

Phân tích methanol trong xăng bằng kỹ thuật chiết lỏng - lỏng kết hợp sắc ký khí detector ion hóa ngọn lửa (GC-FID)

Hoàng Thị Hương Thảo^{1*}, Nguyễn Diệu Xuân², Mai Thị Phương Thảo¹, Khuất Ngọc Hải¹, Vũ Đức Lợi³

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

³Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam - Hàn Quốc, Km29 Đại lộ Thăng Long, xã Hòa Lạc, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 17/3/2025; ngày chuyển phân biện 19/3/2025; ngày nhận phân biện 9/4/2025; ngày chấp nhận đăng 14/4/2025

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, methanol trong xăng được phân tích bằng kỹ thuật chiết lỏng - lỏng kết hợp phương pháp sắc ký khí - detector ion hóa ngọn lửa (GC-FID). Methanol trong mẫu được chuyển sang pha nước bằng kỹ thuật chiết lỏng - lỏng trước khi được phân tách trên cột Restek Rtx-Wax và được phát hiện bằng detector FID. Các điều kiện sắc ký khí bao gồm: chương trình nhiệt độ cột tách, tỷ lệ chia dòng, tốc độ khí mang được khảo sát và lựa chọn để phù hợp với mục tiêu phân tích methanol trong xăng. Nồng độ methanol trong xăng tuyến tính tốt trong khoảng 3,96-7920 mg/l với $R^2 > 0,99$. Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp lần lượt là 1,49 và 4,96 mg/l. Độ lặp của phương pháp đạt 4,60-6,99%, hiệu suất thu hồi methanol trong xăng đạt 92,4-98,6%. Các kết quả này cho thấy, phương pháp phân tích đã phát triển đáp ứng được các yêu cầu về độ chính xác và có thể áp dụng để xác định hàm lượng methanol trong các mẫu xăng.

Từ khóa: chiết lỏng - lỏng, hóa phân tích, methanol, sắc ký khí - detector ion hóa ngọn lửa, xăng.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.7, 2.11

Determination of methanol in gasoline using liquid-liquid extraction and gas chromatography-flame ionisation detector (GC-FID)

Thi Huong Thao Hoang^{1*}, Dieu Xuan Nguyen², Thi Phuong Thao Mai¹, Ngoc Hai Khuat¹, Duc Loi Vu³

¹Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

³Vietnam - Korea Institute of Science and Technology, Km29 Thang Long Avenue, Hoa Lac Commune, Hanoi, Vietnam

Received 17 March 2025; revised 9 April 2025; accepted 14 April 2025

Abstract:

The concentration of methanol in gasoline was determined using liquid-liquid extraction and gas chromatography-flame ionisation detector (GC-FID). Methanol was transferred into the aqueous phase by liquid-liquid extraction before being separated on a Restek Rtx-Wax column and detected using a flame ionisation detector (FID). Gas chromatographic conditions, including column temperature programme, split ratio, and carrier gas flow rate, were investigated and selected to meet the requirement for methanol analysis. The methanol concentration in gasoline showed good linearity over the range of 3.96-7920 mg/l, with $R^2 > 0.99$. The method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL) were 1.49 and 4.96 mg/l, respectively. The method precision, expressed as RSD, ranged from 1.49 to 4.96. The extraction recovery of methanol in gasoline ranged from 92.4 to 98.6%. The results indicated that the developed method meets accuracy requirements and is suitable for the determination of methanol in gasoline samples.

Keywords: analytical chemistry, gas chromatography-flame ionisation detector, gasoline, liquid-liquid extraction, methanol.

