

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 10146:2013

ASTM D 7493-08

Xuất bản lần 1

**KHÍ THIÊN NHIÊN VÀ NHIÊN LIỆU DẠNG KHÍ –
XÁC ĐỊNH TRỰC TUYẾN CÁC HỢP CHẤT LƯU HUỖNH
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ
VÀ DETECTOR ĐIỆN HÓA**

*Standard Test Method for Online Measurement of Sulfur Compounds in Natural Gas
and Gaseous Fuels by Gas Chromatograph and Electrochemical Detection*

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 10146:2013 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 7493-08 *Standard Test Method for Online Measurement of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatograph and Electrochemical Detection*, với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 7493-08 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 10146:2013 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 trực tuyến các hợp chất lưu huỳnh bằng phương pháp sắc ký khí và detector điện hóa

Standard test method for online measurement of sulfur compounds by gas chromatography and electrochemical detection

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp đo trực tuyến các hợp chất bay hơi chứa lưu huỳnh trong các nhiên liệu dạng khí bằng sắc ký khí (GC) và detector điện hóa (EC). Phương pháp này có thể áp dụng cho hydro sulfide, mercaptan C1-C4, các sulfide và tetrahydrothiophen (THT).

1.1.1 Phương pháp này không xác định carbonyl sulfide (COS).

1.1.2 Dải phát hiện đối với các hợp chất lưu huỳnh xấp xỉ từ 0,1 PPMv đến 100 PPMv hoặc từ 0,1 mg/m³ đến 100 mg/m³. Dải phát hiện có thể khác nhau tùy thuộc vào thể tích mẫu bơm vào, khả năng tách pic sắc ký và độ nhạy của detector EC cụ thể.

1.2 Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp GC-EC sử dụng các cột GC nhồi và detector đặc thù để minh họa đối với khí thiên nhiên và nhiên liệu dạng khí khác có thành phần chủ yếu là các hydrocarbon nhẹ. Có thể sử dụng các cột GC khác, các detector khác loại và các thông số của thiết bị khác cho phép phân tích tương tự hoặc cho các loại nhiên liệu khí khác nhau, miễn là khả năng tách sắc ký phù hợp và đạt được khả năng phát hiện tốt nhất các hợp chất này.

1.3 Tiêu chuẩn này không nhằm mục đích nhận dạng và xác định tất cả các dạng lưu huỳnh riêng lẻ, mà chủ yếu được sử dụng để giám sát theo dõi các hợp chất lưu huỳnh tự nhiên và các hợp chất lưu huỳnh có mùi thường có trong các loại khí nhiên liệu hoặc được sử dụng làm tác nhân cảnh báo bằng mùi trong các khí nhiên liệu.

1.4 Phương pháp này thông thường được sử dụng để giám sát trực tuyến lặp lại các cấu tử lưu huỳnh trong các khí nhiên liệu bằng chất chuẩn lưu huỳnh riêng lẻ. Có thể sử dụng phương pháp này cho phép đo định tính dùng cho phòng thử nghiệm với việc hiệu chuẩn toàn diện hơn. [Xem TCVN 10142 (ASTM D 5504), TCVN 10143 (ASTM D 6228), TCVN 10145 (ASTM D 6968), ASTM D 5623, ISO 19739, ISO 6326-2 và GPA 2199.)

TCVN 10146:2013

1.5 Có thể áp dụng phương pháp này để đo tất cả các hợp chất lưu huỳnh có trong không khí hoặc các khí khác, miễn là không có hợp chất nào có thể gây cản trở khả năng tách GC và xác định điện hóa bằng detector.

1.6 Tiêu chuẩn này được xây dựng cùng các ASTM D 5287, ASTM D 7165 và ASTM D 7166.

1.7 Các giá trị tính theo hệ đơn vị SI là các giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị trong ngoặc là tham khảo.

