

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 7330:2011
ASTM D 1319 – 10**

Xuất bản lần 3

**SẢN PHẨM DẦU MỎ DẠNG LỎNG –
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CÁC LOẠI HYDROCACBON
BẰNG HẤP PHỤ CHỈ THỊ HUỖNH QUANG**

*Standard test method for hydrocarbon types in liquid petroleum products by
fluorescent indicator adsorption*

HÀ NỘI – 2011

Lời nói đầu

TCVN 7330:2011 thay thế TCVN 7330:2007.

TCVN 7330:2011 được xây dựng trên cơ sở hoàn toàn tương đương với ASTM D 1319-10 *Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 1319-10 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 7330:2011 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.

Sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng – Phương pháp xác định các loại hydrocacbon bằng hấp phụ chỉ thị huỳnh quang

Standard test method for hydrocarbon types in liquid petroleum products by fluorescent indicator adsorption

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định các loại hydrocacbon trong các phân đoạn dầu mỏ chung cất dưới 315 °C với khoảng nồng độ các hợp chất thơm từ 5 % đến 99 % thể tích, các olefin từ 0,3 % đến 55 % thể tích và các hydrocacbon no từ 1 % đến 95 % thể tích. Tiêu chuẩn này cũng có thể áp dụng cho nồng độ nằm ngoài dải qui định trên, nhưng chưa xác định được độ chụm. Phương pháp này không áp dụng cho các hợp chất tối màu ảnh hưởng việc đọc dải sắc ký.

CHÚ THÍCH 1: Hiện nay đã có các phương pháp khác xác định hàm lượng olefin dưới 0,3 % thể tích, như ASTM D 2710.

1.2 Tiêu chuẩn này áp dụng cho toàn dải nhiệt độ sôi của sản phẩm. Các số liệu đưa ra để thiết lập độ chụm không áp dụng cho những phân đoạn dầu mỏ có khoảng sôi hẹp gần giới hạn 315 °C. Các mẫu như vậy không được rửa giải hoàn toàn và các kết quả không ổn định.

1.3 Ngoài dầu mỏ ra, khả năng áp dụng tiêu chuẩn này đối với các sản phẩm từ nhiên liệu hoá thạch, như than, đá phiến, hoặc cát ngậm dầu vẫn chưa xác định được, đối với các sản phẩm như vậy, độ chụm của tiêu chuẩn này có thể áp dụng hoặc không.

1.4 Tiêu chuẩn này đưa ra hai qui định về độ chụm được nêu trong các bảng. Bảng thứ nhất áp dụng đối với các nhiên liệu không chì, không chứa các hợp chất oxygenat. Có thể áp dụng hoặc không áp dụng độ chụm này đối với xăng ô tô có chứa hỗn hợp chì kích nổ. Bảng thứ hai áp dụng cho các mẫu nhiên liệu động cơ đánh lửa đã pha chế với oxygenat (ví dụ: MTBE, etanol) và trong thành phần có chứa các chất thơm từ 13 % đến 40 % thể tích, các olefin từ 4 % đến 33 % thể tích, và các hydrocacbon no từ 45 % đến 68 % thể tích.

1.5 Các hợp chất oxygenat, metanol, etanol, metyl-*ter*-butylete (MTBE), *tert*-amylmetylete (TAME) và etyl-*tert*-butylete (ETBE) tại các nồng độ thông thường trong các sản phẩm thương mại không gây

TCVN 7330:2011

ảnh hưởng đến việc xác định các loại hydrocacbon. Các hợp chất oxygenat này không phát hiện được vì chúng rửa giải cùng với rượu. Các hợp chất oxygenat khác được xác định riêng. Khi phân tích các mẫu có chứa hợp chất oxygenat, cần hiệu chỉnh kết quả trên cơ sở tổng lượng mẫu.

1.6 CẢNH BÁO – Thủy ngân được nhiều cơ quan pháp lý chỉ rõ là một chất độc hại, có thể gây tổn hại cho hệ thần kinh trung ương, thận và gan. Thủy ngân hoặc hơi thủy ngân có thể gây hại cho sức khỏe và ăn mòn vật liệu. Cần chú ý khi thực hiện các công việc liên quan đến thủy ngân và các sản phẩm chứa thủy ngân. Xem các thông tin chi tiết về Bảng dữ liệu về An toàn Vật liệu và xem thêm các thông tin trên trang web của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Mỹ (EPA) – <http://www.epa.gov/mercury/faq.htm>. Người

sử dụng phải biết rằng việc mua bán thủy ngân và các sản phẩm có chứa thủy ngân vào đất nước mình có thể bị cấm theo luật qui định.

1.7 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Tiêu chuẩn này không áp dụng các hệ đơn vị khác.