Classification numbers: 2.4, 2.7, 2.11

*Tác giả liên hệ: Email: huongthao@ich.vast.vn

1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, methanol là một trong những phụ gia tiềm năng trong ngành sản xuất xăng. Methanol có thể được trộn vào xăng để tăng chỉ số octane - chỉ số đặc trưng cho tính chống kích nổ của xăng [1]. Khi đốt cháy, xăng trộn methanol cho khí thải sạch hơn so với xăng thông thường [2, 3]. Ngoài ra, methanol có giá thành rẻ và dễ tiếp cận, do có thể được sản xuất từ các nguồn năng lượng phi dầu mỏ như khí tự nhiên hay sinh khối [4]. Tuy nhiên, methanol cũng là hóa chất độc hại, cần có sự kiểm soát chặt chẽ. Khi xâm nhập cơ thể, methanol chuyển hóa thành formaldehyde và axit formic, gây tổn thương hệ thần kinh, thị giác và nội tạng [5]. Đối với xăng, methanol trong xăng có thể kết hợp với hơi ẩm tạo thành pha methanol - nước ăn mòn các bộ phận nhựa, kim loại trong hệ thống phân phối nhiên liệu và động cơ, làm rò rỉ nhiên liệu và tăng nguy cơ cháy nổ [6]. Điều này đặc biệt nguy hiểm đối với phương tiện và người sử dụng phương tiện khi các cơ sở kinh doanh tự ý thêm methanol vào xăng. Hiện nay, các quốc gia có quy định khác nhau về hàm lượng cho phép của methanol trong xăng. Theo quy định của châu Âu và Cơ quan Bảo vệ môi trường Mỹ (EPA), nồng độ tối đa của methanol trong xăng là 3 và 2,67% [7]. Tại Việt Nam, theo QCVN 1:2015/BKHCN giới hạn hàm lượng methanol trong xăng phải ở ngưỡng không phát hiện [8]. Vì vậy, để kiểm soát chặt chẽ hàm lượng methanol trong xăng, việc phát triển phương pháp phân tích phù hợp là thực sự cần thiết.

Hiện nay, methanol trong xăng được xác định bằng một số phương pháp như quang phổ hồng ngoại [9, 10], sắc ký lỏng [11], sắc ký khí - detector dẫn nhiệt hoặc detector ion hóa ngọn lửa sử dụng nhiều cột tách ghép nối nhau [12, 13]. Tuy nhiên, các phương pháp này đều có nhiều hạn chế như giới hạn phát hiện lớn, dễ bị ảnh hưởng bởi nền mẫu, quá trình xử lý mẫu phức tạp, tốn nhiều thời gian, chi phí cao. Phương pháp GC-FID nổi bật nhờ độ nhạy cao, khả năng xử lý nền mẫu phức tạp, và tính chính xác, là lựa chọn hiệu quả trong phân tích methanol. Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã xây dựng quy trình phân tích methanol trong xăng bằng kỹ thuật chiết lỏng - lỏng kết hợp phương pháp GC-FID.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thiết bị và hóa chất

Các thiết bị thực hiện nghiên cứu bao gồm: Hệ thống sắc ký khí GC-1310 trang bị bộ tiêm mẫu tự động AOC 20i, cột tách Restek Rtx-Wax (cột có chiều dài 30 m, đường kính 0,32 mm, bề dày pha tĩnh 1 μm) và detector ion hóa ngọn lửa (Shimadzu, Nhật Bản); máy lắc WhirliMixer (Fisher, Anh), máy ly tâm (Janetzki T32A).

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm Methanol (99,9%), Etanol (99,9%) do Hãng Merck cung cấp, nước cất siêu sạch và mẫu xăng chuẩn M-GRO-CAL-IS-SET ASTM/EPA Gasoline Refinery Oxygenates Calibration Kit, Lot 221039035 do AccuStandard cung cấp.

2.2. Thực nghiệm

Lựa chọn điều kiện chiết methanol trong xăng sang pha nước: Trong khảo sát này, methanol trong xăng được chiết sang pha nước bằng kỹ thuật chiết lỏng - lỏng với tỷ lệ thể tích xăng:nước lần lượt là 5:1, 2:1, 1:1, 1:2 và 1:5. Hỗn hợp xăng - nước được lắc đều trong 2 phút, ly tâm với tốc độ 1500 vòng/phút trong 10 phút, sau đó loại bỏ pha xăng, lấy pha nước để đo GC-FID. Hiệu suất chiết được tính dựa trên mẫu thêm chuẩn theo công thức sau:

$$H = \frac{C_{m+c} - C_m}{C_c} \times 100\%$$

trong đó, H là hiệu suất chiết methanol (%); C_{m+c} là nồng độ mẫu thêm chuẩn (mg/l); C_m là nồng độ mẫu ban đầu (mg/l); C_c là nồng độ thêm chuẩn (mg/l).

