

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 10148:2013

ASTM D 4007-11

Xuất bản lần 1

**DẦU THÔ – XÁC ĐỊNH NƯỚC VÀ CẶN
BẰNG PHƯƠNG PHÁP LY TÂM
(QUY TRÌNH PHÒNG THỬ NGHIỆM)**

*Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil
by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)*

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 10148:2013 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 4007-11 *Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 4007-11 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 10148:2013 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.

Dầu thô – Xác định nước và cặn bằng phương pháp ly tâm (Quy trình phòng thử nghiệm)

*Standard test method for water and sediment in crude oil by the centrifuge method
(Laboratory procedure)*

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp dùng trong phòng thử nghiệm để xác định cặn và nước trong dầu thô theo quy trình ly tâm. Phương pháp ly tâm này dùng để xác định nước và cặn có trong dầu thô là không hoàn toàn chính xác. Lượng nước phát hiện được luôn luôn thấp hơn so với lượng nước thực tế. Khi yêu cầu độ chính xác cao, thì cần áp dụng các quy trình được sửa đổi xác định nước bằng phương pháp chung cắt, TCVN 9791 (ASTM D 4006) (API MPMS Chương 10.2) (Chú thích 1), và xác định cặn bằng phương pháp chiết TCVN 9790 (ASTM D 473) (API MPMS Chương 10.1).

CHÚ THÍCH 1: TCVN 9791 (ASTM D 4006) (API MPMS Chương 10.2) đã được xác định là phương pháp chính xác nhất và ưa dùng hơn để xác định hàm lượng nước.

1.2 Các giá trị tính theo đơn vị SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị ghi trong ngoặc chỉ dùng để tham khảo.
1.3 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 phải có trách nhiệm lập ra các quy định thích hợp về an toàn và sức khoẻ, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng các giới hạn quy định trước khi sử dụng. Xem thêm 6.1, 8.3 và A.1.5.4 về các cảnh báo cụ thể.

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 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)

TCVN 2692 (ASTM D 95), Sản phẩm dầu mỏ và bitum – Xác định hàm lượng nước bằng phương pháp chung cắt.

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

TCVN 6779 (ASTM D 1796), *Nhiên liệu đốt lò – Xác định nước và cặn – Phương pháp ly tâm (Quy trình phòng thử nghiệm)*.

TCVN 9790 (ASTM D 473), *Dầu thô và nhiên liệu đốt lò (FO) – Xác định cặn bằng phương pháp chiết*.

TCVN 9791 (ASTM D 4006), *Dầu thô – Xác định nước bằng phương pháp chưng cất*.

TCVN 10222 (ISO 5272), *Toluene sử dụng trong công nghiệp – Yêu cầu kỹ thuật*.

ASTM D 665, *Test method for rust-preventing characteristics of inhibited mineral oil in the presence of water (Phương pháp xác định các đặc tính ngăn ngừa gỉ của dầu khoáng có chất ức chế khi có nước)*.

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

ASTM D 4928, *Test method for water in crude oils by coulometric Karl Fischer titration (API MPMS Chapter 10.9) (Phương pháp xác định nước trong dầu thô bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer (API MPMS Chương 10.9))*

ASTM D 5854, *Practice for mixing and handling of liquid samples of petroleum and petroleum products (API MPMS Chapter 8.3) (Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp trộn và bảo quản mẫu) (API MPMS Chương 8.3)*

ASTM E 969, *Specification for glass volumetric (transfer) pipets (Yêu cầu kỹ thuật đối với các pipet thủy tinh (chuyển) thể tích)*

Chapter 8.1, *Manual sampling of petroleum and petroleum products (ASTM D 4057) (Chương 8.1 Phương pháp lấy mẫu thủ công dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ) (ASTM D 4057)*.

Chapter 8.2, *Automatic sampling of petroleum and petroleum products (ASTM D 4177) (Chương 8.2 Phương pháp lấy mẫu tự động dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ) (ASTM D 4177)*.

Chapter 8.3, *Mixing and handling of liquid samples of petroleum and petroleum products (ASTM D 5854) (Chương 8.3 Phương pháp trộn và bảo quản mẫu dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ) (ASTM D 5854)*.

MPMS Chapter 10.4, *Determination of sediment and water in crude oil by centrifuge method (field procedure) [Xác định nước và cặn trong dầu thô bằng phương pháp ly tâm (qui trình hiện trường)]*

MPMS Chapter 10.9, *Test method for water in crude oils by coulometric Karl Fischer titration (ASTM D 4928) (Phương pháp xác định nước trong dầu thô bằng chuẩn độ điện lượng Karl Fischer (ASTM D 4928))*

IP Sách về phương pháp thử, Phụ lục B Yêu cầu kỹ thuật đối với methylbenzen (toluen).

3 Tóm tắt phương pháp

Cho các phần thể tích bằng nhau của dầu thô vàtoluen bão hòa nước vào ống ly tâm hình côn. Sau khi ly tâm, đọc thể tích của lớp cặn và nước có khối lượng riêng cao hơn nằm dưới đáy ống.

4 Ý nghĩa và sử dụng

4.1 Hàm lượng nước và cặn có trong dầu thô có ý nghĩa quan trọng, vì nước và cặn có thể gây ăn mòn thiết bị và gây các khó khăn trong quá trình chế biến. Xác định hàm lượng nước và cặn được đòi hỏi để do chính xác các thể tích thực của loại dầu thực tế trong các khâu buôn bán, tính thuế, trao đổi và chuyển nhượng quyền quản lý. Phương pháp này được lập với mục đích áp dụng cho các phương tiện phòng thử nghiệm chuyên dùng nên không đảm bảo rằng phương pháp sẽ được áp dụng tương tự trong phòng thử hoặc trong phòng mẫu ngoài hiện trường vì các lý do an toàn liên quan đến hệ thống xử lý và thông gió thích hợp.

4.2 Phương pháp này không phù hợp đối với các loại dầu thô có chứa alcol tan trong nước. Trong các trường hợp khi các kết quả đo bị ảnh hưởng đáng kể, thì người sử dụng nên cân nhắc sử dụng phương pháp khác, ví dụ, ASTM D 4928 (API MPMS Chương 10.9).

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Máy ly tâm

5.1.1 Sử dụng máy ly tâm có khả năng ly tâm hai hoặc nhiều ống ly tâm hình côn dài 203 mm (8 in.) đã nạp đầy với tốc độ được kiểm soát để tạo lực ly tâm tương đối (rcf) tối thiểu bằng 600 tại các đầu ống (xem 5.1.6).

5.1.2 Đầu quay, các vòng đai trực quay, ống đỡ và đệm lót phải có kết cấu vững chắc chịu được lực ly tâm lớn nhất. Các ống đỡ và đệm lót phải giữ chắc các ống ly tâm khi vận hành máy. Máy ly tâm được gắn thêm tấm chắn kim loại hoặc vỏ bọc tránh nguy hiểm nếu xảy ra vỡ, nứt.

5.1.3 Máy ly tâm được gia nhiệt và ống nhiệt tự động để tránh các điều kiện mất an toàn. Máy có khả năng duy trì nhiệt độ mẫu thử trong toàn bộ quá trình tại $60^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ($140^{\circ}\text{F} \pm 5^{\circ}\text{F}$). Bộ ống nhiệt tự động có khả năng duy trì trong các giới hạn nhiệt độ trên và vận hành an toàn trong môi trường dễ cháy.

5.1.4 Máy ly tâm được chạy và gia nhiệt bằng điện đều phải phù hợp tất cả các yêu cầu về an toàn khi sử dụng trong các môi trường nguy hiểm.

5.1.5 Tính tốc độ cần thiết tối thiểu của đầu quay theo số vòng quay trên phút (r/min) như sau:

$$\text{r/min} = 1335 \sqrt{rcf/d} \quad (1)$$

trong đó

rcf là lực ly tâm tương đối;

d là đường kính vòng quay, được đo giữa các đầu nhọn của hai ống đổi diện khi ở vị trí quay, tính bằng milimet; hoặc:

$$r/min = 265 \sqrt{rcf/d} \quad (2)$$

trong đó

rcf là lực ly tâm tương đối;

d là đường kính vòng quay, đo giữa các đầu ống đổi diện ở vị trí quay, tính bằng in.

5.1.6 Tính lực ly tâm từ tốc độ đo được (r/min) như sau:

$$rcf = d \left(\frac{r/min}{1335} \right)^2 \quad (3)$$

trong đó

d là đường kính vòng quay, được đo giữa các đầu ống đổi diện ở vị trí quay, tính bằng milimet; hoặc:

$$rcf = d \left(\frac{r/min}{265} \right)^2 \quad (4)$$

trong đó

d là đường kính vòng quay, được đo giữa các đầu ống đổi diện ở vị trí quay, tính bằng in.

