định. Dải quét khối lượng phải bao gồm các khối lượng định lượng cần xác định và phải tạo ra ít nhất 5 lần quét ngang qua chiều rộng pic tại độ rộng ở vị trí 1/2 chiều cao pic đối với từ 1 % đến 3 % khối lượng toluen và bao gồm các khối lượng cần định lượng. Dải quét nằm trong khoảng từ 41 dalton đến 200 dalton là phù hợp.

6.2.2 Máy khối phổ phải có khả năng liên kết với sắc ký khí và cột WCOT. Liên kết phải thực hiện ở nhiệt độ đủ cao để tránh cho các cấu tử có nhiệt độ sôi lên tới 220 °C khỏi bị ngưng tụ, thông thường nhiệt độ phù hợp là phải cao hơn 20 °C so với nhiệt độ cuối cột. Có thể sử dụng cột kết nối trực tiếp với máy khối phổ. Cũng có thể sử dụng bộ kết nối chia tách mờ với các bộ điều chỉnh lưu lượng bằng chương trình kiểm soát bởi máy vi tính, đặc biệt là có kết hợp bơm lạnh trên cột, để duy trì tất cả các cấu tử hydrocacbon thơm nằm trong đường tuyến tính của khối phổ và đồng thời duy trì được việc phát hiện các cấu tử hydrocacbon thơm có nồng độ thấp hơn. Ví dụ, có thể sử dụng bộ kết nối chia tách mờ với dòng khí đã được điều chỉnh lưu lượng cao hơn cho các cấu tử nồng độ cao, chẳng hạn như toluen và các xylen, và có thể sử dụng một dòng khí có

lưu lượng được điều chỉnh thấp hơn trong suốt thời gian rửa giải benzen và các cấu tử C9 + có nồng độ thấp hơn. Cũng có thể sử dụng bộ kết nối khác miễn là đáp ứng tiêu chí được quy định trong Điều 9 và Điều 10.

6.2.3 Hệ thống máy tính phải được kết nối với máy khối phổ để cho phép thu thập quét khối lượng liên tục hoặc tổng sắc ký đồ ion (TIC) trong suốt chương trình sắc ký và có thể phân tích lặp lại 0,01 % khối lượng 1,4-diethylbenzen với tỷ lệ tín hiệu/nhiều quy định là 5. Phần mềm phải có sẵn để cho phép tìm kiếm phép phân tích sắc ký khối phổ (GC/MS) bất kỳ đối với các ion cụ thể hoặc các ion tái tạo mới và vẽ cường độ các ion theo thời gian hoặc số lần quét. Khả năng tích phân diện tích để vẽ pic ion cụ thể là cần thiết cho việc định lượng. Phần mềm định lượng phải cho phép bình phương tuyến tính tối thiểu hoặc phương trình hồi quy phi tuyến tính và định lượng nhiều chất chuẩn nội. Khuyến nghị sử dụng phần mềm có sẵn để tự động nhận dạng các cấu tử hydrocacbon thơm như quy định trong 13.1.1.

7 Thuốc thử và vật liệu

7.1 Khí mang – Heli và hydro đã được sử dụng thành công. Khuyến cáo nên sử dụng khí mang có độ tinh khiết tối thiểu là 99,999 % mol. Việc sử dụng thuốc thử làm sạch có sẵn trên thị trường làm tinh khiết thêm để loại bỏ vết oxy có thể cần thiết, điều này có thể làm hỏng tính năng của sắc ký khí cột WCOT.

CẢNH BÁO: Heli và hydro được cung cấp dưới áp suất cao. Hydro có thể gây nổ và yêu cầu xử lý đặc biệt. Kiểm tra khí hydro tự động tắt nguồn cung cấp vào máy sắc ký trong trường hợp có sự rò rỉ nghiêm trọng thì phải được hỗ trợ từ nhà sản xuất cung cấp máy sắc ký (GC)].

7.2 Dung môi pha loãng, cấp tinh khiết thuốc thử, 2,2,4-trimethylpentan (iso-octan), n-heptan, n-nonan, cyclohexan hoặc toluen hoặc kết hợp giữa chúng, được sử dụng làm dung môi trong chuẩn bị các hỗn hợp hiệu chuẩn.

CẢNH BÁO: Các mẫu xăng và dung môi dùng làm thuốc thử chẳng hạn như iso-octan, n-heptan, n-nonan, cyclohexan hoặc toluen là chất dễ cháy và có thể gây hại hoặc chết nếu nuốt phải hoặc hít vào. Benzen được biết là chất gây ung thư. Khi sử dụng phải thực hiện các biện pháp thông gió thích hợp. Yêu cầu phải đeo kính và găng tay bảo hộ trong khi chuẩn bị mẫu và chất chuẩn. Các mẫu nên được giữ trong khu vực phòng thử nghiệm, ở nơi có thông gió tốt.

CHÚ THÍCH 1: Toluene chỉ nên dùng làm dung môi pha loãng các cấu tử C9+ và không chứa các hydrocacbon thơm gây nhiễu.

7.3 Chuẩn nội – Các tín hiệu deuteri của benzen, etylbenzen và naphtalen, được quy định trong Bảng 1, phải được sử dụng làm chuẩn nội bởi vì đặc tính sắc ký của chúng tương tự như các cấu tử được phân tích. Khuyến nghị sử dụng toluen-d8 làm chuẩn nội thứ tư. Naphtalen đã deuteri là chất hút ẩm và nên bảo quản tránh xa nơi có độ ẩm cao.

**Bảng 1 – Các ion định lượng trong máy khối phổ cho các thành phần trong mẫu
và các chất chuẩn nội**

Hợp chất	Mã số đăng ký hóa chất (CAS No)	Ion gốc (Dalton)	Chất chuẩn nội (ISTD)	Ion chuẩn nội (ISTD ion) (Dalton)
Benzen	71-43-2	78	Benzen-d6	84 + 83
Toluen	108-88-3	92	Etylbenzen-d10 hoặc toluen-d8	116 + 115 hoặc 100 + 99
Ethylbenzen	100-41-4	106	Etylbenzen-d10	116 + 115
1,3-Dimetylbenzen	108-38-3	106	Etylbenzen-d10	116 + 115
1,4-Dimetylbenzen	106-42-3	106	Etylbenzen-d10	116 + 115
1,2-Dimetylbenzen	95-47-6	106	Etylbenzen-d10	116 + 115
(1-Metyletyl)-benzen	98-82-8	120	Etylbenzen-d10	116 + 115
Propyl-benzen	103-65-1	120	Etylbenzen-d10	116 + 115
1-Metyl-3-etylbenzen	620-14-4	120	Etylbenzen-d10	116 + 115
1-Metyl-4-etylbenzen	622-96-8	120	Etylbenzen-d10	116 + 115
1,3,5-Trimetylbenzen	108-67-8	120	Etylbenzen-d10	116 + 115
1-Metyl-2-etylbenzen	611-14-3	120	Etylbenzen-d10	116 + 115
1,2,4-Trimetylbenzen	95-63-6	120	Etylbenzen-d10	116 + 115
1,2,3-Trimetylbenzen	526-73-8	120	Etylbenzen-d10	116 + 115
Indan	496-11-7	117	Etylbenzen-d10	116 + 115
1,4-Dietylbenzen	105-05-5	134	Naphtalen-d8	136+ 135
n-Butylbenzen	104-51-8	134	Naphtalen-d8	136 + 135
1,2-Dietylbenzen	135-01-3	134	Naphtalen-d8	136 + 135
1,2,4,5-Tetrametylbenzen	95-93-2	134	Naphtalen-d8	136 + 135
1,2,3,5-Tetrametylbenzen	527-53-7	134	Naphtalen-d8	136 + 135
Naphtalen	91-20-3	128	Naphtalen-d8	136 + 135
2-Metyl-naphtalen	91-57-6	142	Naphtalen-d8	136 + 135
1 -Metyl-naphtalen	90-12-0	142	Naphtalen-d8	136 + 135

7.4 Các chuẩn để hiệu chuẩn và nhận dạng – Các hydrocacbon thơm được sử dụng để chuẩn bị chất chuẩn nên có độ tinh khiết không nhỏ hơn 99 % (xem Bảng 1). Nếu không có sẵn thuốc thử có độ tinh khiết cao thì phải thực hiện xác định hàm lượng thuốc thử một cách chính xác bằng cách

sử dụng GC đã hiệu chuẩn thích hợp hoặc bằng kỹ thuật khác. Nồng độ các tạp chất có lẫn trong các cấu tử hiệu chuẩn khác phải được biết và sử dụng để hiệu chỉnh nồng độ của các cấu tử hiệu chuẩn. Khuyến nghị chỉ sử dụng thuốc thử có độ tinh khiết cao bởi vì các tạp chất có thể dẫn đến sai số. Chất chuẩn được dùng để hiệu chuẩn và để cho việc thiết lập xác định thời gian lưu phù hợp với phổ khối (xem 13.1.1). Naphtalen là chất hút ẩm và nên bảo quản tránh xa nơi có độ ẩm cao.

