

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 6703:2010
ASTM D 3606-07**

Xuất bản lần 3

**XĂNG HÀNG KHÔNG VÀ XĂNG ĐỘNG CƠ THÀNH PHẨM –
XÁC ĐỊNH BENZEN VÀ TOLUEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP
SẮC KÝ KHÍ**

*Standard test method for determination of benzene and toluene in finished motor
and aviation gasoline by gas chromatography*

HÀ NỘI – 2010

Lời nói đầu

TCVN 6703:2010 thay thế cho TCVN 6703:2006.

TCVN 6703:2010 chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 3606–07 *Standard test method for determination of benzene and toluene in finished motor and aviation 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 3606–07 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 6703:2010 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.

Xăng hàng không và xăng động cơ thành phẩm – Xác định benzen và toluen bằng phương pháp sắc ký khí

Standard test method for determination of benzene and toluene in finished motor and aviation gasoline by gas chromatography

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng benzen, toluen trong xăng hàng không và xăng động cơ thành phẩm bằng phương pháp sắc ký khí.

1.2 Có thể xác định hàm lượng benzen trong khoảng từ 0,1 % đến 5 % thể tích và hàm lượng toluen trong khoảng từ 2 % đến 20 % thể tích.

1.3 Để xác định độ chụm của phương pháp này, sử dụng xăng thông thường hoặc xăng có chứa oxygenat (các ete như metyl tert-butyl ete, etyl tert-butyl ete và tert-amyl metyl ete).

1.4 Metanol có thể gây ảnh hưởng. Điều A.1 Phụ lục A trình bày cách để điều chỉnh phương pháp thử này để phân tích các mẫu có chứa etanol.

1.5 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị trong ngoặc đơn 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 phải có trách nhiệm thiết lập các nguyên tắc về an toàn và 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 6777 (ASTM D 4057), *Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công*.

ASTM E 694, *Specification for laboratory glass volumetric apparatus (Yêu cầu kỹ thuật đối với dụng cụ thủy tinh định mức dùng trong phòng thử nghiệm)*.

TCVN 6703:2010

ASTM E 969, *Specification for glass volumetric (transfer) pipets (Yêu cầu kỹ thuật đối với pipet thủy tinh định mức).*

ASTM E 1044, *Specification for glass serological pipets (general purpose and kahn) (Yêu cầu kỹ thuật đối với pipet thủy tinh dùng trong huyết học).*

ASTM E 1293, *Specification for glass measuring pipets (Yêu cầu kỹ thuật đối với pipet thủy tinh dùng để đo).*

3 Tóm tắt phương pháp

Cho chất chuẩn nội methyl ethyl keton (MEK) vào mẫu thử, sau đó bơm mẫu vào thiết bị sắc ký khí có hai cột mắc nối tiếp. Trước tiên mẫu thử sẽ đi qua cột nhồi với pha không phân cực như dimethylpolysiloxan (8.1.1) để tách các cấu tử theo điểm sôi. Sau khi octan được tách ra, dòng qua cột không phân cực được đổi chiều để đẩy các cấu tử nặng hơn octan ra. Sau đó octan và các

cấu tử nhẹ hơn đi qua cột nhồi với pha phân cực cao như 1, 2, 3 - tris (2 - cyanoetoxy) propan (8.1.2) để tách các hợp chất thơm và không thơm. Các cấu tử đã tách ra được phát hiện bằng detector dẫn nhiệt. Tín hiệu từ detector được ghi lại, đo diện tích các pic và tính nồng độ của từng cấu tử dựa trên chất chuẩn nội.

4 Ý nghĩa và ứng dụng

Benzen được xếp vào loại hoá chất độc. Biết nồng độ của hoá chất này sẽ giúp việc đánh giá khả năng gây hại cho sức khỏe có thể xảy ra đối với người tiếp xúc với xăng. Tiêu chuẩn này không áp dụng để đánh giá các nguy hiểm đó.

5 Thiết bị và dụng cụ

5.1 Thiết bị sắc ký

Có thể dùng thiết bị sắc ký bất kỳ có trang bị hệ thống thổi ngược và detector dẫn nhiệt vận hành theo các điều kiện trong Bảng 1. Có thể sử dụng một trong hai hệ thống thổi ngược: hệ thống có áp, mô tả trên Hình 1 và hệ thống van đổi chiều, mô tả trên Hình 2.

5.2 Cột

5.2.1 Cột A

Sử dụng cột bằng thép không gỉ có chiều dài 0,8 m (2,5 ft), đường kính ngoài 3,2 mm (1/8 in) nhồi với dimethylpolysiloxan (ví dụ, OV - 101) 10 % khối lượng Chromosorb W, 60 mesh đến 80

mesh.

5.2.2 Cột B

Sử dụng cột bằng thép không gỉ có chiều dài 4,6 m (15 ft), đường kính ngoài 3,2 mm nhồi với TCEP 20 % khối lượng Chromosorb P, 80 mesh đến 100 mesh.

