

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 12015:2017
ASTM D 6839-16**

Xuất bản lần 1

**NHIÊN LIỆU ĐỘNG CƠ ĐÁNH LỬA - XÁC ĐỊNH CÁC LOẠI
HYDROCACBON, CÁC HỢP CHẤT OXYGENAT VÀ
BENZEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

Standard Test Method for Hydrocarbon Types, Oxygenated Compounds, and Benzene in Spark Ignition Engine Fuels by Gas Chromatography

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 12015:2017 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 6839–16 *Standard test method for hydrocarbon types, oxygenated compounds, and benzene in spark ignition engine fuels by gas chromatography* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 6839–16 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 12015:2017 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC2 *Nhiên liệu lỏng – phương pháp thử biến soạn*, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Nhiên liệu động cơ đánh lửa - Xác định các loại hydrocacbon, các hợp chất oxygenat và benzen bằng phương pháp sắc ký khí

Standard test method for hydrocarbon types, oxygenated compounds, and benzene in spark ignition engine fuels by gas chromatography

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định định lượng các hydrocacbon no, các olefin, các hydrocacbon thơm và các oxygenat trong nhiên liệu động cơ đánh lửa bằng sắc ký khí đa chiều. Mỗi loại hydrocacbon được báo cáo hoặc là theo số cacbon (xem Chú thích 1) hoặc theo tổng.

CHÚ THÍCH 1: Có thể có sự chồng chéo giữa các hydrocacbon thơm C₉ và C₁₀, tuy nhiên, tổng là chính xác. Isopropyl benzen được phân giải từ các hydrocacbon thơm C₈ và gộp với các hydrocacbon thơm C₉ khác.

1.2 Tiêu chuẩn này không áp dụng để xác định các hợp chất hydrocacbon riêng lẻ ngoại trừ benzen.

1.3 Tiêu chuẩn này được chia thành hai phần, phần A và phần B.

1.3.1 Phần A áp dụng cho xăng động cơ ô tô có độ chụm (Bảng 9) nhận được với tổng hàm lượng hydrocacbon thơm lên đến 50 % thể tích, tổng hàm lượng olefin từ 1,5 % lên đến 30 % thể tích, các hợp chất oxygenat từ 0,8 % đến 15 % thể tích, tổng hàm lượng oxy từ 1,5 % lên đến 3,7 % khối lượng và hàm lượng benzen lên tới 2 % thể tích. Mặc dù phương pháp thử này có thể được sử dụng để xác định hàm lượng olefin cao hơn lên đến 50 % thể tích, nhưng độ chụm của olefin chỉ được thử nghiệm trong dải từ 1,5 % đến 30 % thể tích. Phương pháp cũng được thử nghiệm đối với hàm lượng ete lên đến 22 % thể tích nhưng dữ liệu độ chụm chưa được xác định.

1.3.1.1 Tiêu chuẩn này được xây dựng riêng để phân tích xăng động cơ ô tô có chứa các hợp chất oxygenat, nhưng tiêu chuẩn này cũng được áp dụng cho các loại hydrocacbon khác có dải sôi tương tự, chẳng hạn như naphta và reformat.

1.3.2 Phần B mô tả quy trình phân tích các nhóm oxygenat (etanol, metanol, các ete, ancol từ C₃ đến C₅) trong nhiên liệu chứa etanol nằm trong khoảng từ 50 % đến 85 % (hàm lượng oxy từ 17 % đến 29 %). Xăng được pha loãng với các hợp chất không chứa oxygenat để hàm lượng etanol thấp hơn đến giá trị dưới 20 % trước khi phân tích bằng sắc ký khí. Dung môi pha loãng không được xem xét trong việc tích phân, điều này có trong báo cáo kết quả các mẫu không pha loãng sau khi chuẩn hóa tới 100 %.

1.4 Các hợp chất oxygenat quy định trong TCVN 7332 (ASTM D 4815) đã được kiểm tra xác nhận không gây nhiễu các hydrocacbon. Các hợp chất oxygenat đã được thử nghiệm trong phạm vi bộ mẫu liên phòng bao gồm: MTBE, etanol, ETBE, TAME, iso-propanol, isobutanol, tert-butanol và metanol. Dữ liệu độ chum được suy ra đối với metanol không phù hợp với phép tính độ chum như được trình bày trong tiêu chuẩn này. Tiêu chuẩn này cũng được áp dụng để kiểm tra xác nhận n-propanol, axeton và di-isopropyl ete (DIPE). Tuy nhiên, chưa có dữ liệu độ chum được xác định cho các hợp chất này.