1.8 Tiêu chuẩn này không đề cập đến các qui tắc an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm lập ra các qui định thích hợp về an toàn và sức khỏe, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng các giới hạn qui định trước khi sử dụng. Các qui định về nguy hiểm, xem Điều 7, 8.1 và 10.5.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn này. 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 2968 (ASTM D 86) *Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định thành phần cất ở áp suất khí quyển.*

TCVN 6426 (AFQRJOS) *Nhiên liệu phân lực tước bin hàng không Jet A-1 – Yêu cầu kỹ thuật.*

TCVN 6777 (ASTM D 4057) *Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.*

TCVN 7332 (ASTM D 4815) *Xăng – Phương pháp xác định hàm lượng rượu từ C₁ đến C₄ và hợp chất MTBE, ETBE, TAME, DIPE, rượu tert-amyl bằng phương pháp sắc ký khí.*

ASTM D 2710 *Test method for bromine index of petroleum hydrocarbons by electrometric titration (Phương pháp xác định chỉ số brom của hydrocacbon dầu mỏ bằng chuẩn độ điện thế).*

ASTM D 3663 *Test method for surface area of catalysts and catalyst carriers (Phương pháp kiểm tra diện tích bề mặt xúc tác và chất mang xúc tác).*

ASTM D 5599 *Test method for determination of oxygenates in gasoline by gas chromatography and oxygen selective flame ionization detection (Phương pháp xác định các hợp chất oxygenat trong xăng bằng sắc ký khí và đầu dò ion hóa ngọn lửa chọn lọc oxy).*

ASTM E 11 *Specification for wire cloth and sieves for testing purposes (Qui định kỹ thuật của rây và vải lưới kim loại dùng trong thử nghiệm).*

GC/OVID EPA *Test method – Oxygen and oxygenate content analysis (Phương pháp thử – Phân tích hàm lượng oxy và oxygenat)*

BS 410-1:2000 *Test sieves – Technical requirements and testing – Test sieves of metal wire cloth (Rây thử nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và thử nghiệm – Rây thử nghiệm bằng vải lưới kim loại).*

3 Thuật ngữ, định nghĩa

3.1 Định nghĩa các thuật ngữ sử dụng trong tiêu chuẩn này

3.1.1

Các hợp chất thơm (aromatics)

Phần trăm thể tích của các hợp chất thơm đơn vòng và đa vòng, cùng với các olefin thơm, một vài dien, các hợp chất chứa lưu huỳnh và nitơ hoặc các hợp chất oxygenat có nhiệt độ sôi cao hơn (trừ các chất nêu tại 1.5).

3.1.2

Olefin (olefins)

Phần trăm thể tích của các alken, cùng với các cycloalken và một vài dien.

3.1.3

Hydrocacbon no (saturates)

Phần trăm thể tích của các alkan bao gồm cả cycloalkan.

4 Tóm tắt phương pháp

Bơm khoảng 0,75 ml mẫu vào trong cột hấp phụ bằng thủy tinh đặc biệt nhồi silica gel đã hoạt hóa. Một lớp mỏng của silica gel có chứa hỗn hợp phẩm màu huỳnh quang. Khi toàn bộ mẫu đã được hấp phụ trên silica gel, thêm rượu vào để giải hấp phụ mẫu xuống dưới cột. Do ái lực hấp phụ khác nhau mà các hydrocacbon được phân tách thành các hợp chất thơm, olefin và các hydrocacbon no. Các phẩm màu huỳnh quang cũng được phân tách một cách chọn lọc theo chủng loại hydrocacbon và tạo ra các miền mà ranh giới giữa chất thơm, olefin và hydrocacbon

no có thể nhìn thấy dưới ánh sáng từ ngoại. Phần trăm thể tích của từng loại hydrocacbon được tính trên cơ sở chiều cao của từng miền trong cột.

5 Ý nghĩa và sử dụng

Việc xác định phần trăm thể tích của tổng các hydrocacbon no, tổng các olefin và tổng các hợp chất thơm trong các phân đoạn dầu mỏ là rất quan trọng vì nó đặc trưng cho chất lượng của các phân đoạn dầu mỏ khi dùng làm các cấu tử pha trộn xăng và làm nguyên liệu cho quá trình reforming xúc tác. Thông tin này cũng rất quan trọng trong việc mô tả tính chất của các thành phần pha chế nhiên liệu hàng không và nhiên liệu động cơ bao gồm các phân đoạn dầu mỏ, các sản phẩm của quá trình reforming xúc tác, cracking nhiệt và cracking xúc tác khi sử dụng làm các thành phần pha chế nhiên liệu hàng không và nhiên liệu động cơ. Đây cũng là một thông tin quan trọng để đánh giá về chất lượng của nhiên liệu như qui định trong TCVN 6426 (AFQRJOS).

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Cột hấp phụ: sử dụng cột có đường kính chính xác, như thể hiện trên Hình 1 (bên phải), được làm bằng thủy tinh và bao gồm phần cột nạp mẫu cùng với cổ mao dẫn, phần cột tách và phần cột phân tích; hoặc sử dụng cột có thành tiêu chuẩn, thể hiện trên Hình 1 (bên trái). Tham khảo các dung sai cho phép của cột qui định trong Bảng 1.

