

ISO 8186 : 1989

Không khí xung quanh - Xác định nồng độ khối lượng ra cacbon monoxit (Co) - Phương pháp sắc kí khí

Ambient air- Determination of the mass concentration of carbon monoxide - Gas chromatographic method

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp sắc kí khí để xác định nồng độ khối lượng của cacbon monoxit trong không khí xung quanh từ các nguồn khác nhau. Phương pháp này không bị cản trở vì đã sử dụng những điều kiện sắc kí khí thích hợp để tách CO từ mọi thành phần khác trong mẫu không khí trước khi đo nồng độ CO. Phương pháp này được dùng để đo những nồng độ CO nhỏ hơn 25ml/m^3 , nhưng cũng có thể dùng để đo những nồng độ CO lớn đến 1000mg/m^3 ở nhiệt độ 25°C và áp suất 101.3kPa . Ở nhiệt độ và áp suất này cần phải dùng các hệ số chuyển như sau:

$$1\text{mg/m}^3 \geq 0,88 \text{ ppm (v/v)}$$

$$1\text{ppm (v/v)} \geq 1,14 \text{ mg/m}^3$$

Phương pháp này cũng có thể đo được những nồng độ CO nhỏ hơn 1mg/m^3 nhưng phải thao tác thật cẩn thận. Kỹ thuật tự động là liên tục chỉ khi số mẫu gián đoạn được hút và được phân tích từng giờ.

Chú thích 1: Mặc dù tiêu chuẩn này được soạn cho hai khoảng nồng độ, từ 0 đến 1mg/m^3 và từ 0 đến 25mg/m^3 nhưng nên dùng khoảng nồng độ từ 0 đến 10mg/m^3 thì có lợi hơn nếu như mọi nồng độ đều nằm trong khoảng đó và nếu như mong muốn có độ chính xác cao hơn. Điều này phụ thuộc vào sai số khi đọc sắc kí độ.

2. Tiêu chuẩn trích dẫn

Các tiêu chuẩn sau đây được áp dụng cùng với tiêu chuẩn này:

ISO 6143: 1981. Phân tích khí - Xác định thành phần của các hỗn hợp khí chuẩn – Các phương pháp so sánh;

ISO 6144: 1981, Phân tích khí - Chuẩn bị các hỗn hợp khí chuẩn - Các phương pháp thể tích tĩnh.

3. Nguyên tắc

Cho một thể tích xác định mẫu không khí đi qua cột sắc kí để tách CO ra khỏi các thành phần khí khác. Khí CO vừa tách được thành mê tan bằng dòng khí hydro trên xúc tác niken nóng (có thể dùng các chất xúc tác và chất hỗ trợ khác). Tín hiệu sắc kí nhận được tỉ lệ với lượng CO có trong mẫu.

4. Nguyên vật liệu:

4.1. Các khí

Xem ISO 6143 và ISO 6144. Các khí được sử dụng cho hoạt động của máy sắc kí khí phải không có chứa các tạp khí ở mức tạo ra một tín hiệu bằng hoặc lớn hơn nồng độ tối thiểu có thể phát hiện được của cacbon monoxit.

Lượng ẩm tối đa phải nhỏ hơn 10mg/m^3 nồng độ hydrocacbon toàn phần tích theo mêtan phải nhỏ hơn $0,1\text{mg/m}^3$ và CO phải nhỏ hơn $0,1\text{mg/m}^3$.

Chú thích: Khi sử dụng khí nén phải tuân theo những chỉ dẫn của nơi cung cấp để đảm bảo toàn. Phải đặc biệt cẩn thận khi dùng khí mêtan và hydro vì chúng có thể gây cháy trong một số điều kiện nhất định.

4.1.1. Hydro

Hydro được sử dụng làm khí mang trong tách sắc kí khí, làm chất khử CO thành mêtan và cũng cần cho hoạt động của detector ngọn lửa ion hóa.

4.1.2. Không khí

Không khí cần cho hoạt động của detector ngọn lửa ion hóa.

4.1.3. Nito

4.1.4. Heli

Đối với một số đầu đốt, khí nito hoặc heli hoặc hỗn hợp của hai khí này được thêm vào khí đốt để cho độ nhạy và độ ổn định đạt mức tối đa.

