

TCVN TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 7716 : 2011

Xuất bản lần 1

**ETANOL NHIÊN LIỆU BIẾN TÍNH
DÙNG ĐỂ TRỘN VỚI XĂNG SỬ DỤNG LÀM NHIÊN LIỆU
CHO ĐỘNG CƠ ĐÁNH LỬA – YÊU CẦU KỸ THUẬT
VÀ PHƯƠNG PHÁP THỬ**

*Denatured fuel ethanol for blending with gasolines for
use as automotive spark-ignition engine fuel – Specification
and test methods*

HÀ NỘI – 2011

Lời nói đầu

TCVN 7716:2011 thay thế cho TCVN 7716:2007.

TCVN 7716 : 2011 được xây dựng trên cơ sở ASTM D 4806–09 *Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel.*

TCVN 7716 : 2011 do Tiểu Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC5 *Nhiên liệu sinh học* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Etanol nhiên liệu biến tính dùng để trộn với xăng sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ đánh lửa – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử

Denatured fuel ethanol for blending with gasolines for use as automotive spark-ignition engine fuel – Specifications and test methods

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này áp dụng cho etanol nhiên liệu biến tính khan danh nghĩa để trộn với xăng không chì với thể tích từ 1 % đến 10 %, sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ đánh lửa (động cơ cháy cưỡng bức).

Ý nghĩa của các đặc tính quy định tại tiêu chuẩn này được nêu trong Phụ lục B.

1.2 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị ghi trong ngoặc đơn dùng để tham khảo.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là rất 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, bổ sung (nếu có).

TCVN 2117 (ASTM D 1193), *Nước thuốc thử - Yêu cầu kỹ thuật.*

TCVN 2698 (ASTM D 86), *Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định thành phần cất ở áp suất khí quyển.*

TCVN 3166 (ASTM D 5580), *Phương pháp xác định benzen, toluen, etylbenzen, p/m-xylene, o-xylene, các chất thơm C₉ và nặng hơn, và tổng các chất thơm trong xăng thành phẩm bằng sắc ký khí.*

TCVN 6593 (ASTM D 381), *Nhiên liệu lỏng – Phương pháp xác định hàm lượng nhựa thực tế – Phương pháp bay hơi.*

TCVN 7716:2011

TCVN 6701 (ASTM D 2622), Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định lưu huỳnh bằng phổ huỳnh quang tán xạ tia X.

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

TCVN 7760 (ASTM D 5453), Hydrocacbon nhẹ, nhiên liệu động cơ đánh lửa, nhiên liệu động cơ diesel, và dầu động cơ – Phương pháp xác định tổng lưu huỳnh bằng huỳnh quang tử ngoại.

TCVN 7864 (ASTM D 5501), Etanol nhiên liệu biến tính – xác định hàm lượng etanol – Phương pháp sắc ký khí.

ASTM D 891, Test methods for specific gravity, apparent, of liquid industrial chemicals (Phương pháp xác định khối lượng riêng, khối lượng riêng biểu kiến của hoá chất công nghiệp dạng lỏng).

ASTM D 1152, Specification for methanol (methyl alcohol) [Yêu cầu kỹ thuật đối với metanol (metyl ancól)].

ASTM D 1613, Test method for acidity in volatile solvents and chemical intermediates used in paint, varnish, lacquer, and related products (Phương pháp xác định độ axit trong dung môi bay hơi và các hoá chất trung gian sử dụng trong sơn, vecni, sơn mài và các sản phẩm liên quan).

ASTM D 1688, Test methods for copper in water (Phương pháp xác định đồng trong nước).

ASTM D 3120, Test method for trace quantities of sulfur in light liquid petroleum hydrocarbons by oxidative microcoulometry (Phương pháp xác định vết lưu huỳnh trong hydrocacbon dầu mỏ dạng lỏng nhẹ bằng vi điện lượng oxy hoá).

ASTM D 3505, Test method for density or relative density of pure liquid chemicals (Phương pháp xác định khối lượng riêng hoặc khối lượng riêng tương đối của hoá chất lỏng tinh khiết).

ASTM D 4052, Test method for density and relative density of liquids by digital density meter (Phương pháp xác định khối lượng riêng và khối lượng riêng tương đối của các chất lỏng bằng máy đo khối lượng riêng kỹ thuật số).

ASTM D 4177, Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Phương pháp lấy mẫu tự động dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ).

ASTM D 4306, Practice for aviation fuel sample containers for tests affected by trace contamination (Các bình chứa mẫu nhiên liệu hàng không dùng cho các phép thử bị ảnh hưởng bởi sự nhiễm bẩn vết).

ASTM D 5854, Practice for mixing and handling of liquid samples of petroleum and petroleum products (Phương pháp trộn và bảo quản các mẫu dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng).

ASTM D 6299, *Practice for applying statistical quality assurance techniques to evaluate analytical measurement system performance (Phương pháp áp dụng kỹ thuật thống kê bảo đảm chất lượng để đánh giá tính năng của hệ thống phân tích).*

ASTM D 6423, *Test method for determination of pHe of ethanol, denatured fuel ethanol, and fuel ethanol (Ed75 – Ed85) [Phương pháp xác định pHe của etanol, etanol nhiên liệu biến tính và etanol nhiên liệu (Ed75 – Ed85)].*

ASTM D 6550, *Test method for determination of olefin content of gasoline by supercritical-fluid chromatography (Phương pháp xác định hàm lượng olefin của xăng bằng sắc ký lỏng siêu tới hạn).*

ASTM D 7318, *Test method for total inorganic sulfate in ethanol by potentiometric titration (Phương pháp xác định sulfat vô cơ tổng trong etanol bằng chuẩn độ điện thế).*

ASTM D 7319, *Test method for determination of total and potential sulfate and inorganic chloride in fuel ethanol by direct injection suppressed ion chromatography (Phương pháp xác định sulfat tổng, sulfat tiềm năng và clorua vô cơ trong etanol nhiên liệu bằng sắc ký ức chế ion bơm trực tiếp).*

ASTM D 7328, *Test method for determination of total and potential inorganic sulfate and total inorganic chloride in fuel ethanol by ion chromatography using aqueous sample injection (Phương pháp xác định sulfat tổng và điện thế và clorua vô cơ tổng trong etanol nhiên liệu bằng sắc ký ion sử dụng bơm mẫu nước).*

ASTM E 29, *Practice for using significant digits in test data to determine conformance with specifications (Hướng dẫn sử dụng các số có nghĩa trong dữ liệu thử nghiệm để xác định sự phù hợp với yêu cầu kỹ thuật).*

ASTM E 203, *Test method for water using volumetric Karl Fischer titration (Phương pháp xác định nước bằng chuẩn độ thể tích Karl Fischer).*

ASTM E 300, *Practice for sampling industrial chemicals (Phương pháp lấy mẫu hoá chất công nghiệp).*

ASTM E 1064, *Test method for water in organic liquids by coulometric Karl Fisher titration (Phương pháp xác định nước trong chất lỏng hữu cơ bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer).*

3 Thuật ngữ, định nghĩa

3.1 Định nghĩa

3.1.1

Etanol (ethanol), etyl ancol

Hợp chất hoá học C_2H_5OH .

TCVN 7716:2011

3.1.2

Xăng (gasoline)

Hỗn hợp dễ bay hơi của các hydrocacbon lỏng, thông thường chứa lượng nhỏ các chất phụ gia, thích hợp để sử dụng làm nhiên liệu trong động cơ đốt trong, đánh lửa.

3.1.3

Hỗn hợp xăng-etanol (gasoline – ethanol blend)

Nhiên liệu bao gồm chủ yếu là xăng với lượng đáng kể etanol nhiên liệu biến tính (lớn hơn 0,35 % khối lượng oxy).

3.1.4

Oxygenat (oxygenate)

Hợp chất hữu cơ, không tro, có chứa oxy, như ancol hoặc ete, có thể được sử dụng làm nhiên liệu hoặc phụ gia nhiên liệu.

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

3.2.1

Chất biến tính (denaturants)

Xăng tự nhiên, các thành phần xăng, xăng không chì, các chất độc hoặc các nguyên liệu độc hại được cho vào etanol nhiên liệu làm cho etanol nhiên liệu không thích hợp cho việc chế biến đồ uống mà thích hợp sử dụng cho động cơ.

3.2.2

Etanol nhiên liệu biến tính (denatured fuel ethanol)

Etanol nhiên liệu đã được pha thêm các chất biến tính để không còn thích hợp cho việc chế biến đồ uống.

3.2.3

Etanol nhiên liệu (fuel ethanol)

Etanol có các tạp chất thông thường sản sinh trong quá trình sản xuất nhiên liệu (kể cả nước nhưng trừ các chất biến tính).

3.2.4

Tạp chất (impurities)

Các hợp chất không phải là etanol hoặc chất biến tính có trong etanol nhiên liệu thương phẩm, như là metanol và dầu fusel (ví dụ, amyl và isoamyl ancol).

3.2.5

pH (pHe)

Số đo độ axit của nhiên liệu ancol.

4 Yêu cầu kỹ thuật

4.1 Etanol nhiên liệu biến tính

Etanol nhiên liệu được biến tính như quy định tại Điều 5 phải phù hợp với các yêu cầu dưới đây tại thời điểm được pha trộn với xăng. (Xem Chú thích 1 và Chú thích 2).

Bảng 1 – Yêu cầu kỹ thuật đối với etanol nhiên liệu biến tính

Tên chỉ tiêu	Mức
1. Etanol, % thể tích, min.	92,1
2. Metanol, % thể tích, max.	0,5
3. Hàm lượng nhựa đã rửa qua dung môi, mg/100 mL, max.	5,0
4. Hàm lượng nước, % thể tích, max.	1,0 (Chú thích 3)
5. Hàm lượng chất biến tính (xăng, naphta), % thể tích, min.	1,96
% thể tích, max.	5,0
6. Hàm lượng clorua vô cơ, mg/L (ppm khối lượng), max.	8 (10,)
7. Hàm lượng đồng, mg/kg, max.	0,1
8. Độ axit (quy ra axit axêtic CH ₃ COOH), % khối lượng (mg/L), max.	0,007 (56) (Chú thích 4)
9. pH	6,5 đến 9,0
10. Lưu huỳnh, mg/kg (ppm khối lượng), max.	30,
11. Sulfat tổng, mg/kg (ppm khối lượng), max.	4
12. Khối lượng riêng ở 15 °C, kg/m ³	Báo cáo
13. Ngoại quan	Không nhìn thấy tạp chất lơ lửng hoặc kết tủa (trong và sáng)

CHÚ THÍCH 1: Để xác định sự phù hợp với các mức quy định của tiêu chuẩn này, làm tròn các giá trị quan sát hoặc tính được đến "hàng đơn vị gần nhất" ở số có nghĩa cuối cùng bên phải, sử dụng để biểu thị mức quy định của yêu cầu kỹ thuật, áp dụng phương pháp làm tròn số quy định tại ASTM E 29. Đối với mức yêu cầu kỹ thuật biểu thị bằng số nguyên, số không (zero) chỉ có nghĩa khi có quy định dấu thập phân. Đối với các mức yêu cầu kỹ thuật biểu thị bằng số nguyên và số cuối cùng bên phải là số khác không (zero) thì số cuối bên phải là số có nghĩa không cần quy định dấu thập phân. Áp dụng nguyên tắc này đối với các mức quy định tại Bảng 1 và không áp dụng cho phần còn lại của tiêu chuẩn này.

TCVN 7716:2011

CHÚ THÍCH 2: Etanol nhiên liệu biến tính được điều chế bằng cách cho thêm các chất biến tính vào etanol nhiên liệu chưa biến tính sau khi nó được sản xuất ra chứ không phải là trong quá trình tách nước. Khối lượng riêng của etanol nhiên liệu chưa biến tính tại 15,56/15,56 °C (60/60 °F) trong không khí phải nằm trong dải từ 0,7937 đến 0,7977.

