

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 3172 : 2008**

**ASTM D 4294 – 06**

Xuất bản lần 2

**DẦU MỎ VÀ SẢN PHẨM DẦU MỎ –  
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH LƯU HUỖNH BẰNG  
PHỔ HUỖNH QUANG TÁN XẠ NĂNG LƯỢNG TIA-X**

*Petroleum and petroleum products – Determination of sulfur by  
energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

**HÀ NỘI - 2008**

## Lời nói đầu

TCVN 3172 : 2008 thay thế TCVN 3172 : 1979.

TCVN 3172 : 2008 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 4294-03 *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 4294-03 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 3172 : 2008 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.

## Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ -- Phương pháp xác định lưu huỳnh bằng phổ huỳnh quang tán xạ năng lượng tia-X

*Petroleum and petroleum products – Determination of sulfur by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

### 1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định tổng lưu huỳnh trong các hydrocacbon như: nhiên liệu điêzen, naphta, dầu hoả, dầu cặn, dầu gốc bôi trơn, dầu thủy lực, nhiên liệu phản lực, dầu thô, xăng (không chì), và các nhiên liệu chưng cất khác. Ngoài ra, cũng có thể áp dụng kỹ thuật này để phân tích lưu huỳnh có trong các sản phẩm khác như M-85 và M-100. Có thể phân tích các mẫu có dải nồng độ từ 0,0150 % khối lượng đến 5,00 % khối lượng lưu huỳnh.

1.2 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Đối với lưu huỳnh dùng đơn vị % khối lượng.

1.3 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này 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. Các chú ý riêng, xem phần 7.

### 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 : 2007 (ASTM D 4057-06) Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.

ASTM D 3120 Test method for trace quantities of sulfur in light liquid petroleum hydrocarbons by oxidative microcoulometry (Phương pháp xác định lưu huỳnh dạng vết trong hydrocacbon dầu mỏ nhẹ dạng lỏng bằng phương pháp microculông oxy hoá.

TCVN 3172 : 2008

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 E 29 Practice for Using Significant Digits in Test Data to Determine Conformance with Specifications (Hướng dẫn sử dụng các con số có nghĩa trong các số liệu của phép thử để xác định sự phù hợp với yêu cầu kỹ thuật).

### 3 Tóm tắt phương pháp

Mẫu cần thử được đặt trong chùm tia phát xạ từ nguồn tia X. Phóng xạ tia X kích hoạt đặc trưng được đo và so sánh số đếm tích lũy với các số đếm chuẩn hiệu chuẩn đã chuẩn bị trước, các chuẩn này chặn trên, chặn dưới dải nồng độ đang xét để thu được nồng độ lưu huỳnh của mẫu theo % khối lượng.

### 4 Ý nghĩa và sử dụng

4.1 Tiêu chuẩn này qui định phép đo nhanh và chính xác tổng hàm lượng lưu huỳnh có trong sản phẩm dầu mỏ với sự chuẩn bị mẫu tối thiểu nhất. Thời gian phân tích thường từ 2 min đến 4 min cho một mẫu.

4.2 Chất lượng của các sản phẩm dầu mỏ liên quan đến lượng lưu huỳnh hiện có. Nhận biết hàm lượng lưu huỳnh là cần thiết cho các mục đích chế biến. Trong các tiêu chuẩn, qui chuẩn kỹ thuật quốc gia cũng hạn chế hàm lượng lưu huỳnh trong các sản phẩm dầu mỏ.

4.3 Tiêu chuẩn này đưa ra phương pháp đánh giá sự phù hợp về hàm lượng lưu huỳnh của các sản phẩm dầu mỏ với tiêu chuẩn yêu cầu kỹ thuật hoặc các giới hạn qui định trong qui chuẩn.

4.4 Nếu áp dụng phương pháp này cho các loại sản phẩm dầu mỏ có các thành phần khác nhau đáng kể so với các vật liệu hiệu chuẩn dầu trắng như qui định trong tiêu chuẩn này, thì phải xem xét các chú ý và các khuyến cáo nêu trong điều 5 khi báo cáo kết quả.