4.2. Các hỗn hợp khí chuẩn

4.2.1. Mêtan trong không khí

Một hỗn hợp tiêu chuẩn khí mêtan trong không khí cần cho việc đo hiệu suất chuyển hoá. Nồng độ của hỗn hợp khí mêtan phải được biết chính xác đến 1% và phải gần với nồng độ cao nhất của Mn hợp khí tiêu chuẩn CO được dùng để chuẩn hoá.

Tìm hiệu suất chuyển hoá bằng cách so sánh diện tích của các pic thu được từ hỗn hợp khí mêtan đã biết với hỗn hợp khí cacbon monoxit đã biết. Diện tích của các pic này có tỉ lệ giống như tỉ lệ của các nồng độ của mêtan và CO nếu như toàn bộ CO được chuẩn thành mêtan.

4.2.2. Cacbon monoxit trong không khí

Những hỗn hợp tiêu chuẩn của CO trong không khí hoặc trong khí nito (chính xác đến $\pm 1\%$) được dùng làm các khí chuẩn. Cần sử dụng ít nhất 4 nồng độ khác nhau trong dải nồng độ cần đo, nghĩa là những nồng độ bằng 0,20%, 50% và 80% của toàn bộ thang đo.

4.3. Nguyên vật liệu cho chuyển hoá và sắc kí khí.

Niken hydrat và hexahydrat được sử dụng cho nhồi cột chuyển hoá phải tinh khiết ở mức thuốc thử. Nguyên liệu nhồi cột chuyển hoá là diatomit có cỡ hạt 0,125mm đến 0,15mm: (từ 100 đến 120 mesh ASTM). [các diatomit cũng được gọi là chomisorb p, diatomit - bột gạch chịu lửa]:

Nguyên liệu nhồi cột tách sắc kí cỡ hạt từ 0,18mm đến 0,25mm (từ 60 đến 80 mesh ASTM).

Nếu các cỡ hạt khác được sử dụng, phải nói rõ tính tương đương của chúng.

5. Thiết bị

Dùng một máy sắc kí khí với detector ngọn lửa ion hóa (FID), nếu có một hệ tự động lấy mẫu và phun mẫu thì có thể lấy và cùng phân tích hàng loạt mẫu gián đoạn. Khoảng đo của thiết bị được sử dụng phải phù hợp với khoảng nồng độ của khí cần đo.

5.1. Cột

Dùng cột sắc kí khí để tách CO ra khỏi các thành phần khác có trong mẫu. Điều quan trọng là các nguyên liệu nhồi cột không thường xuyên giữ nước vì cột sẽ được rửa ngược giữa các lần phun mẫu. Cột sắc kí được đề nghị trong tiêu chuẩn này

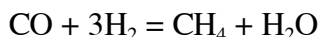
không phải là loại cột Stripper nhưng nó hoạt động rất tốt trong những điều kiện đã nêu. Cacbon monoxit được tách và đưa đến lò chuyển hóa, còn cột được rửa ngược để chuẩn bị cho mẫu tiếp theo.

Chú thích:

- 1) Một số hệ thống sử dụng cột stripper để tách những thành phần được rửa giải nhanh (như metan và CO) ra khỏi những thành phần bị rửa giải chậm (như CO₂, nước và hydro cacbon). Sau khi đã rửa giải metan và CO cột stripper sẽ được chuyển và phun rửa để đuổi các chất bị rửa giải chậm hơn.
- 2) Để tách các thành phần mong muốn, có thể sử dụng những nguyên liệu nhồi khác nhau và các cột có kích thước khác nhau (các cột cũng được bán sẵn ở thị trường). Dùng một ống thép không rỉ có đường kính ngoài là 3.2mm (không dùng ống đồng) được nhồi bằng rây phân tử 5A có kích thước 0,18mm đến 0,25mm (60 đến 80 mắt lưới ASTM) và hoạt động ở nhiệt độ > 45°C (giới hạn cho phép trong những nhiệt độ đẳng nhiệt của tiêu chuẩn này là 5°C). Chiều dài của cột được xác định bởi tốc độ của dòng khí mang áp dụng cho máy sắc kí khí đang dùng. Ví dụ: nếu tốc độ của dòng khí mang là 20cm³/min thì cần một cột dài 2m hoạt động ở 45°C sẽ tách được các khí một cách hoàn hảo.