8 Lấy mẫu

8.1 Nên cố gắng hết sức để đảm bảo rằng mẫu là đại diện cho nguồn nhiên liệu mà mẫu được lấy. Tuân thủ các khuyến nghị quy định trong TCVN 6777 (ASTM D 4057), hoặc các tiêu chuẩn tương đương khi nhận được các mẫu từ kho chứa lớn hoặc ở đường ống. Lấy mẫu để đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật quy định có thể yêu cầu phải theo một quy trình lấy mẫu riêng. Tham khảo các quy định phù hợp.

8.2 Quy trình lấy mẫu phải phù hợp để hạn chế thấp nhất sự thất thoát các hydrocarbon nhẹ từ mẫu xăng trong khi lấy mẫu và trong suốt quá trình phân tích. Sau khi phòng thử nghiệm nhận được các mẫu ở bình chứa ban đầu, làm lạnh mẫu ở nhiệt độ từ 0 °C đến 5 °C trước và sau khi phần mẫu thử được lấy ra để phân tích.

8.3 Sau khi mẫu được chuẩn bị phân tích với các chuẩn nội, làm lạnh mẫu và đổ đầy vào lọ lấy mẫu tự động đến khoảng 90 % thể tích. Nếu cần thiết, phần mẫu còn lại cần làm lạnh lại ngay lập tức và được bảo quản tránh bay hơi để cho phép phân tích tiếp theo. Để tránh sự bay hơi của mẫu, các lọ lấy mẫu tự động nên được bảo quản ở nhiệt độ từ 0 °C đến 5 °C cho đến khi lắp vào bộ lấy mẫu tự động.

9 Hiệu chuẩn

9.1 Chuẩn bị chuẩn hiệu chuẩn – Các chuẩn hiệu chuẩn đa cấu tử sử dụng tất cả các hợp chất được liệt kê trong Bảng 1 được chuẩn bị theo khối lượng phù hợp với ASTM D 4307. Các chuẩn có thể được chuẩn bị bằng việc kết hợp với các hydrocarbon thơm riêng lẻ quy định hoặc cho vào hỗn hợp đơn chất hoặc thêm vào bộ hỗn hợp đa chất. Các bộ hỗn hợp đa chất được chuẩn bị như sau: (1) Hỗn hợp I bao gồm benzen, metylbenzen (toluen), etylbenzen, 1,2-dimetylbenzen, 1,3-dimetylbenzen và 1,4-dimetylbenzen, khuyến nghị sử dụng 2,2,4-trimetylpentan (isooctan) làm dung môi pha loãng; (2) Hỗn hợp II bao gồm các cấu tử C9+ còn lại, khuyến nghị sử dụng một hỗn hợp với tỷ lệ 50/50 của 2,2,4-trimetylpentan (isooctan) và metylbenzen (toluen) làm dung môi pha loãng. Các dung môi khác, chẳng hạn như n-nonan, hoặc đồng-dung môi có thể được sử dụng để cải thiện tính tan, hiệu suất của máy sắc ký hoặc máy khối phổ, miễn là những dung môi này không chứa những lượng các hydrocarbon thơm có thể phát hiện được mà chúng sẽ gây nhiễu cho phép phân tích.

CHÚ THÍCH 2: Cách thuận tiện là chuẩn bị các mẻ tinh khiết (không chứa dung môi) của hỗn hợp I và hỗn hợp II, sau đó cân và pha chúng vào chất chuẩn thích hợp. Các chất chuẩn nội cho hỗn hợp I là benzen- d_6 và etylbenzen- d_{10} . Toluene- d_8 được thêm vào hỗn hợp chuẩn nội để định lượng toluen. Các chất chuẩn nội cho hỗn hợp II là etylbenzen- d_{10} và naphtalen- d_8 .

CHÚ THÍCH 3: Các mẻ chuẩn nội thích hợp được chuẩn bị và thêm vào các chất chuẩn hiệu chuẩn và các mẫu trong quy trình đơn lẻ.

Chuẩn bị tối thiểu năm dung dịch hiệu chuẩn theo khối lượng của các hỗn hợp đơn chứa tất cả các hợp chất hiệu chuẩn quy định. Đối với toluen, ba trong số các chất chuẩn hiệu chuẩn phải ở trên điểm 50 % của dải hiệu chuẩn. Nếu quan sát thấy không tuyến tính thì khuyến nghị bổ sung thêm chất chuẩn hiệu chuẩn thứ sáu để xác định tốt hơn không tuyến tính tiềm ẩn của chúng tại dải nồng độ cao hơn. Nếu các dung dịch hiệu chuẩn được chuẩn bị trong các bộ hỗn hợp, thì sau đó đối với từng bộ hỗn hợp, năm dung dịch riêng biệt phải được chuẩn bị trên mỗi dải nồng độ mong muốn; ví dụ, năm dung dịch hiệu chuẩn cho hỗn hợp I và năm dung dịch hiệu chuẩn cho hỗn hợp II. Bảng 2 đưa ra khuyến nghị các thể tích được cân vào bình định mức dung tích 100 mL hoặc vào lọ dung tích 100 mL có nút cho chất chuẩn hiệu chuẩn đậm đặc nhất. Điều chỉnh các nồng độ này, nếu cần thiết, để đảm bảo các nồng độ của các cấu tử trong mẫu thực tế được xếp đồng hạng với các nồng độ hiệu chuẩn. Các chất rắn được cân trực tiếp vào bình định mức hoặc lọ. Các chất chuẩn pha loãng khác được chuẩn bị tách riêng bằng cách cân lượng phù hợp các cấu tử hydrocacbon thơm tinh khiết. Chuẩn bị chất chuẩn hiệu chuẩn theo ASTM D 4307 như sau:

9.1.1 Đậy nút bình định mức hoặc lọ dung tích 100 mL, cân trừ bì chính xác đến 0,1 mg.

9.1.2 Tháo nút và cẩn thận thêm cấu tử hydrocacbon thơm vào bình định mức hoặc lọ bắt đầu với cấu tử ít bay hơi nhất. Đậy nút bình định mức và ghi lại khối lượng thực của cấu tử hydrocacbon thơm được thêm vào (W_i), chính xác đến 0,1 mg.

9.1.3 Lặp lại quy trình thêm và cân cho từng cấu tử hydrocacbon thơm.

9.1.4 Nếu các hỗn hợp I và hỗn hợp II được pha định lượng trước rồi sau đó cho mỗi dung dịch hiệu chuẩn vào bình định mức hoặc lọ đựng mẫu, bằng cách cân các thể tích thích hợp để tạo ra 10 dung dịch hiệu chuẩn. Tính khối lượng thực tế của mỗi cấu tử bằng cách nhân tổng khối lượng của hỗn hợp với phần trăm khối lượng của các cấu tử riêng lẻ trong hỗn hợp đã trộn trước chưa pha loãng.

9.1.5 Tương tự thêm từng chất chuẩn nội và ghi lại khối lượng thực của nó (W_s) chính xác đến 0,1 mg. Nếu các chất chuẩn được chuẩn bị trong các bộ hỗn hợp đa chất; đối với hỗn hợp I cân 2 mL mỗi chất benzen- d_6 và etylbenzen- d_{10} , và đối với hỗn hợp II cân 2 mL etylbenzen- d_{10} và 1 g naphtalen- d_8 .

9.1.6 Pha loãng thành 100 mL tổng thể tích chất chuẩn bằng các dung môi được khuyến nghị ở trên hoặc tương đương. Không cần thiết phải cân lượng dung môi được bổ sung vì việc tính toán được dựa trên các khối lượng tuyệt đối của các cấu tử hydrocacbon thơm và chất chuẩn nội.

TCVN 12013:2017

9.1.7 Tương tự chuẩn bị năm chất chuẩn bổ sung bao trùm dải nồng độ cần xác định. Ví dụ, đối với benzen, chuẩn bị chất chuẩn nội với nồng độ định trước là 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 % thể tích; đối với toluen, chuẩn bị chất chuẩn tương đương với nồng độ định trước là 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 và 19,0 % thể tích. Nếu tín hiệu hiệu chuẩn của toluen là không tuyến tính thì bổ sung chất chuẩn hiệu chuẩn thứ sáu, có nồng độ định trước là 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 17,0 và 19,0 % thể tích.

9.1.8 Khi không sử dụng thì bảo quản các chất chuẩn hiệu chuẩn có nút đậy trong tủ lạnh ở nhiệt độ từ 0 °C đến 5 °C.

9.1.9 Trộn thật kỹ các dung dịch chuẩn bằng thiết bị trộn xoáy hoặc thiết bị tương đương và chuyển khoảng 2 mL dung dịch chuẩn vào lọ nhỏ phù hợp với dụng cụ lấy mẫu tự động nếu thiết bị đó được sử dụng. Làm lạnh lọ cho đến khi sẵn sàng để nạp trên thiết bị lấy mẫu tự động.