6.1.1 Đối với cột có đường kính chính xác thì đường kính trong của phần phân tích là 1,60 mm đến 1,65 mm. Chiều dài cột thủy tinh bằng khoảng 100 mm và có dung sai tại bất kỳ phần nào của phần cột phân tích không vượt quá 0,3 mm. Tại các điểm nối các phần thủy tinh với nhau phải vuốt thon dài, thay cho cách nối gấp khúc. Đặt miếng bông thủy tinh vào phần giữa khối cầu và hốc của mối nối hình cầu 12/2 để giữ silica gel. Đầu cột tiếp giáp với hốc 12/2 có đường kính trong là 2 mm. Kẹp khối cầu với hốc sao cho đầu cột thẳng góc với phần cột phân tích trong khi nhồi silica gel và sử dụng cột. Có thể sử dụng các loại đầu nối chịu nén thương phẩm bán sẵn để nối đáy phần cột tách (được cắt ngang) với phần cột phân tích 3 mm loại dùng một lần, với điều kiện dạng hình học bên trong tương tự như đã nêu ở trên, và giúp cho sự chuyển tiếp đường kính trong của hai phần cột thủy tinh đảm bảo êm, đều. Có thể sử dụng các đầu nối loại chịu nén thương phẩm tương tự tại đoạn cuối của phần cột phân tích 3 mm có tám xóp đỡ để giữ silica gel.

6.1.2 Để thuận tiện, có thể sử dụng cột hấp phụ có thành tiêu chuẩn như thể hiện trên Hình 1, bên trái. Khi sử dụng cột này cho phần cột phân tích phải chọn cột có kích thước đồng đều, có ống nối chống rò giữa phần cột tách và phần cột phân tích. Việc chuẩn hóa thành cột chuẩn là không thực tế, tuy nhiên, khi dùng thước calip thông dụng đo đường kính ngoài dọc theo cột nếu

có sự sai lệch $\geq 0,5$ mm thì chứng tỏ đường kính trong của cột là không đều, các cột như vậy phải loại bỏ. Chuẩn bị dụng cụ thủy tinh để giữ gel. Một cách để giữ gel là kéo vuốt một đầu cột đã chọn cho phần cột phân tích thành ống mao quản. Nối đầu còn lại của phần cột phân tích với phần cột tách bằng ống vinyl có chiều dài phù hợp để đảm bảo hai phần thủy tinh tiếp xúc với nhau. Ống vinyl có chiều dài $30 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$ được coi là phù hợp. Để đảm bảo mối nối giữa phần thủy tinh và nhựa không bị hở, làm nóng đầu trên của phần cột phân tích chỉ đủ nóng để làm mềm nhựa rồi cho đầu trên của phần cột phân tích lồng vào ống nhựa. Một cách khác có thể làm là gắn chặt phần cột phân tích với ống nhựa bằng cách dùng dây mềm buộc chặt. Có thể sử dụng các loại đầu nối chịu nén thương phẩm để nối đáy phần cột tách (được cắt ngang) với phần cột phân tích 3 mm, với điều kiện là dạng hình học bên trong tương tự như đã nêu ở trên, và sự chuyển tiếp đường kính trong của hai phần cột thủy tinh đảm bảo êm, đều. Có thể sử dụng đầu nối chịu nén thương phẩm tương tự tại đầu cuối của cột phân tích 3 mm để giữ silica gel.

6.2 Dụng cụ đo miền – Với phần cột phân tích nằm ngang, dùng bút viết kính đánh dấu các miền và dùng thước đo chiều dài khoảng cách của từng miền. Cách khác là có thể kẹp thước kề cạnh cột. Khi đó, để thuận tiện trên mỗi thước kẻ có 4 kẹp di động bằng kim loại (Hình 1) để đánh dấu ranh giới và đo chiều dài từng miền.

6.3 Nguồn tử ngoại – Có nguồn phát xạ tại bước sóng 365 nm. Cách lắp đặt thuận tiện nhất là gắn một hoặc hai thiết bị 915 mm hoặc 1220 mm dọc theo chiều đứng của thiết bị. Điều chỉnh thiết bị để có huỳnh quang tốt nhất.

6.4 Bộ rung điện – Rung từng cột hoặc có khung đỡ để rung được nhiều cột.

6.5 Bom tiêm – Loại 1 ml có vạch chia đến 0,01 ml hoặc 0,02 ml, mũi kim dài 102 mm. Kim số 18, 20 hoặc 22 là được.

6.6 Van điều áp – Có khả năng điều chỉnh và duy trì áp suất trong phạm vi từ 0 kPa đến 103 kPa.

7 Thuốc thử và vật liệu

7.1 Silica gel, phù hợp với yêu cầu nêu trong Bảng 2. Xác định độ pH của silica gel như sau: Hiệu chuẩn máy đo pH với dung dịch đệm chuẩn có pH 4 và pH 7. Cân 5 g gel cho vào cốc dung tích 250 ml. Cho vào 100 ml nước và thanh khuấy từ. Khuấy lớp huyền phù bằng máy khuấy từ trong khoảng 20 min, sau đó xác định pH bằng máy đã hiệu chuẩn. Trước khi sử dụng sấy khô gel trong bát nông tại nhiệt độ 175°C trong 3 h. Chuyển gel đã sấy khô vào bình kín khi gel còn nóng và không cho tiếp xúc với không khí ẩm.

CHÚ THÍCH 2: Một số lô silica gel mặc dù phù hợp tiêu chuẩn nhưng vẫn cho ranh giới olefin không rõ ràng. Nguyên nhân của hiện tượng đó chưa tìm được nhưng nó sẽ ảnh hưởng đến độ chính xác và độ chụm.