5.2. Lò chuyển hóa

Cacbon monoxit phản ứng với hydro và có xúc tác của niken nóng sẽ chuyển thành metan theo phản ứng sau:



Chú thích: có thể cho thêm các chất hỗ trợ như thori oxyt hoặc rutheni để làm tăng thời gian tác dụng của chất xúc tác niken đặc biệt là khi dùng những nhiệt độ lò chuyển hoá cao hơn và khí CO₂ cũng được chuyển thành metan. Kinh nghiệm thu được khi thực hiện với quy trình được giới thiệu trong tiêu chuẩn này cho thấy rằng hiệu suất chuyển hoá của CO thành metan và tuổi thọ của chất xúc tác niken không phải là vấn đề đang quan tâm và những lượng nhỏ CO đã được chuyển thành metan với sự có mặt của hydro tinh khiết ở nhiệt độ tương đối thấp nghĩa là 260°C.

5.3. Tổ hợp lò chuyển hóa

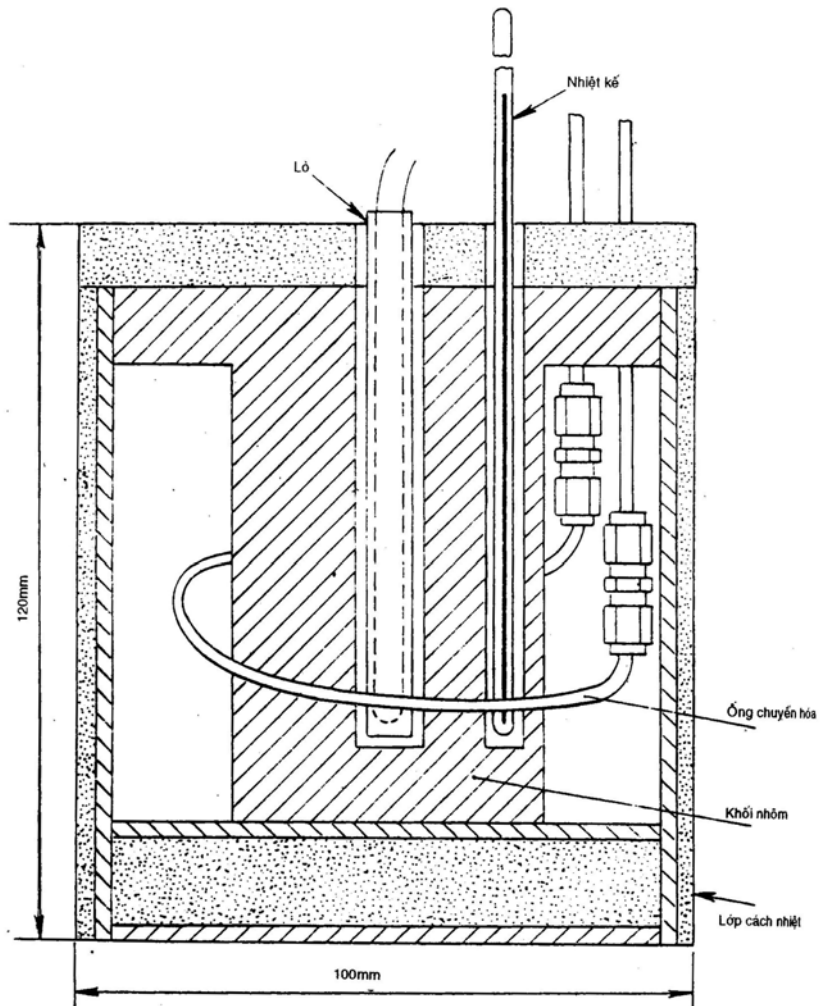
Có nhiều kiểu thiết kế lò; cũng có thể lắp ráp lò ở các xưởng máy. Với sự sắp xếp hợp lí có thể biến một khối nhôm thành lò (hình 1). Dùng lò ống 100W có vỏ bọc bằng thép không rỉ và được điều chỉnh bằng một biến trở, có thể cung cấp đủ nhiệt và đảm bảo tính ổn định của hệ thống.

Ống chuyển hóa và tổ hợp được bọc bằng chất cách nhiệt thích hợp. Đưa một nhiệt kế vào lò và điều chỉnh biến trở để đạt được nhiệt độ mong muốn.

