

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 2708 : 2007
ASTM D 1266 – 03^{e1}**

Xuất bản lần 3

**SẢN PHẨM DẦU MỎ – PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH
HÀM LƯỢNG LƯU HUỖNH (PHƯƠNG PHÁP ĐỐT ĐÈN)**

Petroleum products – Test method for determination of sulfur (Lamp method)

HÀ NỘI - 2007

Lời nói đầu

TCVN 2708 : 2007 thay thế TCVN 2708 : 2002.

TCVN 2708 : 2007 tương đương với ASTM D 1266 – 03⁰¹ *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)*.

TCVN 2708 : 2007 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn 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.

Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh (Phương pháp đốt đèn)

Petroleum products – Test method for determination of sulfur (lamp method)

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng từ 0,01 % đến 0,4 %, khối lượng (Chú thích 1) có trong các sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng. Phụ lục A.1 mô tả qui trình phân tích sunfat dùng riêng để xác định hàm lượng lưu huỳnh thấp đến 5 mg/kg.

CHÚ THÍCH 1 Có thể so sánh phương pháp đốt đèn này với phương pháp xác định lưu huỳnh trong khí dầu mỏ hoá lỏng nêu trong tiêu chuẩn ASTM D 2784. Đối với phương pháp xác định lưu huỳnh trong các sản phẩm dầu mỏ nặng hơn, không thể cháy được trong đèn thì xem phương pháp bom (ASTM D 129), phương pháp ống thạch anh (IP 63), hoặc phương pháp nhiệt độ cao (ASTM D 1552).

1.2 Qui trình đốt cháy trực tiếp (điều 9) có thể áp dụng để phân tích các vật liệu như xăng, dầu hoả, naphta và các chất lỏng khác có thể cháy hoàn toàn trong đèn bấc. Qui trình pha trộn (điều 10) có thể áp dụng để phân tích các loại nhiên liệu điêzen và dầu đốt (FO) loại nhẹ, các axit naphten, các phenol alkyl, các sản phẩm dầu mỏ có hàm lượng lưu huỳnh cao và nhiều vật liệu khác không thể đốt cháy hoàn toàn theo qui trình đốt cháy trực tiếp.

1.3 Thông thường các hợp chất phospho có trong xăng thương phẩm không gây ảnh hưởng. Sự hiệu chỉnh được qui định đối với một lượng nhỏ axit tạo ra từ sự đốt cháy các chất lỏng chứa chì chống gõ trong các loại xăng. Các nồng độ đáng kể của các nguyên tố tạo axit và bazơ từ các nguồn khác sẽ gây cản trở khi áp dụng qui trình chuẩn độ vì không có sự hiệu chỉnh trong các trường hợp này.

1.4 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn.

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.

TCVN 2708 : 2007

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 ban hành thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm ban hành thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các bản sửa đổi (nếu có).

ASTM D 129 Test Method for Sulfur in Petroleum Products (General Bomb Method) (Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh (Phương pháp bom)).

ASTM D 1193 Specification for Reagent Water (Nước dùng trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật).

ASTM D 1229 Test Method for Rubber Property – Compression Set at Low Temperatures (Phương pháp xác định đặc tính của cao su – Độ nén ở nhiệt độ thấp).

ASTM D 1552 Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High Temperature Method) (Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh (Phương pháp nhiệt độ cao)).

ASTM D 2784 Test Method for Sulfur in Liquefied Petroleum Gases (Oxy-Hydrogen Burner or Lamp) (Khí dầu mỏ hoá lỏng – Phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh (Đèn đốt oxy - hydro hoặc đèn thường)).

ASTM E 11 Specification for Wire-Cloth and Sieves for Testing Purposes (Rây kim loại dùng cho thử nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật).

IP 63 Sulfur Content – The Quartz Tube Method (Xác định hàm lượng lưu huỳnh – Phương pháp ống thạch anh).

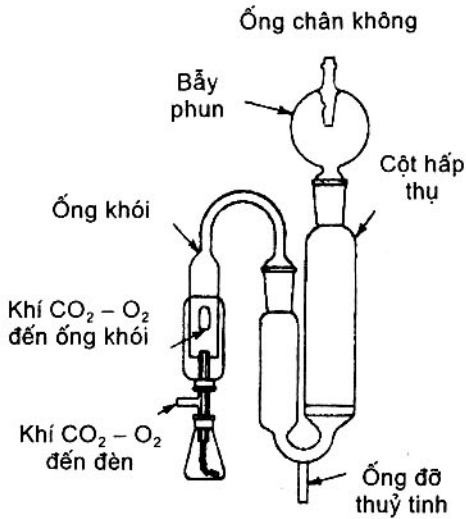
3 Tóm tắt phương pháp

3.1 Mẫu được đốt trong một hệ thống kín, sử dụng đèn thích hợp (Hình 1) và môi trường khí nhân tạo gồm 70 % cacbon đioxit và 30 % oxy để tránh sự tạo thành các oxit nitơ. Các oxit lưu huỳnh được hấp thụ và oxy hoá thành axit sulfuric bằng dung dịch hydro peroxit, sau đó dung dịch này được sục không khí để đuổi cacbon đioxit đã hoà tan. Lưu huỳnh dưới dạng sunfat có trong chất hấp thụ được xác định bằng chuẩn độ axit với dung dịch chuẩn natri hydroxit, hoặc bằng phân tích khối lượng sunfat bari kết tủa (xem Phụ lục A.2).

3.2 Theo cách khác, mẫu có thể được đốt cháy trong không khí, lượng lưu huỳnh dưới dạng sunfat có trong chất hấp thụ được xác định bằng cách cân lượng sunfat bari kết tủa (xem Phụ lục A.2).

CHÚ THÍCH 2 Nếu không có các nguyên tố tạo tính axit hoặc kiềm nào khác ngoài lưu huỳnh, các kết quả thu được bằng phương pháp thể tích hoặc phân tích khối lượng đã nêu là tương đương trong giới hạn về độ chụm của phương pháp này.

3.3 Đối với các hàm lượng lưu huỳnh dưới 0,01 % khối lượng, cần phải xác định hàm lượng sunfat trong dung dịch hấp thụ bằng cách đo độ đục của bari sunfat (xem Phụ lục A.1).