1.8 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 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 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 kế ngọn lửa.*

TCVN 10145 (ASTM D 6968), *Khí thiên nhiên và nhiên liệu dạng khí – Xác định các hợp chất lưu huỳnh và hydrocacbon thứ yếu bằng phương pháp sắc ký khí và detector phát xạ nguyên tử.*

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

ASTM D 4150, *Terminology relating to gaseous fuels (Thuật ngữ liên quan đến nhiên liệu dạng khí).*

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 tự động lấy mẫu nhiên liệu dạng khí).*

ASTM D 5623, *Test method for sulfur compounds in light petroleum liquids by gas chromatography and sulfur selective 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 D 7165, *Practice for gas chromatograph based on-line/at-line analysis for sulfur content of gaseous fuels (Phương pháp sắc ký khí dựa trên phép phân tích trực tuyến/tại tuyến đối với hàm lượng lưu huỳnh của các nhiên liệu dạng khí).*

ASTM D 7166, *Practice for total sulfur analyzer based on-line/at-line analysis for sulfur content of gaseous fuels* (Phương pháp dùng cho máy phân tích lưu huỳnh tổng dựa trên phép phân tích trực tuyến/tại tuyến đối với hàm lượng lưu huỳnh của các nhiên liệu dạng 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)

ISO 66326-2, *Gas analysis – Determination of sulfur compounds in natural gas – Part 2: Gas chromatographic method using an electrochemical detector for the determination of odoriferous sulfur compounds* (Phân tích khí – Xác định các hợp chất lưu huỳnh trong khí thiên nhiên – Phần 2: Phương pháp sắc ký khí sử dụng detector điện hóa để xác định các hợp chất lưu huỳnh có mùi)

GPA 2199, *Determination – Determination of specific sulfur compounds by capillary gas chromatography and sulfur chemiluminescence detection* (Xác định – Xác định các hợp chất lưu huỳnh cụ thể bằng sắc ký khí mao quản và detector quang hóa lưu huỳnh).

3 Thuật ngữ, định nghĩa

3.1 Các thuật ngữ thông thường dùng trong tiêu chuẩn này được nêu tại 3.2 của ASTM D 4150. Các hợp chất lưu huỳnh thường được đề cập đến bằng các ký hiệu chữ cái đầu (theo tên hóa học hoặc công thức), ví dụ,

3.2 Viết tắt

<i>hydro sulfide</i>	= H ₂ S
<i>methyl mercaptan</i>	= MeSH (MM)
<i>ethyl mercaptan</i>	= EtSH (EM)
<i>dimethyl sulfide</i>	= DMS
<i>i-Propyl mercaptan</i>	= IPM
<i>n-Propyl mercaptan</i>	= NPM
<i>t-Butyl mercaptan</i>	= TBM
<i>tetrahydrothiophene</i>	= THT hoặc Thiophane

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Nhiên liệu dạng khí được lấy mẫu trực tiếp trên đường ống để phân tích các hợp chất lưu huỳnh cụ thể và các hợp chất lưu huỳnh có hoạt tính thông thường. Các mẫu được đưa vào thiết bị GC qua hệ thống lấy mẫu trực tiếp. Các hợp chất lưu huỳnh được tách bởi cột GC và đo bằng detector EC.

TCVN 10146:2013

Phương pháp này yêu cầu hiệu chuẩn thường xuyên sử dụng các chất chuẩn ổn định. Phương pháp này phù hợp với ASTM D 7165.

4.2 Một thể tích cố định của khí nhiên liệu (thường là 0,25 mL) được bơm vào máy sắc ký khí đẳng nhiệt tại đó nó được đi qua cột Chromosorb W dài 1,2 m, đường kính trong 1,6 mm. Có thể sử dụng lượng mẫu khác với đã nêu và các cột GC khác có trang bị hoặc không có kỹ thuật cột thổi ngược để phát hiện lưu huỳnh với điều kiện tách tối ưu.

4.3 Các hợp chất lưu huỳnh cụ thể tách bằng GC được phát hiện bằng detector điện hóa sử dụng chất điện phân acid cromic. Các detector với các thiết kế khác nhau có bán sẵn trên thị trường và có thể sử dụng được.