CHÚ THÍCH 3: Trong một số trường hợp, cần hàm lượng nước thấp hơn để tránh sự tách pha của hỗn hợp xăng-etanol ở nhiệt độ rất thấp. Hàm lượng nước thấp hơn này, được đo tại thời điểm giao hàng và phải được sự thoả thuận giữa nhà cung cấp và khách hàng.

CHÚ THÍCH 4: Etanol nhiên liệu biến tính có thể chứa các phụ gia, như chất ức chế ăn mòn và chất tẩy rửa, có thể ảnh hưởng đến độ axit chuẩn độ (độ axit quy ra axit axetic) của etanol nhiên liệu thành phẩm. Mặc dù etanol nhiên liệu gốc có thể đáp ứng yêu cầu về độ axit, ảnh hưởng của các phụ gia nêu trên có thể gây ra độ axit chuẩn độ cao rõ rệt. Liên hệ với nhà cung cấp etanol nếu có câu hỏi liên quan đến độ axit chuẩn độ của etanol nhiên liệu biến tính để kiểm tra xác nhận rằng etanol nhiên liệu gốc đáp ứng các yêu cầu về độ axit trong 4.1.

4.2 Các tính chất khác

Các giới hạn chặt chẽ hơn các mức quy định ở trên, hoặc quy định kỹ thuật khác như độ màu, có thể được thoả thuận giữa các nhà cung cấp và khách hàng.

5 Chất biến tính

5.1 Chỉ các chất biến tính sau được sử dụng cho etanol nhiên liệu: xăng tự nhiên, các thành phần xăng, hoặc xăng không chì có nồng độ nhỏ nhất là 2 % thể tích etanol nhiên liệu.

5.2 Các chất biến tính bị cấm

Tiêu chuẩn này chỉ cho phép sử dụng các hydrocacbon trong dải sôi của xăng làm chất biến tính, nên phải đề cập chi tiết ở một số nguyên liệu có ảnh hưởng rất bất lợi đến sự ổn định nhiên liệu, động cơ ô tô và hệ thống nhiên liệu. Những nguyên liệu này không thể sử dụng làm chất biến tính cho etanol nhiên liệu trong bất kể trường hợp nào. Đó là những nguyên liệu sau: metanol không đáp ứng yêu cầu kỹ thuật trong ASTM D 1152, pyrrole, turpentin, keton và hắc ín (sản phẩm

nhiệt phân có khối lượng phân tử lớn của chất thực vật hoá thạch hoặc không hoá thạch). Mặc dù một lượng đáng kể bất kỳ của metanol sẽ làm giảm dung hạn nước và làm tăng áp suất hơi của hỗn hợp xăng – etanol, các ảnh hưởng này sẽ trở nên nghiêm trọng hơn khi lượng metanol có mặt lớn hơn 2,5 % thể tích của etanol nhiên liệu. Hơn nữa, metanol không đáp ứng yêu cầu kỹ thuật trong ASTM D 1152, thì thường chứa các tạp chất, như turpentin và hắc ín. Tương tự, chất biến tính keton thường có xu hướng làm giảm tính ổn định của nhiên liệu hoặc làm tăng xu hướng ăn mòn kim loại của hỗn hợp xăng - etanol và tác động đến các vật liệu nhựa và cao su. Những ảnh hưởng này trở nên nghiêm trọng hơn nếu nồng độ của một keton như 4-metyl

pentanon (metyl isobutyl keton) vượt quá 1 % thể tích của etanol nhiên liệu. Không có sẵn các thông tin về các ảnh hưởng của chất biến tính khác ngoài những thông tin đã đề cập ở trên; không được sử dụng các chất biến tính ngoài các chất như là ancol béo cao hơn hoặc ete, được biết là không có ảnh hưởng đến hỗn hợp xăng-etanol, động cơ ô tô hoặc hệ thống nhiên liệu.

6 Chất lượng sản phẩm

6.1 Etanol nhiên liệu phải không có cặn lắng và tạp chất lơ lửng khi quan sát bằng mắt thường. Etanol nhiên liệu phải trong và sáng màu ở nhiệt độ môi trường hoặc ở 21 °C (70 °F) ở bất cứ nhiệt độ nào cao hơn.

6.2 Tiêu chuẩn này chỉ quy định độ tinh khiết cơ bản của sản phẩm. Sản phẩm không được có chất pha trộn hoặc chất bẩn làm cho nguyên liệu không thể sử dụng cho các ứng dụng thông thường.

7 Lấy mẫu, bình chứa và bảo quản mẫu

7.1 Trước khi lấy mẫu cần xem xét tất cả các phương pháp thử sẽ áp dụng để hiểu rõ tầm quan trọng và ảnh hưởng của kỹ thuật lấy mẫu, sự thích hợp của bình chứa và các yêu cầu bảo quản đặc biệt đối với mỗi phương pháp thử.

7.2 Quy trình lấy mẫu đúng là rất quan trọng để nhận được mẫu đại diện cho lô hàng đem thử nghiệm. Sử dụng các quy trình thích hợp nêu trong TCVN 6777 (ASTM D 4057) hoặc ASTM E 300 đối với phương pháp lấy mẫu thủ công và ASTM D 4177 đối với phương pháp lấy mẫu tự động.

7.3 Thể tích mẫu đúng và lựa chọn bình chứa thích hợp là yếu tố quan trọng có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm. Tham khảo ASTM D 4306 về sự lựa chọn bình chứa nhiên liệu hàng không cho phép thử nhạy cảm với tạp chất vết. Tham khảo ASTM D 5854 về các quy trình lựa chọn bình chứa, trộn mẫu và bảo quản mẫu. Tất cả các bình lấy mẫu và các bình chứa bảo quản. phải được đánh giá độ bền và sự nhiễm bẩn của etanol nhiên liệu trước khi sử dụng. Nếu phải đựng các mẫu trong bình kim loại thì không sử dụng bình kim loại hàn. Vì chất trợ dung hàn và chì có trong mối hàn có thể nhiễm vào mẫu.

7.4 Lượng mẫu, tối thiểu khoảng một lít. Nếu khối lượng riêng được xác định bằng phương pháp tỷ trọng kế thì lượng mẫu có thể phải tăng thêm tùy theo kích cỡ tỷ trọng kế.

7.5 Kích cỡ lô hàng, thông thường một lô hàng bao gồm lượng chứa trong toa chở dầu hoặc phương tiện chứa khác khi giao hàng. Nếu không áp dụng cỡ lô như trên thì quy định về lô hàng phải được thoả thuận giữa nhà cung cấp và khách hàng.

CHÚ THÍCH 6: Xem Điều 5, 6 và 7 trong ASTM E 300 về ý nghĩa, an toàn và kết quả nghiên cứu thống kê của phương pháp lấy mẫu.

8 Phương pháp thử

8.1 Phạm vi của một số phương pháp thử được quy định từ 8.2 đến 8.10 không bao gồm etanol nhiên liệu biến tính. Độ chụm của các phương pháp thử này có thể khác với độ chụm báo cáo khi thử etanol nhiên liệu biến tính.

8.2 Hàm lượng nước – Xác định theo ASTM E 203 hoặc ASTM E 1064.

8.3 Hàm lượng nhựa đã rửa qua dung môi – Xác định theo TCVN 6593 (ASTM D 381), thiết bị phun không khí.

8.4 Độ axit – Xác định theo ASTM D 1613.

8.5 pH – Xác định theo ASTM D 6423.

8.6 Ngoại quan – Sản phẩm phải không nhìn thấy tạp chất lơ lửng và cặn lắng (trong và sáng). Yêu cầu này được xác định ở nhiệt độ môi trường trong phòng, nếu không có sự thoả thuận khác giữa nhà cung cấp và khách hàng.

8.7 Khối lượng riêng – Xác định theo ASTM D 891, quy trình B hoặc ASTM D 4052. Đối với ASTM D 891, quy trình B (tỷ trọng kế), không có sẵn công bố về độ chụm, nhưng kinh nghiệm thực tế cho thấy độ chụm không nhỏ hơn 0,000 5. Tiêu chuẩn ASTM D 891 quy trình C (binh đo khối lượng riêng) có độ chụm liên phòng là 0,000 2, được sử dụng làm phương pháp trọng tài.

8.8 Hàm lượng clorua vô cơ – Xác định theo Phụ lục A hoặc ASTM D 7319 hoặc ASTM D 7328.

8.9 Hàm lượng đồng – Xác định theo bản sửa đổi của tiêu chuẩn ASTM D 1688, phương pháp A.

8.9.1 Sửa đổi trong phương pháp A của tiêu chuẩn ASTM D 1688 (hấp thụ nguyên tử, trực tiếp) là sử dụng etanol cấp thuốc thử thay thế cho nước dùng làm dung môi hoặc làm chất pha loãng để pha thuốc thử và dung dịch tiêu chuẩn. Tuy nhiên, không được áp dụng việc thay etanol cho nước khi tiến hành pha dung dịch đồng gốc như đã mô tả trong tiêu chuẩn ASTM D 1688. Trong phần pha chế dung dịch axit của quy trình chuẩn bị dung dịch đồng gốc, giữa axit và etanol có thể xảy ra phản ứng mãnh liệt, vì vậy vẫn sử dụng nước như đã quy định. Chỉ sử dụng etanol để rửa và pha loãng lần cuối.

8.9.2 Độ chụm của phương pháp sửa đổi này chưa được xác định, dự kiến giống độ chụm của ASTM D 1688, phương pháp A.

8.10 Hàm lượng etanol và metanol – Xác định theo TCVN 7864 (ASTM D 5501).

8.11 Hàm lượng lưu huỳnh – Xác định theo TCVN 6701 (ASTM D 2622) hoặc TCVN 7760 (ASTM D 5453) hoặc ASTM D 3120.

8.12 Hàm lượng sulfat tổng – Xác định theo Phụ lục A hoặc ASTM D 7318 hoặc ASTM D 7319 hoặc ASTM D 7328.

8.13 Hàm lượng chất biến tính – Chất biến tính được thêm vào phải nằm trong dải qui định phù hợp với quy chuẩn quốc gia. Hàm lượng của chúng được tính theo thể tích thêm vào trong quá trình biến tính. Không có quy trình thử tiêu chuẩn để xác định trực tiếp hàm lượng chất biến tính trong etanol nhiên liệu. Các quy trình phân tích hiện nay chỉ cung cấp ước tính hàm lượng chất biến tính, không đủ chính xác để xác định sự phù hợp.

Phụ lục A

(Qui định)

A.1 Phương pháp xác định clorua và sulfat vô cơ trong etanol bằng sắc ký ức chế ion bơm trực tiếp

A.1.1 Phạm vi áp dụng

A.2.1.1 Phương pháp này mô tả quy trình sắc ký ion bơm trực tiếp để xác định hàm lượng clorua và sulfat vô cơ của etanol biến tính khan và ngậm nước. Mục đích phương pháp là phân tích mẫu etanol có chứa ion clorua vô cơ từ 0,5 mg/kg đến 50 mg/kg và ion sulfat vô cơ từ 0,5 mg/kg đến 20 mg/kg.

A.1.1.2 Sự rửa giải đồng thời của các ion khác có thể ảnh hưởng đến việc xác định sulfat. Để tránh ảnh hưởng này cần phải phân tích thêm ion đang xác định.

A.1.1.3 Các giá trị tính bằng đơn vị SI. Các giá trị ghi trong ngoặc đơn dùng để tham khảo.

A.1.1.4 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. Bảng dữ liệu an toàn vật liệu có sẵn đối với các thuốc thử và vật liệu. Trước khi sử dụng phải xem tính nguy hiểm của các thuốc thử và vật liệu. (Tham khảo TCVN 5507).

A.1.2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là rất 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 2117 (ASTM D 1193), *Nước thuốc thử – Yêu cầu kỹ thuật*.