Hình 1 – Sơ đồ minh họa thiết bị đèn đã lắp ráp

4 Ý nghĩa và sử dụng

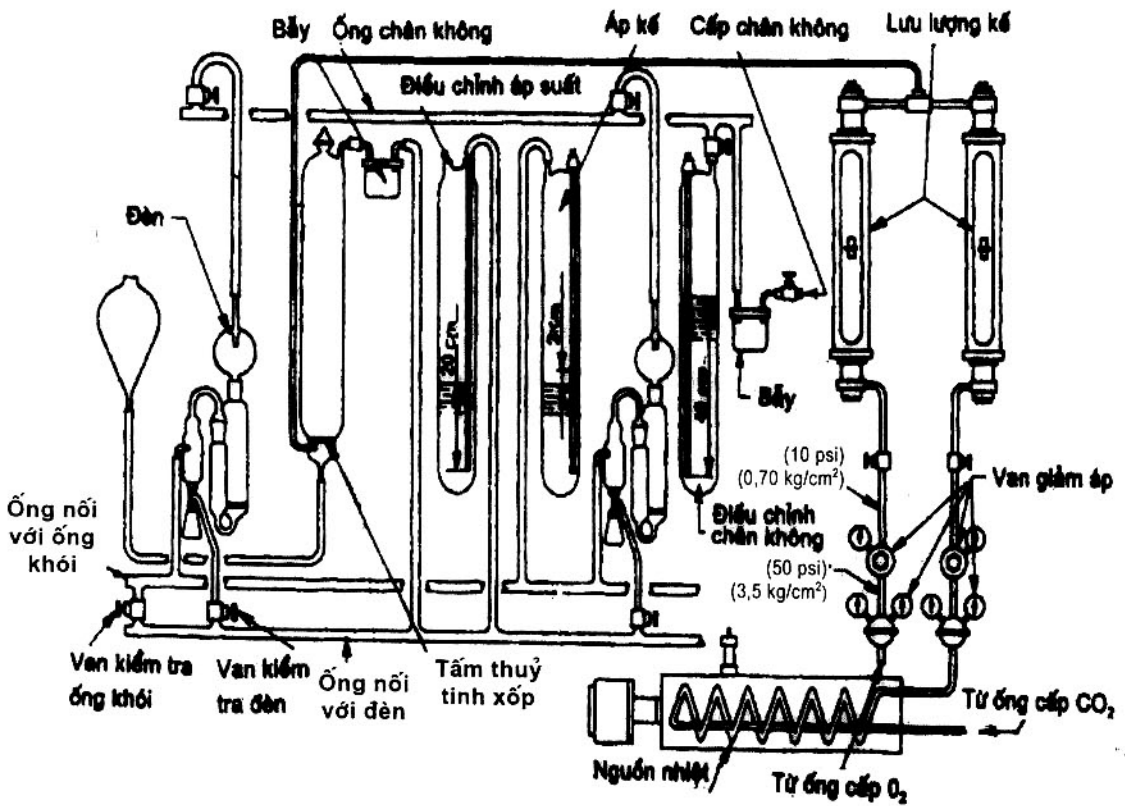
4.1 Phương pháp này đưa ra các biện pháp kiểm soát mức lưu huỳnh của các loại sản phẩm và phụ gia dầu mỏ. Phương pháp này có thể sử dụng để dự đoán các đặc tính sử dụng, bảo quản hoặc chế biến. Trong một vài trường hợp, sự có mặt của các thành phần chứa lưu huỳnh là có lợi cho sản phẩm và việc giám sát sự phân huỷ các hợp chất lưu huỳnh sẽ cung cấp các thông tin hữu ích. Ngược lại, trong các trường hợp khác, sự có mặt của các hợp chất lưu huỳnh có hại cho việc chế biến hoặc sử dụng sản phẩm này.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Các cột hấp thụ, ống khí, đèn và bẫy phun (Hình 1) cần dùng được qui định trong Phụ lục A.3. Bình tiêu chuẩn hình nón và đèn (Hình A.3.1) như thể hiện trên hình không thích hợp để đốt các hỗn hợp giàu chất thơm mà không được pha trộn. Bình và đèn dùng cho các mẫu có chất thơm (Hình A.3.1) cho phép đốt các mẫu trực tiếp mà không cần trộn và cũng có thể dùng để đốt các mẫu không chứa nhân thơm; loại đèn này cần có cửa thứ hai cùng với van kiểm tra ở đường ống của đèn.

5.2 Bấc bông – Được xe bằng sợi bông sạch, mới, đồng nhất, có chất lượng tốt. Đối với loại đèn để đốt các mẫu có chất thơm dùng bông loại thương phẩm tốt, sợi xơ dài, mịn.

5.3 Hệ thống đường ống, gồm một đường ống chân không với các thiết bị điều khiển, van, .v.v... (Hình 2) và đường ống kẹp (đèn và ống khói) cung cấp hỗn hợp khí ga có thành phần khoảng 70 % cacbon đioxit (CO₂) và 30 % oxy (O₂) ở áp suất qui định. Đường ống chân không được nối với bơm có công suất thích hợp cho phép tạo một dòng khí ga đều khoảng 3 l/phút qua từng cột hấp thụ và giữ áp suất không đổi trong đường ống khoảng 40 cm nước thấp hơn áp suất khí quyển. Hỗn hợp khí ga trong ống khói sẽ được duy trì ở áp suất gần như không đổi khoảng từ 1 cm đến 2 cm nước và trong ống của đèn đốt khoảng 20 cm nước. Sơ đồ bố trí phù hợp được thể hiện trên Hình 2 và Phụ lục A.3, có thể sử dụng các hệ thống tương tự khác. Các thay đổi của đường ống và thiết bị đi kèm dùng để đốt mẫu trong không khí được thể hiện trên Hình A.2.1 và Phụ lục A.2.



Hình 2 – Sơ đồ hệ thống đèn và đường ống cấp CO₂ – O₂

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 chắc chắn rằng các thuốc thử này có độ tinh khiết cao phù hợp, khi sử dụng không làm giảm độ chính xác của phép thử.

- 6.2 Độ tinh khiết của nước** – Nếu không có qui định khác thì nước dùng trong thử nghiệm được hiểu là nước cất loại II hoặc loại III theo ASTM D 1193; hoặc loại nước cất có độ tinh khiết tương đương.
- 6.3 Cacbon đioxit và oxy** – Cả hai loại cacbon đioxit (CO_2) và oxy (O_2) đều phải có độ tinh khiết ít nhất là 99,5 %, phù hợp với các qui định của 9.5.
- 6.4 Chất pha loãng** – Các chất pha loãng sử dụng phải có hàm lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 0,001 % khối lượng, phải hoà tan hoàn toàn mẫu thử và cho phép đốt cháy với tốc độ vừa, đều, không có khói. Heptan, isooctan và rượu etylic tuyệt đối là các chất làm loãng thích hợp (Chú thích 9).
- 6.5 Axit clohydric (1 + 10)** – Hoà một phần thể tích axit clohydric đậm đặc (HCl, khối lượng riêng tương đối 1,19) với 10 phần thể tích nước.
- 6.6 Dung dịch hydro peroxit (1 + 19)** – Hoà một phần thể tích hydro peoxit đậm đặc (H_2O_2 , 30 %) với 19 phần thể tích nước. Bảo quản trong chai màu sẫm có nút thủy tinh.
- 6.7 Chất chỉ thị metyl đỏ tím** – Dung dịch nước chứa khoảng 0,1 % hoạt chất. (Không phải metyl tím).
- 6.8 Dung dịch natri hydroxit (100 g/l)** – Hoà tan 100 g natri hydroxit (NaOH) trong nước và pha loãng đến 1 lít.
- 6.9 Dung dịch tiêu chuẩn natri hydroxit (0,05 M)** – Để lắng dung dịch NaOH trong khoảng thời gian cần thiết, đủ để các cặn kết tủa lắng hết, gạn lấy phần trong, sau đó lấy 2,8 ml dung dịch bão hoà này pha loãng bằng nước đến 1 lít (Chú thích 3). Nồng độ của dung dịch được xác định bằng cách chuẩn độ với axit chuẩn bằng chỉ thị metyl đỏ tím. Bảo quản trong chai thủy tinh chịu kiềm và giảm tối thiểu sự nhiễm CO_2 từ không khí. Chỉ dùng ống cao su nguyên chất khi nối giữa bình chứa và buret.

CHÚ THÍCH 3 Có thể đơn giản hoá việc tính kết quả bằng cách điều chỉnh nồng độ mol của dung dịch NaOH đến $0,0624 \pm 0,0001$. Khi đó 1 ml của dung dịch NaOH sẽ tương đương 0,0010 g lưu huỳnh. Trong trường hợp này khi tính kết quả hệ số 16,03 M sẽ trở thành 1,000 (xem 12.1).