5 Ý nghĩa và ứng dụng

5.1 Các nhiên liệu dạng khí, như khí thiên nhiên, khí dầu mỏ và khí sinh học có chứa các lượng và các loại hợp chất lưu huỳnh khác nhau. Các loại hợp chất lưu huỳnh này thường có mùi, có tính ăn mòn thiết bị, và có thể ức chế hoặc phá hủy xúc tác sử dụng trong quá trình chế biến khí và trong các sản phẩm ở khâu sử dụng cuối cùng như các xúc tác trong pin nhiên liệu. Việc xác định hàm lượng lưu huỳnh trong các hợp chất này là rất quan trọng, có ý nghĩa trong quá trình chế biến, vận hành, sử dụng, và đảm bảo tuân thủ theo các luật định liên quan.

5.2 Các lượng nhỏ (thông thường tổng từ 4 PPMv đến 6 PPMv) của các hợp chất lưu huỳnh có mùi được cho vào khí thiên nhiên và khí nhiên liệu khác nhằm mục đích an toàn. Một số các hợp chất lưu huỳnh có mùi có thể bị phản ứng và do đó có thể bị oxy hóa, tạo thành các hợp chất lưu huỳnh bền hơn, có các ngưỡng mùi thấp hơn. Các nhiên liệu khí này được phân tích hàm lượng các chất lưu huỳnh có mùi để trợ giúp quá trình theo dõi giám sát và để đảm bảo các mức mùi phù hợp cho an toàn chung.

5.3 Tiêu chuẩn này đưa ra phương pháp trực tuyến để nhận dạng và định lượng các loại lưu huỳnh riêng biệt có trong nhiên liệu khí với sự hiệu chuẩn và kiểm tra xác nhận tự động.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 **Máy sắc ký** – Máy sắc ký khí công nghiệp có lò đẳng nhiệt và van bơm tự động và phần mềm cần thiết để tương tác với detector điện hóa acid chromic và dùng cho ứng dụng và hiệu năng dự kiến. Hệ thống GC phải có tính trợ, được ổn định tốt và được thụ động với khí có chứa các hợp chất lưu huỳnh đang xét để đảm bảo kết quả tin cậy.

6.1.1 **Hệ thống nạp mẫu** – Các mẫu khí được đưa vào bằng cách bơm vào vòng mẫu. Sử dụng van lấy mẫu tự động không gây phản ứng cho vòng bơm mẫu cố định. Cổng bơm mẫu phải được gia nhiệt liên tục tại nhiệt độ cao hơn đáng kể (~10 °C) so với nhiệt độ mà tại đó khí được lấy mẫu để tránh

hiện tượng ngưng tụ mẫu gây phân tách. Để chuyển mẫu từ nguồn mẫu sang van lấy mẫu khí và tới hệ thống đầu vào GC sử dụng 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. Các ống thép không gỉ phủ silica 316 và ống Teflon không thấm cũng thường được sử dụng. Các cỡ vòng lấy mẫu có thể tích-cổ định khác nhau (từ 0,25 mL đến 10,0 mL) được sử dụng đối với dải nồng độ đã định để có khả năng tách sắc ký tốt. Các vật liệu không phản ứng đã nêu cũng được sử dụng đối với vòng lấy mẫu để tránh làm phân hủy hoặc hấp thụ của các chất có hoạt tính. Khi cần thiết, có thể sử dụng xylanh thủy tinh chính xác có piston kín khí đệm-Teflon để đưa mẫu hoặc các chất chuẩn hiệu chuẩn theo cách thủ công qua vách ngăn PTFE (septum) từ phía trên các cột GC. Hệ thống lấy mẫu và đầu vào GC phải được ổn định tốt và được kiểm tra đánh giá thường xuyên về khả năng tương thích với các hàm lượng vết của các hợp chất lưu huỳnh hoạt tính, như *tert*-butyl mercaptan. Có thể sử dụng bộ chọn lọc mẫu đa dòng có lập trình và kiểm soát bằng máy tính để lấy mẫu các loại khí nhiên liệu và khí hiệu chuẩn.

6.1.2 Nhiệt độ cột – Máy sắc ký phải có khả năng duy trì nhiệt độ đẳng nhiệt, thông thường tại 65 °C với nhiệt độ thay đổi không quá 0,5 °C.

