

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 3166:2019
ASTM D 5580-15**

Xuất bản lần 3

**XĂNG THÀNH PHẨM – XÁC ĐỊNH BENZEN, TOLUEN,
ETYLBENZEN, *p/m*-XYLEN, *o*-XYLEN,
HYDROCACBON THƠM C₉ VÀ NẶNG HƠN,
VÀ TỔNG CÁC HYDROCACBON THƠM –
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

*Standard test method for determination of benzene, toluene, ethylbenzene, *p/m*-xylene, *o*-xylene, C₉ and heavier aromatics, and total aromatics in finished gasoline by gas chromatography*

HÀ NỘI – 2019

Lời nói đầu

TCVN 3166:2019 thay thế TCVN 3166:2008.

TCVN 3166:2019 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 5580-15 *Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, p/m-Xylene, o-Xylene, C₉ and Heavier Aromatics, and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 5580-15 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 3166:2019 do Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC28/SC2 *Nhiên liệu lỏng – Phương pháp thử* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

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

Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, p/m-Xylene, o-Xylene, C₉ and Heavier Aromatics, and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định benzen, toluen, etylbenzen, xylen, các hydrocacbon thơm C₉ và nặng hơn, và tổng các hydrocacbon thơm có trong xăng động cơ thành phẩm bằng phương pháp sắc ký khí.

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

1.3 Tiêu chuẩn này áp dụng cho các dải nồng độ tính theo % thể tích chất lỏng của các hydrocacbon thơm xếp theo thứ tự, cụ thể như sau: benzen từ 0,1 % đến 5 %; toluen từ 1 % đến 15 %; nhóm các hydrocacbon thơm C₈ từ 0,5 % đến 10 %; tổng hydrocacbon thơm C₉ và nặng hơn từ 5 % đến 30 %; và tổng hydrocacbon 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 Phương pháp này gồm phần độ chệch tương đối áp dụng cho các quy chuẩn đối với nhiên liệu động cơ đánh lửa của Cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ (EPA U.S.), trong đó báo cáo về benzen là trên cơ sở đánh giá độ chính xác giữa ASTM D 5580 và ASTM D 3606 theo ASTM D 6708 để thấy khả năng có thể dùng ASTM D 5580 làm phương pháp thay thế cho ASTM D 3606. Phương trình tương quan được suy ra từ ASTM D 6708 chỉ có thể áp dụng đối với nhiên liệu có dải nồng độ benzen từ 0,0 % đến 2,31 % theo thể tích như được xác định bởi ASTM D 5580. Dải có thể áp dụng ASTM D 3606 đối với benzen là từ 0,0 % đến 2,38 % theo thể tích như được báo cáo theo ASTM D 3606.

TCVN 3166:2019

1.6 Phương pháp này gồm phần độ chệch tương đối áp dụng cho các quy chuẩn đối với nhiên liệu động cơ đánh lửa của Cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ (EPA U.S.), trong đó báo cáo về các hydrocacbon tổng là trên cơ sở đánh giá độ chính xác giữa ASTM D 5580 và ASTM D 5769 theo ASTM D 6708 để thấy khả năng có thể dùng ASTM D 5580 làm phương pháp thay thế cho ASTM D 5769. Phương trình tương quan được suy ra từ ASTM D 6708 chỉ có thể áp dụng đối với nhiên liệu trong dải nồng độ hydrocacbon thơm từ 5,4 % đến 31,6 % theo thể tích như được xác định bởi ASTM D 5580 và nhiệt độ cất T_{95} , tại đó 95 % lượng mẫu bị bay hơi như được xác định theo ASTM D 86 trong dải nhiệt độ từ 149,1 °C đến 196,6 °C (300,4 °F đến 385,9 °F).

1.6.1 Dải có thể áp dụng ASTM D 5769 đối với các hydrocacbon thơm tổng là từ 3,7 % đến 29,4 % theo thể tích được báo cáo theo ASTM D 5769 và nhiệt độ cất T_{95} , tại đó 95 % lượng mẫu bay hơi hết như được xác định theo ASTM D 86 trong dải nhiệt độ từ 149,1 °C đến 196,6 °C (300,4 °F đến 385,9 °F).

1.7 Nhiều loại rượu và ete thông dụng được pha vào xăng để giảm khí phát thải cacbon monoxit (CO) và làm tăng trị số octan, 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) đã được chứng minh là được rửa giải từ tiền cột ra lỗ thoát cùng với các hydrocacbon không thơm. Các chất oxygenat khác bao gồm metanol, etanol rửa giải trước benzen và các hydrocacbon thơm. 1-metylcyclopenten cũng rửa giải từ tiền cột ra lỗ thoát và không cản trở đến benzen.

1.8 Các giá trị dùng đơn vị SI là các giá trị tiêu chuẩn. Các đơn vị ghi trong ngoặc đơn dùng để tham khảo.

1.9 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 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 2698 (ASTM D 86) *Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định thành phần cất ở áp suất khí quyển.*

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 6703 (ASTM D 3606) *Xăng máy bay và xăng ô tô thành phẩm – Xác định hàm lượng 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 và khối lượng riêng tương đối bằng máy đo khối lượng riêng kỹ thuật số).

TCVN 12013 (ASTM D 5769) Sản phẩm dầu mỏ – Xác định benzen, toluen và tổng các hydrocacbon thơm trong xăng thành phẩm bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS)

ASTM D 4307 Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards (Hướng dẫn chuẩn bị các chất lỏng để dùng làm các chất 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 (Thực hành đánh giá thống kê và nâng cao sự đồng thuận dự kiến giữa hai phương pháp thử về tính chất của vật liệu)

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

Hydrocacbon thơm (aromatic)

Hợp chất hữu cơ có chứa vòng benzen.

3.1.2

Ống nối dung tích nhỏ (low volume connector)

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

3.1.3

Ống hẹp (narrow bore tubing)

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

3.1.4

Tỷ lệ chia dòng (split ratio)

Trong sắc ký khí sử dụng cột mao quản, tỷ lệ chia dòng là tỷ lệ của tổng lưu lượng khí mang qua cửa bơm mẫu so 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 lỗ thoát của bộ chia dòng, và
- C là tốc độ dòng tại đầu ra của cột.

TCVN 3166:2019

3.1.5

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

Pha lỏng phân cực của sắc ký khí.

