

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 8363:2010  
ASTM 2784-06**

Xuất bản lần 1

**KHÍ DẦU MỎ HÓA LỎNG (LPG) – XÁC ĐỊNH LƯU HUỖNH  
(ĐÈN THƯỜNG HOẶC ĐÈN ĐỐT OXY - HYDRO)**

*Standard test method for sulfur in liquefied petroleum gases  
(oxy-hydrogen burner or lamp)*

HÀ NỘI – 2010

## Lời nói đầu

**TCVN 8363:2010** được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 2784–06 *Standard test method for sulfur in liquefied petroleum gases (oxy-hydrogen burner or lamp)* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 2784–06 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

**TCVN 8363:2010** 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.

## Khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG) – Xác định lưu huỳnh (đèn thường hoặc đèn đốt oxy-hydro)

*Standard test method for sulfur in liquefied petroleum gases (oxy-hydrogen burner or lamp)*

### 1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định lưu huỳnh tổng có hàm lượng lớn hơn 1 µg/g trong khí dầu mỏ hóa lỏng. Mẫu không được chứa quá 100 µg/g các halogen.

1.2 Để có được các thông số định lượng mà phương pháp này có khả năng thực hiện thì phải áp dụng các kỹ thuật nghiêm ngặt và phải loại bỏ tất cả các nguồn có thể gây nhiễm bẩn lưu huỳnh. Đặc biệt phải tránh các tác nhân làm sạch như các chất tẩy rửa gia dụng phổ biến có chứa sulfat.

1.3 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị đưa ra trong ngoặc chỉ là tham khảo.

1.4 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này có trách nhiệm thiết lập các nguyên tắc về an toàn và bảo vệ sức khỏe cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là cần thiết để 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 bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 2117 (ASTM D 1193), *Nước thuốc thử - Yêu cầu kỹ thuật.*

TCVN 8355 (ASTM D 1265), *Khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG) – Lấy mẫu – Phương pháp thủ công.*

TCVN 8357 (ASTM D 1657), *Sản phẩm dầu mỏ - Xác định khối lượng riêng hoặc khối lượng riêng tương đối của hydrocarbon nhẹ bằng tỷ trọng kế áp lực.*

ASTM D 156, *Test method for saybolt color of petroleum products (Saybolt chromometer method).* (Phương pháp đo màu saybolt của sản phẩm dầu mỏ).

ASTM D 1266, *Standard test method for sulfur in petroleum products (Lamp method).* (Phương pháp xác định lưu huỳnh trong sản phẩm dầu mỏ (Phương pháp đèn thường)).

## **TCVN 8363:2010**

ASTM E 11, *Standard specification for wire cloth and sieves for testing purposes.* (Quy định kỹ thuật của vải lọc và rây dùng trong thử nghiệm).

IP 181, *Sampling petroleum gases, including liquefied petroleum gases.* (Lấy mẫu khí dầu mỏ, bao gồm cả khí dầu mỏ hóa lỏng).

### **3 Tóm tắt phương pháp**

**3.1** Mẫu được đốt bằng đèn đốt oxy – hydro, hoặc bằng đèn thường trong hệ thống kín trong môi trường cacbon dioxid – oxy. Không nên dùng phương pháp sau để xác định lượng vết lưu huỳnh do cần thời gian đốt cháy quá lâu. Các oxit của lưu huỳnh được hấp thụ và và được oxy hóa thành axit sulfuric trong dung dịch hydro peroxit. Các ion sulfat được xác định sau đó bằng một trong các phương pháp sau:

#### **3.1.1 Chuẩn độ bằng bari peclorat**

Chuẩn độ sulfat bằng bari peclorat, sử dụng chỉ thị hỗn hợp thorin-metylen xanh.

#### **3.1.2 Đo độ đục**

Sulfat được kết tủa dưới dạng bari sulfat và đo độ đục của huyền phù kết tủa bằng trắc quang kế.

### **4 Ý nghĩa và ứng dụng**

Để đáp ứng được quy chuẩn quốc gia thì một yếu tố quan trọng là hàm lượng lưu huỳnh trong khí dầu mỏ hóa lỏng phải có nồng độ đủ thấp. Sự có mặt của lưu huỳnh có thể gây ăn mòn các bề mặt kim loại. Lưu huỳnh có thể gây ngộ độc xúc tác trong quá trình chế biến tiếp theo.

### **5 Thiết bị, dụng cụ**

#### **5.1 Thiết bị đốt Oxy – Hydro**

Nên dùng hai loại thiết bị sau đây. Tuy nhiên, bất kỳ thiết bị đốt nào cho những kết quả tương ứng đều dùng được.

##### **5.1.1 Thiết bị đốt Wickbold**

Được thể hiện trên Hình 1.

##### **5.1.2 Thiết bị đốt cháy Beckman được cải tiến**

Được thể hiện trên Hình 2. Mỗi thiết bị trên sẽ bao gồm ba bộ phận: buồng phun sương, buồng đốt, và bộ hấp thụ với bể phun. Yêu cầu cần có một cửa xả để đảm bảo an toàn trong

buồng đốt. Bộ phận còn lại của thiết bị bao gồm một giá đỡ thích hợp để giữ các van kim và lưu lượng kế để điều chỉnh chính xác lượng oxy, hydro và chân không.

### 5.1.3 Tấm chắn an toàn

Cần phải sử dụng một tấm chắn trong suốt để bảo vệ người vận hành trong trường hợp tạo thành hỗn hợp nổ trong buồng đốt.

