

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 10145:2013

ASTM D 6968-03

Xuất bản lần 1

**KHÍ THIÊN NHIÊN VÀ NHIÊN LIỆU DẠNG KHÍ –
XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI CÁC HỢP CHẤT LƯU HUỖNH VÀ
HYDROCARBON THỨ YẾU BẰNG PHƯƠNG PHÁP
SẮC KÝ KHÍ VÀ DETECTOR PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ**

*Standard Test Method for Simultaneous Measurement of Sulfur Compounds
and Minor Hydrocarbons in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography
and Atomic Emission Detection*

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 10145:2013 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 6968-03 (Reapproved 2009) *Standard Test Method for Simultaneous Measurement of Sulfur Compounds and Minor Hydrocarbons in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Atomic Emission Detection*, với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 6968-03 (Reapproved 2009) thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 10145:2013 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.

Khí thiên nhiên và nhiên liệu dạng khí – Xác định đồng thời các hợp chất lưu huỳnh và hydrocarbon thứ yếu bằng phương pháp sắc ký khí và detector phát xạ nguyên tử

Standard test method for simultaneous measurement of sulfur compounds and minor hydrocarbons in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and atomic emission detection

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này dùng để xác định các hợp chất bay hơi chứa lưu huỳnh và các hydrocarbon thứ yếu trong nhiên liệu dạng khí bao gồm cả các thành phần có phân tử lượng cao hơn phân tử lượng của propan trong khí giàu methan, bằng phương pháp sắc ký khí (GC) và detector phát xạ nguyên tử (AED). Các hydrocarbon cụ thể là các cấu tử hydrocarbon mạch hở riêng lẻ từ C₄ đến C₆, các cấu tử thơm và các nhóm hydrocarbon được phân loại theo số carbon ít nhất đến C₁₂, như C₆-C₇, C₇-C₈, C₈-C₉ và C₉-C₁₀, v.v... Dải phát hiện các hợp chất chứa lưu huỳnh và carbon xấp xỉ bằng 20 picogam đến 100 000 picogam (pg). Đây là khoảng gần tương đương từ 0,04 mg/m³ đến 200 mg/m³ lưu huỳnh hoặc carbon dựa trên cơ sở phân tích 0,25 mL mẫu.

1.2 Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp GC-AED cột sắc ký mao quản đặc thù làm minh họa cho khí thiên nhiên và nhiên liệu dạng khí khác có chứa phần trăm ethan và propan thấp. Có thể sử dụng các cột GC và các thông số thiết bị khác cho phép phân tích này để tối ưu nhất cho các loại nhiên liệu dạng khí khác nhau với điều kiện là đạt được việc phân tách các thành phần đang xét một cách thích hợp.

1.3 Tiêu chuẩn này không nhằm mục đích xác định tất cả các dạng lưu huỳnh riêng lẻ. Các hợp chất lưu huỳnh chưa biết được xác định hàm lượng quy ra các hợp chất chứa lưu huỳnh đơn. Tổng hàm lượng lưu huỳnh có mặt trong tất cả các hợp chất lưu huỳnh.

1.4 Phương pháp này không phải là phương pháp phân tích chi tiết hydrocarbon (DHA) và không nhằm mục đích nhận dạng tất cả các loại hydrocarbon đơn lẻ. Các cấu tử hydrocarbon mạch hở nhẹ hơn so với *n*-hexan, benzen, toluen, ethyl benzen, *m,p*-xilen và *o*-xilen (BTEX) thường được tách và nhận dạng riêng biệt. Các hydrocarbon có phân tử lượng cao được xác định theo các nhóm dựa trên số carbon, trừ BTEX. Tổng hàm lượng carbon của propan và các cấu tử có phân tử lượng cao hơn trong mẫu có thể tìm được bằng cách cộng các hàm lượng carbon có mặt trong tất cả các loại có chứa carbon.

TCVN 10145:2013

1.5 Các giá trị tính theo hệ đơn vị SI là các giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị tính đơn vị inch-pound chỉ dùng để tham khảo.

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 khoẻ cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là cần thiết để áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên 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 8355 (ASTM D 1265), *Khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG) – Lấy mẫu – Phương pháp thủ công.*

TCVN 9794 (ASTM D 1945), *Khí thiên nhiên – Phương pháp phân tích bằng sắc ký khí.*

TCVN 10142 (ASTM D 5504), *Khí thiên nhiên và nhiên liệu dạng khí – Xác định các hợp chất lưu huỳnh bằng phương pháp sắc ký khí và quang hóa.*

TCVN 10143 (ASTM D 6228), *Khí thiên nhiên và nhiên liệu dạng khí – Xác định các hợp chất lưu huỳnh bằng phương pháp sắc ký khí và detector quang hóa ngọn lửa.*

ASTM D 1946, *Practice for analysis of reformed gas by gas chromatography (Phương pháp phân tích khí đã chuyển hóa bằng sắc ký khí).*

ASTM D 3609, *Practice for calibration techniques using permeation tubes (Phương pháp hiệu chuẩn sử dụng các ống thấm).*

ASTM D 4626, *Practice for calculation of gas chromatographic response factors (Phương pháp tính các hệ số phản hồi sắc ký khí).*

ASTM D 5287, *Practice for automatic sampling of gaseous fuels (Phương pháp lấy mẫu tự động các nhiên liệu dạng khí).*

ASTM D 5623, *Test method for sulfur compounds in light petroleum liquids by gas chromatography and sulfur selection detection (Phương pháp xác định các hợp chất lưu huỳnh trong các chất lỏng dầu mỏ nhẹ bằng sắc ký khí và detector chọn lọc lưu huỳnh).*

ASTM E 840, *Practice for using flame photometric detectors in gas chromatography (Phương pháp sử dụng detector quang hóa ngọn lửa trong sắc ký khí).*

ISO 19739, *Natural gas – Determination of sulfur compounds by gas chromatography (Khí thiên nhiên – Xác định các hợp chất lưu huỳnh bằng sắc ký khí).*

GPA 2199, *Determination – Specific sulfur compounds "Improved measurement of sulfur and nitrogen compounds in refinery liquids using gas chromatography – Atomic emission detection" Journal of*

chromatographic science, 36, No 9, September, 1998, p. 435 (Xác định – Các hợp chất lưu huỳnh cụ thể "Phép đo các hợp chất lưu huỳnh và nitơ có trong nhiên liệu lỏng của nhà máy lọc dầu sử dụng sắc ký khí - detector phát xạ nguyên tử" *Tạp chí khoa học sắc ký*, 36, No 9, Tháng 9, 1998, p. 435).