Bảng 1 - Các thông số của thiết bị

Detector	Dẫn nhiệt
Cột:	hai cột, bằng thép không gỉ
Chiều dài, m	(A) 0,8; (B) 4,6
Đường kính ngoài, mm	3,2
Pha tĩnh	(A) Metyl silicon, 10% khối lượng (B) TCEP, 20% khối lượng
Chất nền	(A) chromosorb W, 60 mesh đến 80 mesh (B) chromosorb P, 80 mesh đến 100 mesh
Cột so sánh	Sử dụng cột bất kỳ hoặc có quy định
Nhiệt độ, °C:	
Hệ thống nạp mẫu	200
Detector	200
Cột	145
Khí mang:	heli
Vận tốc tuyến tính của khí, cm/s	6
Lưu lượng, cm ³ /s	Khoảng 30
Áp suất đầu cột, kPa (pSi)	Khoảng 200 (30)
Khoảng ghi, mV	0 đến 1
Tốc độ ghi, cm/min	1
Cỡ mẫu, µL	2
Tổng thời gian chạy sắc ký, min	8
Thời gian sử dụng dòng thổi ngược, min	khoảng 0,75 ^A

^A Phải xác định thời gian sử dụng dòng thổi ngược cho từng hệ thống cột.

5.3 Máy ghi

Máy ghi băng biểu đồ là một thiết bị điện tử tích hợp hoặc máy tính có khả năng thể hiện sắc phổ

TCVN 6703:2010

dạng đồ thị. Thiết bị điện tử tích hợp hoặc máy tính phải có khả năng đo được 0,1 % thể tích MEK cùng tín hiệu nhiễu nền phù hợp. Nếu dùng máy ghi băng biểu đồ thì ghi điện thế có dải đo từ

0 mV đến 1 mV, với thời gian phản hồi là 2 s hoặc nhỏ hơn và mức nhiễu nền tối đa bằng $\pm 0,3$ % của toàn thang đo. Tổ hợp máy ghi biểu đồ detector phải ghi được một tín hiệu 4 mm cho 2 μ L mẫu có chứa 0,1 % thể tích MEK khi vận hành ở độ nhạy tối đa.

5.4 Microxylanh, dung tích 5 μ L.

5.5 Pipet định mức, loại A, có dung tích 0,5 mL; 1 mL; 5 mL; 10 mL; 15 mL và 20 mL (ASTM E 694 và ASTM E 969).

5.6 Pipet định lượng, có dung tích 1 mL và 2 mL được chia vạch đến 0,01 mL; loại có dung tích 5 mL chia vạch đến 0,1 mL, sử dụng khi lấy các lượng benzen và toluen có thể tích không phù hợp với các pipet định mức (xem ASTM E 1044 và ASTM E 1293) trong khi chuẩn bị các mẫu tiêu chuẩn (xem 11.1).

CHÚ THÍCH 1: Có thể sử dụng các dụng cụ đo thể tích khác có khả năng nạp các thể tích xác định phù hợp các giới hạn dung sai quy định ở 5.5 và 5.6.

5.7 Bình định mức, dung tích 25 mL và 100 mL.

5.8 Máy rung, chạy bằng điện.

5.9 Nguồn chân không.

5.10 Thiết bị cô quay chân không.

5.11 Bình, chưng cất, dung tích 500 mL, đáy tròn, cổ ngắn, có ống nối tiêu chuẩn hình côn 24/40. Thích hợp để sử dụng cho thiết bị cô quay (5.10).

5.12 Đèn, hồng ngoại.

5.13 Buret, tự động, có bình chứa, dung tích 25 mL.

6 Vật liệu

6.1 Khí mang

Heli, tinh khiết 99,99 %. (**CẢNH BÁO** – Khí được nén dưới áp suất cao.)

6.2 Chất nhồi

Gạch chịu lửa đã nghiền, nửa bằng axit, sàng qua rây 60 mesh - 80 mesh và 80 mesh - 100 mesh.

6.3 Pha lỏng

1, 2, 3 - tris (2 - cyanoetoxy) propan (TCEP) và metyl silicon.¹

6.4 Dung môi

6.4.1 Metanol, cấp thuốc thử. (**CẢNH BÁO** – Dễ cháy. Hơi metanol độc. Nếu uống hoặc hít phải có thể gây chết hoặc mù mắt.)

6.4.2 Cloroform, cấp thuốc thử. (**CẢNH BÁO** – Nếu uống vào có thể gây chết người. Độc khi hít phải.)

6.4.3 Metylen clorua, dùng làm sạch các cột. (**CẢNH BÁO** – Độc nếu hít phải. Với nồng độ cao có thể gây bất tỉnh hoặc chết người.)

6.4.4 Axeton, dùng làm sạch các cột. (**CẢNH BÁO** – Rất dễ cháy. Hơi có thể gây chớp cháy.)

6.5 Chất chuẩn nội

Metyl etyl keton (MEK), độ tinh khiết tối thiểu 99,5 %. (**CẢNH BÁO** – Dễ cháy. Hơi có tính độc.)

6.6 Chất chuẩn

6.6.1 Benzen, 99⁺ % mol. (**CẢNH BÁO** – Độc, gây ung thư. Nếu uống sẽ gây ngộ độc hoặc chết. Rất dễ cháy. Hơi có thể gây chớp cháy.)

6.6.2 Iso octan (2,2,4-tri-metyl pentan), 99⁺ % mol. (**CẢNH BÁO** – Rất dễ cháy. Độc khi hít phải.)

6.6.3 Toluen (**CẢNH BÁO** – Dễ cháy. Hơi toluen độc.)

6.6.4 n-Nonan, 99⁺ % mol. (**CẢNH BÁO** – Dễ cháy. Hơi có tính độc.)

7 Lấy mẫu

Xăng (**CẢNH BÁO** – Rất dễ cháy. Độc nếu hít vào). Mẫu được phân tích theo phương pháp này được lấy theo quy trình trong TCVN 6777(ASTM D 4057).