## 5.2 Các thiết bị cho đèn đốt

**5.2.1 Bộ hấp thụ, ống khói, và bể phun** như các quy định được nêu chi tiết trong Phụ lục A.3 của ASTM D 1266.

### 5.2.2 Hệ thống đường ống phân phối

Bao gồm các đường ống chân không với bộ điều chỉnh, van v.v... (Hình 2 của ASTM D 1266) và một đôi đường ống phân phối (đèn đốt và ống khói) cung cấp hỗn hợp khí gồm khoảng 70 % cacbon dioxit ( $\text{CO}_2$ ) và 30 % oxy ( $\text{O}_2$ ) tại áp suất ổn định. Hỗn hợp khí trong đường phân phối khí của ống khói được duy trì tại mức áp suất gần như không đổi từ 1 cm đến 2 cm nước và trong đường phân phối khí của đèn đốt là 20 cm nước. Sơ đồ lắp ráp phù hợp được thể hiện trong Hình 2 của ASTM D 1266 và được mô tả trong A.3.6 của Phụ lục A.3 của ASTM 1266, nhưng cũng có thể sử dụng bất kỳ hệ thống nào cho được các kết quả tương tự.

### 5.2.3 Đèn đốt dạng phun khí

Có kích thước như trong Hình 3.

## 5.3 Nguồn chân không

Có công suất nhỏ nhất 1200 L/h. Nếu sử dụng bơm chân không, nó phải được bảo vệ bằng một bể thích hợp.

## 5.4 Bình trụ bằng kim loại không bị ăn mòn

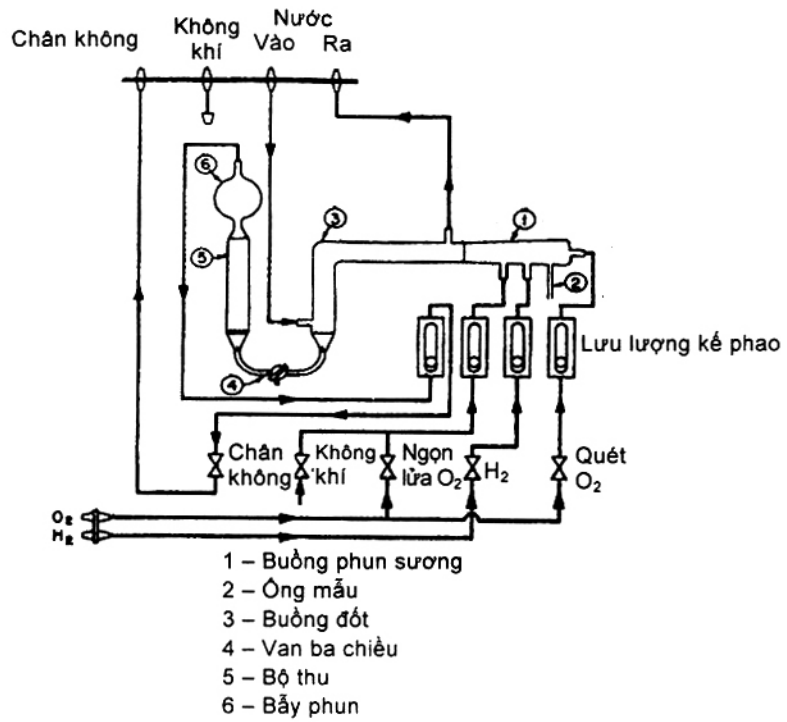
Dung tích 75 mL. Bình trụ phải được thử tại áp suất 4,14 MPa (600 psi) và không rò rỉ khi nạp không khí hoặc nitơ đến áp suất này và được nhúng chìm trong nước. Bình trụ được lắp van kim để nối với bộ đốt.

## 5.5 Biến áp

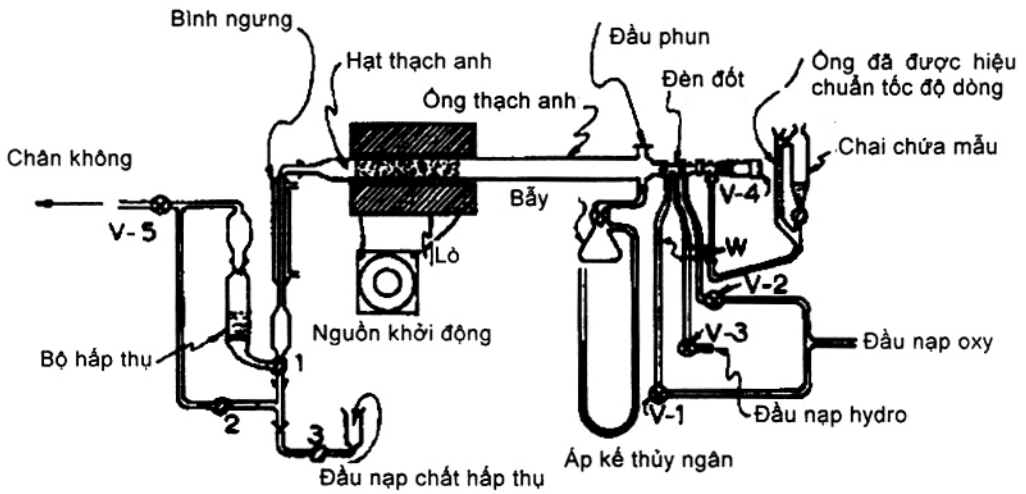
0-120 V, 750 W.