3.1.6

Cột mao quản phủ thành (Cột WCOT) (wall-coated open tubular (WCOT))

Loại cột mao quản sử dụng trong sắc ký khí, được chuẩn bị bằng cách phủ lên thành trong của 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. Một thể tích lặp lại của mẫu chứa chất chuẩn nội thích hợp như 2-hexanon được bơm vào bên trên của tiền cột chứa một pha lỏng phân cực (TCEP). Các hydrocacbon không thơm C_8 và nhẹ hơn được xả ra ngoài không khí khi rửa giải từ tiền cột. Có thể dùng detector dẫn nhiệt để kiểm soát tách các hydrocacbon này. Tiền cột TCEP được thổi ngược ngay trước khi rửa giải benzen, và phần còn lại của mẫu được đưa trực tiếp vào cột thứ hai chứa một pha lỏng không phân cực (cột WCOT). Benzen, toluen và chất chuẩn nội rửa giải theo thứ tự điểm sôi của chúng và được phát hiện bằng detector ion hoá ngọn lửa. Ngay sau khi rửa giải chất chuẩn nội, dòng qua cột WCOT không phân cực được đảo ngược để thổi ngược phần còn lại của mẫu thử (các hydrocacbon thơm C_8 và nặng hơn cộng các hydrocacbon 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 các hydrocacbon không thơm C_{12} và nhẹ hơn, benzen và toluen được rửa giải từ tiền cột phân cực TCEP tới lỗ thoát. Có thể dùng detector dẫn nhiệt để kiểm soát tách các hydrocacbon này. Tiền cột TCEP được thổi ngược ngay trước khi có sự rửa giải etylbenzen và phần hydrocacbon thơm còn lại của mẫu được đưa vào cột WCOT. Chất chuẩn nội và những cấu tử hydrocacbon 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*-xylene được rửa giải, dòng qua cột không phân cực WCOT được đảo ngược để thổi ngược các hydrocacbon thơm C_9 và nặng hơn đến detector ion hoá ngọn lửa.

4.3 Từ 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*-xylene, *o*-xylene, các hydrocacbon thơm C_9 và nặng hơn, và chất chuẩn nội được đo và ghi lại từ lần phân tích thứ hai. Pic do sự thổi ngược rửa giải từ cột WCOT trong lần phân tích thứ hai chỉ chứa các hydrocacbon thơm C_9 và nặng hơn.

4.4 Tín hiệu của detector ion hoá ngọn lửa, tỷ lệ thuận với nồng độ của từng cấu tử, được dùng để tính lượng các hydrocacbon thơm hiện đang xem xét đối 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 hydrocacbon thơm của xăng thành phẩm được thiết lập vào năm 1995 và sau đó nhằm giảm tác động của ozon và độ độc hại của xăng bay hơi cũng như khí phát thải từ động cơ. Các phương pháp thử xác định benzen và hàm lượng hydrocacbon 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 phụ gia là oxygenat (ancol và ete). Người ta đã xác định rằng các oxygenat thông thường không làm ảnh hưởng đến việc phân tích benzen và những hợp chất hydrocacbon 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 Hình 1 về sơ đồ hệ thống.

6.1.1 *Máy sắc ký khí (GC)*, có khả năng hoạt động ở điều kiện nêu tại Bảng 1, có khoá chuyển cột và hệ thống thổi ngược như trên Hình 1. Bộ phận kiểm soát lưu lượng và áp suất khí mang có thể kiểm soát chính xác khí 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)* – Bơm chia dòng là cần thiết để duy trì lượng mẫu vào trong thiết bị nằm trong khoảng giới hạn yêu cầu để tối ưu hiệu suất cột và độ tuyến tính của detector.

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 μL . 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 cấu tử rửa giải từ cột WCOT. Detector ion hoá ngọn lửa được sử dụng cho Detector A phải có độ nhạy và độ ổn định đủ để phát hiện 0,01 % thể tích của hợp chất hydrocacbon thơm.

6.1.4.1 Rất nên đặt detector dẫn nhiệt trên lỗ thoát của tiền cột TCEP (Detector B), điều này tạo điều kiện để xác định thời gian BACKFLUSH (THỔI NGƯỢC) và RESET (CÀI ĐẶT LẠI) van (10.5), và giúp cho việc giám sát sự phân tách của tiền cột TCEP phân cực.

6.1.5 *Van chuyển mạch 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 hoạ ở Hình 1. Van được thiết kế có dung tích bên trong nhỏ và không làm giảm độ phân giải của máy sắc ký.

TCVN 3166:2019

6.1.5.1 Van 10 cổng có đường kính ngoài 1,6 mm (0,06 in.) là phù hợp với phương pháp này. Nếu dùng cột có đường kính trong 0,32 mm hoặc nhỏ hơn thì nên dùng van với đầu nối có đường kính ngoài 0,8 mm (0,03 in.).

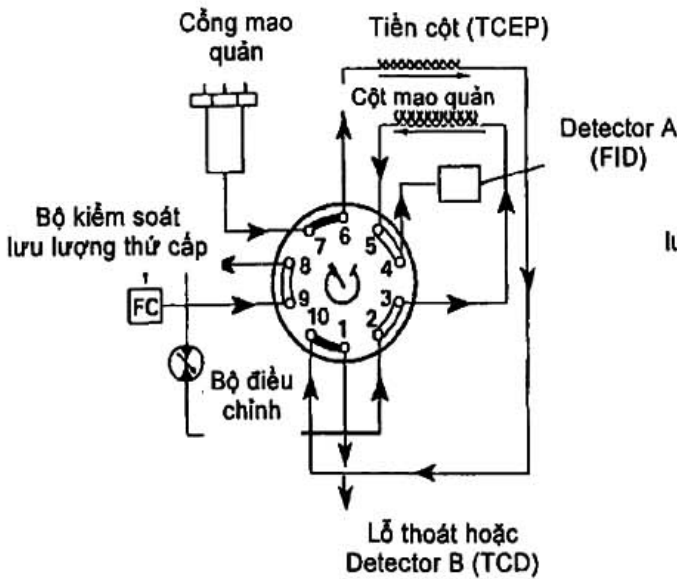
6.1.5.2 Một số máy sắc ký khí được trang bị lò phụ để chứa van. Trong cấu hình như vậy, van được giữ ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ cột phân cực và cột không phân cực để ngăn ngừa sự ngưng tụ của mẫu và ngăn ngừa hiện tượng giãn rộng pic. Các cột thì được đặt trong lò chính và có thể điều chỉnh nhiệt độ để phân giải tối ưu hydrocacbon thơm.