1.4.1 Các hợp chất oxygenat khác có thể được xác định và định lượng bằng TCVN 7332 (ASTM D 4815) hoặc TCVN 10219 (ASTM D 5599).

1.5 Phương pháp này hài hòa với ISO 22854.

1.6 Tiêu chuẩn này bao gồm phần độ chêch tương đối cho các quy định olefin tổng của nhiên liệu động cơ đánh lửa. Độ chêch này được báo cáo trên cơ sở đánh giá độ chính xác theo ASTM D 6708 giữa TCVN 12015 (ASTM D 6839) và TCVN 7330 (ASTM D 1319) vì TCVN 12015 (ASTM D 6839) có thể thay thế cho TCVN 7330 (ASTM D 1319). Phương trình tương quan được suy ra trong ASTM 6708 chỉ áp dụng cho nhiên liệu có dài nồng độ olefin tổng từ 0,2 % đến 18,2 % thể tích được xác định bằng TCVN 12015 (ASTM D 6839). Áp dụng TCVN 7330 (ASTM D 1319) cho nhiên liệu có dài nồng độ olefin từ 0,6 % đến 20,6 % thể tích như được báo cáo trong TCVN 7330 (ASTM D 1319).

1.7 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Không sử dụng hệ đo lường khác trong tiêu chuẩn này.

1.8 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 đây rất cần thiết cho việc 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 sửa đổi, bổ sung (nếu có).

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 7332 (ASTM D 4815) Xăng – Xác định hợp chất MTBE, ETBE, TAME, DIPE, rượu – amyl và rượu từ C₁ đến C₄ bằng phương pháp sắc ký khí.

TCVN 10219 (ASTM D 5599) Xăng – Xác định oxygenat bằng sắc ký khí và detector ion hóa ngọn lửa chọn lọc oxy.

ASTM D 4307, *Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards (Hướng dẫn chuẩn bị hỗn hợp chất lỏng sử dụng làm chuẩn phân tích)*.

ASTM D 6708, *Practice for statistical assessment and improvement of expected agreement between two test methods that purport to measure the same property of a material (Phương pháp đánh giá thống kê và cải tiến sự hòa hợp giữa hai phương pháp nhằm mục đích đo lường các đặc tính giống nhau của vật liệu)*.

ISO 4259, *Petroleum products- Determination and application of precision data in relation to methods of test (Sản phẩm dầu mỏ – Xác định và ứng dụng dữ liệu độ chụm trong mối quan hệ với các phương pháp thử nghiệm)*.

ISO 22854, *Liquid petroleum products – Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive motor gasoline – Multidimensional gas chromatography method (Sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng – Xác định các loại hydrocacbon và oxygenat trong xăng động cơ ô tô bằng phương pháp sắc ký khí đa chiều)*.

3 Thuật ngữ và định nghĩa

3.1 Định nghĩa

3.1.1

Oxygenat (oxygenate)

Hợp chất hữu cơ chứa oxy, được sử dụng làm nhiên liệu hoặc phụ gia cho nhiên liệu, ví dụ, các ancol và các ete khác nhau.

3.2 Định nghĩa các thuật ngữ riêng của tiêu chuẩn này

3.2.1

Hydro hóa (hydrogenation)

Quá trình cộng hydro vào các phân tử olefin là kết quả của phản ứng xúc tác.

3.2.1.1 Giải thích – Hydro hóa được thực hiện khi các olefin trong mẫu tiếp xúc với platin ở nhiệt độ 180 °C với có mặt của hydro. Các olefin được chuyển hóa thành các hợp chất bão hòa hydro có cùng số cacbon và cùng cấu trúc. Các monoolefin và diolefin chuyển hóa thành các parafin trong khi các cycloolefin và cyclodien chuyển hóa thành các cycloparafin.

3.1.2

Bẫy (trap)

Thiết bị sử dụng để giữ lại một cách chọn lọc các phần cụ thể của mẫu thử (các hydrocacbon riêng lẻ hoặc các nhóm hydrocacbon, các oxygenat riêng lẻ hoặc các nhóm oxygenat) và để giải phóng các cấu tử đã giữ lại bằng cách thay đổi nhiệt độ bẫy .