## 5.6 Bộ chỉnh áp suất cacbon dioxit

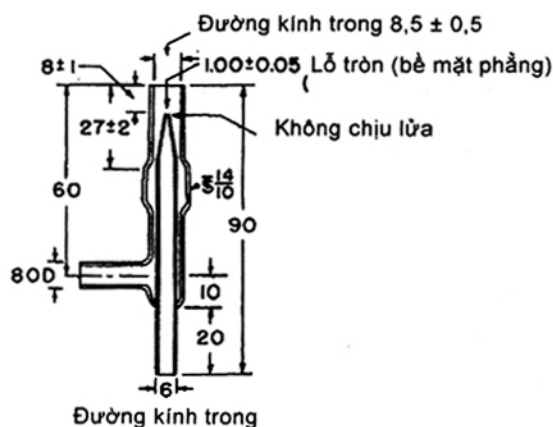
Bộ điều chỉnh này là có khả năng loại bỏ sự đóng băng khi áp suất của cacbon dioxit giảm.



Hình 1 – Sơ đồ thiết bị đốt cháy oxy - hydro



Hình 2 – Sơ đồ thiết bị phát hiện vết lưu huỳnh



Hình 3 – Đèn đốt dạng phun khí

## 6 Thuốc thử và vật liệu

### 6.1 Độ tinh khiết của thuốc thử

Trong toàn bộ các phép thử đều sử dụng các hóa chất cấp thuốc thử. Trừ khi có quy định khác, tất cả các thuốc thử phải phù hợp với các tiêu chuẩn kỹ thuật hiện hành. Có thể sử dụng các cấp thuốc thử khác, với điều kiện là phải biết chắc chắn rằng thuốc thử này có độ tinh khiết cao để cho phép sử dụng mà không giảm đi độ chính xác của phép xác định.

### 6.2 Độ tinh khiết của nước

Trừ khi có quy định khác, nước phải là nước thuốc thử loại II hoặc loại III phù hợp với TCVN 2117 (ASTM D 1193). Nước phải phù hợp với yêu cầu kỹ thuật sau: nước được xử lý loại bỏ ion sulfat bằng quá trình lọc qua cột nhựa trao đổi hỗn hợp anion và cation.

CHÚ THÍCH 1: Cần có phương tiện để xác định khi nào cần thay cột nhựa trao đổi ion. Máy đo độ dẫn điện đơn giản là thích hợp cho mục đích này.

### 6.3 Dung dịch sulfat tiêu chuẩn (1 mL = 100 µg S)

Pha loãng (6,24 ± 0,01) mL axit sulfuric 1 N bằng nước, chính xác đến 1 L. Kiểm tra bằng cách chuẩn độ lại với dung dịch NaOH tiêu chuẩn có nồng độ đương lượng tương tự và nếu cần có thể điều chỉnh lại nồng độ sao cho mỗi mililit của dung dịch này là tương đương với 100 µg lưu huỳnh.

**6.4 Hydro (Cảnh báo: Rất dễ cháy), carbon dioxit (Cảnh báo: Khí có thể giảm lượng oxy tồn tại để thở), và oxy (Cảnh báo: Oxy làm gia tăng sự cháy),** đáp ứng yêu cầu trong Chú thích 12.

### **6.5 Tác nhân rửa muối**

Trộn lượng isopropanol và axeton có hàm lượng lưu huỳnh thấp với tỷ lệ 1:1 theo thể tích.

### **6.6 Dung dịch hydro peroxit (1,5 %) (1 + 19)**

Trộn 1 thể tích hydro peroxit đậm đặc ( $H_2O_2 = 30 \%$ ) với 19 thể tích nước. Bảo quản trong chai thẩm màu có nút thủy tinh.

### **6.7 Mẫu kiểm tra chất lượng**

Thích hợp nhất là các phần của một hoặc nhiều sản phẩm khí dầu mỏ hóa lỏng hoặc sản phẩm chuẩn đã biết trước hàm lượng lưu huỳnh và không sử dụng trong việc lập đường chuẩn thiết bị. Các mẫu (QC) này được dùng để kiểm tra tính hợp lý của quá trình thử như mô tả trong Điều 16. Phải có sẵn một lượng dự phòng cho khoảng thời gian sử dụng đã định, phải đồng nhất và ổn định dưới các điều kiện bảo quản quy định.

## **7 Lấy mẫu thử và các phần mẫu thử**

**7.1** Lấy một phần mẫu thử trong bình chứa bằng phương pháp phù hợp với các khuyến nghị trong TCVN 8355 (ASTM D 1265) hoặc Phương pháp IP 181.

**7.2** Hút chân không bình trụ dung tích 75 mL sạch, khô và cân chính xác đến 0,05 g. Nối bình chứa với bình trụ cấp đã lộn ngược và cho vào bình trụ từ 24 g đến 45 g khí hóa lỏng, chú ý sao cho bình trụ không chứa đầy chất lỏng. Để tránh điều đó, xả một lượng nhỏ pha lỏng của sản phẩm thử sau khi nạp xong và trước khi cân lại. Cân lại bình trụ chính xác đến 0,05 g.

**CHÚ THÍCH 2:** Bình trụ kim loại chống ăn mòn dung tích 75 mL có thể được làm sạch như sau: Tháo van kim ra. Rửa sạch bên trong bình trụ và van, trước tiên với hydrocacbon không có lưu huỳnh như *n*-pentan và sau đó rửa với axeton. Làm khô phía trong bình trụ bằng khí nén sạch và tráng bằng dung dịch HCl (1 + 10). Tráng sạch phía trong bình trụ bằng nước cho đến khi nước rửa trung tính khi thử bằng giấy thử pH. Rửa sạch bình trụ bằng axeton và để ráo trong ít nhất là 10 min. Làm khô bình trụ bằng dòng không khí nén sạch và lắp lại bình trụ.

