

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 3172:2019

ASTM D 4294-16E1

Xuất bản lần 3

**DẦU MỎ VÀ SẢN PHẨM DẦU MỎ -
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH LƯU HUỖNH BẰNG
PHỔ HUỖNH QUANG TÁN XẠ NĂNG LƯỢNG TIA-X**
*Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by
Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*

HÀ NỘI - 2019

Lời nói đầu

TCVN 3172:2019 thay thế cho TCVN 3172:2008.

TCVN 3172:2009 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 4294-16^{e1} *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 4294-16^{e1} thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 3172:2019 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.

TCVN 3172:2019

Lời giới thiệu

TCVN 3172:2019 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 4294-16^{e1}, có những thay đổi về biên tập cho phép như sau:

ASTM D 4294-16^{e1}	TCVN 3172:2019
Phụ lục X1	Phụ lục A (tham khảo)
X1.1	A.1
X1.1.1	A.1.1
X1.1.2	A.1.2
Bảng X1.1	Bảng A.1
Phụ lục X2	Phụ lục B (tham khảo)
X2.1	B.1
X2.1.1	B.1.1
X2.1.2	B.1.2
Bảng X2.1	Bảng B.1
Phụ lục X3	Phụ lục C (tham khảo)
X3.1	C.1
X3.2	C.2

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

Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng trong dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ ở trạng thái một pha: chúng là chất lỏng ở điều kiện môi trường, hoặc là chất có thể hóa lỏng với nhiệt độ tăng vừa phải, hoặc là chất có thể hòa tan trong các dung môi hydrocacbon. Các hợp chất này có thể bao gồm nhiên liệu điêzen, nhiên liệu phản lực, kerosin, dầu chưng cất (distillate) khác, naphta, dầu cặn, dầu gốc bôi trơn, dầu thủy lực, dầu thô, xăng không chì, hỗn hợp xăng-etanol, điêzen sinh học (xem chú thích 2) và các sản phẩm dầu mỏ tương tự.

CHÚ THÍCH 1: Các nhiên liệu oxygenat có hàm lượng etanol hoặc metanol vượt quá các giới hạn nêu trong Bảng 1 có thể được phân tích bằng phương pháp này, nhưng không áp dụng công bố độ chụm và độ chệch (xem Phụ lục C).

CHÚ THÍCH 2: Đối với những mẫu có hàm lượng oxy cao (> 3 % khối lượng) pha loãng mẫu theo quy định tại 1.3 hoặc phải thực hiện đối chứng chất nền để đánh giá kết quả chính xác.

1.2 Các nghiên cứu liên phòng về độ chụm đã chỉ ra phạm vi áp dụng là từ 17 mg/kg đến 4,6 % khối lượng. Một đánh giá về giới hạn định lượng gộp của phương pháp thử nghiệm này là 16 mg/kg được tính toán theo quy trình quy định tại ASTM D 6259. Tuy nhiên, vì thiết bị được quy định trong phương pháp này có thể khác nhau về độ nhạy, khả năng áp dụng phương pháp thử này khi nồng độ lưu huỳnh ở dưới mức xấp xỉ 20 mg/kg phải được xác định trên cơ sở riêng lẻ. Một đánh giá về giới hạn phát hiện là ba lần độ tái lập của độ lệch chuẩn, và một đánh giá về giới hạn định lượng là mười lần độ tái lập của độ lệch chuẩn.

1.3 Các mẫu có chứa hơn 4,6 % khối lượng lưu huỳnh có thể được pha loãng để có nồng độ lưu huỳnh của hợp chất đã pha loãng nằm trong phạm vi áp dụng của phương pháp thử này. Các mẫu được pha loãng có thể có sai số cao hơn sai số nêu trong Điều 16 hơn là các mẫu không pha loãng.

TCVN 3172:2019

1.4 Các mẫu bay hơi (như xăng có áp suất hơi cao hoặc các hydrocacbon nhẹ) có thể không đáp ứng độ chụm đã công bố do bị mất mát một cách chọn lọc các hợp chất nhẹ trong suốt quá trình phân tích.

1.5 Một giả thiết cơ bản trong phương pháp này là các nền chuẩn và nền mẫu hợp nhau tốt, hoặc độ chênh lệch nền được giải thích (xem 5.2). Nền không hợp có thể gây ra do chênh lệch tỷ số C/H giữa các mẫu và các chuẩn (xem Điều 5) hoặc do sự có mặt của các nguyên tử khác loại.

1.6 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Tiêu chuẩn này không áp dụng các hệ đơn vị khác.

1.7 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.

Bảng 1 – Nồng độ các loại chất gây nhiễu^A

Nguyên tố	% khối lượng, đã có dung sai
Phospho	0,3
Kẽm	0,6
Bari	0,8
Chì	0,9
Canxi	1
Clo	3
Etanol (chú thích 11)	8,6
Metanol (chú thích 11)	6
Este metyl axit béo (FAME)	5

^A Nồng độ của các chất trong bảng này được xác định bằng cách tính tổng của các hệ số hấp thụ khối lượng nhân với phần khối lượng của từng nguyên tố có mặt. Cách tính này được thực hiện để pha loãng các mẫu đại diện có chứa khoảng 3 % các chất nhiễu và 0,5 % lưu huỳnh.