3.3 Các từ viết tắt

- 3.2.1 ETBE: Etyl – tert- butylete.
- 3.2.2 MTBE: Metyl – tert- butylete.
- 3.2.3 TAME: Tert – amyl– metylete.
- 3.2.4 DIPE: Di – isopropylete.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Mẫu đại diện được đưa vào hệ thống sắc ký khí được điều khiển bằng máy vi tính bao gồm các van chuyển, cột, chất xúc tác hydro hóa olefin, tất cả vận hành ở các nhiệt độ khác nhau. Các van được vận hành tại các thời điểm đã được xác định trước để hướng các phần mẫu vào các cột và bẫy thích hợp. Trong quá trình phân tích, các cột tách các phần mẫu này theo trình tự thành các nhóm của các loại hydrocacbon khác nhau được rửa giải tới detector ion hóa ngọn lửa.

4.2 Nồng độ khối lượng của mỗi hợp chất hoặc nhóm hydrocacbon phát hiện được sẽ xác định bằng cách áp hệ số đáp ứng vào diện tích các pic được phát hiện sau đó chuẩn hóa về 100 %. Đối với các mẫu chứa metanol hoặc các oxygenat khác không được xác định bằng phương pháp thử này thì các kết quả hydrocacbon được chuẩn hóa 100 % rồi trừ đi giá trị của các oxygenat này xác định theo phương pháp thử khác chẳng hạn như TCVN 7332 (ASTM D 4815) hoặc TCVN 10219 (ASTM D 5599).

4.3 Nồng độ thể tích của mỗi hợp chất hoặc nhóm hydrocacbon phát hiện được sẽ được xác định bằng cách áp các hệ số khối lượng riêng vào nồng độ khối lượng đã tính của các pic phát hiện được ngay sau khi chuẩn hóa 100 %.

5 Ý nghĩa và sử dụng

5.1 Sự hiểu biết về thành phần nhiên liệu động cơ đánh lửa rất hữu ích cho việc tuân thủ quy định, kiểm soát quá trình và đảm bảo chất lượng.

5.2 Xác định định lượng olefin và các loại hydrocacbon khác trong nhiên liệu động cơ đánh lửa được yêu cầu để phù hợp với quy chuẩn kỹ thuật.

5.3 Phương pháp này không áp dụng cho nhiên liệu M85 có chứa 85 % metanol.

6 Các cản trở

6.1 Một số loại hợp chất chứa lưu huỳnh bị hấp phụ không thuận nghịch trong các bẫy olefin làm giảm dung lượng giữ các olefin của bẫy. Các hợp chất chứa lưu huỳnh cũng được hấp phụ trong

các bãy ancol và bãy ete-ancol-chất thơm (EAA). Tuy nhiên, nhiều loại nhiên liệu động cơ đánh lửa đã được phân tích không làm hư hại đáng kể tính năng của các bãy này.

6.2 Các chất màu thương mại được sử dụng để phân biệt giữa các loại và cấp độ của nhiên liệu động cơ đánh lửa đã được chứng minh là không gây nhiễu trong phương pháp thử này.

6.3 Phụ gia chất tẩy rửa thương mại được sử dụng để phân biệt giữa các loại và cấp chất lượng của nhiên liệu động cơ đánh lửa đã được chứng minh là không gây nhiễu trong phương pháp thử này.

6.4 Nước hòa tan trong nhiên liệu động cơ đánh lửa đã được chứng minh là không gây nhiễu trong phương pháp thử này.

7 Thiết bị, dụng cụ

7.1 Hệ thống thiết bị hoàn chỉnh để đạt độ chụm theo các dữ liệu trình bày trong Điều 14 gồm có máy sắc ký khí được điều khiển bằng máy vi tính, bơm mẫu tự động và các cải biến phần cứng cụ thể. Các cải biến này bao gồm cột, bãy, bộ phản ứng hydro hóa và các van, chúng được mô tả trong 7.7 và Điều 8. Hình 1 minh họa sơ đồ thiết bị diễn hình (xem Chú thích 4). Có thể sử dụng các sơ đồ, các bộ phận hoặc các điều kiện khác miễn là chúng có khả năng tách được các cầu từ và cho độ chụm tương đương hoặc tốt hơn độ chụm được nêu trong các bảng độ chụm.