3 Thuật ngữ, định nghĩa

3.1 Viết tắt

3.1.1 Ký hiệu viết tắt thông thường của các hợp chất hydrocarbon là để biểu thị số lượng các nguyên tử carbon trong hợp chất. Ký hiệu đứng đầu biểu thị dạng của mạch carbon, chỉ số dưới của ký hiệu sau là để chỉ số lượng các nguyên tử carbon (ví dụ, butan mạch thẳng = $n-C_4$, iso-pentan = $i-C_5$, các hydrocarbon mạch hở nặng hơn n -heptan nhưng không nặng hơn n -octan = C_7-C_8).

3.1.2 Thông thường các hợp chất lưu huỳnh được gọi theo các chữ cái đầu (theo tên hóa học hoặc công thức hóa học), ví dụ, methyl mercaptan = MeSH, dimethyl sulfide = DMS, carbonyl sulfide = COS, di-*t*-butyl trisulfide = DtB-TS, và tetrahydrothiophen = THT hoặc thiophan.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Quá trình lấy mẫu và phân tích các hợp chất chứa lưu huỳnh thường gặp khó khăn do hoạt tính của chúng. Các mẫu phải được thu thập và bảo quản trong các vật chứa không phản ứng với các hợp chất lưu huỳnh, chẳng hạn như các bình làm bằng thép không gỉ phủ silica mỏng hoặc các túi Tedlar có các phụ kiện polypropylen hoặc vật liệu tương đương. Các vật chứa mẫu phải được điền đầy và tháo sạch ít nhất ba lần để đảm bảo lấy được mẫu đại diện. Thiết bị phòng thử nghiệm cũng phải có tính trơ, ổn định tốt và thụ động với các chất khí có chứa các hợp chất lưu huỳnh đang quan tâm để đảm bảo các kết quả tin cậy. Yêu cầu thực hiện hiệu chuẩn thường xuyên sử dụng các chất chuẩn ổn định. Các mẫu phải được phân tích càng sớm càng tốt, sau khi lấy mẫu không được để lưu quá thời gian cho phép để giảm thiểu sự biến chất của mẫu. Nếu các cấu tử lưu huỳnh đang phân tích có độ ổn định đã được chứng minh bằng thực nghiệm, thì có thể kéo dài khoảng thời gian từ khi lấy mẫu đến khi phân tích mẫu.

4.2 Bơm 0,25 mL mẫu khí nhiên liệu vào máy sắc ký khí, mẫu được đi qua một cột phân tách là loại cột ống mở dài 30 m, đường kính trong 0,32 mm, màng dày, pha lỏng methyl silicon, hoặc một cột loại khác có khả năng tách các cấu tử lưu huỳnh và hydrocarbon giống cột đã nêu. Có thể sử dụng cột có đường kính lớn hơn (đường kính trong 0,53 mm) giúp tách hợp chất tốt hơn và/hoặc dùng cho các giới hạn phát hiện thấp hơn sử dụng thể tích bơm lớn hơn.

4.3 **Detector phát xạ nguyên tử** – Tất cả các hợp chất lưu huỳnh và carbon có thể được phát hiện bằng phương pháp này. Hiện nay GC-AED đã được phát triển để phân tích nhiều nguyên tố, trong đó có lưu huỳnh và carbon. AED sử dụng vi sóng plasma heli cảm ứng để phân ly các phân tử nguyên tử

TCVN 10145:2013

hóa/kích thích các nguyên tử tại nhiệt độ cao (~ 5000 °C). Các vạch phát xạ đặc trưng từ các nguyên tử kích thích riêng biệt được phát hiện bằng detector diod quang điện (PDA). Phát xạ lưu huỳnh được đo tại 181 nm. Phát xạ carbon (193 nm và 179 nm) có thể theo dõi giám sát đồng thời. Lượng ánh sáng phát ra tại mỗi bước sóng là tỷ lệ với nồng độ lưu huỳnh hoặc carbon. Sử dụng cùng một qui trình sắc ký khí như vậy chạy một phép phân tích riêng biệt có thể đo được phát xạ carbon và hydro tại các bước sóng 498 nm và 486 nm, tương ứng để thu được các thông tin bổ sung của nguyên tố. Tuy nhiên, sự phản hồi của hydro là không tuyến tính và phải xây dựng đường chuẩn bậc hai cho phép đo hydro. GC-AED mang lại độ chọn lọc rất cao và dải động học rộng để phát hiện các loại hợp chất khác nhau. Giống như detector quang hóa lưu huỳnh (SCD) được sử dụng tại TCVN 10142 (ASTM D 5504) đối với phép phân tích lưu huỳnh, AED có lợi thế so với các loại detector khác, vì trong đó tín hiệu phản hồi của nguyên tố nói chung là độc lập với cấu trúc của phân tử kết hợp có chứa nguyên tố đang quan tâm. AED đưa ra khả năng sử dụng chất chuẩn đơn để hiệu chuẩn thiết bị cho phép xác định tất cả các cấu tử lưu huỳnh và carbon, mà không cần dùng đến các chất chuẩn đa thành phần có thể không có sẵn trên thị trường hoặc phải chuẩn bị rất tốn kém. Phép đo đồng thời thời gian-thực hàm lượng carbon và lưu huỳnh bằng AED cung cấp tỷ lệ nguyên tố carbon/lưu huỳnh cho từng hợp chất lưu huỳnh, và có thể sử dụng tỷ lệ này cùng với thời gian lưu để khẳng định sự nhận dạng các hợp chất lưu huỳnh. Để nhận dạng và đảm bảo chắc chắn, có thể sử dụng tỷ lệ nguyên tố của carbon và hydro để phân biệt các hợp chất thơm từ các hợp chất mạch hở.

4.4 Các detector khác – Phương pháp này được xây dựng chủ yếu cho detector phát xạ nguyên tử. Cùng với phương pháp sắc ký khí (GC) có thể sử dụng với các detector khác miễn là chúng có đủ độ nhạy và phản hồi đối với tất cả các hợp chất lưu huỳnh và hydrocarbon đang quan tâm trong dải đo. Detector kết hợp FID-SCD có thể thỏa mãn các tiêu chí trên.