4.5 So sánh với các phương pháp xác định lưu huỳnh khác, phương pháp này sử dụng lượng mẫu cao, công chuẩn bị mẫu là tối thiểu, kết quả có độ chụm cao, và phương pháp này có khả năng áp dụng trên dải rộng nồng độ lưu huỳnh. Trong nhiều trường hợp, thiết bị dùng trong phương pháp này cũng không đắt bằng thiết bị qui định dùng trong các phương pháp khác. Tham khảo thêm các phương pháp thử khác.

### 5 Cản trở

5.1 Các ảnh hưởng phổ sinh ra khi một vài nguyên tố thành phần của mẫu hoặc các nguyên tố phát xạ tia X mà detector không thể phân giải từ các phát xạ tia lưu huỳnh. Kết quả là các đường

tạo ra các pic phổ phủ lên nhau. Các ảnh hưởng phổ có thể do các mẫu có chứa nước, chỉ alkyl, silicon, photpho, canxi, kali, và các chất halogen nếu có với nồng độ lớn hơn 1/10 nồng độ của lưu huỳnh đo được, hoặc nhiều hơn vài trăm mg/kg. Áp dụng theo hướng dẫn vận hành của nhà sản xuất để bù trừ các ảnh hưởng đó.

**5.2** Các ảnh hưởng sinh ra do sự biến đổi nồng độ của các nguyên tố trong mẫu. Các biến đổi này ảnh hưởng trực tiếp đến sự hấp thụ tia X và làm thay đổi cường độ đo của từng nguyên tố. Ví dụ, Các phụ gia nâng cao tính năng như các oxygenat trong xăng, có thể ảnh hưởng rõ đến số đọc của lưu huỳnh. Các ảnh hưởng này luôn xuất hiện khi phân tích huỳnh quang tia X và hoàn toàn không liên quan đến các ảnh hưởng về phổ.

**5.3** Cả hai loại ảnh hưởng được loại trừ, do hiện nay đều dùng phần mềm kết nối trong thiết bị thử. Khuyến cáo nên kiểm tra thường xuyên các ảnh hưởng này và cần hiệu chỉnh phần mềm của nhà sản xuất, mà các giá trị công bố chưa được chấp nhận. Các hiệu chỉnh đối với các công thức mới phải được kiểm tra, xác nhận.

**5.4** M-85 và M-100 là các nhiên liệu chứa 85 % và 100 % metanol. Do vậy các nhiên liệu này chứa hàm lượng oxy cao, từ đó hấp thụ bức xạ lưu huỳnh K $\alpha$ . Tuy nhiên, đối với các nhiên liệu đó, có thể áp dụng phương pháp phân tích này với điều kiện là dùng các chuẩn hiệu chuẩn đã được chuẩn bị phù hợp với thành phần của mẫu. Độ nhạy và độ chụm có thể bị ảnh hưởng. Độ lặp lại, độ tái lập và độ chệch của phương pháp này không qui định cho các mẫu M-85 và M-100.

**5.5** Nói chung các sản phẩm dầu mỏ có thành phần khác so với dầu trắng như qui định trong 9.1, có thể phân tích với các chuẩn được chuẩn bị từ các vật liệu gốc giống nhau, hoặc có thành phần tương đương. Vì vậy xăng có thể mô phỏng bằng việc trộn isooctan và toluen theo tỷ lệ xấp xỉ bằng hàm lượng chất thơm thực của mẫu được phân tích. Các chuẩn được chuẩn bị từ xăng mô phỏng này sẽ cho các kết quả chính xác hơn so với sử dụng dầu trắng.

**CHÚ THÍCH 1** Trường hợp sản phẩm dầu mỏ có chứa nước lơ lửng, nên loại bỏ nước trước khi tiến hành thử, hoặc các mẫu này phải được làm đồng nhất kỹ và tiến hành thử ngay. Ảnh hưởng là lớn nhất nếu nước tạo ra một lớp nằm trên màng phim trong suốt làm suy giảm cường độ tia X đối với lưu huỳnh. Đầu tiên loại bỏ nước bằng phương pháp ly tâm với điều kiện môi trường xung quanh kín, cẩn thận để đảm bảo tính nguyên vẹn của mẫu.