8 Chuẩn bị chất nhồi cột

8.1 Chuẩn bị hai loại chất nhồi cột (một loại chứa 10 % khối lượng dimethylpolysiloxan trên chromosorb W, một loại 20 % khối lượng TCEP trên chromosorb P) theo quy trình dưới đây:

8.1.1 Chất nhồi dimethylpolysiloxan

Cân 45 g chromosorb W có cỡ hạt qua sàng 60 mesh đến 80 mesh và đổ vào bình (5.11) dung tích 500 mL. Hoà tan 5 g dimethylpolysiloxan trong khoảng 50 mL cloroform. (**CẢNH BÁO** – Nếu

¹ Pha lỏng của cột nhồi như OV 101 được sử dụng như dạng dimethylpolysiloxan. Có thể sử dụng các pha

TCVN 6703:2010

uống phải có thể gây chết người. Độc khi hít phải.). Đổ dung dịch methyl silicon cloroform vào trong bình chứa sẵn chromosorb W. Lắp bình này với thiết bị cô quay (5.10), nối với nguồn chân không và khởi động motor. Bật đèn hồng ngoại và để chất nhồi trộn đều đến khô.

8.1.2 Chất nhồi 1, 2, 3 - tris (2 - cyanoetoxy) propan (TCEP)

Cân 80 g chromosorb P, 80 mesh đến 100 mesh và đổ vào bình (5.11) có dung tích 500 mL. Hoà tan 20 g TCEP trong 200 mL metanol và rót vào bình chứa chromosorb P. Gắn bình này với thiết bị bay hơi (xem Điều 5.10), nối với bơm chân không và khởi động motor. Bật đèn hồng ngoại và để chất nhồi trộn đều đến khô. (Không gia nhiệt vật liệu này quá 180 °C).

9 Chuẩn bị cột

9.1 Làm sạch cột

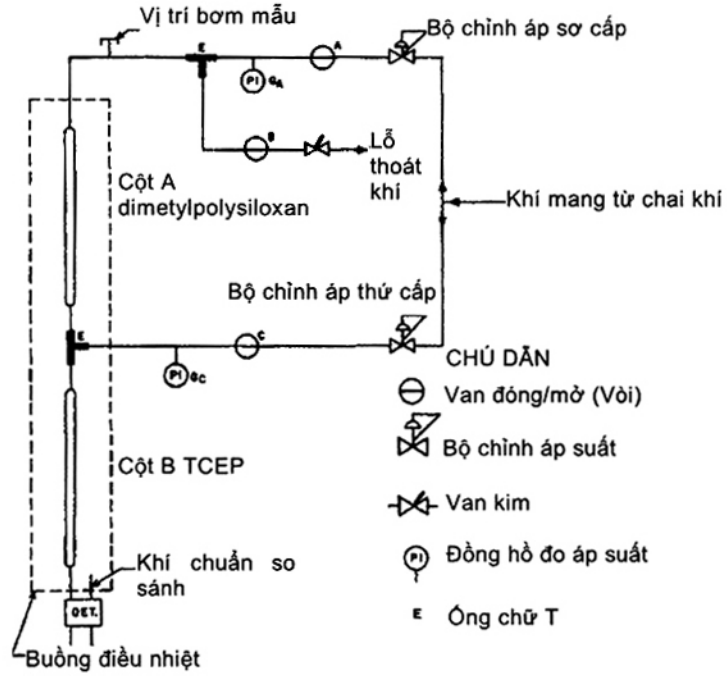
Làm sạch ống thép không gỉ như sau: Lắp phễu kim loại với một đầu của ống thép. Giữ hoặc dựng ống thép ở vị trí thẳng đứng và đặt một cốc hứng dưới đầu ra của ống. Rót khoảng 50 mL metylen clorua vào phễu (**CẢNH BÁO** – Độc nếu hít phải. Nồng độ cao có thể gây bất tỉnh hoặc chết.) và để chảy qua ống thép xuống cốc hứng. Lặp lại quy trình rửa với 50 mL axeton (**CẢNH BÁO** – Rất dễ cháy. Hơi có thể gây cháy). Lấy phễu ra và gắn ống thép với ống dẫn không khí, dùng ống vinyl để nối. Loại bỏ sạch toàn bộ dung môi ra khỏi ống thép không gỉ bằng cách thổi không khí đã qua lọc, không chứa dầu vào ống thép hoặc dùng cách hút chân không.

9.2 Nhồi cột

Tạo trước cột A và cột B riêng rẽ để phù hợp với máy sắc ký. Nhồi cột dài 0,8 m (cột A) bằng chất nhồi dimethylpolysiloxan (8.1.1) và nhồi cột dài 4,6 m (cột B) bằng chất nhồi TCEP (8.1.2) theo quy trình dưới đây. Bịt một đầu cột bằng nút bông thủy tinh nhỏ và nối đầu này với nguồn chân không bằng ống đã nhồi bông thủy tinh. Lắp đầu kia với một phễu polyetylen nhỏ bằng đoạn ống vinyl ngắn. Bật máy bơm chân không và đổ vật liệu nhồi thích hợp qua phễu cho đến khi đầy cột. Trong khi nhồi cột, rung nhẹ cột bằng máy rung điện để các chất nhồi lắng xuống. Lấy phễu ra, tắt nguồn chân không. Lấy 6 mm (1/4 in) vật liệu nhồi phía đầu ống ra rồi nhồi nút bông thủy tinh vào đầu cột đó.