5 Ý nghĩa và ứng dụng

5.1 Các nhiên liệu dạng khí như khí thiên nhiên, khí dầu mỏ và khí sinh học, đều có chứa các lượng hợp chất lưu huỳnh với các loại khác nhau. Thông thường chúng có mùi, có tính ăn mòn thiết bị, và có thể gây ức chế hoặc phá hủy xúc tác sử dụng trong quá trình chế biến khí. Việc xác định hàm lượng của các hợp chất này có ý nghĩa trong quá trình chế biến và sử dụng khí, và có thể đảm bảo sự tuân thủ về luật định.

5.2 Các lượng nhỏ từ (thông thường 1 ppmv đến 4 ppmv) của các hợp chất có mùi lưu huỳnh được cho vào khí thiên nhiên và các loại khí nhiên liệu khác nhằm mục đích an toàn. Một số các hợp chất thơm có thể phản ứng và có thể oxy hóa, tạo thành các hợp chất lưu huỳnh ổn định hơn, có các ngưỡng mùi thấp hơn. Các nhiên liệu khí này được phân tích về các chất có mùi lưu huỳnh để đảm bảo các mức mùi phù hợp về an toàn.

5.3 Tiêu chuẩn này đưa ra phương pháp để xác định các loại lưu huỳnh riêng biệt có trong nhiên liệu dạng khí và tính tổng hàm lượng lưu huỳnh.

5.4 Phương pháp sắc ký khí được sử dụng thông dụng và mở rộng để xác định tất cả các thành phần trong nhiên liệu dạng khí, trong đó có các thành phần hữu cơ và khí xác định [xem TCVN 9794 (ASTM D 1945) và ASTM D 1946]. Hàm lượng các cấu tử chính được đo thường là để sử dụng cho phép xác định các tính chất của khí, như nhiệt trị và khối lượng riêng tương đối. Các hydrocarbon có phân tử lượng cao là mối quan tâm, ngay cả khi chúng tồn tại với các lượng nhỏ vì chúng ảnh hưởng đến nhiệt trị, điểm sương của hydrocarbon và chất lượng khí liên quan đến vận hành, sử dụng khí và các tác động đối với môi trường.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Máy sắc ký – Là máy sắc ký bất kỳ của các nhà sản xuất đạt tiêu chuẩn cùng với phần cứng và phần mềm cần thiết để tương tác với detector phát xạ nguyên tử và dùng cho ứng dụng và tính năng dự kiến.

6.1.1 Hệ thống nạp mẫu – Các mẫu khí được đưa vào GC bằng van lấy mẫu khí. Van này làm bằng thép không gỉ trơ với các phản ứng và được vận hành tự động hoặc thủ công, được gia nhiệt liên tục tại nhiệt độ cao hơn đáng kể so với nhiệt độ mà tại đó khí được lấy mẫu (~10 °C) để tránh hiện tượng phân tách và ngưng tụ mẫu. Để chuyển mẫu từ vật chứa sang van lấy mẫu khí và tới hệ thống nạp mẫu thì dùng ống có tính trơ làm bằng các vật liệu không thấm, không hấp thụ và không phản ứng, càng ngắn càng tốt và được gia nhiệt dọc theo ống tại cùng nhiệt độ. Thông thường sử dụng các ống thép không gỉ (s.s) phủ silica 316. Có thể sử dụng vòng lấy mẫu có thể tích-cố định 0,25 mL làm bằng vật liệu trơ để tránh khả năng phân hủy hoặc hấp thụ có thể của các chất có tính phản ứng. Đối với các dài nòng độ khác nhau có thể sử dụng các kích cỡ vòng lấy mẫu có thể tích cố định khác. Để bơm mẫu vào cột mao quản dùng hệ thống bơm mẫu tại cột hoặc hệ thống bơm mẫu hai chế độ chia dòng/không chia dòng chạy với chế độ không chia dòng hoặc chia dòng với tỷ lệ chia dòng ở mức thấp. Nên tránh sử dụng ống chia dòng có tỷ lệ chia dòng được đặt về không (zero) như là cách để đạt được quá trình bơm mẫu không chia dòng. Khuyến cáo sử dụng một hệ thống tiền cột đã khử hoạt tính đoạn một mét lắp trước cột phân tích. Hệ thống nạp mẫu phải được ổn định tốt và thường xuyên kiểm tra và đánh giá khả năng tương thích với các hàm lượng vết của các hợp chất lưu huỳnh hoạt tính, như *tert*-butyl mercaptan.

6.1.2 Máy truyền áp suất kỹ thuật số – Có thể trang bị bộ chuyển đổi áp suất/chân không làm bằng thép không gỉ (s.s) đã được hiệu chuẩn có màn hình hiển số cho phép thực hiện qui trình lấy mẫu tại các áp suất khác nhau để xây dựng đường hiệu chuẩn.

6.1.3 Lập trình nhiệt độ cột – Máy sắc ký phải có khả năng hoạt động với chế độ vận hành nhiệt độ tuyến tính được lập trình trên dải từ 30 °C đến 250 °C với tốc độ nâng nhiệt đã lập trình bằng 0,1 °C/min đến 30 °C/min. Tốc độ nâng nhiệt được lập trình phải đảm bảo đủ khả năng tái lập để thu được độ lặp lại thời gian lưu bằng 0,05 min (3 s) trên toàn dải áp dụng của phép phân tích này.

TCVN 10145:2013

6.1.4 Khí mang và bộ kiểm soát khí detector – Bộ kiểm soát lưu lượng không đổi của khí mang và khí detector là rất quan trọng nhằm tối ưu và đảm bảo hiệu suất phân tích. Để kiểm soát tốt nhất là dùng thiết bị điều chỉnh áp suất và thiết bị khống chế dòng cố định. Tốc độ dòng khí được đo bằng các thiết bị phù hợp và lưu lượng khí yêu cầu được chỉ báo bằng đồng hồ áp suất. Các bộ kiểm soát lưu lượng có khả năng duy trì lưu lượng khí không đổi tại các tốc độ dòng yêu cầu $\pm 1\%$ đều có thể sử dụng được. Áp suất khí tại đầu vào máy sắc ký khí phải lớn hơn áp suất qui định của khí tại thiết bị ít nhất là 69 kPa (10 psi) để thắng được áp suất ngược của hệ thống. Nói chung, áp suất tại đầu vào bằng 552 kPa (80 psi) là phù hợp.