TCVN 5507, *Hoá chất nguy hiểm – Qui phạm an toàn trong sản xuất, kinh doanh, sử dụng, bảo quản và vận chuyển*.

ASTM D 4177, *Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Phương pháp lấy mẫu tự động dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ)*.

ASTM D 5827, *Test method for analysis of engine coolant for chloride and other anions by ion chromatography (Phương pháp phân tích clorua và các anion khác trong chất lỏng làm mát động cơ bằng sắc ký ion)*.

ASTM D 6299, *Practice for applying statistical quality assurance techniques to evaluate analytical measurement system performance (Phương pháp áp dụng kỹ thuật thống kê bảo đảm chất lượng để đánh giá tính năng của hệ thống phân tích).*

ASTM D 6792, *Guide for quality system in petroleum products and lubricants testing laboratories (Hướng dẫn hệ thống chất lượng trong phòng thử nghiệm sản phẩm dầu mỏ và chất bôi trơn).*

A.1.3 Thuật ngữ, định nghĩa

A.1.3.1

Sulfat vô cơ (inorganic sulfate)

Gốc sulfat (SO_4^{--}) có mặt như axit sulfuric, muối ion của axit này, hoặc hỗn hợp của cả hai.

A.1.3.2

Clorua vô cơ (inorganic chloride)

Gốc clorua (Cl^-) có mặt như axit clohydric, muối ion của axit này, hoặc hỗn hợp của cả hai.

A.1.4 Tóm tắt phương pháp thử

Một lượng nhỏ mẫu etanol bơm trực tiếp vào máy sắc ký ion có cấu tạo thích hợp theo khuyến nghị của nhà sản xuất đối với phương pháp này. Các ion được tách ra khỏi nhau dựa trên ái lực của chúng để trao đổi vị trí của nhựa theo ái lực của nhựa đối với chất rửa giải. Bộ ức chế làm tăng độ nhạy của phương pháp theo sự tăng độ dẫn điện của chất phân tích và theo sự giảm độ dẫn điện của chất rửa giải. Bộ ức chế này cũng chuyển chất rửa giải và chất phân tích thành dạng hydro tương ứng của các anion. Các anion được định lượng bằng tích phân các pic so sánh với đường chuẩn ngoại, và được báo cáo theo mg/kg, hoặc có thể chuyển đổi thành mg/L. Các chất chuẩn hiệu chuẩn gốc được chuẩn bị trong chất nền là nước. Các chất chuẩn hiệu chuẩn bơm vào đã được chuẩn bị từ các chất thích hợp trong chất nền etanolic.

A.1.5 Ý nghĩa và sử dụng

A.1.5.1 Etanol được sử dụng làm tác nhân pha trộn trong xăng. Sulfat có trong cặn lắng bộ lọc bugi và cặn lắng trong bộ phun nhiên liệu. Việc chấp nhận sử dụng etanol phụ thuộc vào hàm lượng sulfat và clorua.

A.1.5.2 Hàm lượng sulfat và clorua, được xác định theo phương pháp này, có thể sử dụng như một số đo về khả năng chấp nhận sử dụng etanol cho nhiên liệu động cơ đánh lửa phù hợp với TCVN 7716.

A.1.6 Các ảnh hưởng

A.1.6.1 Các ảnh hưởng có thể do các chất có cùng thời gian lưu sắc ký ion, đặc biệt nếu chúng có nồng độ cao so với chất cần phân tích. Có thể pha loãng mẫu để giảm thiểu hoặc xử lý hầu hết các ảnh hưởng.

TCVN 7716:2011

A.1.6.2 Vùng lõm nước (khoảng trống hệ thống, pic âm như trên Hình A.1.1) có thể gây ảnh hưởng đến một số máy phân tích. Vùng lõm có thể được loại bỏ bằng cách pha loãng với chất rửa giải. Thông thường, đối với phép xác định clorua và sulfat, vùng lõm nước không gây cản trở vì các pic clorua và sulfat cách xa vùng lõm nước.

A.1.6.3 Lượng vết clorua và sulfat được xác định trong phương pháp này, có thể bị ảnh hưởng do sự nhiễm bẩn từ dụng cụ thủy tinh, chất rửa giải, thuốc thử, v.v.... Phải cẩn thận để đảm bảo sự nhiễm bẩn ở mức thấp nhất. Nên dùng găng tay cao su hoặc găng tay không có xơ vải để tránh nhiễm bẩn.

A.1.6.4 Phải rửa trước các bình chứa mẫu bằng nước loại II phù hợp với TCVN 2117 (ASTM D 1193).

A.1.7 Thiết bị, dụng cụ

A.1.7.1 Cân phân tích, có khả năng cân đến 100 g, chính xác đến 0,000 1 g.

A.1.7.2 Tủ sấy, được điều khiển đến $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ để sấy natri sulfat và natri clorua.

A.1.7.3 Bình hút ẩm, có chứa silica gel mới được hoạt hoá (hoặc chất hút ẩm tương đương) và chất chỉ thị hàm lượng ẩm.

A.1.7.4 Pipet hoặc dụng cụ chuyển thể tích – Pipet thủy tinh loại A hoặc loại tương đương có dung tích 1 mL và 5 mL hoặc pipet tự động có thể tích thay đổi được gắn đầu polyetylen dùng một lần.

A.1.7.5 Bình định mức – Loại A, dung tích 25 mL, 50 mL, 100 mL, 1 000 mL.

A.1.7.5.1 Bình chứa, dung tích 1 L, có nắp gắn kín để tránh bay hơi etanol.

A.1.7.6 Sắc ký ion – Hệ thống phân tích với tất cả các phụ tùng cần thiết bao gồm xyranh, cột, bộ ức chế và detector.

A.1.7.6.1 Hệ thống phun, có khả năng cấp 20 μL với độ chính xác tốt hơn 1 %, hoặc theo hướng dẫn của nhà sản xuất đối với phép xác định này.

A.1.7.6.2 Hệ thống bơm, có khả năng truyền lưu lượng pha động từ 0,2 mL/min đến 2,5 mL/min với độ chính xác tốt hơn 2 %, hoặc theo hướng dẫn của nhà sản xuất đối với phép xác định này.

A.1.7.6.3 Cột bảo vệ, dùng để bảo vệ cột phân tích khỏi các thành phần bị lưu giữ mạnh. Dùng các đĩa lý thuyết phụ trợ việc tách sẽ tốt hơn.

A.1.7.6.4 Cột tách anion, dùng 100 % dung môi thích hợp và có khả năng tách tốt chất phân tích (Hình A.1.1).

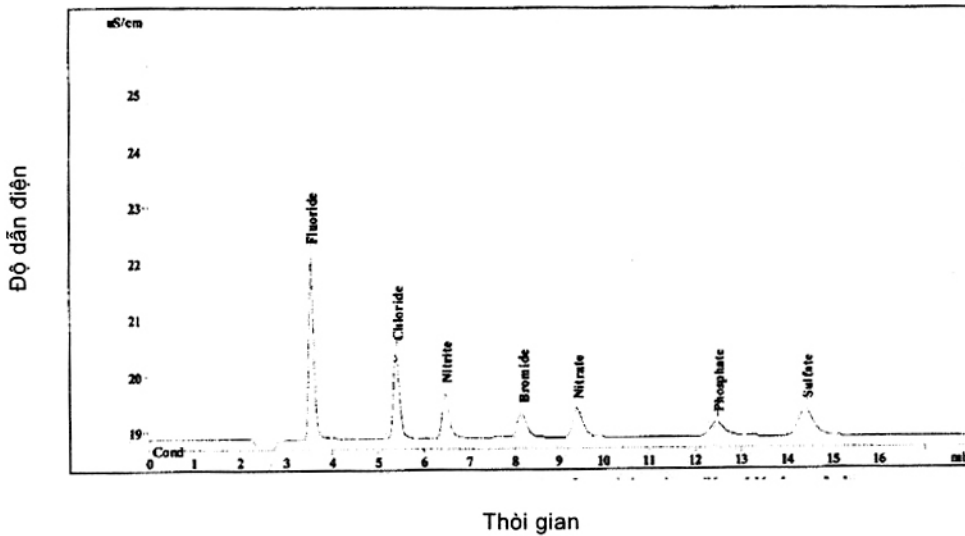
A.1.7.6.5 Thiết bị ức chế anion, có 3 khoang nhồi nhựa trao đổi cation (hay loại tương đương) dùng 100 % dung môi thích hợp. Thiết bị ức chế sử dụng axit khoáng bất kỳ cung cấp ion H^+ phải đồng thời

liên tục điện phân/hóa tái sinh dạng hydro. Cần tuân theo các khuyến nghị của nhà cung cấp thiết bị sắc ký ion.

A.1.7.6.6 *Detector dẫn điện*, (dung lượng thấp), nhiệt độ được kiểm soát đến 0,01 °C, có khả năng đo ít nhất từ 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ đến 1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ trên thang đo.

A.1.7.6.7 *Phần mềm tích phân hoặc hệ thống dữ liệu sắc ký*, có khả năng đo diện tích pic và thời gian lưu, và hiệu chỉnh dữ liệu phù hợp đường nền sắc ký.

A.1.7.7 *Găng tay*, loại cao su hoặc không có xơ vải.



Hình A.1.1 – Sắc ký đồ ion điện hình của dung dịch có chứa 1 mg/kg các anion khác nhau

A.1.8 Thuốc thử, vật liệu

A.1.8.1 *Độ tinh khiết của thuốc thử* – Sử dụng các hoá chất cấp thuốc thử hoặc có độ tinh khiết cao để chuẩn bị tất cả các mẫu, các dung dịch chuẩn, chất rửa giải và dung dịch tái chế. Có thể sử dụng các cấp khác, với điều kiện là thuốc thử có độ tinh khiết đủ cao, khi sử dụng không làm giảm độ chính xác của phép xác định.

A.1.8.2 *Độ tinh khiết của nước*, trừ khi có qui định khác, nước được hiểu là nước loại II theo TCVN 2117 (ASTM D 1193). Chuẩn bị và bảo quản chất rửa giải theo các yêu cầu của thiết bị sắc ký ion và cột (ví dụ, lọc, khử hơi độc, v.v...).

A.1.8.3 *Dung dịch gốc đệm rửa giải*, natri bicacbonat (NaHCO_3) 1,0 mM và natri cacbonat (Na_2CO_3) 3,2 mM. Hoà tan 8,4 g \pm 0,000 5 g NaHCO_3 và 33,92 g \pm 0,000 5 g Na_2CO_3 vào nước thuốc thử trong bình định mức loại A dung tích 1 L và pha loãng đến thể tích. Pha loãng 10,0 mL dung dịch gốc này

TCVN 7716:2011

đến 1 L trong bình định mức loại A dung tích 1 L bằng nước thuốc thử đã khử khí. Dung dịch rửa giải được sử dụng có thể khác nhau nếu sử dụng hệ thống khác hoặc cột phân tích khác.

CHÚ THÍCH A.1.1: Có thể chuẩn bị các thể tích khác cho dung dịch gốc, sử dụng tỷ lệ thuốc thử thích hợp. Đối với dung dịch cột bán sẵn đang sử dụng, phải theo hướng dẫn cho từng loại.

A.1.8.4 *Dung dịch phục hồi ức chế cho thiết bị ức chế* – Axit sulfuric 0,1 M. Cần thận cho thêm 334 mL axit sulfuric cấp tinh khiết thuốc thử (khối lượng riêng tương đối 1,84) vào khoảng 500 mL nước thuốc thử trong bình định mức dung tích 1 L. (**Cảnh báo** – Việc này sẽ làm cho dung dịch rất nóng. Để dung dịch nguội trước khi pha loãng đến thể tích 1 000 mL. Không bao giờ được cho nước vào axit đậm đặc!). Pha loãng đến 1 000 mL bằng nước thuốc thử, ghi nhận dung dịch là axit sulfuric 10,0 M. Pha loãng 10,0 mL nồng độ này đến 1 000 mL bằng nước thuốc thử để có dung dịch ức chế làm việc cuối cùng 0,1 M.