Lựa chọn các điều kiện GC-FID để phân tích methanol trong xăng: Các điều kiện sắc ký khí phân tích methanol trong xăng được lựa chọn khảo sát bao gồm: 4 tỷ lệ chia dòng (không chia dòng, 1:5, 1:10 và 1:20), 3 chương trình nhiệt độ (bảng 1) và tốc độ dòng khí mang (1, 2 và 3 ml/phút).

Bảng 1. Các chương trình nhiệt độ phân tích methanol trong xăng.

Chương trình nhiệt độ	Thông số
Chương trình nhiệt độ 1	- Nhiệt độ đầu: 40°C, giữ trong 7 phút
	- Nhiệt độ cuối: 200°C, giữ trong 60 phút
	- Tốc độ tăng nhiệt độ: 30°C/phút
Chương trình nhiệt độ 2	- Nhiệt độ đầu: 40°C giữ trong 10 phút
	- Nhiệt độ cuối 200°C, giữ trong 20 phút
	- Tốc độ tăng nhiệt độ: 15°C/phút
Chương trình nhiệt độ 3	- Nhiệt độ đầu: 40°C, giữ trong 8 phút
	- Nhiệt độ cuối: 200°C, giữ trong 20 phút
	- Tốc độ tăng nhiệt độ: 10°C/phút

Đánh giá giá trị sử dụng của phương pháp: Các mẫu xăng có nồng độ methanol trong khoảng 3,96 đến 7920 mg/l được sử dụng để xác định khoảng tuyến tính và đường chuẩn. MQL và MDL của phương pháp được xác định trên cơ sở làm lặp 10 lần mẫu xăng có hàm lượng methanol thấp. Độ lặp lại và độ thu hồi được tính toán dựa trên kết quả phân tích lặp 7 lần mẫu thêm chuẩn ở các nồng độ thấp, trung bình và cao. Các kết quả được so sánh với quy định của Hiệp hội các nhà hóa học phân tích (AOAC) để đánh giá giá trị sử dụng của phương pháp.

Phân tích methanol trong một số mẫu xăng: Quy trình phân tích đã phát triển được áp dụng để phân tích methanol trong một số mẫu xăng trên địa bàn Hà Nội. Quy trình lấy mẫu được thực hiện dựa theo TCVN 2715:1995. Mẫu được lấy trực tiếp từ vòi bơm tại các trạm xăng vào chai chứa mẫu chuyên dụng, bảo quản lạnh ở 0-5°C cho đến khi phân tích. Methanol trong mẫu được chiết lỏng - lỏng và phân tích trên thiết bị GC-FID theo quy trình đã khảo sát và lựa chọn. Các phép đo lặp, đo mẫu thêm chuẩn được thực hiện trên một số mẫu để kiểm soát và đảm bảo chất lượng phân tích. Để quy đổi từ nồng độ mg/l sang % khối lượng, tỷ trọng của mẫu xăng được đo bằng phương pháp tỷ trọng kế theo TCVN 6594:2000.

3. Kết quả và bàn luận

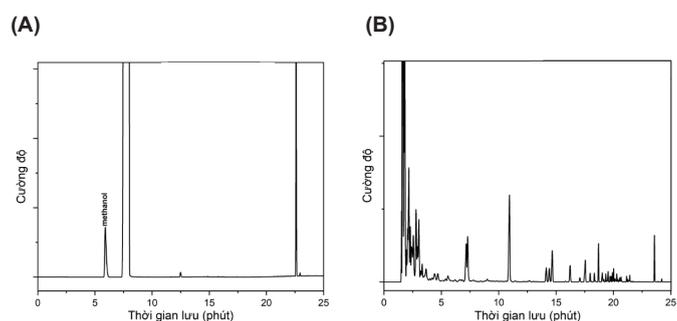
3.1. Lựa chọn điều kiện chiết methanol trong xăng sang pha nước

Do xăng có nền mẫu phức tạp gồm nhiều loại hợp chất hữu cơ khác nhau nên việc xây dựng phương pháp định lượng methanol trong xăng đòi hỏi phải sử dụng phương pháp có độ nhạy và độ chọn lọc cao, đồng thời loại bỏ được ảnh hưởng của nền mẫu. Dựa trên sự khác biệt về tính tan trong nước của methanol với đa phần các hợp chất hữu cơ khác trong xăng, trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn dung môi nước để phân tách methanol ra khỏi xăng theo kỹ thuật chiết lỏng - lỏng. Methanol trong xăng được chiết sang pha nước với các tỷ lệ thể tích xăng:nước là 1:5, 1:2, 1:1, 2:1 và 5:1. Hiệu suất chiết methanol thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Hiệu suất chiết methanol trong xăng với tỷ lệ dung môi chiết khác nhau.

