

KHÍ THIÊN NHIÊN**Phương pháp xác định hydrocacbon
bằng phương pháp sắc ký khí**

Природный газ.
Определение содержа-
ния компонентов угле-
водородов газохрома-
тографическим
методом

Natural gas. Method
for the determination
of hydrocarbon com-
ponents by gas chrom-
atography

TCVN
3757 - 83

Có hiệu lực
từ 1-1-1984

1. NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP

Phương pháp được tiến hành dựa trên nguyên tắc tách các cấu tử hydrocacbon trong khí thiên nhiên bằng máy sắc ký khí sau đó đem so sánh với các cấu tử tương ứng của các hỗn hợp chuẩn đã biết trước thành phần và cũng được tách ở các điều kiện phân tích như mẫu thực. Các hydrocacbon nặng của khí thiên nhiên được tập hợp lại trong những pic không cân đối bằng cách đổi ngược chiều trực tiếp của khí mang để tạo thành các pic khí nặng ở cuối. Hàm lượng của các cấu tử được xác định nhờ so sánh chiều cao của pic và diện tích pic.

2. DỤNG CỤ, VẬT LIỆU VÀ THUỐC THỬ**2.1. Dụng cụ, vật liệu.**

Máy sắc ký khí GCHF 18 - 3 hoặc các máy sắc ký khác cần thỏa mãn các điều kiện kỹ thuật sau:

Detector (detector ion hóa ngọn lửa hoặc detector dẫn nhiệt) phải có độ nhạy thích hợp để tạo ra một pic có chiều cao trên máy tự ghi thấp nhất là 20 mm cho mẫu 0,5 ml chứa 1% n-butan trong các điều kiện phân tích;

Máy tự ghi. Băng biểu đồ của máy tự ghi phải là loại 10 mV hoặc nhỏ hơn. Thời gian cân bằng cực đại cho toàn băng là 2 giây và tốc độ băng giấy tối thiểu đạt 2 mm/phút.

Thang nhạy. Gia tăng từng bước thang nhạy của máy phải bảo đảm cho pic cực đại ở máy tự ghi. Thang nhạy phải chính xác đến 0,5.

Bộ điều khiển nhiệt độ. Cột phân tích phải được giữ ở nhiệt độ không đổi (sai lệch cho phép không quá 0,30 C) trong quá trình phân tích mẫu thật và mẫu chuẩn, bộ điều khiển nhiệt độ phải thỏa mãn được điều kiện trên.

Hệ thống bơm mẫu. Hệ thống van bơm mẫu bảo đảm đưa các cỡ mẫu 0,25; 0,5; 1,0 1,5; 2 và 2,5 ml. Thẻ tích mẫu đưa vào phải lặp lại trong các lần bơm mẫu liên tiếp nhau. Độ sai lệch giữa hai lần bơm mẫu chỉ được phép là 1 mm (theo chiều cao của pic) hoặc là 1% (theo diện tích pic). Riêng mẫu dễ phân tích hexan và các cấu tử nặng hơn phải cho vào các thẻ tích cố định hay từ các ống có đường kính lớn hơn 5 mm.

Cột phân tích (cột tách). Cột tách có khả năng tách được các cấu tử từ metan đến n.pentan. Bút tự ghi phải trở lại đường cơ bản giữa hai khe pic nối tiếp nhau. Đối với các cấu tử được tách sau propan, bút tự ghi chỉ được lệch 1% so với toàn bộ dải băng được đo ở thang nhạy nhất của máy. Đảm bảo cho phép phân tích kết thúc trong vòng 48 phút. Kể cả việc đảo dòng khí mang chi tiết, chuẩn bị cột phân tích xem trong phụ lục 1 của tiêu chuẩn này.

2.2. Thuốc thử

Khí mang và khí phụ trợ (có thể là hydro, nitơ và không khí nén). Lưu lượng của các khí này khi cho máy phải ổn định. Cho phép thay đổi không quá 1% trong suốt quá trình phân tích.

Chất làm khô (pentoxit phốt pho, canxi clorua được chuẩn bị như phụ lục 2 của tiêu chuẩn này.

Chất chuẩn. Chuẩn bị hỗn hợp chuẩn xem trong phụ lục 3 của tiêu chuẩn này.

3. CHUẨN BỊ PHÂN TÍCH

3.1. Chuẩn bị điều kiện phân tích

Vận hành thử máy GCHF 18-3

Cột phân tích bằng thép không gỉ dài 3 m, đường kính trong 3 mm được nhồi đầy gạch chịu lửa có kích thước hạt 0,15-0,25 mm tầm 20% n-hexadecan; nhiệt độ cột phân tích 550C; lượng mẫu thử 0,25 ml hoặc 0,5 ml; tốc độ băng giấy 600 mm/giờ

3.2. Thử tích mẫu phân tích

Thử tích mẫu phân tích được đưa vào máy là 0,25 ml hoặc 0,5 ml.