6.1.5.3 Nên dùng thiết bị chuyển van tự động để đảm bảo số lần chuyển mạch lặp lại.

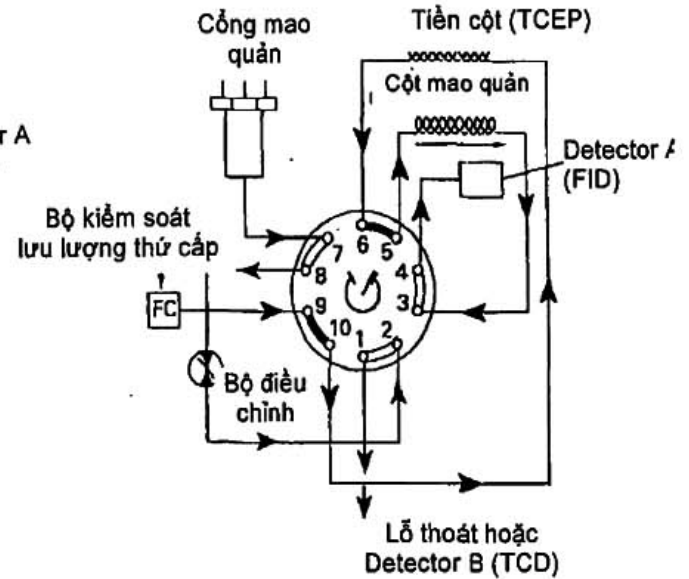
Bảng 1 – Các thông số vận hành của máy sắc ký điển hình

Nhiệt độ	
Cổng 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)
Tốc độ chương trình	2 °C/min
Điểm cuối	115 °C (giữ đến khi tắt cả các cấu tử rửa giải)
Tiền cột TCEP phân cực (nhiệt độ duy trì không đổi trước thời điểm đến BACKFLUSH (THỜI NGƯỢC), T ₁ hoặc T ₂ . Không vượt nhiệt độ vận hành 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 được đặt trong vùng gia nhiệt giống nhau.
Lưu lượng và điều kiện	
Khí mang	He
Lưu lượng đến tiền cột TCEP (bơm chia dòng)	10 mL/min
Lưu lượng đến mao quản WCOT (dòng phụ trợ)	10 mL/min
Lưu lượng từ lỗ thoát khí chia dòng	100 mL/min
Khí detector	Khí cần thiết
Tỷ lệ chia dòng	11:1
Cỡ mẫu	1 µL

Van ở vị trí đóng (Cài đặt lại - Reset)



Van ở vị trí mở (Thổi ngược - Backflush)



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

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 được thiết lập theo 11.4.

6.3 Cột sắc ký khí (dùng 2 cột)

6.3.1 Tiền cột phân cực, thực hiện việc tách trước những hợp chất hydrocarbon 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 một lượng từ 0,14 g đến 0,15 g vật liệu nhồi gồm 20 % khối lượng TCEP trên 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 WCOT methyl silicon, làm bằng thạch anh, dài 30 m, đường kính trong 0,53 mm (0,021 in.), ống có phủ lớp màng phim dày 5,0 μm bằng methyl siloxan liên kết ngang.

TCVN 3166:2019

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. Cần làm sạch thêm để loại bỏ các lượng oxy vết.

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 hoặc nuốt phải ở nồng độ cao.

7.3 *2,2,4-trimetylpentan (isooctan)* – Cấp thuốc thử, dùng làm dung môi để chuẩn bị hỗn hợp hiệu chuẩn.

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*, được yêu cầu cho mọi cấu tử cần 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 cần phân tích khác còn lại.

CẢNH BÁO: Các chất này dễ cháy, độc và nguy hiểm tính mạng nếu hít phải.

8 Chuẩn bị cột

8.1 Chuẩn bị nhồi cột TCEP

8.1.1 Sử dụng bất kỳ phương pháp phù hợp nào để tạo cột có khả năng giữ lại các loại hydrocacbon thơm từ các cấu tử không thơm có cùng khoảng điểm sôi trong mẫu xăng. Quy trình dưới đây đã được áp dụng hiệu quả.

8.1.2 Hoà tan hoàn toàn 10 g TCEP trong 100 mL metylen 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 cạo vét bất kỳ chất nhồi nào còn dính trên thành cốc chứa. Duy trì khuấy chất nhồi liên tục nhưng phải thật nhẹ nhàng 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:

8.2.1 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 6 đến 12 dây bạc, một màng lưới có lỗ nhỏ hoặc một màng xốp bằng thép không gỉ vào bên trong một đầu ống. Từ từ thêm 0,14 g đến 0,15 g vật liệu nhồi vào cột và rung nhẹ để nén vật liệu nhồi vào trong cột. Chèn dây bạc, màng lưới, hoặc màng xốp vào đầu còn lại của ống để ngăn không cho vật liệu nhồi rơi ra ngoài. Khi dùng dây bạc để giữ những vật liệu nhồi bên trong cột thì cần để lại khoảng trống 6,0 mm (0,25 in.) trên đỉnh cột.

8.3 *Cột WCOT methyl silicon* – Nên mua trực tiếp cột mao quản từ nhà sản xuất cột mao quản thích hợp (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 Nên thực hiện các bước thích hợp để giảm tới thiểu sự mất mát hydrocacbon nhẹ của mẫu xăng cần phân tích. Sau khi nhận mẫu về phòng thử nghiệm, làm lạnh mẫu trong bình chứa nhận được ban đầu xuống nhiệt độ trong khoảng 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 ống nối dung 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 ban đầu đến xấp xỉ các điều kiện được 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 sử dụng các cột phân cực và cột không phân cực khác so với loại vừa nêu, hoặc các cột mao quản WCOT có đường kính trong nhỏ hơn, hoặc độ dày màng phim khác nhau, hoặc cả hai thì phải áp dụng nhiệt độ và các lưu lượng tối ưu khác.

TCVN 3166:2019

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 lỗ thoát của tiền cột (hoặc Detector B) với van ở vị trí RESET hoặc ở vị trí dòng khí chảy về phía trước và điều chỉnh áp suất cổng mao quản (Hình 1) để có tốc độ xấp xỉ bằng 10 mL/min (17 psi đến 20 psi). Lưu lượng kế bọt xà phòng là loại thích hợp để kiểm tra. Nó cho thấy lưu lượng qua tiền cột phân cực.

CHÚ THÍCH 1: Từ "xấp xỉ" ngụ ý càng gần với lưu lượng cột đã công bố càng tốt để bắt đầu thực hiện tiếp tối ưu hóa hệ thống.

10.3.2 Gắn lưu lượng kế vào lỗ thoát của bộ chia dòng, điều chỉnh lưu lượng từ lỗ thoát của bộ chia dòng xấp xỉ bằng 100 mL/min. Kiểm tra lại lưu lượng lỗ thoát của cột đã đặt ở 10.3.1 và chỉnh lại nếu cần. Tỷ lệ chia dòng nên xấp xỉ 11:1 (xem chú thích 1).

10.3.3 Chuyển van về vị trí THỐI NGƯỢC (BACKFLUSH) và điều chỉnh bộ tiết lưu để có lưu lượng lỗ thoát của tiền cột đã đặt ở 10.3.1. Điều này cần thiết để giảm thiểu sự thay đổi lưu lượng khi chuyển van.