TCVN 7330:2011

7.2 Gel được nhuộm chỉ thị màu huỳnh quang, là loại gel nhuộm màu chuẩn có chứa hỗn hợp Petrol Red AB4 kết tinh lại và các chất nhuộm màu olefin và thơm được tinh chế, các chất này thu được bằng phương pháp sắc ký hấp phụ, theo một qui trình đồng nhất ổn định, sau đó được tẩm vào silica gel. Gel màu được lưu giữ ở chỗ tối trong môi trường nitơ. Khi được bảo quản trong các điều kiện như vậy, thời hạn sử dụng gel màu có thể kéo dài ít nhất 5 năm. Khuyến cáo nên cho gel màu vào nhiều lọ thủy tinh nhỏ để khi phân tích hàng ngày có thể dùng từng lọ một.

7.3 Rượu isoamyl (3-metyl – 1-butanol) 99 % (**Cảnh báo** – Dễ cháy, có hại cho sức khỏe).

7.4 Rượu isopropyl (2-propanol) độ tinh khiết tối thiểu 99 % (**Cảnh báo** – Dễ cháy, có hại cho sức khỏe).

7.5 Khí nén, không khí (hoặc nitơ) đưa vào đầu cột tại khoảng áp suất kiểm soát được từ 0 kPa đến 103 kPa. (**Cảnh báo** – Khí nén dưới áp suất cao).

7.6 Aceton – cấp thuốc thử, không có cặn (**Cảnh báo** – Dễ cháy, có hại cho sức khỏe).

7.7 Dung dịch đệm pH 4 và 7.

8 Lấy mẫu

Lấy mẫu đại diện theo TCVN 6777 (ASTM D 4057). Đối với các mẫu có tính bay hơi phù hợp nhóm 2 hoặc kém hơn so với TCVN 2698 (ASTM D 86), cần đảm bảo mẫu có nhiệt độ ≤ 4 °C ở thời điểm mở mẫu hoặc chuyển mẫu từ vật chứa này sang vật chứa khác. (**Cảnh báo** – Dễ cháy. Có hại cho sức khỏe).

9 Chuẩn bị thiết bị

Lắp đặt thiết bị trong phòng hoặc khu vực tối để dễ quan sát ranh giới giữa các miền. Để thử nghiệm nhiều mẫu một lúc, lắp thiết bị gồm: nguồn từ ngoại, giá đỡ các cột, hệ thống máy nén khí có đầu nối hình cầu để nối với số cột cần thiết.

10 Cách tiến hành

10.1 Trước khi bắt đầu phân tích mẫu phải đảm bảo là silica gel được nhồi chặt trong cột và phần cột nạp (đến mức phù hợp), trong đó lượng gel màu (dày từ 3 mm đến 5 mm) được nạp vào khi cột tách đã nhồi được một nửa. Xem hướng dẫn cụ thể ở Chú thích 3.

CHÚ THÍCH 3: Cách chuẩn bị cột để tiến hành phân tích là để cột treo tự do, bằng cách nối lồng kẹp đặt ngay dưới chỗ nối hình cầu của phần cột nạp. Trong khi rung cột, cho từng lượng nhỏ silica gel qua phễu

thủy tinh vào phần cột nạp cho đến khi đầy một nửa phần cột tách. Ngừng rung và cho thêm một lớp gel màu dày từ 3 mm đến 5 mm. Bật máy rung và tiếp tục vừa rung, vừa cho thêm silica gel. Tiếp tục cho đến khi lớp silica gel được nhồi chặt và cao khoảng 75 mm ở phần cột nạp. Dùng giẻ ẩm lau sạch thân cột khi đang rung. Động tác này giúp loại bỏ tĩnh điện khi nhồi cột. Sau khi nhồi cột xong, tiếp tục rung thêm ít nhất 4 min. Có thể lắp vài cột trên một khung hoặc giá nối với máy rung để đồng thời chuẩn bị cột.

Bảng 1 – Giới hạn dung sai của kích thước cột

Kích thước cột tiêu chuẩn	
Phần cột nạp	<p>Đường kính trong = 12 mm ± 2 mm</p> <p>Mức nhồi gel khoảng 75 mm</p> <p>Tổng chiều dài = 150 mm ± 5 mm</p>
Phần cổ	<p>Đường kính trong = 2 mm ± 0,5 mm</p> <p>Tổng chiều dài = 50 mm ± 5 mm</p>
Phần cột tách	<p>Đường kính trong = 5 mm ± 0,5 mm</p> <p>Tổng chiều dài = 190 mm ± 5 mm</p>
Phần thon, dài dưới phần cột tách	<p>Đường kính ngoài của đầu mút = 3,5 mm ± 0,5 mm</p> <p>Đường kính trong của đầu mút = 2 mm ± 0,5 mm</p> <p>Tổng chiều dài = 25 mm ± 2 mm</p>
Phần cột phân tích	<p>Đường kính trong = 1,5 mm ± 0,5 mm</p> <p>Cột có thành tiêu chuẩn</p> <p>Tổng chiều dài = 1200 mm ± 30 mm</p>
Kích thước cột có đường kính chính xác	
Phần cột nạp	<p>Đường kính trong = 12 mm ± 2 mm</p> <p>Mức nhồi gel khoảng 75 mm</p> <p>Tổng chiều dài = 150 mm ± 5 mm</p>
Phần cổ	<p>Đường kính trong = 2 mm ± 0,5 mm</p> <p>Tổng chiều dài = 50 mm ± 5 mm</p>
Phần cột tách	<p>Đường kính trong = 5 mm ± 0,5 mm</p> <p>Tổng chiều dài = 190 mm ± 5 mm</p>
Phần cột phân tích	<p>Đường kính trong = 1,60 mm – 1,65 mm</p> <p>Tổng chiều dài = 1200 mm ± 30 mm</p>
Đầu mút	<p>Tổng chiều dài = 30 mm ± 5 mm</p>