6.1.3 Khí mang và bộ kiểm soát khí detector – Kiểm soát lưu lượng không đổi của dòng khí mang và khí detector là cần thiết nhằm tối ưu và đảm bảo hiệu suất phân tích. Cách kiểm soát tốt nhất là dùng thiết bị điều chỉnh áp suất và thiết bị khống chế dòng cố định. Tốc độ dòng cố định được đo bằng thiết bị phù hợp bất kỳ 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 tốc độ dòng khí không đổi trong khoảng $\pm 1\%$ tại các tốc độ dòng yêu cầu cũng sử dụng được. Áp suất khí cung cấp 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 bù cho áp suất ngược của hệ thống.

6.1.4 Detector – Trong phương pháp này sử dụng detector EC dùng acid chromic hóa học (Hình 1). Detector được cài đặt theo yêu cầu kỹ thuật của nhà sản xuất theo ứng dụng cụ thể. Thông thường sử dụng một detector EC cho phép đo. Detector EC thứ hai có thể được sử dụng để đồng thời phát hiện hợp chất lưu huỳnh rửa giải sau như THT, dùng với cột GC ngắn hơn và/hoặc với các điều kiện tách tối ưu khác nhau.

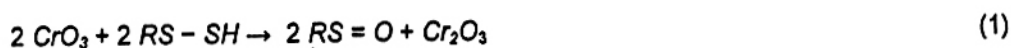
6.1.4.1 Detector gồm có một vật chứa bằng thủy tinh hoặc methyl polymethacrylate. Các điện cực là hai tấm lưới mịn bằng platin như các cực lưới được bố trí song song theo chiều thẳng đứng, được hàn trong ống thủy tinh borosilicat và nối tách riêng tới bộ khuếch đại để thu nhận các dữ liệu.

6.1.4.2 Chất điện phân là dung dịch chrom(VI) oxide trong nước cất hoặc khử ion (100 g/L hoặc 0,66 mol/L) được chứa trong bình. Ống chứa điện cực được ngâm chìm trong dung dịch điện phân sao cho chất lỏng được giữ trong ống bằng mao quản tại mức xấp xỉ ở đoạn giữa của hai điện cực.

6.1.4.3 Dòng khí từ cột GC được tháo ra một ống hẹp bằng thủy tinh hoặc bằng Teflon (có đường kính trong 2 mm) ngay ở trên điểm giữa của phần trên điện cực (thông thường 5 mm). Từng hợp chất

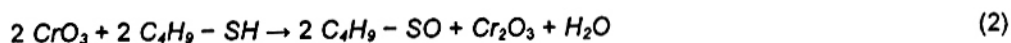
TCVN 10146:2013

lưu huỳnh liên tục rửa giải và phản ứng với acid chromic. Cơ chế phản ứng được mô tả tại Phương trình 1 và Phương trình 2. Phản ứng khử xuất hiện trên bề mặt điện cực tạo hiệu điện thế giữa hai điện cực này, do vậy sinh ra dòng điện đo được trong mạch điện có điện trở thấp. Ví dụ, t-butyl mercaptan được oxy hóa thành t-butyl sulfoxide và chrom oxide (Phương trình 2)



trong đó

R là các gốc hữu cơ, như C_xH_y .



6.2 Cột – Sử dụng cột dạng ống bằng thủy tinh hoặc PTFE dài 1 200 mm, đường kính trong bằng 1,6 mm được nhồi Chromosob W 150-180 um (80-100 mesh). Cột phải có các đặc tính về thời gian lưu và độ phân giải trong các điều kiện thực nghiệm như nêu tại 8.1. Có thể sử dụng các cột khác nếu có hiệu suất tách tương đương hoặc theo yêu cầu. Ví dụ, cột dạng ống dài 400 mm, đường kính trong 4 mm được nhồi cùng chất mang sử dụng với các detector có thiết kế khác nhau. Một cột GC thứ hai có cùng đường kính trong và cùng pha nhưng chiều dài ngắn hơn thường được sử dụng cho phép đo nhanh hơn các hợp chất lưu huỳnh rửa giải sau, như THT. Hai cột GC có thể được kết nối với nhau bằng van 10-cổng để hướng các hợp chất lưu huỳnh nhẹ và THT một cách liên tục nhằm mục đích phát hiện hoàn toàn dùng một hoặc hai detector EC. Có thể tăng tốc quá trình rửa giải THT bằng cách tăng tốc độ dòng khí mang sau khi rửa giải TBM. Cột thổi ngược không được mô tả trong phương pháp này mặc dù có thể sử dụng cách này để đuổi các cấu tử khí có thể có hại và có điểm sôi cao, có thể ảnh hưởng xấu đến cột phân tích GC và detector điện hóa. Đặc tính kỹ thuật của các cột GC là phải đạt được hiệu suất tách thích hợp các hợp chất lưu huỳnh cần phân tích với độ chụm và độ chính xác mong muốn.