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.*

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 6259 *Practice for determination of a pooled limit of quantitation for a test method (Phương pháp xác định giới hạn định lượng gộp đối với một phương pháp thử).*

ASSTM D 6299 *Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance (Thực hành áp dụng đảm bảo thống kê chất lượng và các kỹ thuật biểu đồ kiểm soát để đánh giá hiệu quả hệ thống đo phân tích).*

ASTM D 7343 *Practice for optimization, sample handling, calibration, and validation of X-ray fluorescence spectrometry methods for elemental analysis of petroleum products and lubricants (Thực hành tối ưu hóa, xử lý mẫu, hiệu chuẩn và tính hợp lệ của các phương pháp quang phổ huỳnh quang tia X để phân tích thành phần nguyên tố của các sản phẩm dầu mỏ và chất bôi trơn).*

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 được đặt trong chùm tia phát xạ từ ống phóng tia X. Bức xạ tia X đặc trưng kích thích được đo và so sánh số đếm tích lũy với các số đếm từ các mẫu hiệu chuẩn đã chuẩn bị trước để nhận được nồng độ lưu huỳnh tính theo phần trăm khối lượng hoặc mg/kg, hoặc cả hai. Tối thiểu ba nhóm mẫu hiệu chuẩn được yêu cầu để mở rộng dải nồng độ : 0,0 % khối lượng đến 0,1 % khối lượng, 0,1 % khối lượng đến 1,0 % khối lượng và 1,0 % khối lượng đến 5,0 % khối lượng lưu huỳnh. (Xem ASTM D 7343).

4 Ý nghĩa và sử dụng

4.1 Tiêu chuẩn này quy định phép đo nhanh và chính xác hàm lượng lưu huỳnh tổng có trong dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ với sự chuẩn bị mẫu tối thiểu nhất. Thời gian phân tích thường từ 1 min đến 5 min cho một mẫu.

4.2 Chất lượng của nhiều sản phẩm dầu mỏ liên quan đến lượng lưu huỳnh trong đó. Nhận biết nồng độ lưu huỳnh là cần thiết cho các mục đích chế biến. Trong các tiêu chuẩn, quy chuẩn kỹ thuật quốc gia cũng hạn chế lượng lưu huỳnh trong một số nhiên liệu.

4.3 Tiêu chuẩn này đưa ra phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh của dầu mỏ hoặc sản phẩm dầu mỏ đáp ứng quy định kỹ thuật hoặc các giới hạn quy định trong quy chuẩn kỹ thuật.

TCVN 3172:2019

4.4 Nếu áp dụng phương pháp này cho các loại sản phẩm dầu mỏ có các thành phần khác đáng kể so với các vật liệu hiệu chuẩn được quy định trong 9.1, thì nên xem xét các chú ý và các khuyến cáo nêu trong Điều 5 khi báo cáo kết quả.

5 Nhiễu

5.1 Các nhiễu phổ sinh ra do sự gần nhau của các đường đặc trưng tia X của các nguyên tố có mặt trong mẫu và do khả năng phân giải hoàn toàn các đường này của detector bị hạn chế. Kết quả là, các đường sinh ra các pic phổ chồng lấn lên nhau. Các nhiễu phổ có thể phát sinh từ các mẫu có chứa chì alkyl, silicon, phospho, canxi, kali, các halogenua và các hạt xúc tác với các nồng độ lớn hơn một phần mười nồng độ lưu huỳnh đo được, hoặc lớn hơn vài trăm miligam trên kilogam (phần triệu khối lượng ppm). Thực hiện theo hướng dẫn vận hành của nhà sản xuất để bù các nhiễu đó.

5.2 Các nhiễu nền 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 được của từng nguyên tố. Ví dụ, các phụ gia tăng cường tính năng như các oxygenat trong xăng, có thể ảnh hưởng rõ đến số đọc của lưu huỳnh. Các nhiễu liên quan đến nền khác có thể phát sinh từ các phụ gia kim loại nặng, chì alkyl, và các nguyên tố như silic, phospho, canxi, kali và các halogenua, đặc biệt nếu chúng có mặt với các nồng độ lớn hơn một phần mười nồng độ lưu huỳnh đo được, hoặc nhiều hơn vài trăm miligam trên kilogam (phần triệu – ppm). Những loại nhiễu này luôn xuất hiện khi phân tích huỳnh quang tia X và hoàn toàn không liên quan đến các nhiễu về phổ.

5.3 Các nhiễu được đề cập trong 5.1 và 5.2 có thể được bù trừ trong các thiết bị hiện đại với việc sử dụng phần mềm tích hợp để xử lý phổ hoặc hiệu chỉnh chồng lấn và hiệu chỉnh liên-nguyên tố bằng hồi quy bội số hoặc bằng các phương pháp toán học khác.

5.4 Nói chung các sản phẩm dầu mỏ mà có thành phần khác so với dầu như quy định trong 9.1, có thể được phân tích với các chuẩn được chuẩn bị từ các vật liệu gốc cùng thành phần hoặc có thành phần tương đương nhau. Vì vậy xăng được mô phỏng bằng việc trộn isooctan và toluen theo tỷ lệ xấp xỉ bằng hàm lượng hydrocacbon thơm thực của mẫu xăng. Các chất chuẩn được chuẩn bị từ xăng mô phỏng này sẽ cho các kết quả chính xác hơn so với sử dụng dầu trắng. Đề xuất được nêu trong Bảng 2.

CHÚ THÍCH 3: 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. Cản trở 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 đóng kín, cẩn thận để đảm bảo tính nguyên vẹn của mẫu.