Bảng 2 – Yêu cầu kỹ thuật của silica gel

Diện tích bề mặt ^A , m ² /g	430 đến 530		
pH của dung dịch huyền phù 5 % pha trong nước	5,5 đến 7,0		
Lượng mất khi đốt ở 955 °C, % khối lượng	4,5 đến 10,0		
Hàm lượng Fe tính theo Fe ₂ O ₃ khô, ppm – khối lượng	50 max		
Cỡ hạt			
	Số rây ^B	% khối lượng	
	μm		
	Nằm ở trên 60	250	0,0 max
	Nằm ở trên 80	180	1,2 max
	Nằm ở trên 100	150	5,0 max
	Lọt qua 200	75	15,0 max

^A Diện tích bề mặt silica gel được xác định theo ASTM D 3663

^B Các yêu cầu chi tiết về rây xem ASTM E 11 và BS 419-1:2000.

10.2 Nối cột đã nhồi đầy với các bộ phận khác của thiết bị trong phòng hoặc khu vực tối, nếu dùng thước đo cố định, thì dùng dây cao su buộc chặt phần dưới của cột vào thước.

10.3 Đối với các mẫu có tính bay hơi phù hợp với nhóm 2 hoặc kém hơn xác định theo TCVN 2698 (ASTM D 86), làm lạnh mẫu và bơm tiêm xuống nhiệt độ dưới 4 °C. Dùng bơm tiêm hút 0,75 ml ± 0,03 ml mẫu và bơm mẫu dưới bề mặt gel khoảng 30 mm trong phần nạp.

10.4 Rót rượu isopropyl vào đầy phần cột nạp tới chỗ nối hình cầu. Nối cột với ống dẫn khí và cấp khí tới áp suất bằng 14 kPa ± 2 kPa trong 2,5 min ± 0,5 min để dịch chuyển phần chất lỏng phía trên xuống dưới cột. Tăng áp suất lên đến 34 kPa ± 2 kPa trong 2,5 min ± 0,5 min tiếp, sau đó điều chỉnh tới áp suất cần thiết sao cho thời gian chuyển khoảng 1 h. Thông thường, đối với mẫu xăng cần áp suất từ 28 kPa đến 69 kPa, đối với mẫu nhiên liệu phản lực, áp suất cần từ 69 kPa đến 103 kPa. Áp suất yêu cầu phụ thuộc vào độ chặt khi nhồi gel và khối lượng phân tử của mẫu. Thời gian chuyển tối ưu là 1 h, tuy nhiên mẫu có khối lượng phân tử cao thì thời gian chuyển cũng yêu cầu lâu hơn.

10.5 Vạch đỏ là ranh giới của rượu-hợp chất thơm bắt đầu từ khoảng 350 mm của phần cột phân tích, nhanh chóng đánh dấu các ranh giới của từng miền hydrocacbon quan sát được nhờ ánh sáng tử ngoại theo thứ tự sau. (**Cảnh báo** - Có hại khi tiếp xúc trực tiếp với tia tử ngoại, thí nghiệm viên nên tránh tiếp xúc trực tiếp, đặc biệt là mắt). Đối với miền hydrocacbon no, không phát huỳnh quang, đánh dấu tuyến của chất được nạp và điểm mà tại đó màu vàng huỳnh quang đầu tiên đạt cường độ cực đại; đối với điểm đầu trên của miền thứ hai hay còn gọi là miền của olefin, đánh dấu điểm mà tại đó màu xanh huỳnh quang đầu tiên xuất hiện; cuối cùng, đối với điểm trên của miền thứ ba hay còn gọi là miền hợp chất thơm, đánh dấu điểm đầu tiên trên đó là màu hơi đỏ đầu tiên hoặc nâu. Xem Hình 2, hình trợ giúp việc nhận dạng các miền. Với các phần chưng cất không màu, ranh giới rượu-hợp chất thơm được xác định rõ ràng nhờ vòng đỏ. Tuy nhiên, tạp chất trong

nhiên liệu cracking làm vòng đỏ này bị mờ và có màu nâu, vùng này có chiều dài thay đổi nhưng cũng được tính như một phần của miền hợp chất thơm, trừ khi không tồn tại màu xanh huỳnh quang, thì vòng nâu hoặc hơi đỏ sẽ được coi là một phần của miền dưới tiếp theo của cột có thể phân biệt được. Đối với một số mẫu nhiên liệu được pha trộn oxygenat, có thể xuất hiện thêm một vòng đỏ trên ranh giới nâu hoặc hơi đỏ của phần rượu-hợp chất thơm khoảng vài xăng-ti-mét (xem Hình 3), có thể bỏ qua vòng đỏ này. Khi đánh dấu các miền, tránh chạm tay vào cột. Nếu các ranh giới được phân biệt bằng kẹp dấu thì ghi lại các số đo.