Tỷ lệ thể tích xăng:nước	Hiệu suất chiết methanol (%)
1:5	71,2
1:2	80,0
1:1	97,1
2:1	84,1
5:1	87,2

Hình 1A là sắc ký đồ của mẫu xăng có qua xử lý qua quá trình chiết nước. Hình 1B là mẫu xăng không qua quá trình xử lý chiết nước. Sắc ký đồ của mẫu xăng được phân tích trực tiếp bằng GC-FID không qua quá trình chiết nước xuất hiện nhiều pic chồng lấn nhau do thành phần phức tạp của mẫu xăng. Trong khi đó, sắc ký đồ của mẫu xăng có xử lý bằng phương pháp chiết lỏng - lỏng xuất hiện ít pic hơn, các pic phân tách rõ ràng. Kết quả này cho thấy, quá trình chiết nước có hiệu quả cao trong việc loại bỏ nền mẫu phức tạp của xăng.



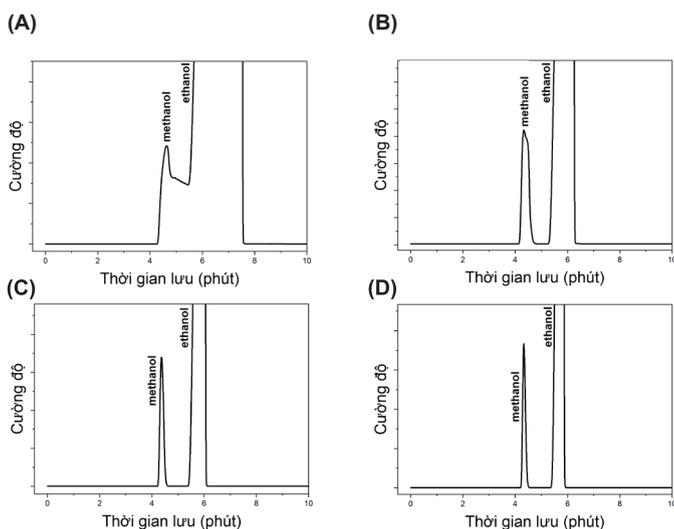
Hình 1. Sắc ký đồ của (A) mẫu xăng chiết nước và (B) mẫu xăng không chiết nước.

Để lựa chọn điều kiện chiết lỏng - lỏng cho quy trình phân tích methanol trong xăng, 5 tỷ lệ thể tích xăng:nước (5:1, 2:1, 1:1, 1:2 và 1:5) đã được tiến hành khảo sát và so sánh hiệu suất chiết methanol. Kết quả thí nghiệm cho thấy, tại tất cả các tỷ lệ thể tích khảo sát, hiệu suất chiết methanol đều đạt trên 70%, trong đó hiệu suất chiết methanol cao nhất là 97,1% với tỷ lệ xăng:nước là 1:1 (bảng 2). Vì vậy, nghiên cứu lựa chọn chiết methanol trong xăng theo phương pháp chiết lỏng - lỏng như sau: lấy chính xác 2 ml xăng, thêm 2 ml nước, lắc đều trong 2 phút, ly tâm dung dịch thu được với tốc độ 1500 vòng/phút trong 10 phút, sau đó loại bỏ pha xăng, lấy pha nước để đo GC-FID.

3.2. Lựa chọn các điều kiện phân tích methanol trong xăng bằng phương pháp GC-FID

Do ethanol là một thành phần trong xăng và có các tính chất tương tự như methanol, nên khi sử dụng nước làm dung môi chiết mẫu xăng, ethanol sẽ đi cùng methanol sang pha nước. Điều này đặt ra yêu cầu về lựa chọn các điều kiện sắc ký để các pic methanol và ethanol được phân tách rõ ràng. Vì vậy, các điều kiện sắc ký khảo sát gồm: tỷ lệ chia dòng chương trình nhiệt độ và tốc độ dòng khí mang. Các điều kiện sắc ký chung bao gồm: nhiệt độ công bơm mẫu 200°C, nhiệt độ detector 220°C, thể tích bơm mẫu 1 µl, tốc độ dòng khí đốt cháy H₂ 30 m/phút, tốc độ dòng khí phụ trợ N₂ 30 ml/phút. Các mẫu sử dụng cho các khảo sát là mẫu chuẩn nồng độ methanol 396 mg/l.