5.2 Các ống ly tâm

Mỗi ống ly tâm là một ống hình côn dài 203 mm (8 in.), phù hợp các kích thước như Hình 1, làm bằng thuỷ tinh tinh kỵ, có vạch chia và đánh số như Hình 1. Các ống này phải trong suốt và sáng, có miệng thu nhỏ để đóng được kín khít bằng nút lie. Các dung sai của thang đo và các khoảng chia nhỏ nhất giữa các vạch chia được qui định trong Bảng 1, các vạch chia này được hiệu chuẩn bằng nước không có khồng khí ở nhiệt độ 20 °C (68 °F) và đọc tại đáy của mặt khum bóng mờ. Độ chính xác của các vạch chia trên ống ly tâm phải được kiểm tra xác nhận về mặt thể tích trước khi sử dụng ống. Việc hiệu chuẩn phải bao gồm cả hiệu chuẩn từng vạch chia từ dưới cùng cho đến vạch 0,25 mL (như thể hiện tại Hình 2), và tại các vạch 0,5 mL, 1 mL, 1,5 mL, 2 mL, 50 mL và 100 mL. Không dùng các ống có sai số của thang đo vượt quá các giá trị ghi trong Bảng 1.

5.3 Bě

Bě có thể là khói kim loại đặc hoặc bě chất lỏng có độ sâu đủ để nhúng ống ly tâm thẳng đứng tới vạch 100 mL. Bě có các thiết bị duy trì nhiệt độ ở 60 °C ± 3 °C (140 °F ± 5 °F). Đổi với một số loại dầu thô cần nhiệt độ bằng 71 °C ± 3 °C (160 °F ± 5 °F) để làm chảy các tinh thể

sáp trong dầu thô. Đối với các loại dầu thô này cần duy trì nhiệt độ đủ cao để đảm bảo không có các tinh thể sáp.

5.4 Pipet, dung tích 50 mL

Trong phép thử này sử dụng loại A, hoặc dụng cụ loại tương đương, có khả năng cấp một thể tích bằng $50 \text{ mL} \pm 0,05 \text{ mL}$ (xem ASTM E 969).

Bảng 1 – Dung sai cho phép của vạch chia đối với ống ly tâm 203 mm (8 in.)

Khoảng chia, mL	Vạch chia nhỏ, mL	Dung sai về thể tích, mL
0 đến 0,1	0,05	$\pm 0,02$
trên 0,1 đến 0,3	0,05	$\pm 0,03$
trên 0,3 đến 0,5	0,05	$\pm 0,05$
trên 0,5 đến 1,0	0,10	$\pm 0,05$
trên 1,0 đến 2,0	0,10	$\pm 0,10$
trên 2,0 đến 3,0	0,20	$\pm 0,10$
trên 3,0 đến 5,0	0,5	$\pm 0,20$
trên 5,0 đến 10	1,0	$\pm 0,50$
trên 10 đến 25	5,0	$\pm 1,00$
trên 25 đến 100	25,0	$\pm 1,00$

6 Dung môi

6.1 Toluen, cấp thuốc thử dùng trong phân tích hoặc Cấp 2 theo qui định của TCVN 10222 (ISO 5272) hoặc phù hợp với tiêu chuẩn kỹ thuật EI đối với methylbenzen (toluen). (Cảnh báo – Dễ cháy. Bảo quản xa nguồn nhiệt, tia lửa, và ngọn lửa trần. Hơi của nó gây độc. Toluen là chất độc. Tránh hít phải hơi toluen và bảo vệ mắt khi tiếp xúc. Bảo quản trong bình chứa kín. Sử dụng nơi thông gió tốt. Tránh tiếp xúc lâu và nhiều lần với da).

6.1.1 Các tính chất đặc trưng cho hoá chất này là:

Hàm lượng, không nhỏ hơn	99,5 %
Màu (APHA)	10
Dài sôi (từ điểm sôi đầu đến điểm khô) (Điểm sôi đã ghi được 110,6 °C)	2,0 °C
Cặn sau khi bay hơi, không lớn hơn	0,001 % khối lượng
Các chất bị sẫm màu do H_2SO_4	Đạt
Hợp chất lưu huỳnh (tính theo S), không lớn hơn	0,003 % khối lượng
Nước (H_2O) (bằng chuẩn độ Karl Fischer), không lớn hơn	0,03 % khối lượng

6.1.2 Dung môi này phải được bão hòa nước ở nhiệt độ $60^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ($140^{\circ}\text{F} \pm 5^{\circ}\text{F}$) (xem 5.3), nhưng không chứa nước lơ lửng. Xem Phụ lục A.1 về quy trình bão hòa dung môi-nước.

6.2 Chất khử nhũ

Phải dùng chất khử nhũ để đẩy mạnh quá trình tách nước ra khỏi mẫu, và để ngăn nước bám dính vào các thành ống ly tâm. Khuyến cáo sử dụng dung dịch gốc là 25 % chất khử nhũ và 75 %toluen. Đối với một số loại dầu thô, có thể yêu cầu tỷ lệ khác cho chất khử nhũ và toluen. Các chất khử nhũ nếu được sử dụng theo nồng độ và lượng đã khuyến cáo thì sẽ không bị thêm vào thể tích nước và cặn được xác định. Dung dịch này phải được bảo quản trong chai sǎm màu và đóng kín.

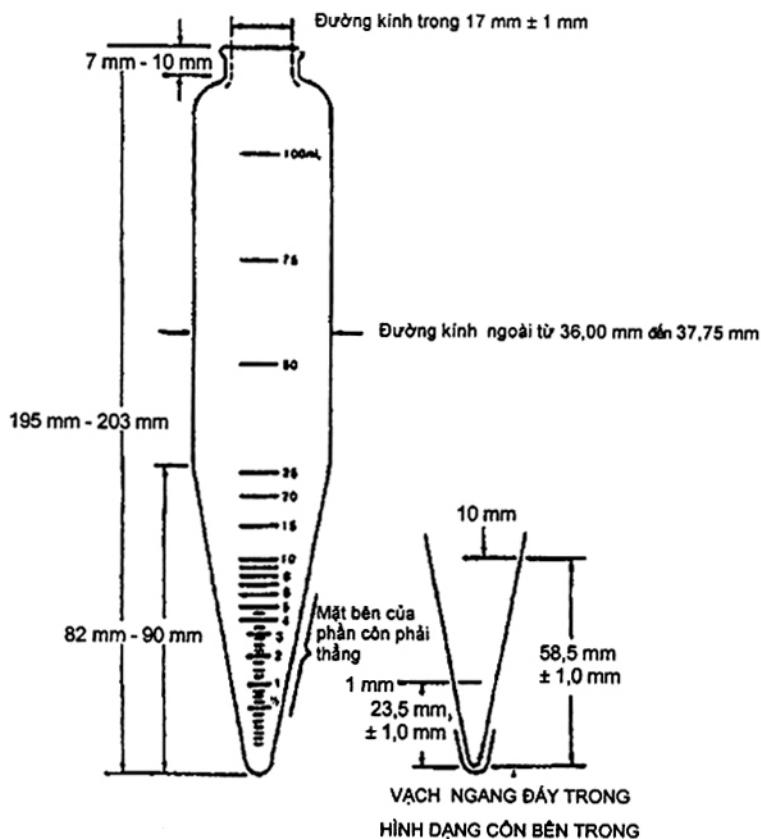
7 Lấy mẫu

7.1 Tiến hành lấy mẫu theo tất cả các bước đã qui định để lấy được lượng mẫu đồng nhất từ các đường ống, bể chứa hoặc từ các hệ thống khác, sau đó cho vào vật chứa mẫu thử của phòng thử nghiệm.

7.2 Chỉ sử dụng các mẫu đại diện được lấy theo TCVN 6777 (ASTM D 4057)/(API MPMS Chương 8.1) và ASTM D 4177 (API MPMS Chương 8.2).

7.3 Trộn mẫu

Thông thường yêu cầu lấy phần mẫu thử đại diện cho mẫu lớn để thử nghiệm, nhưng phải chú ý để duy trì tình trạng nguyên vẹn của mẫu trong quá trình thử nghiệm. Quá trình trộn các mẫu dầu mỏ dễ bay hơi có chứa nước hoặc cặn hoặc cả hai thì dễ gây ra tình trạng thất thoát các cầu tử nhẹ. Các thông tin về trộn và xử lý mẫu có thể tham khảo tại ASTM D 5854 (API MPMS Chương 8.3).



Hình 1 – Ống ly tâm 203 mm (8 in.)

