

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 11589:2016
ASTM D 6591-11**

**NHIÊN LIỆU CHỨNG CẤT TRUNG BÌNH - XÁC ĐỊNH CÁC
LOẠI HYDROCACBON THƠM - PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ
LỎNG HIỆU NĂNG CAO VỚI DETECTOR CHỈ SỐ KHÚC XẠ**

*Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Middle Distillates -
High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection*

HÀ NỘI - 2016

Lời nói đầu

TCVN 11589:2016 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 6591-11 *Standard test method for determination of the aromatic hydrocarbon types in middle distillates high performance liquid chromatography method with refractive index detection* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 6591-11 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 11589:2016 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.

Lời giới thiệu

TCVN 11589:2016 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 6591-11, có những thay đổi về biên tập cho phép như sau:

ASTM D 6591-11	TCVN 11589:2016
Phụ lục X1 (tham khảo)	Phụ lục A (tham khảo)
X1.1	A.1
X1.2	A.2
X1.3	A.3
X1.4	A.4
X1.5	A.5
X1.6	A.6

Nhiên liệu chưng cất trung bình - Xác định các loại hydrocacbon thơm - Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao với detector chỉ số khúc xạ

Standard test method for determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates - High performance liquid chromatography method with refractive index detection

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao để xác định hàm lượng hydrocacbon thơm đơn vòng, hai vòng, ba vòng và đa vòng trong nhiên liệu điêzen và phần cất dầu mỏ có dải sôi nằm trong khoảng từ 150 °C đến 400 °C. Hàm lượng chất thơm tổng, tính bằng phần trăm khối lượng, được tính từ tổng các loại hydrocacbon thơm riêng lẻ tương ứng.

CHÚ THÍCH 1: Nhiên liệu hàng không và phần cất dầu mỏ với dải sôi nằm trong khoảng từ 50 °C đến 300 °C không được xác định bằng phương pháp này và được xác định bằng phương pháp trong ASTM D 6379 hoặc phương pháp tương đương phù hợp khác.

1.2 Độ chụm của phương pháp này được thiết lập cho các nhiên liệu điêzen và các thành phần pha trộn của nhiên liệu điêzen chứa từ 4 % đến 40 % (theo khối lượng) các hydrocacbon thơm đơn vòng, 0 % đến 20 % (theo khối lượng) hydrocacbon thơm hai vòng, 0 % đến 6 % (theo khối lượng) hydrocacbon thơm ba vòng, 0 % đến 26 % (theo khối lượng) hydrocacbon thơm đa vòng và 4 % đến 65 % (theo khối lượng) tổng các chất thơm.

1.3 Các hợp chất chứa lưu huỳnh, nitơ và oxy có thể gây nhiễu. Các anken đơn không gây nhiễu nhưng khi chúng kết hợp thành các anken có hai và nhiều hơn hai nối đôi có thể sẽ gây nhiễu.

1.4 Theo quy ước, tiêu chuẩn này xác định các loại hydrocacbon thơm dựa trên cơ sở các đặc tính rửa giải từ cột sắc ký lỏng xác định tương ứng với các hợp chất thơm. Đối với từng loại hydrocacbon thơm, việc định lượng bằng chuẩn ngoại sử dụng hợp chất thơm đơn lẻ có thể có hoặc không đại diện cho các chất thơm trong mẫu. Các kỹ thuật và phương pháp thay thế có thể phân loại và định lượng các loại hydrocacbon thơm riêng lẻ khác nhau.

1.5 Este metyl axit béo (FAME) có mặt sẽ gây nhiễu cho các hydrocacbon thơm ba vòng. Vì vậy phương pháp này được sử dụng cho nhiên liệu điêzen chứa FAME thì lượng chất thơm ba vòng dự tính sẽ cao hơn.

1.6 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này 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 giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 6022 (ISO 3171)¹⁾ *Chất lỏng dầu mỏ – Lấy mẫu tự động trong đường ống.*

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

TCVN 7330 (ASTM D 1319) *Sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng – Phương pháp xác định các loại hydrocacbon bằng hấp phụ chỉ thị huỳnh quang.*

TCVN 11587 (ASTM D 5186) *Nhiên liệu điêzen và nhiên liệu tuốc bin hàng không – Phương pháp xác định hàm lượng chất thơm và chất thơm đa nhân bằng sắc ký lỏng siêu tới hạn.*

ASTM D 2425 *Test method for hydrocarbon types in middle distillates by mass spectrometry (Phương pháp xác định các loại hydrocacbon phần cất trung bình bằng phổ khối).*

ASTM D 6379 *Test method for determination of aromatic hydrocarbon types in aviation fuels and petroleum distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection (Nhiên liệu chung cất dầu mỏ và nhiên liệu tuốc bin hàng không – Phương pháp xác định các loại hydrocacbon thơm bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao với detector chỉ số khúc xạ).*

IP. 548 *Test method for determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection (Nhiên liệu chung cất trung bình – Phương pháp xác định các loại hydrocacbon thơm bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao với detector chỉ số khúc xạ).*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

3.1 Định nghĩa các thuật ngữ riêng của tiêu chuẩn này

3.1.1

Hydrocacbon thơm hai vòng (di-aromatic hydrocarbons (DAH₂))

Các hợp chất mà có thời gian lưu trên cột phân cực xác định dài hơn đa số các hydrocacbon thơm đơn vòng nhưng lại ngắn hơn thời gian lưu của các hydrocacbon thơm ba vòng.

¹⁾ Trong tài liệu gốc viện dẫn ASTM D 4177 *Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products.*

3.1.2**Hydrocacbon thơm đơn vòng (mono-aromatic hydrocarbons (MAH_s))**

Các hợp chất mà có thời gian lưu trên cột phân cực xác định dài hơn đa số các hydrocacbon không chứa vòng thơm nhưng lại ngắn hơn thời gian lưu của các hydrocacbon thơm hai vòng (DAH_s).

3.1.3**Hydrocacbon không chứa vòng thơm (non-aromatic hydrocarbons)**

Các hợp chất mà có thời gian lưu trên cột phân cực xác định ngắn hơn đa số các hydrocacbon thơm đơn vòng.

3.1.4**Hydrocacbon thơm đa vòng [polycyclic aromatic hydrocarbons (POLY-AH_s)]**

Tổng của các hydrocacbon thơm hai vòng và các hydrocacbon thơm chứa ba và nhiều hơn ba vòng thơm.

3.1.5**Hydrocacbon thơm tổng (total aromatic hydrocarbons)**

Tổng của các hydrocacbon thơm đơn vòng, các hydrocacbon thơm hai vòng và các hydrocacbon thơm chứa ba và nhiều hơn ba vòng thơm.

3.1.6**Hydrocacbon thơm chứa ba hoặc nhiều hơn ba vòng [tri+-aromatic hydrocarbons (T+AH_s)]**

Các hợp chất mà có thời gian lưu trên cột phân cực xác định dài hơn đa số các hydrocacbon thơm hai vòng.