6.10 Mẫu Kiểm soát Chất lượng (QC) thích hợp nhất là các phần của một hoặc nhiều chất lỏng dầu mỏ hoặc các chuẩn sản phẩm đã biết trước hàm lượng lưu huỳnh mà chưa dùng trong việc tạo đường cong hiệu chuẩn thiết bị. Các mẫu (QC) này được dùng để kiểm tra tính hiệu lực của qui trình thử như mô tả ở điều 12. Phải có sẵn một lượng dự phòng mẫu QC cho khoảng thời gian sử dụng dự kiến, mẫu phải đồng nhất và ổn định dưới các điều kiện bảo quản qui định.

7 Chuẩn bị thiết bị

7.1 Khi thiết bị được lắp lần đầu, đổ $30 \text{ ml} \pm 2 \text{ ml}$ nước vào cột hấp thụ. Điều chỉnh từng van riêng biệt giữa ống chân không và bẫy phun sao cho khoảng 3 lít không khí trong 1 phút được rút qua từng cột hấp thụ khi các cửa của ống khói được mở thông với khí quyển bên ngoài, trong khi vẫn giữ áp suất trong ống chân không thấp hơn áp suất khí quyển khoảng 40 cm nước. Khi

TCVN 2708 : 2007

điều chỉnh xong, rút nước ra khỏi cột hấp thụ. Chiều cao của các chất lỏng trong các bộ phận điều chỉnh áp suất và chân không như thể hiện trên Hình 2, và trong khi vận hành cần duy trì dòng khí thoát chậm qua các cột.

CHÚ THÍCH 4 Khi sử dụng, nạp một lượng từ 300 ml đến 400 ml dung dịch H_2O_2 (1 + 19) vào tháp lọc khí. Vì áp kế của ống cũng hoạt động như tháp lọc ở thời điểm cuối của phép thử vì vậy dùng dung dịch H_2O_2 (1 + 19) như một chất lỏng áp kế để loại CO_2 từ chất hấp thụ. Hàng tuần hoặc khi thấy thể tích dung dịch này giảm hơn so với mức ban đầu thì phải thay thế dung dịch.

7.2 Trung hoà dung dịch H_2O_2 (1 + 19) ngay trước khi sử dụng. Nếu cần đến 30 ml dung dịch thì chuyển vào cốc thử có dung tích là bội số của 30 ml, đủ cho số các cột hấp thụ được sử dụng đồng thời. Cứ mỗi 100 ml dung dịch H_2O_2 thêm một giọt chất chỉ thị metyl đỏ tím và sau đó nhỏ từng giọt NaOH 0,05 N cho đến khi màu đổi từ đỏ tím sang màu xanh nhạt.

7.3 Lấy 30 ml \pm 2 ml dung dịch H_2O_2 (1 + 19) mới trung hoà đưa sang bầu lớn hơn của từng cột hấp thụ. Ngoài ra, đối với từng bộ mẫu đã đốt, chuẩn bị thêm một cột hấp thụ để sử dụng như một mẫu trắng kiểm tra. Gắn ống bẫy phun với các ống khói và nối chúng với các ống tương ứng bằng các ống cao su không chứa lưu huỳnh. Nút miệng ống khói bằng nút bấc.

7.4 Đóng các van kiểm tra của đèn đốt, van điều chỉnh chân không mở hoàn toàn, điều chỉnh áp suất trong đường ống chân không khoảng 40 cm nước thấp hơn áp suất khí quyển, mở các nguồn cấp CO_2 và O_2 (**Cảnh báo** – Có thể gây ra tình trạng nguy hiểm (nổ) khi việc cung cấp CO_2 bị ngừng và dòng O_2 vẫn tiếp tục trong khi các mẫu đang cháy. Nên lắp thiết bị cảnh báo hoặc thiết bị kiểm soát thích hợp). Điều chỉnh van kiểm tra của đường ống khói sao cho tại tốc độ yêu cầu qua các cột hấp thụ chỉ có một dòng nhỏ khí $CO_2 - O_2$ thoát ra ở bộ phận điều chỉnh áp suất, một dòng khí nhỏ đi vào bộ phận điều chỉnh chân không và áp suất của đường ống khói là từ 1 cm đến 2 cm nước. Có thể cần phải điều chỉnh thêm bộ phận điều khiển chân không và van kiểm soát chân không để đạt được trạng thái này (Chú thích 5).

CHÚ THÍCH 5 Cân bằng hệ thống dòng khí bằng cách điều khiển áp suất trong đường ống chân không. Thực hiện điều này bằng cách nâng lên hoặc hạ xuống ống dẫn không khí đi vào bộ phận điều khiển chân không theo cách trượt trong ống cao su.

7.5 Cát bấc có các độ dài đến 30 cm. Sử dụng số lần các chiều dài theo mẫu (xem điều 8); gập đôi bấc lại để có bó bấc dài 15 cm để xâu vào đèn. Xâu bấc vào đèn bằng cách lồng các đầu gập vào đầu ống bên trong của đèn đốt. Dùng móc kim loại kéo bấc qua. Sau đó dùng kéo sắc cắt bấc sát đầu của ống xuống. Mỗi phép đo chỉ nên dùng đèn đã làm sạch kỹ và bấc mới.

8 Kiểm soát quá trình đốt

8.1 Phần lớn các mẫu thử dạng lỏng khi cháy có ngọn lửa màu vàng, sáng. Hình dạng và kích thước của ngọn lửa phụ thuộc vào dòng khí đốt đi qua đèn, độ bay hơi của nhiên liệu, độ khít

của bắc trong ống múống và vị trí của đầu bắc so với miệng ống múống. Sẽ rất tốt nếu hai điều kiện sau và điều kiện đầu được ổn định trước khi đốt, để có thể điều chỉnh ngọn lửa theo sự thay đổi tốc độ dòng $\text{CO}_2 - \text{O}_2$.

8.2 Các mẫu có độ bay hơi cao cần các bắc chặt khít, các đầu bắc có thể thấp hơn vài milimét so với miệng ống múống, trong các trường hợp đặc biệt có thể phải làm lạnh bằng nước đá trong khi đang đốt. Các mẫu có độ bay hơi thấp hơn cần các bắc lỏng hơn và nếu cần thì làm nóng lên.

8.3 Sau khi cắt bắc đèn, rút bắc xuống cho đến khi ngang bằng hoặc thấp hơn một chút so với miệng ống múống. Đối với các đèn dùng cho các mẫu có chứa nhân thơm, khoảng cách từ miệng ống múống đến đầu bắc khoảng 8 mm, đối với benzen có thể thấp hơn và đối với toluen là 4 mm, đối với các nhiên liệu nặng hơn, khi bắt đầu bay hơi nên gia nhiệt nhẹ phần trên của đèn.

8.4 Để sử dụng đèn tiêu chuẩn, châm lửa vào bắc và sau đó từ từ dẫn khí đốt vào đèn để có ngọn lửa không khói. Khi sử dụng đèn cho các mẫu chứa nhân thơm, đưa một lượng nhỏ khí đốt vào trong bình để cấp hơi đủ để đốt đèn. Sau khi đã châm đèn, đưa khí đốt trực tiếp vào đèn để tránh tạo khói và để điều chỉnh kích thước ngọn lửa. Nếu chẳng may ngọn lửa bị tắt thì châm lại.