6.1.5 Detector – Trong phương pháp này sử dụng detector phát xạ nguyên tử được hiệu chuẩn theo chế độ carbon và lưu huỳnh riêng. Các detector khác có khả năng đo đồng thời lưu huỳnh và carbon như nêu tại 4.4 không bao gồm trong phương pháp này. Cài đặt detector theo các đặc tính kỹ thuật của nhà sản xuất và điều chỉnh đến hiệu suất tốt nhất về độ nhạy và khả năng chọn lọc theo yêu cầu ứng dụng.

6.1.5.1 Khi các hợp chất lưu huỳnh và hydrocarbon bị phân hủy tại vùng AED có nhiệt độ cao chúng sẽ tạo ra một lượng nguyên tử lưu huỳnh và carbon ở trạng thái kích thích. Detector dòng diod (DAD) phát hiện ánh sáng phát ra từ các nguyên tử này khi chúng trở về trạng thái cơ bản. Các thành phần chứa carbon được phát hiện đồng thời tại các bước sóng 179 nm và 193 nm cho các phép đo độ nhạy khác nhau mở rộng dải nồng độ tuyến tính. Các loại lưu huỳnh cũng được phát hiện tại bước sóng 181 nm với khả năng chọn lọc cao. Độ chọn lọc thông thường cao hơn 3×10^4 , theo khối lượng của lưu huỳnh so với khối lượng carbon. Sự phản hồi của detector là tuyến tính với nồng độ của carbon và lưu huỳnh. Dải động lực của quan hệ tuyến tính này là cao hơn 1×10^4 .

6.2 Cột – Sử dụng cột dạng ống hở bằng silica nung chảy dài 30 m và đường kính trong là 0,32 mm, với màng pha lỏng methyl silicon liên kết có chiều dày 4 μm . Cột phải cung cấp các đặc tính về thời gian lưu và độ phân giải dưới các điều kiện thử nghiệm như được nêu tại 7.3. Cũng có thể sử dụng các cột khác nếu có hiệu suất tách tương đương hoặc như yêu cầu. Ví dụ, cột 60 m và đường kính trong là 0,53 mm, với màng có chiều dày 5 μm bằng pha lỏng methyl silicon liên kết có thể sử dụng cùng hệ thống bơm mẫu thể tích lớn hơn để có sự phân giải tốt hơn và giới hạn phát hiện thấp hơn khi cần thiết.

6.3 Thu thập dữ liệu

6.3.1 Hệ số phản hồi của lưu huỳnh (SRF) không được vượt 10 % chênh lệch đối với tất cả các cấu tử lưu huỳnh. Tương tự, hệ số độ nhạy của carbon (CRF) không được vượt 10 % chênh lệch đối với tất cả các cấu tử hydrocarbon. Hàng ngày phải sử dụng chất chuẩn hiệu chuẩn đa thành phần hoặc chất chuẩn kiểm soát hoặc mẫu thử để kiểm tra xác nhận các điều kiện nêu trên. Sự thay đổi hàng ngày của F_n không được lớn hơn 5 %. Detector phải được duy trì với tốc độ dòng được điều chỉnh để tối ưu hóa tính năng của detector, và nếu F_n vượt quá giới hạn này thì detector phải

được hiệu chuẩn lại toàn diện để đạt độ nhạy và tuyến tính tối ưu. Thiết bị hoặc phần mềm phải có các khả năng sau:

- 6.3.1.1 Biểu thị sắc ký đồ và phổ AED dưới dạng đồ thị.
- 6.3.1.2 Hiện thị diện tích các pic sắc ký dưới dạng số.
- 6.3.1.3 Nhận dạng các pic bằng thời gian lưu hoặc thời gian lưu tương đối, hoặc cả hai.
- 6.3.1.4 Tính toán và sử dụng các hệ số phản hồi.
- 6.3.1.5 Tính toán chất chuẩn ngoại và biểu thị số liệu.
- 6.3.1.6 Kiểm soát thiết bị về vận hành AED, như khí tinh khiết và kiểm soát thông gió.

7 Thuốc thử và vật liệu

7.1 Các xylanh khí nén chuẩn – Các chất khí chuẩn phải đảm bảo ổn định, có độ tinh khiết cao và có độ chính xác cao nhất. Có thể sử dụng các chất chuẩn hỗn hợp khí lưu huỳnh và hydrocarbon nếu có sẵn các biện pháp đảm bảo độ chính xác và ổn định của hỗn hợp. Các khí chuẩn có thể là nguồn gốc gây sai số nếu trong quá trình bảo quản không đảm bảo độ ổn định của chúng.

7.1.1 Các bình khí nén chuẩn – Có thể sử dụng các chất chuẩn khí nén trong nitơ, heli hoặc khí methan gốc. Cần thao tác cẩn thận trong quá trình sử dụng các khí nén chuẩn do chúng có thể gây các sai số trong khi đo do thiếu độ đồng nhất trong sản xuất chế biến hoặc do thiếu độ ổn định trong quá trình bảo quản và sử dụng. Qui ước áp dụng đối với khí nén chuẩn được nêu tại TCVN 10142 (ASTM D 5504) có thể sử dụng để đảm bảo chất lượng các chất chuẩn và để thiết lập khả năng dẫn suất với Cơ quan Tiêu chuẩn Đo lường Quốc gia hoặc chất chuẩn của Viện Đo lường Quốc gia.

7.1.2 Hệ thống cung cấp khí nén chuẩn – Các bộ điều chỉnh áp suất, đường ống dẫn khí và các đầu nối phải có tính trơ, phù hợp để truyền các khí lưu huỳnh và trơ với các chất khí.

CHÚ THÍCH 1: Cảnh báo – Các hợp chất lưu huỳnh và hydrocarbon có thể bắt lửa. Lưu huỳnh và hợp chất thơm có thể gây hại nếu hít và nuốt phải.

7.2 Khí chuẩn chứa lưu huỳnh trong ống thấm – Các khí chuẩn được lấy ra từ một hay được lấy kết hợp từ nhiều ống thấm được chứng nhận tại tốc độ dòng chảy và nhiệt độ không đổi. Nồng độ chuẩn được tính theo sự mất khối lượng và tốc độ dòng khí pha loãng. Các tạp chất thấm từ mỗi ống cần được phát hiện, đo, và tính vào khối lượng thất thoát, nếu chúng xuất hiện cao hơn mức 0,1 % của các loại lưu huỳnh thấm vào. ASTM D 3609 là phương pháp hiệu chuẩn bắt buộc sử dụng các ống thấm.