10.3.4 Chuyển van về vị trí CÀI ĐẶT LẠI (RESET) và điều chỉnh Bộ điều chỉnh lưu lượng phụ trợ để có lưu lượng xấp xỉ 10 mL/min tại cửa ra của Detector A (FID) (xem chú thích 1).

10.4 Cài đặt detector – Phụ thuộc vào loại thiết bị cụ thể được dùng, điều chỉnh đưa các dòng khí hydro, không khí và khí phụ trợ tới detector ion hóa ngọn lửa và thực hiện bật ngọn lửa. Nếu sử dụng detector dẫn nhiệt (Detector B) để kiểm soát dòng khí qua lỗ thoát khí van ở vị trí CÀI ĐẶT LẠI (RESET) thì đặt dòng so sánh và bật mạch điện detector.

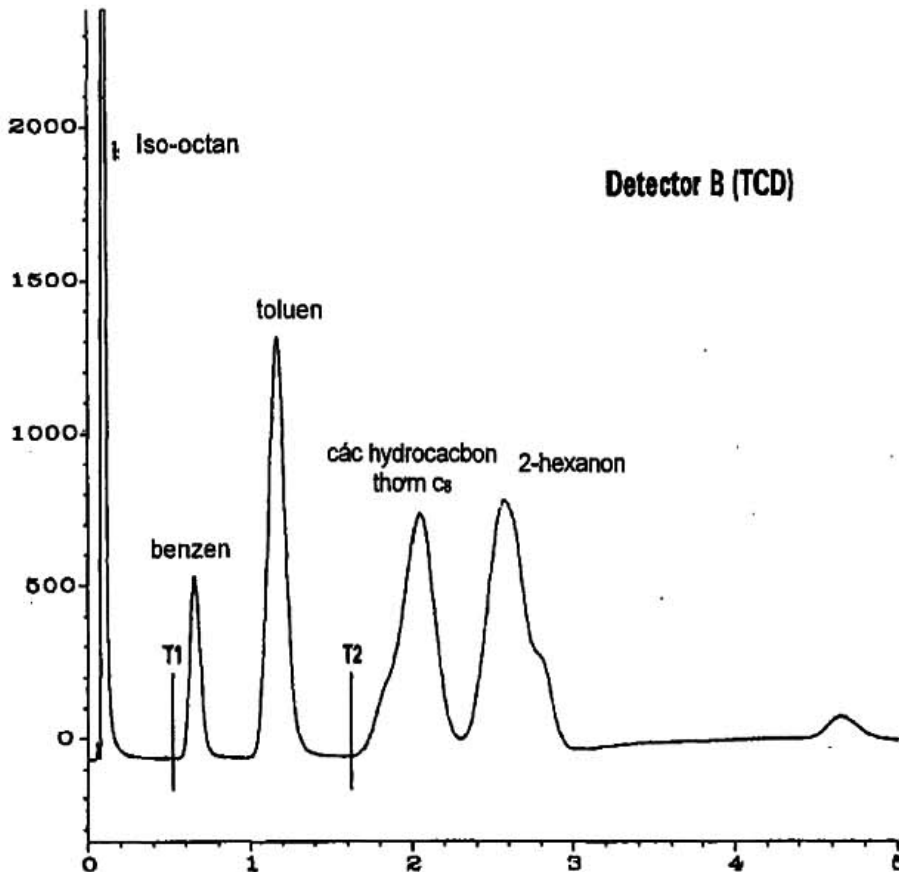
10.5 Van thổi ngược và đặt thời gian

10.5.1 Thời gian để THỐI NGƯỢC (BACKFLUSH) và CÀI ĐẶT LẠI (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 bộ tích phân và máy tính và bộ hẹn giờ van phải đồng bộ với việc bơm mẫu để lập lại chính xác thời gian thổi ngược. Quy trình này giả định rằng một detector dẫn nhiệt như Detector B phải được lắp trên lỗ thoát của tiền cột (xem 6.1.4.1). Nếu không có sẵn một detector, thì xác định thời gian THỐI NGƯỢC (BACKFLUSH) T1, T2 bằng thực nghiệm. Nếu thời gian THỐI NGƯỢC (BACKFLUSH) T1, T2 cài đặt không đúng (chuyển van quá chậm) có thể gây thất thoát benzen và etylbenzen.

10.5.1.1 Điều chỉnh van đến vị trí CÀI ĐẶT LẠI (RESET) (dòng phía trước) và bơm 1,0 μ L hỗn hợp chứa khoảng 5 % các chất benzen, etylbenzen, o-xylen, 2-hexanon trong isooctan. Hỗn hợp này dùng để điều chỉnh hẹn giờ van, do đó không cần phải biết nồng độ chính xác.

Có thể thay thế bằng cách sử dụng hỗn hợp hiệu chuẩn cho việc thử này. Xác định thời gian lưu bằng giây theo hiển thị của Detector B tại thời điểm benzen và etylbenzen bắt đầu rửa giải. Sau đó lấy từng giá trị nhận được trừ đi 6 s được thời gian THỜI NGƯỢC (BACKFLUSH) T1, T2. Thời gian chính xác của T1, T2 là ngay trước thời điểm rửa giải benzen và etylbenzen từ tiền cột TCEP.

CHÚ THÍCH 2: Hình 2 là một ví dụ sắc ký đồ minh họa sự rửa giải của hỗn hợp hiệu chuẩn từ tiền cột phân cực, sử dụng quy trình nêu tại 10.5.1.1. Thời gian THỜI NGƯỢC (BACKFLUSH) T1, T2 được thể hiện trên sắc đồ. Có thể tối ưu hoá thời gian THỜI NGƯỢC (BACKFLUSH) T1, T2 cho từng hệ thống sắc ký.



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

10.5.1.2 Bơm lại hỗn hợp hiệu chuẩn và mở van THỜI NGƯỢC (BACKFLUSH) ở T1. Khi pic chuẩn nội (2-hexanon) quay lại đường nền, mở van trở lại vị trí CÀI ĐẶT LẠI (RESET) (dòng xuôi) và gọi thời gian này là T3.

10.5.1.3 Bơm lại hỗn hợp hiệu chuẩn và mở van THỜI NGƯỢC (BACKFLUSH) ở T2. Khi pic chuẩn nội o-xylen quay lại đường nền, mở van trở lại vị trí CÀI ĐẶT LẠI (RESET) (dòng xuôi) và gọi thời gian này là T4.