CHÚ THÍCH A.1.2: Có thể chuẩn bị các thể tích khác cho dung dịch này, sử dụng tỷ lệ thuốc thử thích hợp. Đối với thiết bị ức chế bán sẵn đang sử dụng, phải theo hướng dẫn cho từng loại.

A.1.8.5 *Natri sulfat, khan, cấp thuốc thử, độ tinh khiết tối thiểu 99 %.* (**Cảnh báo** – Không được nuốt; tránh tiếp xúc nếu không cần thiết).

A.1.8.6 *Natri clorua, cấp thuốc thử, độ tinh khiết tối thiểu 99 %.*

A.1.8.7 *Etanol, biến tính với metanol, hoặc etanol y tế, khan, biến tính với etyl axetat, metylisobutyl keton và hydrocacbon naphta.* (**Cảnh báo** – Dễ cháy; độc; có thể gây hại hoặc chết nếu nuốt phải hoặc hít vào; tránh tiếp xúc với da).

A.1.9 Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn

A.1.9.1 *Dung dịch gốc*

A.1.9.1.1 *Dung dịch gốc sulfat trong nước để pha các dung dịch tiêu chuẩn trong etanol, 2 000 mg/L* – Cân 2,95 g natri sulfat khan, chính xác đến 0,1 mg và chuyển vào bình định mức dung tích 1 L (natri sulfat khan khô phải bảo quản trong bình hút ẩm). Thêm nước để hoà tan natri sulfat và pha đến thể tích quy định. Tính nồng độ sulfat trong dung dịch theo công thức A.1.1.

Có thể chuẩn bị thể tích khác của dung dịch gốc, sử dụng tỷ lệ thuốc thử thích hợp.

$$\text{Sulfat gốc trong nước (mg/L)} = (\text{g Na}_2\text{SO}_4) (0,6764) (1\ 000 \text{ mg/g}) / \text{L} \quad (\text{A.1.1})$$

trong đó

g Na₂SO₄ là khối lượng tính bằng gam của Na₂SO₄ được hoà tan trong 1 L, và

0,6764 là phần trăm khối lượng sulfat trong Na₂SO₄.

A.1.9.1.2 Dung dịch gốc clorua trong nước để pha các dung dịch tiêu chuẩn trong etanol, 2 000 mg/L – Cân 3,296 g natri clorua khan, chính xác đến 0,1 mg và chuyển vào bình định mức dung tích 1 L (natri clorua khan khô phải bảo quản trong bình hút ẩm). Thêm nước để hoà tan natri clorua và pha đến thể tích quy định. Tính nồng độ clorua trong dung dịch theo công thức A.1.2. Có thể chuẩn bị thể tích khác của dung dịch gốc, sử dụng tỷ lệ thuốc thử thích hợp.

$$\text{Clorua gốc trong nước (mg/L)} = (\text{g NaCl}) (0,6068) (1\ 000 \text{ mg/g}) / \text{L} \quad (\text{A.1.2})$$

trong đó

g NaCl là khối lượng tính bằng gam của NaCl được hoà tan trong 1 L, và
0,6068 là phần trăm khối lượng clorua trong NaCl.

A.1.9.2 Dung dịch tiêu chuẩn clorua và sulfat trong etanol – Để tránh bay hơi trộn etanol, dung dịch gốc clorua và sulfat trong bình chứa có nắp kín, theo Bảng A.1.1 để đạt được dung dịch chuẩn mong muốn.

A.1.9.2.1 Chuyển dung dịch gốc clorua và sulfat (A.1.9.1) vào bình chứa dung tích 1 L theo các thể tích đã nêu trong Bảng A.1.1, và ghi lại khối lượng cuối cùng của dung dịch etanolic. Nồng độ sulfat và clorua của mỗi chất chuẩn được tính theo công thức A.1.3 và A.1.4.

$$\text{Chất chuẩn etanol sulfat (mg/kg)} = Va \times Ca / W \quad (\text{A.1.3})$$

$$\text{Chất chuẩn etanol clorua (mg/g)} = Vb \times Cb / W \quad (\text{A.1.4})$$

trong đó

Va là thể tích của dung dịch gốc sulfat trong nước (A.1.9.1.1), tính bằng mL;
Ca là nồng độ của dung dịch gốc sulfat trong nước (A.1.9.1.1), tính bằng mg/L;
Vb là thể tích của dung dịch gốc clorua trong nước (A.1.9.1.2), tính bằng mL;
Cb là nồng độ của dung dịch gốc clorua trong nước (A.1.9.1.2), tính bằng mg/L; và
W là khối lượng cuối cùng của dung dịch tiêu chuẩn etanol, tính bằng g.

CHÚ THÍCH A.1.3: Cách khác, có thể sử dụng dung dịch hiệu chuẩn gốc thương phẩm bán sẵn, với điều kiện là dung dịch dẫn xuất của dung dịch gốc ban đầu hoặc là vật liệu chuẩn được chứng nhận, và không có các chất phân tích khác.

Bảng A.1.1 - Chuẩn bị chất chuẩn clorua và sulfat trong etanol

Dung dịch tiêu chuẩn etanolic clorua và sulfat số mg clorua hay sulfat / kg etanol	Etanol, g	Dung dịch gốc clorua, mL	Dung dịch gốc sulfat, mL
50	975	25	–
20	980	10	10
10	990	5	5
5	995,0	2,5	2,5
1	999,0	0,5	0,5
0,5	999,5	0,25	0,25
0,1	999,70	0,15	0,10

A.1.10 Hiệu chuẩn

A.1.10.1 Lắp đặt sắc ký ion theo sự hướng dẫn của nhà sản xuất. Không cho sẵn các thông số cụ thể vì các thiết bị khác nhau sẽ đòi hỏi các chất rửa giải, điều kiện lưu lượng và cài đặt thiết bị khác nhau. Hiệu chuẩn sắc ký ion với ít nhất năm mức sulfat và clorua, bắt đầu từ gần sát, nhưng trên giới hạn phát hiện nhỏ nhất, tiếp theo xác định tiếp dài làm việc trong mẫu sẽ phân tích.

Nồng độ của các dung dịch hiệu chuẩn phải chặn trên, chặn dưới dài dự kiến đối với các mẫu được phân tích. Một hoặc nhiều hơn các chất chuẩn dài trung bình được sử dụng để xác nhận độ tuyến tính của đường hiệu chuẩn.

A.1.10.1.1 Điều kiện sắc ký ion điển hình:

Lưu lượng: 0,7 mL/min

Dòng ức chế: 0,5 mL/min đến 1,0 mL/min

Lượng mẫu: 20 µL

Có thể sử dụng điều kiện phân tích khác theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Điều quan trọng là sắc ký đồ nhận được có chứa các pic clorua và sulfat với sự phân chia đường nền như trên Hình A.1.1. Các anion khác với nồng độ đáng kể có thể ảnh hưởng đến phép xác định clorua và sulfat.

CHÚ THÍCH A.1.4: Thử tích mẫu sẽ thay đổi theo dung tích cột, độ nhạy và các yếu tố khác. Xem sổ tay hướng dẫn thiết bị sắc ký ion và thông tin về cột đối với các chi tiết máy đặc biệt.

A.1.10.1.2 Chỉ thiết lập đường cong phân tích tại một thang đo detector đã đặt để ngăn ngừa sự thay đổi độ dốc gây ảnh hưởng đường cong phân tích.

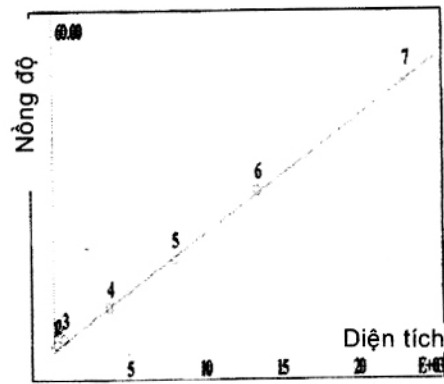
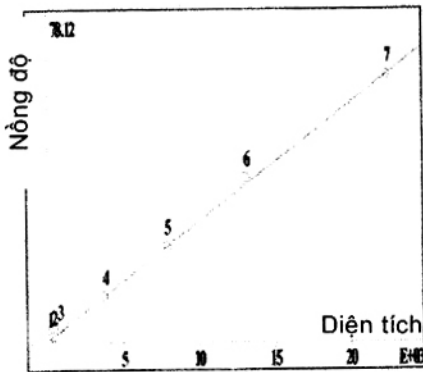
A.1.10.2 Đường chuẩn phân tích phải được kiểm tra xác nhận hằng ngày hoặc bất kỳ khi nào chạy mẫu, trước khi phân tích mẫu phải kiểm tra độ phân giải của hệ thống, hiệu chuẩn và độ nhạy như là một phần của quá trình kiểm tra chất lượng (xem A.1.14).

A.1.10.3 Đường chuẩn sulfat và clorua nên thực hiện lại sau bất kỳ sự thay đổi dung dịch rửa giải sắc ký ion (A.2.8.3), để thiết lập lại thời gian lưu và độ phân giải ion.

A.1.10.4 Phép đo các chất chuẩn hiệu chuẩn. Bơm 20 μL mỗi dung dịch hiệu chuẩn (A.1.9.2) vào sắc ký ion, và tính diện tích của các pic tương ứng với các ion sulfat và clorua. Thông thường, mỗi một mẫu bơm một lần là đủ. Nhưng sau mỗi 10 mẫu, cần thực hiện hai phép đo cho mỗi dung dịch, và tính giá trị trung bình diện tích pic. Hai phép đo phải trong phạm vi 20 % của nhau. Sắc ký ion của dung dịch hiệu chuẩn 1 mg/kg được nêu trong Hình A.1.1 (các anion khác sẽ rửa giải như đã nêu, nếu có).

A.1.10.5 Xây dựng đường chuẩn sulfat và clorua bằng cách tính diện tích pic tương ứng với nồng độ ion sulfat và clorua. Sử dụng hồi qui tuyến tính để xác định đường chuẩn thẳng nhất, các đường phải có một hệ số tương quan bình phương tối thiểu tuyến tính là 0,99 hoặc lớn hơn, xem Hình A.1.2 và A.1.3. Hệ số tin hiệu cho mỗi ion, R_f , là độ dốc của đường chuẩn thẳng, tính bằng mg/kg/số đếm diện tích.

CHÚ THÍCH A.1.5: Nếu đồ thị của các giá trị diện tích pic tương ứng với nồng độ ion là không tuyến tính (hệ số tương quan phải ít nhất là 0,99), phải kiểm tra sai số của qui trình, nếu cần, hiệu chuẩn lại bắt đầu từ A.1.9.



Hình A.1.2 – Đường chuẩn điển hình của clorua Hình A.1.3 – Đường chuẩn điển hình của sulfat

A.1.11 Cách tiến hành

A.1.11.1 Lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057) hoặc ASTM D 4177. Mẫu phải được trộn đều để đảm bảo đồng nhất. Lấy mẫu đại diện để phân tích. Mẫu được chứa vào bình có nắp kín khí (tốt nhất là bình polyetylen) để tránh bay hơi etanol. Bình chứa mẫu không được chứa cặn lắng sulfat. Nếu

bình chứa đã được rửa sạch bằng nước, trước khi sử dụng phải rửa bằng nước thuốc thử loại II và làm khô.

A.1.11.2 Trộn kỹ mẫu trong bình chứa ngay trước khi lấy ra làm mẫu phân tích.

A.1.11.3 Xác định giá trị mẫu trắng bằng cách phân tích mẫu etanol biến tính được dùng để pha các mẫu chuẩn theo qui trình nêu trong A.1.11.6 đến A.1.11.8.

A.1.11.4 Cài đặt sắc ký ion theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

A.1.11.5 Cân bằng hệ thống bằng cách bơm chất rửa giải từ 15 min đến 30 min, cho đến khi nhận được đường nền ổn định.