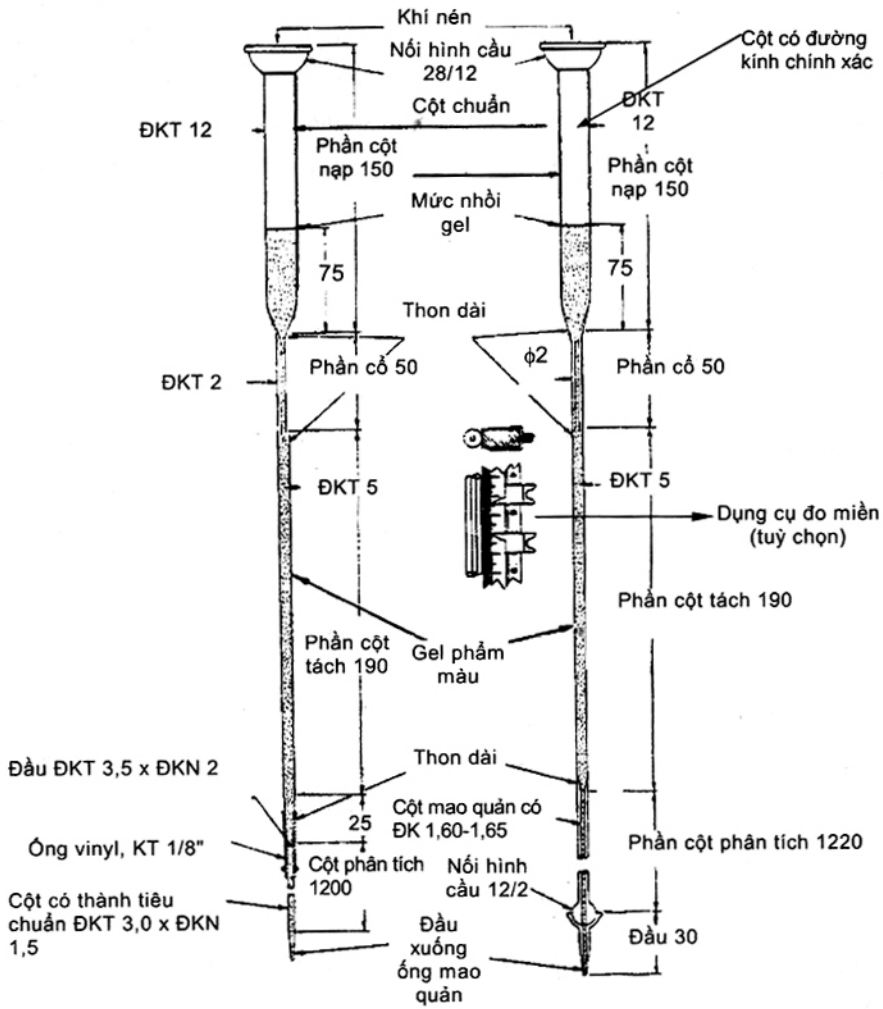
CHÚ THÍCH 4: Vạch huỳnh quang màu vàng mạnh nhất đầu tiên xuất hiện được xác định, phải là điểm giữa của dải huỳnh quang màu vàng thấp nhất.

10.6 Khi mẫu xuống tiếp khoảng 50 mm trong cột, đọc một loạt các số đọc lần hai bằng cách đánh dấu các miền theo thứ tự ngược lại với 10.5 để giảm các sai số do sự thay đổi vị trí các ranh giới trong khi đọc. Nếu đánh dấu bằng bút chì viết kính thì dùng hai màu khác nhau để đánh dấu các loạt đo khác nhau và các khoảng cách sẽ được đo tại điểm kết thúc phép thử khi đặt phần cột phân tích nằm ngang trên bàn. Nếu các miền đã được phân biệt bằng kẹp dấu thì ghi lại các số đo.

10.7 Các kết quả bị sai có thể do nhồi gel không đúng phương pháp hoặc do sự rửa giải không hoàn toàn các hydrocacbon bằng rượu. Với cột có đường kính chính xác, có thể phát hiện sự rửa giải không hoàn toàn từ tổng chiều dài của các miền phải ít nhất là 500 mm đối với một lần phân tích. Với cột có thành tiêu chuẩn, nguyên tắc về tổng chiều dài của mẫu không áp dụng triệt để vì đường kính trong của phần cột phân tích trong các cột không giống nhau.