7.3 Khí mang – Heli có độ tinh khiết cao (độ tinh khiết tối thiểu bằng 99,999 %) (Cảnh báo – Xem Chú thích 2). Khuyến cáo tinh chế thêm bằng cách sử dụng tác nhân rây phân tử hoặc các tác nhân

TCVN 10145:2013

phù hợp khác để đuổi nước, oxy và các hydrocarbon. Áp suất có sẵn của khí mang phải đủ để đảm bảo tốc độ dòng khí mang không đổi (xem 6.1.4).

CHÚ THÍCH 2: Cảnh báo – Heli và nitơ sử dụng là khí nén dưới áp suất cao.

7.4 Hydro – Có độ tinh khiết cao (độ tinh khiết tối thiểu bằng 99,9 %) được sử dụng làm nhiên liệu cho detector phát xạ nguyên tử (AED) (Cảnh báo – Xem Chú thích 3).

CHÚ THÍCH 3: Cảnh báo – Hydro là khí rất dễ bắt lửa dưới áp suất cao.

7.5 Oxy – Có độ tinh khiết cao (độ tinh khiết tối thiểu bằng 99,9 %) khí oxy nén được sử dụng làm chất oxy hóa cho detector phát xạ nguyên tử (AED) (Cảnh báo – Xem Chú thích 4).

CHÚ THÍCH 4: Cảnh báo – Oxy nén là khí dưới áp suất cao dễ gây cháy.

8 Chuẩn bị thiết bị và hiệu chuẩn

8.1 Sắc ký – Đưa thiết bị vào vận hành theo các hướng dẫn của nhà sản xuất. Các điều kiện vận hành thông thường được nêu tại Bảng 1.

Bảng 1 – Các thông số vận hành sắc ký khí

| | |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Vòng nạp mẫu | 0,25 mL tại 125 °C |
| Loại bơm | Tại cột |
| Khí mang | He tại 2,4 mL/min |
| Lò sấy cột | 32 °C giữ trong 4,0 min., 12 °C/min. đến 225 °C, giữ trong 6 min, hoặc theo yêu cầu |
| Detector | Thuốc thử và dòng khí bổ sung theo khuyến cáo của nhà sản xuất AED, thông gió detector từ 0,1 min đến 1 min trước khi H ₂ S rửa giải. |

8.2 Detector phát xạ nguyên tử – Đưa detector vào vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Các dòng khí bổ sung hydro, oxy và heli là rất quan trọng và phải được điều chỉnh chính xác theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Nguồn plasma của AED phải được duy trì và giám sát theo dõi để có độ nhạy ổn định và tối ưu. Tốc độ dòng có thể được điều chỉnh vi cấp để đạt được sự phản hồi đẳng mol cho cả hai kênh carbon và lưu huỳnh. Các chất chuẩn đa thành phần có chứa các loại hợp chất lưu huỳnh và hydrocarbon khác nhau có thể sử dụng để kiểm tra xác nhận phản hồi đẳng mol. Các hợp chất lưu huỳnh khuyến dùng bao gồm: H₂S, COS, IPM, DMS, DMDS, thiophen và thiophan. Các hợp chất hydrocarbon khuyến dùng bao gồm *n*-butan, *n*-pentan, *n*-hexan, benzen và toluen.

8.2.1 Bơm mẫu – Để kiểm tra tính năng, sử dụng vòng mẫu có kích cỡ bình thường để bơm mẫu. Có thể xác định đường chuẩn tuyến tính bằng cách sử dụng các chất chuẩn có các nồng độ khác nhau hoặc bằng cách bơm chất chuẩn đơn để hiệu chuẩn tại các áp suất khác nhau từ 13,3 kPa đến 133 kPa (100 torr đến 1000 torr). Nếu sử dụng phương pháp bơm chất chuẩn đơn thì nồng độ của các cấu tử lưu huỳnh và hydrocarbon để hiệu chuẩn được tính theo phương trình sau:

$$C_n = (P_s / P_o) \times C_{no} \quad (1)$$

trong đó

C_n là nồng độ tính được từ hợp chất lưu huỳnh hoặc hydrocarbon trên cơ sở mol hoặc thể tích;

P_s là áp suất lấy mẫu tuyệt đối;

P_o là áp suất tuyệt đối của môi trường phòng thử nghiệm;

C_{no} là nồng độ của hợp chất lưu huỳnh hoặc hydrocarbon trong chất chuẩn hiệu chuẩn.

8.2.2 Hiệu chuẩn độ đáp ứng của detector – Phân tích các chất khí hiệu chuẩn để nhận được các sắc ký đồ và diện tích các pic. Xác định dải tuyến tính của phản hồi detector đối với carbon và lưu huỳnh sử dụng phương pháp bơm mẫu như mô phỏng tại 8.2.1. Đường chuẩn tuyến tính được xây dựng theo hệ số tương quan tuyến tính đã tính được. Tính hệ số phản hồi tương đối của lưu huỳnh và carbon của từng hợp chất tại áp suất khí quyển theo:

$$F_n = (C_n / A_n) \times L_n \quad (2)$$

trong đó

F_n là hệ số phản hồi của phép đo hợp chất trên cơ sở lưu huỳnh (hệ số phản hồi lưu huỳnh) hoặc carbon (hệ số phản hồi carbon);

C_n là nồng độ của hợp chất trong chất khí được lấy mẫu trên cơ sở mol hoặc thể tích;

A_n là diện tích pic của hợp chất đo được;

L_n là mol của lưu huỳnh hoặc carbon trong hợp chất.

Ví dụ:

Giả sử 1,0 ppmv dimethyl sulfide (DMS) được bơm vào GC bằng vòng nạp mẫu có thể tích cố định 0,25 mL. Diện tích pic của các tín hiệu lưu huỳnh và carbon là 2000 và 500 số đếm.

1 ppmv DMS = 2 ppmv carbon = 1 ppmv lưu huỳnh

Hệ số phản hồi carbon (CRF) = 2 ppmv carbon/2000 = 0,001 ppmv carbon

Hệ số phản hồi lưu huỳnh (SRF) = 1 ppmv lưu huỳnh/500 = 0,002 ppmv lưu huỳnh.