A.1.11.6 Bắt đầu chạy sắc ký ion theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

A.1.11.7 Bơm trực tiếp 20 µL mẫu etanol vào sắc ký ion, và đo diện tích pic tương ứng với anion của ion phân tích.

A.12.11.7.1 Đối với hầu hết các mẫu, bơm một lần là đủ. Tuy nhiên đối với mẫu thứ mười, thực hiện hai lần bơm và tính giá trị trung bình diện tích của pic tương ứng với các ion clorua và sulfat. Hai số đo diện tích phải trong phạm vi 20 % của nhau. Nếu các diện tích khác nhau nhiều hơn 20 %, dừng chạy mẫu, cho đến khi có thể đạt được độ lặp lại ít nhất 20 % diện tích.

A.1.11.8 Nếu nồng độ của anion đang phân tích vượt quá nồng độ của dung dịch hiệu chuẩn cao nhất, thì pha loãng dung dịch mẫu bằng etanol biến tính thích hợp, và lặp lại phép đo. Lấy hệ số pha loãng trong phép tính nồng độ sulfat trong mẫu etanol, và tính hệ số pha loãng theo công thức A.1.5.

$$F = Vf / Vi \quad (A.1.5)$$

trong đó

F là hệ số pha loãng;

Vf là thể tích của mẫu ban đầu được pha loãng, tính bằng mL; và

Vi là thể tích của dung dịch cuối cùng, tính bằng mL.

A.1.12 Tính toán kết quả

A.1.12.1 Nồng độ sulfat và clorua trong mẫu etanol, tính bằng mg/kg (µg/g), được tính theo công thức A.1.6.

$$C = A \times Rf \quad (A.1.6)$$

trong đó

C là nồng độ anion trong mẫu etanol, tính bằng mg/kg;

A là diện tích pic anion, từ sắc ký đồ ion trong A.1.11.7, tính bằng số đếm, và

R_f là hệ số tương quan đường chuẩn trong A.1.10.5, tính bằng mg/kg/số đếm.

A.1.12.2 Đơn vị mg/kg (khối lượng) có thể đổi sang mg/L (thể tích) bằng cách dùng khối lượng riêng của cùng etanol biến tính có mặt trong mẫu, như trong công thức A.1.7. Khối lượng riêng của etanol biến tính có thể được đo theo phương pháp ASTM D 4052.

$$\text{Sulfat (mg/L)} = \text{Sulfat (mg/kg)} \times D \quad (\text{A.1.7})$$

trong đó

D là khối lượng riêng của etanol biến tính, tính bằng g/mL.

A.1.13 Báo cáo

Báo cáo kết quả hàm lượng clorua và sulfat chính xác đến 0,1 mg/kg trên toàn dải từ 0,5 mg/kg đến 50 mg/kg.

A.1.14 Kiểm soát chất lượng

A.1.14.1 Kiểm tra, xác nhận tính năng của thiết bị hoặc qui trình thử bằng phép phân tích một hoặc nhiều mẫu kiểm tra chất lượng sau mỗi lần hiệu chuẩn và ít nhất sau mỗi ngày sử dụng. Ví dụ, một mẫu kiểm tra tốt có thể là một mẫu etanol đại diện đơn lẻ (xem B.1.5), được phân tích lặp đi lặp lại theo các qui trình từ A.1.11.2 đến A.1.11.7. Những kết quả này được ghi trong biểu đồ kiểm soát để kiểm tra tính ổn định về mặt thống kê của hệ thống, như trong B.1.3.

A.1.14.1.1 Khi đã có các tài liệu về kiểm soát chất lượng QC/ Đảm bảo chất lượng (QA) cho các điều kiện thử nghiệm, thì có thể sử dụng các tài liệu này để khẳng định độ tin cậy của kết quả thử.

A.1.14.1.2 Nếu không có các tài liệu QC/QA cho điều kiện thử nghiệm. Phụ lục B có thể được áp dụng như là hệ thống QC/QA.

A.1.15 Độ chụm và độ chệch

A.1.15.1 *Độ chụm* – Các đánh giá độ chụm nêu dưới đây nhận được từ một phòng thử nghiệm tiến hành thử các mẫu bảy lần như đã nêu trong Bảng A.1.2 trong cùng một ngày, do cùng một người phân tích và trên cùng một thiết bị.

A.1.15.2 *Độ lặp lại* – Độ lặp lại đầy đủ áp dụng cho phương pháp này sẽ được tính toán sau khi có kết quả nghiên cứu liên phòng.

A.1.15.3 *Độ tái lập* – Không có sẵn các dữ liệu cho việc công bố độ tái lập. Độ tái lập sẽ được tính toán từ chương trình thử nghiệm liên phòng.

A.1.15.4 *Độ chệch* – Vì không có sẵn vật liệu chuẩn được chứng nhận với giá trị đã biết của sulfat và clorua trong etanol, nên không xác định được độ chệch của phương pháp này.

Bảng A.1.2 – Độ chụm của phương pháp

	Clorua, mg/kg		Sulfat, mg/kg	
	Giá trị thực	0,76	9,99	0,75
Trung bình	0,75	10,17	0,77	9,97
Độ lệch chuẩn	0,017	0,089	0,007	0,019
RSD (%)	2,32	0,88	0,94	0,19

A.2 Phương pháp xác định sulfat và clorua vô cơ trong etanol bằng sắc ký ion sử dụng bơm mẫu nước

A.2.1 Phạm vi áp dụng

A.2.1.1 Phương pháp này mô tả quy trình sắc ký ion để xác định hàm lượng clorua và sulfat vô cơ của etanol biến tính khan và ngâm nước. Phương pháp này áp dụng phân tích mẫu etanol (đặc biệt là etanol đáp ứng TCVN 7716) có chứa ion clorua vô cơ từ 0,5 mg/kg đến 50 mg/kg và ion sulfat vô cơ từ 0,5 mg/kg đến 20 mg/kg. Mẫu etanol được bay hơi đến khô cạn và hoàn nguyên trong nước để bơm vào sắc ký ion.

A.2.1.2 Sự rửa giải đồng thời của các ion khác có thể ảnh hưởng đến việc xác định sulfat và clorua. Để tránh ảnh hưởng này cần phải phân tích thêm ion đang xác định.

A.2.1.3 Các giá trị tính bằng đơn vị SI. Các giá trị ghi trong ngoặc đơn dùng để tham khảo.

A.2.1.4 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. Bảng dữ liệu an toàn vật liệu có sẵn đối với các thuốc thử và vật liệu. Trước khi sử dụng phải xem tính nguy hiểm của các thuốc thử và vật liệu. (Tham khảo TCVN 5507).

A.2.2 Tài liệu viện dẫn

Xem A.1.2.

A.2.3 Thuật ngữ, định nghĩa

Xem A.1.3.

A.2.4 Tóm tắt phương pháp

Cân một lượng nhỏ mẫu etanol và cho bay hơi đến khô bằng một thiết bị gia nhiệt và có dòng nitơ thổi vào mẫu. Cặn lắng được hoà tan trong nước khử ion loại II. Dung dịch này được bơm vào sắc ký ion bao gồm cột trao đổi ion thích hợp, thiết bị ức chế và cho vào detector dẫn điện.

Các ion được tách dựa trên sự khác biệt giữa ái lực của ion với vị trí trao đổi của nhựa đối với ái lực của nhựa với chất rửa giải. Thiết bị ức chế làm tăng độ nhạy của phương pháp do vừa tăng độ dẫn điện của chất phân tích và vừa giảm độ dẫn điện của chất rửa giải. Thiết bị ức chế chuyển đổi chất rửa giải và chất phân tích thành dạng hydro axit tương ứng. Các anion trong mẫu nước được định lượng bằng tích phân cảm ứng so với đường huẩn ngoại, đối với mỗi ion được tính theo mg/L, hoặc có thể chuyển đổi thành khối lượng dựa trên đơn vị đang sử dụng khối lượng ban đầu của mẫu etanol, và được báo cáo là mg/kg. Các dung dịch hiệu chuẩn được chuẩn bị từ những muối thích hợp hoà tan trong dung dịch nước.

A.2.5 Ý nghĩa và sử dụng

Xem A.1.5

A.2.6 Các ảnh hưởng

A.2.6.1 Các ảnh hưởng có thể do các chất có cùng thời gian lưu sắc ký ion, đặc biệt nếu chúng có nồng độ cao so với chất cần phân tích. Có thể pha loãng mẫu để giảm thiểu các ảnh hưởng.

A.2.6.2 Vùng lõm nước (khoảng trống hệ thống, pic âm như trên Hình A.2.1) có thể gây ảnh hưởng đến một số máy phân tích. Vùng lõm có thể được loại bỏ bằng cách pha loãng với chất rửa giải. Thông thường, đối với phép xác định clorua và sulfat, vùng lõm nước không gây cản trở vì các pic clorua và sulfat cách xa vùng lõm nước.

A.2.6.3 Lượng vết clorua và sulfat được xác định trong phương pháp này, có thể bị ảnh hưởng do sự nhiễm bẩn từ dụng cụ thủy tinh, chất rửa giải, thuốc thử, v.v... Phải cẩn thận để đảm bảo rằng sự nhiễm bẩn ở mức thấp nhất có thể. Găng tay cao su hoặc găng tay không có xơ vải được khuyến dùng để tránh nhiễm bẩn.

A.2.6.4 Phải rửa trước các bình chứa chuẩn bị mẫu bằng nước khử ion.

A.2.7 Thiết bị, dụng cụ

A.2.7.1 *Cân phân tích*, có khả năng cân đến 2 000 g, với độ chính xác đến 0,01 g.

A.2.7.1.1 *Cân phân tích*, có khả năng cân đến 100 g, với độ chính xác đến 0,000 1 g.

A.2.7.2 *Tủ sấy*, được điều khiển đến $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ để sấy natri sulfat và natri clorua.

A.2.7.3 *Bình hút ẩm*, có chứa silica gel mới được hoạt hoá (hoặc chất hút ẩm tương đương) với chất chỉ thị hàm lượng ẩm.

A.2.7.4 *Pipet hoặc dụng cụ chuyển thể tích* – Pipet thủy tinh loại A hoặc loại tương đương dung tích 2,0 mL hoặc pipet tự động được gắn với đầu polyetylen dùng một lần.

A.2.7.4.1 *Xyranh nhựa*, loại 10 mL, dùng một lần, không bắt buộc lắp với xyranh lọc loại 0,2 μm (phải không có clorua và sulfat).

TCVN 7716:2011

A.2.7.5 *Lọ thủy tinh*, nhỏ có nắp vặn, dung tích 15 mL.

A.2.7.6 *Khối gia nhiệt*, có khả năng đỡ lọ thủy tinh dung tích 15 mL và gia nhiệt đến 65 °C.

A.2.7.6.1 *Khí nitơ*, có độ tinh khiết cao.

A.2.7.7 *Bình định mức* – Loại A, dung tích 1 L.

A.2.7.8 *Máy sắc ký ion* – Hệ thống phân tích cùng tất cả các phụ tùng cần thiết bao gồm xyranh, cột, thiết bị ức chế, khí và detector. Nếu có thể thì nên dùng bơm 2 kênh chất rửa giải để nâng cao tuổi thọ và tính năng của cột.

A.2.7.8.1 *Hệ thống phun*, có khả năng truyền 25 µl với độ chính xác tốt hơn 1 %.

A.2.7.8.2 *Hệ thống bơm*, có khả năng truyền lưu lượng pha động từ 0,5 mL/min đến 1,5 mL/min với độ chính xác cao hơn 5 %.

A.2.7.8.3 *Cột bảo vệ*, dùng để bảo vệ cột phân tích khỏi các thành phần bị lưu giữ mạnh. Các đĩa lý thuyết phụ trợ giúp cho việc tách tốt hơn.