CHÚ THÍCH 4: Các hệ thống lấy mẫu tự động và bán tự động có độ chính xác cao có sẵn trên thị trường. Các hệ thống có thể được sử dụng để chuẩn bị chất chuẩn hiệu chuẩn và các mẫu dùng để phân tích theo phần trăm khối lượng miễn là các kết quả đối với chất chuẩn kiểm soát chất lượng (Điều 10) được đáp ứng khi được chuẩn bị bằng các hệ thống tự động.

Bảng 2 – Khối lượng riêng tương đối và các nồng độ hiệu chuẩn

Hợp chất	Khối lượng riêng tương đối tại 60 °F/ 60 °F	Nồng độ cao nhất đã định trước của dung dịch hiệu chuẩn (% thể tích hoặc mL/100 mL)	Chuẩn bị các cấu tử hiệu chuẩn cho vào hỗn hợp đơn	Chuẩn bị các cấu tử hiệu chuẩn cho vào hai hỗn hợp
Benzen	0,8845	5	Hỗn hợp I	Hỗn hợp I
Toluen	0,8719	19	Hỗn hợp I	Hỗn hợp I
Etylbenzen	0,8718	5	Hỗn hợp I	Hỗn hợp I
1,3-Dimetylbenzen	0,8688	6	Hỗn hợp I	Hỗn hợp I
1,4-Dimetylbenzen	0,8657	6	Hỗn hợp I	Hỗn hợp I
1,2-Dimetylbenzen	0,8846	6	Hỗn hợp I	Hỗn hợp I
(1-Metyletyl)-benzen	0,8664	3	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
Propyl-benzen	0,8665	3	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
1-Metyl-3-etylbenzen	0,8691	3	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
1-Metyl-4-etylbenzen	0,8657	3	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
1,3,5-Trimetylbenzen	0,8696	3	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
1-Metyl-2-etylbenzen	0,8851	3	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II

Bảng 2 (kết thúc)

Hợp chất	Khối lượng riêng tương đối tại 60 °F/ 60 °F	Nồng độ cao nhất đã định trước của dung dịch hiệu chuẩn (% thể tích hoặc mL/100 mL)	Chuẩn bị các cầu từ hiệu chuẩn cho vào hỗn hợp đơn	Chuẩn bị các cầu từ hiệu chuẩn cho vào hai hỗn hợp
1,2,4-Trimetylbenzen	0,8803	5	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
1,2,3-Trimetylbenzen	0,8987	3	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
Indan	0,9689	3	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
1,4-Dietylbenzen	0,8664	3	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
n-Butylbenzen	0,8646	3	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
1,2-Dietylbenzen	0,8843	3	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
1,2,4,5-Tetrametylbenzen	0,8915	3	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
1,2,3,5-Tetrametylbenzen	0,8946	2	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
Naphtalen	1,000	2 ^A	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
2-Metyl-naphtalen	1,000	2 ^A	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
1 -Metyl-naphtalen	1,0245	2	Hỗn hợp I	Hỗn hợp II
Các indan chưa hiệu chuẩn	1,000	–		
C10-benzen chưa hiệu chuẩn	0,878	–		–
C11-benzen chưa hiệu chuẩn	1,000	–		–
C12-benzen chưa hiệu chuẩn	1,000	–		–
^A ở nhiệt độ môi trường các cầu từ này tồn tại ở dạng rắn. Các giá trị đại diện tính bằng g/100 mL.				

9.2 Quy trình hiệu chuẩn máy sắc ký khí khối phổ (GC/MS)

9.2.1 Chuẩn bị hệ thống máy sắc ký khí khối phổ (GC/MS) theo hướng dẫn của nhà sản xuất và thiết lập các điều kiện vận hành phân tích. Bảng 3 đưa ra gợi ý các điều kiện vận hành ở chế độ chia dòng và chế độ bơm trên cột.

9.2.2 Trước khi bắt đầu tiến hành hiệu chuẩn, chỉnh trên máy khối phổ theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Thiết lập hệ thống dữ liệu khối phổ để thu thập dữ liệu trong phương thức quét toàn bộ (TIC-RIC).

9.2.3 Cột WCOT phải đáp ứng các yêu cầu phân giải được mô tả trong 6.1.2 khi được lắp đặt trong hệ thống sắc ký khí khối phổ (GC/MS).

9.2.4 Chuẩn bị dung dịch 1,4-diethylbenzen có nồng độ 0,01 % khối lượng và kiểm tra xác nhận rằng nó được phát hiện ở tỷ lệ tín hiệu/nhiều ít nhất bằng 5 tại khối lượng là 134.

9.2.5 Bơm dung dịch 1,2,3-trimethylbenzen có nồng độ 3 % khối lượng và xác nhận rằng máy khối phổ đưa ra dạng mảnh phân rã được quy định trong Bảng 4.

9.2.6 Phân tích theo trình tự các chuẩn hiệu chuẩn

9.3 Tính toán hiệu chuẩn

9.3.1 Sau khi hoàn thành phân tích các chuẩn hiệu chuẩn, tích phân diện tích pic của mỗi cấu tử hiệu chuẩn và các chuẩn nội sử dụng sắc đồ ion tái cấu trúc (RIC) của ion hiệu chuẩn đặc tính được liệt kê trong Bảng 1. Thu được diện tích ion tách ra tại thời gian lưu của các cấu tử hydrocacbon thơm dự kiến (hoặc chất chuẩn nội).

9.3.1.1 Các sai số về nồng độ hydrocacbon thơm có thể xảy ra khi sử dụng các chất chuẩn nội deuteri hóa cho hiệu chuẩn từ các lô và ngày sản xuất khác nhau so với các chất chuẩn nội dùng cho các mẫu. Các kết quả cho độ chính xác nhất nhận được khi sử dụng các chuẩn nội để hiệu chuẩn và để cho mẫu là từ cùng một lô sản xuất. Tuy nhiên, nếu tỷ số của các cường độ các chuẩn nội $(M-1)/M$ đối với chuẩn nội trong chuẩn hiệu chuẩn chia cho tỷ số của các cường độ các chất chuẩn nội tương ứng $(M-1)/M$ của các chuẩn nội tương ứng trong mẫu đang được phân tích là nhỏ hơn 0,97 hoặc lớn hơn 1,03 (± 3 % độ chênh lệch tương đối), sau đó sử dụng TỔNG của M và $(M-1)$ đối với tổng các cường độ của các chuẩn nội deuteri để định lượng. Nếu kết quả nằm trong khoảng từ 0,97 đến 1,03 hoặc nếu các chất chuẩn nội cùng một lô được sử dụng cho các chuẩn hiệu chuẩn và các mẫu, khi đó khối lượng phân tử ion M của các chuẩn nội có thể được sử dụng để định lượng. Bảng 1 được liệt kê khối lượng phân tử M và khối lượng phân tử ion $M-1$ đối với các chất chuẩn nội deuteri quy định.

9.3.1.2 Các chuẩn nội deuteri có thể tạo ra các pic phức hoặc các vai phức vì độ phân giải của các chất đồng đẳng deuteri khác nhau của chúng. Nếu xảy ra như vậy thì lấy tổng tất cả các pic hoặc lấy tổng các vai hoặc lấy tổng cả pic và vai.

Bảng 3 – Ví dụ các điều kiện của sắc ký khí khối phổ

	Điều kiện 1	Điều kiện 2	Điều kiện 3
Thiết bị sắc ký khí (GC):			
Cột	60 m × 0,25 mm đf = 1,0 μm dimethylpolysiloxan	60 m × 0,32 mm đf = 5,0 μm dimethylpolysiloxan	20 m × 0,18 mm đf = 0,4 μm dimethylpolysiloxan
Loại bơm	Chia dòng	làm lạnh cột	Chia dòng
Tỷ lệ chia dòng của bơm	250:1	–	700:1
Cỡ mẫu (μL)	0,1 – 0,5	0,1	0,1
Nhiệt độ bơm (°C)	250 °C	Theo dõi nhiệt độ lò	250 °C
Nhiệt độ lò	60 °C (0 min), 3 °C/min đến 120 °C (0 min) 10 °C/min đến 250 °C	50 °C (0 min), 2 °C/min đến 190 °C (0 min) 30 °C/min đến 250 °C (1 min)	35 °C (1 min), 25 °C/min đến 210 °C (1 min)
Thiết bị sắc ký khí (GC):			
Khí mang	He	Hydro	He
Tốc độ tuyến tính của khí mang (cm/s)	35 ở 50 °C	42 ở 300 °C	30 ở 50 °C
Bộ kết nối của GC/MS			
Loại kết nối GC/MS	Trực tiếp	Bộ chia dòng mở với lưu lượng thay đổi	Trực tiếp
Nhiệt độ bộ kết nối (°C)	280 °C	280 °C	250 °C
Máy khối phổ (MS):			
Loại máy khối phổ	Tứ cực	Tứ cực	Tứ cực
Chế độ thu thập dữ liệu khối phổ	Toàn dải quét ^B	Toàn dải quét ^B	Toàn dải quét ^B
Tốc độ quét (quét/s)	> 1	> 1	10
Nhiệt độ nguồn (°C)	Xấp xỉ 250 °C	Xấp xỉ 250 °C	Xấp xỉ 250 °C
Điện thế ion hóa (eV)	70 ^B	70 ^B	70 ^B
Dải quét khối lượng	45 – 300	45 – 200	70 – 170
^A Các điều kiện trên được báo cáo bởi một số phòng thử nghiệm. Cũng có thể sử dụng các điều kiện khác nếu đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật của phương pháp. ^B Các điều kiện vận hành cố định; phải được sử dụng như đã chỉ rõ.			

