

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 7760:2013
ASTM D 5453-12**

Xuất bản lần 2

**HYDROCARBON NHẸ,
NHIÊN LIỆU ĐỘNG CƠ ĐÁNH LỬA,
NHIÊN LIỆU ĐỘNG CƠ ĐIÊZEN VÀ DẦU ĐỘNG CƠ –
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH TỔNG LƯU HUỖNH BẰNG
HUỖNH QUANG TỬ NGOẠI**

*Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons.
Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, Engine Oil by
Ultraviolet Fluorescence*

HÀ NỘI – 2013

Lời nói đầu

TCVN 7760:2013 thay thế TCVN 7760:2007.

TCVN 7760:2013 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 5453-12 *Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 5453-12 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 7760:2013 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.

Hydrocarbon nhẹ, nhiên liệu động cơ đánh lửa, nhiên liệu động cơ điêzen, dầu động cơ – Phương pháp xác định tổng lưu huỳnh bằng huỳnh quang tử ngoại

*Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons,
Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence*

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định tổng lưu huỳnh trong các hydrocarbon dạng lỏng có nhiệt độ sôi trong khoảng từ 25 °C đến 400 °C, có độ nhớt trong khoảng từ 0,2 mm²/s đến 20 mm²/s (từ 0,2 cSt đến 20 cSt) tại nhiệt độ phòng.

1.2 Kết quả của ba nghiên cứu liên phòng thí nghiệm riêng biệt về độ chụm cùng với ba đợt nghiên cứu khác đã được kết luận trong báo cáo, và xác định rằng phương pháp này có thể áp dụng cho các mẫu dầu naphta, các phân đoạn chưng cất, dầu động cơ, ethanol, este methyl của axit béo (FAME), các nhiên liệu động cơ như xăng, xăng giàu oxy (hỗn hợp ethanol, E-85, M-85, RFG), điêzen, điêzen sinh học, hỗn hợp điêzen/điêzen sinh học và nhiên liệu phản lực. Có thể phân tích các mẫu có tổng lưu huỳnh từ 1,0 mg/kg đến 8000 mg/kg (Chú thích 1).

CHÚ THÍCH 1: Giới hạn định lượng của nghiên cứu về độ chụm đã được đánh giá. Các giá trị nằm trong khoảng nhỏ hơn 1 mg/kg và nhỏ hơn 5 mg/kg (xem Điều 8 và 15.1).

1.3 Phương pháp này có khả năng xác định tổng lưu huỳnh trong các hydrocarbon dạng lỏng có chứa các chất halogen nhỏ hơn 0,35 % khối lượng.

1.4 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị trong ngoặc là giá trị tham khảo.

1.5 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 khoẻ cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng. Xem 3.1, 6.3, 6.4, Điều 7 và 8.1.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn. 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 bản sửa đổi (nếu có).

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

TCVN 6594 (ASTM D 1298) *Dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ lỏng – Xác định khối lượng riêng, khối lượng riêng tương đối, hoặc khối lượng API – Phương pháp tỷ trọng kế.*

TCVN 8314 (ASTM D 4052) *Sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng - Xác định khối lượng riêng và khối lượng riêng tương đối bằng máy đo kỹ thuật số*

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 6299 *Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance (Phương pháp kỹ thuật thống kê và đảm bảo chất lượng và sơ đồ kiểm soát để đánh giá hiệu suất hệ thống thiết bị đo lường phân tích).*

3 Tóm tắt phương pháp

3.1 Mẫu hydrocarbon được bơm trực tiếp hoặc đặt vào thuyền mẫu. Mẫu hoặc thuyền, hoặc cả hai được đưa vào trong ống đốt nhiệt độ cao, tại đây lưu huỳnh bị oxy hoá để tạo thành lưu huỳnh dioxide (SO_2) trong môi trường giàu oxy. Nước được sinh ra trong quá trình đốt mẫu được loại bỏ, các sản phẩm cháy của mẫu sau đó được chiếu tia tử ngoại (UV). SO_2 hấp thụ năng lượng của tia UV và chuyển thành lưu huỳnh dioxide ở trạng thái kích thích (SO_2^*). Huỳnh quang phát ra khi SO_2^* ở trạng thái kích thích chuyển về trạng thái ổn định SO_2 , được phát hiện bởi ống nhân quang điện và tín hiệu kết quả là số đo hàm lượng lưu huỳnh có trong mẫu. (**Cảnh báo** – Bị chiếu một lượng mạnh tia tử ngoại sẽ có hại cho sức khỏe. Thí nghiệm viên cần phải tránh bị tia tử ngoại chiếu vào bất cứ phần nào của cơ thể, đặc biệt là mắt, không chỉ tia tử ngoại (UV) chiếu trực tiếp mà cả tia thứ cấp và tia phân tán cũng có gây hại).

4 Ý nghĩa và sử dụng

4.1 Một vài chất xúc tác quá trình được dùng trong tinh luyện dầu và hoá chất có thể bị ngộ độc khi một lượng vết các vật liệu chứa lưu huỳnh có trong nguyên liệu đầu vào. Phương pháp này có thể sử dụng để xác định lưu huỳnh trong nguyên liệu của quá trình cũng như trong các sản phẩm và cũng có thể sử dụng cho các mục đích kiểm soát theo quy định.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Lò nung – Lò nung điện có thể đạt tới nhiệt độ $1075\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ đủ để nhiệt phân toàn bộ mẫu và oxy hoá lưu huỳnh thành SO_2 .

5.2 Ống đốt – Ống đốt bằng thạch anh cho phép bơm mẫu trực tiếp vào vùng oxy hoá nhiệt của lò hoặc có cấu tạo sao cho đầu vào của ống đủ lớn để đưa thuyền chứa mẫu bằng thạch anh vào. Ống đốt cần có những ống nhánh bên để đưa oxy và khí mang vào. Bộ phận oxy hoá cần đủ lớn (xem Hình 1) để đảm bảo đốt cháy toàn bộ mẫu. Hình 1 mô tả các ống đốt thông thường. Các cấu hình khác cũng có thể chấp nhận nếu độ chụm không bị giảm.

5.3 Điều chỉnh dòng khí – Thiết bị cần phải có các bộ phận điều chỉnh có khả năng duy trì sự cung cấp dòng khí oxy và khí mang không đổi.

5.4 Ống làm khô – Thiết bị phải được trang bị bộ phận loại bỏ hơi nước. Hơi nước sinh ra do phản ứng oxy hóa cần phải được loại bỏ trước khi detector tiến hành phép đo. Có thể dùng ống làm khô có màng lọc hoặc thiết bị làm khô loại thấm thấu có mao quản chọn lọc để loại nước.

5.5 Detector huỳnh quang tử ngoại – Dùng detector định tính và định lượng để đo ánh sáng của các tia huỳnh quang phát ra bởi lưu huỳnh dioxit (SO_2) sau khi hấp thụ tia tử ngoại.

5.6 Xylanh microlit – Dùng xylanh microlit có khả năng cung cấp chính xác các thể tích từ $5\text{ }\mu\text{L}$ đến $20\text{ }\mu\text{L}$. Kim tiêm dài $50\text{ mm} \pm 5\text{ mm}$.

5.7 Hệ thống đưa mẫu vào – Có thể dùng một trong hai hệ thống sau:

5.7.1 Hệ thống bơm mẫu trực tiếp – Dùng hệ thống bơm mẫu trực tiếp có khả năng cung cấp định lượng chất cần phân tích vào dòng khí mang đầu vào, đưa mẫu trực tiếp vào vùng oxy hóa với tốc độ được kiểm soát và lặp lại. Cần có cơ cấu truyền động để đẩy mẫu từ xylanh microlit với tốc độ khoảng $1\text{ }\mu\text{L/s}$. Xem ví dụ tại Hình 2.