## 6 Thiết bị, dụng cụ

**6.1** *Máy phân tích huỳnh quang tán xạ năng lượng tia X* – Có thể sử dụng bất kỳ máy phân tích huỳnh quang tán xạ năng lượng tia X, nhưng thiết kế máy phải đảm bảo tối thiểu các tính chất sau:

**6.1.1** *Nguồn kích hoạt tia X* – Nguồn tia X có năng lượng trên 2,5 keV. (Cảnh báo – Ngoài các chú ý khác, nếu dùng nguồn phóng xạ, thì phải được bảo vệ theo các tiêu chuẩn liên quan,

vi vậ sẽ không gây nguy hiểm. Tuy nhiên, chú ý là chỉ những người được đào tạo đầy đủ, có trình độ sử dụng các kỹ thuật bảo vệ mới được thực hiện các công việc liên quan đến tia X.

CHÚ THÍCH 2 Vận hành các máy phân tích có sử dụng nguồn ống tia X theo hướng dẫn an toàn của nhà sản xuất và theo các qui chuẩn địa phương.

6.1.2 *Cuvét mẫu* – Chiều cao chứa mẫu ít nhất bằng 4 mm, có cửa sổ thay phim tia X bằng nhựa trong suốt.

6.1.3 *Bộ tách Detector tia X* – Có độ nhạy 2,3 keV và giá trị phân giải không vượt quá 800 eV. Bộ đếm được nạp khí ga tỷ lệ phù hợp để sử dụng.

6.1.4 *Bộ lọc* – Có thể dùng các dụng cụ khác có độ tinh lọc giữa bức xạ  $K_{\alpha}$  của lưu huỳnh và các tia khác có năng lượng cao hơn.

6.1.5 Hệ thống điện tử bảo quản dữ liệu và điều hoà tín hiệu bao gồm các chức năng đếm cường độ tia X, tối thiểu là hai vùng năng lượng (để hiệu chỉnh đường nền tia X), các hiệu chỉnh phổ trùng nhau, và chuyển đổi cường độ tia X của lưu huỳnh sang phần trăm nồng độ lưu huỳnh.

6.1.6 *Màn hiển thị hoặc máy in* – Có thể đọc được phần trăm khối lượng lưu huỳnh.

## 7 Thuốc thử và vật liệu

7.1 *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.

7.2 *Di-n-butyl sulfua*, chất chuẩn có độ tinh khiết cao, phù hợp cho việc phân tích hàm lượng lưu huỳnh. Sử dụng hàm lượng lưu huỳnh đã được chứng nhận để tính các nồng độ chính xác của các chất chuẩn hiệu chuẩn. (**Cảnh báo** – Di-n-Butyl sulfua là chất dễ cháy và độc)

CHÚ THÍCH 3 Cần biết nồng độ của lưu huỳnh trong di-n-Butyl sulfua không tinh khiết, vì các tạp chất cũng có thể là những hợp chất chứa lưu huỳnh.

7.3 *Dầu khoáng, trắng (MOW)* – Cấp tinh khiết hoá học hoặc chứa ít hơn 2 mg/kg lưu huỳnh.

7.4 *Phim trong suốt cho tia X truyền qua* – Dùng các loại chịu được tác động của mẫu thử, không chứa lưu huỳnh và cho tia X truyền qua. Các phim bao gồm polyeste, polypropylen, polycacbonat và polyimit.

7.4.1 Các mẫu có hàm lượng aromatic cao có thể hoà tan phim polyester, polycacbonat. Trong trường hợp này, ngoài các phim này ra, có thể dùng các vật liệu khác cho cửa sổ tia X, miễn là không chứa các tạp chất nguyên tố, một trong các vật liệu được chọn là màng polyimit. Mặc dù

mang polyimide hấp thụ tia X lưu huỳnh nhiều hơn các màng khác, nhưng là vật liệu ưa dùng làm cửa sổ vì độ tinh khiết hóa học trước sự tác động của các chất thơm và có tính bền cơ học cao.