8 Cách tiến hành

8.1 Rót trực tiếp mẫu đã trộn kỹ từ vật chứa mẫu vào hai ống ly tâm (5.2) đến vạch 50 mL. Dùng pipet hoặc dụng cụ phù hợp (xem 5.4) cho thêm vào ống ly tâm 50 mL ± 0,05 mL toluen đã bão hòa nước tại 60 °C (140 °F) hoặc 71 °C (160 °F) (xem 5.3). Đọc các số trên đỉnh của mặt khum tại hai vạch 50 mL và 100 mL. Dùng pipet 0,2 mL hoặc dụng cụ phù hợp khác chẵng hạn như pipet tự động thêm 0,2 mL dung dịch khử nhũ (6.2) vào từng ống. Nút chặt các ống và đảo ngược mười lần cho đến khi dung môi và mẫu được trộn kỹ.

8.2 Trong trường hợp nếu dầu thô rất nhớt và việc trộn dầu với dung môi gặp khó khăn, thì có thể cho dung môi vào ống ly tâm trước để khuấy trộn dễ dàng. Chú ý không đổ mẫu vào ống ly tâm đến quá vạch 100 mL.

8.3 Nối lồng nút và ngâm các ống tới vạch 100 mL trong bể có nhiệt độ duy trì ở 60 °C ± 3 °C (140 °F ± 5 °F) trong ít nhất 15 min. Vặn chặt các nút và đảo lộn ngược các ống mười lần để đảm bảo dầu và dung môi được trộn đều. (Cảnh báo – Áp suất hơi tại 60 °C (140 °F) xấp xỉ gấp đôi áp suất hơi tại 40 °C (104 °F)).

8.4 Đặt các ống vào các cốc quay đối diện của máy ly tâm để tạo cân bằng. (Nếu nhìn bằng mắt thấy các ống không cân bằng nhau, thì đặt chúng vào các ống đỡ ở vị trí cân bằng bất kỳ và làm cho các khối lượng bằng nhau bằng cách cho nước vào cốc quay). Đóng các ống thật chặt lại và cho máy chạy trong 10 min, với lực ly tâm tương đối tối thiểu bằng 600 như đã được tính từ công thức nêu tại 5.1.6.

8.5 Ngay sau khi máy ly tâm ngừng quay, đọc và ghi tổng thể tích nước và cặn ở đáy mỗi ống chính xác đến 0,05 mL đối với tổng thể tích nước và cặn từ vạch chia 0,1 mL đến 1 mL; và chính xác đến 0,1 mL đối với tổng thể tích nước và cặn trên vạch chia 1 mL. Nếu tổng thể tích dưới 0,1 mL thì ước lượng chính xác đến 0,025 mL (xem Hình 2). Nhẹ nhàng đặt lại các ống này vào máy ly tâm và cho quay tiếp 10 min với cùng tốc độ như trên.

8.6 Lặp lại qui trình này cho đến khi tổng thể tích nước và cặn của hai lần đọc liên tiếp là như nhau. Thông thường yêu cầu không quá 2 lần quay.

8.7 Duy trì nhiệt độ trong toàn bộ quá trình ly tâm tại $60^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ($140^{\circ}\text{F} \pm 5^{\circ}\text{F}$) (xem 5.3).

8.8 Để tránh hiện tượng vỡ ống trong cốc, phải chú ý rằng các ống này lắp khít vào tám đệm dưới đáy sao cho không phần nào của ống chạm vào thành cốc.

9 Tính kết quả

9.1 Ghi lại thể tích cuối cùng của nước và cặn trong mỗi ống. Nếu chênh lệch giữa hai số đọc lớn hơn giá trị một vạch chia trên ống li tâm (xem Bảng 1), hoặc 0,025 mL đối với các số đọc bằng và nhỏ hơn 0,10 mL, thì các số đọc không được chấp nhận, phải thực hiện lặp lại phép xác định.

9.2 Ghi báo cáo tổng của hai số đọc được chấp nhận là phần trăm thể tích của cặn và nước; báo cáo kết quả như nêu tại Bảng 2.

10 Độ chụm và độ chêch

10.1 Độ chụm

Độ chụm của phương pháp này được xác định theo phương pháp thống kê các kết quả thử nghiệm liên phòng trong dải từ 0,01 % đến 1,0 %, như đã nêu tại 10.1.1 và 10.1.2.

10.1.1 Độ lặp lại

Chênh lệch giữa hai kết quả thử liên tiếp nhận được do cùng một thí nghiệm viên tiến hành trên cùng một thiết bị, dưới các điều kiện thử 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:

Từ 0,0 % đến 0,3 % nước, xem Hình 3.

Từ 0,3 % đến 1,0 % nước, độ lặp lại không đổi tại 0,12.

10.1.2 Độ tái lập

Chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập, nhận được do hai thí nghiệm viên khác nhau thực hiện trong hai phòng thử nghiệm khác nhau, trên cùng một mẫu thử, trong 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:

Từ 0,0 % đến 0,3 % nước, xem Hình 3.

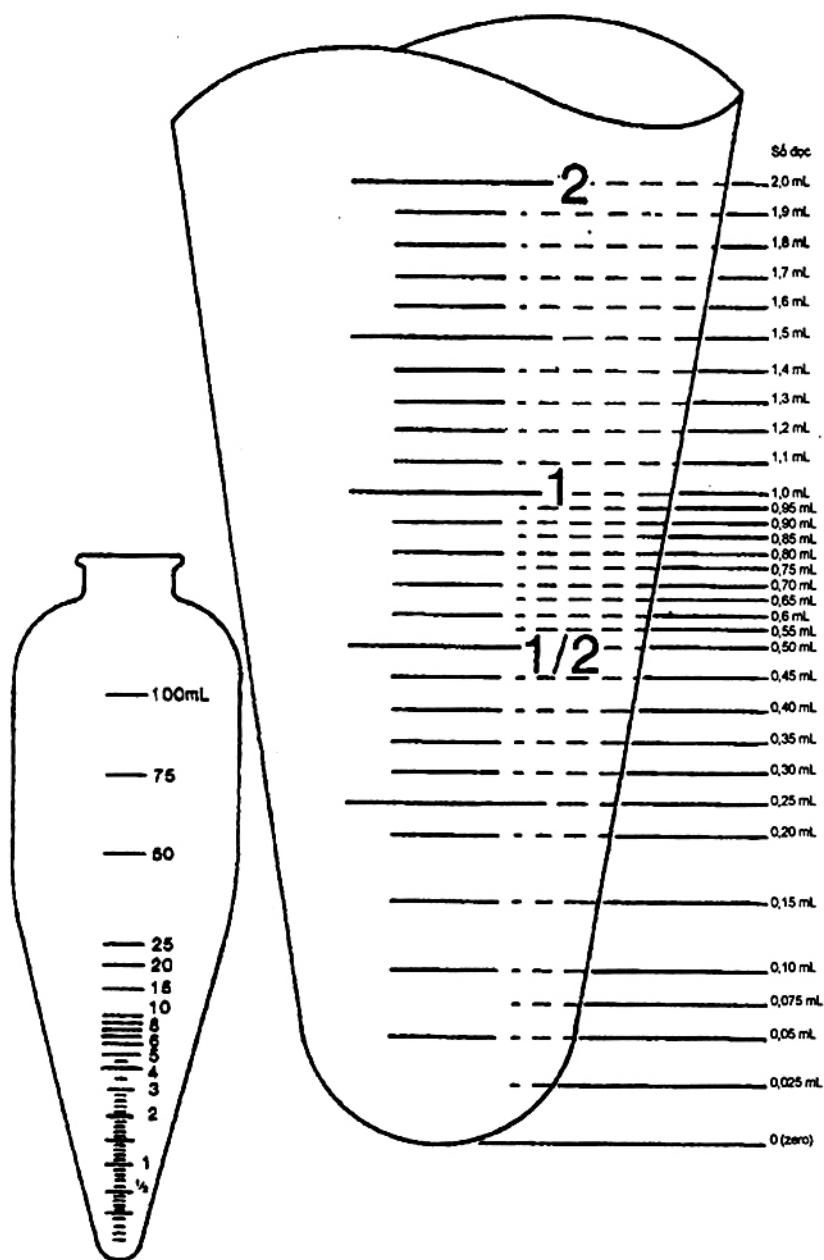
Từ 0,3 % đến 1,0 % nước, độ tái lập là không đổi tại 0,28.