3.1.6.1 Giải thích – Trong phương pháp thử này đặc trưng rửa giải của các hợp chất thơm và hợp chất không thơm trên cột phân cực quy định không được xác định một cách riêng biệt. Dữ liệu đã công bố và chưa được công bố cho thấy các thành phần chính đối với mỗi loại hydrocacbon như sau: (1) các hydrocacbon không chứa vòng thơm gồm: các chất không vòng và các cyclo alkan (parafin và naphten), các mono anken (nếu có mặt), (2) các hydrocacbon thơm đơn vòng gồm: benzen, tetralin, indan, thiophen, và liên kết với các polyalken liên hợp, (3) các hydrocacbon thơm hai vòng gồm: naphtalen, biphenyl, inden, fluoren, acenaphten, benzothiophen và dibenzothiophen, (4) các hydrocacbon chứa ba và nhiều hơn ba vòng thơm gồm: Phenanthren, pyren, fluoranten, chrysen, triphenylen và benzanthracen.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Khối lượng mẫu đã biết được pha loãng trong pha động và thể tích cố định của dung dịch này được bơm vào sắc ký lỏng hiệu năng cao, có lắp cột phân cực. Các hydrocacbon không chứa vòng thơm thì có ái lực yếu với cột trong khi đó các hydrocacbon thơm thì thể hiện tính chọn lọc rõ rệt. Kết quả của tính chọn lọc này, các hydrocacbon thơm được tách ra khỏi các hydrocacbon không chứa

vòng thơm thành các dải riêng biệt theo cấu trúc thứ tự số vòng của chúng, có nghĩa là MAH_s, DAH_s và T+AH_s. Tại thời gian định trước, sau khi rửa giải các hydrocacbon thơm hai vòng DAH_s, cột được thổi ngược để rửa giải các hydrocacbon thơm chứa ba hoặc nhiều hơn ba vòng thành một dải đơn rõ ràng.

4.2 Cột được nối với detector chỉ số khúc xạ phát hiện các cấu tử khi chúng được rửa giải ra khỏi cột. Tín hiệu điện từ detector liên tục được theo dõi bằng bộ xử lý dữ liệu. Biên độ của các tín hiệu (diện tích pic) từ các mẫu chất thơm được so sánh với các mẫu hiệu chuẩn đã đo trước để tính phần trăm khối lượng MAH_s, DAH_s và T+AH_s trong mẫu. Tổng phần trăm khối lượng của DAH_s và T+AH_s được báo cáo là phần trăm khối lượng POLY-AH. Tổng của MAH_s, DAH_s và T+AH_s được báo cáo là tổng hàm lượng chất thơm (phần trăm khối lượng) của mẫu.

5 Ý nghĩa và sử dụng

5.1 Hàm lượng hydrocacbon thơm trong nhiên liệu động cơ diesel là yếu tố có thể ảnh hưởng đến khí thải và đặc tính cháy của nhiên liệu được đo bằng trị số cetan.

5.2 Hàm lượng chất thơm trong nhiên liệu diesel được quy định rất chặt chẽ, do đó yêu cầu phương pháp phân tích chính xác để đảm bảo tuân thủ các quy định.

5.3 Phương pháp này được áp dụng đối với các vật liệu trong cùng dải sôi như nhiên liệu động cơ diesel và không bị ảnh hưởng bởi sự nhuộm màu nhiên liệu. Phương pháp TCVN 7330 (ASTM D 1319) là phương pháp bắt buộc để xác định chất thơm trong nhiên liệu động cơ diesel, ngoại trừ các vật liệu có điểm sôi cuối lớn hơn 315 °C (600 °F) từ phạm vi áp dụng của nó. Phương pháp ASTM D 2425 được áp dụng để xác định cả tổng hàm lượng chất thơm và hydrocacbon thơm đa nhân trong nhiên liệu diesel, nhưng rất tốn kém và mất nhiều thời gian để thực hiện. Phương pháp TCVN 11587 (ASTM D 5186) hiện nay cũng được áp dụng để xác định cả tổng hàm lượng các chất thơm và hydrocacbon thơm đa nhân trong nhiên liệu diesel. Tuy nhiên, phương pháp TCVN 11587 (ASTM D 5186) quy định về việc sử dụng thiết bị sắc ký lỏng siêu tới hạn có thể không sẵn có.

CHÚ THÍCH 2: Phương pháp thử ASTM D 5186 trước đây được quy định bởi Ủy ban tài nguyên môi trường của California (CARB) như một sự lựa chọn thay cho phương pháp thử ASTM D 1319.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

Có thể sử dụng bất kỳ thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao nào có khả năng bơm pha động ở tốc độ dòng trong khoảng từ 0,5 mL/min đến 1,5 mL/min, với độ chụm tốt hơn 0,5 % và độ lệch toàn thang đo của biên độ dao động nhỏ hơn 1 % dưới các điều kiện thử nghiệm được mô tả trong Điều 9.

6.2 Hệ thống bơm mẫu

Có khả năng bơm 10 μL dung dịch mẫu (danh nghĩa) với độ lặp lại lớn hơn 1 %.

6.2.1 Bơm vào thiết bị sắc ký một thể tích bằng nhau và không đổi các dung dịch mẫu và dung dịch hiệu chuẩn. Cả hai hệ thống bơm mẫu tự động và thủ công (bằng cách làm đầy hoàn toàn hoặc là một phần vòng mẫu) khi được sử dụng một cách chính xác sẽ đáp ứng các yêu cầu lặp lại quy định trong 6.2. Khi sử dụng chế độ làm đầy một phần vòng thì được khuyến cáo rằng thể tích bơm nên ít hơn một nửa tổng thể tích vòng mẫu. Đối với làm đầy hoàn toàn vòng mẫu, các kết quả tốt nhất thu được bằng cách tràn đầy vòng mẫu ít nhất sáu lần.

CHÚ THÍCH 3: Độ lặp lại của hệ thống bơm được kiểm tra bằng cách so sánh diện tích pic từ ít nhất bốn lần bơm của hệ thống chuẩn tính năng (xem 9.3).

6.2.2 Có thể sử dụng thể tích bơm mẫu và thể tích bơm hiệu chuẩn khác với 10 μL (điển hình trong khoảng từ 3 μL đến 20 μL), miễn là chúng đáp ứng được các yêu cầu quy định về độ lặp lại cho quá trình bơm mẫu (xem 6.2), độ nhạy và độ tuyến tính của chỉ số khúc xạ (xem 9.4.2 và 10.1.5), và độ phân giải cột (xem 9.4.3).