Bảng 2 – Các chất pha loãng nền

Nền	Chất pha loãng nền	Chất pha loãng thay thế
	Điêzen số 2	Kerosin
	Kerosin	–
	Kerosin	Điêzen số 2
	Dầu bôi trơn	MOWH ^A
ron	Dầu bôi trơn	MOWL ^B
	Dầu bôi trơn	MOWL ^B
	Dầu bôi trơn	MOWH ^A
ản lực	Kerosin	–
	Xăng	–
khoáng trắng nặng		
khoáng trắng nhẹ		

ụng cụ

n tích huỳnh quang tán xạ năng lượng tia X

g bất kỳ máy phân tích huỳnh quang tán xạ năng lượng tia X, nếu thiết kế của máy hiểu các đặc điểm dưới đây và nếu các kết quả thử nghiệm được chỉ ra là trên các mẫu phân tích. Các đặc điểm thiết kế theo yêu cầu bao gồm:

kích hoạt tia X, ống phóng tia X có năng lượng kích hoạt trên 2,5 keV.

ẫu có thể tháo lắp, có cửa sổ phim tia X bằng nhựa trong suốt thay thế được và chứa mẫu ít nhất bằng 4 mm, đường kính ít nhất 10 mm.

tor tia X, có độ nhạy cao và có giá trị phân giải (độ rộng toàn phần tại một nửa phổ, ký hiệu là FWHM) không vượt quá 800 eV tại 2,3 keV.

: hoặc các dụng cụ khác có thể phân biệt giữa bức xạ K_{α} của lưu huỳnh và các tia năng lượng cao hơn.

ng điện tử xử lý dữ liệu và ổn định tín hiệu bao gồm các chức năng đếm cường độ là hai vùng năng lượng, hiệu chỉnh chông lán phổ và chuyển đổi cường độ tia X của nồng độ phần trăm lưu huỳnh.

TCVN 3172:2019

6.1.6 Máy phân tích phải có độ nhạy trong các điều kiện đo tối ưu hóa để đo nồng độ lưu huỳnh tại mức 0,05 % với sai số đã được chứng minh nhờ có số liệu thống kê các phép đo mẫu có lưu huỳnh với độ lệch chuẩn các phép đo mẫu có lưu huỳnh không lớn hơn 0,5 % tương đương với mức 500 mg/kg. Yêu cầu này liên quan đến các phép đo mẫu có lưu huỳnh nhỏ hơn 1000 mg/kg.

6.1.7 Màn hiển thị hoặc máy in đọc được phần trăm khối lượng lưu huỳnh hoặc mg/kg lưu huỳnh, hoặc cả hai.

6.2 Cân phân tích, có độ chính xác và độ phân giải 0,1 mg và có thể cân đến 100 g.

CHÚ THÍCH 4: Việc vận hành các máy phân tích sử dụng ống phóng tia X phải được thực hiện theo hướng dẫn an toàn của nhà sản xuất

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 của hoá chất cấp thuốc thử. 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 (DBS), chất chuẩn có độ tinh khiết cao với hàm lượng lưu huỳnh đã được chứng nhận. Sử dụng hàm lượng lưu huỳnh đã được chứng nhận và độ tinh khiết của hoá chất để tính các nồng độ chính xác của các chất chuẩn hiệu chuẩn (xem 9.1).

CẢNH BÁO: Di-n-Butyl sulfua là chất dễ cháy và độc.

CHÚ THÍCH 5: Quan trọng là không chỉ biết riêng độ tinh khiết mà phải biết cả nồng độ của lưu huỳnh trong di-n-Butyl sulfua vì các tạp chất cũng có thể là các hợp chất chứa lưu huỳnh.

7.3 Bộ kiểm soát hiệu chính độ trôi (tùy chọn)

Một số vật liệu khác nhau được chứng minh là phù hợp để sử dụng làm chất kiểm soát hiệu chính độ trôi. Các mẫu kiểm soát độ trôi thích hợp nên là những chất cố định, bền đối với sự phơi nhiễm lặp lại tia X. Khuyến nghị sử dụng các chất lỏng bền như dầu polysulfua, thủy tinh hoặc các mẫu kim loại. Không nên sử dụng các chất lỏng, bột ép và các vật liệu rắn phân hủy khi phơi nhiễm lặp lại với tia X. Những ví dụ về các vật liệu có chứa lưu huỳnh đã được chứng minh là phù hợp bao gồm sản phẩm dầu mỡ dạng lỏng có thể tái tạo, đĩa bằng hợp kim kim loại hoặc bằng thủy tinh nung chảy. Tốc độ đếm của bộ kiểm soát, kết hợp với thời gian đếm, phải vừa đủ để có sai số đếm tương đối nhỏ hơn 1 %. Tốc độ đếm đối với mẫu kiểm soát được xác định trong

quá trình hiệu chuẩn (xem 9.2.1) và dựa vào thời gian phân tích (xem 12.2). Các tốc độ đếm này được sử dụng để tính hệ số hiệu chỉnh độ trôi (xem 15.6).

7.3.1 Hiệu chỉnh độ trôi luôn luôn được thực hiện tự động trong phần mềm, mặc dù việc tính toán có thể sẵn sàng được thực hiện thủ công. Đối với các thiết bị tia X có độ bền cao, độ lớn của hệ số hiệu chỉnh độ trôi có thể không khác một là mấy.

7.4 Dầu polysulfua, dầu này thường là các nonyl sulfua chứa một lượng phần trăm lưu huỳnh đã biết được pha loãng trong nền hydrocacbon.

CẢNH BÁO: Có thể gây dị ứng với da.

CHÚ THÍCH 6: Dầu polysulfua có khối lượng phân tử cao và có chứa hàm lượng lưu huỳnh cao bằng 50 % khối lượng. Chúng có các tính chất lý học tuyệt vời như độ nhớt thấp, độ bay hơi thấp và tuổi thọ cao trong khi tan hoàn toàn trong dầu trắng. Dầu polysulfua sẵn có trên thị trường. Hàm lượng lưu huỳnh của dầu polysulfua đậm đặc được xác định qua khối lượng pha loãng dầu trắng không có lưu huỳnh bằng phân tích so sánh trực tiếp theo các vật liệu chuẩn NIST.