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

TCVN 3166:2019

10.6.1 Khả năng chọn lọc của tiền cột phân cực là quan trọng để xác định chính xác các hydrocacbon thơm C_9 và nặng hơn mà không có sự cản trở của các hydrocacbon không thơm. Tính chọn lọc này phải được kiểm tra xác nhận sao cho trong lần phân tích thứ hai, khi THỜI NGƯỢC (BACKFLUSH) T2 được điều chỉnh chính xác, tất cả các hydrocacbon không thơm C_{12} và nhẹ hơn sẽ thoát ra khỏi tiền cột phân cực, trong khi các hydrocacbon thơm nặng bị giữ lại. Phép thử sau đây có thể được dùng để kiểm tra xác nhận tính năng của tiền cột.

10.6.1.1 Chuẩn bị hỗn hợp gồm 1,7 % *n*-dodecan trong 2,2,4-trimethylpentan (*isooctan*). Sử dụng *n*-dodecan đại diện cho các hydrocacbon không thơm có điểm sôi cao trong xăng. Bơm 1,0 μ L hỗn hợp trong các điều kiện quy định trong 10.2 đến 10.5 và khởi động van tại thời điểm THỜI NGƯỢC (BACKFLUSH) T2 và CÀI ĐẶT LẠI (RESET) T4. Ghi lại tín hiệu từ detector ion hóa ngọn lửa (Detector A) và detector dẫn nhiệt (Detector B). Kiểm tra xác nhận việc rửa giải hoàn toàn *n*-dodecan từ tiền cột phân cực trước thời điểm THỜI NGƯỢC (BACKFLUSH) T2. Khi kiểm soát detector dẫn nhiệt (Detector B) pic *n*-dodecan sẽ quay lại đường nền trước thời điểm THỜI NGƯỢC (BACKFLUSH) 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 điểm CÀI ĐẶT LẠI (RESET) van T4. Nếu không có detector dẫn nhiệt trên lỗ thoát 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 thổi ra ngoài. Sắc ký đồ này phải không có bất kỳ tín hiệu rõ ràng nào của *n*-dodecan sau thời điểm CÀI ĐẶT LẠI (RESET) T4.

10.6.1.2 Nếu tất cả pic *n*-dodecan không được thổi ra ngoài hoàn toàn từ tiền cột phân cực như đo được bằng detector dẫn nhiệt hoặc detector ion hoá ngọn lửa, thì phải kiểm tra lại các thông số thiết bị và thời gian van thổi ngược (10.5) hoặc thay tiền cột 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 đa cấu tử gồm benzen, toluen, etylbenzen, *o*-xylene, 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 ba xylene, sử dụng 1,2,4-trimethylbenzen đại diện cho các hydrocacbon thơm C_9 và nặng hơn. Đối với mỗi hydrocacbon thơm, chuẩn bị ít nhất năm nồng độ chất chuẩn để đảm bảo nồng độ của mỗi hydrocacbon thơm nằm trong khoảng nồng độ hiệu chuẩn. Để thuận tiện, có thể pha một thể tích cố định các cấu tử hiệu chuẩn và thu được khối lượng của từng cấu tử. Ví dụ, 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; 2,5; 5,0 và 10 %

thể tích. Phải sử dụng khối lượng riêng tương đối nêu ở Bảng 2 làm hướng dẫn để xác định đúng khối lượng cấu tử hydrocarbon 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 hydrocarbon thơm bằng sắc ký khí mao quản 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 bơm tiêm chuyển một lượng xác định hydrocarbon thơm vào bình định mức dung tích 100 mL hoặc các lọ có nắp dung tích 100 mL, theo cách dưới đây. Đóng nắp và ghi lại khối lượng bì của bình định mức hoặc lọ, chính xác đến 0,1 mg. Mở nắp ra, cẩn thận cho hydrocarbon thơm vào bình hoặc lọ, bắt đầu từ chất bay hơi ít nhất (1,2,4 trimetylbenzen). Đóng nắp lại và ghi lại khối lượng tịnh (W_1) của hydrocarbon thơm đã cho vào, chính xác đến 0,1 mg. Lặp lại qui trình cho thêm và cân như vậy đối với từng hydrocarbon thơm. Không quá 50 % thể tích đối với tất cả các hydrocarbon thơm thêm vào. Tương tự, cho 10 mL chất chuẩn nội 2-hexanon vào, ghi lại khối lượng tịnh (W_2) chính xác đến 0,1 mg. Pha loãng từng chuẩn đến vạch bằng 2,2,4-trimetylpentan (isooctan) không chứa hydrocarbon thơm. Khi không dùng, bảo quản các chuẩn hiệu chuẩn trong bình đậy kín trong tủ lạnh từ 0 °C đến 5 °C (32 °F đến 40 °F).

Bảng 2 – Khối lượng riêng tương đối dùng để chuyển đổi khối lượng thể tích

Cấu tử	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-Trimetylpentan	0,8806
C ₉ cộng với các hydrocarbon thơm	0,8764
2- hexanon	0,8162

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

11.4 Quy trình hiệu chuẩn – Với van bắt đầu ở chế độ 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 T2 (BACKFLUSH) và T4 (RESET) để khởi động van.

TCVN 3166:2019

CHÚ THÍCH 3: Phép phân tích thứ nhất được sử dụng để hiệu chuẩn máy sắc ký khí cho benzen và toluen. Phép phân tích thứ hai được sử dụng để hiệu chuẩn đối với etylbenzen, ba hợp chất xylen (sử dụng đường chuẩn của *o*-xylen để hiệu chuẩn ba hợp chất xylen), các hydrocacbon thơm C_9 và nặng hơn (1,2,4-Trimetylbenzen).

11.4.1 Kiểm tra tuyến tính – Phân tích các chất chuẩn hiệu chuẩn theo quy 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 đáp ứng (rsp_i) và tỷ lệ về lượng (amt_i) cho từng cấu tử trong mỗi chất chuẩn.

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

trong đó:

A_i là diện tích của cấu tử hydrocacbon 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 cấu tử hydrocacbon thơm, và

W_s là khối lượng của chất chuẩn nội.

11.4.1.1 Lập đường chuẩn cho từng cấu tử hydrocacbon thơm bằng cách vẽ đồ thị với các tỷ lệ đáp ứng (rsp_i) theo trục *y* tương quan với các tỷ lệ về lượng (amt_i) theo trục *x*. Hình 3 là ví dụ về vẽ đồ thị như vậy.

11.4.1.2 Sử dụng công thức 4 để tính giá trị của hệ số tương quan r^2 đối với từng cấu tử hydrocacbon thơm để hiệu chuẩn. Giá trị r^2 phải ít nhất bằng hoặc lớn hơn 0,990. 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 tình trạng máy móc.