7.5 *Cuvét mẫu*, chịu được sự ăn mòn của mẫu và phù hợp yêu cầu hình học của quang phổ kế.

## 8 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

8.1 Lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057), hoặc ASTM D 4177. Các mẫu được phân tích ngay khi rót mẫu vào cuvet mẫu, và để yên cho thoát hết các bọt khí tạo ra do khuấy.

8.2 Nếu sử dụng lại các cuvet mẫu thì cần rửa sạch và làm khô trước khi dùng. Các loại cuvet mẫu dùng một lần thì không sử dụng lại. Khi dùng lại cuvet mẫu thì phải có phim tia X mới trước khi phân tích mẫu. Tránh chạm vào mặt trong của cuvet mẫu, hoặc chạm vào phần của cửa sổ trong cuvet hoặc cửa sổ thiết bị tiếp xúc với tia X. Dầu từ ngón tay làm ảnh hưởng việc đọc kết quả nhất là các mẫu có hàm lượng lưu huỳnh thấp. Các vết nứt trên phim làm ảnh hưởng cường độ truyền tia X của lưu huỳnh. Vì vậy, để đảm bảo kết quả tin cậy, điều rất quan trọng là phim phải phẳng, sạch. Tiến hành chuẩn hoá lại máy phân tích nếu thay đổi loại và độ dày của phim.

8.3 Thực tế cho thấy các lô phim polyeste có chất lượng khác nhau, độ không tinh khiết hoặc độ dày khác nhau có thể ảnh hưởng đến phép đo hàm lượng lưu huỳnh thấp. Do vậy phải kiểm tra hiệu chuẩn khi sử dụng các cuộn hoặc lô phim mới.

## 9 Hiệu chuẩn và chuẩn hoá

### 9.1 Chuẩn bị các chuẩn để hiệu chuẩn

9.1.1 Mặc dù có thể thực hiện từng phép hiệu chuẩn riêng để đo lưu huỳnh trên các nền khác nhau, nhưng tốt nhất là hiệu chuẩn cho từng nền riêng, tức là hiệu chuẩn điêzen dựa trên các chuẩn điêzen. Điều này đặc biệt đúng khi phân tích các mẫu có lưu huỳnh thấp. Do vậy chất pha loãng nền càng giống chất nền đang phân tích càng tốt. Dầu trắng (xem 7.3) được chấp nhận là chất pha loãng nền.

9.1.2 Chuẩn bị các chuẩn đầu độc lập tại các nồng độ bằng 0,1 % và 5 % khối lượng lưu huỳnh không pha loãng hàng loạt từ một dung dịch đặc. Tính hàm lượng lưu huỳnh chính xác trong mỗi chuẩn đến bốn chữ số sau dấu phẩy.

9.1.3 Cân chính xác chất pha loãng nền đến 0,1 mg, như qui định trong Bảng 1, cho vào bình thốt cổ, phù hợp, sau đó cân chính xác di-n-butyl sulfua. Trộn kỹ (Cánh khuấy từ có lớp phủ PTFE là phù hợp) tại nhiệt độ phòng.

9.1.4 Chuẩn bị các chuẩn dùng để hiệu chuẩn có phần chặn trên dưới của nồng độ mẫu đem phân tích, sử dụng chất pha loãng nền (9.1.1) và các chuẩn đầu (9.1.2) để chuẩn bị mẫu trắng và với các nồng độ tiêu chuẩn đã biết, chuẩn bị cho các dải hiệu chuẩn. Tham khảo hướng dẫn của nhà sản

xuất để xác định số lượng các chuẩn và dải hiệu chuẩn. Bảng 2 đưa ra ví dụ về hai dải nồng độ có thể chuẩn bị bằng cách pha loãng mỗi chuẩn đầu với chất pha loãng nền phù hợp.

9.1.4.1 Có thể không cần chuẩn 1 trên dải 2 trong Bảng 2, nếu thiết bị cũng được hiệu chuẩn trên dải 1. Tham khảo hướng dẫn của nhà sản xuất về hiệu chuẩn.