7.5 Dầu khoáng, trắng (MOW) – Cấp tinh khiết thuốc thử chứa ít hơn 2 mg/kg lưu huỳnh hoặc vật liệu gốc phù hợp khác chứa ít hơn 2 mg/kg lưu huỳnh. Nếu dự kiến có các phép đo lưu huỳnh mức thấp (< 200 mg/kg) thì hàm lượng lưu huỳnh (nếu có) của vật liệu gốc cần phải được bao gồm vào nồng độ của chất chuẩn hiệu chuẩn (xem 9.1). Nếu hàm lượng lưu huỳnh của dung môi hoặc thuốc thử không được chứng nhận, thì phải kiểm tra xác nhận về việc không có lưu huỳnh. Sử dụng các hoá chất có độ tinh khiết cao nhất sẵn có để chuẩn bị các chất chuẩn hiệu chuẩn.

7.6 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. Tuy nhiên, các mẫu có hàm lượng hydrocacbon thơm cao có thể hòa tan các phim làm bằng polypropylen, polycacbonat và polyeste.

7.7 Khí heli làm sạch (tùy chọn), theo khuyến nghị của nhà sản xuất đối với các quy định kỹ thuật tương ứng khi được yêu cầu sử dụng khí heli làm sạch.

7.8 Khí đếm, đối với các thiết bị được trang bị bộ đếm tỷ lệ dòng. Độ tinh khiết của khí đếm nên phù hợp với quy định kỹ thuật được cung cấp bởi nhà sản xuất thiết bị.

7.9 Cuvét, phù hợp với mẫu và với yêu cầu của máy quang phổ. Ưu tiên các cuvet dùng một lần hơn là các cuvet sử dụng lại đối với những mức lưu huỳnh rất thấp (< 50 mg/kg).

7.10 Mẫu kiểm tra hiệu chuẩn, các phần của một hoặc nhiều các chuẩn dầu mỏ và sản phẩm dạng lỏng có hàm lượng lưu huỳnh đã biết hoặc đã chứng nhận (bao gồm dầu polysulfua, di-n-butyl sulfua, thiophen, v.v ...) và không sử dụng để lập đường chuẩn. Phải sử dụng các mẫu kiểm tra để xác định độ chụm và độ chính xác của hiệu chuẩn ban đầu (xem Điều 9).

TCVN 3172:2019

7.11 Mẫu kiểm soát chất lượng (QC), các mẫu dầu mỏ hoặc sản phẩm ổn định hoặc các chất rắn đại diện cho mẫu đang xét dùng để chạy phép thử một cách thường xuyên để kiểm tra xác nhận rằng hệ thống đạt yêu cầu của kiểm soát thống kê (xem Điều 15).

CHÚ THÍCH 7: Việc kiểm tra xác nhận kiểm soát hệ thống qua việc sử dụng các mẫu và biểu đồ kiểm soát được khuyến nghị cao. Các quy trình QC được công nhận là phạm vi của phòng thử nghiệm riêng lẻ.

CHÚ THÍCH 8: Các mẫu QC phù hợp thường được chuẩn bị bằng cách giữ kết hợp các mẫu điển hình nếu chúng bền. Để kiểm soát, nên dùng các chất rắn. Các mẫu QC phải bền trong quá trình dài lâu.

8 Chuẩn bị cuvet mẫu

8.1 Nếu dùng các cuvet mẫu loại tái sử dụng thì cần rửa sạch và làm khô chúng trước khi dùng. Các loại cuvet mẫu dùng một lần thì không được sử dụng lại. Vật liệu cửa sổ luôn luôn là màng polyeste hoặc polycarbonat có chiều dày < 10 μm (xem 7.6). Polycarbonat được ưu tiên vì có độ truyền cao đối với các tia X lưu huỳnh. Làm mới lại cửa sổ của cốc mẫu là cần thiết đối với phép đo của từng mẫu. Tránh chạm vào mặt trong của cốc mẫu, hoặc chạm vào phần màng cửa sổ trong cốc hoặc cửa sổ thiết bị tiếp xúc với tia X. Dầu từ các vân tay có thể ảnh hưởng đến số đọc khi phân tích các mẫu có hàm lượng lưu huỳnh thấp. Các vết nhăn 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.

8.2 Các tạp chất trong màng polyeste có thể ảnh hưởng đến phép đo hàm lượng lưu huỳnh thấp và các tạp chất này có thể thay đổi theo từng lô. Do vậy, nếu sử dụng màng polyeste thì phải kiểm tra hiệu chuẩn khi sử dụng từng cuộn mới.

8.3 Các mẫu có hàm lượng aromatic cao có thể hoà tan các màng polyester, polypropylen và polycarbonat. Trong trường hợp đó, có thể dùng các vật liệu khác nêu trên cho cửa sổ tia X, miễn là không chứa các tạp chất nguyên tố. Một vật liệu được chọn là màng polyimide dày 6 μm . Mặc dù màng polyimide hấp thụ tia X lưu huỳnh nhiều hơn các màng khác, nhưng là vật liệu ưa dùng làm cửa sổ vì có tính bền hóa học trước tác động của các hydrocacbon thơm và có tính bền cơ học cao.