**Bảng 4 – Yêu cầu dạng phổ của máy khối phổ ở nồng độ 3 % khối lượng
1,2,3-trimetylbenzen**

Tỷ số khối lượng/điện tích ion (m/e)	Cường độ tương đối
120	30 – 60
105	100
91	7 – 15

9.3.2 Vẽ đồ thị để tạo ra các đường chuẩn đối với mỗi cấu tử hydrocacbon thơm quy định trong Bảng 2, cụ thể như sau:

Trục Y là tỷ số đáp ứng rsp_i :

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

trong đó

A_i diện tích của hợp hydrocacbon thơm i và;

A_s diện tích của chất chuẩn nội;

Và trục X là tỷ số khối lượng (amt_i):

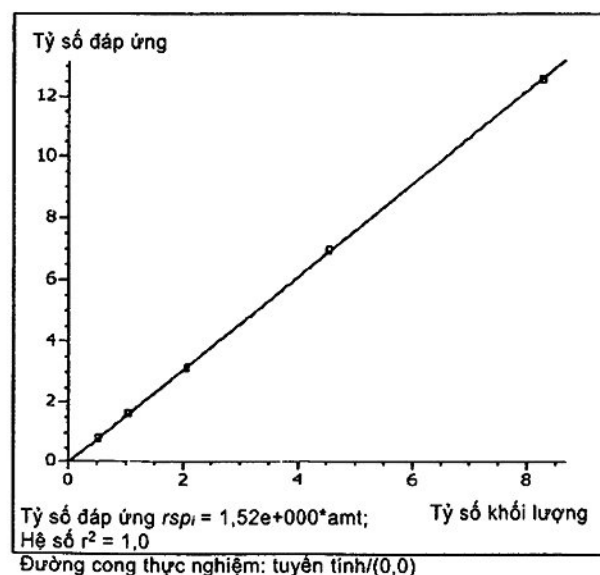
$$amt_i = W_i / W_s \quad (3)$$

trong đó

W_i khối lượng hợp chất thơm i trong chuẩn hiệu chuẩn, và;

W_s khối lượng chất chuẩn nội trong chuẩn hiệu chuẩn;

Xem ví dụ vẽ đồ thị trên Hình 1



Hình 1 – Ví dụ về đồ thị của hệ số đáp ứng và tỷ lệ khối lượng

9.3.3 Kiểm tra giá trị tương quan r^2 đối với mỗi hydrocacbon thơm hiệu chuẩn. Giá trị r^2 nên ít nhất là 0,99 hoặc tốt hơn và được tính 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 điểm dữ liệu tỷ số khối lượng amt_i ;

$\bar{x}$ giá trị trung bình của tất cả các điểm dữ liệu tỷ số khối lượng (amt_i);

Y_i điểm dữ liệu tỷ số đáp ứng rsp_i tương ứng, và;

$\bar{y}$ giá trị trung bình của tất cả các điểm dữ liệu tỷ số đáp ứng (rsp_i).

Sử dụng ví dụ về bộ điểm dữ liệu lý tưởng được trình bày trong Bảng 5, giá trị r^2 sẽ được tính như sau:

$$r^2 = \frac{(\sum xy)^2}{(\sum x^2)(\sum y^2)} = \frac{(5)(5)}{(10,0)(2,5)} = 1,0 \quad (7)$$

Bảng 5 – Ví dụ về bộ số liệu để tính giá trị 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
15,0	7,5	0,0	0,0	5,0	10,0	2,5
3,0	1,5					
$(\bar{x})$	$(\bar{y})$					

9.3.4 Phù hợp bình phương tuyến tính tối thiểu – Đối với mỗi hydrocacbon thơm i trong bộ dữ liệu hiệu chuẩn, thu được bình phương tuyến tính tối thiểu theo công thức:

$$(rsp_i) = (m_i)(amt_i) + b_i \quad (8)$$

trong đó

rsp_i là tỷ số đáp ứng đối với hydrocacbon thơm i (trục y);

m_i là độ dốc của phương trình tuyến tính đối với hydrocacbon thơm i , và

amt_i là tỷ số khối lượng của hydrocacbon thơm i (trục x);

b_i là đoạn thẳng bị chắn trên trục y ;

Các giá trị m_i và b_i được tính như sau:

$$m_i = \sum xy / \sum x^2 \quad (9)$$

và

$$b_i = \bar{y} - m_i \bar{x} \quad (10)$$

Ví dụ trong Bảng 5:

$$m_i = 5/10 = 0,5 \quad (11)$$

và

$$b_i = 0 \quad (12)$$

Vì vậy, phương trình bình phương tối thiểu ở trên, ví dụ theo Bảng 5 là:

$$(rsp_i) = 0,5 (amt_i) + 0 \quad (13)$$

CHÚ THÍCH 5: Thông thường số hạng b_i không phải là zero và có thể dương hoặc âm. Để phù hợp hơn thì bắt buộc hiệu chuẩn qua hệ trục tọa độ không, nghĩa là, $b_i = 0$, các kết quả ảnh hưởng khi tính toán đối với sự có mặt các cấu tử trong mẫu ở các nồng độ rất thấp, chẳng hạn như các cấu tử chưa được hiệu chuẩn. Phần mềm thương mại có sẵn trên hệ thống máy sắc ký khí khối phổ (GC/MS) để thực hiện việc này. Hình 1 là một ví dụ về đường chuẩn bắt buộc đi qua gốc với một kết quả có giá trị gốc tọa độ không.

9.3.5 Tiêu chí trục tọa độ Y đối với đường chuẩn không bắt buộc qua gốc tọa độ không – Đối với hiệu chuẩn tối ưu, giá trị tuyệt đối của trục tọa độ y (b_i) phải ở mức tối thiểu, nghĩa là, A_i tiệm cận không khi w_i nhỏ hơn 0,1 % khối lượng. Khi A_i gần bằng không, phương trình xác định % khối lượng các hydrocacbon thơm i hoặc w_i giảm theo công thức 14.

$$w_i = (b_i/m_i)/(W_s/W_g) \times 100 \% \quad (14)$$

trong đó

w_i là % khối lượng hydrocacbon thơm i ;

W_s là khối lượng chất chuẩn nội được thêm vào trong các mẫu xăng để định lượng thành phần hydrocacbon thơm i , tính bằng gam và;

W_g là khối lượng mẫu xăng, tính bằng gam;

Xác định khả năng chấp nhận của đoạn thẳng y trên đường chuẩn của từng cấu tử hydrocarbon thơm bằng cách thay thế độ dốc tương ứng (m_i) và đoạn thẳng (b_i) trong công thức 14 cùng với các giá trị điển hình (hoặc trung bình) cho khối lượng mẫu (W_i). Nếu % khối lượng hydrocarbon thơm i (W_i) tính được không nhỏ hơn 0,1 % khối lượng thì phải kiểm tra xác nhận tính nhất quán của hệ thống GC/MS, kiểm tra xác nhận toàn bộ các chuẩn hiệu chuẩn và phải hiệu chuẩn lại.

9.3.6 Phải cố gắng thực hiện để nhận được các đường chuẩn tuyến tính, để đảm bảo hiệu suất sắc ký tối ưu và đảm bảo rằng tín hiệu khối phổ (MS) không bị bão hòa. Tuy nhiên, đối với cấu tử nào đó có mặt trong mẫu với nồng độ lớn, chẳng hạn như toluen, thì vẫn có thể tồn tại sự không tuyến tính. Đối với các hợp chất như vậy phải sử dụng quy trình định lượng như sau:

9.3.6.1 Vẽ đồ thị nồng độ cấu tử so với hệ số đáp ứng hợp chất của từng chuẩn hiệu chuẩn.

9.3.6.2 Nếu độ lệch của các hệ số đáp ứng của các chất chuẩn có nồng độ cao hơn so với hệ số đáp ứng của các chất chuẩn có nồng độ thấp hơn nằm trong dải tuyến tính là nhỏ hơn 5 % một cách tương ứng, thì sử dụng độ tuyến tính phù hợp cho tất cả các điểm hiệu chuẩn.