6.3 **Lọc mẫu**, nếu được yêu cầu (xem 10.2.1), nên sử dụng bộ vi lọc có kích thước lỗ 0,45 μm hoặc nhỏ hơn, trợ về mặt hoá học đối với các dung môi hydrocacbon để loại bỏ tạp chất dạng hạt ra khỏi dung dịch mẫu.

6.4 **Hệ thống cột**, cột sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) bằng thép không gỉ được nhồi với pha tĩnh silica liên kết amin (hoặc cực amino/ liên kết cyano) là phù hợp, miễn là nó đáp ứng các yêu cầu về độ phân giải quy định tại 9.4.3. Xem Phụ lục A về hướng dẫn lựa chọn và sử dụng các hệ thống cột phù hợp.

6.5 **Lò chứa cột sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)**, lò cột sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) bất kỳ (khối gia nhiệt hoặc tuần hoàn không khí) có khả năng duy trì nhiệt độ không đổi (± 1 $^{\circ}\text{C}$) trong khoảng nhiệt độ từ 20 $^{\circ}\text{C}$ đến 40 $^{\circ}\text{C}$.

CHÚ THÍCH 4: Detector chỉ số khúc xạ nhạy đối với thay đổi đột ngột và từ từ về nhiệt độ của chất rửa giải. Cần chú ý thiết lập các điều kiện nhiệt độ không đổi trong hệ thống sắc ký lỏng. Nhiệt độ được tối ưu hóa tùy thuộc vào pha tĩnh.

CHÚ THÍCH 5: Chấp nhận các hình thức lựa chọn kiểm soát nhiệt độ khác, ví dụ như kiểm soát nhiệt độ tại các phòng thử nghiệm.

6.6 **Van thời ngược**, van chuyển đổi (ngắt) dòng bằng tay hoặc tự động (dẫn động bằng không khí hoặc bằng điện) được thiết kế để sử dụng trong các hệ thống sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), có khả năng vận hành tại áp suất lên tới 2×10^4 kPa.

6.7 **Detector chỉ số khúc xạ**, detector chỉ số khúc xạ bất kỳ được sử dụng miễn là nó có khả năng vận hành trong dải chỉ số khúc xạ từ 1,3 đến 1,6, đáp ứng các yêu cầu độ nhạy quy định trong 9.4.2,

TCVN 11589:2016

đưa ra các tín hiệu tuyến tính bao trùm dải hiệu chuẩn và có tín hiệu đầu ra phù hợp với hệ thống dữ liệu.

CHÚ THÍCH 6: Nếu detector chỉ số khúc xạ có bộ phận kiểm soát nhiệt độ độc lập, thì được khuyến cáo nên cài đặt cùng nhiệt độ tương tự như lò cột.

6.8 Máy vi tính hoặc máy tích phân kết nối với máy vi tính, có thể sử dụng hệ thống dữ liệu nào trong hai loại này miễn là nó tương thích với detector chỉ số khúc xạ, có tần suất lấy mẫu 1 Hz và có khả năng tích diện tích pic và thời gian lưu. Hệ thống dữ liệu cũng cần có khả năng xử lý các dữ liệu sau phân tích, chẳng hạn như hiệu chỉnh đường nền và lặp lại việc tích phân. Khuyến nghị sử dụng máy có khả năng tự động phát hiện và nhận dạng pic và tính toán nồng độ mẫu từ phép đo diện tích pic, nhưng không cần thiết.

6.9 Bình định mức, loại B hoặc tốt hơn, dung tích 10 mL và 100 mL.

6.10 Cân phân tích, chính xác đến $\pm 0,0001$ g.

7 Thuốc thử

7.1 Cyclohexan, độ tinh khiết lớn hơn 99 %.

CHÚ THÍCH 7: Benzen có trong cyclohexan coi là một tạp chất.

7.2 Heptan, cấp HPLC, được sử dụng là pha động sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) (**Cảnh báo** – Heptan là chất dễ cháy và có thể gây ra kích ứng do hít phải, nuốt phải hoặc tiếp xúc qua da).

CHÚ THÍCH 8: Sự thay đổi theo từng lô chất lượng dung môi như hàm lượng nước, độ nhớt, chỉ số khúc xạ và độ tinh khiết có thể ảnh hưởng đến cột mà không thể dự đoán trước. Sấy khô và lọc pha động có thể giúp làm giảm ảnh hưởng các tạp chất vết trong dung môi.

CHÚ THÍCH 9: Thực tế khuyến cáo là cần loại khí trong pha động của sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) trước khi sử dụng. Điều này có thể thực hiện trực tuyến hoặc ngoại tuyến bằng cách sục khí heli, khử khí bằng chân không hoặc khuấy siêu âm. Không loại được khí trong pha động có thể dẫn đến pic âm.

7.3 O-xilen (1,2 – Dimetylbenzen), độ tinh khiết tối thiểu 98 %.

7.4 1-Metylnaphtalen, độ tinh khiết tối thiểu 98 %.

7.5 Phenanthren, độ tinh khiết tối thiểu 98 %.

7.6 Dibenzothiophen, độ tinh khiết tối thiểu 95 %.

7.7 9-Metylanthracen, độ tinh khiết tối thiểu 95 %. [**Cảnh báo** – Nên đeo gang tay khi làm việc với các hợp chất thơm (ví dụ, sử dụng găng tay vinyl dùng một lần)].

CHÚ THÍCH 10: Độ tinh khiết được xác định bằng sắc ký khí với detector ion hóa ngọn lửa. Nên sử dụng các chất chuẩn có độ tinh khiết cao nhất có sẵn.

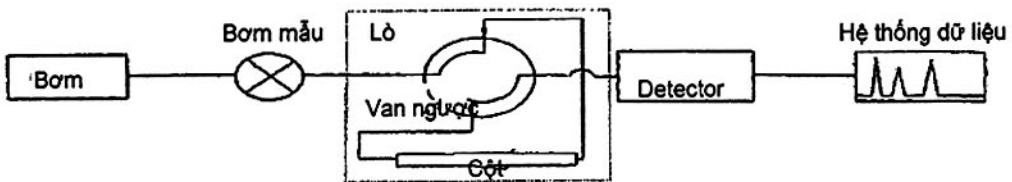
8 Lấy mẫu

8.1 Trừ khi có quy định khác trong yêu cầu kỹ thuật về hàng hóa, các mẫu được lấy theo TCVN 6777 (ASTM D 4057) hoặc TCVN 6022 (ISO 3171) hoặc tiêu chuẩn tương tự. Trong một số tình huống, lấy mẫu được thực hiện theo các yêu cầu của tiêu chuẩn quốc gia hoặc theo quy định lấy mẫu của sản phẩm được thử nghiệm.