5.7.2 Hệ thống thuyền đầu vào – Ống đốt dài kín ở đầu vào của vùng oxy hoá và được thổi bằng khí mang. Hệ thống cần có một vùng để đặt cơ cấu vận chuyển mẫu (thuyền) ở vị trí kéo trở lại để chuyển ra khỏi lò nung. Cơ cấu đẩy thuyền giúp đưa thuyền vào vùng nóng nhất của lò. Các thuyền mẫu và ống đốt làm bằng thạch anh. Ống đốt có vỏ làm lạnh cho vùng thuyền mẫu nằm chờ mẫu bơm vào từ xylanh micro. Cần có cơ cấu kéo và đẩy thuyền mẫu để đưa vào, hoặc kéo ra khỏi lò với tốc độ được kiểm soát và lặp lại. Xem Hình 3.

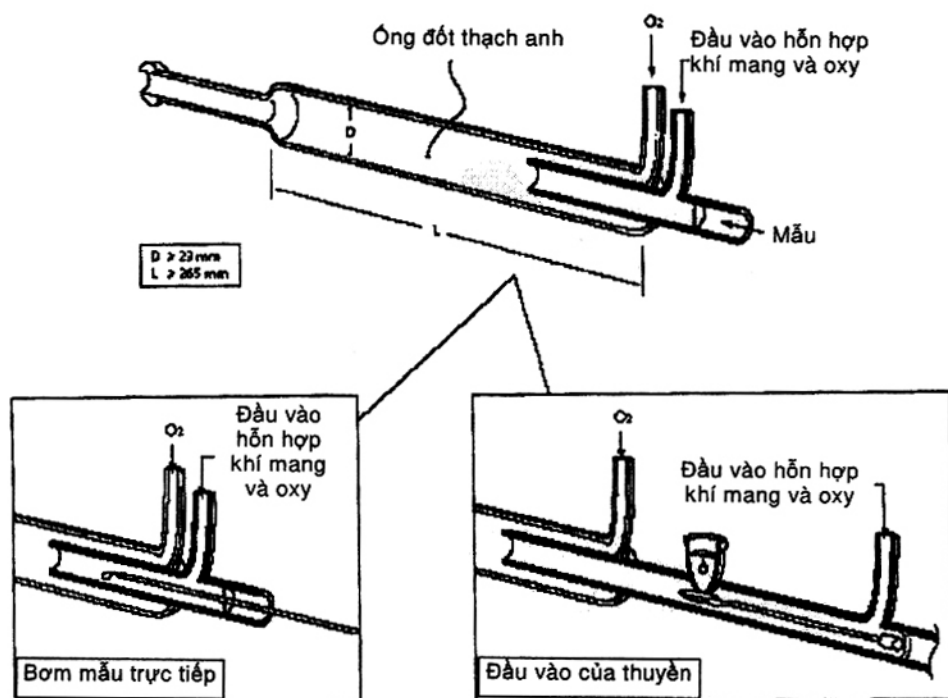
5.8 Tuần hoàn lạnh – Khi dùng phương pháp bơm mẫu vào thuyền, cần có thiết bị điều chỉnh có khả năng cấp chất làm lạnh tại nhiệt độ thấp không đổi ở $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tùy chọn).

5.9 Máy ghi đồ thị (tùy chọn).

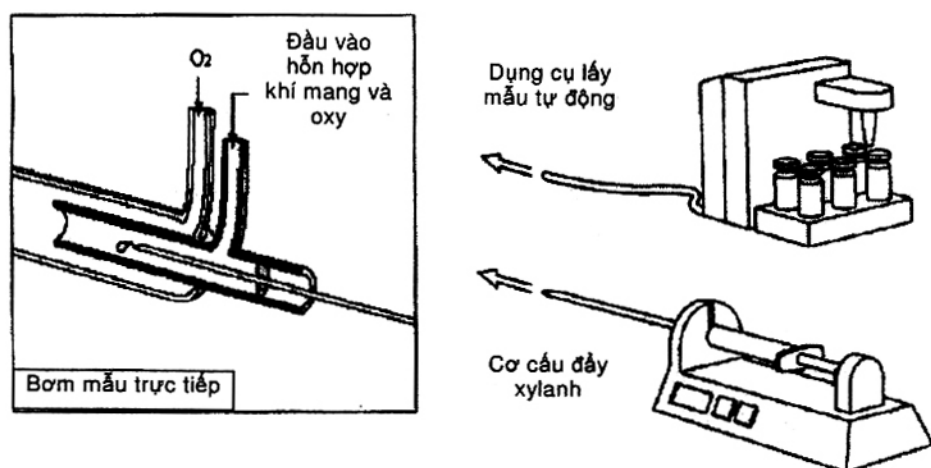
5.10 Cân, có độ chính xác bằng $\pm 0,01\text{ mg}$ (tùy chọn).

6 Thuốc thử và vật liệu

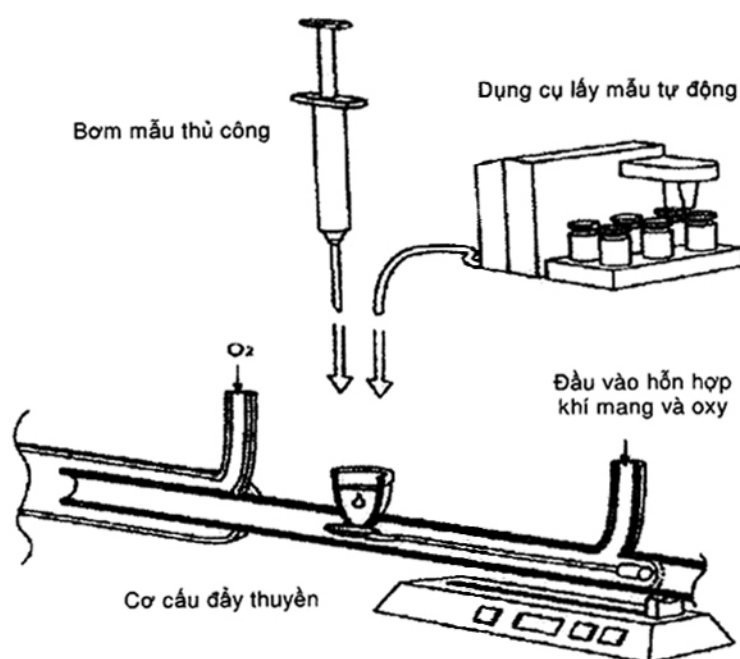
6.1 Độ tinh khiết của các thuốc thử – Trong toàn bộ các phép thử đều sử dụng các hoá chất cấp thuốc thử. Nếu không có qui định khác thì tất cả các thuốc thử phải phù hợp với các tiêu chuẩn hiện hành. Có thể sử dụng các loại khác với điều kiện đảm bảo là các thuốc thử này có độ tinh khiết cao phù hợp, khi sử dụng không làm giảm độ chính xác của phép thử.



Hình 1 - Ống đốt thông thường



Hình 2 - Cơ cấu xylanh bơm trực tiếp



Hình 3 - Hệ thống đầu vào của thuyền

6.2 Khí trơ – Chỉ dùng argon hay heli (dùng cho sắc ký hoặc cấp 0) có độ tinh khiết tối thiểu bằng 99,998 % và độ ẩm lớn nhất bằng 5 ppm theo khối lượng.