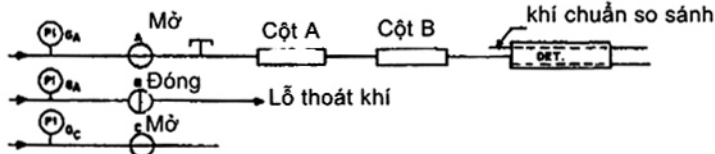
tương đương khác. Thảo luận với nhà sản xuất cột hoặc người cung cấp pha để có thêm thông tin.

A. Hệ thống đường ống và thiết bị

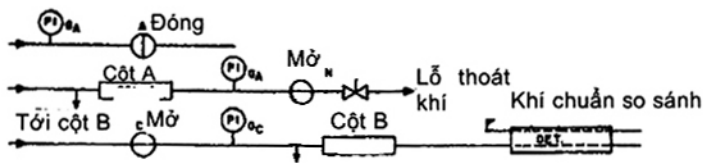


B. Hệ thống chuyển dòng

1. DÒNG XUÔI

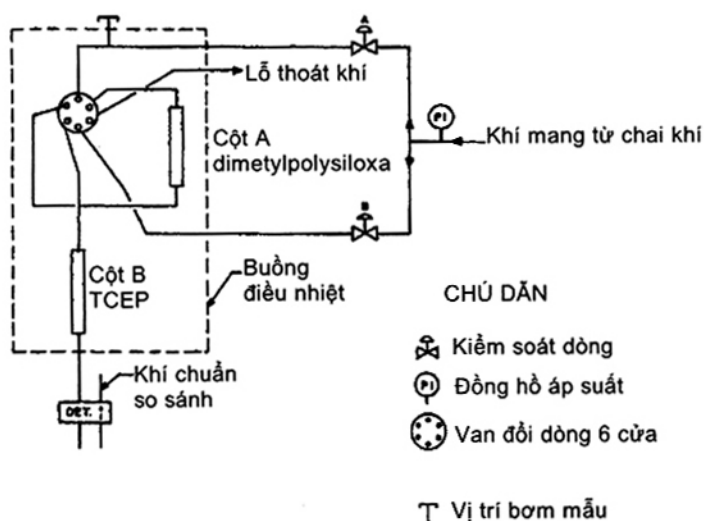


2. DÒNG THỜI NGƯỢC



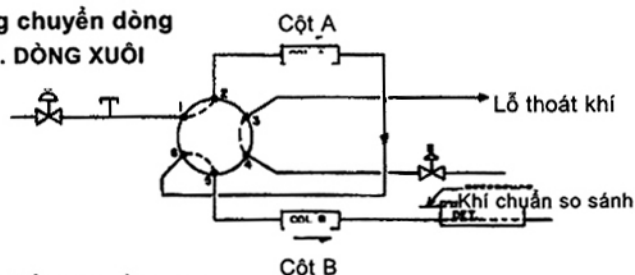
Hình 1 – Sơ đồ dòng thời ngược bằng áp suất

A. Hệ thống đường ống và thiết bị

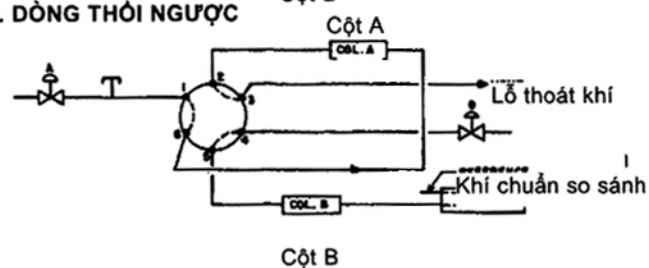


B. Hệ thống chuyển dòng

1. DÒNG XUÔI



2. DÒNG THỐI NGƯỢC



Hình 2 – Sơ đồ van thổi ngược

10 Mô tả thiết bị và thiết lập điều kiện

10.1 Luyện cột

Lắp cột A và B theo sơ đồ Hình 1 hoặc Hình 2, tùy theo hệ thống được dùng (5.1). Không nối đầu ra của cột B với detector cho đến khi các cột đã được luyện xong. Cho khí heli chạy qua cột với tốc độ khoảng 40 cm³/min. Luyện cột theo nhiệt độ và khoảng thời gian xác định sau:

Nhiệt độ, °C	Thời gian, h
50	1/2
100	1/2
150	1
170	3

10.2 Lắp ráp

Nối đầu ra của cột B với đầu vào của detector. Điều chỉnh các điều kiện vận hành theo các quy định ở Bảng 1, nhưng không bật cấp điện cho detector. Kiểm tra sự rò rỉ của hệ thống.

10.3 Điều chỉnh lưu lượng

10.3.1 Thiết lập hệ thống cột cho dòng thổi ngược có áp (Hình 1)

10.3.1.1 Mở van A, B và đóng van C, điều chỉnh bộ điều áp sơ cấp để có lưu lượng mong muốn (Bảng 1) qua hệ thống cột (áp suất đo khoảng 205 kPa (30 pSi)). Đo lưu lượng tại đầu ra của đầu dò detector, phía buồng mẫu. Quan sát áp suất trên đồng hồ đo G_C.

10.3.1.2 Đóng van A và mở van B và C. Số đọc áp suất trên đồng hồ đo G_A phải ngay lập tức giảm về giá trị 0. Nếu không, mở van kim cho đến khi áp suất giảm về giá trị 0.