Đối với tất cả các cấu tử lưu huỳnh SRF không được vượt 10 % chênh lệch. Tương tự, đối với tất cả các cấu tử hydrocarbon CRF không được vượt 10 % chênh lệch. Hàng ngày phải sử dụng chất chuẩn hiệu chuẩn nhiều thành phần hoặc chất chuẩn kiểm soát hoặc mẫu thử để kiểm tra xác nhận điều trên. Sự thay đổi hàng ngày của F_n không được lớn hơn 5 %. Detector phải được duy trì, tốc độ dòng được điều chỉnh để tối ưu hóa tính năng của detector, và detector phải được tiến hành hiệu chuẩn lại toàn diện để có độ nhạy và tuyến tính tối ưu nếu F_n vượt quá giới hạn này.

8.2.3 Các cản trở – Phải giảm thiểu các hiện tượng nhiễu phổ để đảm bảo định lượng tin cậy. Việc tối ưu hóa các dòng khí bổ sung và thuốc thử của detector, giảm thể tích bơm mẫu và thổi bỏ các cấu tử nhẹ như methan và ethan, trước khi chúng vào detector là được chấp nhận và đôi khi là cách cần thiết để cải tiến hiệu suất. Nồng độ cao của một cấu tử hydrocarbon có thể gây nhiễu cho phép đo hợp chất lưu huỳnh rửa giải ngay sát cấu tử hydrocarbon đó nếu sự tách sắc ký của chúng không phù hợp và độ chọn lọc của phép đo lưu huỳnh so với carbon ($> 3 \times 10^4$) là không đủ. Ví dụ, một lượng lớn propan có mặt trong mẫu nhiên liệu dạng khí có thể gây cản trở phép đo carbonyl sulfide khi sử dụng cột methyl silicon. Phép đo H_2S có thể bị ảnh hưởng do trong các mẫu khí có một lượng lớn ethan. Có thể sử dụng cột GC khác để tách tốt hơn propan và COS hoặc ethan và H_2S . Cần tiến hành các phép thử để kiểm tra xác nhận các cản trở có thể xảy ra.

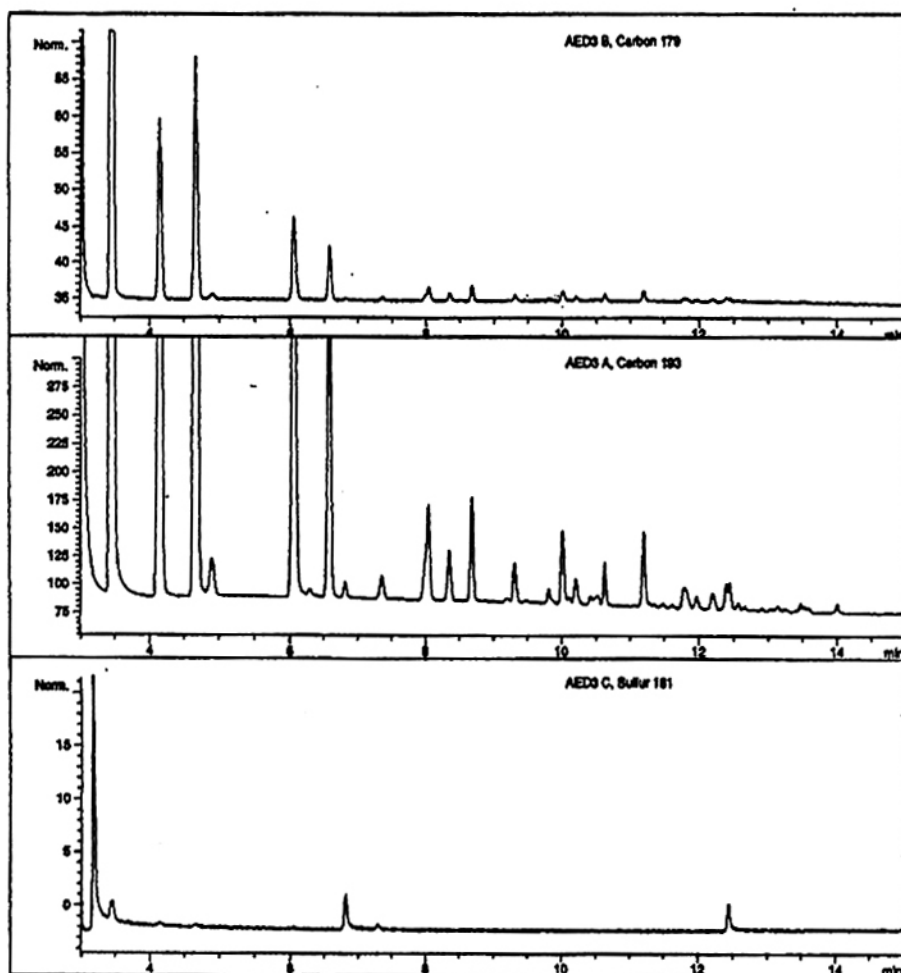
8.2.3.1 Thêm chất chuẩn – Có thể sử dụng các phương pháp cho thêm chất chuẩn vào để xác định các hiện tượng cản trở. Việc cho thêm chất chuẩn có thể thực hiện bằng cách bơm đồng thời khí chuẩn với mẫu khí sử dụng van bơm 10-cổng hoặc bằng cách phân tích mẫu đã cho thêm một thể tích đã biết của chất khí. Khí chuẩn này phải có chứa các cấu tử có thể bị cản trở. Thời gian lưu và các phần thu hồi của các cấu tử thêm được sử dụng để kiểm tra xác nhận các cản trở có thể có. Các phần thu hồi có thể chấp nhận của các cấu tử có mặt tại các nồng độ mà rơi vào khoảng giữa của đường chuẩn tuyến tính sẽ tốt hơn 90 %. Các phần thu hồi thấp hơn hoặc cao hơn không chấp nhận được cho thấy có các cản trở nền hoặc có các vấn đề khác trong phép phân tích.

8.2.3.2 Pha loãng nền – Khí mẫu có thể được pha loãng bằng khí trơ tinh khiết và đem phân tích để phát hiện và đôi khi làm giảm các cản trở có thể xảy ra.