9 Hiệu chuẩn

9.1 Chuẩn bị các chất chuẩn để hiệu chuẩn bằng cách cẩn thận pha loãng theo khối lượng di-n-butyl sulfua đã được chứng nhận với dầu trắng không có lưu huỳnh hoặc vật liệu gốc phù hợp khác (xem 7.5). Các nồng độ của các mẫu chưa biết phải nằm trong dải hiệu chuẩn được sử dụng. Đối với các dải nồng độ lưu huỳnh được phân tích, khuyến nghị sử dụng một cách gần đúng các

chất chuẩn có nồng độ lưu huỳnh danh định được liệt kê trong Bảng 3 đối với các nồng độ lưu huỳnh quan tâm. Cần phải tính đến mọi lưu huỳnh trong vật liệu gốc khí tính nồng độ của các chuẩn dưới 0,02 % khối lượng (200 mg/kg), như được trình bày trong công thức 1. Cân DBS và chất pha loãng nền đến khối lượng càng sát với khối lượng khuyến nghị càng tốt. Điều quan trọng là phải biết khối lượng chính xác và do vậy nồng độ chính xác của các chuẩn đã chuẩn bị có thể tính được và đưa vào thiết bị để hiệu chuẩn. Nồng độ của lưu huỳnh được tính theo công thức sau :

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

trong đó

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

DBS là khối lượng thực của DBS, tính bằng g;

S_{DBS} là % khối lượng lưu huỳnh trong DBS, điển hình là 21,91 %;

MOW là khối lượng thực của dầu trắng, tính bằng g;

S_{MOW} là % khối lượng lưu huỳnh trong dầu trắng.

Đối với nguồn lưu huỳnh chung sử dụng công thức sau :

$$S = [(M_{SC} \times S_{SC}) + (M_D \times S_D)] / (M_{SC} + M_D) \quad (2)$$

trong đó

S là % khối lượng lưu huỳnh trong chất chuẩn;

M_{SC} là khối lượng của hợp chất lưu huỳnh, tính bằng g;

S_{SC} là % khối lượng lưu huỳnh trong hợp chất lưu huỳnh;

M_D là khối lượng của chất pha loãng, tính bằng g;

S_D là % khối lượng lưu huỳnh trong chất pha loãng.

Bảng 3 – Thành phần của các chất 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	0,2

9.1.1 Các chuẩn hiệu chuẩn cũng có thể được chuẩn bị bằng cách phối trộn các chất chuẩn đã được chứng nhận (CRM) của nền giống nhau, với điều kiện là các giá trị lưu huỳnh của các hỗn hợp tạo ra và các độ không đảm bảo của chúng được định rõ bởi tổ chức chứng nhận.

TCVN 3172:2019

9.1.2 Ngoài ra, các chất chuẩn có thể được chuẩn bị bằng cách pha loãng chuỗi khối lượng dầu polysulfua (Chú thích 5) với dầu trắng không có lưu huỳnh. Đường chuẩn các dầu polysulfua vừa mới pha cần được kiểm tra xác nhận sử dụng các CRM có thể truy xuất đến Viện Đo lường Việt Nam (VMI) hoặc Viện Đo lường tiêu chuẩn Mỹ (NIST) hoặc Viện cấp quốc gia nào khác đã được chứng nhận thành thạo trong việc xác định lưu huỳnh trong nền đang xét. Một khi đường chuẩn dầu polysulfua đã được thiết lập, các chất chuẩn hiệu chuẩn được bảo quản trong chai thủy tinh màu hổ phách tại nhiệt độ phòng và tránh ánh sáng mặt trời trực tiếp. Các chất chuẩn dầu polysulfua có thể được chuẩn bị trên dải nồng độ rộng từ mức lưu huỳnh thấp tính bằng mg/kg đến mức lưu huỳnh cao tính bằng % khối lượng. Chúng được chuẩn bị dễ dàng theo định lượng và làm chất chuẩn kiểm soát chất lượng rất tốt. Khuyến nghị lắc các chuẩn dầu polysulfua trước khi lấy phần dung dịch mới để đảm bảo chất chuẩn được phối trộn đồng đều. Khối lượng phân tử cao của các hợp chất lưu huỳnh này dẫn đến áp suất hơi rất thấp hạn chế được sự khuếch tán tia X qua màng. Do vậy, có thể sử dụng bộ lấy mẫu tự động trong suốt quá trình phân tích. Các đường chuẩn đã chuẩn bị từ polysulfua cũng biểu thị tuyến tính tốt và giúp cho người phân tích hình dung dải động học đầy đủ của phương pháp phân tích.

CHÚ THÍCH 9 : Các chuẩn thương phẩm có sẵn có thể được sử dụng miễn là các nồng độ lưu huỳnh của chúng được biết chính xác và chúng xấp xỉ các nồng độ danh nghĩa được liệt kê trong Bảng 3.

9.1.3 Cân chính xác lượng thích hợp chất pha loãng nền, như qui định trong Bảng 3, cho vào bình cổ hẹp, phù hợp, sau đó cân chính xác lượng thích hợp di-n-Butyl sulfua hoàn toàn tinh khiết. Trộn kỹ (Cánh khuấy từ có lớp phủ PTFE là phù hợp) tại nhiệt độ phòng.

9.1.4 Để pha các chất chuẩn hiệu chuẩn thì dùng một hoặc nhiều hơn trong số ba dải được đề nghị tại Bảng 4, tương ứng với mức lưu huỳnh dự kiến trong các mẫu đang được phân tích, bằng cách pha loãng các chất chuẩn đầu với chất pha loãng nền có thể áp dụng. Ngoài ra, các chất chuẩn này có thể được chuẩn bị bằng cách phối trộn các chất chuẩn được chứng nhận (như trong 9.1.1) hoặc pha loãng dầu polysulfua (như trong 9.1.2).