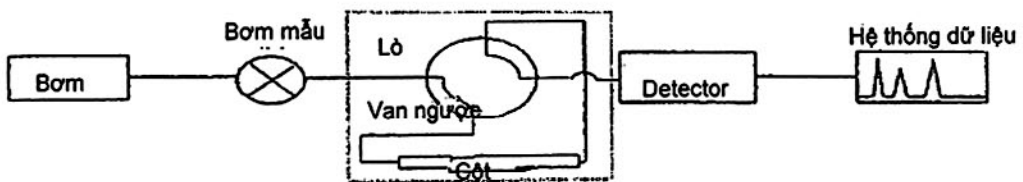
9 Chuẩn bị thiết bị

9.1 Lắp đặt sắc ký, hệ thống bơm, cột, van thổi ngược, lò cột, detector chỉ số khúc xạ và máy tích phân vi tính, theo hướng dẫn sử dụng thiết bị. Lắp đặt cột sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) và van thổi ngược trong lò cột. Lắp van thổi ngược sao cho detector luôn luôn kết nối độc lập với hướng dòng chảy qua cột (xem Hình 1). Duy trì van bơm mẫu ở cùng nhiệt độ như dung dịch mẫu; trong hầu hết các trường hợp là ở nhiệt độ phòng.

Vị trí A: Thổi trước



Vị trí B: Thổi ngược



Hình 1 – Sơ đồ khối điển hình của thiết bị sắc ký lỏng

CHÚ THÍCH 11: Lò cho cột là tùy chọn, nên có thể dùng cách khác để duy trì môi trường nhiệt độ không đổi, ví dụ như phòng thử nghiệm được kiểm soát nhiệt độ (xem 6.5). Khi đó khuyến nghị lắp van thổi ngược trong lò cột và lắp đặt thiết bị cách xa nguồn nhiệt (có nghĩa là không ở gần máy điều hòa không khí hoặc tủ hút). Đường ống và/hoặc van không được kiểm soát nhiệt độ nên được cách nhiệt.

CHÚ THÍCH 12: Việc bảo trì thường xuyên thiết bị sắc ký lỏng và các thành phần của thiết bị là rất quan trọng để đảm bảo tính năng nhất quán. Rò rỉ và tắc nghẽn một phần bộ lọc, bộ phận thủy tinh, kim phun và rôto xoay van có thể làm cho tốc độ dòng không đồng nhất và hiệu quả bơm mẫu kém.

9.2 Điều chỉnh tốc độ dòng của pha động đến tốc độ không đổi $1,0 \text{ mL/min} \pm 0,2 \text{ mL/min}$ và đảm bảo cuvet đối chứng của detector chỉ số khúc xạ có đầy pha động. Giữ nhiệt độ của lò cột (và detector chỉ số khúc xạ, nếu được trang bị bộ kiểm soát nhiệt độ) ở trạng thái ổn định.

9.2.1 Để giảm thiểu độ lệch, cần phải đảm bảo cuvet đối chứng luôn chứa đầy dung môi. Cách tốt nhất để thực hiện điều này là (1) cho pha động chảy qua cuvet đối chứng (sau đó cô lập cuvet đối chứng để ngăn ngừa sự bay hơi của dung môi) ngay trước khi phân tích (sau đó cô lập cuvet đối chứng để ngăn ngừa sự bay hơi của dung môi) hoặc (2) liên tục bổ sung cho sự bay hơi của dung môi bằng cách cung cấp dòng chảy ổn định qua cuvet đối chứng. Dòng bổ sung được tối ưu hóa để giảm thiểu sự không tương hợp giữa cuvet đối chứng và cuvet phân tích do sấy khô, biến thiên nhiệt độ hoặc áp suất. Thông thường, có thể cài đặt lưu lượng dòng bổ sung bằng một phần mười lưu lượng phân tích.

CHÚ THÍCH 13: Tốc độ dòng có thể được điều chỉnh (thông thường trong khoảng từ 0,8 mL đến 1,2 mL) để giá trị tối ưu để đáp ứng các yêu cầu về độ phân giải quy định trong 9.4.3.

9.3 Chuẩn bị một chuẩn hiệu suất hệ thống (SPS) bằng cách cân $1,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ cyclohexan, $0,5 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ o-xylen, $0,05 \text{ g} \pm 0,005 \text{ g}$ dibenzothiophen và $0,05 \text{ g} \pm 0,005 \text{ g}$ 9-metylanthracen cho vào bình định mức dung tích 100 mL và định mức đến vạch bằng heptan. Đảm bảo rằng dibenzothiophen và 9-metylanthracen được hòa tan trong hỗn hợp o-xylen và cyclohexan trước khi thêm heptan (ví dụ bằng cách sử dụng bồn siêu âm).

CHÚ THÍCH 14: SPS có thể lưu giữ đến một năm nếu được bảo quản trong lọ đầy kín ở nơi tối, với nhiệt độ từ 5°C đến 25°C .

9.4 Khi các điều kiện vận hành ổn định, được chỉ ra bởi đường nền ngang ổn định, bơm 10 μL chuẩn SPS (xem 9.3) và ghi lại sắc ký đồ, sử dụng hệ thống dữ liệu. Đảm bảo độ trôi đường nền trong thời gian chạy mẫu phân tích của sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) là ít hơn 0,5 % chiều cao pic đối với cyclohexan.

CHÚ THÍCH 15: Độ trôi đường nền mà lớn hơn, chứng tỏ có trục trặc hoặc ở phần kiểm soát nhiệt độ của cột/detector chỉ số khúc xạ hoặc các chất phân cực được rửa giải từ cột hoặc cả hai. Cần khoảng 1 h để thiết bị sắc ký lỏng đạt đến trạng thái ổn định.

9.4.1 Đảm bảo rằng, sự tách đường nền nhận được từ tất cả bốn cấu tử của SPS (xem Hình 2).

9.4.2 Đảm bảo rằng hệ thống dữ liệu có thể đo chính xác diện tích pic của dibenzothiophen và 9-metylanthracen.

CHÚ THÍCH 16: S/N (tín hiệu nhiễu) tỉ lệ của dibenzothiophen và 9-metylanthracen nên là 3:1 hoặc lớn hơn.

9.4.3 Đảm bảo rằng độ phân giải giữa cyclohexan và o-xylen không nhỏ hơn 5,0.