7.2 Máy sắc ký khí, có khả năng vận hành ở nhiệt độ đã được lập trình tại các nhiệt độ quy định, thiết bị có một cửa nạp mẫu được gia nhiệt hóa hơi nhanh, detector ion hóa ngọn lửa, bộ kiểm soát lưu lượng và bộ điều khiển máy vi tính.

7.3 Hệ thống nạp mẫu, sử dụng bơm chất lỏng tự động, thể tích bơm phải được lựa chọn sao cho không được vượt quá dung lượng của cột và sao cho đảm bảo độ tuyến tính của detector.

7.3.1 Thể tích bơm là $0,1 \mu\text{L}$ thì được cho là đạt yêu cầu.

7.4 Bộ kiểm soát áp suất và lưu lượng khí, có độ chính xác phù hợp để cung cấp khí mang tới hệ thống sắc ký, khí hydro cho bộ phản ứng hydro hóa, khí hydro và không khí tới detector ion hóa ngọn lửa với lưu lượng và áp suất tái lập. Lưu lượng khí làm nguội các bộ phận cụ thể của hệ thống và làm nguội cho việc vận hành van tự động cũng được yêu cầu phải kiểm soát.

7.5 Hệ thống thu thập dữ liệu điện tử, phải đáp ứng hoặc vượt các yêu cầu kỹ thuật sau (xem Chú thích 2):

7.5.1 Dung lượng 150 pic đối với mỗi phép phân tích.

7.5.2 Tính phần trăm diện tích chuẩn hóa với hệ số đáp ứng

7.5.2.1 Tính tổng diện tích các pic được chia tách hoặc nhóm các cầu từ rửa giải tại các thời gian lưu cụ thể.

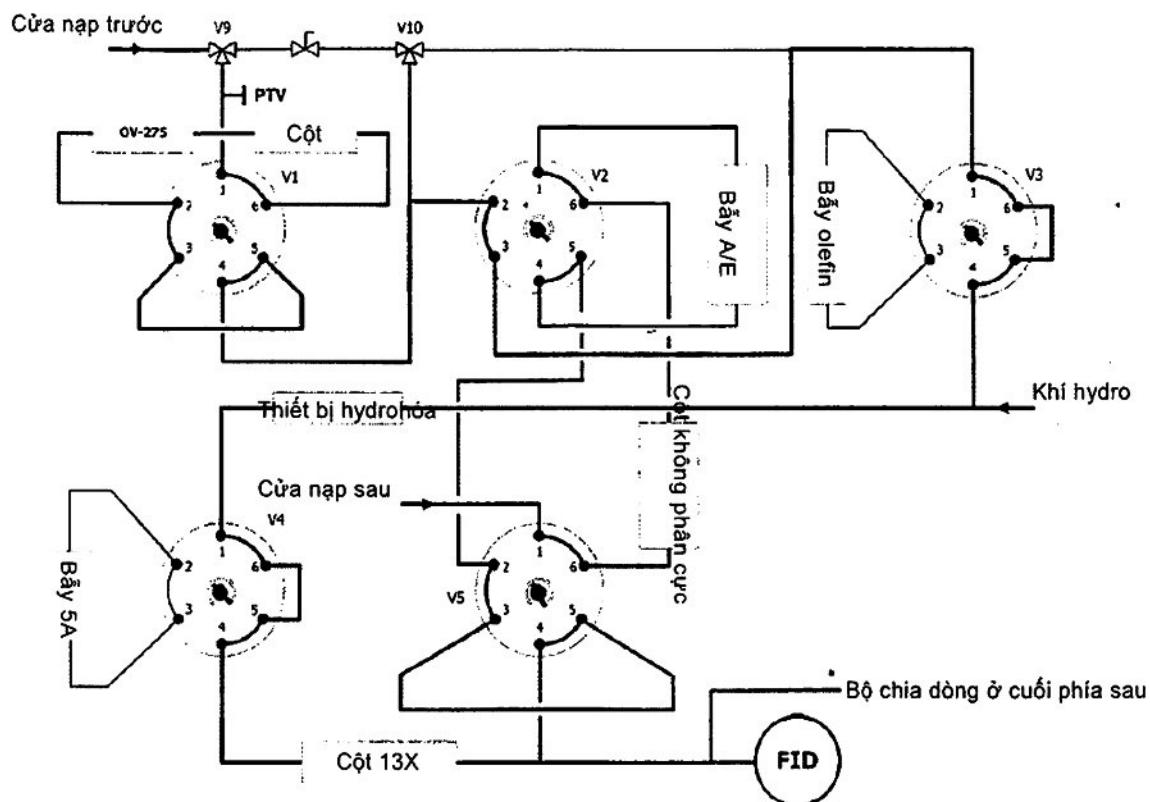
7.5.3 Có khả năng loại bỏ nhiễu và sai số.