3.3. Lắp cột phân tích vào máy, điều chỉnh các điều kiện vận hành của máy đúng với các điều kiện phân tích. Sau khi chạy thử thấy đường cơ sở đã ổn định và máy hoạt động bình thường tiến hành bơm mẫu chuẩn vào máy để thử độ vận hành của máy. Độ lặp lại phải bảo đảm không thay đổi quá 1 mm theo chiều cao hoặc 1% theo diện tích của pic.

4. CHUẨN BỊ MẪU VÀ ĐƯA MẪU VÀO MÁY PHÂN TÍCH

4.1. Nếu các mẫu thử có chứa khí hydro sunfua (H_2S) phải loại bỏ khí này.

4.2. Tạo nhiệt độ cho bình chứa mẫu bằng hoặc cao hơn nhiệt độ khí nạp mẫu. Nối van ra của bình chứa mẫu với van bơm mẫu của máy sắc ký khí bằng các ống kim loại hoặc ống thủy tinh ngấu. Trường hợp cần xác định thật chính xác hexan và các cấu tử nặng hơn và mẫu chưa được làm khô phải lắp ống làm khô ở giữa bình chứa mẫu và buồng bơm mẫu của máy sắc ký khí. Không nên dùng ống nối bằng cao su.

4.3. Mở van vào của bộ phận bơm mẫu và đẩy mẫu đi qua. Nối đầu thoát ra của mẫu phân tích ở bộ phận bơm mẫu với ống chứa nước ở phía dưới để quan sát mức độ lưu lượng mẫu. Điều chỉnh lưu lượng hợp với 1, 2 giọt trong một giây. Giữ tốc độ như vậy trong 3 phút để cho không khí trong ống nối và các bộ phận khác bị đuổi hết ra. Điều chỉnh đường cơ sở của máy tự ghi hợp với điểm 0 của băng giấy bơm mẫu vào máy. Nếu bình đựng mẫu không đủ áp suất tự đẩy được mẫu vào bộ phận bơm mẫu, có thể dùng thủy ngân hoặc nước muối bão hòa đã axit hóa ($pH=3$) để đẩy mẫu vào bộ phận bơm nạp. Có thể dùng khí mang để đưa mẫu vào, phải giữ áp suất ổn định khi phân tích mẫu chuẩn cũng như phân tích mẫu thực.

5. XÂY DỰNG ĐƯỜNG CHUẨN

Các mẫu chuẩn của từng cấu tử khác nhau được pha ở các nồng độ khác nhau (như quy định ở phụ lục 3 của tiêu chuẩn

này) được bơm lần lượt từ mẫu có nồng độ thấp đến mẫu có nồng độ cao. Trên máy, đo chính xác chiều cao h hoặc diện tích của từng nồng độ khác nhau của cấu tử. Vẽ đường chuẩn của từng cấu tử ở các thang nhảy khác nhau trên giấy milimét. (Đường chuẩn này biểu thị mối tương quan giữa chiều cao hay diện tích của cấu tử với phần trăm thể tích).

6. PHÂN TÍCH CÁC CẤU TỬ HYDRO CACBON TRÊN CỘT TÁCH N-HEXADECAN

Bơm mẫu vào máy sắc ký khí, khi nhận được sắc đồ đến n-pentan thì đảo ngược chiều khí mang (nếu hexan và các cấu tử nặng khác cần được xác định).

Điều chỉnh thang nhảy của máy sao cho pic của từng cấu tử có chiều cao cực đại trên băng giấy. Kết thúc phân tích khi hexan và các cấu tử nặng hơn ra khỏi cột và bút tự ghi trở về đường cơ sở.

Chú thích :

- Việc đảo cột khí mang có thể thực hiện sau khi n-butan được tách khỏi cột nếu không cần xác định chi tiết các cấu tử nặng hơn từ C₅ trở lên.
- Nếu trong trường hợp metan hay êtan trong mẫu có nồng độ lớn hơn 10% thể tích thì pic nhận được sẽ vượt thang, có thể lấy kết quả metan ở cột tách oxy, hydro ở zeolit 5A, hoặc cũng có thể pha loãng mẫu bằng không khí. Sau đó tính phần trăm thể tích của metan và êtan theo hệ số pha loãng của propan giữa hai mẫu trước và sau khi pha loãng.
- Trước khi phân tích mẫu thật, ngoài việc kiểm tra độ lặp lại của máy, cần tiến hành kiểm tra độ ổn định của máy bằng cách phân tích một mẫu chuẩn đã biết trước nồng độ. Sau đó so sánh chiều cao hoặc diện tích của mẫu chuẩn này với đường chuẩn đã được thiết lập. Nếu thấy có sự sai lệch đáng kể phải kiểm tra lại các điều kiện vận hành của máy.

7. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ

7.1. Đo chiều cao hay diện tích của các cấu tử, hiệu chỉnh để đưa về cùng thang nhảy với đường chuẩn tương ứng đã có. So sánh từng cấu tử với đường chuẩn tương ứng và đọc trực tiếp nồng độ của từng cấu tử.

7.2. Tính toán kết quả của các cấu tử sau khi đảo ngược dòng khí mang.

Do diện tích hexan và các cấu tử nặng hơn. Thực hiện hiệu chỉnh các kết quả này. Sau đó lấy diện tích đã hiệu chỉnh so sánh với đường chuẩn và đọc được các giá trị của chúng.

8. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ

8.1. Sai lệch cho phép giữa hai lần xác định song song không vượt quá các giá trị trong bảng 1

Bảng 1

Cấu tử (% thể tích)	Sai lệch cho phép, %
Từ 0 đến 1	0,05
Lớn hơn 1 đến 5	0,07
» 5 » 25	0,15
» 25	0,40
C ₆ và các phần nặng hơn	5% theo tổng số

8.2. Sai lệch cho phép của các kết quả xác định song song giữa hai phòng thí nghiệm không vượt quá các giá trị trong bảng 2

Bảng 2

Cấu tử (% thể tích)	Sai lệch lớn nhất, %
Từ 0 đến 1	0,06
Lớn hơn 1 » 5	0,10
» 5 đến 25	0,20
Lớn hơn 25	0,60
C ₆ và các cấu tử nặng hơn	10% tổng số

PHỤ LỤC 1 CỦA TCVN 3757 - 83

CHẾ TẠO CỘT PHÂN TÍCH N - HEXADECAN

1. Rửa sạch cột thép không gỉ dài 3 m đường kính trong 3 mm bằng nước cất. Sau đó rửa lại bằng axêton rồi làm khô bằng cách thổi không khí khô và sạch qua cột.

2. Sấy khô 20 g gạch chịu lửa có cỡ hạt từ 0,15 - 0,25 mm trong tủ, sấy ở nhiệt độ 350°C trong 6 giờ. Sau đó làm nguội trong bình hút ẩm.

3. Cân 5 g n - hexadecan (loại tinh khiết dùng cho sắc ký khí). Cho n - hexadecan vào cốc dung tích 250 ml rồi thêm vào đó 60 ml clorofom tinh khiết phân tích. Rửa cốc đựng n - hexadecan nhiều lần bằng clorofom. Khuấy đều hỗn hợp sau đó đổ từ từ 20 g gạch chịu lửa đã hoạt hóa vào cốc đựng dung dịch, vừa đổ vừa dùng thìa thủy tinh khuấy. Để cách điện hỗn hợp ở nhiệt độ phòng đến khi nhận được gạch chịu lửa khô. Đem sấy tiếp hỗn hợp ở nhiệt độ 55°C trong 2 giờ. Đặt vào bình hút ẩm để làm nguội.

4. Bịt đầu cột thép đã rửa sạch theo điều 1 bằng bông thủy tinh dày khoảng 0,5 cm và một lưới đồng ở ngoài, đầu này được nối với một máy hút chân không qua một bình bảo hiểm. Đầu còn lại của cột được lắp với một ống nạp cột hay một phễu thủy tinh nhỏ. Khẽ đổ gạch chịu lửa đã tẩm n - hexadecan vào ống nạp mẫu hoặc thủy tinh. Mở máy hút chân không, gõ nhẹ cột liên tục (nếu có máy rung, lắp cột vào máy rung) trong suốt quá trình nạp cột.

PHỤ LỤC 3 CỦA TCVN 3757 - 83

PHA MẪU CHUẨN

Pha các chất chuẩn có các nồng độ khác nhau trong các chai có thể tích 350 - 500 ml theo cách sau: Dùng 2 buret, một có dung tích 50 ml và một có dung tích 250 ml. Các buret này đều có khóa 3 chiều ở một đầu và đầu kia nối với bình thăng bằng và được lắp theo hình 1 (xem phụ bản). Buret nhỏ dùng để định mức chính xác các thể tích khí chuẩn gốc và khí nitơ (N_2). Dùng bình thăng bằng của buret nhỏ bằng chính hỗn hợp khí ở buret lớn. Dùng bình thăng bằng ở buret lớn đầy hỗn hợp khí chuẩn vừa pha được vào một chai đựng đầy nước muối bão hòa đã axit hóa.

Bảng 3 là một điển hình về các thể tích khí cần thiết để pha dãy chất chuẩn cho cấu tử propan.

Bảng 3.

Thể tích khí C_3H_8 chuẩn, ml	Thể tích khí N_2 , ml	Nồng độ, % V
25,3	225	10,0300
50,7	200	8,0400
24,6	228	0,9830
12,4	232	0,5120
25,3	225	0,2060 ₄
25,4	225	0,0997
25,9	225	0,0610