6.3 Thu thập dữ liệu

6.3.1 Thiết bị và phần mềm phải có các khả năng sau:

6.3.1.1 Thể hiện sắc ký đồ bằng đồ thị.

6.3.1.2 Hiện thị diện tích các pic sắc ký trên màn hình kỹ thuật 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 ED, như áp suất khí và kiểm soát lưu lượng.

TCVN 10146:2013

thiết bị và ống riêng hoặc kết hợp các ống thấm được chứng nhận tại nhiệt độ không đổi ($\pm 0,1$ °C) và tốc độ dòng chảy không đổi. Nồng độ chuẩn được tính theo sự mất khối lượng tại nhiệt độ cố định và tốc độ làm loãng dòng khí. Các dụng cụ thấm phải được hiệu chuẩn về mặt trọng lực chính xác đến 0,01 mg. Các tạp chất bám vào từng thiết bị được phát hiện, đo, và tính vào khối lượng thất thoát, nếu chúng xuất hiện cao hơn mức 0,1 % của các dạng lưu huỳnh thấm vào. Thải bỏ các dụng cụ thấm khi hàm lượng chất lỏng giảm đến nhỏ hơn 10 % so với thể tích ban đầu. ASTM D 3609 là phương pháp hiệu chuẩn bắt buộc sử dụng cho các ống thấm.

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

7.3 Khí mang – Heli, không khí, hoặc nitơ có độ tinh khiết cao (độ tinh khiết tối thiểu bằng 99,999 %). Không khuyến khích sử dụng không khí làm khí mang khi các hợp chất lưu huỳnh cần phân tích thuộc loại có khả năng phản ứng với không khí. Tiến hành tinh chế bổ sung khí mang thì nên sử dụng tác nhân rây phân tử hoặc các tác nhân phù hợp khác để loại bỏ oxy và các hydrocarbon hoặc cả hai trong heli và nitơ. Áp suất sẵn có của khí mang phải đủ để đảm bảo tốc độ dòng khí mang không đổi (xem 6.1.4).

CHÚ THÍCH 2: Cảnh báo – Khí mang được dùng có thể lấy từ nguồn khí nén dưới áp suất cao.

7.4 Oxid chromic – Cấp thuốc thử (độ tinh khiết tối thiểu bằng 99,9 %).

CHÚ THÍCH 3: Cảnh báo – Hóa chất có tính độc, Cần thận khi xử lý phải dùng găng tay cao su. Khi thải phải được giảm thiểu hoạt tính và xử lý đúng qui định.

8 Chuẩn bị thiết bị và hiệu chuẩn

8.1 Máy 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.

8.2 Detector điện hóa– Đưa detector vào vận hành theo từng bước hướng dẫn của nhà sản xuất. Nói chung, cẩn thận tháo bộ detector thủy tinh ra khỏi bình chứa chưa có acid chromic. Nạp dung dịch acid chromic vào bình đến vạch nước, cao khoảng 3 cm. Từ từ đưa detector vào bình cho đến khi dung dịch acid chromic đạt và vượt qua điện cực phía trên. Nâng từ từ detector đến mức dung dịch ở dưới mép trên điện cực 1 cm. Dung dịch này lơ lửng trong ống detector nhờ tác động mao quản. Lặp lại quá trình đưa detector thủy tinh vào nếu xuất hiện các bọt khí hoặc mức dung dịch trong ống detector không đạt yêu cầu, hoặc xảy ra cả hai hiện tượng trên.