6.3 Oxy – Có độ tinh khiết cao (dùng cho sắc ký hoặc cấp 0) tối thiểu bằng 99,75 %, độ ẩm lớn nhất là 5ppm theo khối lượng, làm khô qua các rây phân tử (**Cảnh báo** – Oxy cháy khá mạnh).

6.4 Toluene, xylene, Isooctane – Cấp thuốc thử (các dung môi khác có vai trò xử lý mẫu tương tự như các dung môi trên cũng có thể dùng được). Cần phải hiệu chỉnh lượng lưu huỳnh trong dung môi (dung môi mẫu trắng) được dùng để chuẩn bị các mẫu chuẩn và pha loãng các mẫu phân tích. Việc dùng một dung môi có mức nhiễm lưu huỳnh không phát hiện được so với hàm lượng lưu huỳnh chưa biết trong mẫu làm mẫu trắng thì không cần thiết phải hiệu chỉnh (**Cảnh báo** – Các dung môi rất dễ cháy).

6.5 Dibenzothiophene – Phân tử lượng 184,26; 17,399 % (m/m) S (Chú thích 2).

6.6 Butyl sulfide – Phân tử lượng 146,29; 21,92 % (m/m) S (Chú thích 2).

6.7 Thionaphene (Benzothiophene) – Phân tử lượng 134,2; 23,90 % (m/m) S (Chú thích 2).

CHÚ THÍCH 2: Cần phải hiệu chỉnh đối với các hoá chất không tinh khiết.

6.8 *Bông thạch anh*, hoặc vật liệu hấp thụ thích hợp khác có độ ổn định và có khả năng chịu được nhiệt độ cao trong lò nung (xem chú thích 3)

CHÚ THÍCH 3: Các vật liệu đáp ứng yêu cầu trong 6.8 đưa ra phải đồng nhất cách bơm mẫu vào trong thuyền bằng cách thấm hút từ đầu trên của ống kim bơm cho đến khi không còn giọt nào, trước khi đưa mẫu vào trong lò nung. Tham khảo các hướng dẫn thêm của nhà sản xuất thiết bị.

6.9 *Dung dịch chuẩn gốc S 1000 µgS/mL* – Chuẩn bị dung dịch chuẩn gốc bằng cách cân chính xác khoảng 0,5748 g dibenzothiophen hoặc 0,4562 g butylsulfide hoặc 0,4184g thionaphthen cho vào bình định mức dung tích 100 mL. Dùng dung môi đã chọn pha loãng đến vạch mức. Dung dịch chuẩn gốc này có thể được pha loãng tiếp đến hàm lượng lưu huỳnh mong muốn (Chú thích 4 - 7).

CHÚ THÍCH 4: Các chuẩn làm việc mô phỏng các thành phần hoặc matrix (môi sinh) của các mẫu phân tích có thể làm giảm độ chệch kết quả thử nghiệm giữa hệ thống bơm mẫu trực tiếp và hệ thống thuyền đầu vào của mẫu.

CHÚ THÍCH 5: Các chuẩn làm việc cần định kỳ pha lại, tùy thuộc vào tần suất sử dụng và thời gian. Thông thường các dung dịch gốc có thể sử dụng trong 3 tháng.

CHÚ THÍCH 6: Các chuẩn hiệu chuẩn có thể được chuẩn bị và được pha loãng theo khối lượng/khối lượng khi kết quả tính toán được điều chỉnh cho phù hợp.

CHÚ THÍCH 7: Các chuẩn hiệu chuẩn có nguồn gốc từ thị trường cũng có thể được sử dụng khi độ chính xác được kiểm tra và độ chụm không bị giảm.

6.10 *Các mẫu kiểm soát chất lượng (QC)* – Thông thường dùng những phần của một hoặc nhiều chất lỏng dầu mỏ, chúng phải ổn định và đại diện cho mẫu. Những mẫu kiểm soát chất lượng này có thể được sử dụng để kiểm tra hiệu lực của quá trình thử như mô tả ở Điều 14.

7 Nguy hiểm

7.1 Trong phương pháp này sử dụng nhiệt độ cao. Phải rất thận trọng khi dùng các vật dễ cháy gần lò nhiệt phân oxy hoá.

8 Lấy mẫu

8.1 Dụng cụ lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057), hoặc ASTM D 4177. Để giữ các cấu tử dễ bay hơi thường có trong một số mẫu, không nên để mẫu hở lâu hơn mức cần thiết. Các mẫu cần được phân tích càng sớm càng tốt kể từ khi lấy mẫu từ bồn để tránh sự mất mát lưu huỳnh hoặc mẫu bị nhiễm bẩn khi mẫu tiếp xúc với môi trường hoặc bình chứa mẫu. (**Cảnh báo** – Các mẫu được lấy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phòng có thể sẽ giãn nở và làm vỡ bình chứa. Với những mẫu như vậy, thì không được đổ mẫu đầy đến nắp, cần có không gian ở phía trên mẫu dành cho sự giãn nở mẫu).

8.2 Nếu mẫu không dùng ngay thì phải trộn kỹ trong bình chứa khi lấy mẫu để phân tích.

9 Chuẩn bị thiết bị

9.1 Lắp ráp và kiểm tra sự rò rỉ của thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

9.2 Tùy thuộc phương pháp đưa mẫu vào, điều chỉnh thiết bị phù hợp với những điều kiện qui định ở Bảng 1.

9.3 Điều chỉnh độ nhạy của thiết bị và độ ổn định của đường nền, thực hiện quy trình kiểm tra mẫu trắng theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

10 Lập đường chuẩn và hiệu chuẩn

10.1 Dựa trên hàm lượng lưu huỳnh đã biết, chọn một trong những đường cong trong Bảng 2. Cũng có thể sử dụng các vùng hẹp hơn các vùng đã nêu. Tuy nhiên, chưa xác định được độ chụm của phương pháp thử khi dùng các vùng hàm lượng hẹp hơn. Phải đảm bảo rằng các chuẩn được dùng để hiệu chuẩn có nồng độ chặn trên dưới của nồng độ mẫu đem phân tích. Chuẩn bị cẩn thận một dãy các chuẩn hiệu chuẩn phù hợp. Tiến hành pha loãng theo thể tích dung dịch gốc cho các vùng nồng độ khác nhau theo các hướng dẫn đường chuẩn. Số lượng các bình dung dịch chuẩn cho đường chuẩn có thể khác nhau, chỉ cần thu được các kết quả tương đương.

10.2 Dùng mẫu súc rửa microxylanh nhiều lần trước khi phân tích, nếu có bọt khí trong thân xylanh thì bơm hết ra và hút mẫu mới.

10.3 Một lượng mẫu khuyến dùng cho đường hiệu chuẩn được chọn từ Bảng 2, cần phải được định lượng trước khi bơm vào ống đốt hoặc cấp vào thuyền mẫu để phân tích (xem Chú thích 8 và 10), có hai phương pháp tiến hành.

CHÚ THÍCH 8: Việc bơm một lượng mẫu không đổi hoặc tương tự đối với tất cả các chất đem phân tích trong một vùng vận hành đã chọn làm tăng các điều kiện đốt phù hợp.

CHÚ THÍCH 9: Việc bơm 10 μL của dung dịch hiệu chuẩn 100 ng/ μL sẽ xác lập được điểm hiệu chuẩn bằng 1000 ng hoặc 1,0 μg .

CHÚ THÍCH 10: Có thể sử dụng thể tích bơm mẫu khác khi mẫu cháy hoàn toàn nhưng không bị hao hụt và độ chính xác/độ chụm không thay đổi.