A.2.7.8.4 *Cột tách anion*, có khả năng tách tốt chất phân tích (xem Hình A.2.1).

A.2.7.8.5 *Thiết bị ức chế anion*, thiết bị ức chế màng micro hoặc tương đương. Cột trao đổi cation trong dạng hydro đã được sử dụng thành công, nhưng đòi hỏi cần phải phục hồi theo chu kỳ. Điều này được chỉ ra bởi độ dẫn của nền cao và tín hiệu phân tích thấp.

A.2.7.8.6 *Detector dẫn điện*, dung tích nhỏ (< 2 µL) và lưu lượng thấp, nhiệt độ được bù, có khả năng đo ít nhất từ 0 µS/cm đến 1 000 µS/cm trên thang đo.

A.2.7.8.7 *Phần mềm tích phân hoặc hệ thống dữ liệu sắc ký*, có khả năng đo diện tích pic và thời gian lưu, và hiệu chỉnh dữ liệu phù hợp đường nền sắc ký đồ.

A.2.7.9 *Găng tay*, loại cao su hoặc không có xơ vải.

A.2.8 Thuốc thử

A.2.8.1 *Độ tinh khiết của thuốc thử* – sử dụng các hoá chất cấp thuốc thử hoặc tinh khiết cao để chuẩn bị tất cả các mẫu, các dung dịch chuẩn, chất rửa giải và dung dịch tái chế. Trừ khi có qui định khác, tất cả các thuốc thử phù hợp với qui định hiện hành. Có thể sử dụng cấp khác, với điều kiện là khi sử dụng không giảm độ chính xác của phép xác định.

A.2.8.2 *Độ tinh khiết của nước*, trừ khi có qui định khác, nước phải được hiểu là nước thuốc thử như đã qui định loại II trong TCVN 2117 (ASTM D 1193). Nước phải phù hợp với tất cả thiết bị sắc ký ion và các yêu cầu của cột (ví dụ, lọc, khử khí, v.v...) để chuẩn bị và bảo quản chất rửa giải.

A.2.8.3 *Dung dịch gốc đệm rửa giải*, natri bicacbonat (NaHCO_3) 1,5 mM và natri cacbonat (Na_2CO_3) 1,2 mM. Hoà tan 2,5203 g ± 0,000 5 g NaHCO_3 và 2,5438 g ± 0,000 5 g Na_2CO_3 vào nước thuốc thử trong bình định mức loại A dung tích 1 L và pha loãng đến thể tích. Pha loãng 100,0 mL dung dịch gốc này đến 2 L trong bình định mức loại A dung tích 2 L bằng nước

thuốc thử đã khử khí. pH của dung dịch gốc là 10,1 đến 10,3. Dung dịch rửa giải được sử dụng có thể khác nhau nếu sử dụng hệ thống hoặc cột phân tích khác.

CHÚ THÍCH A.2.1: Thể tích khác của dung dịch gốc có thể được chuẩn bị bằng cách sử dụng tỷ lệ thuốc thử thích hợp. Theo hướng dẫn riêng đối với dung dịch này từ nhà cung cấp cột đang được sử dụng.

A.2.8.4 *Dung dịch ức chế cho thiết bị ức chế màng* – axit sulfuric 0,025 N. Thêm cẩn thận 13,7 mL axit sulfuric cấp tinh khiết thuốc thử (khối lượng riêng tương đối 1,84) vào khoảng 500 mL nước thuốc thử trong bình định mức dung tích 1 L. (**Cảnh báo** – Việc này sẽ làm cho dung dịch rất nóng. Để dung dịch nguội trước khi pha loãng đến thể tích 1 000 mL. Không bao giờ được cho nước vào axit đậm đặc !).

Pha loãng đến 1 000 mL bằng nước, ghi nhãn dung dịch là axit sulfuric 0,50 N. Pha loãng 100 mL nồng độ này đến 2 000 mL bằng nước thuốc thử để có dung dịch ức chế làm việc cuối cùng.

CHÚ THÍCH A.2.1: Có thể chuẩn bị các thể tích khác cho dung dịch gốc, sử dụng tỷ lệ thuốc thử thích hợp. Đối với dung dịch cột bán sẵn đang sử dụng, phải theo hướng dẫn cho từng loại.

A.2.8.5 *Natri sulfat, khan, cấp thuốc thử, độ tinh khiết tối thiểu 99 %*. (**Cảnh báo** – Không được nuốt; tránh tiếp xúc nếu không cần thiết).

A.2.8.6 *Natri clorua, cấp thuốc thử, độ tinh khiết tối thiểu 99 %*.

A.2.8.7 *Etanol*, biến tính với metanol, hoặc etanol dùng cho y học, khan, biến tính với etyl axetat, metylisobutyl keton và hydrocacbon naphta. (**Cảnh báo** – Dễ cháy; độc; có thể gây hại hoặc chết nếu nuốt phải hoặc hít vào; tránh tiếp xúc với da).

A.2.9 Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn

A.3.9.1 Dung dịch gốc

A.3.9.1.1 *Dung dịch gốc sulfat, 2 000 mg/L* – Để đảm bảo khô, cần cho natri sulfat khan (5 g) vào tủ sấy ở 110 °C ít nhất trong một giờ, để nguội và giữ trong bình hút ẩm. Cân 2,95 g natri sulfat khan, chính xác đến 0,1 mg và chuyển vào bình định mức dung tích 1 L. Thêm nước loại II để hoà tan natri sulfat và pha đến thể tích. Tính nồng độ sulfat trong dung dịch theo công thức A.3.1. Thể tích khác của dung dịch gốc có thể được chuẩn bị bằng cách sử dụng tỷ lệ thuốc thử thích hợp.

$$\text{Gốc sulfat (mg/L)} = (\text{g Na}_2\text{SO}_4) (0,6764) (1\ 000 \text{ mg/g}) / \text{L} \quad (\text{A.3.1})$$

trong đó

g Na₂SO₄ là khối lượng tính bằng gam của Na₂SO₄ được hoà tan trong 1 L, và
0,6764 là phần trăm khối lượng sulfat trong Na₂SO₄.

A.2.9.1.2 *Dung dịch gốc clorua, 2 000 mg/L* – Để đảm bảo khô, cần cho natri clorua (5 g) vào tủ sấy ở 110 °C ít nhất trong một giờ, để nguội và giữ trong bình hút ẩm. Cân 3,296 g natri clorua, chính xác đến 0,1 mg và chuyển vào bình định mức dung tích 1 L. Thêm nước loại II để hoà tan natri clorua và

TCVN 7716:2011

pha đến thể tích. Tính nồng độ clorua trong dung dịch theo công thức A.3.2. Thể tích khác của dung dịch gốc có thể được chuẩn bị bằng cách sử dụng tỷ lệ thuốc thử thích hợp.

$$\text{Gốc clorua (mg/L)} = (\text{g NaCl}) (0,6068) (1\ 000 \text{ mg/g}) / \text{L} \quad (\text{A.3.2})$$

trong đó

g NaCl là khối lượng tính bằng gam của NaCl được hoà tan trong 1 L, và
0,6068 là phần trăm khối lượng clorua trong NaCl.

A.2.9.2 *Dung dịch chuẩn clorua và sulfat trong nước* – Để đạt được tiêu chuẩn mong muốn, cho nước loại II, dung dịch clorua và sulfat gốc vào bình định mức thủy tinh dung tích 1 L, theo Bảng A.2.1.

Dung dịch tiêu chuẩn này nên loại bỏ và pha lại hàng tháng.

Bảng A.2.1 - Chuẩn bị thể tích dung dịch tiêu chuẩn clorua và sulfat trong nước loại II

Dung dịch tiêu chuẩn clorua và sulfat mg clorua và sulfat/lít nước	Dung dịch gốc clorua, mL	Dung dịch gốc sulfat, mL
chỉ 50 Cl ⁻	25	–
20	10	10
10	5	5
5	2,5	2,5
1	0,5	0,5
0,5	0,25	0,25
0,3	0,15	0,15

A.2.9.2.1 Cho định lượng dung dịch gốc clorua và sulfat (A.2.9.1) vào bình định mức, trộn định lượng bằng nước loại II phù hợp qui định với Bảng A.2.1. Cần thận đo thể tích chính xác của các dung dịch gốc clorua và sulfat được thêm vào bình định mức, và dùng nước loại II thêm vào bình đến 1,00 L. Nồng độ clorua và sulfat của mỗi tiêu chuẩn được tính theo công thức A.2.3 và A.2.4.

$$\text{Sulfat trong tiêu chuẩn (mg/L)} = V_a \times C_a / V \quad (\text{A.2.3})$$

$$\text{Clorua trong tiêu chuẩn (mg/L)} = V_b \times C_b / V \quad (\text{A.2.4})$$

trong đó

V_a là thể tích của dung dịch gốc sulfat (A.2.9.1.1), tính bằng mL;

C_a là nồng độ của gốc sulfat (công thức A.2.1), tính bằng mg/L;

V_b là thể tích của dung dịch gốc clorua (A.2.9.1.2), tính bằng mL;

C_b là nồng độ của gốc clorua (công thức A.2.2), tính bằng mg/L; và

V là thể tích cuối cùng của dung dịch tiêu chuẩn, tính bằng L.

A.2.9.2.2 Có thể sử dụng bội số hay phân số của các giá trị Bảng A.2.1 để chuẩn bị các thể tích tiêu chuẩn khác nhau, nhưng vẫn sử dụng công thức A.2.3 và A.2.4 để tính nồng độ ion tiêu chuẩn.

CHÚ THÍCH A.2.3: Cách khác, có thể sử dụng dung dịch hiệu chuẩn gốc thương phẩm bán sẵn, với điều kiện là dung dịch dẫn xuất của dung dịch gốc ban đầu hoặc là vật liệu chuẩn được chứng nhận, và không có các chất phân tích khác.

A.2.10 Hiệu chuẩn

A.2.10.1 Lắp đặt sắc ký ion theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Không cho sẵn các thông số cụ thể vì các thiết bị khác nhau sẽ đòi hỏi các chất rửa giải, điều kiện lưu lượng và cài đặt thiết bị khác nhau. Hiệu chuẩn sắc ký ion với ít nhất năm mức sulfat và clorua, bắt đầu gần sát, nhưng trên giới hạn phát hiện nhỏ nhất, và xác định tiếp dải làm việc trong mẫu thường xuyên được phân tích. Nồng độ của dung dịch hiệu chuẩn phải chặn trên, chặn dưới dải dự kiến đối với các mẫu được phân tích. Một hoặc nhiều hơn các chất chuẩn dải-trung bình được sử dụng để xác nhận độ tuyến tính của đường hiệu chuẩn.

A.2.10.1.1 Điều kiện sắc ký ion điển hình:

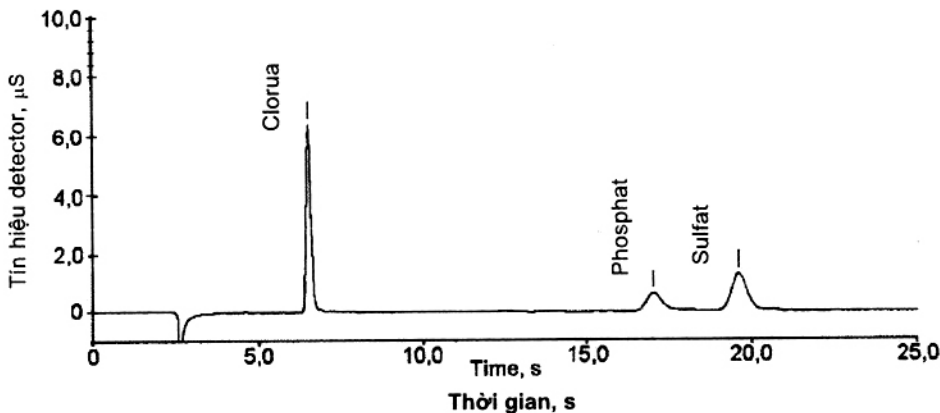
Lưu lượng: 2 mL/min

Dòng ức chế: 2 mL/min (cc/min)

Lượng mẫu: 50 μ l

Có thể sử dụng điều kiện phân tích khác theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Điều quan trọng là sắc ký đồ nhận được có chứa các pic clorua và sulfat với sự phân chia đường nền như trên Hình A.2.1. Các anion khác với nồng độ đáng kể có thể ảnh hưởng đến phép xác định clorua và sulfat.