8.3 Bơm mẫu – Sử dụng vòng mẫu có kích cỡ cố định cho việc bơm mẫu để kiểm tra. Có thể xác định đường hiệu chuẩn tuyến tính bằng cách sử dụng các chất chuẩn có các nồng độ khác nhau hoặc bằng các vòng mẫu có các kích cỡ khác nhau.

8.4 Sắc ký – Một sắc ký đồ của các phép phân tích lưu huỳnh điển hình tại các mức PPMv được thể hiện trên Hình 2 (độ phản hồi tương đối theo thời gian lưu) và thời gian lưu của chúng được nêu tại cột 1, Bảng 2. Thời gian lưu của các hợp chất lưu huỳnh đã chọn sử dụng các thông số cài đặt thiết bị khác nhau cũng được nêu tại Bảng 2 để tham khảo. Thời gian lưu có thể thay đổi đáng kể tùy thuộc vào các điều kiện sắc ký. Trình tự rửa giải và độ dẫn rộng của các pic lưu huỳnh phải duy trì giống nhau. Độ phân giải phù hợp được xác định như sự tách đường nền của các pic liền kề sẽ được thử nghiệm, mặc dù độ doãng rộng pic đặc trưng của GC được cho là đặc điểm riêng của detector EC và thường quan sát thấy các hiện tượng chồng pick đáng kể. Sự tách hoàn toàn đường nền của hai pic thông thường được xác định theo tín hiệu đặc trưng ED của các hợp chất đầu tiên tại điểm ít nhất dưới 5 % so với pic nhỏ hơn trong hai pic. Sự tách đường nền kém hơn có thể dẫn đến độ chụm thấp hơn và độ chệch lớn hơn. Phải kiểm tra kỹ sắc ký GC-ED bằng việc bơm mẫu. Nồng độ cao bất thường của các cấu tử hydrocacbon có thể gây nhiễu cho phép đo, mặc dù các nồng độ khí thiên nhiên điển hình trước đó không thể hiện bất kỳ sự trở ngại nào cho phép đo lưu huỳnh. Có thể thực hiện các phép thử để kiểm tra xác nhận các cản trở của detector và sắc ký có thể xảy ra.

8.5 Hiệu chuẩn độ đáp ứng của detector – Tiến hành phân tích hiệu chuẩn khí sẽ nhận được sắc ký đồ và diện tích pic để tính toán hệ số phản hồi theo Phương trình 3 (ASTM D 4626). Các hệ số phản hồi của các hợp chất lưu huỳnh khác nhau thay đổi đáng kể như nêu tại Bảng 3. Xác định dải tuyến tính độ nhạy của detector đối với từng hợp chất lưu huỳnh. Đường chuẩn tuyến tính được xây dựng bằng hệ số tương quan tuyến tính đã tính được. Độ tuyến tính của detector là rất quan trọng đối với độ chính xác của phép đo trực tuyến và phải được kiểm tra xác nhận thường xuyên theo khuyến cáo của nhà sản xuất.

$$F_n = C_n / A_n \quad (3)$$

trong đó

F_n là hệ số phản hồi của hợp chất lưu huỳnh;

C_n là nồng độ của hợp chất lưu huỳnh trong mẫu khí tính theo đơn vị đo thông thường;

A_n là diện tích pic của hợp chất đo được.

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

Vòng nạp mẫu	0,25 mL tại 10 °C trên nhiệt độ lò cột GC
Loại bơm:	Vòng nạp mẫu
Khí mang:	He, không khí hoặc nitơ tại 12 mL/min với detector micro EC
Lò sấy cột:	Đẳng nhiệt, 65 °C
Detector:	Thuốc thử và các thông số vận hành thiết bị theo khuyến cáo của nhà sản xuất GC-EC

Bảng 2 – Thời gian lưu điển hình của các hợp chất lưu huỳnh tại các lần chạy GC-ECD khác nhau