9.3.6.3 Nếu độ lệch trong 9.3.6.2 nằm trong dải từ 5 % đến 10 % một cách tương ứng thì sử dụng phương trình bậc hai.

9.3.6.4 Nếu độ lệch trong 9.3.6.2 lớn hơn 10 % một cách tương ứng, thì không có mẫu nào có thể phân tích được cho đến khi độ lệch được hiệu chỉnh.

9.3.7 Hệ thống GC/MS phải được hiệu chuẩn lại mỗi khi các kết quả của vật liệu chuẩn kiểm soát chất lượng không đạt mức dung sai được quy định trong 10.1

10 Chất chuẩn kiểm soát chất lượng

10.1 Sau khi hoàn thành hiệu chuẩn, thực hiện chuẩn bị vật liệu kiểm soát chất lượng nêu tại Bảng 6. Phân tích chất chuẩn như mô tả trong Điều 11 đến Điều 13. Các giá trị nhận được của hydrocarbon thơm riêng lẻ và tổng các hydrocarbon thơm phải nằm trong khoảng ± 5 % tương ứng với các giá trị của vật liệu chuẩn đã chuẩn bị (ví dụ, benzen là $1,0 \pm 0,05$) ngoại trừ đối với 1,2,4,5-tetrametylbenzen và naphtalen, phải là ± 10 % tương ứng với các giá trị đã quy định. Nếu các giá trị riêng lẻ nằm ngoài dải quy định thì phải kiểm tra xác nhận việc hiệu chuẩn và các thông số thiết bị, bao gồm độ tuyến tính của bộ phận chia dòng cổng bơm (cả nồng độ và điểm sôi) đối với các dung dịch hiệu chuẩn, độ tuyến tính của đáp ứng khối phổ, độ tinh khiết của thuốc thử, độ ổn định hoặc độ lặp lại của hệ thống GC/MS, độ chính xác của việc chuẩn bị chất chuẩn kiểm soát chất lượng và v.v.... Không phân tích các mẫu không đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật kiểm soát chất lượng.

10.2 Nếu trong các mẫu nhiên liệu có chứa các phụ gia nhiên liệu oxygenat, chẳng hạn như etanol hoặc metyl-t-butyl ete (MTBE) sẽ được phân tích thêm vào xăng không chứa các oxygenat, khi đó khuyến cáo phải chuẩn bị một số chuẩn kiểm soát chất lượng có chứa các phụ gia oxygenat chính

với hàm lượng như tìm thấy trong mẫu xăng để cho thấy rằng hiệu suất bơm/ sắc ký không phụ thuộc vào các loại mẫu.

10.3 Nếu hiệu chuẩn bình phương tuyến tính tối thiểu không mang lại kết quả nằm trong khoảng $\pm 5\%$ theo yêu cầu kỹ thuật đối với chất chuẩn ở trên, thì khi đó bắt buộc hiệu chuẩn qua gốc tọa độ, nghĩa là, $b_1 = 0$, sử dụng phần mềm định lượng của máy sắc ký khối phổ (GC/MS) và tính lại các kết quả của chất chuẩn. Đối với các cấu tử có mặt ở nồng độ cao, như toluen, sử dụng phương trình bình phương như được mô tả trong 9.3.6. Nếu các kết quả của chất chuẩn vẫn bị sai thì kiểm tra xác nhận sự hiệu chuẩn và cài đặt thiết bị.

10.4 Phân tích các chất chuẩn kiểm soát chất lượng trước mỗi lô mẫu. Khuyến nghị rằng các mẫu được xếp hạng theo các vật liệu chuẩn quy định trong 10.1. Nếu vật liệu chuẩn không đáp ứng các quy định trong 10.1 thì các mẫu được phân tích ngay trước vật liệu chuẩn là đáng nghi ngờ và phải chạy lại các mẫu đó. *Khi chạy lại máy khối phổ với khoảng thời gian đã trôi qua có thể dẫn đến yêu cầu phải hiệu chuẩn lại hệ thống GC/MS. Xem Điều 9.*

10.5 Ngoài việc phân tích mẫu kiểm soát chất lượng trong Bảng 6, bắt buộc một mẫu xăng chuẩn được phân tích hàng ngày như một phần của quy trình kiểm soát chất lượng. Mẫu xăng chuẩn như vậy thì có sẵn từ các nhà sản xuất thương mại.

Bảng 6 – Thành phần chất chuẩn kiểm soát chất lượng

Hợp chất	Nồng độ (% khối lượng)
Hexan	12
Heptan	17
Octan	17
Decan	12
Dodecan	5
2,2,4-trimethylpentan	12
Benzen	1
Toluen	9
1,3-Dimethylbenzen	3
1,2-Dimethylbenzen	3
Etylbenzen	3
1,2,4-trimethylbenzen	3
1,2,4,5-tetramethylbenzen	2
Naphtalen	1
Tổng các hydrocacbon thơm	25

11 Quy trình chuẩn bị mẫu

11.1 Cân trừ bì vật chứa mẫu chống rò rỉ (bình định mức hoặc lọ có nút đậy kín). Chuyển khoảng 10 g mẫu đã được làm lạnh vào vật chứa và ghi lại khối lượng mẫu (W_g) chính xác đến 0,1 mg. Cân trừ bì vật chứa mẫu và thêm định lượng từng chất chuẩn nội như sau. Đối với phương án ba chất chuẩn nội, thêm định lượng các chất chuẩn nội (W_s) benzen-d6, etylbenzen-d10 và naphthalen-d8 với tỷ lệ hỗn hợp xấp xỉ là 2 mL, 2 mL và 1 g tương ứng. Đối với phương án bốn chất chuẩn nội, thêm định lượng các chất chuẩn nội (W_s) benzen-d6, etylbenzen-d10, naphthalen-d8 và toluen-d8 với tỷ lệ hỗn hợp xấp xỉ là 2 mL, 2 mL, 1 g và 7 mL tương ứng. Cân trừ bì vật chứa mẫu của từng chất thêm vào, bắt đầu với chất chuẩn nội bay hơi ít nhất. Ghi lại khối lượng của mỗi chất chuẩn nội chính xác đến 0,1 mg.

CHÚ THÍCH 6: Để thuận tiện, các chất chuẩn nội riêng biệt nên được trộn định lượng trước thành một dung dịch gốc đồng nhất lớn hơn và sau đó được thêm vào mẫu bằng cách cân định lượng dung dịch gốc này như một chất bổ sung đơn lẻ. Khối lượng chất chuẩn nội được thêm vào mẫu phải có tỷ lệ xấp xỉ như tỷ lệ chất đó được thêm vào dung dịch hiệu chuẩn. Ví dụ, nếu 2 g benzen-d6 được thêm vào 100 mL dung dịch hiệu chuẩn thì thêm 0,2 g cho 10 mL mẫu hoặc 0,1 g cho 5 mL mẫu tương đương đối với mỗi chất chuẩn nội. Dung dịch mẫu sau đó được trộn 30 s trên thiết bị trộn xoay và được phân tích bằng máy sắc ký khí khối phổ (GC/MS) như được mô tả trên đây.

12 Quy trình phân tích mẫu

12.1 Đảm bảo rằng các điều kiện vận hành máy sắc ký khí khối phổ (GC/MS) là giống hệt với các điều kiện được sử dụng để hiệu chuẩn, hệ thống được hiệu chuẩn phù hợp và đáp ứng tất cả các tiêu chí trong Điều 9 và Điều 10.

12.2 Chuyển lượng vừa đủ mẫu đã được làm lạnh có chứa các chất chuẩn nội thích hợp từ Điều 11 vào đầy lọ mẫu của dụng cụ lấy mẫu tự động trong máy sắc ký khí (GC) và đậy kín bằng nút septum không bị rò rỉ.

12.3 Đặt lọ mẫu vào thiết bị lấy mẫu tự động và bắt đầu phân tích.

13 Tính kết quả

13.1 Nồng độ khối lượng của hydrocacbon thơm

13.1.1 Các cấu tử hydrocacbon thơm đã hiệu chuẩn (3.1.5) – Nhận dạng các cấu tử hydrocacbon thơm khác nhau trong Bảng 2 từ các thời gian lưu và phổ khối của chúng. Để nhận dạng một hợp chất, thì phải thu được RIC đối với ion sơ cấp (sử dụng phân tử ion để định lượng) và hai ion chính thứ cấp khác được liệt kê trong Bảng 7. Các tiêu chí dưới đây phải đáp ứng trong nhận dạng định tính.