10.2 Độ chêch

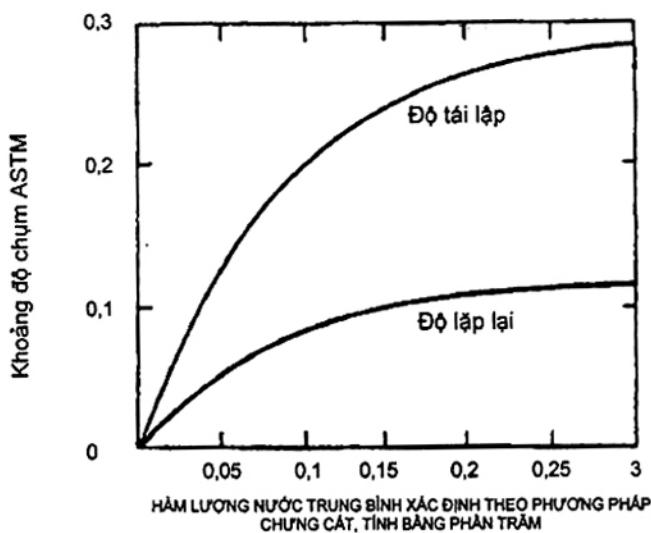
Không có độ chêch của qui trình nêu trong phương pháp vì giá trị nước và cặn chỉ được xác định bằng phương pháp này.

Bảng 2 – Biểu thị kết quả, mL

Óng 1	Óng 2	Tổng phần trăm thể tích nước và cặn, % thể tích
Không nhìn thấy nước và cặn	Không nhìn thấy nước và cặn	0,00
Không nhìn thấy nước và cặn	0,025	0,025
0,025	0,025	0,05
0,025	0,05	0,075
0,05	0,05	0,10
0,05	0,075	0,125
0,075	0,075	0,15
0,075	0,10	0,175
0,10	0,10	0,20
0,10	0,15	0,25



Hình 2 – Quy trình đọc hàm lượng nước và cặn khí dùng ống ly tâm hình côn ASTM 100 mm



Hình 3 – Độ chum của nước và cặn

Phụ lục A

(Qui định)

A.1 Qui trình đổi vớitoluen bão hòa nước

A.1.1 Phạm vi áp dụng

A.1.1.1 Qui trình này là phù hợp đổi vớitoluen bão hòa nước sử dụng để xác định hàm lượng nước và cặn có trong dầu thô theo phương pháp ly tâm.

A.1.2 Ý nghĩa và ứng dụng

A.1.2.1 Hình A.1.1 cho thấy nước hòa tan trongtoluen đến một mức đáng kể. Khi nhiệt độ tăng, phần trăm nước hòa tan cũng tăng khoảng 0,03 % tại 21 °C (70 °F) đến 0,17 % tại 70 °C (158 °F). Thông thườngtoluen được cung cấp ở dạng tương đối khô, nếu sử dụng như trạng thái khi nhận thì sẽ hòa tan một phần hoặc thậm chí toàn bộ nước có trong mẫu dầu thô. Sự hòa tan này làm giảm mức nước và cặn có trong mẫu dầu. Để xác định chính xác nước và cặn bằng phương pháp ly tâm trên mẫu dầu thô, thì đầu tiên làtoluen phải được bão hòa tại nhiệt độ ly tâm.

A.1.3 Hóa chất

A.1.3.1 Toluen – Cấp thuốc thử dùng trong phân tích hoặc Cấp 2 theo qui định của TCVN 10222 (ISO 5272), hoặc phù hợp với tiêu chuẩn kỹ thuật EI đổi với methylbenzen (toluen).

A.1.3.2 Nước, loại chưng cất hoặc nước vòi.

A.1.4 Thiết bị và dụng cụ

A.1.4.1 Bể gia nhiệt bằng chất lỏng, có đủ độ sâu để ngâm chìa dung tích 1 L hoặc ít nhất đến cổ chai. Bể có các thiết bị để duy trì nhiệt độ ở 60 °C ± 3 °C (140 °F ± 5 °F) (xem 5.3).

A.1.4.2 Chai thủy tinh, dung tích 1 L, có nút vặn.

A.1.5 Cách tiến hành

A.1.5.1 Điều chỉnh bể gia nhiệt đến nhiệt độ thực hiện phép thử ly tâm. Duy trì nhiệt độ chính xác đến ± 3 °C (± 5 °F).

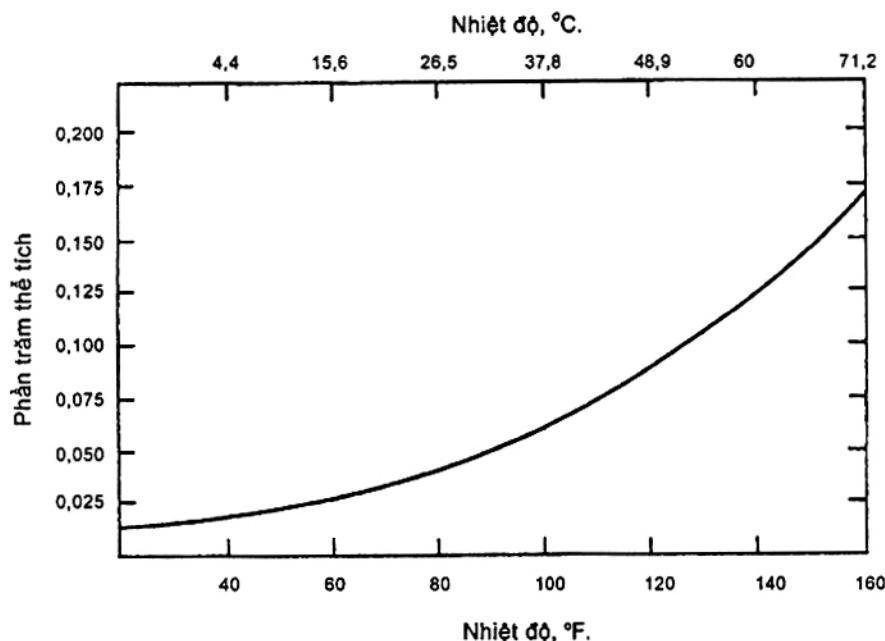
A.1.5.2 Róttoluen vào chai với lượng từ 700 mL đến 800 mL. Thêm vào đó một lượng nước vừa đủ (ít nhất là 2 mL nhưng không nhiều hơn 25 mL) để nhìn thấy rõ lượng nước thừa. Vặn nắp chai và lắc mạnh trong 30 s.

A.1.5.3 Nối lỏng nắp và đặt chai vào bể trong 30 min. Lấy chai ra, vặn chặt nắp và lắc kỹ trong 30 s.

A.1.5.4 Lặp lại bước A.1.5.3 ba lần. [Cảnh báo – Nói chung áp suất hơi của toluen tại 60 °C (140 °F) xấp xỉ gấp đôi áp suất hơi tại 38 °C (100 °F)].

A.1.5.5 Trước khi sử dụng, để chai chứa hỗn hợp nước-toluene ngâm trong bể trong 48 h. Đây là điều kiện đảm bảo cân bằng hoàn toàn giữa toluen và nước tự do đồng thời đảm bảo nước được bão hòa hoàn toàn trong toluen ở nhiệt độ mong muốn. Nếu cần sử dụng toluen bão hòa nước trước khi kết thúc thời gian cân bằng hoàn toàn 48 h, phải rót dung môi vào trong ống ly tâm và cho ly tâm trong cùng thiết bị, với cùng lực ly tâm tương đối và tại nhiệt độ sử dụng trong phép thử ly tâm. Phải rất cẩn thận khi dùng pipet lấy toluen từ ống ly tâm, sao cho không làm khuấy động nước tự do lắng tại đáy ống nếu còn.

A.1.5.6 Sự bão hòa phụ thuộc thời gian và nhiệt độ. Cần bảo quản thường xuyên các chai chứa hỗn hợp toluen-nước tại nhiệt độ của phép thử trong bể, như vậy luôn có sẵn dung môi bão hòa để sử dụng.



Hình A.1.1 – Khả năng hòa tan của nước trong toluen

Phụ lục B
(Tham khảo)

B.1 Độ chụm và độ chính xác của các phương pháp xác định nước trong dầu thô

B.1.1 Tóm tắt

B.1.1.1 Chương trình thử nghiệm liên phòng cho thấy phương pháp chưng cất theo thực tế có phần chính xác hơn phương pháp ly tâm. Hệ số hiệu chỉnh trung bình đối với phương pháp chưng cất bằng khoảng 0,06 trong khi hệ số hiệu chỉnh của phương pháp ly tâm khoảng 0,10. Tuy nhiên, hệ số hiệu chỉnh này không phải là cố định và cũng không tương quan nhiều với nồng độ đo được.