**Bảng 1 – Thành phần danh nghĩa của chuẩn đầu**

Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	Khối lượng chất pha loãng nền, g	Khối lượng di-n-butyl sulfua, g
5	48,6	14,4
0,1	43,6	0,200

**Bảng 2 – Các chất chuẩn hiệu chuẩn danh nghĩa**

Dải Lưu huỳnh, % khối lượng	1 0,0020 đến 0,1	2 0,1 đến 5,0
Chuẩn 1	0,000	0,000
Chuẩn 2	0,0020	0,100
Chuẩn 3	0,0050	0,500
Chuẩn 4	0,0100	1,00
Chuẩn 5	0,0300	2,50
Chuẩn 6	0,0600	5,00
Chuẩn 7	0,100	

9.1.5 Có thể dùng các chuẩn dẫn xuất chuẩn bị như qui định trên.

9.1.6 Nếu chất pha loãng nền đang sử dụng để chuẩn bị chất chuẩn có chứa lưu huỳnh, cộng thêm giá trị này vào hàm lượng lưu huỳnh đã tính được của các chuẩn đã chuẩn bị (tham khảo ý kiến của nhà cung cấp đối với nồng độ lưu huỳnh được chứng nhận hoặc phép kiểm tra dầu, khoáng. Theo ASTM D 3120 hoặc phương pháp tương đương xác định lưu huỳnh thấp trong chất lỏng nền dùng để pha loãng (*MDL-matrix diluent liquid*) không cao hơn 1 ppm).

9.1.7 Cân di-n-butylsulfur (DBS) và chất pha loãng nền đến khối lượng đã khuyến cáo, chính xác đến 0,1 mg. Điều quan trọng là phải biết khối lượng thực, do vậy nồng độ thực của các chất chuẩn đã chuẩn bị được tính và ghi vào thiết bị để hiệu chuẩn. Áp dụng công thức sau để tính nồng độ của lưu huỳnh:

$$S = [(DBS \times S_{DBS}) + (MO \times S_{MO})] / (DBS + MO) \tag{1}$$

trong đó

S là % khối lượng lưu huỳnh của các chất chuẩn đã chuẩn bị;

DBS là khối lượng thực của DBS, g

S<sub>DBS</sub> là % khối lượng lưu huỳnh của DBS, khối lượng điển hình là 21,91 %;

MO là khối lượng thực của dầu khoáng, g;

S<sub>MO</sub> là % khối lượng lưu huỳnh của dầu khoáng.



**9.2 Chất chuẩn hiệu chuẩn được chứng nhận** - Các chất chuẩn hiệu chuẩn được cơ quan tiêu chuẩn quốc gia chứng nhận có thể dùng thay cho các chất chuẩn khác nêu tại 9.1 khi nền tương tự với mẫu đang xét. Các chất chuẩn này bao gồm: các chất chuẩn so sánh (SRM) do cơ quan tiêu chuẩn quốc gia chuẩn bị và chứng nhận. Ví dụ SRM 2724 áp dụng cho lưu huỳnh trong điêzen. Sử dụng các chất chuẩn bao gồm toàn bộ dải nồng độ danh nghĩa như qui định trong Bảng 2.

**9.3 Các chất chuẩn kiểm tra hiệu chuẩn** - Một số các chất chuẩn bổ sung (chất chuẩn kiểm tra hiệu chuẩn) không dùng để tạo đường chuẩn, chỉ dùng để kiểm tra việc xác định hiệu chuẩn. Có thể chuẩn bị riêng chất chuẩn kiểm tra hiệu chuẩn theo 9.1, hoặc các chất chuẩn được chứng nhận theo 9.2. Nồng độ của các chất chuẩn kiểm tra hiệu chuẩn sẽ sát với nồng độ dự kiến của mẫu đang phân tích.

**9.4 Các mẫu kiểm soát chất lượng** - Dầu mỏ hoặc mẫu sản phẩm ổn định (đó chính là các mẫu kiểm soát chất lượng) đại diện của các mẫu đang xét có thể tiến hành định kỳ để xác nhận hệ thống được kiểm soát mang tính thống kê (xem phần 14).