8.5 Cần thời gian đốt ngắn (thông thường từ 1 phút đến 2 phút là đủ) với chiều cao ngọn lửa thấp để sự đốt cháy đạt được cân bằng trước khi tăng kích thước ngọn lửa mà không gây khói. Để điều chỉnh, cần kiểm tra toàn bộ đèn. Đối với đèn dùng cho các mẫu có nhân thơm, đầu tiên là điều chỉnh dòng khí vào bình và sau đó giảm dòng khí vào đèn theo qui định. Trong mọi trường hợp, điều quan trọng là ngọn lửa cháy êm, đối xứng không có các tia phía trong phần hình côn hoặc khói ở mép ngoài của ngọn lửa.

8.6 Có thể đạt được sự đốt cháy hoàn toàn các nhiên liệu khó cháy bằng cách tăng hàm lượng O_2 của khí đốt. Không bao giờ được tăng hàm lượng O_2 lên quá 40 %.

8.7 Trước khi tắt lửa, cho mẫu cháy cho đến khi bình và bắc khô và kích thước ngọn lửa giảm hẳn; thông thường ngọn lửa còn cháy thêm một chút sau khi bình khô vì vẫn còn mẫu trên bắc. Ví dụ đối với các mẫu xăng cháy có ngọn lửa cao, ngọn lửa đó chỉ tắt khi còn độ cao 3 mm đến 4 mm. Nếu cho ngọn lửa cháy cho đến khi tắt thì một phần các chất bị oxy hoá (có thể là các axit hữu cơ) được sinh ra; như vậy kết quả không chụm, các điểm cuối nhận được không rõ ràng. Nếu các mẫu không được đốt cháy cho đến tận khi thấy rõ bình chứa khô, thì có thể nhận được các kết quả bất thường. Đối với các mẫu dễ bay hơi, bất kỳ mẫu nào chưa đốt cũng sẽ thoát ra khỏi đèn trong khi cân. Khi trong mẫu, lưu huỳnh ở dạng nguyên tố, thì điều đặc biệt quan trọng là mẫu phải được đốt đến khô rõ ràng và đầu bắc được giữ ngang với miệng ống múống để đảm bảo sự đốt cháy hoàn toàn. Với các hỗn hợp có chứa hydrocacbon nhẹ và nặng thì các chất dễ bay hơi hơn sẽ cháy trước, có thể các hợp chất có chứa lưu huỳnh đậm đặc còn nằm lại trong bình.

9 Cách tiến hành quá trình đốt cháy trực tiếp các mẫu dạng lỏng (xem Phụ lục A.2)

9.1 Dùng pipet phù hợp để đưa vào bình của từng đèn một lượng mẫu như qui định ở Bảng 1. Đậy các bình bằng các nút bấc sạch, có đánh số. Cân từng bình và đèn của nó chính xác đến 0,005 g.

Bảng 1 – Lượng mẫu chất lỏng đốt trực tiếp

Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	Lượng mẫu	
	g	ml
Dưới 0,05	10 đến 15	20
0,05 đến 0,4	5 đến 10	10

CHÚ THÍCH 6 Có thể cân riêng các bình đậy nắp và đèn đã chuẩn bị, nhưng thông thường sẽ thuận tiện hơn nếu đặt từng bình và đèn của nó trên một đĩa cân và thu được khối lượng tổng trong một lần cân.

9.2 Để riêng từng đèn, lắp đèn đốt vào bình. Ngay lập tức mẫu dâng lên đầu bấc bằng hiệu ứng mao quản, nối ống nhánh của đèn vào đường ống của đèn đốt bằng ống cao su không chứa lưu huỳnh. Châm đèn bằng ngọn lửa không chứa lưu huỳnh (ví dụ đèn cồn) và lỏng đèn vào ống khói, nếu ngọn lửa có xu hướng bị tắt thì kẹp chặt phần nối giữa ống khói và đường ống của ống khói trong quá trình lỏng đèn vào. Cùng lúc đó điều chỉnh dòng khí vào đèn sao cho ngọn lửa được giữ ở ngay sát điểm tạo khói, cân xứng đều đặn. Tiếp tục bằng cách đó cho đến khi toàn bộ các đèn được lỏng vào trong các ống khói. Cần có các điều chỉnh nhỏ các van kiểm soát đường ống để duy trì áp suất qui định (xem điều 7). Trong khi cháy, đặc biệt trong giai đoạn cuối, khi ngọn lửa nhỏ đi, giảm nguồn cung cấp $\text{CO}_2 - \text{O}_2$ vào các đèn để ngăn không cho ngọn lửa tắt.

CHÚ THÍCH 7 Khi sự cháy xảy ra không hoàn toàn thì chất lỏng của cột hấp thụ sẽ tạo bọt rất nhiều.

9.3 Khi từng mẫu cháy hoàn toàn, bằng chứng là ngọn lửa nhỏ đi khi mẫu cạn dần, lấy đèn và bình ra khỏi ống khói, tắt lửa, đóng nguồn cấp $\text{CO}_2 - \text{O}_2$ vào đèn và nút ống khói lại. Ngay lập tức cân lại bình, đèn và nút bấc có đánh số. Khi toàn bộ việc đốt mẫu đã xong, tắt các nguồn cấp CO_2 và O_2 vào đèn, đóng van kiểm tra ống khói, và đóng phần nối vào thiết bị điều chỉnh chân không; điều này sẽ làm cho không khí được cuốn vào đường ống khói qua áp kế. Bằng cách này cho phép không khí đi qua các cột hấp thụ trong 5 phút để đuổi CO_2 đã hoà tan từ dung dịch hấp thụ, sau đó đóng van kiểm soát chân không.

CHÚ THÍCH 8 Nếu muốn duy trì môi trường đốt thì có thể tắt dòng khí qua từng cột hấp thụ khi kết thúc thời gian đốt. Để đạt được điều này, kẹp chặt phần nối ống cao su giữa bẫy phun với đường ống chân không, giảm dòng khí hỗn hợp ở lưu lượng kế theo tỷ lệ và điều chỉnh lại van kiểm soát chân không, van kiểm soát ống khói. Khi đã đốt xong các mẫu, phải tháo toàn bộ các kẹp và điều chỉnh lại các van chân không để rút khí theo tốc độ yêu cầu qua các cột hấp thụ để đuổi hết CO_2 hoà tan ra.

9.4 Tráng 3 lần các ống khói và các bể phun, mỗi lần dùng khoảng 10 ml nước. Khi mẫu chứa chất lỏng có chì chống gô thì dùng nước nóng để tráng các ống khói. Rót phần tráng vào các cột hấp thụ và chuẩn độ như qui định ở điều 11.

9.5 *Mẫu trắng* – Để ống khói của cột hấp thụ trắng được đầy nút (xem 7.3), cho dòng khí CO₂ - O₂ chạy qua cột hấp thụ này cho đến khi toàn bộ các mẫu ngừng cháy tại cùng một thời điểm. Tắt nguồn cung cấp CO₂ - O₂ và làm thông khí cột hấp thụ trắng theo cách như đã tiến hành với các cột hấp thụ mẫu. (Xem 9.3). Chuẩn độ chất lỏng ở cột hấp thụ như qui định ở điều 11. Thông thường, mẫu trắng của khí cháy sẽ nhỏ, nhưng nếu việc chuẩn độ cần hơn 0,1 ml dung dịch NaOH 0,05 N thì huỷ phép xác định đó và thay cột CO₂.

10 Cách tiến hành pha trộn và đốt các mẫu dạng lỏng

10.1 Thêm 6 ml chất làm loãng không chứa lưu huỳnh vào từng bình. Đậy nút các bình bằng các nút bấc có đánh số và cân chính xác đến 0,005 g. Dùng pipét đưa vào bình của từng đèn một lượng mẫu như theo Bảng 2, lắc để trộn đều và cân lại.