9.4.3.1 Độ phân giải cột – Tính độ phân giải giữa cyclohexan và o-xylen như sau:

$$R = \frac{2 \times (t_2 - t_1)}{1,699 \times (y_2 + y_1)} \quad (1)$$

trong đó

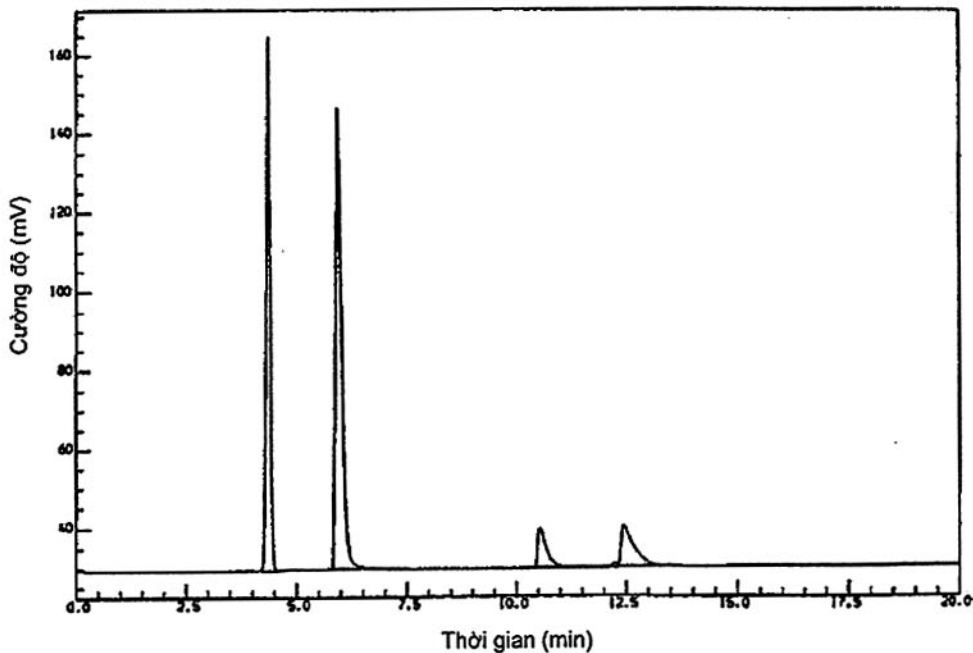
t_1 là thời gian lưu của pic cyclohexan, tính bằng s;

t_2 là thời gian lưu của pic o-xylen, tính bằng s;

y_1 là độ rộng pic được đo ở 1/2 chiều cao pic của cyclohexan, tính bằng s và

y_2 là độ rộng pic được đo ở 1/2 chiều cao pic của o-xylen, tính bằng s;

Nếu độ phân giải nhỏ hơn 5,0 thì cần kiểm tra tất cả các bộ phận của hệ thống đã hoạt động chính xác chưa và thể tích chết của sắc ký đồ đã được giảm thiểu chưa. Điều chỉnh tốc độ dòng để cải thiện độ phân giải nếu có thể và phải đảm bảo sử dụng pha động có chất lượng đủ cao. Cuối cùng là tái sinh hoặc thay thế cột.



Hình 2 – Sắc ký đồ của chuẩn hiệu chuẩn hệ thống

9.5 Đo thời gian lưu của pic dibenzothiophen và 9-metylanthracen, sử dụng hệ thống dữ liệu.

9.6 Thời gian thổi ngược, B , tính bằng s, theo công thức sau:

$$B = t_A + 0,4 \times (t_B - t_A) \quad (2)$$

trong đó

t_A là thời gian lưu của dibenzothiophen, tính bằng s và

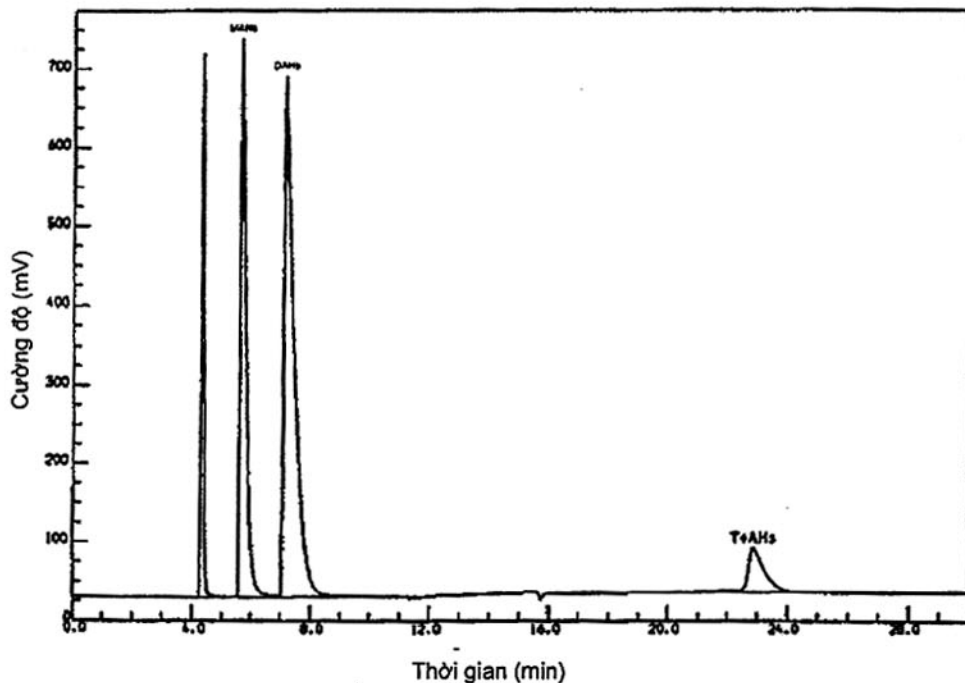
t_B là thời gian lưu của 9-metylanthracen, tính bằng s;

CHÚ THÍCH 17: Thời gian thổi ngược là thời gian sau khi bơm mà tại đó van thổi ngược sẽ được dẫn động để rửa giải T+ AH₂ như một pic đơn nhọn.

9.7 Khi các điều kiện vận hành đã ổn định, như được chỉ ra bởi đường nền ngang ổn định, bơm 10 mL SPS (xem 9.3) và ghi lại sắc ký đồ bằng cách sử dụng hệ thống dữ liệu. Khởi động van thổi ngược tại thời gian định trước (xem 9.6) để rửa giải T+ AH₂ như một pic đơn nhọn (xem Hình 3). Khi kết thúc quá trình phân tích, đảo ngược dòng chảy của pha trung bình (đó là quay trở lại về hướng chảy xuôi) và để cho đường nền ổn định trước khi bơm mẫu tiếp.

9.8 Lặp lại quy trình 9.7 và đảm bảo độ lặp lại của việc đo diện tích pic của o-xylen, dibenzothiophen và 9- metylantracen nằm trong độ chụm của phương pháp thử nghiệm này.

CHÚ THÍCH 18: Nếu độ lặp lại diện tích pic quá kém thì cần kiểm tra tính tối ưu của hệ thống nạp đang làm việc và đường nền là ổn định (độ trôi rất nhỏ) và không gây nhiễu.



Hình 3 – Sắc ký đồ của chất hiệu chuẩn A

10 Cách tiến hành

10.1 Hiệu chuẩn

10.1.1 Chuẩn bị bốn chuẩn hiệu chuẩn (A, B, C và D) tại nồng độ xấp xỉ đưa ra trong Bảng 1, cân chính xác đến 0,0001 g, cho các chuẩn vào bình định mức dung tích 100 mL và định mức đến vạch bằng heptan.