10.3.1 Việc đo thể tích của chất được bơm vào có thể thực hiện bằng cách hút đầy chất vào xylanh đến mức đã chọn. Kéo piston của bơm để không khí tràn vào và mặt cong của chất lỏng tụt xuống tới mức 10 % của thang đo, ghi lại thể tích của chất lỏng trong xylanh sau khi bơm mẫu, lại kéo piston của xylanh lên để mặt cong của chất lỏng tụt xuống tới mức 10 % của thang đo, ghi lại thể tích đọc được, hiệu số của hai lần thể tích đọc được chính là thể tích của mẫu được bơm vào (Chú thích 11).

CHÚ THÍCH 11: Có thể dùng thiết bị lấy mẫu và bơm tự động thay cho quy trình bơm mẫu thủ công đã nêu.

Bảng 1 - Các điều kiện vận hành điển hình

Đẩy xy lanh (bơm trực tiếp), tốc độ đẩy (700-750)	1 μ L/s
Đẩy thuyền (thuyền vào), tốc độ đẩy (700-750)	140 mm/min - 160 mm/min
Nhiệt độ lò	1075 °C \pm 25 °C
Đặt tốc độ dòng oxy của lò (3,8-4,1)	450 mL/min - 500 mL/min
Đặt tốc độ dòng oxy đầu vào (0.4-0,8)	10 mL/min - 30 mL/min
Đặt tốc độ dòng khí mang đầu vào (3,4-3,6)	130 mL/min - 150 mL/min

Bảng 2 - Các vùng hiệu chuẩn lưu huỳnh điển hình và các nồng độ tiêu chuẩn

Đường cong 1 Lưu huỳnh, ng/ μ L	Đường cong 2 Lưu huỳnh, ng/ μ L	Đường cong 3 Lưu huỳnh, ng/ μ L
0,50	5,00	100,00
1,00	25,00	500,00
2,50	50,00	1000,00
5,00	100,00	
10,00		
Dung tích bơm	Dung tích bơm	Dung tích bơm
10 μ L - 20 μ L	5 μ L - 10 μ L	5 μ L

10.3.2 Làm đầy xylanh như ở 10.3.1, cân xylanh trước và sau khi bơm mẫu để xác định lượng mẫu đã bơm vào. Quy trình này có thể cho độ chính xác tốt hơn phương pháp đo thể tích, với điều kiện là sử dụng cân có độ chính xác đến $\pm 0,01$ mg.

10.4 Cho lượng mẫu thích hợp đã đo trước vào xylanh microlit, bơm ngay một lượng mẫu xác định vào trong thiết bị. Cũng có thể sử dụng hai phương pháp.

10.4.1 Để bơm trực tiếp, cẩn thận đưa xylanh vào đầu vào của buồng đốt và bộ phận đẩy bơm. Phần mẫu còn lại trong kim được đốt (kim không có gì). Ngay khi đường nền ổn định được xác lập lại, bắt đầu phân tích ngay. Lấy xylanh ra khỏi thiết bị ngay khi đường nền ổn định tái hiện.

10.4.2 Nếu dùng thuyền mẫu, thì bơm một lượng mẫu từ xylanh vào thuyền mẫu có chứa bông thạch anh hoặc loại nguyên liệu phù hợp tương đương (xem 6.8) với tốc độ chậm để lấy được giọt cuối cùng từ kim tiêm. Lấy xylanh ra và bắt đầu phân tích ngay. Đường nền của thiết bị ở trạng thái ổn định cho đến khi thuyền mẫu tiếp cận với lò và sự bay hơi của mẫu bắt đầu. Đường nền của thiết bị được xác lập trở lại trước khi thuyền được rút hoàn toàn ra khỏi lò (Chú thích 12).

Khi thuyền mẫu đạt đến vị trí rút ra hoàn toàn, làm lạnh ít nhất một phút trước khi bơm mẫu mới (Chú thích 12).

CHÚ THÍCH 12: Tốc độ kéo thuyền chậm hoặc có điểm dừng ngắn của thuyền ở trong lò là cần thiết để đảm bảo mẫu được đốt cháy hoàn toàn. Việc bơm trực tiếp tạo cho xử lý mẫu dễ dàng và cải thiện đặc tính đốt mẫu có chứa những hợp chất lưu huỳnh dễ bay hơi.

10.4.3 Mức độ làm lạnh thuyền mẫu và việc phát hiện lưu huỳnh ngay sau khi bơm mẫu vào liên quan trực tiếp đến tính bay hơi của các chất cần phân tích. Đối với các chất dễ bay hơi, việc làm lạnh thuyền mẫu trước khi bơm mẫu là rất cần thiết. Sử dụng bộ phận tuần hoàn lạnh để giảm thiểu sự bay hơi của mẫu cho đến khi thuyền mẫu tiếp cận với lò, hoặc tăng thời gian làm lạnh thuyền mẫu có thể là những yêu cầu của phép thử.

10.5 Sử dụng một trong hai phương pháp dưới đây để hiệu chuẩn thiết bị.

10.5.1 Thực hiện các phép đo các dung dịch hiệu chuẩn và mẫu trắng theo các quy trình nêu ở 10.2 và 10.4. Đo các dung dịch hiệu chuẩn và mẫu trắng 3 lần. Lấy giá trị từng dung dịch hiệu chuẩn đo được trừ đi giá trị trung bình của mẫu trắng. Sau đó xác định giá trị trung bình của mỗi tín hiệu phản hồi ứng với từng nồng độ (xem 6.4). Thiết lập đường cong các giá trị trung bình của tín hiệu phản hồi nhận được từ detector (trục y) vào ứng với lượng microgram lưu huỳnh bơm vào (trục x) (Chú thích 13). Đường này là một đường thẳng, phải kiểm tra lại hàng ngày khi sử dụng. Xem Điều 14.

CHÚ THÍCH 13: Có thể dùng cách khác để lập đường chuẩn, miễn là không giảm độ chính xác và độ chụm.

10.5.2 Nếu các thiết bị có khả năng tự hiệu chuẩn thường xuyên, thì đo các dung dịch hiệu chuẩn và mẫu trắng 3 lần, dùng một trong các quy trình nêu ở 10.2 và 10.4. Nếu đòi hỏi phải hiệu chỉnh mẫu trắng và không có một thiết bị thích hợp (xem 6.4 hoặc 10.5.1) thì hiệu chuẩn thiết bị phân tích phù hợp với hướng dẫn của nhà sản xuất, để nhận được kết quả nanogram lưu huỳnh (Chú thích 10). Đường này là một đường thẳng và cần phải kiểm tra hệ thống hàng ngày khi sử dụng (xem Điều 14).

10.6 Nếu việc hiệu chuẩn thiết bị phân tích được thực hiện khi sử dụng đường chuẩn khác với các đường chuẩn nêu ở Bảng 2, chọn một lượng mẫu để bơm, dựa trên cơ sở nồng độ của dung dịch đo gần với đường chuẩn nhất. Xây dựng đường chuẩn để thu được các giá trị báo cáo hàm lượng lưu huỳnh theo khối lượng/khối lượng.

11 Cách tiến hành

11.1 Để lấy mẫu thử, sử dụng quy trình nêu trong Điều 8. Nồng độ lưu huỳnh trong mẫu thử phải nhỏ hơn nồng độ của dung dịch tiêu chuẩn cao nhất, và lớn hơn nồng độ của dung dịch tiêu chuẩn thấp nhất của đường chuẩn. Nếu cần có thể pha loãng theo khối lượng hoặc thể tích.