13.1.1.1 Ba ion đặc trưng của hợp chất phải được tìm thấy để tối ưu hóa trong phổ hoặc dải quét giống nhau của từng ion hoặc trong phạm vi một phổ hoặc một dải quét của mỗi loại

13.1.1.2 Tỷ số giữa các cường độ của ba ion đặc trưng của hợp chất phải nằm trong phạm vi $\pm 30\%$, $\pm 50\%$ và $\pm 100\%$ tương đối tương ứng với các ion có các cường độ tương đối $> 50\%$, 20% đến 50% , và $< 20\%$, khi được so sánh với các tỷ lệ cường độ ion tương đối thu được đối với chuẩn hiệu chuẩn chứa hợp chất có nồng độ gần giống nhau.

13.1.1.3 Thời gian lưu tại dải quét cường độ tối đa trong 13.1.1.1 phải nằm ở ± 15 s thời gian lưu của hợp chất thực từ phân tích hiệu chuẩn.

Bảng 7 – Định tính các ion trong máy khối phổ đối với các cấu tử của mẫu hiệu chuẩn

Hợp chất	Ion sơ cấp	Ion thứ cấp 2	Ion thứ cấp 3
Benzen	78	77	79
Toluen	92	91	89
Ethylbenzen	106	91	77
1,3-Dimetylbenzen	106	91	105
1,4-Dimetylbenzen	106	91	105
1,2-Dimetylbenzen	106	91	105
(1-Metyletyl)-benzen	120	105	77
Propyl-benzen	120	91	92
1-Metyl-3-etylbenzen	120	105	91
1-Metyl-4-etylbenzen	120	105	91
1,3,5-Trimetylbenzen	120	105	119
1-Methyl-2-etylbenzen	120	105	91
1,2,4-Trimetylbenzen	120	105	119
1,2,3-Trimetylbenzen	120	105	119
Indan	117	118	115
1,4-Dietylbenzen	134	105	91
n-Butylbenzen	134	120	91
1,2-Dietylbenzen	134	105	91
1,2,4,5-Tetrametylbenzen	134	120	91
1,2,3,5-Tetrametylbenzen	134	120	91
Naphtalen	128	127	102
2-Metyl-naphtalen	142	141	115
1-Metyl-naphtalen	142	141	115

13.1.2 Các cấu tử hydrocacbon thơm chưa được hiệu chuẩn (3.1.2) – Các cấu tử hydrocacbon thơm trong 6.1.2 có thể không tính được cho tất cả các hydrocacbon thơm có mặt trong mẫu xăng. Các hydrocacbon thơm chưa hiệu chuẩn đó được xác định bằng các pic thực với các ion đặc trưng trong dải thời gian lưu quy định (xem các Hình từ H.2 đến H.4). Nồng độ của các cấu tử chưa hiệu chuẩn được tính bằng đường chuẩn của một số cấu tử đã hiệu chuẩn (xem 13.1.3).

13.1.3 Sau khi các hợp chất trong Bảng 2 đã được nhận dạng phù hợp, đo diện tích mỗi pic tại khối lượng định lượng sơ cấp quy định và diện tích pic của các chất chuẩn nội theo đúng quy trình đã sử dụng cho các dung dịch hiệu chuẩn. Sử dụng các đồ thị RIC của mẫu trong Hình 2 đến Hình 5, theo các bước dưới đây để định lượng.

13.1.3.1 Khối lượng 78 – Sử dụng để định lượng benzen từ đường chuẩn của chúng. Bỏ qua bất kỳ các pic khối lượng 78.

13.1.3.2 Khối lượng 92 – Sử dụng để định lượng toluen từ đường chuẩn của chúng. Bỏ qua bất kỳ các pic khối lượng 92.

13.1.3.3 Khối lượng 106 – Sử dụng để định lượng etylbenzen và ba đồng phân của xylen từ các hiệu chuẩn tương ứng của chúng. 1,3 – dimetylbenzen và 1,4 – dimetylbenzen có thể không phân giải hoặc phân giải kém và có thể được kết hợp để định lượng. Bỏ qua bất kỳ các pic khối lượng 106.

13.1.3.4 Khối lượng 120 – Sử dụng để định lượng các C9-benzen sử dụng các đường chuẩn tương ứng của chúng. Bỏ qua bất kỳ các pic khối lượng 120.

13.1.3.5 Khối lượng 134 – Sử dụng để định lượng các C10-benzen. Giả sử tất cả tín hiệu khối lượng 134 lên đến thời gian lưu của 1,2,3,4-tetrametylbenzen là C10-benzen. Đối với các cấu tử đã hiệu chuẩn sử dụng các đường chuẩn tương ứng của chúng. Đối với n-butylbenzen và 1,4-dietylbenzen mà có thể đồng rửa giải thì sử dụng đường chuẩn kết hợp của n-butylbenzen và 1,4-dietylbenzen. Đối với cấu tử C10-benzen chưa hiệu chuẩn, tổng tất cả các diện tích và sử dụng đường chuẩn của 1,2-dietylbenzen.

13.1.3.6 Khối lượng 117 – Sử dụng để định lượng indan và alkylindan thế. Giả sử tất cả pic khối lượng 117 rửa giải sau khi indan được thay thế các alkyl indan. Sử dụng đường chuẩn của indan để định lượng tất cả các pic khối lượng 117.

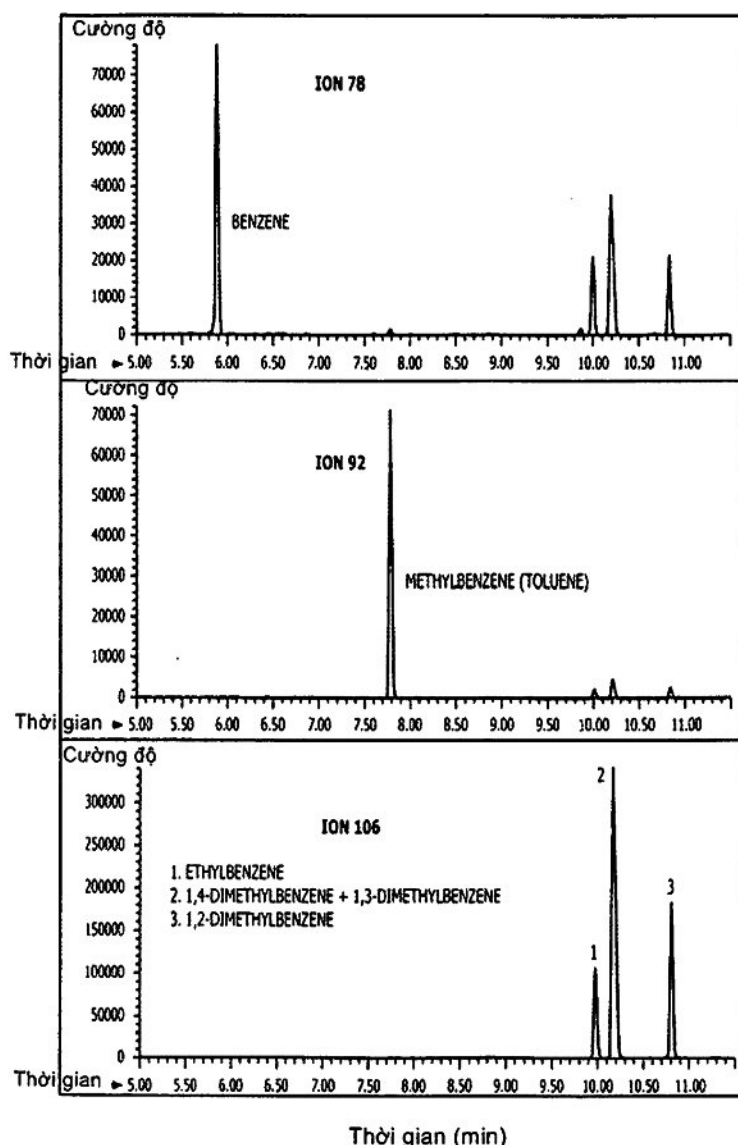
13.1.3.7 Khối lượng 148 – Sử dụng để định lượng C11-benzen. Sử dụng đường chuẩn của 1,2 dietylbenzen để định lượng tất cả các cấu tử chưa hiệu chuẩn được phát hiện có khối lượng 148.

13.1.3.8 Khối lượng 162 – Sử dụng để định lượng C12-benzen. Nồng độ của các cấu tử này có thể bằng hoặc thấp hơn các giới hạn phát hiện. Nếu được phát hiện, sử dụng đường chuẩn của 1,2 dietylbenzen để định lượng tất cả các cấu tử chưa hiệu chuẩn được phát hiện có khối lượng 162.