**9.5 Bảo quản các chuẩn và các mẫu kiểm soát chất lượng** - Bảo quản các chuẩn trong các chai thủy tinh tối màu hoặc chai được phủ, bọc bằng vật liệu mờ đục, chai được đóng bằng nút thủy tinh, nắp nhựa trung tính có ren, hoặc dùng các nút trung tính khác, không thấm nước tương đương, đảm bảo kín, và để ở nơi lạnh, tối cho đến khi cần dùng. Nếu quan sát thấy mẫu có hiện tượng lắng cặn hoặc thay đổi nồng độ thì phải loại bỏ các mẫu ngay.

## 10 Chuẩn bị thiết bị

Chuẩn bị thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Thiết bị cần được cấp điện liên tục để đảm bảo độ ổn định tối ưu.

## 11 Cách tiến hành

**11.1** Mặc dù phóng xạ tia X chỉ xuyên qua một khoảng ngắn trong mẫu, sự tán xạ từ cuvet mẫu và từ mẫu có thể khác nhau. Do vậy, người tiến hành phân tích phải đảm bảo là cuvet mẫu được đổ đầy mẫu đến trên độ sâu tối thiểu, tại điểm đó nếu đổ thêm mẫu sẽ không có thay đổi đáng kể về tốc độ đếm mẫu. Nói chung, đổ đầy cuvet mẫu đến tối thiểu 3/4 dung lượng của cuvet mẫu là đủ. Chuẩn bị cuvet mẫu bằng cách dành một khoảng trống ở đầu cuvet. Phía trên có lỗ thông để ngừa phim tia X bị phồng lên trong quá trình đo các mẫu dễ bay hơi. (**Cảnh báo** - Không để mẫu tràn, dễ gây cháy trong máy phân tích).

**11.2 Hiệu chuẩn thiết bị** - Hiệu chuẩn thiết bị theo dải đo thích hợp, theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Thông thường, hiệu chuẩn thiết bị bao gồm: đặt thiết bị để đọc được cường độ thực của tia X lưu huỳnh, theo số đo của các chuẩn đã biết. Sử dụng thời gian đếm đối với thiết bị, như nêu trong

Bảng 3 để nhận được hai số đọc trên chuẩn. Sau đó lập lại ngay qui trình trên với các cuvét mới chuẩn bị và các phần chuẩn mới. Khi các chuẩn đã được phân tích, theo hướng dẫn của nhà sản xuất, lập đường cong hiệu chuẩn tối ưu dựa theo số đếm lưu huỳnh thực cho từng chuẩn đã được phân tích trong bốn lần. Ngay sau khi kết thúc hiệu chuẩn, xác định nồng độ lưu huỳnh của một hoặc nhiều mẫu kiểm tra hiệu chuẩn (xem 9.3). Các giá trị đo được chỉ được sai lệch trong khoảng 3 % so với các giá trị được chứng nhận. Nếu không thoả mãn thì việc hiệu chuẩn hoặc các chuẩn hiệu chuẩn sẽ là nghi ngờ, lúc đó cần tiến hành lại hiệu chuẩn và các phép đo hiệu chỉnh. Khi đánh giá hiệu chuẩn cần xem xét sự không phù hợp chất nền giữa các mẫu và các chuẩn.

**Bảng 3 – Thời gian đếm đối với phép phân tích hàm lượng lưu huỳnh**

Dải hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	Thời gian đếm, s
0,000 đến 0,100	200 đến 300
0,100 đến 5,00	100

**11.3 Phân tích các mẫu không biết nguồn gốc** – Đổ mẫu sẽ đo vào cuvét như mô tả tại 11.1. Trước khi đổ mẫu vào, các mẫu nhớt quá thì cần gia nhiệt để dễ đổ. Đảm bảo không có các bọt khí giữa cửa sổ cuvét và mẫu chất lỏng. Đo từng mẫu (xem Bảng 3 về khuyến cáo thời gian đếm mẫu đối với các dải nồng độ). Sau đó lập lại ngay qui trình trên với các cuvét mới chuẩn bị và các phần mới của mẫu. Lấy giá trị trung bình của hai số đọc về hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu chưa biết này. Nếu số đọc trung bình không nằm trong dải nồng độ đã hiệu chuẩn, thì tiến hành đo mẫu lại hai lần, sử dụng chặn trên chặn dưới giá trị trung bình của mẫu đã xác định.