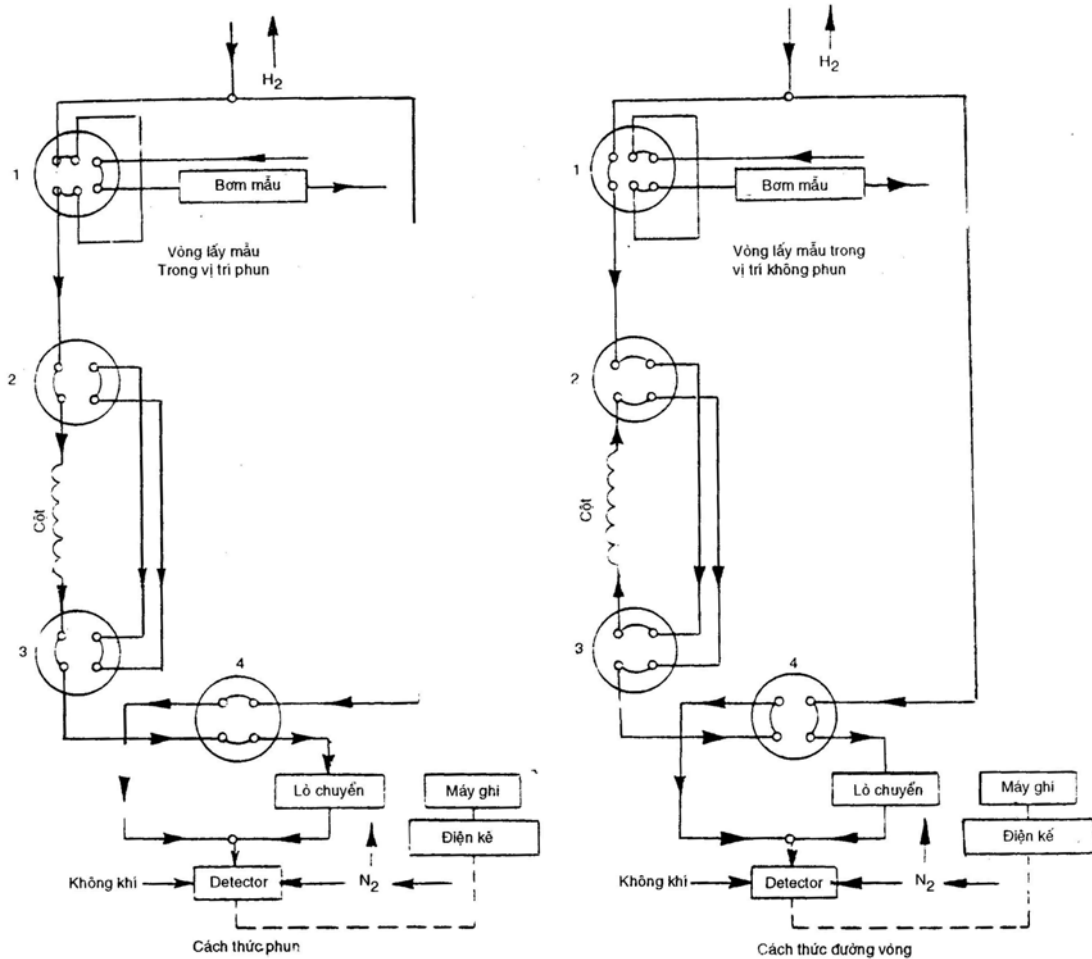
Nhiệt độ 260°C là nhiệt độ thuận lợi cho việc chuyển CO thành metan và tránh được những vấn đề kéo dài phản ứng và sự cản trở của ôxi.

5.4. Hệ thống nạp mẫu

Đưa mẫu khí vào hệ thống sắc kí khí bằng một vòng mẫu có dung tích thích hợp và một van phun mẫu.



Hình 1 : Sơ đồ của lò chuyển hóa



Hình 2: Sơ đồ dòng khí

Một bơm nhỏ để lấy mẫu có khả năng hút khoảng $100\text{cm}^3/\text{min}$ không khí qua vòng mẫu.

Chú thích: Vòng mẫu của van phun có thể được chế tạo dễ dàng từ một ống thép không rỉ có đường kính ngoài 3.2 mm và có dung tích khoảng 4cm^3 . Để thành sự ngưng tụ ở vòng mẫu phải giữ cho nó luôn ở nhiệt độ không đổi và hơi cao hơn nhiệt độ của mẫu.