7.5.4 Tốc độ lấy mẫu đối với các pic nhanh (< 0.5 s) (tần số > 20 Hz đạt 10 điểm qua pic).

7.5.5 Phát hiện độ rộng pic trong các dải pic hẹp và dải pic rộng.

7.5.6 Phải thẳng góc, và tiếp tuyến, tùy theo yêu cầu

CHÚ THÍCH 2: Tiêu chuẩn phần mềm cung cấp là đạt yêu cầu.



Hình 1 – Sơ đồ cấu tạo thiết bị điện hình

7.6 Bộ kiểm soát nhiệt độ các bộ phận của hệ thống

Yêu cầu có bộ kiểm soát nhiệt độ độc lập của nhiều cột và nhiều bẫy, xúc tác hydro hóa, các van chuyển của cột và dòng mẫu. Tất cả các bộ phận của hệ thống tiếp xúc với mẫu phải được giữ nhiệt đến nhiệt độ ngăn ngừa được ngưng tụ của bất kỳ cấu tử mẫu nào. Bảng 1 liệt kê các bộ phận của hệ thống và nhiệt độ vận hành (xem 7.6.1). Một số bộ phận yêu cầu vận hành ở chế độ đằng nhiệt, một số bộ phận yêu cầu giữ nhiệt và làm nguội nhanh, trong khi đó một số khác yêu cầu lập trình nhiệt độ tái lập. Nhiệt độ được chỉ ra là loại điện hình; Tuy nhiên, các hệ thống kiểm soát được sử dụng phải có khả năng vận hành tại nhiệt độ trong khoảng ± 20 °C so với nhiệt độ chỉ định để phù hợp với các hệ thống cụ thể. Kiểm soát nhiệt độ có thể bằng bất kỳ thiết bị nào miễn sao đáp ứng các yêu cầu được liệt kê trong Bảng 1.

7.6.1 Các bộ phận của hệ thống và nhiệt độ được liệt kê trong Bảng 1 và Điều 8 là rõ ràng cho kỹ thuật viên sử dụng để thu được dữ liệu độ chụm trình bày trong Điều 14. Các cột và bẫy khác cũng sẽ đạt yêu cầu sử dụng nếu chúng có thể thực hiện thỏa đáng việc phân tách theo đúng yêu cầu nhưng có thể cần phải yêu cầu sử dụng các nhiệt độ khác với nêu trên.

7.7 **Van, van chuyển ở cột và bẫy** – Khuyến nghị sử dụng các van chuyển tự động phù hợp. Các van sử dụng cho máy sắc ký khí phải đáp ứng các yêu cầu sau:

7.7.1 Các van phải có khả năng hoạt động liên tục tại nhiệt độ vận hành tránh sự ngưng tụ mốc.

7.7.2 Các van phải được làm bằng vật liệu không phản ứng với mốc trong các điều kiện phân tích. Thép không gỉ, nhựa perfluoroalkoxy alkan (PFA) và nhựa polyimide là đạt yêu cầu.

7.7.3 Các van phải có thể tích bên trong nhỏ nhưng hạn chế không đáng kể lưu lượng khí mang ở các điều kiện phân tích.

7.7.4 Các van, ống, chất xúc tác, các cột, các bẫy và các vật liệu khác mới mà tiếp xúc với mốc hoặc nguồn khí có thể yêu cầu ổn định trước khi vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

7.8 **Độ tinh khiết của khí**, loại bỏ độ ẩm và oxy ra khỏi khí heli, loại bỏ độ ẩm và các hydrocacbon ra khỏi khí hydro và loại bỏ độ ẩm và các hydrocacbon ra khỏi không khí.