B.1.1.2 Độ chụm của phương pháp chưng cất cũng được cải thiện chút ít so với phương pháp thử hiện tại TCVN 2692 (ASTM D 95) (API MPMS Chương 10.5): độ lặp lại là 0,08 so với 0,1 và độ tái lập là 0,11 so với 0,2. Các số liệu này có thể áp dụng cho hàm lượng nước từ 0,1 % đến 1 %, mức lớn nhất được nghiên cứu trong chương trình này.

B.1.1.3 Độ chụm của phương pháp ly tâm là kém hơn so với độ chụm của phương pháp chưng cất: độ lặp lại là 0,12 và độ tái lập là 0,28.

B.1.2 Giới thiệu

B.1.2.1 Đứng trên quan điểm đánh giá đúng tầm quan trọng kinh tế của phép đo hàm lượng nước trong dầu thô phải đảm bảo độ chụm và chính xác. Nhóm công tác của Tiểu ban kỹ thuật liên kết API/ASTM về các phép đo tĩnh đối với dầu mỏ đã thực hiện một chương trình đánh giá hai phương pháp xác định nước trong dầu thô. Phương pháp chưng cất (ASTM D 95)/(API MPMS Chương 10.5) tương ứng với TCVN 2692, và phương pháp ly tâm (ASTM D1796)/(API MPMS Chương 10.6) tương ứng với TCVN 6779 hiện hành, cả hai phương pháp đã được sửa đổi chút ít nhằm cải thiện độ chụm và độ chính xác.

B.1.3 Qui trình thực nghiệm

B.1.3.1 Mẫu

Bảy mẫu dầu thô sau đây đã được gửi tới chương trình để khảo sát:

Dầu thô	Nguồn
San Ardo	Texaco
Arabian light (nhẹ)	Mobil
Alaskan	Williams pipe line
Arabian heavy (nặng)	Exxon
Minas	texaco
Fosterton	Koch Industries
Nigerian	Gulf

21 mẫu đã được chuẩn bị để thử nghiệm bằng cách rút hết nước hoặc cho một lượng nước xác định vào các dầu nói trên. Mỗi loại dầu được tiến hành với ba mức nồng độ nước. Toàn bộ dải nồng độ được nghiên cứu là từ 0 % đến 1,1 % nước. Đây là các giá trị dự kiến để xác định độ chính xác của các phương pháp.

B.1.3.2 Chuẩn bị mẫu

B.1.3.2.1 Dầu thô nhận được từ các nhà cung cấp, được chứa trong phuy. Sau khi trộn đều bằng cách lăn và quay, từ mỗi thùng lấy hai mẫu 5 (gal) và một mẫu 250 mL. Dầu của Minas được gia nhiệt đến nhiệt độ 65,5 °C (150 °F) trước khi có thể lấy được mẫu. Các mẫu 250 mL của từng loại được sử dụng nguyên bản như khi nhận để thiết lập hàm lượng nước của trường hợp cơ sở. Phân tích từng mẫu theo TCVN 2692 (ASTM D 95) (API MPMS Chương 10.5) để xác định hàm lượng nước. Các điểm xuất phát này được nêu tại Bảng B.1.1.

B.1.3.2.2 Để nhận được các mẫu dầu thô "không-nước", một mẫu 5 gal trong hai mẫu dầu thô của từng loại được đem chưng cất trong toàn dải nhiệt độ từ bắt đầu đến nhiệt độ hơi 149 °C (300 °F). Quá trình chưng cất này được thực hiện bằng cách sử dụng cột 15 đĩa lý thuyết tại hệ số hồi lưu 1:1.

B.1.3.2.3 Các mẫu thêm với nồng độ nước cho trước được thực hiện bằng cách sử dụng nước biển tổng hợp (như đã nêu tại ASTM D665). Dùng máy trộn tĩnh để trộn và làm đồng nhất mẫu. Bảng B.1.2 liệt kê đầy đủ các mẫu và các hàm lượng nước dự kiến của chúng.

B.1.3.2.4 Các mẫu dùng cho từng cộng tác viên được đóng trong các chai sao cho toàn bộ mẫu được sử dụng cho phép thử đã định. Theo cách này, có thể loại trừ tình trạng lắng và phân tầng của nước.

B.1.3.2.5 Các mẫu được mã hóa để tránh nhận biết ra mẫu kép và bảng các số ngẫu nhiên quyết định thứ tự tiến hành các phép thử.

B.1.3.2.6 Các phòng thử nghiệm tham gia là:

Chevron Research Co.

Exxon Research and Engineering Co.

Mobil Research and Development Corp.

Texaco, Inc.

Shell

Charles Martin, Inc.

Gulf Research and Development Co.

B.1.3.3 Các sửa đổi của phương pháp – Các phương pháp gốc được nghiên cứu sửa đổi đôi chút nhằm cải thiện phương pháp thực hiện. Các sửa đổi như sau:

B.1.3.3.1 TCVN 2692 (ASTM D 95) (API MPMS Chương 10.5) – Cở mẫu được chuẩn hóa thành 200 g và tăng thể tích dung môi để duy trì tỷ lệ dung môi/mẫu.

B.1.3.3.2 TCVN 6779 (ASTM D1796) (API MPMS Chương 10.6) – Bắt buộc sử dụng máy ly tâm đã già nhiệt [duy trì nhiệt độ của máy ly tâm ở nhiệt độ lân cận 60 °C (140 °F)] và sử dụng chất khử nhũ. Toluen bão hòa nước tại 60 °C (140 °F) là dung môi duy nhất cho phép. Chất khử nhũ đã sử dụng là Tret-O-Lite, F65.

Bảng B.1.1 – Trường hợp cơ sở – Hàm lượng nước của dầu thô

Dầu thô	% H ₂ O
San Ardo	0,90
Arabian light (nhẹ)	0,15
Alaskan	0,25
Arabian heavy (nặng)	0,10
Minas	0,50
Fosterton	0,30
Nigerian	<0,05

Bảng B.1.2 – Hàm lượng nước của các mẫu dầu thô

Nguồn dầu	% H ₂ O		
	Xác định được	Thêm vào	Kết quả dự kiến
San Ardo	0,90	0	0,90
		Đã làm khô	0,0
Arabian light (nhẹ)	0,15	Đã làm khô + 0,4	0,40
		0	0,15
Alaskan	0,25	0,10	0,25
		0,90	1,05
Arabian heavy (nặng)	0,10	0	0,25
		0,20	0,45
Minas	0,50	0,80	1,05
		0	0,10
Fosterton	0,30	Đã làm khô	0,0
		Đã làm khô + 0,1	0,10
Nigerian	0,05	0	0,50
		0,10	0,60
		0,50	1,00
		0	0,30
		0,20	0,50
		0,80	1,10
		0	<0,05
		0,40	0,45
		0,80	0,85

B.1.4 Kết quả và thảo luận

B.1.4.1 Độ chính xác

B.1.4.1.1 Độ chính xác và độ chênh được định nghĩa là sự gần sát của giá trị đo được với "giá trị thực". Vì không có sẵn phương pháp độc lập tuyệt đối để xác định giá trị thực cho các mẫu này, nên phải áp dụng các biện pháp khác. Có hai biện pháp đã được xem xét là:

(1) Lựa chọn một phòng thử nghiệm và một phương pháp làm "hệ thống chuẩn" và định rõ các kết quả này là giá trị thực, hoặc

(2) Các mẫu thêm với các lượng nước biết trước. Sự chênh lệch đo được giữa các mẫu ban đầu và các mẫu không thêm có thể được so sánh với mẫu đã cho lượng nước biết trước để xác định độ chênh (độ chính xác). Cả hai phương án trên đã được nghiên cứu trong chương trình này.

B.1.4.1.2 Vì API MPMS Chương 10.4 xác định phương pháp cơ bản là sự kết hợp của TCVN 2692 (ASTM D 95) (API MPMS Chương 10.5) và TCVN 9790 (ASTM D473) (API MPMS Chương 10.1), và đã quyết định rằng các số liệu nhận được theo TCVN 2692 (ASTM D 95) (API MPMS Chương 10.5) của một phòng thử nghiệm có thể là "giá trị thực". Bảng B.1.3 thể hiện giá trị dự kiến so sánh với từng giá trị trung bình của mẫu sử dụng chuẩn cứ này. Cả hai phương pháp đều chênh về phía thấp. Tuy nhiên, phương pháp chưng cát, TCVN 2692 (ASTM D 95) (API MPMS Chương 10.5) cho thấy có độ chênh nhỏ hơn so với phương pháp ly tâm. Do độ chênh là khác nhau đối với từng phòng thử nghiệm (Bảng B.1.4), nên không thể khuyến cáo hệ số hiệu chỉnh cho các phương pháp. Việc xử lý số liệu này đề xuất là phương pháp ly tâm, bình quân, đưa ra các kết quả khoảng 0,06 % thấp hơn so với các kết quả của phương pháp chưng cát. Các độ chênh tương ứng là -0,13 đối với phương pháp ly tâm và là -0,07 đối với phương pháp chưng cát.