10.3.1.3 Đóng van B, điều chỉnh bộ điều áp thứ cấp cho đến khi số đọc trên đồng hồ G_C cao hơn từ 3,5 kPa đến 7 kPa (0,5 pSi đến 1 pSi) so với áp suất đã quan sát ở Điều 10.3.1.1.

10.3.1.4 Mở van B và điều chỉnh dòng thổi ngược bằng cách điều khiển van kim cho đến khi áp suất ghi trên đồng hồ đo G_A khoảng từ 14 kPa đến 28 kPa (2 pSi đến 4 pSi).

10.3.1.5 Dòng xuôi

Mở các van A và C và đóng van B (Hình 1 B.1).

10.3.1.6 Dòng thổi ngược

Đóng van A và mở van B (không có sự dịch chuyển đường nền khi chuyển từ dòng xuôi sang

TCVN 6703:2010

dòng thổi ngược. Nếu có sự dịch chuyển đường nền, phải tăng nhẹ áp suất thứ cấp) (Hình 1).

10.3.2 Thiết lập hệ thống cột cho dòng thổi ngược bằng van (Hình 2)

10.3.2.1 Đặt van ở vị trí *dòng xuôi* (Hình 2 B1), và điều chỉnh bộ điều tiết dòng A để có lưu lượng mong muốn (Bảng 1). Đo lưu lượng ở đầu ra của detector, phía buồng mẫu.

10.3.2.2 Chuyển van sang vị trí *thổi ngược* (Hình 2 B2), đo lưu lượng ở đầu ra của đầu dò, phía buồng mẫu. Nếu lưu lượng thay đổi, điều chỉnh bộ điều tiết dòng B để có lưu lượng chính xác. (Lưu lượng đo được phải chính xác đến $\pm 1 \text{ cm}^3/\text{min}$).

10.3.2.3 Đổi vài lần vị trí van từ *dòng xuôi* sang *dòng thổi ngược* và quan sát đường nền. Sau khi van bị giật lần đầu tiên do sự tăng đột ngột áp suất đường nền phải không được thay đổi hoặc

xê dịch. Nếu có sự dịch chuyển đường nền, thì tăng hoặc giảm nhẹ bộ điều tiết dòng B để cân bằng đường nền. (Nếu độ chênh lệch tồn tại lâu chúng tỏ có sự rò rỉ tại nơi nào đó trong hệ thống).

10.4 Xác định thời gian chuyển sang dòng thổi ngược

Mỗi hệ thống cột có thời gian chuyển sang dòng thổi ngược khác nhau và thời gian này phải được xác định bằng thực nghiệm như sau: Chuẩn bị hỗn hợp gồm 5 % thể tích isooctan trong n-nonan. Sử dụng kỹ thuật nạp mẫu theo 11.4 và hệ thống thích hợp (10.3) ở chế độ vận hành *dòng xuôi chiều*, bơm 1 μL hỗn hợp isooctan – n-nonan. Chạy sắc phổ cho đến khi n-nonan được tách ra và tín hiệu đầu trên detector về đường nền. Đo thời gian theo giây, kể từ khi tiêm mẫu đến khi tín hiệu detector trở về đường nền giữa các pic isooctan và n-nonan. Tại điểm này toàn bộ lượng isooctan, nhưng đặc biệt không có n-nonan được tách ra. Thời gian chuyển sang chế độ dòng thổi ngược bằng xấp xỉ một nửa thời gian đã xác định được và nằm trong khoảng 30 s đến 60 s. Lặp lại thao tác trên, kể cả việc nạp mẫu, nhưng chuyển hệ thống sang chế độ *dòng thổi ngược* tại "thời gian chuyển sang thổi ngược" được xác định trước. Điều này dẫn đến kết quả sắc đồ của isooctan có rất ít hoặc không có n-nonan. Nếu cần thiết lặp lại thao tác, điều chỉnh thời gian chuyển sang dòng thổi ngược cho đến khi tất cả isooctan được tách ra nhưng có rất ít hoặc không có n-nonan. Thời gian chuyển sang dòng thổi ngược được thiết lập như trên bao gồm cả việc vận hành thực tế các van phải được sử dụng trong tất cả các lần phân tích và hiệu chuẩn tiếp theo.

11 Thiết lập đường chuẩn và chuẩn hoá

11.1 Mẫu chuẩn

Chuẩn bị 7 mẫu chuẩn chứa từ 0 % đến 5 % thể tích benzen và từ 0 % đến 20 % thể tích toluen

như sau: Đối với mỗi mẫu chuẩn, lấy một thể tích benzen và toluen theo quy định dưới đây cho vào bình định mức 100 mL. Pha loãng với isooctan (2,2,4-tri-metyl pentan) đến thể tích đã định, tất cả các chất và các dụng cụ thủy tinh đều ở nhiệt độ môi trường.

Benzen		Toluen	
% thể tích	mL	% thể tích	mL
5	5,0	20	20,0
2,5	2,5	15	15,0
1,25	1,25	10	10,0
0,67	0,67	5	5,0
0,33	0,33	2,5	2,50
0,12	0,12	1	1,0
0,06	0,06	0,5	0,50

11.2 Hỗn hợp chất chuẩn

Lấy chính xác 1,0 mL MEK cho vào bình định mức 25 mL và rót mẫu chuẩn đầu tiên (11.1) vào bình tới vạch mức. Tiếp tục làm như vậy đến khi các hỗn hợp được chuẩn bị xong.