**CHÚ THÍCH 3:** Khối lượng riêng của khí dầu mỏ hóa lỏng tương ứng của sản phẩm được phân tích hàm lượng lưu huỳnh theo phương pháp này về cơ bản sẽ xác định được khối lượng lớn nhất có thể nạp vào bình trụ 75 mL mà không làm cho bình trụ chứa đầy chất lỏng. Cần so sánh giá trị lượng cân lớn nhất này với lượng mẫu tương ứng với nồng độ lưu huỳnh dự kiến trong Bảng 1, từ đó xác định lượng cân mẫu chính xác cần nạp vào bình trụ trong 7.2. Ví dụ, nếu mẫu có khối lượng riêng là 0,6 g/mL tại nhiệt độ phòng và nếu khối lượng của khí dầu mỏ hóa lỏng được duy trì nhỏ hơn 45 g trong một bình chứa 75 mL thì bình chứa đó không thể chứa đầy chất lỏng ở nhiệt độ phòng.



## 8 Quy trình đốt mẫu

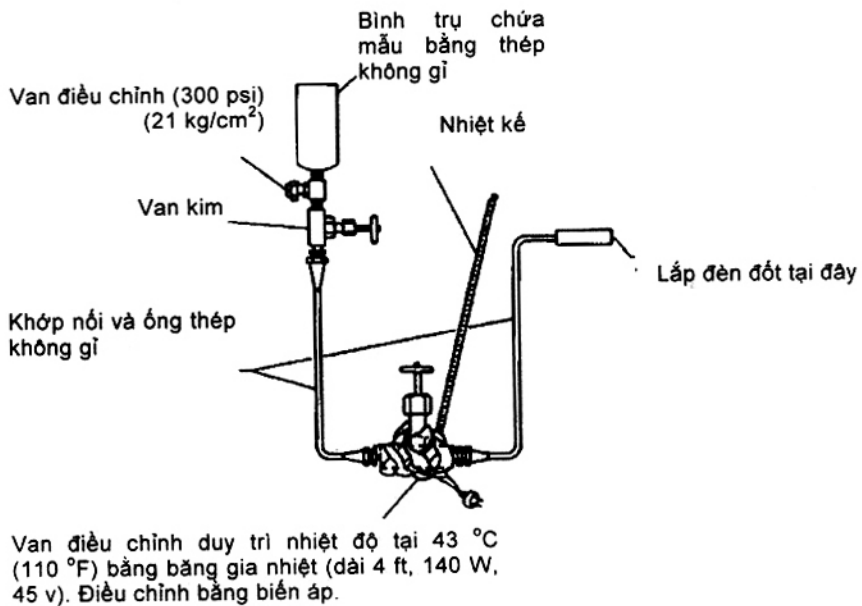
**8.1** Nồi bình trụ chứa mẫu có ống thép không gỉ với van giãn nở khí. Nồi van giãn nở khí với ống thép không gỉ khác dẫn tới gần đèn đốt. Cuối cùng nối ống thép với đèn đốt bằng một ống cao su không lưu huỳnh. Quấn van giãn nở bằng băng gia nhiệt và nối van này với biến áp. Cho nhiệt kế vào giữa băng gia nhiệt và van giãn nở sao cho bầu nhiệt kế tiếp xúc với thân van. Xem Hình 4.

**8.2** Bật biến áp và để van giãn nở đạt tới 43 °C (110 °F). Cũng có thể thay bằng cách nhúng van giãn nở vào nước trong một cốc kim loại thích hợp được duy trì nhiệt độ ở 43 °C (110 °F).

### 8.3 Đốt oxy-hydro

Lắp ráp thiết bị như hướng dẫn của nhà sản xuất (xem thêm 14.1). Thêm vào bình hấp thụ 25 mL dung dịch hydro peroxit (**Cảnh báo:** Trước khi vận hành các công đoạn tiếp theo, người điều khiển phải có kiến thức về các mối nguy hiểm có thể có khi sử dụng hydro là nhiên liệu không đúng cách và phải có tấm bảo vệ tại nơi đó.)

**8.3.1** Châm lửa đèn đốt và đặt nó vào buồng đốt. Nếu cần thì điều chỉnh lại các dòng khí. Mở van đáy của bình trụ chứa mẫu. Mở từ từ van giãn nở cho tới khi đạt được tốc độ cháy tối ưu.



**Hình 4 - Thiết bị đốt cháy LPG**

**8.4 Đốt đèn**

Thêm vào bình hấp thụ 25 mL dung dịch hydro peroxit. Lắp ống khói, bộ hấp thụ và bẫy phun rồi nối với đường ống phân phối chân không và CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Thực hiện các điều chỉnh chân không cần thiết (xem 5.1 của ASTM D 1266). Lắp đặt bộ hấp thụ trắng có kiểm soát như 5.3 của ASTM D 1266.

**8.4.1** Mở van đáy của bình trụ chứa mẫu. Từ từ mở van giãn nở. Châm lửa đèn đốt bằng đèn cồn và đặt đèn đốt vào trong buồng đốt (ống khói).