TCVN 7760:2013

11.1.1 *Pha loãng theo khối lượng (khối lượng/khối lượng)* – Ghi khối lượng của mẫu thử và tổng khối lượng của mẫu thử và dung môi.

11.1.2 *Pha loãng theo thể tích (khối lượng/thể tích)* – Ghi khối lượng của mẫu thử và tổng thể tích của mẫu thử và dung môi.

11.2 Đo tín hiệu phản hồi của mẫu thử theo một trong những quy trình nêu ở 10.2 và 10.4.

11.3 Kiểm tra ống đốt và các dòng chảy của các cấu tử để thực hiện oxy hoá toàn bộ mẫu thử.

11.3.1 *Hệ thống bơm mẫu trực tiếp* – Giảm lượng mẫu hoặc tốc độ bơm mẫu hoặc cả hai nếu trong lò thấy xuất hiện cốc hoặc bỏ hóng.

11.3.2 *Hệ thống đưa thuyền mẫu vào* – Cần tăng thời gian lưu thuyền mẫu trong lò nếu thấy cốc và bỏ hóng trong thuyền mẫu. Giảm tốc độ đẩy thuyền mẫu vào hoặc giảm lượng mẫu hoặc cả hai, nếu thấy xuất hiện cốc và bỏ hóng ở đầu ra của ống đốt.

11.3.3 *Làm sạch và hiệu chuẩn lại* – Làm sạch các phần tạo cốc và bỏ hóng theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Sau mỗi lần làm sạch hoặc hiệu chỉnh, cần kiểm tra việc lắp ráp và độ rò rỉ của thiết bị. Hiệu chuẩn lại thiết bị trước khi phân tích mẫu.

11.4 Để nhận được kết quả, đo từng dung dịch mẫu thử 3 lần và tính giá trị trung bình tín hiệu phản hồi của detector.

11.5 Để tính toán, xác định khối lượng riêng theo TCVN 6594 (ASTM D 1298), TCVN 8314 (ASTM D 4052) hoặc các phương pháp tương đương tại nhiệt độ phân tích mẫu.

12 Tính kết quả

12.1 Đối với các máy phân tích đã được hiệu chuẩn, sử dụng đường chuẩn để tính lượng lưu huỳnh của mẫu thử có trong mẫu theo phần triệu (ppm) như sau:

$$\text{Lưu huỳnh, ppm } (\mu\text{g/g}) = \frac{(I - Y)}{SxMxkg} \quad (1)$$

Hoặc

$$\text{Lưu huỳnh, ppm } (\mu\text{g/g}) = \frac{(I - Y(1000))}{SxMxkv} \quad (2)$$

trong đó

D là khối lượng riêng của dung dịch mẫu thử g/mL;

I là giá trị trung bình của tín hiệu phản hồi detector toàn phần cho dung dịch thử, số đếm (count);

K_g là hệ số pha loãng khối lượng, khối lượng mẫu thử/khối lượng mẫu thử và dung môi g/g;

K_v là hệ số pha loãng thể tích, khối lượng mẫu thử /thể tích mẫu thử và dung môi g/mL;

- M* là khối lượng của dung dịch mẫu thử bơm vào, có thể đo trực tiếp hoặc tính toán từ thể tích bơm vào và khối lượng riêng $V \times D$, g;
- S* là độ nghiêng của đường chuẩn, số đếm/ μgS ;
- V* là thể tích của mẫu thử đã bơm vào, có thể đo trực tiếp hoặc tính toán từ khối lượng đã bơm vào và khối lượng riêng M/D , μL ;
- Y* là phân bị chặn *Y* của đường chuẩn, số đếm (count);
- 1000 là hệ số chuyển đổi μL thành mL.

12.2 Đối với các thiết bị phân tích đã hiệu chuẩn, thường xuyên tự hiệu chuẩn có hiệu chỉnh mẫu trắng, tính lượng lưu huỳnh trong mẫu thử theo phần triệu như sau (ppm):

$$\text{Lưu huỳnh, ppm } (\mu\text{g/g}) = \frac{G \times 1000}{M \times k_g} \quad (3)$$

Hoặc

$$\text{Lưu huỳnh, ppm } (\mu\text{g/g}) = \frac{G \times 1000}{V \times D} \quad (4)$$

trong đó:

- D* là khối lượng riêng của dung dịch thử $\text{mg}/\mu\text{L}$ (bơm chất chưa pha loãng) hoặc nồng độ dung dịch $\text{mg}/\mu\text{L}$ (bơm thể tích đã pha loãng);
- k_g là hệ số pha loãng khối lượng, khối lượng của mẫu / khối lượng của mẫu và dung môi g/g;
- M* là khối lượng của dung dịch mẫu thử đã bơm vào, đo trực tiếp hoặc tính từ thể tích đã bơm vào và khối lượng riêng $V \times D$, mg;
- V* là thể tích của dung dịch đã bơm vào, đo trực tiếp hoặc tính từ khối lượng đã bơm vào và khối lượng riêng tương đối M/D , μL ;
- G* là lượng lưu huỳnh tìm thấy trong mẫu, μg ;
- 1000 là hệ số chuyển đổi $\mu\text{g}/\text{mg}$ thành $\mu\text{g}/\text{g}$.

13 Báo cáo kết quả

Đối với các kết quả bằng hoặc lớn hơn 10 mg/kg, báo cáo kết quả lưu huỳnh đến mg/kg. Với những kết quả nhỏ hơn 10 mg/kg, báo cáo kết quả lưu huỳnh đến 0,1 mg/kg. Công bố các kết quả nhận được theo tiêu chuẩn này.

14 Kiểm soát chất lượng

14.1 Kiểm tra hoạt động của thiết bị hay thẩm định lại quy trình thử bằng cách phân tích mẫu kiểm soát chất lượng QC (6.10) sau mỗi lần hiệu chuẩn và ít nhất một lần mỗi ngày (Xem 10.5).

CVN 7760:2013

14.1.1 Khi các hồ sơ về kiểm soát chất lượng (QC)/đảm bảo chất lượng (QA) được thiết lập, các số liệu này có thể được sử dụng để khẳng định độ tin cậy của kết quả phép thử.

14.1.2 Khi hồ sơ QC/QA chưa được thiết lập, có thể sử dụng Phụ lục A như là hệ thống QC/QA.

15 Độ chụm và độ chệch

15.1 Phương pháp được kiểm tra trong sáu báo cáo nghiên cứu riêng biệt.

(1) RR:D 02 – 1307 (1992) nguồn gốc các nền phức tạp

(2) RR:D 02 – 1456 (1999) nghiên cứu sự tương đương của tia UFVF/X

(3) RR:D 02 – 1465 (1997) xăng và riêng RFG

(4) RR:D 02 – 1475 (1998) xăng mức thấp, điêzen và điêzen sinh học

(5) RR:D 02 – 1547 (2000 – 2001) mỗi một mẫu xăng có hàm lượng lưu huỳnh ở mức thấp (1 µg/g S – 100 µg/g S) và điêzen (5 µg/g S – 40 µg/g S) được thử nghiệm trong nhóm 39 phòng thử nghiệm và 16 mẫu thử dựa trên các giới hạn thực tế của định lượng (PLOQ) xác định trong nghiên cứu, và

(6) RR:D 02 – 1633 (2008) nhiên liệu sinh học thích hợp dành cho sử dụng và cập nhật độ chụm

15.1.1 Độ chụm của phương pháp thu được dựa theo phân tích thống kê các kết quả thử nghiệm như sau (chú thích 14).