Bảng 1 – Nồng độ các cấu tử hiệu chuẩn

Chuẩn hiệu chuẩn	Cyclohexan (g/100 mL)	o-xylen (g/100 mL)	1-Metyl naphthalen (g/100 mL)	Phenanthren (g/100 mL)
A	5,0	4,0	4,0	0,4
B	2,0	1,0	1,0	0,2
C	0,5	0,25	0,25	0,05
D	0,1	0,05	0,02	0,01

CHÚ THÍCH 19: Các nồng độ khuyến nghị ở Bảng 1 sẽ bao trùm hầu hết các nhiên liệu dầu mỏ chưng cất trong dải sôi của nhiên liệu diesel. Có thể sử dụng các nồng độ chuẩn khác miễn là chúng đáp ứng các yêu cầu của phương pháp thử (đó là độ tuyến tính, độ nhạy detector và độ phân giải cột).

CHÚ THÍCH 20: Dung dịch chuẩn hiệu chuẩn được bảo quản trong lọ đậy kín (ví dụ, bình định mức dung tích 10 mL) ở nơi tối, nhiệt độ từ 5 °C đến 25 °C. Ở các điều kiện này, dung dịch ở trong lọ có thể giữ được ít nhất là sáu tháng.

10.1.2 Khi các điều kiện vận hành ổn định (xem 9.4), bơm 10 µL chuẩn hiệu chuẩn A. Ghi lại sắc ký đồ và đo diện tích pic cho từng chuẩn chất thơm (xem Hình 3). Khởi động van thổi ngược tại thời gian định trước (xem 9.6) để rửa giải chuẩn T+ AH₆ như một pic đơn nhọn (xem Hình 3). Khi kết thúc quá trình phân tích, đảo ngược dòng chảy của pha động (đó là quay lại về phía thổi xuôi) và để cho đường nền ổn định trước khi bơm mẫu tiếp.

10.1.3 Lặp lại 10.1.2 sử dụng các chuẩn hiệu chuẩn B, C và D.

10.1.4 Nếu diện tích pic của phenanthren trong chuẩn hiệu chuẩn D là quá nhỏ để đo chính xác, thì chuẩn bị một chuẩn hiệu chuẩn D mới có nồng độ phenanthren cao hơn (ví dụ, nồng độ là 0,02 g/100 mL) và tiến hành theo 10.1.1.

10.1.5 Vẽ nồng độ phần trăm m/v (g/100 mL) theo số đếm diện tích đối với từng chuẩn chất thơm, đó là o-xylen; 1-metylnaphthalen và phenanthren. Đồ thị hiệu chuẩn phải là tuyến tính với hệ số tương quan lớn hơn 0,999 và bị chặn ở nhỏ hơn ± 0,01 g/100 mL.

CHÚ THÍCH 21: Có thể sử dụng máy vi tính hoặc hệ thống dữ liệu để hiển thị các hiệu chuẩn này.

CHÚ THÍCH 22: Về cơ bản, nên hiệu chuẩn detector chỉ số khúc xạ hàng ngày.

CHÚ THÍCH 23: Sau mỗi lần chạy sắc ký năm mẫu cần chạy một mẫu chuẩn diesel hay một trong bốn mẫu chuẩn hiệu chuẩn để kiểm tra sự ổn định của hệ thống.

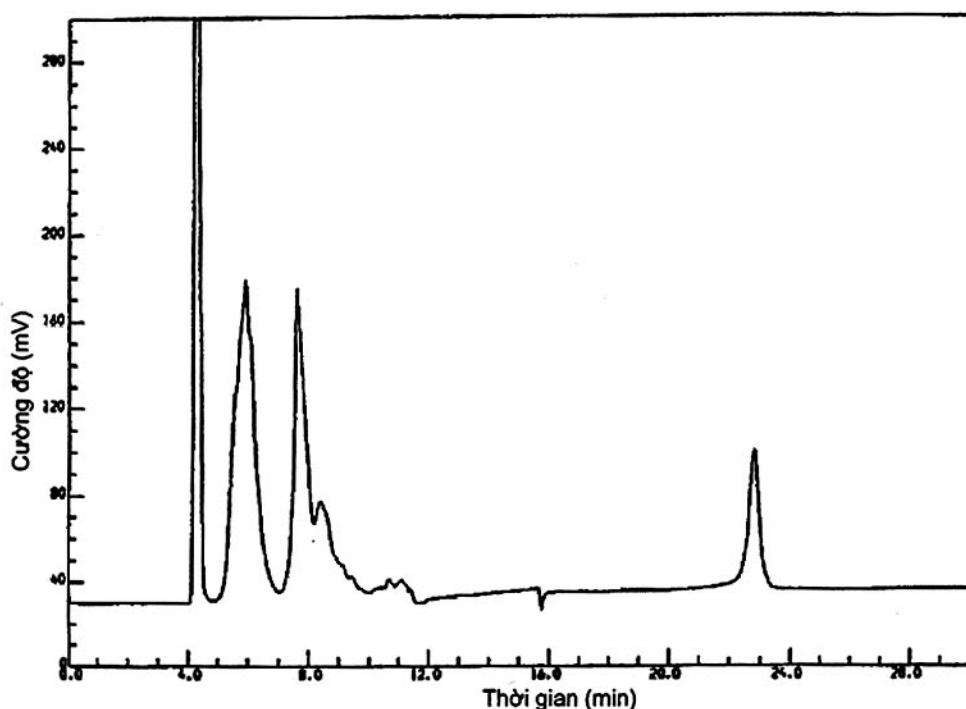
10.2 Phân tích mẫu

10.2.1 Cân khoảng 0,9 g đến 1,1 g mẫu, chính xác 0,001 g, cho vào bình định mức dung tích 10 mL và định mức đến vạch bằng heptan. Lắc thật kỹ để trộn. Để yên dung dịch trong khoảng 10 min và lọc (xem 6.3), khi cần loại bỏ các chất không tan.

10.2.1.1 Đối với các mẫu mà nồng độ của một hoặc nhiều loại hydrocacbon thơm nằm ngoài dải hiệu chuẩn, chuẩn bị dung dịch mẫu đậm đặc hơn (ví dụ, nồng độ 2 g/10 mL) hoặc loãng hơn (0,5 g/10 mL) cho thích hợp.

CHÚ THÍCH 24: Nếu sử dụng hệ số pha loãng khác với hệ số được đề xuất thì nó có thể thay đổi thời gian lưu và lượng được tính.

10.2.2 Khi các điều kiện vận hành ổn định (xem 9.4) và đồng nhất với những điều kiện đã sử dụng để nhận được dữ liệu hiệu chuẩn (xem 10.1), bơm 10 μ L dung dịch mẫu (xem 10.2.1) và bắt đầu thu thập dữ liệu. Khởi động van thổi ngược tại thời gian định trước (xem 9.6) để rửa giải T+ AH_s như một pic đơn nhọn (xem Hình 4). Khi kết thúc quá trình phân tích, đảo ngược dòng chảy của pha động (đó là quay trở lại về hướng chảy xuôi) và để cho đường nền ổn định trước khi bơm mẫu tiếp.