8.3 Sắc ký – Sắc ký đồ của một phép phân tích khí thiên nhiên thông thường được thể hiện trên Hình 1 (sự phản hồi tương ứng theo thời gian lưu). Thời gian lưu của các cấu tử lưu huỳnh và hydrocarbon đã chọn được đưa ra để tham chiếu (Bảng 2). Thời gian lưu có thể thay đổi đáng kể tùy thuộc vào các điều kiện sắc ký. Trình tự rửa giải và độ doãng rộng của các pic lưu huỳnh và hydrocarbon phải được duy trì giống nhau. Sự phân giải là phù hợp được khi đạt được sự phân tách đường nền của các pic liền kề. Sự phân tách đường nền của hai pic được xác định khi tín hiệu detector phát xạ nguyên tử (AED) của hợp chất đầu tiên quay trở về một điểm ít nhất là thấp hơn 5 % của pic nhỏ nhất trong hai pic

Bảng 2 – Thời gian lưu của các cấu tử lưu huỳnh và hydrocarbon khác nhau

| RT, min | Hợp chất | RT, min | Hợp chất | RT, min | Hợp chất |
|---------|--------------------|---------|------------------|---------|----------------------|
| 3,23 | H ₂ S | 7,60 | IprSH | 12,66 | <i>n</i> -Octan |
| 3,43 | COS | 8,03 | 2-Methylpentan | 12,81 | THT |
| 3,50 | Propan | 8,43 | TBM | 13,43 | Ethylbenzen |
| 4,04 | <i>i</i> -butan | 8,63 | NPrSH | 13,55 | MEDS |
| 4,53 | <i>n</i> -butan | 8,75 | <i>n</i> -hexan | 13,66 | <i>m,p</i> -Xylen |
| 4,67 | MeSH | 8,87 | MES | 14,29 | <i>o</i> -Xylen |
| 4,72 | 2,2 Dimethylpropan | 9,00 | Thiophen | 14,42 | <i>n</i> -Nonan |
| 5,92 | <i>i</i> -pentan | 10,06 | Benzen | 15,98 | <i>n</i> -Decan |
| 6,30 | EtSH | 10,22 | Cyclohexan | 17,40 | <i>n</i> -Undecan |
| 6,47 | <i>n</i> -Pentan | 10,45 | DES | 18,73 | <i>n</i> -Dodecan |
| 6,77 | DMS | 10,85 | <i>n</i> -heptan | 20,03 | <i>n</i> -Tridecan |
| 7,23 | CS ₂ | 11,45 | DMDS | 21,23 | <i>n</i> -Tetradecan |
| 7,27 | 2,2 Dimethylbutan | 11,76 | Toluen | 22,67 | <i>n</i> -Pentadecan |



Hình 1 – Các sắc ký đồ (C-179, C-193, S-181) của khí thiên nhiên tổng hợp có chứa H_2S , COS, DMS và THT

9 Cách tiến hành

9.1 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

9.1.1 Mẫu khí – Các mẫu được chuyển đến phòng thử nghiệm trong các vật chứa mẫu đặc biệt được ổn định dưới áp suất cao hoặc trong các túi Tedlar tại áp suất khí quyển. Mẫu phải được phân tích càng nhanh càng tốt trong vòng từ 1 ngày đến 7 ngày kể từ khi lấy mẫu, tùy thuộc vào loại vật chứa để bảo quản.

9.2 Lắp đặt thiết bị – Lắp đặt GC-AED theo các thông số vận hành máy sắc ký nêu tại Bảng 1.

9.3 Kiểm tra hiệu suất thiết bị – Cần phân tích các chất chuẩn hoặc các mẫu đã chọn, theo phương thức song song, để kiểm tra xác nhận tính năng của máy sắc ký (xem 8.3), thời gian lưu (Bảng 1), và các hệ số phản hồi (xem 8.2.2). Các cấu tử có mặt phải được nhận dạng chính xác trên

cơ sở thời gian lưu (RT_s). Sự thay đổi hàng ngày của các hệ số phản hồi không được vượt quá 10 %. Nếu không đáp ứng các tiêu chí trên thì hệ thống phải được bảo dưỡng và hiệu chuẩn lại.

9.4 Hiệu chuẩn ngoại – Tiến hành phân tích hỗn hợp chất chuẩn hiệu chuẩn ít nhất hai lần trong một ngày hoặc với tần suất yêu cầu để kiểm tra xác nhận đường hiệu chuẩn đã xác định tại 8.2.1 và 8.2.2 và xác định các hệ số phản hồi tiêu chuẩn đối với phép phân tích mẫu thử. Sự chênh lệch của các hệ số phản hồi tìm được tại thời điểm bắt đầu và kết thúc của từng lần chạy hoặc của một loạt các lần chạy trong vòng 24 h không được vượt quá 5 %.

9.5 Phân tích mẫu – Hút chân không và thổi sạch các tuyến dẫn từ vật chứa mẫu qua vòng mẫu trong thiết bị sắc ký khí. Bơm 0,25 mL bằng van mẫu khí như nêu tại 8.2.1. Nếu cỡ mẫu vượt quá dải tuyến tính của detector, thì giảm cỡ mẫu bằng cách sử dụng vòng mẫu nhỏ hơn hoặc áp suất lấy mẫu thấp hơn. Cách khác, có thể sử dụng mẫu pha loãng. Tiến hành phân tích theo các điều kiện qui định tại Bảng 1. Nhận được các số liệu sắc ký đồ thông qua hệ thống các số liệu sắc ký trên cơ sở máy tính. Kiểm tra màn hình hiển thị đối với các sai số (ví dụ, số liệu cấu tử ngoài phạm vi) và nếu cần thì lặp lại quá trình bơm và phân tích. Sự chênh lệch giữa các diện tích pic tương ứng của các lần chạy lặp lại không được vượt quá 5 % đối với các hợp chất có mặt tại các nồng độ bằng hoặc lớn hơn 50 lần so với các giới hạn phát hiện tương ứng của chúng. Cần cho thêm chất chuẩn hoặc pha loãng chất nền để nhận dạng các cản trở có thể có và cải thiện phép định tính và định lượng.