CHÚ THÍCH 9 Cách khác, tạo hỗn hợp 40 % khối lượng của mẫu trong chất làm loãng không chứa lưu huỳnh và tiến hành như qui định ở điều 9.

10.2 Lắp đèn và cho đốt như mô tả ở 9.2. Lấy từng đèn ra khỏi ống khói khi ngọn lửa gần tắt và tắt lửa. Cho thêm 2 ml chất làm loãng bằng cách cho chảy xuống theo thành bình. Đốt cháy phần chất làm loãng vừa cho thêm và lặp lại việc cho thêm chất làm loãng, đốt thêm một lần nữa sao cho tổng số 10 ml chất làm loãng được đốt.

Bảng 2 - Lượng mẫu đối với các mẫu thử dạng lỏng đã trộn

Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	Lượng mẫu	
	g	ml
0,4 và nhỏ hơn	3 đến 4	5

CHÚ THÍCH 10 Trong trường hợp này, điều mong muốn là 10 ml mẫu trắng chỉ có thể bỏ qua khi việc chuẩn độ dung dịch hấp thụ từ mẫu trắng sẽ không vượt 0,1 ml dung dịch NaOH 0,05 M.

10.3 Sau khi tắt cả các đèn đã cháy hết, tắt nguồn cấp CO₂ và O₂, đóng phần nối đến bộ điều chỉnh chân không, cho không khí đi qua các cột hấp thụ trong vòng 5 phút và cuối cùng đóng van kiểm soát chân không. Tráng ba lần các ống khói và bể phun, mỗi lần dùng khoảng 10 ml nước. Gộp phần tráng vào các cột hấp thụ và chuẩn độ theo qui định ở điều 11.

11 Chuẩn độ dung dịch hấp thụ

11.1 Cho 3 giọt đến 4 giọt dung dịch chỉ thị metyl đỏ tía vào chất lỏng trong từng cột hấp thụ. Chuẩn độ dung dịch hấp thụ bằng cách đưa dung dịch NaOH 0,05 N từ buret vào bầu nhỏ hơn của cột hấp thụ. Dùng microburet loại 10 ml nếu dự đoán lượng lưu huỳnh có trong cột hấp thụ là nhỏ hơn 10 mg. Khuấy đều khi chuẩn độ bằng cách hút ngắt quãng vào đỉnh của bầu lớn hơn.

CHÚ THÍCH 11 Khi xuất hiện sự cháy không hoàn toàn của mẫu, không khí hút qua cột hấp thụ trong khi chuẩn độ sẽ có mùi và vị đặc trưng, điểm cuối sẽ không chụm, khi đó bỏ phép xác định này đi.

12 Tính toán kết quả

12.1 Tính hàm lượng lưu huỳnh của các mẫu dạng lỏng như sau:

$$\text{Hàm lượng lưu huỳnh, \% khối lượng} = 16,03 M \times (A/10 W) \quad (1)$$

trong đó

A là số mililit của dung dịch NaOH cần dùng để chuẩn độ axit có trong dung dịch hấp thụ từ mẫu đã đốt;

M là nồng độ mol của dung dịch NaOH (xem Chú thích 3), và

W là số gam mẫu đã đốt.

12.2 Khi tiêu chuẩn yêu cầu kỹ thuật đòi hỏi phải hiệu chỉnh hàm lượng lưu huỳnh (Chú thích 12) đối với các chất lỏng chứa chì chống gõ, tính toán các giá trị đã hiệu chỉnh như sau:

$$\text{Hàm lượng lưu huỳnh đã hiệu chỉnh, \% khối lượng} = S - LF$$

trong đó

F bằng 0,0015 nếu mẫu chứa chất lỏng chống kích nổ có chì dùng trong hàng không, hoặc bằng 0,0035 nếu mẫu chứa tetraetyl chì và tetrametyl chì, hoặc chất lỏng chứa các alkyl chì hỗn hợp chống gõ;

L là hàm lượng chì, tính theo g/U.S gal, và

S là hàm lượng lưu huỳnh, tính theo phần trăm khối lượng.

CHÚ THÍCH 12 Những hiệu chỉnh này dựa trên cơ sở các thí nghiệm đốt cháy các nhiên liệu đã pha chế với chất lỏng chống kích nổ có chứa tetraetyl chì và etylen halogenua trong các phối trộn thường sử dụng. Tetraetyl chì và các chất lỏng chứa các alkyl chì chống gõ có chứa cùng một hỗn hợp etylen halogenua được coi như chất lỏng tetraetyl chì.

CHÚ THÍCH 13 Để chuyển số gam chì trên galon Anh ra số gam trên galon Mỹ thì nhân với 0,8326. Nhân với 3,7853 để chuyển từ gam chì trên lít sang gam trên galon Mỹ.

13 Báo cáo kết quả

13.1 Đối với lưu huỳnh có kết quả 0,05 % và cao hơn, báo cáo kết quả thử chính xác đến 0,01 % và qui trình thử cụ thể đã áp dụng.

14 Kiểm soát chất lượng

14.1 Hàng ngày xác định sự hoạt động bình thường của thiết bị thử hoặc qui trình, hoặc cả hai bằng cách phân tích mẫu kiểm soát chất lượng (QC) (6.10), mẫu này đại diện cho các mẫu phân tích điển hình. Nếu số lượng mẫu đem phân tích lớn thì tăng tần suất số phân tích mẫu kiểm soát chất lượng (QC) lên. Sử dụng sơ đồ kiểm tra khi phân tích (các) kết quả của (các) mẫu kiểm soát chất lượng (QC), hoặc kỹ thuật thống kê tương đương để nắm chắc hiện trạng kiểm tra của toàn bộ quá trình thử. Bất kỳ sự sai lệch nào của số liệu kiểm tra đều phải nghiên cứu tìm nguyên nhân chính. Độ chụm của mẫu kiểm soát chất lượng (QC) phải được kiểm tra theo độ chụm của phương pháp ASTM để đảm bảo chất lượng các số liệu.

15 Độ chụm và độ lệch

15.1 Phương pháp này không có độ chụm, phải lấy theo các hướng dẫn hiện hành (ví dụ, trong báo cáo nghiên cứu RR.D02-1007).

15.1.1 *Độ lặp lại* – là 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 sau:

Độ lặp lại	0,005
------------	-------

15.1.2 *Độ tái lập* – là 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 sau:

Độ tái lập	$0,010 + 0,025 S$
------------	-------------------

trong đó

S là tổng hàm lượng lưu huỳnh của mẫu, tính theo phần trăm khối lượng.

15.2 *Độ lệch* – Tiêu chuẩn này không qui định độ lệch, vì sau thời gian nghiên cứu, tiểu ban kỹ thuật xây dựng tiêu chuẩn này đã không tập hợp được các phòng thí nghiệm tham gia vào chương trình thử nghiệm liên phòng.

Phụ lục A

(qui định)

A.1 Phương pháp xác định lượng vết lưu huỳnh

A.1.1 Phạm vi áp dụng

A.1.1.1 Phụ lục này đưa ra qui trình mở rộng phương pháp dùng đèn để xác định lưu huỳnh của các mẫu có hàm lượng lưu huỳnh bằng 5 ppm (Chú thích A.1.1): Qui trình này không áp dụng cho các chất lỏng có chứa các hợp chất chì chống gỗ có hàm lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 300 mg/kg.

A.1.1.1.1 Theo phương pháp này, chỉ bằng các thao tác cẩn thận tỉ mỉ và chú ý đến từng chi tiết mới có thể nhận được các kết quả đáng tin cậy. Trước khi đưa dụng cụ thủy tinh mới vào sử dụng cần rửa các dụng cụ này bằng axit nitric đậm đặc. Tráng lại ba lần bằng nước vòi, sau đó tráng ba lần bằng nước cất đã khử ion. Dự trữ riêng các dụng cụ thủy tinh cho phương pháp này.