Khảo sát tỷ lệ chia dòng: Hình 2 là sắc ký đồ của mẫu xăng khi phân tích methanol bằng GC-FID với các điều kiện không chia dòng, chia dòng 1:5, 1:10 và 1:20. Kết quả cho thấy, tại chế độ không chia dòng, pic methanol và ethanol không tách rõ, dễ gây nhầm lẫn. Với các tỷ lệ chia dòng 1:5, 1:10 và 1:20, các pic được tách rõ ràng. Kết quả tính toán độ phân giải của pic (bảng 3) cho thấy, khi tỷ lệ chia dòng tăng, độ phân giải cải thiện nhưng diện tích pic giảm. Do đó, tỷ lệ 1:10 được chọn để đảm bảo cả độ phân giải và diện tích pic tối ưu.

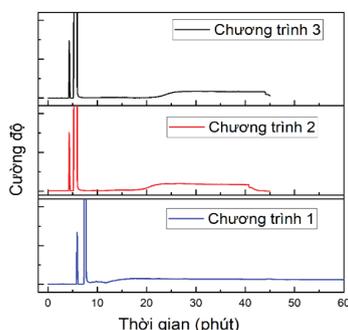


Hình 2. Sắc ký đồ của mẫu xăng không chia dòng (A), chia dòng tỷ lệ 1:5 (B), chia dòng tỷ lệ 1:10 (C), chia dòng tỷ lệ 1:20 (D).

Bảng 3. Độ phân giải pic methanol và ethanol theo các tỷ lệ chia dòng khác nhau.

Tỷ lệ chia dòng	Diện tích pic ($\mu V \times \text{phút}$)	Độ phân giải
Không chia dòng	26237368	2,00
1:5	10086845	2,20
1:10	701965	2,83
1:20	341529	3,35

Khảo sát chương trình nhiệt độ cột tách: Để đánh giá khả năng tách pic, 3 chương trình nhiệt độ cột tách đã được lựa chọn để khảo sát (bảng 1). Kết quả trên sắc ký đồ (hình 3) cho thấy, cả 3 chương trình đều phân tách rõ pic methanol và ethanol. Tuy nhiên, mỗi chương trình có thời gian khác nhau để đường nền trở về vị trí ban đầu, loại bỏ hoàn toàn pic nước khỏi cột. Hình 3 cho thấy, chỉ có chương trình nhiệt độ cột 2 có thể loại bỏ hoàn toàn pic nước khỏi cột tách sau 45 phút, cho kết quả phân tích mẫu methanol và hiệu quả loại bỏ nước khỏi cột tốt nhất. Do đó, chương trình nhiệt độ cột 2 được chọn để phân tích mẫu xăng: giữ nhiệt độ cột tại 40°C trong 10 phút, sau đó tăng nhiệt độ lên 200°C với tốc độ 15°C/phút, giữ nhiệt độ 200°C trong 20 phút.

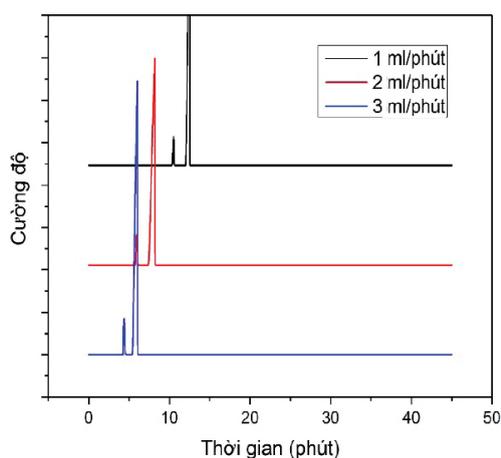


Hình 3. Sắc ký đồ GC-FID của methanol và ethanol trong xăng sau khi được chiết sang pha nước, với các chương trình nhiệt độ khác nhau.