Nếu sắp xếp những van lấy mẫu cho hợp lí (hình 2), có thể thực hiện được một loạt chức năng kế tiếp như sau:

- Cấu hình không phun: dòng khí mang được chia thành hai luồng bằng nhau nhờ những van kim. Một luồng đi qua van 4 và lò chuẩn hóa, rồi đến detector; luồng kia chảy qua van 1, 2 và 3 ngược lên cột, rồi qua van 4 đến detector. Trong khi đó, bơm lấy mẫu hoạt động và làm đầy vòng mẫu.
- Cấu hình phun: trong cách này dòng khí mang cũng chia làm hai luồng, một luồng không đi qua lò chuyển hóa mà rẽ trực tiếp vào detector bằng van 4. Luồng kia cho đi qua vòng lấy mẫu bằng cách xoay van 1 rồi đi trực tiếp qua cột bằng cách xoay van 2 và 3. Sau đó van 4 cho phép dòng khí mang đi qua lò chuyển hoá để đến detector. Ngay sau khi metan đã đi qua detector, hệ thống quay lại cách thức không phun cho luồng khí mang đi ngược qua cột và lại làm đầy vòng lấy mẫu.

Dùng những thiết bị đo thời gian và thiết bị điều khiển van tự động để kiểm soát chuỗi hoạt động trên và cho phép phân tích một loại mẫu gián đoạn. Thiết bị ghi cũng được hẹn giờ để chỉ hoạt động trong lúc rửa giải cacbon monoxit đã chuyển. Thời gian của một chu kỳ phụ thuộc vào thời gian rửa ngược để rửa sạch cột trước khi phun mẫu sau. Với hệ thống mô tả ở trên, có thể đo được 10 mẫu trong một giờ.

Chú thích: Sự nhiễm bẩn của cột sắc kí khí do hơi nước sẽ làm thay đổi thời gian lưu của cacbon monoxit, và có thể đòi hỏi phải điều chỉnh lại thời gian cho từng cách trong hai cách liên tiếp nêu trên. Phải làm sao cho đường nối giữa lò chuyển hóa và detector càng ngắn càng tốt và giữ ở nhiệt độ > 100°C để ngăn cản sự ngưng tụ hơi nước.

6. Quy trình

Trong khi đo cacbon monoxit cần phải lưu ý những đặc trưng sau:

- Khoảng những nồng độ dự kiến; .
- Tín hiệu đo sắc kí và nồng độ tối thiểu có thể phát hiện so với tín hiệu nhiễu;
- Số mẫu gián đoạn được đo trong một đơn vị thời gian;
- Độ trôi điểm "không" và thời gian trôi;
- Độ lặp lại của các phép đo;
- Hiệu suất chuyển hóa;
- Khoảng nhiệt độ ở đó các mẫu sẽ được lấy;

Những lưu ý như vậy giúp chọn được những thông số vận hành tốt và cho phép xác định nồng độ cacbon monoxit đang nghiên cứu.

6.1. Chuẩn bị chất xúc tác

Điều chế chất xúc tác theo quy trình sau, hoặc có thể theo một phương pháp khác miễn là thu được sản phẩm tương đương.

Cho niken nitrat hexahydrat $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ dư vào 25ml nước cất ở nhiệt độ phòng ($20^\circ\text{C} \pm 2^\circ$), lọc bỏ phần không hòa tan. Ngâm 10g diatomit có cỡ hạt 0,125mm đến 0,15mm (100 đến 120 mesh ASTM) trong dung dịch niken nitrat bão hòa. Lọc chân không và làm khô qua đêm ở nhiệt độ 110°C . Cuối cùng nung trong không khí trong 5 giờ ở nhiệt độ 500°C .

6.2. Chuẩn bị ống chuyển hóa

Nhồi diatomit đã xử lí với niken nitrat (6.1) vào một ống thép không rỉ.

Chú thích: Ống thích hợp dài 120mm có đường kính ngoài 3,2mm và đường kính trong 1,6mm. Lắp ống chuyển hóa vào trong bộ đốt nóng hoặc vào những lò nhỏ có thể điều chỉnh và duy trì được nhiệt độ ổn định ở 200°C (xem mục 5.3).

Có thể mua những ống chuyển hoá bán sẵn ở thị trường.

6.3. Luyện lò chuyển hoá

Lắp ráp hệ thống lấy mẫu, ống chuyển hoá và máy sắc kí khí như giới thiệu ở hình 2.