Thiết bị GC-ED	GC-ED #1	GC-ED #2	GC-ED #3
Cột GC và các thông số	Đường kính trong $\frac{1}{8}$ in. x Chiều dài 70 cm, N ₂ , 12 mL/min, 65 °C	Đường kính trong 1,6 mm x Chiều dài 1200 mm, N ₂ , 100 mL/min, 20 °C	Đường kính trong 4 mm x Chiều dài 400 mm, N ₂ , 100 mL/min, 20 °C
Kích cỡ detector	5 x 20 mm	5 x 20 mm	30 x 25 mm
Hợp chất lưu huỳnh	Thời gian lưu (s)	Thời gian lưu (s)	Thời gian lưu (s)
Hydro sulfide, H ₂ S	30	30	30
Methyl mercaptan (MM)	70	66	60
Ethyl mercaptan (EISH)	105	150	80
Dimethyl sulfide (DMS)	120	200	80
i-Propyl mercaptan (IPM)	160	240	160
t-butyl mercaptan (TBM)	220	342	240
n-Propyl mercaptan (NPM)	265	426	290
i-butyl mercaptan (IBM)	440	...	560
n-butyl mercaptan (NBM)	585
Thiophane (THT)	900 ^A	720 ^A	2100

^A Sử dụng cột GC ngắn hơn để đồng thời phân tích nhanh THT.

Bảng 3 – Các thông số vận hành sắc ký khí đặc trưng

Hợp chất	Hệ số phản hồi tương đối theo DMS
Hydro sulfide, H ₂ S	2,3
Methyl mercaptan (MM)	0,75
Dimethyl sulfide (DMS)	1
i-Propyl mercaptan (IPM)	2,12
t-butyl mercaptan (TBM)	1,8
Thiophane (THT)	0,94

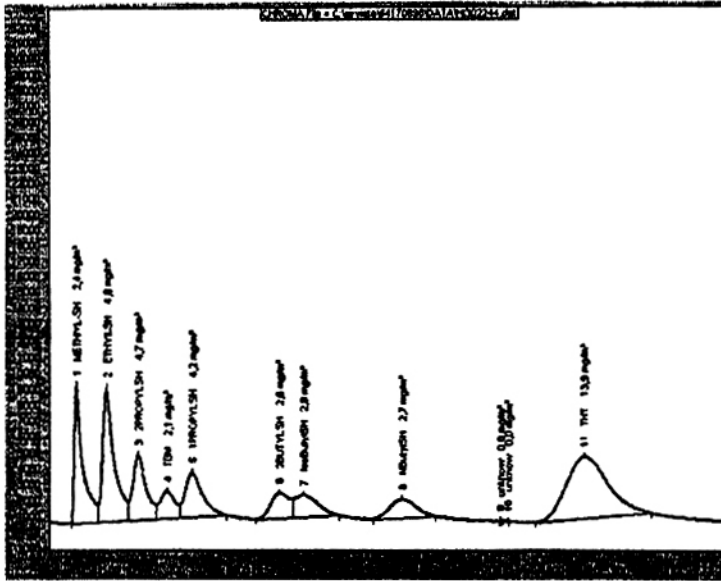
8.5.1 Ví dụ: Giả sử 1,0 PPMm của dimethyl sulfide (DMS) được bơm vào GC có vòng mẫu cố định 0,25 mL. Các diện tích pic với độ nhạy của lưu huỳnh là 2000 số đếm.

$$1 \text{ PPMv DMS} = 1 \text{ PPMv lưu huỳnh}$$

$$\text{Hệ số phản hồi DMS (RF}_{\text{dms}}) = 1 \text{ PPMv}/2000 = 0,0005 \text{ PPMv DMS trên số đếm diện tích}$$

hàng ngày phải sử dụng một chất chuẩn hiệu chuẩn chứa một cấu tử hoặc một chất chuẩn kiểm soát hoặc sử dụng mẫu để kiểm tra xác nhận hệ số phản hồi của các hợp chất lưu huỳnh. Sự thay đổi hàng ngày của thời gian lưu không được vượt RSD (độ lệch chuẩn tương đối) $\pm 1\%$. Sự thay đổi

àng ngày của F_n không được lớn hơn 5 %. Mức điện phân của detector phải được duy trì và detector phải được hiệu chuẩn lại để có độ nhạy tối ưu nếu F_n vượt quá giới hạn này. Việc hiệu chuẩn tự động định kỳ được khuyến cáo để theo dõi giám sát phép đo trực tuyến.