**Bảng 1 – Kích cỡ mẫu**

Hàm lượng lưu huỳnh, ppm	Kích cỡ mẫu, g	
	Đo độ đục	Bari peclorat
1 đến 5	45 <sup>A</sup>	30
5 đến 10	20	10
10 đến 50	5	3

<sup>A</sup> Nếu do khối lượng riêng của mẫu lớn mà không thể cho 45 g mẫu vào trong bình trụ (xem Chú thích 3), thì cho phép lấy một lượng mẫu nhỏ hơn tương ứng với lượng cân mẫu lớn nhất có thể cho vào bình trụ mà không làm cho bình trụ không chứa đầy chất lỏng. Người sử dụng phương pháp thử này cần tránh lấy lượng mẫu nhỏ hơn lượng mẫu đó do có thể ảnh hưởng tới kết quả phép đo.

**8.5 Đốt cháy một lượng mẫu thử phù hợp với Bảng 1.**

**CHÚ THÍCH 4:** Khi đốt cháy vật liệu có nồng độ lưu huỳnh lớn hơn 50 µg/g, hạn chế lượng cân mẫu để không chứa quá 250 µg lưu huỳnh dùng cho phép đo độ đục hoặc lớn hơn 150 µg cho phép đo với bari peclorat. Cách khác là sử dụng một phần dung dịch hấp thụ không chứa lượng lưu huỳnh quá mức cho phép.

**CHÚ THÍCH 5:** Có thể cần phải điều chỉnh chút ít tốc độ dòng khí để thực hiện đúng như khuyến nghị của nhà sản xuất.

**8.6** Sau khi đốt cháy một lượng mẫu vừa đủ, khóa van đáy của bình trụ. Cho lượng khí còn lại trong bình trụ và trong van giãn nở khí cháy hết. Ngắt ống kết nối với bình trụ chứa mẫu và cân lại bình trụ mẫu chính xác đến 0,05 g. Để dung dịch hấp thụ trong hệ thống đèn. Sử dụng dung dịch hấp thụ tương tự cho việc đốt cháy tác nhân rửa muối. Làm mát van giãn nở đến nhiệt độ môi trường.

**8.7** Nếu cho phép sử dụng đèn đốt oxy – hydro thì rửa ống và van bằng 10 mL tác nhân rửa muối và đốt cháy mà không cần tháo ống nối. Cách khác là tháo ống nối và đốt cháy trong loại chất lỏng thông thường. Khi đốt bằng đèn thường thì thu phần nước rửa vào trong bình của đèn

lưu huỳnh tiêu chuẩn (ASTM D 1266). Lắp một một bắc đèn vào đèn chuẩn và tiến hành đốt như trình bày trong Điều 7 của ASTM D 1266.

**8.8** Với đèn đốt oxy – hydro, khi đốt hết các sản phẩm rửa, thì tắt đèn theo khuyến nghị của nhà sản xuất.

**8.9** Sau khi các sản phẩm rửa được đốt trong đèn, rút đèn ra, tắt nguồn cấp CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> và tắt bơm chân không.

**8.10** Để xác định mẫu trắng oxy – hydro thì đốt cháy mẫu hydrocacbon chứa lượng lưu huỳnh rất thấp hoặc không phát hiện được. Thực hiện ít nhất hai lần như vậy trước khi phân tích hàm lượng vết lưu huỳnh của mẫu để đảm bảo rằng hàm lượng trong các mẫu trắng là nhỏ và không đổi. Lấy lượng lưu huỳnh tổng trừ đi hàm lượng trong mẫu trắng. Kết quả thu được là số microgam thực của lưu huỳnh trong mẫu. Cũng như thế lấy tổng số hàm lượng lưu huỳnh trừ đi hàm lượng lưu huỳnh thu được trong đèn đốt mẫu trắng.

**8.11** Ngắt kết nối bẫy phun khỏi đường ống chân không và tráng rửa sạch bẫy phun và ống khói với khoảng 35 mL nước cất, thu lại phần nước rửa trong bình hấp thụ. Một điều quan trọng tất cả các vật liệu bám chặt vào các phần thiết bị phải được chuyển vào dung dịch hấp thụ để tránh làm giảm giá trị hàm lượng lưu huỳnh.

## CHUẨN ĐỘ BARI PECLORAT

### 9 Thuốc thử

#### 9.1 Nước không ion

Chưng cất nước đã khử ion chứa trong bình làm bằng polyetylen có khối lượng riêng lớn và có nút đậy chặt.

#### 9.2 Axit clohydric, dung dịch tiêu chuẩn trong rượu (0,1 M)

Pha loãng 20 mL dung dịch HCl 0,5 M với 80 mL isopropanol.

#### 9.3 Dung dịch chỉ thị hỗn hợp thorin – metylen xanh đã được ức chế

Chất chỉ thị được pha thành hai dung dịch và tiến hành trộn với thể tích bằng nhau một tuần một lần như sau:

Dung dịch A: 0,8 g thorin, 0,29 g kali bromat, dùng nước pha loãng đến 500 mL.

Dung dịch B: 0,16 g metylen xanh, 0,2 mL axit HCl 0,5 M, dùng nước pha loãng đến 500 mL.

#### 9.4 Dung dịch chỉ thị Fleisher metyl màu đỏ tía.

## TCVN 8363:2010

### 9.5 Bari peclorat (0,005 M)

Hòa tan 1,95 g bari peclorat trihydrat trong 200 mL nước và thêm 800 mL isopropanol. Dùng máy đo pH để điều chỉnh giá trị pH biểu kiến đến pH khoảng 3,5 bằng axit pecloric.