CHÚ THÍCH A.2.4: Thể tích mẫu sẽ thay đổi theo dung tích cột, độ nhạy và các yếu tố khác. Xem sổ tay hướng dẫn thiết bị sắc ký ion và thông tin về cột đối với các chi tiết máy cụ thể.



Hình A.2.1 – Sắc ký ion điển hình của dung dịch chứa 5 mg/kg clorua, phosphat, sulfat

A.2.10.1.2 Đường chuẩn phân tích phải được thiết lập chỉ ở một thang đo detector được cài đặt để ngăn ngừa sự thay đổi ảnh hưởng độ dốc đường cong phân tích.

A.2.10.2 Đường chuẩn phân tích phải được kiểm tra xác nhận hằng ngày hoặc khi chạy mẫu., Trước khi phân tích mẫu phải kiểm tra hệ thống phân giải, hiệu chuẩn và độ nhạy như một phần của quá trình kiểm tra chất lượng (xem A.2.14).

A.2.10.3 Đường chuẩn sulfat và clorua nên lập lại sau bất kỳ sự thay đổi nào dung dịch rửa giải sắc ký ion (A.2.8.3), để thiết lập lại thời gian lưu và độ phân giải.

A.2.10.4 Cách đo các dung dịch chuẩn hiệu chuẩn: Bơm 25 μL mỗi dung dịch hiệu chuẩn (A.2.9.2) vào sắc ký ion, và tính diện tích các pic tương ứng với các ion sulfat và clorua. Sắc ký đồ ion của dung dịch hiệu chuẩn sulfat và clorua 5 mg/L trong nước được nêu trong Hình A.2.1.

A.2.10.5 Xây dựng đường chuẩn từ phép đo diện tích pic bằng cách vẽ số đếm diện tích pic tương ứng với nồng độ ion sulfat và clorua. Sử dụng hồi qui tuyến tính để xác định đường chuẩn thẳng nhất, các đường có một hệ số tương quan bình phương tối thiểu tuyến tính là 0,99 hoặc lớn hơn, xem Hình A.2.2 và A.2.3. Hệ số tín hiệu cho mỗi ion, Rf , là độ dốc của đường chuẩn thẳng, tính bằng $\text{mg/L}/\text{số diện tích}$.

CHÚ THÍCH A.2.5: Nếu đồ thị của giá trị diện tích pic có hệ số bình phương tối thiểu nhỏ hơn 0,99, thiết bị và các dung dịch hiệu chuẩn phải được kiểm tra sai số, và nếu cần, qui trình hiệu chuẩn phải được lập lại bắt đầu từ A.2.9.

A.2.11 Cách tiến hành

A.2.11.1 Lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057) hoặc ASTM D 4177. Mẫu phải được trộn đều, đảm bảo đồng nhất. Lấy mẫu đại diện để phân tích. Mẫu nên lấy vào bình chứa (tốt nhất là bình bằng polyetylen), gắn kín tốt để tránh sự bay hơi etanol. Bình chứa mẫu không được chứa cặn lắng sulfat hoặc clorua. Nếu bình chứa đã được rửa sạch bằng nước, trước khi sử dụng phải rửa bằng nước loại II và làm khô.

A.2.11.2 Trộn kỹ mẫu trong bình chứa ngay trước khi lấy ra làm mẫu phân tích.

A.2.11.3 Cho khoảng 2 mL mẫu thử etanol vào lọ thủy tinh 15 mL sạch, khô, đã trừ bì không vụn nắp kín. Cân khối lượng mẫu thử chính xác đến 0,0001 g và ghi khối lượng này là W_e .

CHÚ THÍCH A.2.6: Không chạm ngón tay trần vào lọ thủy tinh đã cân. Sử dụng găng tay không vải xơ hoặc kẹp.

A.2.11.4 Đặt lọ thủy tinh có mẫu lên khối nóng 65 °C và thổi đều đều một dòng nitơ vào mẫu. Để mẫu khô hoàn toàn, mát khoảng 5 min đến 10 min. Khi đã hết tất cả chất lỏng, chuyển lọ thủy tinh ra khỏi khối nóng và để nguội ở nhiệt độ phòng.

A.2.11.5 Cẩn thận cho 2,00 mL nước loại II vào mẫu đã khô. Thể tích này được ghi là V_w . Gắn kín lọ thủy tinh bằng nắp vặn, và lắc lọ từ từ để hoà tan tất cả các muối dạng rắn.

A.2.11.5.1 Lặp lại từ A.2.11.2 đến A.2.11.3 đối với tất cả các mẫu phân tích.

CHÚ THÍCH A.2.7 Có thể còn cặn dầu nhẹ từ chất biến tính etanol. Không quan tâm về cặn này nếu nó là màng mỏng, vì sulfua hoặc clorua trong đó sẽ được chiết vào pha nước. Nếu có nhiều cặn, trước khi cho nước vào, không đun sôi mẫu thử mới cho đến khô.

A.2.11.6 Lắp đặt sắc ký ion theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

A.2.11.7 Cân bằng hệ thống bằng cách bơm chất rửa giải từ 15 min đến 30 min, cho đến khi nhận được đường nền ổn định.

A.2.11.8 Bắt đầu chạy sắc ký theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

A.2.11.9 Bơm 25 μ L dung dịch mẫu A.2.11.5 vào sắc ký, và đo diện tích các pic tương ứng với các ion clorua và sulfat.

A.2.11.9.1 Đối với hầu hết các mẫu, bơm mẫu một lần là đủ. Tuy nhiên đối với mỗi mẫu thử mười, thực hiện hai lần bơm và tính giá trị trung bình của pic tương ứng với các ion clorua và sulfat. Hai phép đo diện tích pic phải trong phạm vi 20 % của nhau. Nếu các diện tích khác nhau nhiều hơn 20 %, thì không tiếp tục mẫu đang chạy, cho đến khi có thể đạt được lặp lại ít nhất 20 % diện tích.

A.2.11.10 Nếu diện tích pic của mẫu sulfat hoặc clorua vượt quá dung dịch hiệu chuẩn ion cao nhất, chuẩn bị mẫu mới trong A.2.11.3, sử dụng ít hơn 2 mL mẫu và phân tích lại.

A.2.12 Tính toán kết quả

A.2.12.1 Nồng độ sulfat và clorua trong mẫu etanol ban đầu, tính bằng mg/kg (μ g/g), được tính theo công thức A.2.5.

$$C = (A \times Rf) \times (V_w / W_e) \quad (\text{A.2.5})$$

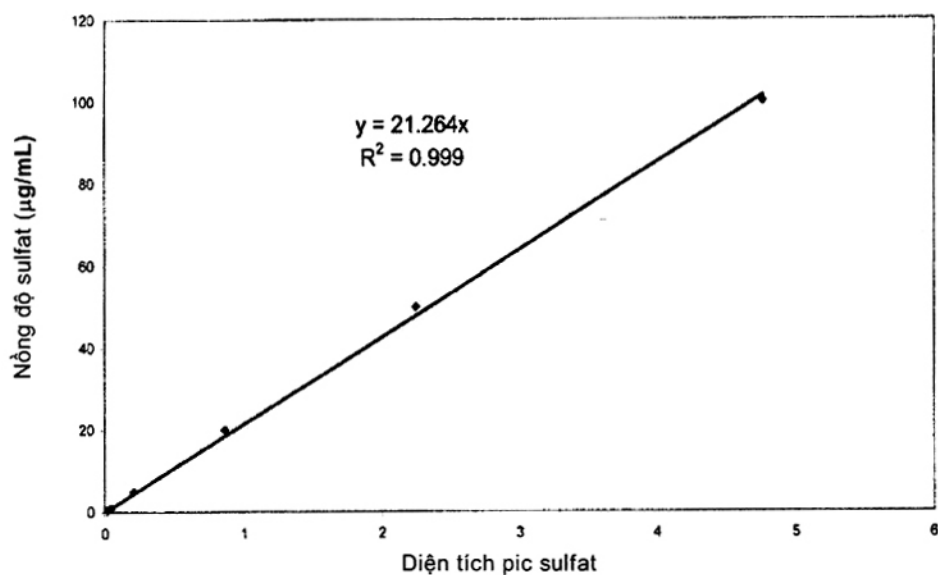
trong đó

- C là nồng độ anion trong mẫu etanol ban đầu, tính bằng mg/kg;
- A là diện tích pic anion, từ sắc ký đồ ion trong A.2.11.9, tính bằng số đếm;
- Rf là hệ số tín hiệu đường chuẩn từ A.2.10.5, tính bằng mg/L/số đếm;
- W_e là khối lượng của mẫu etanol ban đầu từ A.2.11.3, tính bằng g và
- V_w là thể tích nước được cho vào trong A.2.11.5, tính bằng mL.

A.2.13 Báo cáo

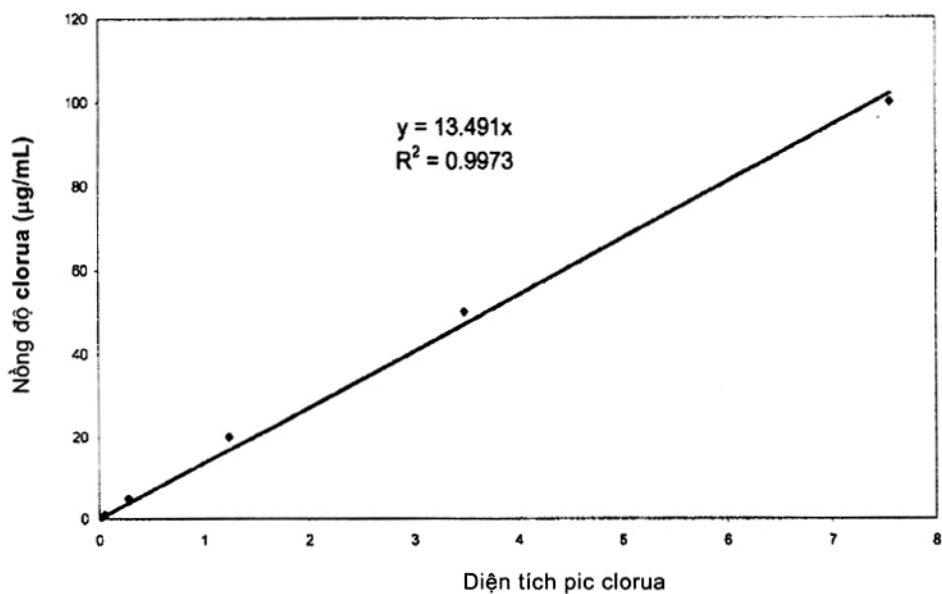
Báo cáo kết quả hàm lượng clorua và sulfat chính xác đến 0,1 mg/kg trên toàn dải từ 0,5 mg/kg đến 50 mg/kg.

Hiệu chuẩn sulfat của phương pháp sắc ký ion



Hình A.2.2 – Đường chuẩn điển hình của sulfat

Hiệu chuẩn clorua của phương pháp sắc ký ion



Hình A.2.3 – Đường chuẩn điển hình của clorua

A.2.14 Kiểm soát chất lượng

A.2.14.1 Xác nhận tính năng của thiết bị hoặc qui trình thử bằng phép phân tích một hoặc nhiều mẫu kiểm tra chất lượng sau mỗi lần hiệu chuẩn và ít nhất sau mỗi ngày sử dụng. Ví dụ, một mẫu kiểm tra tốt có thể là một mẫu etanol đại diện đơn lẻ (xem B.1.5), được phân tích lặp đi lặp lại theo các qui trình từ A.2.11.2 đến A.2.11.9. Những kết quả này được ghi trong biểu đồ kiểm soát để kiểm tra hệ thống về độ ổn định thống kê, như trong B.1.3.