CHÚ THÍCH 14: Các chất bay hơi có thể làm giảm độ chụm, nếu không bảo quản cẩn thận (xem Điều 8 và 10.4).

15.1.2 *Độ lặp lại* – Sự 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 dưới đây, trong đó X là giá trị trung bình của hai kết quả thử:

$$\text{Nhỏ hơn 400 mg/kg: } r = 0,1788 X^{(0,75)} \quad (5)$$

$$\text{Lớn hơn 400 mg/kg: } r = 0,02902 X \quad (6)$$

15.1.3 *Độ tái lập* – Sự chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập, nhận được do hai thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong hai 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 thử này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị những giá trị dưới đây, trong đó X là giá trị trung bình của hai kết quả thử.

$$\text{Nhỏ hơn 400 mg/kg: } R = 0,5797 X^{(0,75)} \quad (7)$$

$$\text{Lớn hơn 400 mg/kg: } R = 0,1267 X \quad (8)$$

15.2 Độ chệch của phương pháp này được xác định trong báo cáo nghiên cứu năm 1992 (RR: D 02 – 1307), khi phân tích các vật liệu chuẩn khác nhau, đã biết hàm lượng lưu huỳnh trong hydrocarbon.

15.2.1 Ba viện quốc gia về tiêu chuẩn và kỹ thuật (NIST) đã phân tích các vật liệu chuẩn so sánh (SRM) để xác định độ chệch. Những mẫu đó là xăng SRM 2998 ($4,7 \pm 1,3 \mu\text{g/g S}$) và 2299 ($13,6 \pm 1,5 \mu\text{g/g S}$) và điêzen SRM 2723a ($11,0 \pm 1,1 \mu\text{g/g S}$). Quan sát sự chênh lệch giữa xác định ILS trung bình và ARV (giá trị chấp nhận đối chứng) của tiêu chuẩn NIST sẽ không quan trọng về mặt thống kê khi đạt 95% mức độ tin cậy. Xem Bảng 4. Xem RR : D 02 – 1547 (2000 – 2001).

15.3 Các ví dụ về độ chụm nêu trên dùng cho các mẫu có chứa ít hơn 400 mg/kg như nêu ở Bảng 3.

Bảng 3 – Độ lặp lại (r) và độ tái lập (R)

Nồng độ (mg/kg S)	r	R
1	0,2	0,6
5	0,6	1,9
10	1,0	3,3
50	3,4	10,9
100	5,7	18,3
400	16,0	51,9

Bảng 4 – So sánh các kết quả nghiên cứu trong phòng thử nghiệm của NIST và ASTM

Số NIST SRM	Lưu huỳnh NIST mg/kg	Nền	Giá trị trung bình đo được mg/kg Lưu huỳnh ASTM ILS	Độ chênh lệch của lưu huỳnh mg/kg quan sát được	Ý nghĩa thống kê (độ tin cậy 95%)?
NIST 2298	4,7 ($\pm 1,3$)	Xăng	3,6 ($\pm 0,19$)	1,1	Không
NIST 2299	13,6 ($\pm 1,5$)	Xăng	11,6 ($\pm 0,52$)	2,0	Không
NIST 2723a	11,0 ($\pm 1,1$)	Điêzen	10,2 ($\pm 0,44$)	0,8	không

Phụ lục A

(tham khảo)

A.1 Kiểm soát chất lượng

A.1.1 Cần khẳng định tính năng của thiết bị thử hoặc qui trình thử bằng cách phân tích các mẫu kiểm soát chất lượng (QC).

A.1.2 Trước khi giám sát quá trình đo, người sử dụng phương pháp thử cần xác định giá trị trung bình và các giới hạn kiểm soát của mẫu QC (xem ASTM D 6299 và MNL7).

A.1.3 Ghi các kết quả QC và phân tích các đồ thị kiểm soát hoặc các kỹ thuật thống kê tương ứng khác để tìm ra hiện trạng kiểm soát thống kê của toàn bộ quá trình thử (xem ASTM D 6299 và MNL7). Bất kỳ thông số nào nằm ngoài vùng kiểm soát cũng cần nghiên cứu nguyên nhân chính. Các kết quả nghiên cứu này có thể dẫn đến việc phải hiệu chuẩn lại thiết bị, nhưng cũng có thể không cần.

A.1.4 Nếu trong phương pháp thử không yêu cầu rõ, việc định kỳ thử QC phụ thuộc vào chất lượng đo được về độ ổn định của quá trình thử và các yêu cầu của khách hàng. Nói chung khi thường xuyên phân tích mẫu thì hàng ngày tiến hành phân tích một mẫu QC. Tần suất QC sẽ tăng lên nếu trong ngày lượng mẫu phân tích nhiều. Tuy nhiên, khi phép thử được kiểm soát thống kê, thì tần suất thử QC có thể giảm. Độ chụm của mẫu QC sẽ được kiểm tra theo độ chụm phương pháp thử ASTM để đảm bảo chất lượng của các dữ liệu.

A.1.5 Khuyến nghị là mẫu QC phải là mẫu đại diện cho chất được phân tích hàng ngày. Cần có sẵn lượng mẫu QC lớn cho chu kỳ sử dụng đã định, các mẫu này phải đồng nhất và ổn định dưới điều kiện bảo quản qui định. Xem ASTM D 6299 và MNL7 về các hướng dẫn thêm đối với QC và các kỹ thuật đồ thị kiểm soát.

A.2 Các yếu tố quan trọng trong phân tích bơm trực tiếp các hydrocarbon sử dụng phương pháp thử này (lưu huỳnh)

A.2.1 *Nhiệt độ lò* – Đối với lưu huỳnh, yêu cầu nhiệt độ của lò là $1075\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cần cho những mảnh thạch anh vào trong vùng đốt của ống nhiệt phân.

A.2.2 *Vị trí của đầu kim tiêm trong quá trình bơm* – Đầu kim tiêm phải ở vùng nóng nhất của lò. Lắp ráp thiết bị theo các yêu cầu kỹ thuật của nhà sản xuất và phải đảm bảo kim tiêm được cắm sâu hoàn toàn.

A.2.3 *Pic tiêm mẫu (injection Peak)/kim trắng* – Cần tránh sự tích phân của bất kỳ nhiễu đường nền nào do độ xuyên của kim vào màng ngăn. Sau khi đưa lượng mẫu vào trong xylanh rút piston để tạo khoảng không ở mức xấp xỉ 10 % thang chia của thân xylanh. Chọc kim tiêm vào cổng

bơm mẫu, để cho kim và màng ngăn không chứa gì. Đặt lại đường nền của máy, hoặc kích hoạt quá trình tích phân, nếu cần, trước khi bơm mẫu vào máy.

A.2.4 Thời gian lưu của kim ở trong lò – Thời gian lưu trú của kim ở trong lò cần phải tương thích với việc bơm mẫu. Đối với các phép bơm mẫu trực tiếp thì nên lưu kim trong lò cho đến khi máy trở lại đường nền và việc phân tích mẫu bơm vào đã hoàn tất.