Bảng 1– Dài nhiệt độ kiểm soát các bộ phận của hệ thống

Bộ phận	Dài nhiệt độ vận hành điển hình, °C	Thời gian già nhiệt tối đa, min	Thời gian làm nguội tối thiểu, min
Bẫy ancol	60 đến 280	2	5
Cột phân cực	130	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt
Cột không phân cực	130	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt
Bẫy olefin	120 đến 280	1	5
Cột rây phân tử loại 13X	90 đến 430	Chương trình lập trình nhiệt độ, 10°/min	Chương trình lập trình nhiệt độ, 10°/min
Bẫy ete-ancol-hydrocacbon thơm (EAA)	70 đến 280	1	5
Xúc tác hydrohóa	180	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt
Các van chuyển trên cột	130	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt
Dòng mẫu	130	Đẳng nhiệt	Đẳng nhiệt

8 Thuốc thử và vật liệu

8.1 Không khí nén, có hàm lượng hydrocacbon tổng và H₂O mỗi loại < 10 mg/kg.

CẢNH BÁO: Khí nén dưới áp suất cao hỗ trợ cháy.

8.2 Khí mang, heli hoặc nitơ, có độ tinh khiết 99,999 %, hàm lượng H₂O < 0,1 mg/kg.

CẢNH BÁO: Khí nén dưới áp suất cao.

CHÚ THÍCH 3: Các thông số vận hành của hệ thống chẳng hạn như nhiệt độ cột và nhiệt độ bẫy, lưu lượng khí mang và thời điểm chuyển van phụ thuộc vào loại khí mang được sử dụng. Việc sử dụng nitơ làm khí mang có thể không khả thi với tất cả các cấu hình. Liên hệ với nhà sản xuất thiết bị để biết thông tin cụ thể hoặc cách hướng dẫn sử dụng khí nitơ.

8.3 Hydro, có độ tinh khiết 99,999 %, hàm lượng H₂O < 0,1 mg/kg.

CẢNH BÁO: Khi rất dễ cháy dưới áp suất cao.

8.4 Cột, bẫy và xúc tác hydro hóa (Các bộ phận của hệ thống) – Phải sử dụng các cột và các bẫy phù hợp để các nhóm hóa chất nhất định được hấp thụ thuận nghịch (ví dụ được nêu trong Bảng 1, xem 7.6.1). Mỗi bộ phận của hệ thống được kiểm soát nhiệt độ độc lập như mô tả trong 7.6 và Bảng 1. Tham khảo Hình 1 về vị trí của các bộ phận trong hệ thống (xem Chú thích 4). Danh mục các bộ phận liệt kê dưới đây có nêu các hướng dẫn để xem xét lựa chọn cho phù hợp. Các hướng dẫn này mô tả các nhiệt độ và thời gian sử dụng trong một hệ thống điển hình. Có thể sử dụng các lựa chọn khác về thời gian và nhiệt độ miễn là thu được sự tách như mô tả và các đặc tính tách của toàn bộ hệ thống không bị giới hạn.

CHÚ THÍCH 4: Hình 1 trình bày bẫy bổ sung, Rây phân tử 5A, và van quay V4 không yêu cầu đổi với phương pháp này. Chúng được thể hiện trong Hình 1 vì sự có mặt của chúng trong thiết bị thường đưa ra số liệu độ chụm. Chúng có thể được sử dụng cho các phép phân tích chi tiết hơn với yêu cầu phải xác định iso-n parafin, iso-n olefin không thuộc phạm vi áp dụng của phương pháp này. Phương pháp này không có các số liệu thống kê liên quan đến việc sử dụng chúng.

8.4.1 Bẫy ancol – Trong dải nhiệt độ từ 140 °C đến 160 °C, trong 2 min đầu tiên sau khi bơm mẫu, bẫy này phải rửa giải được benzen, toluen, toàn bộ các parafin, các olefin, naphten và ete trong khi giữ lại các hydrocacbon thơm C8+, toàn bộ ancol và các cấu tử khác trong mẫu.

8.4.1.1 Ở nhiệt độ 280 °C, tất cả các cấu tử được giữ lại từ 8.4.1 sẽ rửa giải trong vòng 2 min khi bẫy được thổi ngược.

8.4.2 Cột phân cực – Ở nhiệt độ 130 °C, trong 5 min đầu sau khi bơm mẫu cột này phải giữ lại tất cả các cấu tử hydrocacbon thơm trong mẫu lâu hơn thời gian được yêu cầu để rửa giải toàn bộ các cấu tử không thơm có điểm sôi dưới 185°C.

8.4.2.1 Cột phải rửa giải benzen, toluen và các cấu tử không thơm có điểm sôi dưới 215 °C trong vòng 10 min nạp các hợp chất này vào trong cột.