## 12 Tính kết quả

**12.1** Nồng độ lưu huỳnh có trong mẫu được tính trực tiếp từ đường cong hiệu chuẩn.

## 13 Báo cáo kết quả

**13.1** Đơn vị thường dùng để báo cáo tổng nồng độ lưu huỳnh là % khối lượng, có thể báo cáo theo các đơn vị khác của hệ SI, như mg/kg. Làm tròn các kết quả đến 3 chữ số có nghĩa theo ASTM E 29, và công bố các kết quả nhận được là phù hợp với tiêu chuẩn TCVN 3172 (ASTM D 4294).

## 14 Kiểm soát chất lượng

**14.1** Sử dụng chương trình kiểm soát chất lượng như nêu tại 14.1.1 có thể giúp việc duy trì kiểm soát thống kê cho phương pháp thử này.

**CHÚ THÍCH 4** Khuyến cáo áp dụng việc kiểm tra xác nhận kiểm soát theo hệ thống thông qua các mẫu kiểm soát chất lượng (QC). Các qui trình QC được công nhận là bằng chứng cho từng phòng thử nghiệm.

14.1.1 Để thiết lập tình hình kiểm soát mang tính thống kê của quá trình thử nghiệm kể từ lần hiệu chuẩn cuối cùng, các mẫu kiểm soát chất lượng được chuẩn bị từ các vật liệu đã chọn và bảo quản theo 9.3 và 9.4, thường xuyên tiến hành thử như chưa hiểu biết các mẫu này. Các kết quả phân tích ngay được ghi lại trên biểu đồ kiểm soát hoặc kỹ thuật thống kê tương đương khác để đảm bảo tình trạng kiểm soát thống kê của toàn bộ quá trình thử nghiệm. Các số liệu ngoài tầm kiểm soát phải được nghiên cứu xem xét (các) nguyên nhân chính. Kết quả của việc điều tra có thể dẫn đến phải hiệu chuẩn lại thiết bị. Phụ thuộc vào độ tới hạn của chất lượng đo được và độ ổn định đã công bố của phép thử, tần suất thử nghiệm mẫu kiểm soát chất lượng có thể mỗi ngày một lần hoặc một tuần hai lần đối với thiết bị đang sử dụng. Nên tiến hành phân tích ít nhất một loại mẫu kiểm soát chất lượng đại diện cho các mẫu được phân tích hàng ngày (như nêu tại 9.4).

## 15 Độ chụm và độ chệch

15.1 *Độ chụm* – Độ chụm của phương pháp này thu được dựa theo phân tích thống kê các kết quả thử như sau:

15.1.1 *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:

$$0,02894 (X + 0,1691) \quad (2)$$

trong đó

X là nồng độ của lưu huỳnh theo % khối lượng.

15.1.2 *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:

$$0,1215 (X + 0,05555) \quad (3)$$

trong đó

X là nồng độ của lưu huỳnh theo % khối lượng.

15.2 *Độ chệch* – Nghiên cứu liên phòng thử nghiệm bao gồm tám vật liệu chuẩn của cơ quan tiêu chuẩn hoá quốc gia. Các giá trị và độ chệch chứng nhận được nêu trong Bảng 4.

Bảng 4 – Độ chệch

Chuẩn của NIST	Lưu huỳnh, % khối lượng	Độ chệch	Đáng kể <sup>2</sup>
SRM* 1616a	0,0146	0,0009	Không
SRM 2724a	0,0430	0,0008	Không
SRM 1617a	0,173	0,0003	Không
SRM 1623c	0,381	-0,0119	Có
SRM 1621e	0,948	-0,0198	Không
SRM 2717	3,02	0,0072	Không

\* SRM: standard reference Material – Chất chuẩn so sánh.

---