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

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 mỗi một bộ dữ liệu hiệu chuẩn của hydrocacbon 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:

rsp_i là tỷ lệ đáp ứng của hydrocacbon thơm i (trục y);

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

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

b_i là phần chặn 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 4: Thông thường b_i có giá trị khác 0 và có thể là số 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 Phép thử phần chặn-y – Để có một phép hiệu chuẩn tối ưu, giá trị tuyệt đối của phần chặn-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 phần trăm khối lượng (w_i) tính cho một hydrocacbon thơm với diện tích pic 0 phải gần bằng 0. Công thức để xác định % khối lượng của hydrocacbon thơm i hoặc w_i sẽ rút gọn thành công thức 13. Phần chặn y được kiểm tra bằng công thức 13:

$$w_i = (b_i/m_i)(W_s/W_g) 100\% \quad (13)$$

TCVN 3166:2019

trong đó:

w_i là % khối lượng hydrocacbon 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 5: 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.

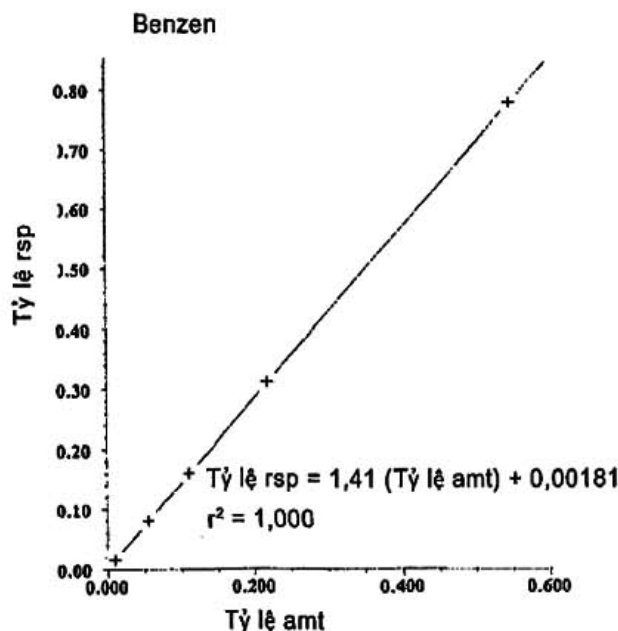
Đối với benzen, w_i phải nhỏ hơn 0,02 % khối lượng. Đối với các hydrocacbon thơm khác, w_i phải nhỏ hơn 0,2 % khối lượng. Nếu w_i vượt quá giá trị giới hạn, lập lại quy trình hiệu chuẩn với hydrocacbon thơm i , hoặc kiểm tra lại các thông số của thiết bị và các dụng cụ.

Dưới đây sẽ đưa ra ví dụ để tính phần chẵn-y (b_i), sử dụng các dữ liệu từ Hình 3 đối với hydrocacbon 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 $W_s = 0,8$ g (1,0 ml) chất chuẩn nội và khoảng $W_g = 6,75$ g (9,0 ml) mẫu xăng. Thay các giá trị này vào công thức 13, sẽ có:

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

$w_i = 0,01$ % khối lượng.

Do w_i nhỏ hơn 0,02 % khối lượng, b_i nhận giá trị chấp nhận được cho benzen. Tương tự xác định w_i cho các hydrocacbon 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 CÀI ĐẶT LẠI (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 hoặc lọ thủy tinh nhỏ dung tích 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 trừ bì lại bình hoặc lọ đã đậy nắp. Cho 9 mL mẫu đã làm lạnh vào bình hoặc lọ, đậy nắp và ghi lại khối lượng tịnh (W_0) 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 cỡ 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 cho lần phân tích thứ nhất để THỜI NGƯỢC (BACKFLUSH) và CÀI ĐẶT LẠI (RESET) van. Sử dụng T2, T4 cho lần phân tích thứ hai.

TCVN 3166:2019

13.3 *Diễn giải sắc ký đồ* – So sánh thời gian lưu của các cấu tử mẫu với thời gian lưu của các chất hiệu chuẩn để nhận dạng sự có mặt của các hydrocacbon 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 hydrocacbon 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 6: 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. Để nhận dạng *p/m* xylene, có thể pha chất chuẩn hiệu chuẩn với *p*-xylene và *m*-xylene.

14 Tính toán và báo cáo kết quả

14.1 *Nồng độ khối lượng của hydrocacbon 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 hydrocacbon thơm C_9 và nặng hơn từ lần phân tích thứ hai. Sử dụng độ dốc và phần chặn-y của phép hiệu chuẩn bình phương tối thiểu phù hợp hiệu chuẩn trong 11.4.2, tính khối lượng của từng cấu tử hydrocacbon thơm (W_i) trong các mẫu xăng, dùng tỷ lệ đáp ứng ($rspi$) theo diện tích của cấu tử hydrocacbon thơm với diện tích chất chuẩn nội, như sau:

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

trong đó:

W_i là khối lượng của cấu tử hydrocacbon thơm i ;

A_i là diện tích của cấu tử hydrocacbon 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 Thu được các kết quả (w_i) theo % khối lượng cho từng cấu tử như sau:

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

trong đó:

W_g là khối lượng của mẫu xăng.

14.1.2 Báo cáo kết quả của các hydrocacbon thơm: benzen, toluen, etylbenzen, *p/m*-xylene, *o*-xylene, các hydrocacbon 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 hydrocacbon thơm, thì cộng các kết quả phần trăm khối lượng (w_i) của tất cả các cấu tử hydrocacbon thơm đơn lẻ i .

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

$$v_i = w_i \left(\frac{D_r}{D_i} \right) \quad (17)$$

trong đó

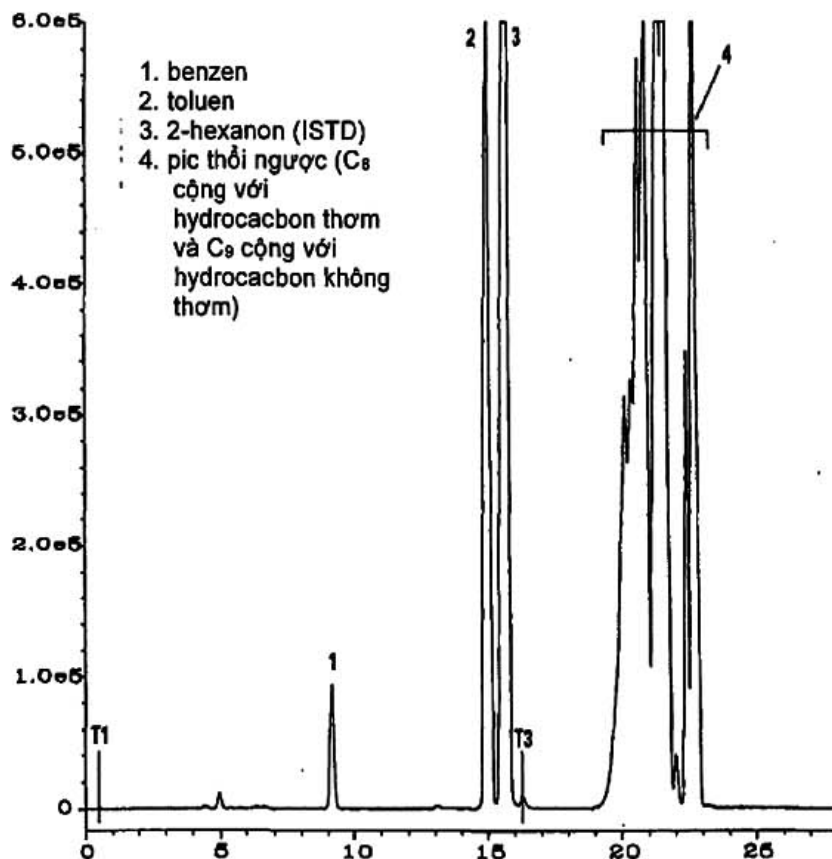
v_i là phần trăm thể tích của từng cấu tử hydrocarbon thơm phải xác định;