A.1.2 Tóm tắt phương pháp

A.1.2.1 Lấy mẫu với lượng thích hợp được đốt như qui định ở điều 9. Ion sunfat trong dung dịch hấp thụ được xác định bằng kết tủa sunfat bari và đo độ đục của các hạt lơ lửng của phần kết tủa. Cho thêm rượu và glycerin vào để làm ổn định các hạt lơ lửng, dùng quang phổ kế và quang kế có màng lọc để đo độ đục.

A.1.3 Các thiết bị đi kèm

A.1.3.1 *Quang kế* – Nên dùng quang phổ kế có chiều rộng băng tần khoảng 50 nm và được trang bị với ống quang điện nhạy màu xanh để sử dụng ở 450 nm, hoặc loại khác là quang kế có màng lọc được trang bị bộ lọc màu xanh có độ truyền qua lớn nhất khoảng 450 nm.

A.1.3.2 *Các cuvet đo hấp thụ*, có các chiều dài đường quang 5 cm là thích hợp hơn cả. Trong quá trình sử dụng, cuvet có thể bị phủ màng. Để loại lớp màng này, dùng bàn chải mềm rửa các bình bằng chất tẩy rửa. Tráng kỹ bằng nước đã khử ion sau khi đã làm sạch.

CHÚ THÍCH A.1.1 Qui trình trên đảm bảo sự thay đổi hấp thụ khoảng 0,100 đối với mỗi 0,1 mg lưu huỳnh trong 50 ml dung dịch được đo trong cuvet 5 cm. Các quang kế có các cuvet với đường quang ngắn hơn sẽ cho các kết quả kém chính xác hơn.

A.1.3.3 *Thìa xúc*, có thể định lượng 0,30 g \pm 0,01 g clorua bari dihydrat như qui định ở A.1.4.2.

A.1.3.4 *Máy khuấy từ*, được trang bị các thanh khuấy phủ tetrafluoetylen dài khoảng 32 mm (1 1/4 in.).

A.1.3.5 Bộ đèn, theo mô tả ở Phụ lục A.3. Chuẩn bị bộ đèn hoàn chỉnh để dùng riêng cho qui trình này, gồm bình, đèn đốt, ống khói, cột hấp thụ, bẫy phun.

A.1.4 Các hoá chất đi kèm

A.1.4.1 *Hỗn hợp rượu-glyxerin* – Trộn hai phần thể tích etyl alcohol (95 % thể tích) với một phần thể tích glyxerin.

A.1.4.2 *Clorua bari dihydrat ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)* – Các tinh thể lọt qua sàng 20 lỗ ASTM E 11 hoặc sàng 18 lỗ BS và các tinh thể còn lại trên sàng 30 lỗ ASTM E 11 hoặc sàng 30 lỗ BS (xem ASTM E 11).

CHÚ THÍCH A.1.2 Cơ hạt $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ là yếu tố quan trọng, ảnh hưởng đến độ đục.

A.1.4.3 *Axit clohydric (1 + 12)* – Cho 77 ml axit clohydric đặc (1,19) vào bình 1 lít và pha loãng đến vạch bằng nước đã khử ion.

A.1.4.4 *Axit clohydric (1 + 215)* – Cho 60 ml axit clohydric (1 + 12) vào bình 1 lít và pha loãng đến vạch bằng nước đã khử ion.

A.1.4.5 *Axit sulfuric (1 ml = 0,100 mgS)* – Làm loãng 6,24 ml \pm 0,01 ml axit sulfuric 1 N (H_2SO_4) đến chính xác 1 lít bằng nước đã khử ion. Kiểm tra việc pha loãng bằng chuẩn độ với dung dịch NaOH chuẩn có nồng độ tương đương, nếu cần thiết thì điều chỉnh nồng độ, sao cho mỗi mililit của dung dịch này tương đương với 0,100 mg lưu huỳnh.

A.1.4.6 *Nước cất đã khử ion* – Lọc nước qua cột có chứa nhựa trao đổi anion và cation.

CHÚ THÍCH A.1.3 Khi đưa ra các biện pháp thay thế bằng nhựa, có thể dùng dụng cụ đo độ dẫn điện cho mục đích này.

CHÚ THÍCH A.1.4 Độ tinh khiết thuốc thử, xem 6.1.

A.1.5 Lập đường chuẩn

A.1.5.1 Dùng buret đưa 0,25 ml; 0,50 ml; 0,75 ml; 1,00 ml; 1,50 ml; 2,00 ml; 3,00 ml và 5,00 ml H_2SO_4 (1 ml = 0,100 mg S) và thêm 3,0 ml HCl (1 + 12) vào từng bình định mức có dung tích 50 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc đều. Theo cách tương tự chuẩn bị mẫu trắng, nhưng không cho H_2SO_4 .

A.1.5.2 Rót toàn bộ lượng mẫu của từng bình vào cốc thử 100 ml, dùng pipet cho 10 ml \pm 0,1 ml hỗn hợp alcohol - glyxerin, và khuấy bằng máy khuấy từ trong 3 phút. Chọn tốc độ khuấy vừa đủ để không làm cho mẫu bắn ra ngoài. Duy trì tốc độ này trong suốt quá trình thử.

TCVN 2708 : 2007

A.1.5.3 Để yên dung dịch trong 4 phút. Chuyển vào cuvét hấp thụ và đo độ hấp thụ ban đầu, dùng nước để đối chứng.

A.1.5.4 Rót dung dịch trở lại vào cốc thử và dùng cân hoặc thìa định mức cho thêm vào cốc 0,30 g \pm 0,01 g tinh thể BaCl₂.2H₂O. Khuấy bằng máy khuấy từ trong đúng 3 phút. Để yên thêm 4 phút nữa, chuyển vào cuvét và đo lại độ hấp thụ tương ứng so với nước.

A.1.5.5 Sau các bước đã mô tả ở các điều từ A.1.5.2 đến A.1.5.4, thu được số đọc của mẫu trắng bằng cách lấy số đo sau khi thêm BaCl₂.2H₂O trừ đi độ hấp thụ ban đầu của mẫu trắng đó. Số đọc này không được vượt quá 0,005.

A.1.5.6 Các độ hấp thụ thực đối với từng chuẩn thu được bằng cách lấy độ hấp thụ thu được theo điều A.1.5.4 trừ đi độ hấp thụ ban đầu và số đọc được của mẫu trắng. Chấm các điểm của độ hấp thụ thực của từng mẫu chuẩn ứng với số miligam lưu huỳnh có trong 50 ml dung dịch, và vẽ đường cong qua các điểm này.

A.1.5.7 Hàng ngày kiểm tra đường cong chuẩn này bằng cách tiến hành các xác định đơn lẻ để phát hiện các thay đổi có thể có.

A.1.6 Qui trình đốt mẫu

A.1.6.1 Chuẩn bị thiết bị đốt và đốt từ 5 g đến 30 g mẫu tùy theo mức lưu huỳnh có trong mẫu (Chú thích A.1.6). Tiến hành theo các qui trình chung như trong các điều từ 7 đến 9 của phương pháp chính. Các yêu cầu đối với sự trung hoà ban đầu của dung dịch H₂O₂ (xem 7.2) và loại bỏ lượng CO₂ tan trong dung dịch này (xem 9.3 và 10.3). Hút khí đốt qua một cột hấp thụ của thiết bị như là mẫu trắng về độ sạch của khí này. Dành riêng toàn bộ dụng cụ thủy tinh để sử dụng cho qui trình xác định lượng vết này để tránh sự nhiễm bẩn có thể từ các nguồn khác. Đưa dung dịch hấp thụ có chứa cả phần trắng từ bẫy phun và ống khói (xem 9.4) vào cốc thử 250 ml, tráng hai hoặc ba lần cột hấp thụ, mỗi lần dùng 10 ml nước, gộp các nước tráng gộp vào trong cốc thử trên.