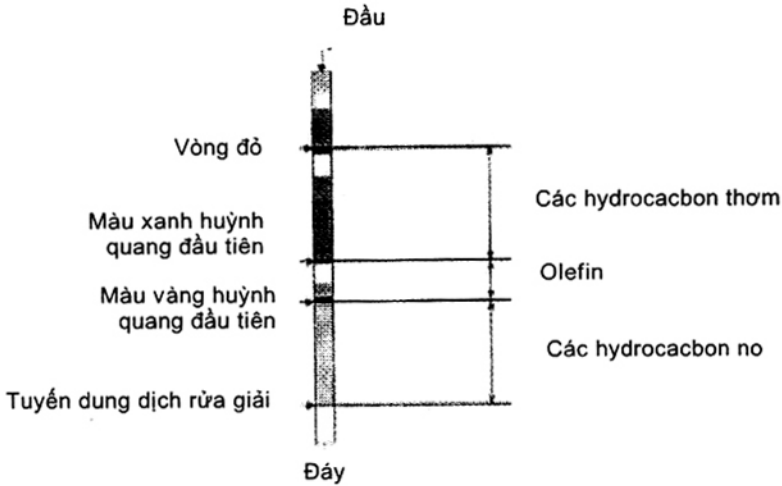
CHÚ THÍCH 5: Đối với các mẫu có chứa một lượng đáng kể thành phần có nhiệt độ sôi trên 204 °C thì dùng rượu isoamyl thay cho rượu isopropyl để cải thiện rửa giải.

10.8 Xả áp suất khí và tháo cột ra. Để tháo được gel đã sử dụng ra khỏi cột có đường kính chính xác, cần đặt ngược cột lên bồn rửa và dùng kim tiêm số 19 xuyên qua đầu rộng với góc nghiêng 45°. Dùng ống bằng đồng có đường kính ngoài bằng 6 mm gắn với ống cao su của cột và nối với vòi nước sau đó xả nước mạnh. Dùng axeton tinh khiết trắng cho sạch hết cặn và làm khô bằng chân không.

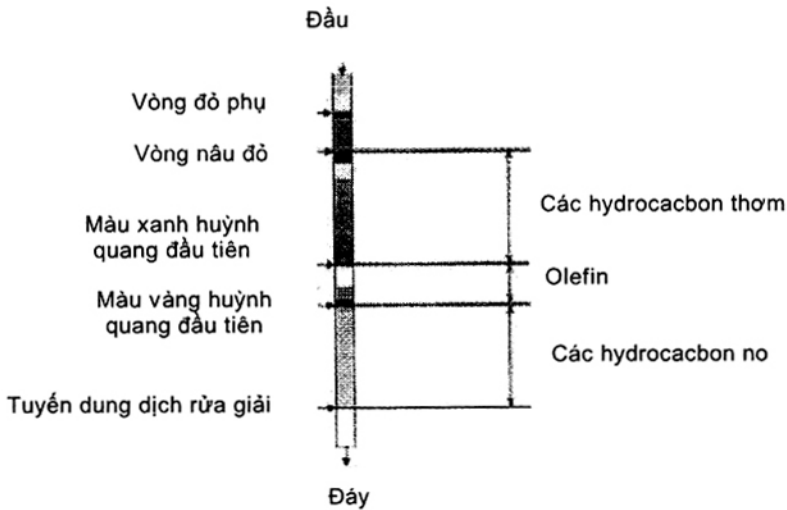


CHÚ THÍCH – ĐKT: Đường kính trong; ĐKN: Đường kính ngoài.

Hình 1 – Cột hấp phụ có thành tiêu chuẩn (trái) và cột có đường kính chính xác (phải) ở phần cột phân tích



Hình 2 – Hình trợ giúp việc nhận dạng các miền sắc ký



Hình 3 – Hình trợ giúp việc nhận dạng các miền sắc ký của mẫu nhiên liệu có chứa oxygenat

11 Tính kết quả

11.1 Đối với từng bộ số đọc tính các hydrocarbon chính xác đến 0,1 % thể tích, như sau:

$$\text{Các hợp chất thơm, \% thể tích} = (L_{\theta}/L) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Các olefin, \% thể tích} = (L_{\omega}/L) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Các hydrocarbon no, \% thể tích} = (L_{\nu}/L) \times 100 \quad (3)$$

TCVN 7330:2011

trong đó:

- L_a là chiều dài của miền hợp chất thơm, tính bằng milimét;
- L_o là chiều dài của miền olefin, tính bằng milimét;
- L_s là chiều dài của miền hydrocacbon no, tính bằng milimét;
- L là tổng chiều dài của $L_a + L_o + L_s$.

Tính trung bình của các giá trị đã tính riêng cho từng loại hydrocacbon và báo cáo theo 12.1. Nếu cần, có thể điều chỉnh kết quả của thành phần lớn nhất sao cho tổng là 100 %.

11.2 Dùng công thức (1), (2) và (3) để tính các nồng độ theo các chất của một mẫu cơ bản không chứa oxygenat và chỉ đúng cho mẫu chỉ chứa các hydrocacbon. Đối với các mẫu có các hợp chất oxygenat (xem 1.5), các kết quả trên có thể hiệu chỉnh về mẫu cơ bản như sau:

$$C' = C \times \frac{100 - B}{100} \quad (4)$$

trong đó:

- C' là nồng độ của hydrocacbon trên cơ sở mẫu tổng, tính theo % thể tích;
- C là nồng độ của hydrocacbon của mẫu không chứa oxygenat, tính theo % thể tích;
- B là nồng độ của các hợp chất oxygenat trong mẫu được xác định theo TCVN 7332 (ASTM D 4815) hoặc ASTM D 5599 hoặc tiêu chuẩn tương đương.