D_r là khối lượng riêng tương đối của nhiên liệu đang thử xác định theo TCVN 6594 (ASTM D 1298) hoặc TCVN 8314 (ASTM D 4052), và

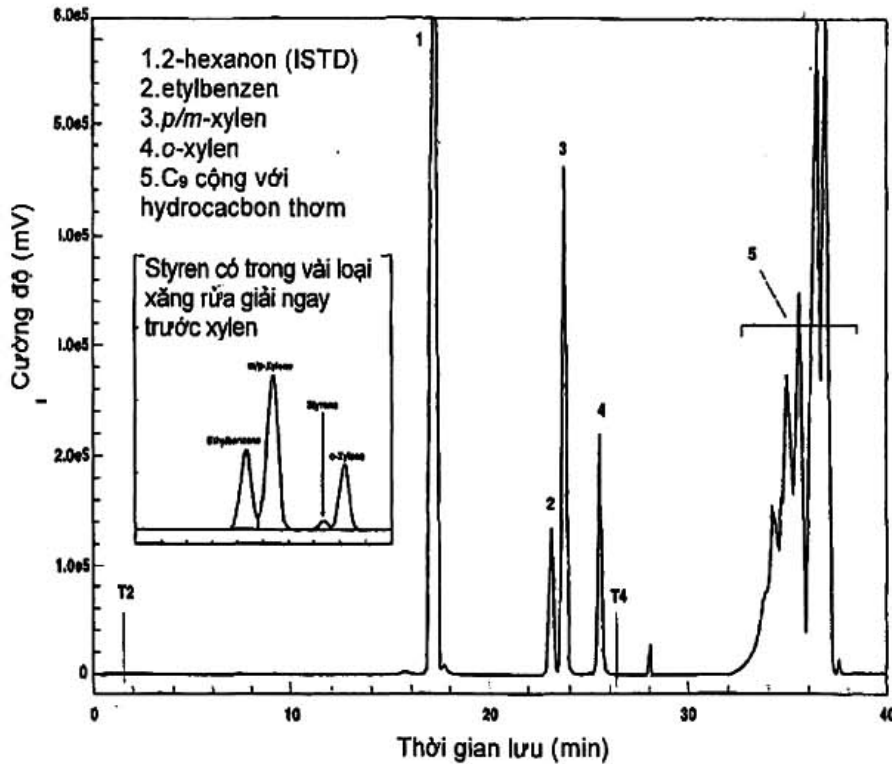
D_i là khối lượng riêng tương đối của từng cấu tử hydrocarbon thơm (Bảng 2).

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

14.2.2 Để có kết quả của tổng phần trăm thể tích của các hydrocarbon thơm, cộng các kết quả phần trăm thể tích (v_i) của tất cả các cấu tử hydrocarbon thơm đơn lẻ i .



Hình 4 – Phân tích hydrocarbon thơm trong xăng mẫu số 1



Hình 5 – Phân tích hydrocacbon thơm trong xăng mẫu số 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 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.

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

Bảng 4 – Quy định về độ lặp lại đối với hydrocacbon 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 cộng với các hydrocacbon thơm	8,32 – 25,05	$0,0145(X + 5,157)$
Tổng các hydrocacbon thơm	16,34 – 49,07	$0,0899(X^{0,5})$

Bảng 5 – Quy định về độ tái lập đối với hydrocacbon 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	$0,0926(X^{0,5})$
Etylbenzen	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 cộng với các hydrocacbon thơm	8,32 – 25,05	$0,070(X + 5,157)$
Tổng các hydrocacbon thơm	16,34 – 49,07	$0,2851(X^{0,5})$

Bảng 6 – Độ chụm tính theo % thể tích đối với benzen và tổng hydrocacbon 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 hydrocacbon thơm	14 – 43	$0,0825(X^{0,5})$	$0,2619(X^{0,5})$

15.2 Độ chệch tương đối – Việc đánh giá độ chệch tương đối của ASTM D 5580 so với ASTM D 3606 dùng để xác định benzen trong nhiên liệu đánh lửa được thực hiện sử dụng số liệu từ Chương trình kiểm tra chéo liên phòng ASTM D02. Đánh giá này được tiến hành phù hợp với các yêu cầu của ASTM D 6708 với kết quả thành công. Đánh giá là dựa trên cơ sở các kết quả xác định benzen trong các nhiên liệu đánh lửa được cung cấp từ tháng 1/2006 đến 10/2014 bởi Chương trình Xăng reformulate, cộng với các nhiên liệu được phân phối từ tháng 3/2004 đến 10/2014 bởi Chương trình Xăng mô-tô của chương trình thử nghiệm thành thạo ASTM (chương trình kiểm tra chéo liên phòng) do các phòng thử nghiệm tham gia và được tài liệu hóa trong Báo cáo nghiên cứu RR:D02-1815.

TCVN 3166:2019

CHÚ THÍCH 7: Ở Hoa Kỳ, EPA yêu cầu phép xác định benzen trong các nhiên liệu động cơ đánh lửa theo ASTM D 3606. Quy chuẩn có hiệu lực 1/1/2016 cho phép sử dụng phương pháp thử khác nếu chúng được xác định là tương quan chính thức với phương pháp thử đã quy định bởi tổ chức đồng thuận, ví dụ ASTM. Việc công bố độ chệch tương đối như trên có mục tiêu là để thỏa mãn yêu cầu và cho phép sử dụng các kết quả hiệu chỉnh độ chệch của ASTM D 5580 trong dải nồng độ đã công bố thay cho ASTM D 3606 đối với benzen.