A.2.5 Lượng mẫu bơm vào – Nguyên tắc chung là cần phải lấy lượng mẫu lớn để đo mức lưu huỳnh nhỏ. Để xác định lượng mẫu bơm vào là tốt nhất, cần phải thường xuyên kiểm tra bằng chứng đốt cháy không hoàn toàn (bồ hóng), hiện diện trên đường đi của mẫu. Điều chỉnh lượng bồ hóng bằng cách giảm tốc độ bơm mẫu từ xylanh, hoặc tăng dòng oxy nhiệt phân hoặc oxy đầu vào, hoặc là tổ hợp những thứ đó. Ví dụ lượng bơm như sau:

Từ vết đến 5 mg/kgS	10 µL đến 20 µL
Từ 5 ppm đến 100 mg/kgS	5 µL đến 10 µL
Từ 100 mg/kg đến % S	5 µL

A.2.6 Tốc độ bơm và tần suất bơm – Bơm đẩy lượng mẫu từ xylanh vào lò với tốc độ chậm xấp xỉ 1 µL/s (thiết bị đẩy mẫu kiểu 735 có tốc độ 700 đến 750). Tần suất bơm có thể khác nhau phụ thuộc vào mẫu và các kỹ thuật sử dụng xylanh, vào tốc độ bơm và thời gian lưu trú của kim ở trong lò. Tần suất bơm điển hình là ít nhất 3,5 min giữa hai lần bơm.

A.2.7 Đường đi của dòng, kiểm tra độ hở và áp suất ngược – đường đi của dòng mẫu cần phải kín khi thử áp suất phù hợp với qui trình của nhà sản xuất (2 psi - 3 psi). Áp suất ngược của dòng trong quá trình vận hành bình thường ở khoảng từ 0,75 psi đến 2,00 psi.

A.2.8 Đặt tốc độ dòng khí – Khí được cung cấp tới các điểm khác nhau trên đường đi của mẫu cần phải được kiểm soát để đảm bảo mẫu được đốt cháy hoàn toàn, êm dịu. Xem Bảng A.2.1.

Bảng A.2.1 – Đặt tốc độ dòng khí - Phép phân tích bơm trực tiếp

Các dòng khí điển hình	Viên bi của thiết bị đo khí	Tốc độ khí, mL/min
Đặt thiết bị đo khí mang đầu vào ^A	3,4-3,6	140-160
Đặt thiết bị đo oxy đầu vào	0,4-0,6	10-20
Đặt thiết bị đo oxy của lò	3,8-4,1	450-500
Đặt thiết bị đo máy phát ozôn ^B	1,5-1,7	35-45

^A Có thể sử dụng heli hay argon làm khí mang
^B Dòng tới máy phát ozôn.

TCVN 7760:2013

A.2.9 *Làm sạch bằng máy làm khô dùng màng lọc* – Nước sinh ra trong quá trình đốt mẫu được loại bỏ bằng máy làm khô dùng màng lọc. Sau đó nước được thổi sạch khỏi máy làm khô dùng màng lọc. Đối với máy dùng thiết bị hút ẩm (tái sinh dòng) để cung cấp khí làm sạch thiết bị làm khô dùng màng lọc, cần phải thay tác nhân làm khô, khi màu chỉ thị thay đổi (từ xanh sang hồng). Khi sử dụng dòng khí phụ, thì đặt tốc độ dòng khí làm sạch thiết bị làm khô dùng màng ở 200 mL/min đến 250 mL/min.

A.2.10 *Đồng thể hoá mẫu/tín hiệu phản hồi hiệu chuẩn* – Trước khi phân tích, cần trộn kỹ thuật mẫu và các chất chuẩn hoá. Tín hiệu phản hồi tối thiểu của detector: (Kiểu máy 7000) sẽ cho số đếm không nhỏ hơn 2000 đếm (count) đến 3000 lần đếm (count), (kiểu máy 9000) sẽ cho số đếm không nhỏ hơn 200 đếm (count) đến 300 đếm (count) hoặc với điểm thấp nhất của đường chuẩn thì số đếm phải gấp ba lần độ nhiễu đường nền. Điểm cao nhất của đường chuẩn thấp hơn điểm bão hoà của detector, nên dùng máy có phản hồi cực đại từ 350.000 đếm (count) đến 450.000 đếm (count) (kiểu máy 7000). Kiểu 9000 không có các đỉnh phẳng đầu. Điều chỉnh hệ số Gain, điện thế của ống nhân quang điện (PMT), lượng mẫu hoặc cả hai cho phù hợp.

A.2.11 *Độ ổn định của đường nền* – Trước khi phân tích, đặc biệt là phân tích các mức lưu huỳnh thấp, cần phải khẳng định rằng các đường nền của detector là ổn định và không bị nhiễu. Đối với một yếu tố nhận được đã cho, thế của ống quang điện đa cấp có thể được điều chỉnh để đảm bảo có độ nhạy cực đại, trong khi duy trì một đường nền ổn định và không bị nhiễu. Với kiểu 9000, người dùng có thể sử dụng đường nền đã đánh giá và các chức năng của pic để giảm nhiễu đường nền.

A.2.12 *Các chất hiệu chuẩn/xây dựng đường chuẩn* – Để chuẩn bị các chất chuẩn cần dùng dung môi không có hoặc có đến mức nhỏ nhất hàm lượng lưu huỳnh so với nồng độ trong các mẫu chưa biết. Cần hiệu chỉnh hàm lượng lưu huỳnh có trong dung môi và độ không tinh khiết của các chất ban đầu. Sử dụng các đường chuẩn có chặn trên dưới giới hạn các mức nồng độ lưu huỳnh có trong mẫu chưa biết. Không cần thiết ép đường chuẩn phải đi qua trục tọa độ (0,0). Xây dựng nồng độ chuẩn để nhận được đường chuẩn là tuyến tính và không vượt quá vùng động học của detector (sử dụng hệ số tương quan 0,999 và đại lượng loại 1 và loại 2 - Ví dụ 5 mg/kg đến 100 mg/kg). Đường chuẩn có một giá trị xác định, có thể sử dụng để tính hàm lượng S có trong mẫu trên cơ sở khối lượng/khối lượng.

A.3 Các yếu tố quan trọng trong phép phân tích hydrocacbon dùng thuyền mẫu, áp dụng TCVN 7760 (ASTM D 5453) (lưu huỳnh)

A.3.1 *Nhiệt độ lò* – Đối với lưu huỳnh, nhiệt độ lò yêu cầu là $1075\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cho những mảnh thạch anh vào trong vùng đốt của lò nhiệt phân.

A.3.2 *Đường đi của thuyền mẫu* – Thuyền mẫu phải nằm hoàn toàn trong vùng cửa vào của lò. Lắp thiết bị theo các tiêu chuẩn kỹ thuật của nhà sản xuất để đạt được điều này.

A.3.3 Tốc độ đưa thuyền mẫu vào và thời gian lưu trú của mẫu ở trong lò – Đẩy thuyền mẫu vào lò với tốc độ 140 mm/min đến 160 mm/min (kiểu máy 735 đặt mức 700-750). Tốc độ thuyền chậm lại, hoặc cho thuyền dừng trong một thời gian ngắn trong lò là cần thiết để đốt cháy toàn bộ mẫu. Sau khi phát hiện mẫu đã cháy hết, kéo thuyền ra khỏi lò. Thời gian lưu trú của thuyền ở trong lò có thể khác nhau tùy thuộc vào tính bay hơi của mẫu và nồng độ của nguyên tố cần đo. Thời gian lưu trú trong lò của thuyền mẫu thường từ 15 s đến 60 s.