Tính trung bình các giá trị đã tính riêng cho từng loại tương ứng (C') và báo cáo như qui định tại 12.2. Nếu cần, điều chỉnh các kết quả đối với thành phần C' lớn nhất sao cho tổng của ba thành phần C' cộng B là 100 %.

12 Báo cáo kết quả

12.1 Đối với các mẫu chỉ có hydrocacbon (đó là các mẫu không chứa oxygenat), báo cáo giá trị trung bình của từng loại hydrocacbon chính xác đến 0,1 % thể tích như đã tính theo các công thức 1-3.

12.2 Đối với các mẫu có chứa các thành phần pha chế oxygenat, báo cáo giá trị trung bình của từng loại hydrocacbon đã hiệu chỉnh theo tổng mẫu (C') chính xác đến 0,1 % thể tích như đã tính theo công thức 4. Do tổng % thể tích oxygenat trong mẫu cũng không được đo và cũng không được tính theo tiêu chuẩn này, nhưng có thể được xác định theo TCVN 7332 (ASTM D 4815) và ASTM D 5599 hoặc tiêu chuẩn tương đương (xem B trong công thức 4), nên không cần thiết phải báo cáo tổng % thể tích oxygenat theo tiêu chuẩn này.

13 Độ chụm và độ chệch

13.1 Sử dụng các nguyên tắc sau để đánh giá việc chấp nhận các kết quả (độ tin cậy 95 %).

13.1.1 *Độ lặp lại* - Chênh lệch giữa các kết quả thử thu được do cùng một thí nghiệm viên trên cùng một thiết bị, với cùng một mẫu thử như nhau trong một thời gian dài trong điều kiện không đổi, với thao tác bình thường và chính xác, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị ghi trong Bảng 3 hoặc Bảng 4.

13.1.2 *Độ tái lập* - Chênh lệch giữa hai kết quả đơn lẻ và độc lập thu được do các thí nghiệm viên khác nhau làm việc ở các phòng thử nghiệm khác nhau, trên một mẫu thử như nhau trong một thời gian dài trong điều kiện thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị ghi trong Bảng 3 hoặc Bảng 4.

13.1.3 Bảng 3 được sử dụng để đánh giá độ lặp lại và độ tái lập của các mẫu không chứa oxygenat. Bảng này có thể áp dụng cho các vùng nồng độ cụ thể. Bảng 4 được sử dụng để đánh giá độ lặp lại và độ tái lập của các mẫu có chứa oxygenat với những vùng nồng độ cụ thể.

13.2 Độ chệch - Vì không có chất chuẩn phù hợp nên không xác định độ chệch cho phương pháp này.

CHÚ THÍCH 6: Độ chụm nêu trong Bảng 4 được xác định cho các loại nhiên liệu động cơ đánh lửa có chứa hoặc không chứa các hợp chất oxygenat. Áp dụng TCVN 7332 (ASTM D 4815) và GC/OFID để xác định oxygenat trong chương trình nghiên cứu thử nghiệm liên phòng về độ chụm như nêu trong Bảng 4. EPA đã hay thế GC/OFID bằng ASTM D 5599.

Bảng 3 – Độ lặp lại và độ tái lập của các mẫu không chứa oxygenat

	% thể tích		
	Mức	Độ lặp lại	Độ tái lập
Các hợp chất thơm	5	0,7	1,5
	15	1,2	2,5
	25	1,4	3,0
	35	1,5	3,3
	45	1,6	3,5
	50	1,6	3,5
	55	1,6	3,5
	65	1,5	3,3
	75	1,4	3,0
	85	1,2	2,5
	95	0,7	1,5
	99	0,3	0,7
Các olefin	1	0,4	1,7
	3	0,7	2,9
	5	0,9	3,7
	10	1,2	5,1
	15	1,5	6,1
	20	1,6	6,8
	25	1,8	7,4
	30	1,9	7,8
	35	2,0	8,2
	40	2,0	8,4
	45	2,0	8,5
	55	2,0	8,5
Các hydrocarbon no	1	0,3	1,1
	5	0,8	2,4
	15	1,2	4,0
	25	1,5	4,8
	35	1,7	5,3
	45	1,7	5,6
	50	1,7	5,6
	55	1,7	5,6
	65	1,7	5,3
	75	1,5	4,8
	85	1,2	4,0
	95	0,3	2,4

Bảng 4 – Độ lặp lại và độ tái lập của các mẫu có chứa oxygenat

	Dải đo	Độ lặp lại, % thể tích	Độ tái lập
Các hợp chất thơm	13 - 40	1,3	3,7
Các olefin ^{A,B}	4 - 33	$0,26X^{0,6}$	$0,82X^{0,6}$
Các hydrocacbon no	45 - 68	1,5	4,2

^A X là % thể tích của olefin.

^B % thể tích olefin của nhiều mẫu được tính từ các phương trình có số mũ nêu ở Bảng 4:

Mức	Độ lặp lại	Độ tái lập
4,0	0,6	1,9
10,0	1,0	3,3
20,0	1,6	4,9
30,0	2,0	6,3
33,0	2,1	6,6