CHÚ THÍCH 10 : Nếu cần, có thể chuẩn bị các chất chuẩn bổ sung và phân tích với các nồng độ giữa các nồng độ được liệt kê trong Bảng 4, xem 9.1.1.

9.1.5 Ngoài ra, các chất chuẩn chuẩn bị cho các nền đối chứng ở trên có sẵn trên thị trường.

9.1.6 Nếu chất pha loãng nền đang được sử dụng để chuẩn bị các chất chuẩn có chứa lưu huỳnh, thì cộng thêm giá trị này vào hàm lượng lưu huỳnh đã tính của các chất chuẩn đã chuẩn bị như trong công thức 1 (tham vấn nhà cung cấp về nồng độ lưu huỳnh chính xác hoặc phân tích dầu khoáng sử dụng một số phương pháp phân tích lưu huỳnh mức thấp).

9.2 Chất chuẩn hiệu chuẩn được chứng nhận

9.2.1 Các chất chuẩn hiệu chuẩn được cơ quan tiêu chuẩn quốc gia chứng nhận có thể được sử dụng khi áp dụng đối 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.

9.2.2 Các chất chuẩn chứa lượng lưu huỳnh tổng nhỏ hơn hoặc bằng 100 mg/kg phải được phân tích hai lần lặp lại. Sử dụng cả hai giá trị đơn lẻ hoặc giá trị trung bình của các phép đo này trong hiệu chuẩn.

Bảng 4 – Dải đo xuất đối với hiệu chuẩn chuẩn lưu huỳnh

0 mg/kg đến 1000 mg/kg	0,10 % khối lượng đến 1,00 % khối lượng	1,0 % khối lượng đến 5,0 % khối lượng
0,0 ^{A, B}	0,100	1,0
5 ^B	0,250	2,0
10 ^B	0,500	3,0
100 ^B	1,000	4,0
250		5,0
500		
750		
1000		

^A Vật liệu gốc

^B Phân tích các chất chuẩn này hai lần lặp lại và sử dụng hoặc cả hai giá trị riêng lẻ hoặc giá trị trung bình trong hiệu chuẩn.

9.3 Hiệu chuẩn thiết bị

Hiệu chuẩn thiết bị theo dải đo thích hợp như được liệt kê trong Bảng 4, theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Thông thường, quy trình hiệu chuẩn liên quan đến cài đặt thiết bị để ghi nhận cường độ thực của tia X lưu huỳnh, theo số đo của các chất chuẩn đã biết. Thu được một số đọc trên mỗi chất chuẩn bằng cách sử dụng thời gian đếm khuyến nghị cho thiết bị như trong Bảng 5. Trong trường hợp các chất chuẩn hiệu chuẩn nhỏ hơn 100 mg/kg, lặp lại phép đo sử dụng cốc mẫu vừa mới chuẩn bị và phần mẫu mới. Ngay lập tức thực hiện lại quy trình bằng cách sử dụng các cuvet vừa mới chuẩn bị và các phần mẫu mới. Khi các chất chuẩn đã được phân tích, theo hướng dẫn nhà sản xuất, lập đường chuẩn tối ưu trên cơ sở các số đếm lưu huỳnh thực cho từng chất chuẩn.

CẢNH BÁO: Tránh làm đổ chất lỏng dễ cháy bên trong máy phân tích.

TCVN 3172:2019

9.4 Mẫu kiểm soát chất lượng

Một số chất chuẩn bổ sung (các chất chuẩn kiểm soát chất lượng) có thể hữu ích. Các chất chuẩn kiểm soát chất lượng, được chuẩn bị riêng theo 9.1, có thể được sử dụng cũng như các chất chuẩn bất kỳ đã chứng nhận thích hợp theo 9.2. Nồng độ của các chất chuẩn QC nên sát với nồng độ dự kiến của các mẫu đang được phân tích.

Bảng 5 – Thời gian đếm điển hình đối với phép xác định hàm lượng lưu huỳnh

Dải hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	Thời gian đếm, giây
0,0000 đến 0,1000	200 đến 300
0,1 đến 5,0	100
1,0 đến 5,0	100

9.5 Bảo quản các chất chuẩn

Bảo quản tất cả các chất chuẩn trong các chai thủy tinh tối màu, có nút vặn với lớp lót chịu hóa chất, ở nơi mát, 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 chuẩn 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 Lấy mẫu

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

12 Cách tiến hành

12.1 Mẫu kiểm soát chất lượng được đo trước khi phân tích các mẫu chưa biết để kiểm tra xác nhận phương pháp thử trong tầm kiểm soát. Mẫu kiểm soát này phải được chạy giống hệt như mẫu chưa biết bất kỳ. Nếu độ lặp lại của mẫu kiểm soát chất lượng đã chọn có thay đổi nhiều hơn so với giá trị lặp lại dự kiến cho nồng độ đó (giá trị chấp nhận được từ Bảng 6) của phương pháp thử này, thì quy trình được coi là không kiểm soát được và thiết bị phải được hiệu chuẩn lại trước khi chạy tiếp phép phân tích tiếp theo. Mẫu kiểm soát chất lượng dạng rắn tổng hợp có thể được sử dụng thay cho các mẫu lỏng (xem Điều 15)

12.2 Phân tích mẫu chưa biết hàm lượng lưu huỳnh

Rót mẫu cần phân tích đến mức bằng khoảng 75 % dung tích cốc. Trước khi rót mẫu vào cuvet, có thể cần phải gia nhiệt các mẫu nhớt quá để dễ rót. Phải đảm bảo rằng không có các bọt khí giữa cửa sổ cuvet và mẫu chất lỏng. Đo mỗi mẫu một lần. Nếu nồng độ từ phép đo thứ nhất này nhỏ hơn 100 mg/kg, lặp lại phép đo sử dụng cốc mẫu mới chuẩn bị và phần mẫu mới và lấy giá trị trung bình của các số đọc về hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu chưa biết này.