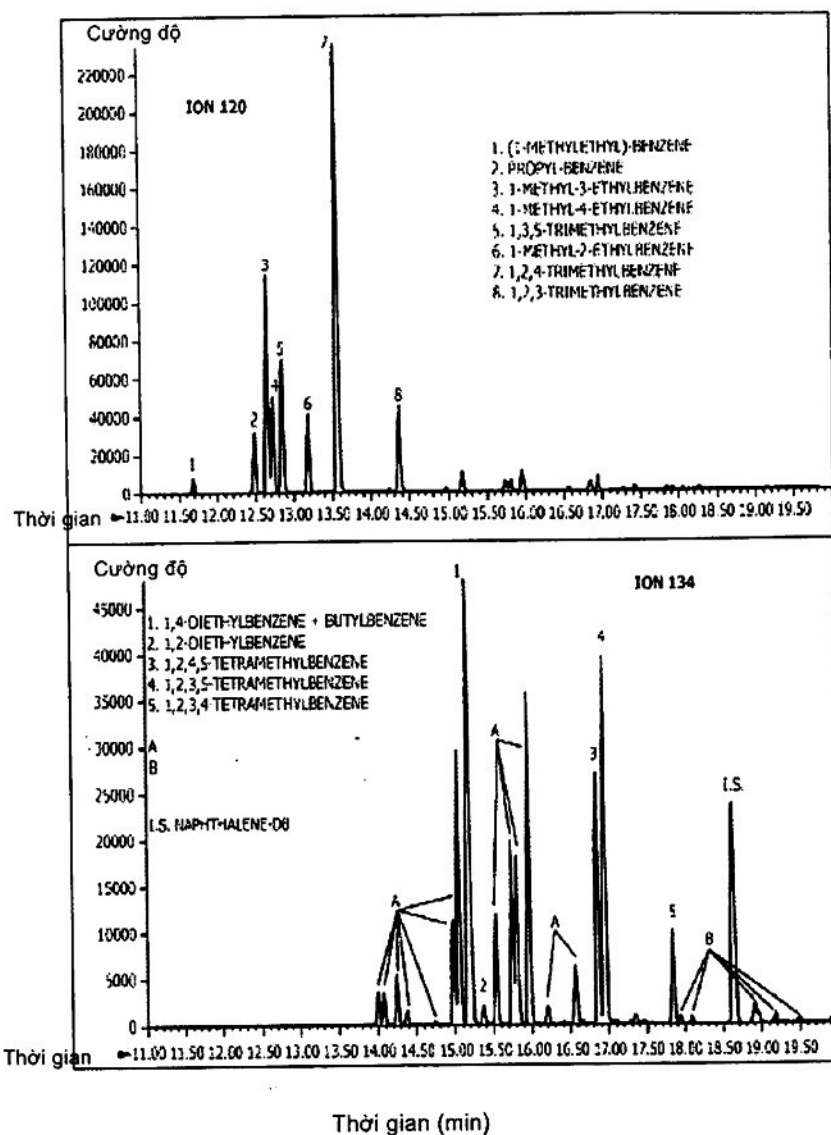
13.1.3.9 Khối lượng 128 – Sử dụng để định lượng naphthalen từ đường chuẩn của chúng. Bỏ qua tất cả các pic khối lượng 128.

13.1.3.10 Khối lượng 142 – Sử dụng để định lượng hai đồng phân metylnaphthalen từ các đường chuẩn tương ứng của chúng. Bỏ qua tất cả các pic khối lượng 142.

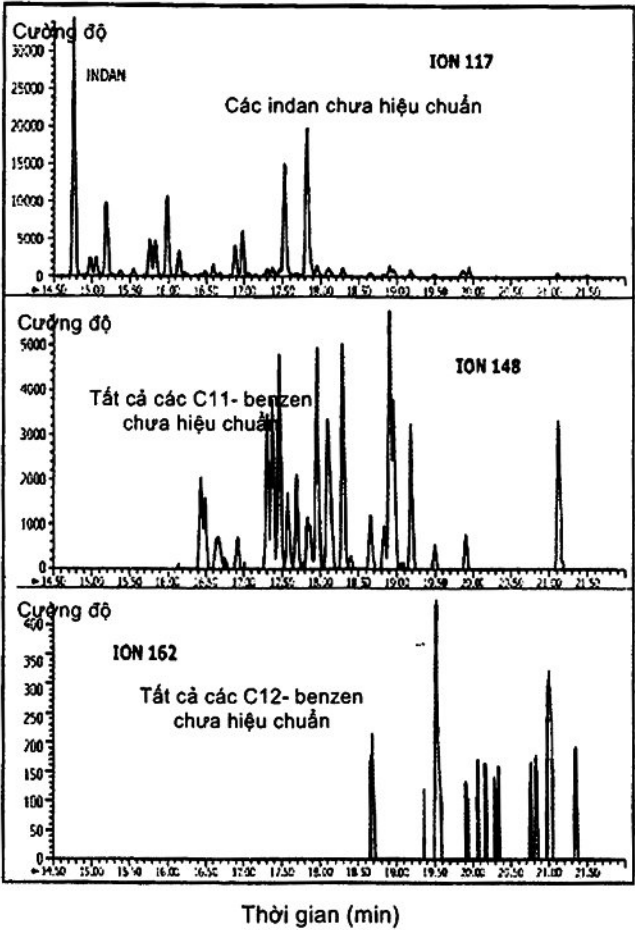
13.1.3.11 Để định lượng các cấu tử chưa hiệu chuẩn, không bao gồm các diện tích pic của các cấu tử phân giải đã hiệu chuẩn có đáp ứng ion tái cấu trúc (RIC) giống với tổng diện tích của các cấu tử chưa hiệu chuẩn. Các cấu tử hiệu chuẩn được định lượng riêng biệt bằng các hiệu chuẩn tương ứng của chúng.



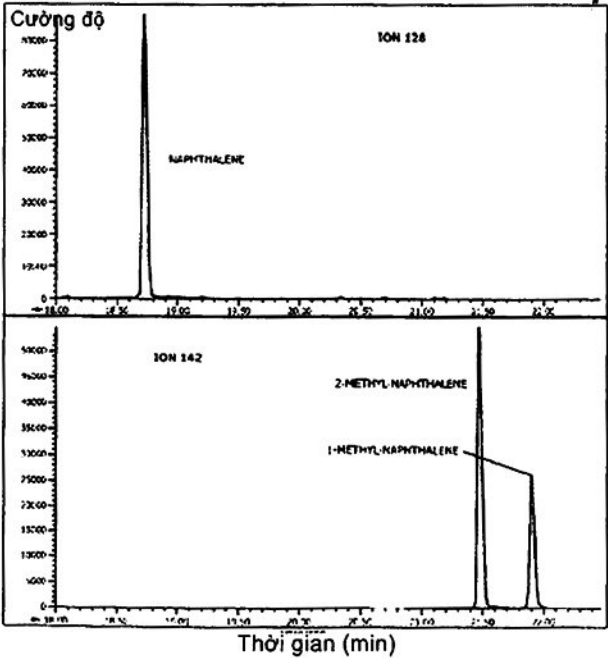
Hình 2 – Sắc ký đồ ion tái cấu trúc (RIC) đối với các hydrocacbon định lượng



Hình 3 – Sắc ký đồ ion tái cấu trúc (RIC) đối với các hydrocacbon định lượng



Hình 4 – Sắc ký đồ ion tái cấu trúc (RIC) đối với các hydrocacbon định lượng



Hình 5 – Sắc ký đồ ion tái cấu trúc (RIC) đối với các hydrocacbon định lượng

13.1.4 Từ bình phương tuyến tính tối thiểu phù hợp các hiệu chuẩn, theo công thức 15, thực hiện tính khối lượng tuyệt đối của từng hydrocarbon thơm (W_i) trong các mẫu xăng, bằng gam (g) sử dụng tỷ số đáp ứng (rsp_i) của các diện tích đối với cấu tử hydrocarbon thơm trong mẫu có chứa chất chuẩn nội như dưới đây

$$W_i = \left[\left(\frac{A_i}{A_s} - b_i \right) / m_i \right] W_s \quad (15)$$

13.1.4.1 Nếu các đường chuẩn nhận được qua hệ trục tọa độ bắt buộc gốc tọa độ là zero thì $b_i = 0$.

13.1.4.2 Đối với các cấu tử có hiệu chuẩn không tuyến tính quy định trong 9.3.6 thì tính W_i bằng phần mềm thích hợp.

13.1.5 Với các cấu tử chưa hiệu chuẩn, thì hoặc là lấy tổng tất cả các diện tích pic của chúng và xét tổng diện tích như là một cấu tử đơn lẻ để định lượng hoặc là xét mỗi cấu tử chưa hiệu chuẩn như là một cấu tử đơn lẻ để định lượng, rồi sau đó lấy tổng các nồng độ của chúng.