Hình 4 – Sắc ký đồ của mẫu nhiên liệu diesel

10.2.3 Đối với chuẩn ở Hình 5 đưa ra phương pháp thích hợp để tìm và nhận dạng chính xác MAH_s, DAH_s, và T+AH_s. Hình 5 chỉ ra sắc ký đồ điển hình của mẫu nhiên liệu diesel.

10.2.4 Vẽ đường nền ngay trước khi bắt đầu pic không chứa chất thơm (Điểm A trong Hình 5) đến một điểm trên sắc ký đồ ngay trước điểm thổi ngược (D trong Hình 5).

10.2.5 Vẽ đường dọc từ chỗ lõm (Điểm B trong Hình 5) giữa các chất không chứa vòng thơm và các chất thơm đơn vòng để tạo đường nền.

10.2.6 Vẽ đường dọc từ chỗ lõm (Điểm C trong Hình 5) giữa các chất thơm đơn vòng và các chất thơm hai vòng để tạo đường nền.

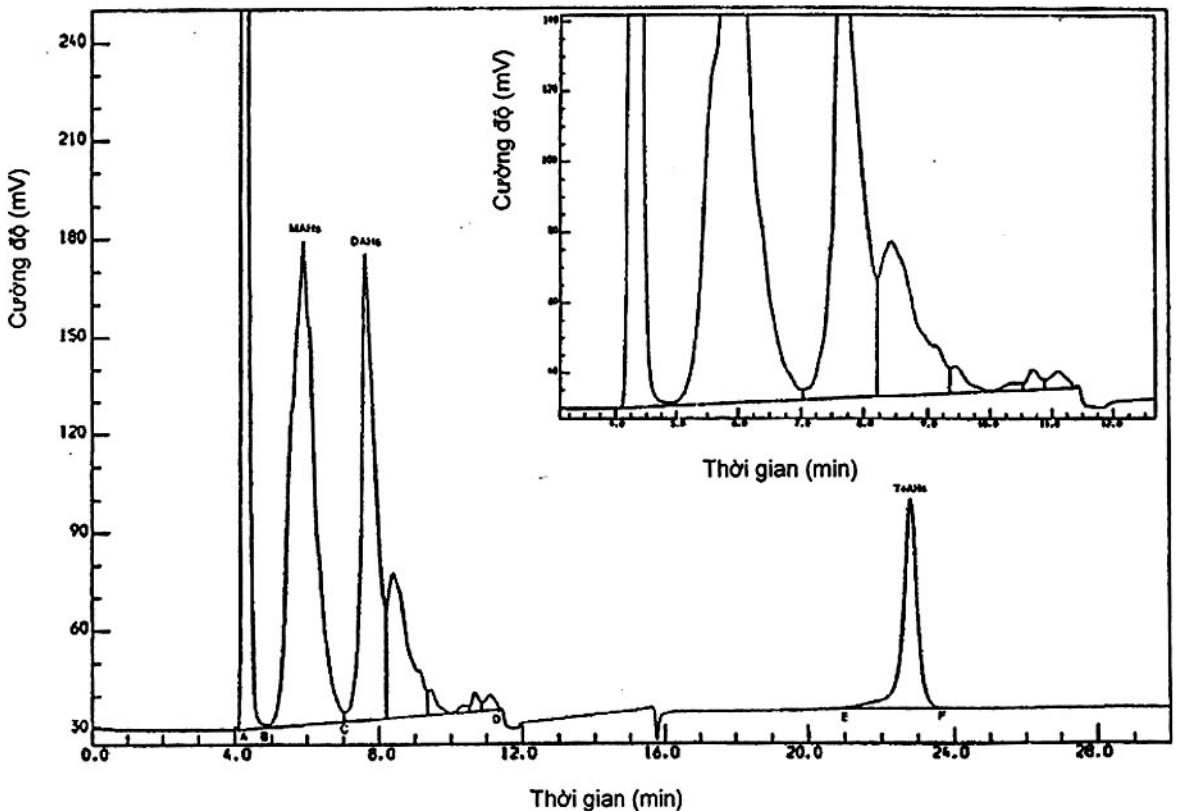
10.2.7 Vẽ đường nền ngay trước khi bắt đầu pic của hydrocacbon thơm chứa ba hoặc nhiều hơn ba vòng thơm (T+AH) (Điểm E trong Hình 5) tới điểm ngay sau nửa giải các hợp chất T+AH (Điểm F trong Hình 5). Có một số xáo trộn đường nền khi khởi động van thổi ngược, cần đợi cho đường nền ổn định trước khi vẽ đường nền sau điểm thổi ngược.

10.2.8 Tích phân diện tích của cấu tử MAHs từ điểm B tới điểm C (xem Hình 5).

10.2.9 Tích phân diện tích của cấu tử DAHs từ điểm C tới điểm D (xem Hình 5).

10.2.10 Tích phân diện tích của cấu tử T+AHs từ điểm E tới điểm F (xem Hình 5).

CHÚ THÍCH 25: Nếu dữ liệu sắc ký được tiến hành tự động, kiểm tra bằng mắt để đảm bảo các thông số tích phân được nhận dạng và tiến hành tích phân các pic một cách chính xác.



Hình 5 – Sắc ký đồ nhận dạng các pic và đường nền được chỉ ra

11 Tính kết quả

11.1 Hàm lượng của các hydrocacbon thơm, MAH_s, DAH_s, và T+ AH_s tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức sau:

% khối lượng MAH_s hoặc DAH_s hoặc T+ AH_s = [(A x S) + I] x V / M (7)

trong đó

- A là diện tích pic của MAH hoặc DAH hoặc T+ AH trong mẫu;
S là độ dốc đường chuẩn của MAH hoặc DAH hoặc T+ AH (% khối lượng/thể tích so với diện tích pic);
I phần chắn của đường chuẩn % khối lượng/thể tích MAH hoặc DAH hoặc T+ AH;
M là khối lượng mẫu được lấy (xem 10.2.1), tính bằng g;
V là tổng thể tích của dung dịch mẫu (xem 10.2.1), tính bằng mL.

CHÚ THÍCH 26: Việc tính toán này có thể được thực hiện trực tiếp bằng hệ thống dữ liệu.

11.2 Hàm lượng của hydrocacbon thơm đa vòng, tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức sau:

% khối lượng POLY-AH = % khối lượng DAH_s + % khối lượng T+AH_s (4)

11.3 Hàm lượng hydrocacbon thơm tổng - Tổng hàm lượng hydrocacbon thơm trong mẫu, tính bằng phần trăm khối lượng là tổng nồng độ của các loại hydrocacbon riêng lẻ (đó là, MAH_s + DAH_s + (T+AH_s)).