B.1.4.1.3 Đánh giá về độ chênh sẽ tin cậy hơn nếu chỉ xem xét nghiên cứu trên các mẫu đã cho thêm nước. Trong trường hợp này, các chênh lệch đo được giữa mẫu không cho thêm nước và mẫu đã cho thêm nước được so sánh với lượng nước thực tế thêm vào sẽ cho biết về độ chênh. Bảng B.1.5 thể hiện các chênh lệch này cho từng phương pháp. Trên cơ sở này độ chênh của phương pháp ly tâm được cải thiện chút ít, trong khi độ chênh của phương pháp chưng cát vẫn hầu như không đổi. Sự chênh lệch hiện nay giữa hai phương pháp là 0,04 thay cho 0,06. Như vậy có thể ghi nhận là đối với cả hai phương pháp độ chênh là lớn nhất tại hàm lượng nước cao hơn.

Bảng B.1.3 – Xác định nước trong dầu thô, % H₂O

Dụ kiến	Chung cát	Ly tâm
0,90	0,90	0,79
0,0	0,04	0,05
0,40	0,42	0,021
0,15	0,10	0,12
0,25	0,21	0,13
1,05	0,86	0,78
0,25	0,21	0,14
0,45	0,39	0,32
1,05	0,92	0,98
0,10	0,11	0,04
0,0	0,06	0,02
0,10	0,18	0,10
0,50	0,45	0,34
0,60	0,53	0,47
1,00	0,96	0,97
0,30	0,18	0,07
0,50	0,33	0,20
1,10	0,86	0,77
0,05	0,02	0,01
0,45	0,35	0,32
0,85	0,65	0,65

B.1.4.2 Độ chum

B.1.4.2.1 Để tính toán độ chum của các phép thử, các số liệu đã được phân tích theo hướng dẫn của ASTM phát hành tại RR:D02-1007.

B.1.4.2.2 Có bảy phòng thử nghiệm tham gia trong chương trình thử nghiệm chéo. Cặn và nước được tiến hành đo kép trên 21 mẫu dầu thô bằng phương pháp chung cát, TCVN 2692 (ASTM D 95) (API MPMS Chương 10.5) và phương pháp ly tâm TCVN 6779 (ASTM D1796) (API MPMS Chương 10.6). Các số liệu chưa xử lý/thô được nêu tại Bảng B.1.6.

B.1.4.3 Thử nghiệm đối với các số lạc – Qui trình loại bỏ các số lạc được khuyến cáo tại ASTM RR:D02-1007, "Sở tay xác định các số liệu về độ chum đối với các phương pháp ASTM về sản phẩm dầu mỏ và dầu bôi trơn" đã được áp dụng.

B.1.4.3.1 Phương pháp chung cát – Các bảng dưới đây liệt kê tất cả các số lạc bị loại bỏ và các giá trị thay thế:

Bảng B.1.4 – Áp dụng hiệu chỉnh cho các giá trị đo để nhận được hàm lượng nước "thực"

Phương pháp	Phòng thử nghiệm	Hiệu chỉnh
Ly tâm TCVN 6779 (ASTM D 1796) (API MPMS Chương 10.6)	C	+ 0,152 ± 0,095
	E	+ 0,029 ± 0,125
	M	+ 0,196 ± 0,135
	T	+ 0,196 ± 0,100
	S	+ 0,160 ± 0,122
	I	+ 0,116 ± 0,126
	G	+ 0,121 ± 0,115
Trung bình		+ 0,132
Chưng cất TCVN 2692 (ASTM D 95) (API MPMS Chương 10.5)	C	+ 0,777 ± 0,082
	E	+ 0,048 ± 0,078
	M	+ 0,082 ± 0,077
	T	+ 0,064 ± 0,079
	S	+ 0,077 ± 0,107
	I	+ 0,061 ± 0,112
	G	+ 0,072 ± 0,096
Trung bình		+ 0,069

Bảng B.1.5 – Độ chênh của các phương pháp được ước tính từ các mẫu thêm

Nước thêm vào, ^A %	TCVN 2692 (ASTM D 95) (API MPMS Chương 10.5)		TCVN 6779 (ASTM D 1796) (API MPMS Chương 10.6)	
	Xác định được	Δ	Xác định được	Δ
0,10	0,10	0	0,05	-0,05
0,10	0,08	-0,02	0,00	-0,10
0,10	0,10	0	0,10	0
0,20	0,16	-0,04	0,16	-0,04
0,20	0,15	-0,05	0,12	0,00
0,40	0,39	-0,01	0,16	-0,24
0,40	0,33	-0,07	0,30	-0,10
0,50	0,49	-0,01	0,52	+0,02
0,80	0,70	-0,10	0,73	-0,07
0,80	0,70	-0,10	0,70	-0,10
0,80	0,64	-0,16	0,63	-0,17
0,90	0,76	-0,14	0,69	-0,21
Trung bình		-0,06		-0,10

^A Thêm các lượng nước bằng nhau vào các loại dầu thô khác nhau

Phòng thử nghiệm	Mẫu	Giá trị bị loại bỏ	Giá trị thay thế
1	14	0,75	0,53
3	3	0,35; 0,54	0,445
2	11	0,34	0,06
6	13	0,66	0,45
6	15	1,37	0,85

B.1.4.3.2 Phương pháp ly tâm – Các số liệu từ phòng thử nghiệm 5 bị loại bỏ toàn bộ vì đã sử dụng các ống ly tâm sai kích cỡ (công văn, Shell Oil gửi đến E. N. Davis, cc: Tom Hewitt, 9/2/1979). Các phép kiểm tra thống kê cho thấy rằng số liệu của phòng thử nghiệm 5 đã không thuộc cùng tập hợp giống như các số liệu khác.

(1) Các số liệu của phòng thử nghiệm 2 cũng bị nghi ngờ và nhận thấy không thuộc cùng tập hợp giống như các số liệu khác. Tuy nhiên, thực tế cho thấy các kết quả của phòng thử nghiệm 2 là gần sát với các mức nước thực cho vào các mẫu. Do vậy, ở đây có sự lưỡng lự về việc loại bỏ hay không loại bỏ các số liệu của phòng thử nghiệm 2. Theo thỏa thuận, đã tiến hành tính độ chụm với các kết quả của phòng thử nghiệm 2 và tính cả khi không có các kết quả của phòng 2. Bảng dưới đây liệt kê các kết quả bị loại và các giá trị thay thế khi các kết quả của phòng thử nghiệm 2 được giữ lại:

Phòng thử nghiệm	Mẫu	Giá trị bị loại bỏ	Giá trị thay thế
2	2	0,19	0,06
2	7	0,42	0,20
2	21	0,85	0,61
6	6	0,65	0,85
6	15	1,59; 1,44	0,922

(2) Khi các số liệu của phòng thử nghiệm 2 được bỏ đi thì chỉ còn các kết quả của phòng thử nghiệm 6 nêu trên là bị loại bỏ.

B.1.4.4 Tính toán độ lặp lại và độ tái lập

B.1.4.4.1 Độ lặp lại và độ tái lập nhận được theo các đường cong phù hợp của độ chụm tương ứng của các kết quả đối với từng mẫu theo giá trị trung bình của từng mẫu. Phương trình có dạng:

$$S = A \bar{x} (1 - e^{-bx}) \quad (\text{B.1.1})$$

trong đó

S là độ chụm

\bar{x} là giá trị trung bình của mẫu,

A và b là các hằng số.

cho thấy là phù hợp nhất với các số liệu. Các giá trị của các hằng số A và b được tính từ phép phân tích hồi qui của phương trình logarit tuyến tính:

$$\log S = \log A / \log(1 - e^{-b\bar{x}}) \quad (\text{B.1.2})$$

B.1.4.4.2 Độ lệch chuẩn của độ lặp lại đối với từng mẫu được tính từ các phương sai theo từng cặp (các cặp lặp lại) tập trung từ các phòng thử nghiệm. Độ lệch chuẩn đối với độ tái lập được tính từ phương sai của các giá trị trung bình của từng cặp. Phương sai này bằng tổng của hai phương

sai, phương sai δ_L^2 do sự chênh lệch giữa các phòng thử nghiệm và phương sai do sai số độ lặp lại δ_r^2 chia cho số lần lặp lại:

$$\delta_r^2 = \delta_r^2 / n + \delta_L^2 (n = 2) \quad (\text{B.1.3})$$

Sử dụng các số liệu đã tính trên cho từng mẫu, các giá trị nêu tại Bảng B.1.7 đổi với các hằng số tại Phương trình B.1.1 đã nhận được. Các giá trị của độ chụm tính được theo Phương trình B.1.1 được nhân với $2,828 (2 \times \sqrt{2})$ để chuyển đổi về độ lặp lại và độ tái lập theo ASTM.