Điều chỉnh hệ thống sao cho nó có thể hoạt động liên tục theo cách thức đường vòng. Trong giai đoạn này nút điều khiển tự động và bộ ghi đều không cho hoạt động. Bật máy sắc kí khí và điều chỉnh theo các chỉ dẫn của hãng sản xuất.

Điều chỉnh nhiệt độ lò chuyển hóa đến 350°C và vận hành hệ thống trong 10 giờ để khử các niken thành dạng kim loại.

6.4. Thiết lập đường nền và thời gian lưu

Lắp ráp hệ thống lấy mẫu, lò chuyển hóa và máy sắc kí khí được giới thiệu ở hình 2. Điều chỉnh hệ thống ở cách thức không phun. Nút điều khiển tự động được để ở vị trí không hoạt động trong giai đoạn này.

Bật máy sắc kí khí và điều chỉnh như hướng dẫn của hãng sản xuất.

Bật lò chuyển hoá và điều chỉnh nhiệt độ đến 260°C.

Vận hành hệ thống trong một thời gian đủ để thu được một đường nền ổn định.

Bật bơm lấy mẫu và nối một hỗn hợp khí chuẩn có nồng độ nằm trong khoảng muốn đo với lỗ lấy mẫu vào.

Dùng tay chuyển hệ thống từ cách không phun sang cách phun (xem hình 2). Ghi lại khoảng thời gian từ lúc phun mẫu đến lúc ra hết vết cacbon monoxit.

Cho hệ thống điều khiển tự động hoạt động và điều chỉnh hệ thống lấy mẫu sao cho thiết bị hoạt động theo cách phun (xem hình 2) trong khoảng thời gian đã ghi ở trên, thiết bị cần hoạt động theo cách không phun lâu hơn theo cách phun để rửa sạch cột sắc kí.

6.5. Lập đường chuẩn

Chọn phạm vi nồng độ của cacbon monoxit: từ 0 đến 1mg/m³ hoặc từ 0 đến 25mg/m³ và thiết lập đường nền của khí mang như sau:

Nối lỗ lấy mẫu vào nguồn cấp không khí "không". Hâm nóng trong một thời gian đủ để đạt được một đường nền ổn định. Nối hỗn hợp khí chuẩn có nồng độ nằm gần mức trên của khoảng nồng độ cần đo. Với lỗ lấy mẫu vào. Làm lại thao tác này và các bước trước đó cho đến khi không cần điều chỉnh gì thêm.

Dùng ít nhất 4 hỗn hợp khí chuẩn (4.2), bao gồm cả không khí "không" có nồng độ phủ kín khoảng nồng độ cần đo để xác định đường chuẩn.

Nối lần lượt từng bình đựng khí chuẩn với lỗ vào của vòng mẫu. Cho mỗi dòng khí đi vào cho đến khi vòng lấy mẫu được rửa sạch khỏi mẫu đo trước và chứa đầy khí muốn đo. Để cho khí lên tới bằng áp suất xung quanh và phun. Vận hành hệ thống phân tích sao cho lượng cacbon monoxit của mẫu ở trong vòng lấy mẫu đi qua cột sắc kí khí và ống chuyển hóa đến detector. Với mỗi hỗn hợp khí chuẩn phải phân tích ít nhất 8 lần để đảm bảo độ chính xác và độ tin cậy.

Chú thích: Các diện tích pic thu được từ các hỗn hợp khí chuẩn được dùng để vẽ đường chuẩn, thường là đường thẳng. Đo chiều cao pic thường có thể được dùng trong các xét nghiệm hàng ngày và vẫn đảm bảo chính xác (xem phụ lục B).

6.6. Hiệu suất chuyển hóa

Dùng mêtan trong không khí (4.2.1) để đo hiệu suất chuyển hoá. Nồng độ mêtan nằm ở đoạn cao của khoảng nồng độ cacbon monoxit cần đo.

Hỗn hợp mêtan này được đo và diện tích pic của nó được so sánh với diện tích pic của hỗn hợp khí chuẩn cacbon monoxit có cùng nồng độ. Tỷ lệ của các diện tích pic đo được phải giống với tỷ lệ nồng độ của mêtan và cacbon monoxit. Đó là hiệu suất chuyển hóa và hiệu suất này phải > 95% . Nếu hiệu suất chuyển hoá là hằng định và biết chính xác thì một giá trị < 95% cũng có thể được chấp nhận và được dùng để tính toán. Để làm tăng hiệu suất chuyển hóa, có thể điều chỉnh nhiệt độ chuyển hoá. Nếu sự điều chỉnh này không cải thiện được hiệu suất chuyển hoá thì có thể phải thay chất xúc tác (xem 5.2).