Khảo sát tốc độ khí mang: Hình 4 là sắc ký đồ của methanol và ethanol với tốc độ khí mang lần lượt là 1, 2 và 3 ml/phút. Hình ảnh sắc ký đồ cho thấy, khi tốc độ khí mang tăng, thời gian lưu giảm và diện tích pic tăng. Kết quả tính toán độ phân giải của pic (bảng 4) cho thấy, độ phân giải cao nhất đạt được ở tốc độ 2 ml/phút (3,92). Vì vậy, tốc độ khí mang 2 ml/phút được chọn để phân tích methanol trong xăng.

Bảng 4. Kết quả diện tích pic và độ phân giải của 3 tốc độ khí mang.

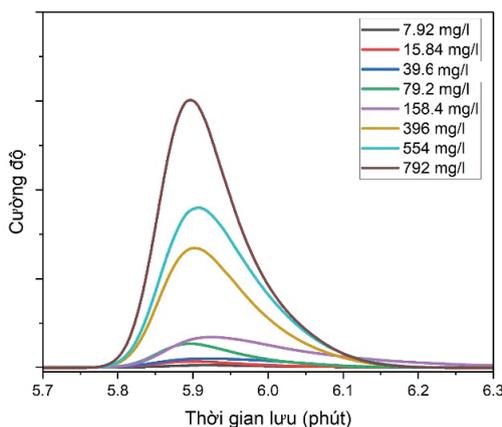
Tốc độ khí mang (ml/phút)	Diện tích pic ($\mu V \times \text{phút}$)	Độ phân giải
1	252803	3,10
2	261681	3,92
3	274621	3,64



Hình 4. Sắc ký đồ GC-FID methanol và ethanol trong xăng sau khi được chiết sang pha nước với các tốc độ khí mang khác nhau.

3.3. Đánh giá phương pháp phân tích

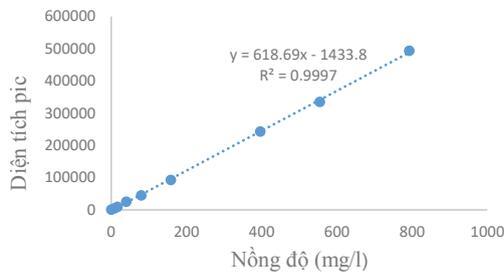
Khoảng tuyến tính và đường chuẩn: Các mẫu xăng có nồng độ methanol trong khoảng 3,96 đến 7920 mg/l được sử dụng để xác định khoảng tuyến tính và đường chuẩn. Methanol trong xăng được chiết nước theo quy trình đã



Hình 5. Sắc ký đồ của đường chuẩn phân tích methanol trong xăng sử dụng kỹ thuật chiết lỏng-lỏng kết hợp GC-FID.

lựa chọn, phân tích theo các điều kiện GC-FID cùng với các điều kiện đã khảo sát tối ưu về tỷ lệ chia dòng (1:10), chương trình nhiệt độ cột (2) và tốc độ khí mang (2 ml/phút). Hình 5 minh họa sắc ký đồ của dãy chuẩn methanol trong xăng, với nồng độ từ 7,92 đến 792 mg/l. Sắc ký đồ cho thấy, pic methanol xuất hiện tại thời gian lưu 5,9 phút và diện tích pic tỷ lệ thuận với nồng độ methanol.

Kết quả khảo sát khoảng tuyến tính và đường chuẩn của methanol trong xăng cho thấy, methanol trong xăng có khoảng tuyến tính rộng từ 3,96 đến 7920 mg/l, với hệ số hồi quy tốt $R^2=0,9983$, phù hợp cho định lượng methanol trong xăng. Đường chuẩn được xây dựng trong khoảng 7,92-792 mg/l có $R^2=0,9997$ (hình 6). Vì vậy, đường chuẩn này được sử dụng để xác định MQL, MDL, độ lặp và độ thu hồi của phương pháp.



Hình 6. Đường chuẩn của methanol trong xăng sử dụng kỹ thuật chiết lỏng - lỏng kết hợp GC-FID.

Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp: MDL và MQL của phương pháp được xác định bằng cách làm lặp 10 lần mẫu xăng có nồng độ methanol thấp (~10 mg/l). Kết quả bảng 5 cho thấy, tỷ lệ giữa giá trị trung bình và giới hạn phát hiện (hệ số R) là 8,58; nằm trong khoảng $4 < R < 10$. Vì vậy, MDL=1,49 mg/l, MQL=4,96 mg/l là đáng tin cậy. Theo TCVN:7332 giới hạn phát hiện methanol trong xăng là 0,2% khối lượng, tương đương 1400 mg/l [14]. Như vậy, phương pháp phân tích methanol trong xăng bằng GC-FID có giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng tốt, đáp ứng được yêu cầu phân tích khi hàm lượng methanol trong xăng ở nồng độ thấp.

Bảng 5. Kết quả MDL và MQL của phương pháp phân tích methanol trong xăng.

TT	Nồng độ (mg/l)	TT	Nồng độ (mg/l)
1	13,6	6	12,6
2	12,6	7	12,7
3	12,7	8	12,3
4	13,6	9	12,9
5	12,4	10	12,2

Nồng độ trung bình (mg/l): 12,8; SD: 0,50; MDL (mg/l): 1,49; MQL (mg/l): 4,96; hệ số R: 8,58.

Độ lặp và độ thu hồi của phương pháp: Bảng 6 là kết quả độ lặp và độ thu hồi của phương pháp được thực hiện bằng cách phân tích lặp 7 lần mẫu xăng thêm chuẩn ở nồng độ thấp (7,92 mg/l), trung bình (79,2 mg/l) và nồng độ cao (554 mg/l). Kết quả cho thấy, tại tất cả các khoảng nồng độ, độ lặp của phương pháp đều nằm trong phạm vi chấp nhận của AOAC. Phương pháp cũng có độ thu hồi tốt với hiệu suất thu hồi trung bình đều trên 90%, trong đó các mẫu ở khoảng nồng độ trung bình và cao có hiệu suất thu hồi gần 100%.

Bảng 6. Kết quả độ lặp và độ thu hồi của phương pháp.

Mẫu	Nồng độ trung bình (mg/l)	SD (mg/l)	RSD (%)	AOAC (%)	Hiệu suất thu hồi trung bình (%)	AOAC (%)
Mẫu thêm chuẩn 7,92 mg/l	20,1	1,40	6,99	7,30-11,0	92,4	80-110
Mẫu thêm chuẩn 79,2 mg/l	89,0	4,10	4,60	5,30-7,30	96,3	90-107
Mẫu thêm chuẩn 554 mg/l	559	26,3	4,71	3,70-5,30	98,6	95-105

3.4. Kết quả phân tích methanol trong một số mẫu xăng trên thị trường tại Hà Nội

Các mẫu xăng trên thị trường tại Hà Nội được phân tích theo quy trình đã tối ưu, các mẫu có nồng độ methanol cao được pha loãng để nồng độ nằm trong đường chuẩn. Bên cạnh đó, các phép đo lặp, thêm chuẩn cũng được thực hiện để đảm bảo độ chính xác của kết quả phân tích. Kết quả phân tích methanol trong mẫu xăng được trình bày cụ thể trong bảng 7.

Bảng 7. Kết quả phân tích mẫu xăng.

Ký hiệu mẫu	Nồng độ methanol (mg/l)	Nồng độ methanol (% khối lượng)
1	3009	0,43
2	19641	2,81
3	237,6	0,03
4	17028	2,43
5	950,4	0,14
6	5306	0,76
7	4118	0,59
8	3880	0,55
9	17344	2,48
10	2455	0,35

Kết quả phân tích một số mẫu xăng trên địa bàn Hà Nội theo quy trình phân tích đã lựa chọn cho thấy, tất cả các mẫu xăng đều chứa methanol với nồng độ từ 0,03 đến 2,81% khối lượng. Theo tiêu chuẩn Mỹ, hàm lượng methanol tối đa trong xăng là 3,02% khối lượng. Tại Việt Nam, theo phương pháp phân tích của TCVN:7332 với giới hạn không phát hiện là 0,2% khối lượng [14]. Theo QCVN 1:2015/BKHCN,