B.1.4.4.3 Đường cong của độ lặp lại và độ tái lập đổi với phương pháp chưng cất trong dải hàm lượng nước từ 0 % đến 0,09 % được thể hiện trên Hình B.1.1. Các số liệu này cũng được lập thành bảng tại Bảng B.1.8. Các đường cong đổi với phương pháp ly tâm trong dải hàm lượng nước từ 0 % đến 0,2 % được thể hiện trên Hình B.1.2 (trường hợp năm phòng thử nghiệm) và Hình B.1.3 (trường hợp sáu phòng thử nghiệm).

B.1.4.4.4 Đối với các mức nước cao hơn, độ lặp lại và độ tái lập được nêu tại Bảng B.1.9.

B.1.4.4.5 Có thể chỉ ra rằng tại các mức nước thấp nhất, "các tuyên bố về độ chụm" đổi với một số phép phân tích không cho phép bất kỳ cặp kết quả nào mà cho là nghi ngờ. Bởi vì khoảng độ chụm vượt quá hai lần giá trị trung bình. Ví dụ, tại Hình B.1.1, độ lặp lại tại 0,03 % nước là 0,061 %. Không thể theo dõi, quan sát được sự chênh lệch lớn hơn 0,06 và trung bình vẫn bằng 0,03. Do vậy cặp quan sát bằng 0,00 và 0,06 được chấp nhận.

B.1.4.4.6 Thực hiện phân tích sự biến thiên của các số liệu không quan tâm đến chức năng giữa mức nước và độ chụm. Các độ lặp lại và tái lập sau đã tìm được:

Phương pháp	Độ lặp lại	Độ tái lập
Chưng cất (bảy phòng thử nghiệm)	0,08	0,11
Ly tâm (sáu phòng thử nghiệm)	0,12	0,28

Các giá trị này hầu như giống hệt các giá trị giới hạn nhận được theo đường cong.

Bảng B.1.6 – Những kết quả thử nghiệm liên phòng của nước và cặn trong các loại dầu thô được xác định theo phương pháp TCVN 2692 (ASTM D 95) (API MPMS Chapter 10.5) và TCVN 7779 (ASTM D 1796) (API MPMS Chapter 10.6)

PTN	Phương pháp chung cắt TCVN 2692 (ASTM D 95) (API MPMS Chương 10.5)																				
	Các mẫu																				
1	1 0,86 0,86	9 0,90 0,92	15 0,91 0,92	6 0,91 0,86	18 0,89 0,85	2 0,00 0,01	11 0,02 0,02	19 0,00 0,02	3 0,40 0,39	8 0,39 0,40	13 0,46 0,46	14 0,75 0,53	17 0,25 0,38	20 0,35 0,33	21 0,67 0,68	4 0,10 0,09	5 0,15 0,21	7 0,20 0,21	10 0,16 0,15	12 0,13 0,13	16 0,16 0,15
2	0,90 0,91	0,94 0,94	0,99 1,00	0,90 0,92	0,90 0,90	0,05 0,08	0,34 0,08	0,04 0,04	0,43 0,48	0,40 0,40	0,48 0,47	0,53 0,58	0,39 0,36	0,35 0,30	0,70 0,69	0,09 0,11	0,25 0,24	0,25 0,25	0,18 0,19	0,11 0,14	0,20 0,20
3	0,80 0,85	0,94 0,94	0,96 0,88	0,85 0,83	0,90 0,90	0,05 0,02	0,00 0,03	0,00 0,00	0,35 0,54	0,38 0,40	0,45 0,43	0,43 0,55	0,35 0,33	0,33 0,33	0,65 0,65	0,07 0,10	0,20 0,15	0,23 0,23	0,18 0,15	0,06 0,07	0,15 0,16
4	0,93 0,93	0,92 0,90	0,89 0,91	0,90 0,89	0,88 0,90	0,07 0,07	0,02 0,02	0,00 0,04	0,42 0,42	0,40 0,39	0,42 0,43	0,52 0,52	0,35 0,33	0,35 0,35	0,66 0,67	0,10 0,10	0,19 0,20	0,23 0,23	0,18 0,19	0,10 0,11	0,20 0,19
5	0,87 0,86	0,88 0,92	0,87 0,83	0,85 0,80	0,86 0,80	0,07 0,07	0,07 0,09	0,05 0,04	0,39 0,39	0,41 0,40	0,42 0,37	0,51 0,47	0,23 0,35	0,39 0,35	0,65 0,60	0,11 0,12	0,20 0,21	0,21 0,24	0,21 0,24	0,16 0,18	0,20 0,16
6	0,96 1,01	0,94 0,94	0,85 1,37	0,79 0,84	0,74 0,89	0,04 0,01	0,02 0,00	0,00 0,01	0,58 0,48	0,39 0,80	0,45 0,66	0,44 0,56	0,36 0,30	0,38 0,39	0,61 0,66	0,11 0,13	0,24 0,25	0,23 0,24	0,20 0,21	0,07 0,06	0,24 0,18
7	0,91 0,97	0,88 0,92	0,97 1,03	0,85 0,84	0,80 0,80	0,05 0,02	0,01 0,13	0,01 0,01	0,42 0,39	0,40 0,35	0,41 0,45	0,53 0,47	0,34 0,35	0,36 0,38	0,64 0,65	0,06 0,15	0,18 0,20	0,15 0,23	0,15 0,11	0,18 0,15	0,18 0,15
Phương pháp ly tâm TCVN 7779 (ASTM D 1796) (API MPMS Chương 10.5)																					
PTN	Các mẫu																				
1	1 0,82 0,79	9 0,90 0,89	15 0,87 0,86	6 0,80 0,81	18 0,70 0,74	2 0,05 0,05	11 0,02 0,02	19 0,00 0,02	3 0,23 0,23	8 0,25 0,31	13 0,38 0,35	14 0,48 0,41	17 0,19 0,17	20 0,27 0,29	21 0,65 0,61	4 0,02 0,02	5 0,07 0,06	7 0,05 0,06	10 0,03 0,03	12 0,02 0,02	16 0,02 0,04
2	1,03 0,86	1,09 1,11	1,06 1,12	0,74 0,74	0,95 1,00	0,19 0,06	0,07 0,06	0,00 0,00	0,19 0,31	0,40 0,43	0,50 0,58	0,58 0,60	0,38 0,34	0,45 0,50	0,81 0,85	0,15 0,21	0,20 0,37	0,20 0,42	0,20 0,17	0,06 0,08	0,20 0,04
3	0,65 0,60	0,80 0,85	0,90 0,90	0,70 0,80	0,70 0,70	0,07 0,07	0,00 0,02	0,00 0,02	0,10 0,10	0,30 0,34	0,30 0,40	0,42 0,50	0,08 0,10	0,20 0,20	0,60 0,45	0,02 0,02	0,02 0,02	0,07 0,12	0,02 0,02	0,00 0,02	0,00 0,02
4	0,73 0,79	0,95 1,00	0,88 0,90	0,85 0,75	0,80 0,70	0,00 0,00	0,00 0,00	0,00 0,00	0,18 0,15	0,27 0,27	0,33 0,40	0,46 0,45	0,15 0,15	0,30 0,27	0,65 0,55	0,00 0,00	0,10 0,13	0,10 0,15	0,06 0,06	0,06 0,06	
5	0,69 0,76	1,55 1,10	0,51 0,87	0,87 0,93	0,83 0,41	0,01 0,01	0,03 0,05	0,03 0,02	0,18 0,30	0,21 0,54	0,16 0,20	0,30 0,07	0,21 0,19	0,39 0,01	0,72 0,69	0,75 0,65	0,13 0,11	0,01 0,02	0,21 0,09	0,03 0,12	
6	0,72 0,86	0,75 0,90	0,59 1,44	0,85 0,65	0,65 0,65	0,07 0,09	0,05 0,05	0,05 0,05	0,35 0,32	0,33 0,25	0,25 0,38	0,52 0,52	0,20 0,25	0,45 0,38	0,75 0,60	0,05 0,10	0,15 0,13	0,05 0,10	0,06 0,06	0,05 0,10	
7	0,88 0,90	1,00 0,85	0,85 0,80	0,85 0,80	0,70 0,80	0,00 0,00	0,00 0,05	0,05 0,10	0,15 0,35	0,20 0,35	0,30 0,30	0,40 0,35	0,25 0,13	0,23 0,25	0,63 0,60	0,10 0,18	0,18 0,20	0,25 0,30	0,00 0,15	0,18 0,10	