Nếu pic của mêtan trong không khí xuất hiện vào thời điểm khác với pic của mêtan từ cacbon monoxit chuyển thành thì hệ thống nút vặn phải được thay đổi phù hợp trong thí nghiệm xác định hiệu suất chuyển hóa.

6.7. Xác định

Dùng bơm lấy mẫu hút liên tục khí qua vòng mẫu và đường vòng của nó. Lưu lượng của dòng khí mẫu (vào khoảng 100cm³/min) đủ để làm sạch và làm đầy vòng mẫu. Vào những thời điểm thích hợp trong chương trình lấy mẫu, khí chứa trong vòng mẫu sẽ được phun tự động vào hệ thống sắc kí khí để đo hàm lượng cacbon monoxit.

7. Trình bày kết quả

Xác định nồng độ cacbon monoxit bằng cách so sánh các diện tích pic (xem phụ lục B) thu được từ các hỗn hợp khí chuẩn và mẫu.

Chú thích: Nồng độ của cacbon monoxit có thể được tính chuyển từ mg/cm³ thành ppm (v/v) (phần triệu) như sau:

- Ở nhiệt độ 25⁰C và áp suất 101,3kPa.

1ppm (v/v) ≥ 1,14mg/m³

- Ở các nhiệt độ khác và áp suất 101,3kPa .

$$1\text{ppm}(v/v) \geq 1,14 \times \frac{273,1+t}{298,1} \text{mg} / \text{m}^3$$

trong đó t là nhiệt độ tính bằng độ bách phân (⁰C) .

8. Độ lặp lại và độ chính xác

8.1. Độ lặp lại

Độ lặp lại 0,05mg/m³ ở nồng độ cacbon monoxit 1mg/m³ là có thể đạt được và phụ thuộc chủ yếu vào hàm số cửa tốc độ dòng của hydro, nitơ và không khí được sử dụng.

8.2. Độ chính xác

Độ chính xác của phương pháp được ước tính là tốt hơn ±5% của toàn thang, có nghĩa là ± 0,05mg/m³ trong khoảng nồng độ khí CO từ 0 đến 1mg/m³ và là ± 1,25mg/m³ trong khoảng nồng độ của cacbon monoxit từ 0 đến 25mg/m³.

Chú thích: Độ chính xác của giá trị CO đo được phụ thuộc vào độ chính xác của dụng cụ và độ chính xác của nồng độ cacbon monoxit trong hỗn hợp khí chuẩn.

9. Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả phải gồm những thông tin sau:

- a) Sự phân biệt đầy đủ của mẫu kh;
- b) Theo tiêu chuẩn này;
- c) Kết quả;
- d) Những điều kiện bất thường ghi nhận được trong khi xác định

Phụ lục

Những đặc tính tiêu biểu của thiết bị.

Những giá trị nêu dưới đây là những đặc tính tiêu biểu chung và không phải để giải thích minh họa cho bất kì thiết bị cụ thể nào khác đang được sử dụng.

- Phạm vi đo từ 0 đến $1\text{mg}/\text{m}^3$ và từ 0 đến $25\text{mg}/\text{m}^3$ (cũng có thể dùng các phạm vi khác);
- Giới hạn phát hiện được: $0,05\text{ mg}/\text{m}^3$;
- Độ lặp lại: 5% của toàn thang;
- Thời kì hoạt động không cần theo dõi: khoảng 3 ngày

Phụ lục B

Cách tính nồng độ

Thông thường nồng độ được xác định từ các diện tích pic vì trong phạm vi nồng độ đủ nhỏ (từ 0 đến $1\text{mg}/\text{m}^3$), quan hệ giữa chúng là tuyến tính. Tuy nhiên nồng độ cũng có thể xác định được bằng cách đo chiều cao pic với điều kiện là các pic phải trải dài. Vì đo chiều cao pic đơn giản hơn đo diện tích nên phương pháp đo chiều cao được giới thiệu để dùng trong các phép đo thường ngày.

Tiêu chuẩn này có thể tham khảo là ISO 6148.