15.2.1 Mức độ đồng thuận giữa các kết quả của ASTM D 5580 và ASTM D 3606 có thể được cải thiện thêm nữa bằng cách áp dụng phương trình tương quan (phương trình 18) (Báo cáo nghiên cứu RR:D02-1815), và phương trình tương quan này phải được sử dụng khi báo cáo phù hợp với chương trình nhiên liệu EPA. ASTM D 6708 đã xác định là không có các độ chệch có thể nhận thấy được của mẫu cụ thể.

15.2.2 Phương trình tương quan

$$\text{ASTM D 3606 dự kiến} = \text{Độ chệch đã hiệu chỉnh ASTM D 5580} = C_{D5580} - 0,003 \quad (18)$$

trong đó

C_{D5580} là phần trăm thể tích benzen chưa làm tròn được báo cáo theo ASTM D 5580

ASTM D 3606 dự kiến là kết quả từ phương trình 18 được làm tròn đến độ phân giải báo cáo của ASTM D 3606

15.2.2.1 Phương trình tương quan chỉ áp dụng đối với các nhiên liệu trong dải nồng độ từ 0,0 % đến 2,31 % thể tích được báo cáo theo ASTM D 5580.

15.2.2.2 Phương trình tương quan có thể áp dụng đối với các nhiên liệu khi được xác định bởi ASTM D 3606 nằm trong dải nồng độ từ 0,0 % đến 2,38 % thể tích.

CHÚ THÍCH 8 : Dải nồng độ ASTM D 3606 được sử dụng để xây dựng phép đánh giá ASTM D 6708 có thể không bao trùm toàn bộ phạm vi được chỉ ra trong phạm vi áp dụng của ASTM D 3606 đối với benzen.

CHÚ THÍCH 9 : Phương trình tương quan đã được xây dựng từ nhiều mẫu nhiên liệu khác nhau từ chương trình kiểm tra chéo liên phòng; tuy nhiên, khuyến nghị rằng phương trình tương quan được kiểm tra xác nhận đối với các mẫu đang quan tâm để đảm bảo khả năng áp dụng.

15.3 Độ chệch tương đối – Việc đánh giá độ chệch tương đối của ASTM D 5580 so với ASTM D 5769 dùng để xác định tổng các hydrocarbon thơm trong nhiên liệu đánh lửa được thực hiện sử dụng số liệu từ Chương trình kiểm tra chéo liên phòng ASTM D02. Đánh giá này được tiến hành phù hợp với các yêu cầu của ASTM D 6708 với kết quả thành công. Đánh giá là dựa trên cơ sở phép đo tổng các hydrocarbon thơm trong các nhiên liệu đánh lửa được cung cấp bởi Chương trình thử nghiệm thành thạo ASTM do các phòng thử nghiệm tham gia từ 2/2007 đến 10/2014 và được tài liệu hóa trong Báo cáo nghiên cứu RR:D02-1815.

CHÚ THÍCH 10: Ở Hoa Kỳ, EPA yêu cầu phép xác định tổng hydrocacbon thơm trong các nhiên liệu động cơ đánh lửa theo ASTM D 5769. Quy chuẩn có hiệu lực 1/1/2016 cho phép sử dụng phương pháp thử khác nếu chúng được xác định là tương quan chính thức với phương pháp thử đã quy định bởi tổ chức đồng thuận, ví dụ ASTM. Việc công bố độ chệch tương đối như trên có mục tiêu là để thỏa mãn yêu cầu và cho phép sử dụng các kết quả hiệu chỉnh độ chệch của ASTM D 5580 trong dải nồng độ đã công bố thay cho ASTM D 5769 đối với benzen.

15.3.1 Mức độ đồng thuận giữa các kết quả của ASTM D 5580 và ASTM D 5789 có thể được cải thiện thêm nữa bằng cách áp dụng phương trình tương quan (phương trình 19 hoặc phương trình 20) (Báo cáo nghiên cứu RR:D02-1814), và phương trình tương quan này phải được sử dụng khi báo cáo phù hợp với chương trình nhiên liệu EPA. Độ chệch cụ thể của mẫu như được xác định trong ASTM D 6708, được quan sát đối với một vài mẫu sau khi áp dụng hiệu chỉnh độ chệch đối với các loại vật liệu và dải tính chất được liệt kê dưới đây.

15.3.2 Phương trình tương quan

$$\begin{aligned} \text{ASTM D 5769 dự kiến} &= \text{Độ chệch đã hiệu chỉnh ASTM D 5580} = \\ &= C_{D5580} - [0,0867 \times (T_{95} - 153,5)] \end{aligned} \quad (19)$$

đối với T_{95} tính bằng °C, hoặc

$$\begin{aligned} \text{ASTM D 5769 dự kiến} &= \text{Độ chệch đã hiệu chỉnh ASTM D 5580} = \\ &= C_{D5580} - [0,0482 \times (T_{95} - 307,9)] \end{aligned} \quad (20)$$

đối với T_{95} tính bằng °F

trong đó

ASTM D 5769 dự kiến	là phần trăm thể tích dự kiến của ASTM D 5769;
C_{D5580}	là phần trăm thể tích tổng các hydrocacbon thơm được báo cáo theo ASTM D 5580, và
T_{95}	là nhiệt độ cất tại 95 % thể tích mẫu bay hơi khi được thử nghiệm theo ASTM D 86.

15.3.2.1 Phương trình tương quan chỉ áp dụng đối với các nhiên liệu trong dải nồng độ từ 5,4 % đến 31,6 % thể tích được báo cáo theo ASTM D 5580 và các giá trị T_{95} trong dải nhiệt độ từ 149,1 °C đến 196,6 °C (300,4 °F đến 385,9 °F).

15.3.2.2 Phương trình tương quan có thể áp dụng đối với các nhiên liệu khi được xác định bởi ASTM D 5769 nằm trong dải nồng độ từ 3,7 % đến 29,4 % thể tích các giá trị T_{95} trong dải nhiệt độ từ 149,1 °C đến 196,6 °C (300,4 °F đến 385,9 °F).

TCVN 3166:2019

CHÚ THÍCH 11 : Dải nồng độ ASTM D 5769 được sử dụng để xây dựng phép đánh giá ASTM D 6708 có thể không bao trùm toàn bộ phạm vi được chỉ ra trong phạm vi áp dụng của ASTM D 5769 đối với tổng các hydrocarbon thơm.

CHÚ THÍCH 12 : Phương trình tương quan đã được xây dựng từ nhiều mẫu nhiên liệu khác nhau từ chương trình kiểm tra chéo liên phòng; tuy nhiên, khuyến nghị rằng phương trình tương quan được kiểm tra xác nhận đối với các mẫu đang quan tâm để đảm bảo khả năng áp dụng.