Hình 2 – Sắc ký đồ lưu huỳnh điện hình GC-ED của chất chuẩn lưu huỳnh hỗn hợp

9 Cách tiến hành

9.1 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

9.1.1 Mẫu khí – Các mẫu được chuyển từ nguồn khí đến thiết bị GC-EC bằng cách sử dụng hệ thống lấy mẫu trực tuyến thích hợp và có tính trơ như qui định tại ASTM D 7165 hoặc ASTM D 7166, hoặc cả hai tiêu chuẩn trên. Các mẫu có thể được chuyển đến phòng thử nghiệm trong các vật chứa có áp suất cao được điều hòa đặc biệt hoặc trong các túi Tedlar tại áp suất môi trường để thực hiện các phép phân tích độc lập.

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

9.3 Kiểm tra hiệu suất thiết bị – Phân tích các chất chuẩn kiểm soát hoặc các mẫu đã chọn, theo phương thức song song nếu cần, để xác nhận tính năng sắc ký (xem 8.1), thời gian lưu (RT) (Bảng 1) và các hệ số phản hồi (RF) (xem 8.5). Các cấu tử có mặt phải được nhận dạng chính xác trên cơ sở RT. Sự thay đổi hàng ngày của các hệ số phản hồi không được vượt quá 5 %. 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, phân tích hỗn hợp chất chuẩn hiệu chuẩn để kiểm tra xác nhận đường chuẩn đã xác định tại 8.5 và xác định các hệ số phản hồi tiêu chuẩn đối với phép

TCVN 10146:2013

phân tích mẫu. 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 – Thổi xả các đường lấy mẫu từ điểm nhận mẫu qua vòng mẫu trong thiết bị sắc ký khí. Bơm 0,25 mL vào vòng nạp mẫu bằng van mẫu khí. Nếu cỡ mẫu cho kết quả ra ngoài dải tuyến tính của detector, thì thay đổi cỡ mẫu bằng cách sử dụng vòng mẫu nhỏ hơn hoặc lớn hơn. Tiến hành phân tích theo các điều kiện qui định tại Bảng 1. Nhận các số liệu sắc ký thông qua hệ thống các số liệu sắc ký trên máy tính cơ sở. Kiểm tra đồ thị trên màn hình đối với các sai số (ví dụ, số liệu cầu 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 cầu tử có mặt tại các nồng độ bằng hoặc lớn hơn 50 lần so với các giới hạn phát hiện tương ứng của chúng. Cần thực hiện bổ sung 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.

10 Tính kết quả

10.1 Xác định diện tích pic sắc ký của từng cầu tử và sử dụng hệ số phản hồi (Phương trình 4) nhận được từ phép hiệu chuẩn để tính lượng của từng hợp chất lưu huỳnh có mặt.

$$C_n = A_n \times F_n \tag{4}$$

trong đó

- C_n là nồng độ của hợp chất trong mẫu khí tính theo đơn vị thông thường (PPMv, mg/M³, v.v.);
- A_n là diện tích pic của hợp chất đo được;
- F_n là hệ số phản hồi lưu huỳnh của hợp chất (PPMv, mg/M³ trên đơn vị diện tích);

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo nhận dạng và nồng độ của từng hợp chất lưu huỳnh riêng lẻ theo các đơn vị thông thường.

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. 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 một thiết bị) – Sự chênh lệch giữa các kết quả liên tiếp thu được từ một thiết bị phân tích tự động trực tuyến tiến hành trên một hợp chất lưu huỳnh đơn lẻ 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. Xem Bảng 4.

12.1.2 Độ tái lập (các thí nghiệm viên, thiết bị và các nơi thử nghiệm khác nhau) – Chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập, đơn lẻ nhận được do các thí nghiệm viên khác nhau thực hiện trên các máy phân tích GC-EC trực tuyến khác nhau sử dụng cùng một mẫu thử, trong 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 đây. (Các kết quả thực nghiệm sẽ được xác định).

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

Bảng 4 – Độ lặp lại của phép đo các hợp chất lưu huỳnh cụ thể trong nitơ

Hợp chất	PPMv	Độ lặp lại
H ₂ S	5,85	± 0,047
MM	6,34	± 0,048
IPM	1,15	± 0,016
TBM	2,49	± 0,011
THT	4,91	± 0,070