### 9.6 Axit pecloric, 70 %.

### 9.7 Natri hydroxit, dung dịch tiêu chuẩn (0,03 M)

Chuẩn bị bằng cách trộn 7 phần nước và 3 phần dung dịch natri hydroxit (NaOH) tiêu chuẩn 0,1 M. Cô đặc 400 mL dung dịch NaOH 0,03 N bằng cách cho bay hơi còn 30 mL và xác định sự có mặt của gốc sulfat theo Phụ lục A của ASTM D 1266, phương pháp xác định sulfat bằng cách đo độ đục. Nếu tìm thấy gốc sulfat thì phải hiệu chỉnh lượng lưu huỳnh trong thuốc thử đưa vào phép chuẩn độ kiềm sau khi đốt.

### 9.8 Metylen xanh.

## 10 Chuẩn bị đường chuẩn

Dùng pipet cho vào trong từng cốc dung tích 30 mL lượng dung dịch sulfat tiêu chuẩn như trong Bảng 2. Xem 6.3. Thêm vào mỗi cốc một lượng nước đủ để tạo thành 3,4 mL, thêm 12 mL isopropanol (tổng thể tích là 15,4 mL) và 3 giọt dung dịch hỗn hợp chỉ thị thorin – metylen. Chuẩn độ như sau: với mỗi mức lưu huỳnh trong Bảng 2, chuẩn độ bằng 3 mẫu song song. Vẽ đồ thị mililit chất chuẩn độ sử dụng theo cơ số microgam lưu huỳnh. Vẽ đường thẳng phù hợp nhất qua các điểm. Tối thiểu trong thời gian 10 ngày, tiến hành kiểm tra ít nhất hai điểm trên đường chuẩn.

**Bảng 2 - Chuẩn bị đường làm việc**

Lưu huỳnh, $\mu\text{g}$	40	80	120	240	300
Lượng mẫu, mL	0,40	0,80	1,20	2,40	3,00

## 11 Quy trình phân tích các dung dịch

11.1 Chuyển định lượng các lượng dung dịch hấp thụ vào một bình nón 500 mL, tráng rửa bằng nước đã khử ion. Thêm 2 giọt dung dịch chỉ thị Fleisher metyl màu đỏ tía vào dung dịch đó và chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,03 M (Chú thích 7) cho đến khi xuất hiện màu xanh lá cây nhạt. Thêm 1 mL dung dịch NaOH 0,03 M vào dung dịch đó và cho bay hơi trên một bếp điện trong môi trường không có sulfat để giảm thể tích xuống còn từ 2 mL đến 3 mL (**Cảnh báo: Không đun sôi**). KHÔNG ĐƯỢC ĐUN SÔI ĐỂ LÀM KHÔ. Làm lạnh dung dịch tới nhiệt độ phòng và đo thể tích của

dung dịch trong một bình chia độ dung tích 10 mL (Chú thích 7). Điều chỉnh thể tích dung dịch đến 3 mL bằng cách thêm nước không ion vào.

CHÚ THÍCH 6: Thể tích của NaOH không được vượt quá 2 mL. Vì nếu thể tích lớn hơn sẽ làm cho hàm lượng lưu huỳnh hoặc halogen tăng quá hoặc sẽ làm rò khí nghiêm trọng trong thiết bị.

CHÚ THÍCH 7: Với hàm lượng lưu huỳnh cao hoặc chưa biết, chất hấp thụ đậm đặc có thể được chuyển định lượng vào bình dung tích 5 mL, điều chỉnh tới 5 mL và lấy từng lượng ra dùng. Mỗi phần sau đó được tạo thành đến 3 mL như trong 11.1. Tiếp theo như trong 11.2.

**11.2** Chuyển chất hấp thụ vào một cốc 30 mL, tráng sạch bình dung tích 500 mL có chia độ hai lần, mỗi lần 6 mL isopropanol, thu các phần rửa vào cốc.

**11.3** Dùng pipet lấy 0,40 mL dung dịch sulfat tiêu chuẩn (40 µg lưu huỳnh) cho vào cốc. Thêm 2 giọt dung dịch chỉ thị hỗn hợp thorin – metylen xanh. Điều chỉnh màu xanh lá cây xám thu được bằng cách thêm từng giọt axit HCl 0,1 M vào dung dịch cho đến khi chuyển sang màu xanh lá cây sáng.

**11.4** Đầu mút của buret có chứa 2 mL bari peclorat tiêu chuẩn đặt vừa chạm dưới bề mặt của dung dịch trong cốc. Dung dịch được khuấy bằng thanh nhỏ của máy khuấy từ hoặc bằng một máy khuấy cánh quạt nhỏ. Một nền trắng và một nguồn sáng trắng có thể giúp cho xác định điểm cuối chính xác. Thêm thuốc thử bari với một tốc độ không đổi 0,1 mL trong (5 ± 1) s cho đến khi nhận biết được điểm cuối là dung dịch chuyển màu tuy ở mức độ rất nhẹ nhưng với tốc độ nhanh, từ màu xanh lá cây sang màu xám ánh xanh dương (Chú thích 8). Khóa buret tại điểm tốc độ chuyển màu là lớn nhất (Chú thích 9).

CHÚ THÍCH 8: Để dễ nhận màu của điểm cuối thì có thể dùng các dung dịch của quá trình chuẩn độ tiêu chuẩn được thực hiện 15 min trước và được khuấy để tránh lắng kết tủa bari sunphat có màu. Người nhận biết kém màu đỏ - xanh lá cây thấy rằng việc sử dụng ánh sáng xanh nhẹ trong ASTM D 156, sẽ nhận ra điểm cuối rất rõ ràng.

CHÚ THÍCH 9: Điểm cuối có thể được kiểm tra lại bằng cách thêm tiếp tục 40 µg lưu huỳnh (0,4 mL axit sulfuric tiêu chuẩn) và chuẩn độ lại cho tới điểm cuối.