A.2.14.1.1 Các mẫu kiểm tra có thể được chuẩn bị trong etanol. Cho một lượng gốc sulfat và clorua trong nước vào etanol tinh khiết hoặc biến tính theo Bảng A.2.2 và khối lượng tổng của dung dịch etanol được ghi lại là W . Nồng độ ion được tính theo công thức A.2.6 và A.2.7. Sau đó mẫu kiểm tra trong Bảng A.2.2 được phân tích theo các qui trình trong A.2.11.2 đến A.2.11.9. Các kết quả này được ghi lại trong biểu đồ kiểm soát để kiểm tra hệ thống về độ ổn định thống kê, như trong B.1.3.

$$\text{Etanolic sulfat trong tiêu chuẩn (mg/L)} = Va \times Ca \times 10^{-3} / W \quad (\text{A.2.6})$$

$$\text{Etanolic clorua trong tiêu chuẩn (mg/L)} = Vb \times Cb \times 10^{-3} / W \quad (\text{A.2.7})$$

trong đó

Va là thể tích của dung dịch gốc sulfat (A.3.9.1.1), tính bằng mL;

Ca là nồng độ của gốc sulfat (công thức A.3.1), tính bằng mg/L;

Vb là thể tích của dung dịch gốc clorua (A.3.9.1.2), tính bằng mL;

Cb là nồng độ của gốc clorua (công thức A.3.2), tính bằng mg/L; và

W là khối lượng cuối cùng của dung dịch tiêu chuẩn (etanol và phần lượng dung dịch gốc trong nước), tính bằng kg.

Bảng A.2.2 – Mẫu kiểm tra etanolic clorua và sulfat

Dung dịch tiêu chuẩn clorua và sulfat mg clorua và sulfat/kg etanol	Khối lượng etanol, g	Dung dịch clorua gốc, mL	Dung dịch sulfat gốc, mL
chỉ 50 mg/kg Cl ⁻	975,00	25	–
20	980,00	10	10
10	990,00	5	5
5	995,00	2,5	2,5
1	999,00	0,5	0,5
0,5	999,50	0,25	0,25
0,3	999,70	0,15	0,15

A.2.14.2 Khi đã có các thủ tục về kiểm soát chất lượng QC/ Đảm bảo chất lượng (QA) cho điều kiện thử nghiệm, thì có thể sử dụng các thủ tục này để khẳng định độ tin cậy của kết quả thử.

A.2.14.3 Nếu không có các thủ tục về QC/QA cho điều kiện thí nghiệm. Phụ lục B có thể được áp dụng như là hệ thống QC/QA.

A.2.15 Độ chụm và độ chệch

A.2.15.1 *Độ chụm* – Độ chụm nêu dưới đây nhận được từ một phòng thử nghiệm: các mẫu chỉ định được phân tích ba lần trong cùng một ngày, do cùng một người phân tích và trên cùng một thiết bị. Đánh giá độ chụm đối với các mẫu này được nêu trong Bảng A.2.3. Hiện nay không có sẵn các số liệu độ chụm bổ sung cho phương pháp.

A.2.15.2 *Độ lặp lại* – Độ lặp lại đầy đủ của phương pháp này sẽ được tính sau các nghiên cứu liên phòng.

A.3.15.3 *Độ tái lập* – Không có sẵn các dữ liệu để công bố độ tái lập. Qui định về độ tái lập thích hợp sẽ được tính từ kết quả liên phòng thử nghiệm.

A.2.15.4 *Độ chệch* – Vì không có sẵn vật liệu chuẩn so sánh được chấp nhận có giá trị đã biết của sulfat và clorua trong etanol, nên không xác định được độ chệch của phương pháp này.

Bảng A.2.3 – Độ chụm của phương pháp

Lượng cho vào, mg/kg	Sulfat, mg/kg		Clorua, mg/kg	
	Giá trị trung bình đo được	Độ lệch chuẩn	Giá trị trung bình đo được	Độ lệch chuẩn
1,00	1,28	0,04	0,97	0,03
1,60	1,57	0,18		
4,13	4,06	0,05		
8,27	8,50	0,06		

Phụ lục B

(Tham khảo)

Ý nghĩa các đặc tính quy định

B.1 Ancol nhiên liệu biến tính

B.1.1 Hàm lượng nước – Nói chung, phương pháp phân tích Karl Fischer là quy trình tin cậy, duy nhất hiện nay để xác định nước trong etanol biến tính. Tiêu chuẩn ASTM E 203 mô tả sự thay đổi cần thiết để tiến hành phép thử có ancol. Phương pháp khối lượng riêng như ASTM D 891 và ASTM D 3505, thường là không thích hợp như các lý do đã nêu trong A.1.1. Sự hoà tan của hỗn hợp nhiên liệu etanol và xăng bị hạn chế bởi nước. Độ hoà tan này sẽ thay đổi theo hàm lượng etanol, nhiệt độ của hỗn hợp và hàm lượng chất thơm của xăng gốc. Nhiên liệu được tạo thành bằng cách trộn 10 % thể tích etanol nhiên liệu với xăng có chứa 14 % thể tích chất thơm và 0,6 % khối lượng nước hoà tan (khoảng 0,5 % thể tích), sẽ tách thành pha nước giàu ancol phía dưới và pha hydrocacbon phía trên nếu làm lạnh xuống khoảng 7 °C (45 °F). Động cơ đánh lửa thông thường sẽ không chạy với nguyên liệu là pha nước, cho nên việc tách pha dẫn đến sự trục trặc nghiêm trọng trong vận hành. Trong thực tế, mức độ nhiễm nước là không tránh khỏi khi vận chuyển và sử dụng, vì hỗn hợp xăng-etanol hút ẩm, hàm lượng nước của etanol biến tính nhiên liệu phải được hạn chế khi được trộn với xăng để giảm nguy cơ tách pha.

B.1.2 Hàm lượng nhựa đã rửa qua dung môi

B.1.2.1 Phép xác định hàm lượng nhựa đã rửa qua dung môi là đo lượng cặn còn lại sau khi cho bay hơi nhiên liệu rồi sau đó rửa bằng heptan. Việc rửa heptan sẽ loại các chất tan trong heptan, không bay hơi như là các phụ gia, dầu làm chất mang sử dụng với phụ gia và nhiên liệu điêzen. Nhựa đã rửa qua dung môi bao gồm nhựa không tan trong nhiên liệu và nhựa tan trong nhiên liệu. Phần không tan trong nhiên liệu có thể bít kín bộ lọc nhiên liệu. Cả hai loại nhựa có thể lắng trên bề mặt khi nhiên liệu bay hơi.

B.1.2.2 Nhựa đã rửa qua dung môi có thể góp phần vào cặn lắng trên bề mặt của chế hoà khí, kim phun nhiên liệu, đường ống dẫn nhiên liệu, cổng nạp, xupap và thanh dẫn xupap. Hiện nay chưa có công bố về việc nhựa đã rửa qua dung môi có mặt trong các loại ancol tinh khiết chẳng hạn như trong etanol gây ra các trục trặc của động cơ hiện đại. Phương pháp thử được sử dụng cơ bản để phát hiện sự có mặt của các tạp chất có điểm sôi cao, không tan trong heptan.

B.1.2.3 Do các công bố về độ chụm cho phương pháp thử TCVN 6593 (ASTM D 381) đã được xây dựng chỉ trên cơ sở các dữ liệu của hydrocacbon, nên các công bố này có thể không áp dụng được cho etanol nhiên liệu biến tính.

B.1.3 Hàm lượng ion clorua – Các nồng độ thấp của ion clorua gây ăn mòn đối với nhiều kim loại.

B.1.4 Hàm lượng đồng – Đồng là một xúc tác rất mạnh cho sự oxy hoá hydrocacbon ở nhiệt độ thấp. Thực nghiệm chỉ ra rằng nồng độ đồng trong xăng thương phẩm cao hơn 0,012 ppm khối lượng có thể làm tăng đáng kể tốc độ tạo nhựa.

B.1.5 Độ axit – Dung dịch nước rất loãng của các axit hữu cơ có khối lượng phân tử thấp như axit axetic (CH_3COOH) sẽ ăn mòn mạnh nhiều loại kim loại. Vì vậy cần phải giữ các axit loại này ở mức rất thấp.

B.1.6 pH – Khi pH của etanol được sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ đánh lửa thấp hơn 6,5, bơm nhiên liệu có thể bị trục trặc do sự tạo màng giữa chổi quét và bộ chuyển mạch, kim phun nhiên liệu có thể hỏng do bị ăn mòn và có thể xảy ra sự mài mòn xylanh động cơ quá mức. Khi pH trên 9,0 thì bộ phận bằng nhựa của bơm nhiên liệu có thể bị hỏng. Sử dụng etanol với 10 % thể tích trong hỗn hợp với xăng sẽ thì giảm bớt các ảnh hưởng xấu đối với động cơ.

B.1.7 Ngoại quan – Thông thường độ đục hoặc độ kết tủa cho biết mức nhiễm bẩn.

B.1.8 Độ tinh khiết của etanol – Sự có mặt của một số hợp chất hữu cơ chứa oxy khác với etanol dù với một lượng nhỏ có thể gây ảnh hưởng bất lợi đến các tính chất của hỗn hợp nhiên liệu etanol-xăng.

B.1.9 Hàm lượng sulfat tổng – Sự có mặt lượng nhỏ sulfat vô cơ trong etanol biến tính ở điều kiện thích hợp có thể góp phần tạo cặn lắng ở đồng hồ tuốc bin và làm tắc nhanh bộ lọc bơm phân phối nhiên liệu trong hệ thống phân phối nhiên liệu. Các sulfat cũng gây ra tắc bộ phun nhiên liệu dẫn đến động cơ không nổ và khả năng truyền động kém trong ô tô.

B.1.10 Chất biến tính – Chất biến tính gốc hydrocacbon (xem Điều 5) được quy định bởi quy chuẩn quốc gia dùng cho etanol nhiên liệu biến tính. Quy chuẩn giới hạn cả lượng tối thiểu và tối đa có thể được sử dụng. Những nhà sản xuất etanol biến tính thường sử dụng thiết bị đo để kiểm soát lượng chất biến tính. Quy trình phân tích hiện hành chỉ cung cấp được giá trị ước tính của hàm lượng chất biến tính.

B.2 Etanol chưa biến tính

B.2.1 Khối lượng riêng – Khối lượng riêng của hỗn hợp nước-etanol là một hàm số chính để tính hàm lượng nước của hỗn hợp. Trong quy chuẩn quốc gia cần quy định sử dụng khối lượng riêng ở nhiệt độ 15,56/15,56 °C (60/60 °F) trong không khí làm phương pháp kiểm soát hàm lượng nước của etanol chưa biến tính. Thông thường việc cho thêm chất biến tính sẽ ảnh hưởng đến khối lượng riêng, do đó, nói chung phương pháp khối lượng riêng không thích hợp để xác định hàm lượng nước của etanol biến tính.

B.2.2 Hàm lượng lưu huỳnh – Những yêu cầu kiểm soát lưu huỳnh của xăng và tiêu chuẩn khí phát thải đã dẫn đến việc thiết lập tiêu chuẩn lưu huỳnh đối với các nhà máy lọc dầu và các nhà nhập khẩu sản xuất xăng pha chế, xăng gốc để phối trộn oxygenat, và xăng thông thường, EPA đã thiết lập việc kiểm soát lưu huỳnh trong xăng để hỗ trợ tiêu chuẩn khí phát thải động cơ. Lưu huỳnh làm hỏng bộ lọc xúc tác khí thải cần thiết cho việc giảm phát thải HC, CO và NO_x.