A.1.6.1.1 Phải chọn lượng mẫu có giới hạn giữa 0,15 mg và 2,5 mg lưu huỳnh trong cột hấp thụ. Điều này sẽ cho phép áp dụng tiếp ngay các qui trình theo A.1.6.3 và A.1.7 và cũng sẽ tránh được việc dùng ít hơn 1/5 dung dịch hấp thụ để phân tích. Khi lượng lưu huỳnh có trong mẫu khoảng 15 mg/kg hoặc nhỏ hơn, phải đốt ít nhất 30 g mẫu. Để chứa một mẫu lớn như vậy, phải chế tạo bình đốt có kích thước phù hợp để thay thế cho bình chuẩn 25 ml. Khi đó phải dùng bắc dãi 18 cm thay cho bắc dãi 15 cm như qui định ở 7.5. Để tránh việc dung dịch hấp thụ bị cạn quá mức do thời gian đốt các mẫu lớn kéo dài hơn, nên dùng cột hấp thụ với 50 ml hydro peroxit thay cho 30 ml như đã qui định ở 7.2.

A.1.6.2 Giảm thể tích của dung dịch trong cột hấp thụ khoảng 20 ml bằng cách cho bay hơi trên bếp điện kín. Chuyển toàn bộ dung dịch còn lại vào bình định mức 50 ml, tráng cốc thử vài lần bằng ít nước. Cho vào bình này 3 ml HCl (1 + 12), dùng nước làm loãng đến vạch và trộn đều.

A.1.6.3 Nếu biết hàm lượng lưu huỳnh có trong dung dịch của cột hấp thụ là nhỏ hơn 0,5 mg thì dùng toàn bộ dung dịch trong bình định mức để thử nghiệm. Nếu không biết hoặc dự đoán hàm lượng lưu huỳnh lớn hơn 0,5 mg, thì chuyển 10 ml dung dịch này sang bình định mức 50 ml thứ hai và làm loãng đến vạch đối với dung dịch trong cả hai bình bằng HCl (1 + 215). Do đầu tiên dung dịch pha loãng nhiều, nếu thấy hàm lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 0,05 mg, thì sau đó dùng dung dịch đậm đặc hơn. Chuẩn bị việc làm loãng mẫu trắng của khí đốt tương tự như dung dịch dùng để phân tích. Phân tích dung dịch theo A.1.7.

A.1.7 Qui trình phân tích các dung dịch

A.1.7.1 Rót toàn bộ lượng dung dịch để phân tích chứa trong bình định mức 50 ml vào cốc thử 100 ml và tiến hành theo các điều từ A.1.5.2 đến A.1.5.4. Thao tác tương tự như đối với mẫu trắng khí đốt và nhận được số đọc của mẫu trắng hoá chất - khí đốt bằng cách lấy độ hấp thụ nhận được sau khi cho thêm $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trừ đi độ hấp thụ ban đầu của nó.

CHÚ THÍCH A.1.5 Nếu số đọc của mẫu trắng vượt 0,020 thì độ chụm không đạt yêu cầu. Trong trường hợp này tiến hành các phân tích riêng đối với các thuốc thử để xác định do thuốc thử hoặc không khí gây ra các sai lệch. Cho 30 ml H_2O_2 (1,5 %) vào bình định mức 50 ml, làm loãng đến vạch bằng HCl (1 + 215) và tiến hành như qui định ở A.1.5.5. Nếu số đọc của mẫu trắng thuốc thử vượt 0,010 thì các kết quả là không tin cậy.

A.1.7.2 Độ hấp thụ thực của dung dịch phân tích nhận được bằng cách trừ số đọc của độ hấp thụ ban đầu và số đọc của mẫu trắng-hoá chất-khí đốt sau khi đã cho $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A.1.7.3 Sử dụng đường chuẩn để chuyển độ hấp thụ thực sang miligam lưu huỳnh.

A.1.8 Tính toán kết quả

A.1.8.1 Tính lượng lưu huỳnh có trong mẫu như sau:

$$\text{Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg} = (A/WF) \times 1000 \quad (\text{A.1.1})$$

trong đó

A là số miligam lưu huỳnh đọc được từ đường cong chuẩn;

W là số gam mẫu đã đốt, và

F là hệ số ước số của dung dịch mẫu thử dùng để phân tích.

A.1.9 Độ chụm và độ lệch

A.1.9.1 Các nguyên tắc sau có thể áp dụng để đánh giá độ chấp nhận của các kết quả (độ tin cậy 95 %).

A.1.9.1.1 Độ lặp lại – Các kết quả kép do cùng một thí nghiệm viên sẽ bị nghi ngờ nếu chênh lệch nhiều hơn các giá trị dưới đây:

Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg	Độ lặp lại
5 đến 80	$0,116 \times \text{mg/kg S}$
trên 80 đến 280	$(0,01 \times \text{mg/kg S}) + 8,5$

A.1.9.1.2 Độ tái lập – Các kết quả do từng cặp phòng thí nghiệm đưa ra sẽ bị nghi ngờ nếu hai kết quả này chênh lệch nhiều hơn các giá trị dưới đây:

Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg	Độ tái lập
5 đến 125	$0,145 \times \text{mg/kg S}$
trên 125 đến 280	$(0,508 \times \text{mg/kg S}) - 45,4$

CHÚ THÍCH A.1.6 Để xác định lượng vết lưu huỳnh bằng phương pháp đốt nhanh, xem ASTM D 2785.

A.1.9.2 Độ lệch – Chưa được xác định độ lệch cho phương pháp xác định lượng vết lưu huỳnh trong Phụ lục A.1 TCVN 2708 (ASTM D 1266), vì sau thời gian nghiên cứu, tiểu ban kỹ thuật xây dựng tiêu chuẩn này đã không tập hợp được các phòng thí nghiệm tham gia vào chương trình thử nghiệm liên phòng.

A.2 Đốt mẫu bằng không khí, phương pháp khối lượng

A.2.1 Phạm vi áp dụng

A.2.1.1 Qui trình này chỉ áp dụng để phân tích các mẫu chất lỏng dầu mỏ có thể cháy được bằng các đèn bấc.

A.2.2 Thiết bị, dụng cụ

A.2.2.1 Hệ thống đường ống được mô tả ở 5.3 có thể áp dụng với một thay đổi nhỏ. Dùng không khí đã qua lọc thay cho dòng khí CO₂ - O₂ và thêm một tháp lọc không khí thứ hai cho đường đưa không khí vào như thể hiện trên Hình A.2.1.

A.2.5 Qui trình đốt

A.2.5.1 Đốt mẫu như mô tả ở điều 9, kiểm tra việc đốt theo điều 8. Dùng lượng mẫu như qui định ở Bảng A.2.1. Phân tích các dung dịch hấp thụ từ mẫu và mẫu trắng theo A.2.6.1.