CHÚ THÍCH 2: Có thể dùng các chất chuẩn bán sẵn trên thị trường, kể cả các hỗn hợp đã trộn trước với chất chuẩn nội MEK.

11.3 Phân tích sắc ký

Chạy sắc ký các hỗn hợp chất chuẩn theo điều kiện đã nêu tại 10.4, sử dụng phương pháp nạp mẫu sau.

11.4 Nạp mẫu

11.4.1 Nên sử dụng hệ thống tiêm mẫu chất lỏng tự động. Nếu tiêm mẫu theo cách thủ công, cần theo kỹ thuật tiêm như quy định ở 11.4.2, như vậy sẽ thu được các pic nhọn đối xứng.

11.4.2 Rửa sạch microxylanh 5 μ L ít nhất là 3 lần bằng hỗn hợp mẫu và sau đó cho vào 3 μ L mẫu (Tránh bọt khí trong xylanh). Từ từ bơm mẫu cho đến khi còn 2,0 μ L mẫu trong xylanh; dùng giấy mỏng lau sạch kim tiêm và kéo ngược pistong của xylanh để cho 1 μ L đến 2 μ L không khí vào xylanh. Đâm kim tiêm qua nắp cao su của máy sắc ký và đẩy cho đến khi thân xylanh tựa vào nắp; sau đó đẩy pistong để bơm hết và rút ngay xylanh ra khỏi máy sắc ký.

11.5 Lập đường chuẩn

TCVN 6703:2010

Đo diện tích cả hai pic của chất thơm và của chất chuẩn nội như hướng dẫn trong 12.4. Tính tỷ lệ diện tích pic benzen với diện tích pic MEK. Vẽ đồ thị biểu thị mối tương quan của hàm lượng benzen theo tỷ lệ. Tương tự tính và vẽ đồ thị cho toluen. Xem Hình 3. Lập đường chuẩn để đảm bảo rằng toàn bộ hệ thống sắc ký được vận hành chính xác và đảm bảo để nồng độ của tất cả các thành phần không vượt quá dải đặc trưng tuyến tính của các bộ phận trong hệ thống như: cột, detector, vi mạch và các thành phần khác. Đường chuẩn phải là đường tuyến tính.

CHÚ THÍCH 3: Lập đường chuẩn bằng hệ thống sắc ký có máy tính có thể thay thế cho quy trình chuẩn hóa nêu tại 11.5.

CHÚ THÍCH 4: Nếu đường chuẩn là đường tuyến tính, có thể dùng phương pháp bình phương tối thiểu để tính hệ số của đường chuẩn. Độ chụm quy định ở Điều 15 được xây dựng trên cơ sở số liệu nhận được từ đường chuẩn vì vậy có thể không áp dụng nếu sử dụng hệ số của đường chuẩn.

12 Cách tiến hành

12.1 Chuẩn bị mẫu

Lấy chính xác 1,0 mL MEK vào bình định mức 25 mL. Rót mẫu thử vào bình đến vạch mức và lắc đều.

12.2 Phân tích sắc ký

Chạy sắc ký mẫu, theo các điều kiện đã nêu ở 10.4 "thời gian chuyển sang dòng thổi ngược" và phương pháp nạp mẫu theo 11.4. Các van phải chuyển sang chế độ *dòng thổi ngược* tại thời điểm xác định ở 10.4 sao cho các cấu tử không thích hợp không đi vào cột B.

12.3 Giải sắc ký đồ

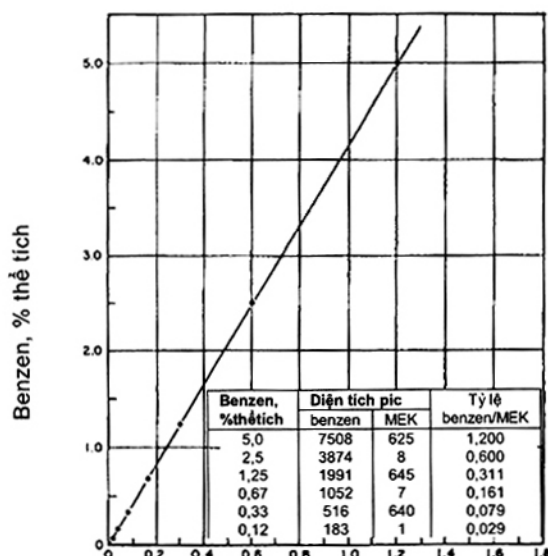
Xác định trên sắc đồ các pic benzen, toluen và chất chuẩn nội MEK theo thời gian lưu của các mẫu chuẩn.

CHÚ THÍCH 5: Mẫu được tách ra theo thứ tự hydrocacbon không thơm, benzen, MEK và toluen sử dụng dimethylpolysiloxan và TCEP. Hình 4 là ví dụ của sắc đồ điển hình.

12.4 Đo diện tích

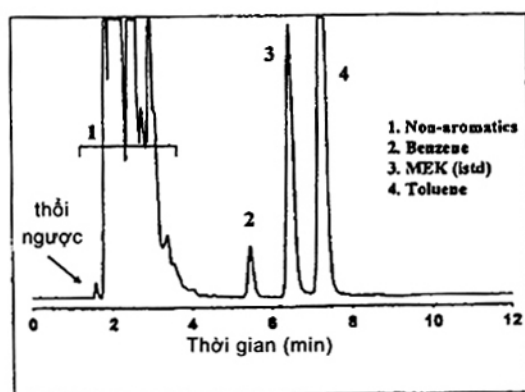
Đo diện tích các pic của hydrocacbon thơm và MEK theo phương pháp thông thường.