12 Báo cáo kết quả

12.1 Báo cáo kết quả hàm lượng hydrocacbon thơm tổng, hydrocacbon thơm đơn vòng (MAH), hydrocacbon thơm hai vòng (DAH), hydrocacbon thơm ba hoặc nhiều hơn ba vòng (T+AH_s) hydrocacbon thơm đa vòng (POLY-AH_s), tính bằng phần trăm khối lượng, chính xác đến 0,1 % khối lượng.

12.2 Báo cáo thử nghiệm bao gồm các thông tin sau:

- 12.2.1 Viện dẫn tiêu chuẩn này TCVN 11589 (ASTM D 6591);
12.2.2 Loại và nhận dạng sản phẩm thử nghiệm;
12.2.3 Kết quả thử nghiệm (xem Điều 11).
12.2.4 Bất kỳ sự sai lệch khỏi quy trình đã quy định, theo thỏa thuận hoặc tùy ý;
12.2.5 Ngày thử nghiệm.

13 Độ chụm và độ chệch

13.1 Độ chụm – Các tiêu chí sau được sử dụng để đánh giá khả năng chấp nhận các kết quả (xác suất là 95 %).

13.1.1 Độ lặp lại – Sự chênh lệch giữa hai kết quả thu được do cùng một thí nghiệm viên thực hiện với cùng một thiết bị dưới các điều kiện vận hành không đổi trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau, đưa ra trong Bảng 2.

13.1.2 Độ tái lập – Sự chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập nhận được do các thí nghiệm viên khác nhau làm việc ở trong những phòng thử nghiệm khác nhau, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài, với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau, đưa ra trong Bảng 2.

13.1.3 Độ chệch – Vì không có giá trị vật liệu chuẩn được chấp nhận tại thời điểm hiện tại nên chưa có thông tin về độ chệch trong TCVN 11589 (ASTM D 6591), xác định các loại hydrocarbon thơm trong nhiên liệu chưng cất trung bình.

Bảng 2 – Các giá trị độ chụm

Loại chất thơm	Dải % khối lượng	Độ lặp lại	Độ tái lập
Hydrocarbon thơm đơn vòng (MAH _s)	4 đến 40	0,026 (X ^A + 14,7)	0,063 (X + 17,3)
Hydrocarbon thơm hai vòng (DAH _s).	0 đến 20	0,1 (X+2,6)	0,32 (X + 1,8)
Hydrocarbon thơm ba và nhiều hơn ba vòng (T+AH _s)	0 đến 6	0,12 (X+0,6)	0,64 (X + 0,3)
Hydrocacbo thơm đa vòng (POLY-AH _s)	0 đến 26	0,13 (X+2,5)	0,29 (X + 2,5)
Tổng các hydrocarbon thơm	4 đến 65	0,036 (X+1,5)	0,116 (X + 6,3)
^ X Trung bình các kết quả được so sánh			

Phụ lục A

(Tham khảo)

Khuyến nghị lựa chọn và sử dụng các cột sắc ký

A.1 Chiều dài cột từ 150 mm đến 300 mm với đường kính bên trong từ 4 mm đến 5 mm đạt yêu cầu. Để tránh hư hại cột phân tích thì phải sử dụng cột bảo vệ (ví dụ, cột có chiều dài là 30 mm, đường kính trong là 4,6 mm được nhồi bằng silica hoặc amino-silica) và thay thế nó thường xuyên.

A.2 Những thay đổi giữa các lô về độ phân giải và độ chọn lọc của các loại hydrocacbon thơm đã được ghi nhận ở một vài pha tĩnh thương mại. Các phòng thử nghiệm được khuyến nên thử nghiệm các cột riêng lẻ trước khi mua để đảm bảo chúng đáp ứng các yêu cầu tối thiểu về độ phân giải và độ chọn lọc của tiêu chuẩn này.

A.3 Các cột mới thường được vận chuyển trong dung môi khác với pha động dùng trong tiêu chuẩn này và luyện cột bằng pha động (heptan) để làm sạch cột trước khi sử dụng phân tích thường xuyên. Nên luyện cột ít nhất 2 h tại tốc độ dòng 1 mL/min nhưng thời gian dài hơn lên đến hai ngày thì đôi khi lại là cần thiết. Ngoài ra, có thể sử dụng tốc độ dòng giảm (ví dụ 0,25 mL/min) để đáp ứng thời gian tối thiểu 12 h (ví dụ, qua đêm).

A.4 Hầu hết các cột sử dụng trong nghiên cứu độ chụm liên phòng có tính ổn định lâu dài và thời gian sống của cột lên tới hai hoặc nhiều năm. Tuy nhiên trong trường hợp không có biện pháp kiểm soát chất lượng phù hợp thì thí nghiệm viên có thể không phát hiện được sự thay đổi nhỏ về hiệu suất của cột được. Các phòng thử nghiệm được khuyến nên ghi lại một cách thường xuyên áp suất đầu cột và thời gian lưu của chất hiệu chuẩn như là một công cụ kiểm soát đơn giản cho hệ thống giám sát và hiệu suất cột. Khuyến nghị tham gia vào hệ thống giám sát độ chụm của các phòng thử nghiệm liên phòng và thường xuyên xác nhận tính hợp lệ và/hoặc dùng chất chuẩn nội gas oil như một phần của quy trình kiểm tra và đánh giá cột.

A.5 Cột đã sử dụng, không đáp ứng các yêu cầu của tiêu chuẩn có thể tái sinh, bằng cách thổi cột theo chế độ ngược dòng bằng dung môi phân cực (ví dụ, dung môi phân cực diclorometan, tốc độ dòng 1 mL/min trong 2 h) và sau đó luyện lại như với cột mới. Trước khi loại bỏ cột đã sử dụng, khuyến nghị nên kiểm tra thật cẩn thận tất cả các bộ phận của hệ thống như sự rò rỉ, thể tích chết, tắc nghẽn cục bộ của bộ lọc, hoặc cả hai, cột thủy tinh, hệ thống ống, kim phun/vị trí phun và van quay (roto xoay van) đó là những yếu tố góp phần làm giảm hiệu quả của cột.

A.6 Trong nghiên cứu độ chụm liên phòng, các cột và pha tĩnh sau là đáp ứng các yêu cầu về độ phân giải và độ chọn lọc của phương pháp thử nghiệm này:

- A.6.1 Cột nước Spherisorb, 3 NH₂.
 - A.6.2 Cột nước Spherisorb, 5 NH₂.
 - A.6.3 Cột UBondapak, kích thước hạt 10 μm, NH₂.
 - A.6.4 Cột Whatman 5 PAC.
 - A.6.5 Cột Lichrosphere, kích thước hạt 5 μm, 100 NH₂.
-