12.3 Khi tiến hành phân tích từ hai mẫu chưa biết trở lên, phải đo một mẫu kiểm soát chất lượng tại phần cuối mỗi lô các mẫu chưa biết, nhưng không ít hơn mười mẫu chưa biết, để kiểm tra xác nhận rằng phương pháp trong tầm kiểm soát. Trong tất cả các tình huống khi các mẫu kiểm soát chất lượng thay đổi khác nhiều hơn so với độ lặp lại dự kiến cho nồng độ lưu huỳnh (Bảng 6), thì phép phân tích phải dừng lại và thực hiện điều chỉnh để tìm ra nguồn sai số. Sử dụng mẫu kiểm soát chất lượng gần với nồng độ lưu huỳnh của mẫu chưa biết. Tham chiếu Điều 15.

12.4 Đối với các mẫu có chứa hàm lượng lưu huỳnh tổng nhỏ hơn hoặc bằng 100 mg/kg, yêu cầu thực hiện phép xác định lặp lại hai lần. Mỗi phép xác định phải được thực hiện trên phần mẫu mới và được phân tích theo 12.1 và 12.2. Độ chênh lệch giữa các phân tích lặp lại hai lần nên bằng hoặc nhỏ hơn các giá trị độ lặp lại được biểu thị trong Bảng 6. Nếu độ chênh lệch là lớn hơn, thì phải xem xét việc chuẩn bị mẫu để nhận ra mọi nguồn nhiễm bản mẫu có thể có và tiến hành phân tích lại. Lý do phải đo mẫu lặp lại hai lần là để phát hiện các vấn đề liên quan đến việc mẫu bị nhiễm bản, nhờ đó cải thiện được độ chụm của kết quả ở các mức lưu huỳnh thấp hơn.

CHÚ THÍCH 11: Các nồng độ của etanol và methanol đã được tính toán với giả định rằng hỗn hợp lý thuyết của các hydrocacbon và di-butyl sulfua được thêm dần etanol (hoặc metanol) cho đến khi tổng của các hệ số khối lượng nhân phần khối lượng tăng lên 5 %. Nói cách khác, đã tính được lượng etanol (hoặc metanol) gây ra sai số âm 5 % trong phép đo lưu huỳnh. Thông tin này có trong Bảng 1 để thông báo cho những người muốn sử dụng TCVN 3172 (ASTM D 4294) xác định lưu huỳnh trong xăng etanol (hoặc M-85 và M-100) về bản chất sai số liên quan.

Bảng 6 – Các giá trị độ chụm, tất cả các loại mẫu

Hàm lượng lưu huỳnh (X), mg/kg	Độ lặp lại (r), mg/kg, các giá trị công thức (3)	Độ tái lập (R), mg/kg, các giá trị công thức (5)
15,0	2,6	11
25,0	3,4	15
50,0	5,4	24
100,0	8,5	37
500	24	105
1000	37	165
5000	105	465
10000	165	727
46000	440	1943

13 Tính kết quả

Nồng độ lưu huỳnh có trong mẫu được tính tự động từ đường chuẩn.

14 Báo cáo kết quả

14.1 Báo cáo kết quả hàm lượng lưu huỳnh tổng là phần trăm khối lượng đến ba chữ số có nghĩa đối với các nồng độ lớn hơn 0,01 %. Đối với các nồng độ nhỏ hơn hoặc bằng 0,01 % báo cáo kết quả theo miligam trên kilogam. Báo cáo kết quả tính bằng miligam trên kilogam đến hai chữ số có nghĩa đối với hàm lượng lưu huỳnh từ 10 mg/kg đến 100 mg/kg và một chữ số có nghĩa đối với hàm lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 10 mg/kg. Công bố các kết quả nhận được là phù hợp với TCVN 3172 (ASTM D 4294). Hướng dẫn làm tròn số xem ASTM E 29.

14.1.1 Đối với các mẫu có chứa lưu huỳnh tổng nhỏ hơn 100 mg/kg, lấy giá trị trung bình phép xác định lặp lại hai lần và báo cáo giá trị như trong 14.1.

15 Kiểm soát chất lượng

15.1 Khuyến nghị mỗi phòng thử nghiệm thiết lập một chương trình để đảm bảo hệ thống đo được mô tả trong phương pháp thử này nằm trong kiểm soát thống kê. Một phần của chương trình này phải thường xuyên sử dụng và lập biểu đồ các mẫu kiểm soát chất lượng (xem 7.11). Khuyến nghị ít nhất là một loại mẫu kiểm soát chất lượng được phân tích là đại diện cho các mẫu điển hình phòng thử nghiệm theo quy định tại ASTM D 6299.

15.2 Cùng với việc phân tích mẫu kiểm soát chất lượng (7.11), cần phải thực hiện phân tích mẫu trắng hiệu chuẩn (ví dụ, dầu pha loãng) hàng ngày.