CHÚ THÍCH 7: Cách thích hợp hơn là bắt buộc đường chuẩn định lượng các cấu tử chưa hiệu chuẩn phải đi qua gốc tọa độ bằng không, có nghĩa là $b_i = 0$, để tránh tính các kết quả âm cho các cấu tử chưa hiệu chuẩn có mặt trong mẫu ở nồng độ rất thấp.

13.1.6 Tính toán % khối lượng (w_i) của mỗi hydrocarbon thơm, bao gồm cả các hydrocarbon thơm chưa hiệu chuẩn như sau:

$$w_i = (W_i / W_g) (100\%) \quad (16)$$

trong đó

W_g khối lượng mẫu xăng;

13.1.7 Tính toán % khối lượng của tổng nồng độ hydrocarbon thơm W_t bằng cách lấy tổng % khối lượng của mỗi cấu tử hydrocarbon thơm, bao gồm cả phần trăm khối lượng của các cấu tử chưa hiệu chuẩn:

$$W_t = \sum W_i \quad (17)$$

13.1.8 Báo cáo kết quả của tổng hydrocarbon thơm chính xác đến 0,1 % khối lượng và của benzen chính xác đến 0,01 % khối lượng.

13.2 Nồng độ thể tích hydrocarbon thơm:

13.2.1 Tính nồng độ thể tích theo công thức 18:

$$v = w_i (D_i / D_t) \quad (18)$$

trong đó

TCVN 12013:2017

- v_i % thể tích của mỗi hydrocarbon thơm được xác định;
- D_i khối lượng riêng tương đối của các hydrocarbon thơm riêng lẻ ở 60 °F (15,56 °C) được xác định trong Bảng 2 và;
- D_r khối lượng riêng tương đối của nhiên liệu ở điều kiện nghiên cứu được xác định trong TCVN 6594 (ASTM D 1298) hoặc TCVN 8314 (ASTM D 4052);

13.2.2 Tính toán % thể tích của tổng nồng độ hydrocarbon thơm v_t bằng cách lấy tổng % thể tích của mỗi cấu tử hydrocarbon thơm, bao gồm cả phần trăm thể tích của các cấu tử chưa hiệu chuẩn:

$$v_t = \sum v_i \quad (19)$$

13.2.3 Báo cáo kết quả của tổng hydrocarbon thơm chính xác đến 0,1 % thể tích và của benzen chính xác đến 0,01 % thể tích.

14 Độ chụm và độ chệch

14.1 Độ chụm– Độ chụm của phương pháp thử này được xác định bằng cách kiểm tra thống kê các kết quả thử nghiệm liên phòng như sau:

14.1.1 Độ lặp lại – Sự chênh lệch giữa các kết quả liên tiếp thu được do cùng một thí nghiệm viên thực hiện với cùng một thiết bị dưới các điều kiện vận hành không đổi trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau:

Cấu tử	Dải (% thể tích)	Độ lặp lại
Benzen	0,09 – 4,0	0,046 ($X^{0.67}$)
Toluen	1,0 – 13	0,117 ($X^{0.40}$)
Tổng các hydrocarbon thơm	9 – 42	0,0761 ($X^{0.75}$)

Trong đó X là phần trăm thể tích của cấu tử.

14.1.2 Độ tái lập – Chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập nhận được do các thí nghiệm viên khác nhau làm việc ở trong những 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, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau:

Cấu tử	Dải (% thể tích)	Độ tái lập
Benzen	0,09 – 4,0	0,221 ($X^{0.67}$)
Toluen	1,0 – 13	0,695 ($X^{0.40}$)
Tổng các hydrocarbon thơm	9 – 42	0,244 ($X^{0.75}$)

Trong đó X là phần trăm thể tích của cấu tử.

Trong Bảng 8 tổng độ lặp lại và độ tái lập là hàm của nồng độ % thể tích.

Bảng 8 – Độ lặp lại và độ tái lập

Các cấu tử	Nồng độ (% thể tích)	Độ lặp lại	Độ tái lập
Benzen	0,10	0,01	0,05
	0,20	0,02	0,08
	0,30	0,02	0,10
	0,40	0,02	0,12
	0,50	0,03	0,14
	0,60	0,03	0,16
	0,70	0,04	0,17
	0,80	0,04	0,19
	0,90	0,04	0,21
	1,00	0,05	0,22
	1,50	0,06	0,29
	2,00	0,07	0,35
	3,00	0,10	0,46
	4,00	0,12	0,56
Toluen	1,0	0,1	0,7
	3,0	0,2	1,1
	5,0	0,2	1,3
	7,0	0,3	1,5
	9,0	0,3	1,7
	10,0	0,3	1,7
	13,0	0,3	1,9
Tổng các hydrocacbon thơm	10,0	0,4	1,4
	15,0	0,6	1,9
	20,0	0,7	2,3
	25,0	0,9	2,7
	30,0	1,0	3,1
	35,0	1,1	3,5
	40,0	1,2	3,9
	42,0	1,3	4,0

14.2 Độ chệch – Vì không có chất chuẩn được chấp nhận phù hợp để xác định độ chệch của phương pháp, nên tiêu chuẩn này không quy định về độ chệch.

TCVN 12013:2017

14.3 Độ chệch tương đối – Đánh giá độ chệch tương đối của TCVN 12013 (ASTM D 5769) so với TCVN 6703 (ASTM D 3606) để xác định benzen trong nhiên liệu đánh lửa được thực hiện sử dụng dữ liệu từ chương trình kiểm tra chéo thử nghiệm liên phòng ASTM D 02. Đánh giá được thực hiện theo các yêu cầu trong ASTM D 6708 với sự thành công ngoài mong đợi. Đánh giá được dựa trên phép đo benzen trong nhiên liệu động cơ đánh lửa được cung cấp từ tháng 1 năm 2006 đến tháng 10 năm 2014 của xăng reformat trong chương trình thử nghiệm thành thạo ASTM (chương trình kiểm tra chéo thử nghiệm liên phòng) và được cung cấp tài liệu trong báo cáo nghiên cứu RR: D02-1816).

CHÚ THÍCH 8: Ở Mỹ (Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ - EPA) yêu cầu xác định hàm lượng benzen trong nhiên liệu động cơ đánh lửa theo ASTM D 3606. Có hiệu lực từ 1 tháng 1 năm 2016, cho phép trong quy chuẩn kỹ thuật được sử dụng các phương pháp thử khác nếu có tương quan chính thức với phương pháp thử đã quy định theo sự đồng thuận của tổ chức, ví dụ, Hiệp hội thử nghiệm vật liệu Hoa Kỳ (ASTM). Báo cáo độ chệch tương đối nhằm thỏa mãn yêu cầu và cho phép sử dụng các kết quả độ chệch đã được hiệu chỉnh của ASTM D 5769 trong dải nồng độ báo cáo để thay thế ASTM D 3606 đối với việc xác định hàm lượng benzen.

14.3.1 Mức độ chấp thuận các kết quả giữa TCVN 12013 (ASTM D 5769) và TCVN 6703 (ASTM D 3606) được cải thiện hơn nữa bằng cách áp dụng phương trình tương quan (công thức 20) (Báo cáo nghiên cứu RR: D02-1816). Không có sự phân biệt độ chụm của mẫu cụ thể được xác định trong ASTM D 6708.

14.3.2 Phương trình tương quan

TCVN 6703 (ASTM D 3606) dự kiến = Độ chệch đã hiệu chỉnh của TCVN 12013 (ASTM D 5769) =
$$C_{\text{TCVN 12013 (ASTM D 5769)}} + 0,01 \quad (20)$$

trong đó

$C_{\text{TCVN 12013 (ASTM D 5769)}}$ nồng độ phần trăm thể tích của benzen được báo cáo trong TCVN 12013 (ASTM D 5769).

14.3.2.1 Phương trình tương quan chỉ áp dụng cho nhiên liệu trong dải nồng độ từ 0,0 % đến 2,5 % thể tích được báo cáo trong TCVN 12013 (ASTM D 5769).

14.3.2.2 Phương trình tương quan được áp dụng cho nhiên liệu mà khi xác định theo TCVN 6703 (ASTM D 3606) có dải nồng độ từ 0,0 % đến 2,47 % thể tích.

CHÚ THÍCH 9: Sử dụng dải nồng độ trong TCVN 6703 (ASTM D 3606) để đánh giá xây dựng phương pháp thử ASTM D 6708 có thể không bao gồm và nằm ngoài phạm vi được chỉ ra đối với phạm vi áp dụng của TCVN 6703 (ASTM D 3606) trong việc xác định hàm lượng benzen.

CHÚ THÍCH 10: Phương trình tương quan được xây dựng từ sự thay đổi các mẫu nhiên liệu trong các chương trình kiểm tra chéo của thử nghiệm liên phòng ASTM. Tuy nhiên, khuyến nghị rằng phương trình tương quan để kiểm tra các mẫu đang cần xác định để đảm bảo tính khả thi.