9.6 Nhận dạng các hợp chất – Lưu huỳnh và hydrocarbon được nhận dạng bởi thời gian lưu của chúng được thiết lập trong quá trình hiệu chuẩn. Carbon và lưu huỳnh được xác định trong từng hợp chất được sử dụng để khẳng định sự nhận dạng trên cơ sở tỷ lệ carbon/lưu huỳnh. Các lượng carbon và hydro được xác định trong các lần chạy sắc ký khí riêng biệt tại 498 nm và 486 nm có thể sử dụng để khẳng định thêm sự nhận dạng trên cơ sở tỷ lệ carbon/hydro của hydrocarbon thơm và các hydrocarbon không no khác. Tất cả các hợp chất không phù hợp các chất chuẩn được nhận dạng là chưa biết. Các nhóm hydrocarbon được phân loại theo các số hydrocarbon sử dụng *n*-alkan để so sánh. Nhóm hydrocarbon C_n - C_{n+1} bao gồm tất cả các hợp chất được rửa giải giữa các pic nC_n và nC_{n+1} bao gồm cả nC_n và nC_{n+1} .

10 Tính kết quả

10.1 Xác định diện tích pic sắc ký của từng cấu tử và sử dụng hệ số phản hồi (Phương trình 2) nhận được từ phép hiệu chuẩn để tính lượng của từng hợp chất lưu huỳnh hoặc hydrocarbon có mặt được hiệu chỉnh về áp suất bơm. Sử dụng hệ số phản hồi của hợp chất hiệu chuẩn gần nhất để tính lượng của hợp chất chưa biết và báo cáo là lượng lưu huỳnh hoặc carbon.

$$C_n = (A_n \times P_s/P_n) \times F_n/L_n \quad (3)$$

trong đó

C_n là nồng độ của hợp chất hoặc nhóm hợp chất trong khí trên cơ sở mol hoặc thể tích (ppmv);

TCVN 10145:2013

- A_n là diện tích pic của hợp chất hoặc nhóm hợp chất đo được;
- F_n là hệ số phản hồi của hợp chất hoặc hợp chất liền kề trên cơ sở phát hiện carbon hoặc lưu huỳnh (ppmv trên đơn vị diện tích);
- P_o là áp suất tại phòng thử nghiệm;
- P_n là áp suất lấy mẫu;
- L_n là số mol của lưu huỳnh hoặc carbon trong hợp chất.
- $L_n = 1$ đối với tất cả các hợp chất lưu huỳnh chưa biết được báo cáo là các hợp chất lưu huỳnh đơn;
- $L_n =$ số carbon (x) đối với nhóm hydrocarbon của C_x-C_{x+1} được báo cáo là C_x .

10.2 Lưu huỳnh tổng có thể tính được bằng cách cộng hàm lượng lưu huỳnh có mặt trong tất cả các loại lưu huỳnh.

$$S_{\text{tổng}} = \sum (L_n \times C_n) \quad (4)$$

trong đó

- C_n là nồng độ của hợp chất lưu huỳnh trên cơ sở mol hoặc thể tích (ppmv);
- L_n là số mol của lưu huỳnh trong hợp chất.

10.3 Carbon tổng của propan và các cấu tử nặng hơn trong mẫu có thể tính được bằng cách cộng hàm lượng carbon có mặt trong tất cả các loại carbon.

$$S_{\text{tổng}} = \sum (L_n \times C_n) \quad (54)$$

trong đó

- C_n là nồng độ của hợp chất carbon trên cơ sở mol hoặc thể tích (ppmv);
- L_n là số mol của carbon trong hợp chất.

10.4 Chuyển đổi đơn vị

$C_n (\text{mg}/\text{m}^3) = C_n (\text{ppmv}) \times$ phân tử lượng tương đối của hợp chất/thể tích mol trong một lít.

$S_{\text{tổng}} (\text{mg}/\text{m}^3) = S_{\text{tổng}} (\text{ppmv}) \times$ nguyên tử lượng tương đối của lưu huỳnh/thể tích mol trong một lít.

$C_{\text{tổng}} (\text{mg}/\text{m}^3) = C_{\text{tổng}} (\text{ppmv}) \times$ nguyên tử lượng tương đối của carbon/thể tích mol trong một lít.

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo nhận dạng và nồng độ của từng hợp chất lưu huỳnh riêng lẻ, hydrocarbon C_5-C_8 và các hợp chất thơm (benzen, toluen, ethylbenzen và xylen), và các nhóm của hydrocarbon, C_6+ , C_n-C_{n+1} , như C_6-C_7 , C_7-C_8 , C_8-C_9 , và C_9-C_{10} v.v...theo ppmv. Báo cáo tổng các cấu tử lưu huỳnh phát hiện được chính xác đến ppmv hoặc mg/M^3 là lưu huỳnh tổng.

12 Độ chụm và độ chệch

12.1 Độ chụm – Chưa thực hiện chương trình nghiên cứu liên phòng đối với tiêu chuẩn này để chứng minh các số liệu độ chụm đã nêu. Độ chụm của phương pháp này được xác định trên cơ sở hỗn hợp methan lưu huỳnh chuẩn có chứa COS, DMS và THT, có tính ổn định trong quá trình thử nghiệm, và khí thiên nhiên chuẩn có chứa alkan từ C₇-C₈ và benzen. Phương pháp kiểm tra thống kê các kết quả thử của phòng thử nghiệm như sau:

12.1.1 Độ lặp lại (một thí nghiệm viên và thiết bị) – 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 này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau.

| Hợp chất | ppmv | Độ lặp lại |
|------------------|------|------------|
| COS | 3,00 | ± 0,23 |
| DMS | 4,00 | ± 0,30 |
| THT | 6,00 | ± 0,29 |
| <i>n</i> -Pentan | 1000 | ± 38 |
| <i>n</i> -Hexan | 530 | ± 36 |
| Benzen | 530 | ± 53 |

12.1.2 Độ tái lập (các thí nghiệm viên, thiết bị và các phòng thử nghiệm khác nhau) – Tại thời điểm này không có các số liệu về độ tái lập của hydrocarbon. Không có sẵn các mẫu chuẩn lưu huỳnh có tính ổn định trong khoảng thời gian dài mà được yêu cầu cho phép xác định này, do vậy không xác định được độ tái lập.

12.2 Độ chệch - Chưa xác định được độ chệch của phép đo hydrocarbon. Do không có chất chuẩn lưu huỳnh được chấp nhận để xác định độ chệch của phép đo lưu huỳnh, nên không có qui định về độ chệch.