Bảng B.1.7 – Các hằng số (xem công thức B.1.1)

Hằng số	Phương pháp chung cắt				Phương pháp ly tâm			
	7 phòng thử nghiệm		6 phòng thử nghiệm		5 phòng thử nghiệm			
	Độ lặp lại	Độ tái lập	Độ lặp lại	Độ tái lập	Độ lặp lại	Độ tái lập		
b	47,41		47,41		11,23		11,23	
A	0,2883		0,0380		0,0441		0,1043	
					17,87		17,87	
					0,0437		0,0658	

B.1.5 Kết luận và khuyến nghị

B.1.5.1 Các số liệu nhận được trong chương trình thử nghiệm chéo của bảy phòng thử nghiệm đối với phép đo hàm lượng nước và cặn bằng phương pháp chung cắt, TCVN 2692 (ASTM D 95) hoặc (API MPMS Chương 10.5) và phương pháp ly tâm TCVN 6779 (ASTM D1796) hoặc (API MPMS

Chương 10.6) trên 21 mẫu dầu thô đã được xem xét nghiên cứu, từ đó có thể rút ra các kết luận như sau:

B.1.5.1.1 Phương pháp chưng cất

- (1) Độ chum tương quan với hàm lượng nước đến bằng khoảng 0,10 % nước.
- (2) Trong dải từ 0,01 đến 0,10, độ lặp lại thay đổi từ 0,020 đến 0,078 và độ tái lập thay đổi từ 0,041 đến 0,105.
- (3) Trên 0,1 % nước, độ lặp lại bằng 0,08 và độ tái lập bằng 0,11.

B.1.5.1.2 Phương pháp ly tâm

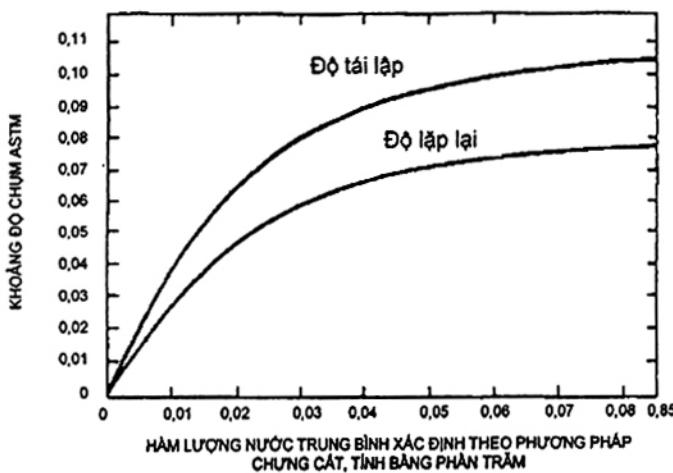
- (1) Độ lặp lại tương quan với hàm lượng nước đến bằng khoảng 0,2 % nước và độ tái lập đến bằng khoảng 0,3 %.
- (2) Trong dải từ 0,01 đến 0,2, độ lặp lại thay đổi từ 0,01 đến 0,11 và độ tái lập trong dải từ 0,02 đến 0,3 thay đổi từ 0,03 đến 0,28

B.1.5.2 Khuyến nghị là:

B.1.5.2.1 Độ chum được trình bày ở dạng đồ thị trong dải xác định khi độ chum thay đổi theo hàm lượng nước.

B.1.5.2.2 Độ chum được trình bày ở dạng công bố khi độ chum là không đổi.

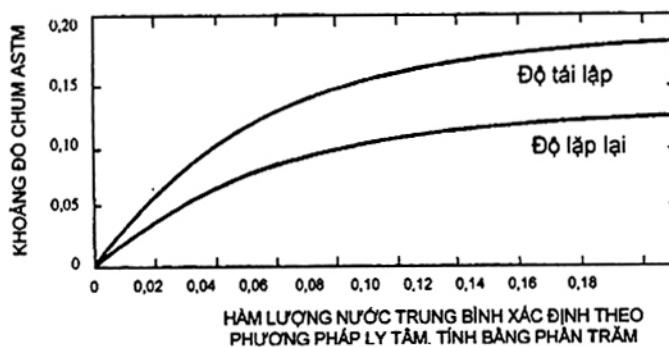
B.1.5.2.3 Trên quan điểm xem xét về độ chêch thấp hơn và độ chum tốt hơn thì TCVN 2692 (ASTM D 95) hoặc (API MPMS Chương 10.5) được qui định để sử dụng trong các trường hợp quan trọng.



Hình B.1.1 – Độ chum cơ bản của cặn và nước đối với phương pháp chưng cất
TCVN 2692 (ASTM D 95) (API MPMS Chương 10.5) (Trên cơ sở bảy phòng thử nghiệm)

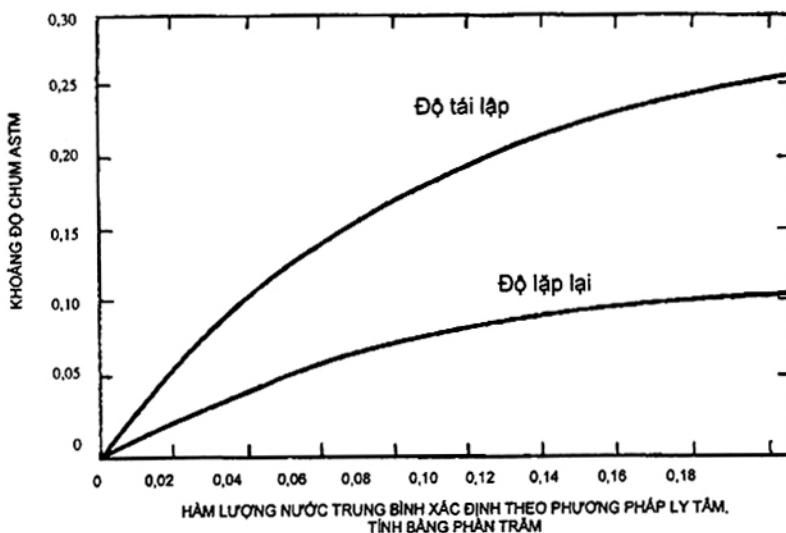
Bảng B.1.8 – Các khoảng độ chum ASTM: TCVN 6292 (ASTM D 95) (API MPMS Chương 10.5)
(7 phòng thử nghiệm)

Nước, %	Độ lặp lại	Độ tái lập	Nước, %
0,000	0,000	0,000	0,000
0,005	0,017	0,023	0,005
0,010	0,030	0,041	0,010
0,015	0,041	0,055	0,015
0,020	0,049	0,066	0,020
0,025	0,056	0,075	0,025
0,030	0,061	0,082	0,030
0,035	0,065	0,087	0,035
0,040	0,068	0,091	0,040
0,045	0,071	0,095	0,045
0,050	0,073	0,097	0,050
0,055	0,074	0,100	0,055
0,060	0,075	0,101	0,060
0,065	0,076	0,103	0,065
0,070	0,077	0,104	0,070
0,075	0,078	0,104	0,075
0,080	0,078	0,105	0,080
0,085	0,079	0,106	0,085
0,090	0,079	0,106	0,090
0,095	0,079	0,106	0,095
0,100	0,079	0,107	0,100
0,105	0,079	0,107	0,105
0,110	0,080	0,107	0,110
0,115	0,080	0,107	0,115
0,120	0,080	0,107	0,120
0,125	0,080	0,107	0,125
0,130	0,080	0,107	0,130



Hình B.1.2 – Độ chum cơ bản của cặn và nước đối với phương pháp ly tâm

TCVN 6779 (ASTM D 1796) (API MPMS Chương 10.6) (Trên cơ sở năm phòng thử nghiệm)



Hình B.1.3 – Độ chum cơ bản của cặn và nước đối với phương pháp ly tâm

TCVN 6779 (ASTM D 1796) (API MPMS Chương 10.6) (Trên cơ sở sáu phòng thử nghiệm)

Bảng B.1.9 – Giới hạn độ lặp lại và độ tái lập

Phương pháp	Độ lặp lại		Độ tái lập	
	Dải nồng độ, %	Giá trị, %	Dải nồng độ, %	Giá trị, %
Chung cắt	$\geq 0,085$	0,08	$\geq 0,085$	0,105
Ly tâm (năm phòng thử nghiệm)	$\geq 0,155$	0,12	$\geq 0,325$	0,19
Ly tâm (sáu phòng thử nghiệm)	$\geq 0,235$	0,12	$\geq 0,315$	0,29