CHÚ THÍCH 6: Độ chụm quy định ở Điều 15 được xây dựng từ các số liệu thu được khi sử dụng mạch tích phân điện tử hoặc xử lý trực tiếp bằng máy tính. Nếu sử dụng các phương pháp khác để tích phân hoặc đo diện tích pic, thì không áp dụng độ chụm này.



Tỷ lệ: diện tích pic của benzen/diện tích pic của MEK

Hình 3 – Đường chuẩn đặc trưng đối với benzen (xác định cho từng hệ phân tích)



Hình 4 – Sắc ký đồ điển hình

13 Tính toán kết quả

13.1 Tính tỷ lệ diện tích của pic benzen và toluen so với diện tích của pic MEK. Từ đường chuẩn tương ứng xác định phần trăm thể tích chất lỏng của benzen và toluen tương ứng với tỷ lệ diện tích pic đã tính.

13.2 Nếu tính kết quả theo khối lượng, thì chuyển sang phần trăm khối lượng như sau:

$$\text{Benzen, \% khối lượng} = (V_B/D) \times 0,8844 \quad (1)$$

TCVN 6703:2010

trong đó

V_B là phần trăm thể tích của benzen;

D là khối lượng riêng tương đối của mẫu tại 15,6/15,6 °C (60/60 °F)

$$\text{Toluen, \% khối lượng} = (V_T/D) \times 0,8719 \quad (2)$$

trong đó

V_T là phần trăm thể tích của toluen;

D là khối lượng riêng tương đối của mẫu tại 15,6/15,6 °C (60/60 °F).

14 Báo cáo kết quả

Báo cáo hàm lượng thể tích lỏng benzen và toluen theo phần trăm thể tích chính xác đến 0,01 %.

15 Độ chụm và độ chệch

15.1 Độ chụm

Đánh giá sự chấp nhận kết quả (độ tin cậy 95 %) theo nguyên tắc sau đây. Người sử dụng nên lựa chọn độ chụm phản ánh được dải nồng độ của từng thành phần nghiên cứu.

15.1.1 Độ lặp lại

Là 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, với 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 cho trong Bảng 2.

15.1.2 Độ tái lập

Là 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 giá trị cho trong Bảng 3.

CHÚ THÍCH 7: Để phản ánh sự thay đổi trong thành phần của xăng, độ chụm của phương pháp này đã được xác định từ năm 1994 sử dụng cả hai loại xăng thường và xăng có chứa oxygenat (ví dụ các ete như: metyl - tert butyl ete, etyl tert - butyl ete và tert - amyl metyl ete). Độ chụm này không phản ánh kết quả đúng đối với xăng có chứa ancol. Độ chụm này áp dụng khi nồng độ benzen (từ 0,1 % đến 1,5 % thể tích) và toluen

(từ 1,7 % đến 9 % thể tích) nằm trong phạm vi xác định.

CHÚ THÍCH 8: Độ chụm của phương pháp này được xác định sử dụng loại xăng động cơ thường mua trên thị trường. Độ chụm này áp dụng khi nồng độ của benzen lớn hơn 1,5 % thể tích và của toluen 9 % thể tích.

Bảng 2 - Độ lặp lại

Cấu tử	Dải nồng độ, % thể tích	Độ lặp lại	Xem chú thích
Benzen	0,1 - 1,5	0,03 (X) + 0,01	Chú thích 7
Benzen	> 1,5	0,03	Chú thích 8
Toluen	1,7 - 9	0,03 (X) + 0,02	Chú thích 7
Toluen	> 9	0,62	Chú thích 8

CHÚ THÍCH X là giá trị trung bình % thể tích của cấu tử xác định.

Bảng 3 - Độ tái lập

Cấu tử	Dải nồng độ, % thể tích	Độ tái lập	Xem chú thích
Benzen	0,1 - 1,5	0,13 (X) + 0,05	Chú thích 7
Benzen	> 1,5	0,28 (X)	Chú thích 8
Toluen	1,7 - 9	0,12 (X) + 0,07	Chú thích 7
Toluen	> 9	1,15	Chú thích 8

CHÚ THÍCH X là giá trị trung bình % thể tích của cấu tử xác định.

15.2 Độ chệch

Do chưa có phương pháp chuẩn phù hợp để xác định độ chệch của phương pháp này, nên không công bố về độ chệch.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Tách benzene khỏi etanol

A.1 Tóm tắt

Sự có mặt của etanol gây ảnh hưởng đến quá trình xác định benzen bằng ASTM D 3606. Phụ lục này có một số sửa đổi ASTM D 3606, có thể sử dụng để tách benzen khỏi etanol.

A.2 Sửa đổi

A.2.1 Sử dụng ba đơn nguyên cột lắp theo thứ tự sau đây:

A.2.1.1 Cột 1, chiều dài 5 ft, đường kính ngoài 1/8 in, nhồi với methyl silicon trên Chromosorb (OV101 10 % trên Chromosorb PAW 80/100).