**11.5** Từ đường làm việc, tìm tổng hàm lượng lưu huỳnh đã được chuẩn độ chính xác đến 1 µg. Trừ đi 40 µg lưu huỳnh đã thêm vào.

**11.6** Để xác định các mẫu trắng, thì thực hiện lại bước 8.3 và 8.7, sau đó đốt một mẫu hydrocarbon chứa lượng lưu huỳnh rất thấp hoặc không phát hiện được. Đốt mẫu này trong cùng khoảng thời gian với mẫu phân tích ở dạng chất lỏng thông thường. Lấy hàm lượng lưu huỳnh tổng trong 11.5 trừ đi các lượng thu được trong các mẫu trắng. Đó là số microgam thực của lưu huỳnh trong mẫu.

## ĐO ĐỘ ĐỤC

### 12 Thiết bị

#### 12.1 Trắc quang kế

Tốt nhất là dùng một quang phổ kế có một dải hiệu dụng rộng khoảng 50 nm và được trang bị một ống quang điện nhạy với màu xanh dương để sử dụng tại 450 nm hoặc có thể dùng một quang kế kính lọc được trang bị một kính lọc màu có độ truyền qua lớn nhất ở 450 nm.

#### 12.2 Cuvet hấp thụ

Có chiều dày cuvet là 5 cm. Trong quá trình sử dụng, các cuvet này có thể bị một lớp màng phủ lên. Để loại bỏ lớp màng đó, sử dụng một bàn chải mềm rửa sạch các cuvet bằng chất tẩy rửa. Sau đó, tráng sạch với nước.

CHÚ THÍCH 10: Quy trình đã nêu áp dụng cho sự thay đổi độ hấp thụ là 0,10 ứng với 100 µg lưu huỳnh trong 50 mL dung dịch được đo trong một cuvet 5 cm. Quang kế sử dụng các cuvet có chiều dài đường quang ngắn hơn không thể cho các giá trị đo chính xác theo phương pháp này.

#### 12.3 Thìa

Có thể định lượng được  $(0,30 \pm 0,01)$  g bari clorua dihydrat như quy định trong 13.2.

### 13 Thuốc thử

#### 13.1 Hỗn hợp rượu - glycerin

Trộn hai thể tích rượu etylic biến tính (99 % theo thể tích) và 1 thể tích glycerin.

#### 13.2 Bari clorua dihydrat ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Các tinh thể được rây qua rây 850 µm (20 mesh) và được giữ lại trên rây 600 µm (30 mesh) phù hợp với ASTM E 11.

CHÚ THÍCH 11: Kích thước tinh thể  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến độ đục.

#### 13.3 Axit clohydric (1 + 12)

Thêm 77 mL axit clohydric đậm đặc (HCl, khối lượng riêng tương đối là 1,19) vào bình định mức dung tích 1 L và pha loãng bằng nước tới vạch mức.

## 14 Hiệu chuẩn

14.1 Chỉ có sự tỉ mỉ cẩn thận và những chú ý chi tiết mới có thể thu được những kết quả đáng tin cậy bằng phương pháp này. Trước và sau khi sử dụng dụng cụ thủy tinh mới thì phải rửa sạch dụng cụ thủy tinh với axit nitric đậm đặc. Tráng ba lần với nước vòi và sau đó tráng ba lần với nước đã khử ion. Dùng riêng dụng cụ thủy tinh cho phương pháp này.

14.2 Dùng buret, cho dung dịch sulfat tiêu chuẩn với thể tích 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50, 2,00, 3,00, và 5,00 mL (1 mL = 100  $\mu$ g S) vào các bình định mức dung tích 50 mL. Xem 6.3. Thêm vào mỗi bình 3,0 mL HCl (1 + 12), pha loãng đến vạch bằng nước và lắc kỹ. Chuẩn bị mẫu thuốc thử trắng tiêu chuẩn theo cách tương tự, không cho dung dịch sulfat tiêu chuẩn.

14.3 Rót toàn bộ lượng chất trong mỗi bình vào cốc dung tích 100 mL. Dùng pipet thêm (10  $\pm$  0,1) mL hỗn hợp rượu – glycerin và trộn trong 3 min bằng khuấy từ. Chọn tốc độ khuấy nằm sát dưới điểm có thể gây ra mất mát mẫu do bắn tóe dung dịch. Duy trì tốc độ này trong suốt quá trình.

14.4 Để yên dung dịch trong 4 min. Chuyển vào cuvet hấp thụ và đo độ hấp thụ ban đầu, sử dụng nước làm dung dịch so sánh.

14.5 Chuyển lại dung dịch đó vào cốc và thêm (0,30  $\pm$  0,01) g tinh thể BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O bằng cách cân hoặc dùng thìa. Khuấy bằng khuấy từ trong khoảng thời gian chính xác là 3 min. Để yên trong 4 min nữa, chuyển vào cuvet hấp thụ và đo lại độ hấp thụ của dung dịch tương đối so với nước.

14.6 Tiếp theo thực hiện các bước như trình bày trong 14.3, 14.4 và 14.5 thu được số đọc mẫu thuốc thử trắng bằng cách lấy độ hấp thụ sau khi thêm BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O trừ đi độ hấp thụ ban đầu của mẫu thuốc thử trắng tiêu chuẩn. Chỉ số đó không được vượt quá 0,005.