A.2.6 Qui trình phân tích dung dịch hấp thụ

A.2.6.1 Chuyển chất lỏng hấp thụ sang cốc thử 400 ml. Tráng kỹ cột hấp thụ và ống khói bằng nước và gộp nước tráng này vào cốc thử. Lọc mẫu để loại bỏ tạp chất, hứng 75 ml dung dịch lọc vào cốc thử 400 ml có chia vạch. Thêm 2 ml HCl, đun sôi, thêm 10 ml dung dịch BaCl₂ vào theo dòng nhỏ hoặc nhỏ giọt. Trong khi thêm, khuấy đều dung dịch và khuấy thêm 2 phút nữa sau khi thêm xong.

A.2.6.2 Đậy cốc thử bằng kính đồng hồ và tiếp tục đun sôi từ từ cho đến khi dung dịch bay hơi còn khoảng 75 ml, theo vạch trên cốc thử. Lấy cốc ra khỏi nguồn nhiệt, để nguội 1 giờ trước khi lọc.

A.2.6.3 Lọc chất lỏng bề mặt bằng giấy lọc mịn không tro. Rửa phần cặn còn lại bằng nước, đầu tiên là lắng gạn và sau đó trên giấy lọc, cho đến khi không còn ion clorua. Chuyển toàn bộ giấy và cặn vào chén nung đã cân, làm khô bằng cách gia nhiệt nhẹ cho đến khi phần ẩm bay hơi hết. Đốt giấy thành than hoàn toàn nhưng không cháy bùng và cuối cùng cháy với ngọn lửa hơi đỏ cho đến khi kết tủa thành màu trắng (Chú thích A.2.1). Sau khi đốt xong, để nguội chén nung ở nhiệt độ phòng và cân.

Bảng A.2.1 – Lượng mẫu để đốt bằng không khí các mẫu dạng lỏng

Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	Lượng mẫu	
	g	ml
0,5 và nhỏ hơn	5 đến 10	10
trên 0,5	3 đến 5	5

CHÚ THÍCH A.2.1 Một cách làm khác để kết thúc quá trình là: đặt chén nung không đậy có chứa giấy lọc ẩm vào lò nung điện còn đang nguội và sau đó bật lò. Các việc làm khô, cháy không bốc lửa và cháy tạo lửa thông thường phải xảy ra ở tốc độ mong muốn.

A.2.7 Tính toán kết quả

A.2.7.1 Tính hàm lượng lưu huỳnh của mẫu như sau:

$$\text{Hàm lượng lưu huỳnh, phần trăm khối lượng} = [(w - b) \times 13,73]/W \quad (\text{A.2.1})$$

trong đó

w là số gam bari sunfat (BaSO₄) kết tủa trong dung dịch hấp thụ từ mẫu đã đốt;

b là số gam BaSO₄ kết tủa từ dung dịch hấp thụ trắng tương ứng (Chú thích A.2.2), và

W là số gam mẫu đã đốt.

CHÚ THÍCH A.2.2 Phép xác định sẽ bị loại nếu trong tính toán sử dụng sự hiệu chỉnh trắng vượt quá 1,5 mg BaSO₄. Thông thường, các hoá chất không tinh khiết gây nên các khó khăn này.

A.2.8 Độ chụm

A.2.8.1 Xem điều 15 về các số liệu khuyến cáo.

A.3 Các chi tiết của thiết bị

A.3.1 Bình và đèn đốt cho các mẫu không chứa chất thơm

A.3.1.1 Dùng đèn bằng thủy tinh bền hoá chất, gồm bình nón 25 ml và đèn đốt có kích thước phù hợp như Hình A.2.1. Đèn đốt bao gồm hai ống thủy tinh đồng tâm, ống ngoài có nhánh bên cạnh và các phần nối bằng thủy tinh hình côn chuẩn để nối với bình và ống khói. Các đầu phía trên của hai ống đèn đốt phải được đánh nhãn và cùng nằm trên một mặt phẳng nằm ngang. Đèn đốt có lỗ nhỏ 1 mm gần đáy để tạo cân bằng áp suất giữa ống khói và bình. Khi đã nối với ống khói, đèn phải được giữ ở vị trí cố định bằng các dây cao su hoặc các lò so kim loại kéo dài giữa các móc trên bình và ống khói.

A.3.2 Bình và đèn đốt cho các mẫu có chứa chất thơm

A.3.2.1 Dùng đèn bằng thủy tinh bền hoá chất, gồm bình nón 25 ml, có nhánh bên cạnh và đèn đốt có kích thước phù hợp như Hình A.2.1. Đèn đốt gồm 2 ống thủy tinh đồng tâm, ống ngoài có nhánh bên cạnh và các phần nối bằng thủy tinh hình côn chuẩn để nối đèn đốt với bình và ống khói. Các đầu phía trên của hai ống đèn đốt phải được đánh nhãn và cùng nằm trên mặt phẳng nằm ngang. Khi đã nối với ống khói, đèn phải được giữ ở vị trí cố định bằng các dây cao su hoặc lò so kim loại kéo dài giữa các móc thủy tinh trên bình và ống khói.

A.3.3 Ống khói

A.3.3.1 Dùng ống khói bằng thủy tinh bền hoá chất, có kích thước phù hợp như Hình A.2.1 và có các phần nối bằng thủy tinh hình côn chuẩn để nối với đèn và cột hấp thụ.

A.3.4 Cột hấp thụ

A.3.4.1 Dùng cột hấp thụ bằng thủy tinh bền hoá chất, có kích thước phù hợp như Hình A.3.1 và có các phần nối bằng thủy tinh hình côn chuẩn để nối với ống khói và bẫy phun. Bộ phận hình đĩa có lỗ với đường kính trung bình từ 150 μm đến 200 μm , sẽ được gắn vào bầu lớn hơn của cột hấp thụ. Đĩa này có độ xốp sao cho khi cho 50 ml nước vào cột hấp thụ và không khí đi qua cột với vận tốc 3,0 l/phút theo hướng đi lên thì độ chênh lệch áp suất giữa hai bên của cột hấp thụ khoảng từ 15 cm đến 23 cm nước và không khí được phân tán đồng nhất.

A.3.5 Bẫy phun

A.3.5.1 Dùng bẫy phun bằng thủy tinh bền hoá chất, có kích thước phù hợp như Hình A.2.1 và có phần nối bằng thủy tinh hình côn chuẩn để nối với cột hấp thụ.

A.3.6 Hệ thống đường ống

A.3.6.1 Đường ống khí đốt và chân không phù hợp và hệ thống cung cấp hỗn hợp CO₂-O₂ đến các bộ phận của đèn được thể hiện trên sơ đồ Hình 2. Khí ga được cung cấp từ các bình chứa thương phẩm, áp suất của mỗi bình khí ga được điều chỉnh đến 0,70 kg/cm² ± 0,14 kg/cm² (10 psi ± 2 psi) bằng hai van điều chỉnh đơn cấp để đảm bảo áp suất không đổi ở các van hình kim điều chỉnh dòng chảy. Cần thiết phải đưa khí CO₂ qua bộ trao đổi nhiệt được lắp đặt ở phía trên của các van điều chỉnh để ngăn không cho các van này đông cứng lại. Khí ga đi qua hệ thống đo gồm hai thiết bị đo dòng đã hiệu chỉnh để chỉ ra tỷ lệ trộn của hai loại ga trong bể chứa. Với một số lượng đèn lắp bất kỳ đều có thể hoạt động như là một thiết bị, dòng khí đi qua dụng cụ đo cũng được chọn tương ứng theo. Ống nối đường ống khói vào các ống khói phải có đường kính trong không nhỏ hơn 6,4 mm (1/4 in.) để tránh các cản trở không cần thiết trong dòng khí ga. Máy lọc hơi đốt phải có dung tích khoảng 1 lít.