chỉ có 2/10 mẫu xăng phân tích có hàm lượng nằm trong giới hạn của quy chuẩn, còn lại 8/10 mẫu có hàm lượng methanol vượt quá tiêu chuẩn quy định. Điều này cho thấy, cần thiết phải kiểm soát hàm lượng methanol trong xăng để giảm rủi ro do việc pha trộn methanol vào xăng mang lại.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, phương pháp GC-FID đã được khảo sát và tối ưu để phân tích hàm lượng methanol trong mẫu xăng. Phương pháp phân tích xây dựng đường chuẩn trong khoảng nồng độ 7,92-792 mg/l, có hệ số hồi quy $R^2=0,9997$. Giá trị MDL và MQL của methanol trong xăng lần lượt là 1,49 và 4,96 mg/l. Độ lặp và độ thu hồi của phương pháp đạt yêu cầu AOAC ở các nồng độ thấp, trung bình và cao. Phương pháp này có độ tin cậy và chính xác cao, phù hợp để phân tích methanol trong nền mẫu xăng phức tạp. Áp dụng phương pháp để phân tích 10 mẫu xăng thu thập trên thị trường. Kết quả phân tích methanol trong mẫu xăng cho thấy, các mẫu xăng thu thập có nồng độ methanol từ 0,03 đến 2,81% khối lượng, trong đó 8/10 mẫu có hàm lượng methanol trên 0,2% khối lượng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] C. Wang, Y. Li, C. Xu, et al. (2019), "Methanol as an octane booster for gasoline fuels", *Fuel*, **248**, pp.76-84, DOI: 10.1016/j.fuel.2019.02.128.

[2] B. Waluyo, B.C. Purnomo (2022), "Exhaust gas emissions of homogeneous gasoline-methanol-(ethanol) blends", *Automotive Experiences*, **5(2)**, pp.173-181, DOI: 10.31603/ae.6599.

[3] M. Usman, M.A.I. Malik, T.N. Chaudhary, et al. (2023), "Comparative assessment of ethanol and methanol-ethanol blends with gasoline in SI engine for sustainable development", *Sustainability*, **15(9)**, DOI: 10.3390/su15097601.

[4] O. Bazaluk, V. Havrysh, V. Nitsenko, et al. (2020), "Assessment of green methanol production potential and related economic and environmental benefits: The case of China", *Energies*, **13(12)**, DOI: 10.3390/en13123113.

[5] A.W. Jones (2021), "Clinical and forensic toxicology of methanol", *Forensic Sci. Rev.*, **33(2)**, pp.117-143.

[6] S.L. Tackett (1987), "Determination of methanol in gasoline by gas chromatography: A laboratory experiment", *Journal of Chemical Education*, **64(12)**, pp.339-340, DOI: 10.1021/ed064p1059.

[7] L. Bromberg, W.K.J.C. Cheng (2010), "Methanol as an alternative transportation fuel in the US: Options for sustainable and/or energy-secure transportation", *Sloan Automotive Laboratory, Massachusetts Institute of Technology*, 78pp.

[8] Ministry of Science and Technology (2015), *QCVN 1:2015/BKHCN - National Technical Standard on Gasoline, Diesel Fuel and Biofuels*.

[9] F.W.J.V. Berg, W.A.V. Osenbruggen, A.K. Smilde (1997), "Process analytical chemistry in the distillation industry using near-infrared spectroscopy", *Process Control and Quality*, **1(9)**, pp.51-57.

[10] H.L. Fernandes, I.M. Raimundo, C. Pasquini, et al. (2008), "Simultaneous determination of methanol and ethanol in gasoline using NIR spectroscopy: Effect of gasoline composition", *Talanta*, **75(3)**, pp.804-810, DOI: 10.1016/j.talanta.2007.12.025.

[11] G.P. Dias, R.C.D. Santos, R.C. Carvalho, et al. (2020), "Determination of methanol in gasoline and ethanol fuels by high-performance liquid chromatography", *Journal of The Brazilian Chemical Society*, **31**, pp.1055-1063, DOI: 10.21577/0103-5053.20190272.

[12] ASTM International (2017), *Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography*.

[13] G.S. Frysinger, R.B. Gaines (2000), "Determination of oxygenates in gasoline by GC× GC", *Journal of High Resolution Chromatography*, **23(3)**, pp.197-201, DOI: 10.1002/(sici)1521-4168(20000301)23:3<197::aid-jhrc197>3.0.co;2-r.

[14] Ministry of Science and Technology (2013), *Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, TERT-AMYL Alcohol, and C1 to C4 Alcohols by Gas Chromatography*.