14.7 Thu được độ hấp thụ thực của mỗi mẫu chuẩn bằng cách lấy độ hấp thụ thu được phù hợp với 14.5 trừ đi độ hấp thụ ban đầu và số đọc của mẫu thuốc thử trắng. Vẽ trên đồ thị điểm tương ứng với độ hấp thụ thực của mỗi mẫu chuẩn theo số microgam của lưu huỳnh thu được trong 50 mL dung dịch và vẽ một đường đi qua các điểm đó.

14.8 Để tìm ra sự biến thiên có thể xảy ra, kiểm tra đường chuẩn hàng ngày bằng cách thực hiện các xác định riêng lẻ.

## 15 Quy trình phân tích dung dịch hấp thụ

15.1 Xả hết dung dịch hấp thụ vào cốc dung tích 250 mL và tráng định lượng bình hấp thụ, gom nước tráng vào cốc.

## TCVN 8363:2010

**15.2** Giảm thể tích của các dung dịch chất hấp thụ xuống khoảng 25 mL bằng cách cho bay hơi trên bếp điện. Chuyển định lượng dung dịch thu được vào bình định mức dung tích 50 mL, dùng nước tráng cốc vài lần. Thêm 3 mL HCl (1 + 12) vào bình, định mức tới vạch bằng nước và lắc đều.

**15.3** Rót toàn bộ dung dịch cần phân tích từ bình định mức dung tích 50 mL vào trong cốc dung tích 100 mL. Các bước tiếp theo được hướng dẫn trong 14.3, 14.4 và 14.5.

**CHÚ THÍCH 12:** Nếu số đọc mẫu trắng vượt quá 0,020 thì số đọc thu được là kém chính xác. Nếu vậy thì thực hiện phân tích riêng thuốc thử để xác định nguyên nhân sai lệch đó là do không khí hay thuốc thử. Cho 30 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,5 %) vào bình định mức 50 mL, pha loãng tới vạch bằng HCl (1 + 215) và tiến hành như nêu trong 14.6. Nếu số đọc mẫu thuốc thử trắng vượt quá 0,010 thì các kết quả đó là không đáng tin cậy.

**15.4** Độ hấp thụ thực của dung dịch phân tích thu được bằng cách lấy độ hấp thụ thu được sau khi thêm BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O trừ đi độ hấp thụ ban đầu và độ hấp thụ thực khi đốt mẫu trắng bằng đèn đốt oxy-hydro hay đèn thường (tùy thuộc vào dụng cụ đốt được sử dụng).

**15.5** Chuyển độ hấp thụ thực thành số microgam lưu huỳnh bằng cách sử dụng đường chuẩn.

## 16 Tính kết quả

**16.1** Tính lượng lưu huỳnh có trong mẫu như sau:

$$\text{Hàm lượng lưu huỳnh, } \mu\text{g/g} = A/W \quad (1)$$

trong đó

*A* là số micro gam lưu huỳnh thu được trong 11.6 hoặc 15.5;

*W* là số gam mẫu được đốt.

**16.1.1** Làm tròn kết quả thử nghiệm đến 1  $\mu\text{g/g}$  lưu huỳnh.

**16.2** Tính toán nồng độ theo đơn vị grain của lưu huỳnh trên 100 ft<sup>3</sup> như sau:

$$R \text{ (đối với propan)} = 0,083S \quad (2)$$

$$R \text{ (đối với butan)} = 0,111S$$

$$R \text{ (đối với hỗn hợp propan-butan)} = S [0,366(G - 0,5077) + 0,083]$$

trong đó

*R* là số grain lưu huỳnh tổng trên 100 ft<sup>3</sup> khí tại 15,6 °C (60 °F) và 0,10132 Mpa (760 mmHg);

*S* là hàm lượng lưu huỳnh,  $\mu\text{g/g}$ ;

*G* là khối lượng riêng tương đối của hỗn hợp tại 15,6/15,6 °C (60/60 °F).

**CHÚ THÍCH 13:** Các dẫn xuất của các hằng số được sử dụng trong các công thức trên dựa trên các đặc tính của propan và butan:



Thể tích riêng của propan (của khí thực tại 60 °F và 14,696 psi), ft <sup>3</sup> /lb khí	8,4515
Thể tích riêng của butan (có cùng các điều kiện như trên)	6,3120

CHÚ THÍCH 14: Nếu chưa biết khối lượng riêng tương đối của hỗn hợp thì xác định theo Phương pháp thử D 1657.

CHÚ THÍCH 15: Nhân với 2,2883 để chuyển grain trên một fut khối sang số gam trên một mét khối. Nhân với 35,31 để chuyển grain trên một mét khối sang số gam trên một feet khối.

## 17 Kiểm tra chất lượng

17.1 Hàng ngày xác định sự hoạt động bình thường của thiết bị thử hoặc quy trình, hoặc cả hai bằng cách phân tích mẫu kiểm tra chất lượng QC (6.7) là mẫu đại diện cho các mẫu phân tích điển hình. Việc phân tích các kết quả thu được từ mẫu QC có thể được tiến hành bằng đồ thị kiểm tra hay các kỹ thuật thống kê tương tự để khẳng định tình trạng kiểm soát của toàn bộ quá trình thử. Bất kỳ sai lệch nào của số liệu kiểm tra đều phải nghiên cứu tìm ra nguyên nhân chính.

## 18 Độ chụm và độ chệch

18.1 Chưa xác định được độ chụm của phương pháp này.

18.2 Không thể xác định được độ chệch của phương pháp này vì không có vật liệu chuẩn thích hợp có mức hàm lượng lưu huỳnh biết trước trong khí dầu mỏ hóa lỏng.