A.3.4 Lượng mẫu bơm vào – Nguyên tắc chung là cần phải lấy lượng lớn mẫu khi phân tích nồng độ lưu huỳnh ở mức thấp. Để xác định lượng mẫu là tối ưu, thường xuyên phải kiểm tra việc đốt cháy không hoàn toàn (bỏ hóng) có thể xảy ra trên đường đi của mẫu. Kiểm soát sự tạo bỏ hóng bằng cách cho thuyền di chuyển với tốc độ chậm ở trong lò, tăng thời gian thuyền ở trong lò hoặc tăng cung cấp oxy nhiệt phân, hoặc cả hai. Ví dụ lượng bơm như sau:

Từ vết đến 5 mg/kg	10 μ L đến 20 μ L
Từ 5 ppm đến 100 mg/kg	5 μ L đến 10 μ L
Từ 100 mg/kg đến %	5 μ L

A.3.5 Tốc độ và tần suất bơm mẫu – Bơm đẩy lượng mẫu trong thân bơm vào thuyền mẫu với tốc độ chậm (khoảng 1 μ L/s). Cần thận để bơm đẩy đến giọt cuối cùng. Sử dụng bông thạch anh (thủy tinh) hoặc loại nguyên liệu phù hợp tương đương (xem 6.8) vào trong thuyền mẫu sao cho đủ định lượng cho việc cấp mẫu thử. Tần suất bơm mẫu có thể khác nhau tùy thuộc tốc độ của thuyền mẫu, hàm lượng lưu huỳnh cần xác định, thời gian lưu trong lò và khả năng làm lạnh tại vùng nạp thuyền. Thường tần suất bơm mẫu là ít nhất 2,5 min giữa hai lần bơm mẫu.

A.3.6 Nhiệt độ của thuyền ở thời điểm đưa mẫu vào – Cần phải quan tâm đến độ bay hơi của mẫu, đảm bảo rằng nhiệt độ của thuyền được đưa về nhiệt độ môi trường, hoặc thấp hơn trước khi đưa mẫu vào thuyền. Để thuyền trong vỏ làm lạnh hoặc vùng làm lạnh giữa hai kỳ bơm mẫu ít nhất là 60 s. Một ít lưu huỳnh có thể được đo ở dạng mẫu bay hơi khi thuyền tiếp cận với lò. Nhiệt độ thấp hơn môi trường có thể làm giảm sự bay hơi này.

A.3.7 Đường đi của dòng mẫu, kiểm tra rò rỉ và áp suất ngược – Đường đi của mẫu phải kín ở áp suất thử phù hợp với qui trình khuyến cáo của nhà sản xuất (2 psi đến 3 psi). Áp suất ngược của dòng trong quá trình vận hành bình thường có thể ở trong khoảng 0,75 psi đến 2,00 psi đối với hệ thống không có thông hơi ra khí quyển.

A.3.8 Đặt tốc độ dòng khí – Khí cấp cho các điểm khác nhau trên đường đi của mẫu cần phải được kiểm soát để đảm bảo mẫu được đốt cháy hoàn toàn. Xem Bảng A.3.1.

A.3.9 Làm sạch bằng máy làm khô dùng màng lọc – Nước sinh ra trong quá trình đốt mẫu được loại bỏ bằng máy làm khô dùng màng lọc. Sau đó nước được đẩy ra ngoài. Đối với máy dùng thiết bị hút ẩm (tái sinh dòng) để cung cấp khí làm sạch thiết bị làm khô dùng màng lọc, cần phải thay tác

nhân làm khô, khi màu chỉ thị thay đổi (từ xanh sang hồng). Khi sử dụng dòng khí phụ thì đặt tốc độ dòng khí làm sạch thiết bị làm khô dùng màng ở 200 mL/min đến 250 mL/min.

Bảng A.3.1 – Đặt tốc độ dòng khí - Phép phân tích dùng thuyền mẫu

Các dòng khí điển hình	Viên bi của thiết bị đo khí	Tốc độ khí, mL/min
Đặt thiết bị đo khí mang đầu vào ^A	3,4-3,6	130-160
Đặt thiết bị đo oxy đầu vào	0,4-0,6	10-20
Đặt thiết bị đo oxy của lò	3,8-4,1	450-500
Đặt thiết bị đo máy phát ozôn ^B	1,5-1,7	35-45

^A Có thể dùng heli hay argon làm khí mang
^B Lưu lượng tới máy phát ozôn.

A.3.10 Đồng thể hoá mẫu/tín hiệu phản hồi hiệu chuẩn

Trước khi phân tích cần trộn kỹ mẫu và các chất chuẩn hoá. Tín hiệu phản hồi tối thiểu của detector: (Kiểu máy 7000) sẽ cho số đếm không nhỏ hơn 2000 đếm (count) đến 3000 đếm (count) (Kiểu máy 9000) sẽ cho số đếm không nhỏ hơn 200 đếm (count) đến 300 đếm (count), hoặc đối với điểm thấp nhất của đường hiệu chuẩn thì số đếm (count) phải gấp 3 lần độ nhiễu của đường nền. Điểm cao nhất của đường hiệu chuẩn thấp hơn điểm bão hoà của detector (kiểu máy 9000), nên dùng máy có số đếm (count) cực đại từ 350.000 đếm (count) đến 450.000 đếm (count) (kiểu máy 7000). Điều chỉnh hệ số Gain, điện thế của ống nhân quang điện (PMT), hay lượng mẫu phù hợp. Điều chỉnh các yếu tố như điện thế của ống quang điện đa cấp (PMT), lượng mẫu phù hợp hoặc tất cả các yếu tố đó.

A.3.11 Mẫu trắng của thuyền/độ ổn định của đường nền – Trước khi phân tích, đặc biệt là phân tích các mẫu có lượng lưu huỳnh thấp, đưa thuyền không có gì vào trong lò để đảm bảo không có các tạp chất hiện diện trong thuyền, hay đưa vào bên trong vùng của ống nhiệt phân gần vùng bơm mẫu. Đốt nóng thuyền không trong lò để đảm bảo thuyền sạch, sau đó nhanh chóng chuyển thuyền ra khỏi vùng bơm mẫu.

CHÚ THÍCH A.3.11: Nếu đưa thuyền mẫu còn nóng trở lại vùng bơm mẫu sẽ gây nên sự nhiễu đường nền, lặp lại chu kỳ đẩy thuyền vào và kéo thuyền ra, cho đến khi phép đo không phát hiện thấy lưu huỳnh. Đối với yếu tố đã cho, thế của ống quang điện đa cấp, có thể được điều chỉnh để đảm bảo độ nhạy cực đại, trong khi duy trì đường nền không đổi và không bị nhiễu. Người dùng loại máy 9000 có thể sử dụng chức năng đánh giá đường nền và ngưỡng của pic để giảm thiểu sự nhiễu đường nền.

A.3.12 Các chất chuẩn và xây dựng đường chuẩn – Để chuẩn bị các chất chuẩn cần dùng dung môi không có hoặc có đến mức nhỏ nhất hàm lượng lưu huỳnh so với nồng độ trong các mẫu chưa biết. Cần hiệu chỉnh hàm lượng lưu huỳnh trong dung môi và độ không tinh khiết của các

mẫu ban đầu. Sử dụng các đường chuẩn chặn trên dưới giới hạn các mức lưu huỳnh có trong mẫu chưa biết. Không cần thiết ép đường hiệu chuẩn phải đi qua gốc tọa độ 0,0. Xây dựng những nồng độ chuẩn để nhận được đường hiệu chuẩn là tuyến tính và không vượt quá vùng động học của detector (sử dụng hệ số tương quan 0,999 và các đại lượng loại 1, loại 2 (ví dụ 5 mg/kg đến 100 mg/kg) là được. Đường hiệu chuẩn có một giá trị xác định, có thể sử dụng để tính hàm lượng lưu huỳnh có trong mẫu trên cơ sở khối lượng/khối lượng.