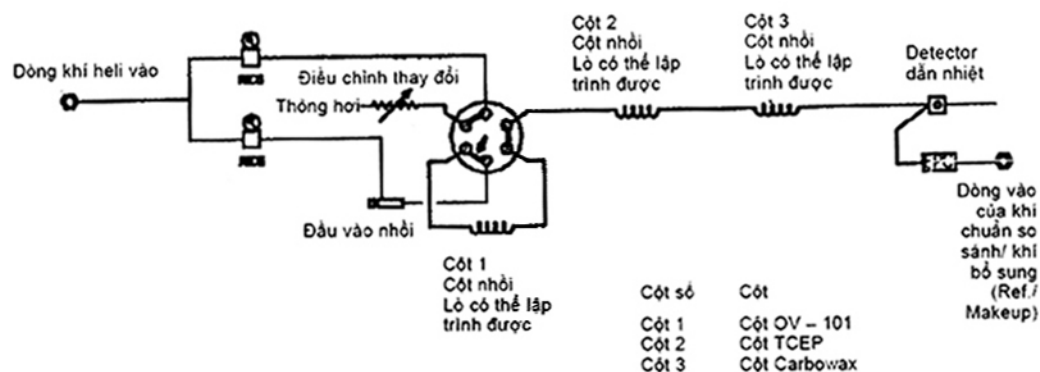
A.2.1.2 Van

A.2.1.3 Cột 2, chiều dài 5 ft, đường kính ngoài 1/8 in, nhồi với TCEP trên Chromosorb (20 % TCEP trên Chromosorb PAW 80/100).

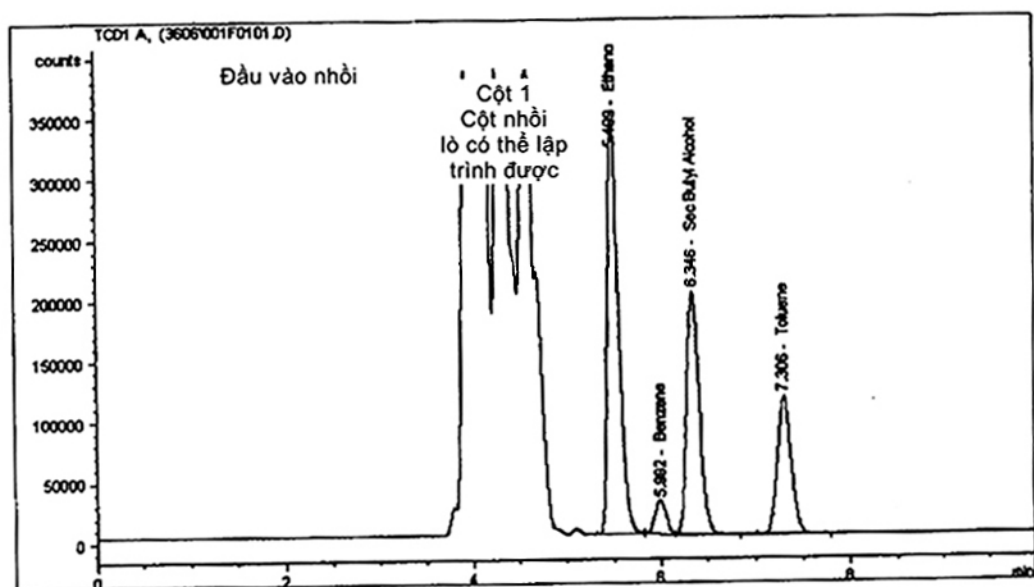
A.2.1.4 Cột 3, chiều dài 15 ft, đường kính ngoài 1/8 in, nhồi với cacbowax 1540 (15 %) trên Chromosorb W 60/80.

A.2.1.5 Detector

A.2.2 Tổng chiều dài cột dài hơn 5ft. Đơn nguyên cột TCEP ban đầu dài 15 ft được thay bằng 2 đơn nguyên cột với tổng chiều dài là 20 ft và được lắp nối thành dãy hoặc sử dụng một cột dài 20 ft và nhồi tương tự như hai cột. Đơn nguyên cột liên kết này dài 20 ft và được lắp nối theo cùng một kiểu giống như đơn nguyên cột TCEP ban đầu dài 15 ft, chỉ khác là đuôi TCEP của cột liên kết nối với van (van này đặt cột cacbowax nối tiếp với detector). Xem Hình A.1.1 thể hiện sơ đồ bố trí van của các cột.



Hình A.1.1 Sơ đồ bố trí van của các cột



Hình A.1.2 - Ví dụ về sắc ký đồ

A.2.3 Chất chuẩn nội sử dụng 2-butanol (sec-butyl ancol hay còn gọi là SBA) thay cho 2-butanon (metyl etyl keton hay còn gọi là MEK).

A.2.4 Các thông số của máy sắc ký khí thay đổi như sau:

Nhiệt độ cột Đẳng nhiệt tại 135 °C

Áp suất cột đầu tiên Khoảng 65 pSi

TCVN 6703:2010

Lưu lượng thể tích

Khoảng 26,6 cm³/min

A2.5 Sắc ký đồ của mẫu khi sử dụng bản sửa đổi này, xem Hình A.2.

A.3 Độ chụm và độ chệch

A.3.1 Độ chụm

Dựa trên hệ số liệu từ ba phòng thử nghiệm riêng biệt, mỗi phòng xác định một mẫu thử khác nhau, độ lặp lại của độ chệch chuẩn đối với benzen được xác định là 0,02 % thể tích khi sử dụng bản sửa đổi này. Độ tái lập sẽ được xác định và công bố trong hoặc trước tháng 10 năm 2010.