15.2.1 Nồng độ lưu huỳnh đo được đối với mẫu trắng nên nhỏ hơn 2 mg/kg (0,0002 % khối lượng). Nếu nồng độ lưu huỳnh đo được đối với mẫu trắng lớn hơn 2 mg/kg (0,0002 % khối lượng), chuẩn hóa lại thiết bị và lặp lại phép đo với mẫu trắng (sử dụng mẫu mới và cuvet mới). Nếu kết quả nằm ngoài dải chấp nhận, thực hiện hiệu chuẩn toàn phần. Nếu cổng nạp mẫu bị nhiễm bẩn, đặc biệt khi phân tích các mẫu có mức lưu huỳnh < 20 mg/kg, cần phải mở và làm sạch cổng theo khuyến nghị của nhà sản xuất trước khi sử dụng tiếp.

15.2.2 Nên ghi nhớ rằng để nhận được việc hiệu chuẩn tốt tại các nồng độ thấp, thì có thể cần thay đổi hệ số khối lượng trong phép hồi quy.

15.3 Tính hợp lệ của các kết quả

Một khi chất chuẩn hoặc mẫu đã được đo, cần thực hiện một quy trình để xác nhận phép đo đó. Quy trình này yêu cầu người vận hành phải kiểm tra các dấu hiệu rõ ràng về hư hại cho mẫu như các cuvet mẫu rò rỉ, cửa sổ cuvet mẫu bị nứt và kiểm tra màng thử cấp.

15.4 Xem xét kết quả phân tích. Nếu kết quả được xem xét nằm ngoài ngưỡng, nên tiến hành lặp lại phép phân tích để khẳng định các kết quả bất thường.

15.5 Nên thường xuyên kiểm tra để đảm bảo tính năng làm việc của khí làm sạch nằm trong quy định kỹ thuật của nhà sản xuất thiết bị.

15.6 Độ trôi và các chất chuẩn/giám sát chất lượng phải được thực hiện chạy thường xuyên trong khi các chất giám sát độ trôi cũng có thể được chạy thường xuyên. Các mức dung sai của các phép kiểm tra được xem xét bằng cách sử dụng các chất giám sát này theo cách thực hiện một quy trình chính thức về hiệu chỉnh độ trôi hoặc hiệu chuẩn lại tổng thể khi các kết quả nằm ngoài các mức này. Tất cả các phép đo nên được lặp lại trong khoảng giữa kết quả giám sát cuối cùng được chấp nhận và điểm không phù hợp nêu một phép đo giám sát hiện tại chứng minh là ở bên ngoài các mức chấp nhận được.

16 Độ chụm và độ chệch

16.1 Độ chụm – Độ chụm của phương pháp này thu được dựa theo phân tích thống kê các kết quả thử nhận được trong nghiên cứu liên phòng bao gồm 27 mẫu gồm các sản phẩm chưng cất, xăng có chứa hoặc không chứa oxygenat, kerosin, điêzen, biodiêzen E-85, dầu cặn và dầu thô. Nghiên cứu phòng thử nghiệm về độ chụm gồm các loại vật liệu khác nhau có dải nồng độ lưu huỳnh từ khoảng 1 mg/kg đến 4,6 % khối lượng. Giới hạn định lượng gộp (PLOQ) là 16,0 mg/kg lưu huỳnh, được xác định đối với tất cả các loại mẫu. Công bố độ chụm tách riêng đối với điêzen và xăng bao gồm trong Phụ lục A và Phụ lục B. Các dải nồng độ lưu huỳnh được đại diện bởi các bộ

TCVN 3172:2019

mẫu, cùng với độ chụm, được liệt kê trong 16.1.1 và 16.1.2. Những thống kê này chỉ áp dụng đối với các mẫu có mức các chất gây nhiễu nhỏ hơn được trình bày trong Bảng 1.

CHÚ THÍCH 12: Các chất bay hơi có thể không đáp ứng độ chụm đã công bố của phương pháp vì hao hụt chọn lọc của các chất nhẹ có thể xảy ra trước khi và trong suốt quá trình phân tích bằng phương pháp này. Một cơ chế khác có khả năng xảy ra là sự tích tụ lưu huỳnh tại cửa sổ cốc mẫu dẫn đến các giá trị lưu huỳnh cao hơn.

16.1.1 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. Độ lặp lại (r) có thể được tính như trình bày trong công thức (3) hoặc (4) đối với tất cả các chất bao trùm phạm vi áp dụng của phương pháp này. Xem Bảng 6 đối với các giá trị đã tính.

$$\text{Độ lặp lại } (r) = 0,4347 \times X^{0,6446} \text{ mg/kg} \quad (3)$$

$$\text{Độ lặp lại } (r) = [0,4347 \times (Y \times 10000)^{0,6446}] / 10000 \text{ \% khối lượng} \quad (4)$$

trong đó

X là nồng độ của lưu huỳnh trong mg/kg lưu huỳnh tổng, và

Y là nồng độ của lưu huỳnh trong % khối lượng lưu huỳnh tổng.

16.1.2 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. Độ tái lập (R) có thể tính theo công thức (5) hoặc (6) đối với tất cả các chất bao trùm phạm vi áp dụng của phương pháp này. Xem Bảng 6 đối với các giá trị đã tính.

$$\text{Độ tái lập } (R) = 1,9182 \times X^{0,6446} \text{ mg/kg} \quad (3)$$

$$\text{Độ tái lập } (R) = [1,9182 \times (Y \times 10000)^{0,6446}] / 10000 \text{ \% khối lượng} \quad (4)$$

trong đó

X là nồng độ của lưu huỳnh trong mg/kg lưu huỳnh tổng, và

Y là nồng độ của lưu huỳnh trong % khối lượng lưu huỳnh tổng.

16.1.3 Các giá trị độ lặp lại và độ tái lập đối với điêzen trong nghiên cứu liên phòng đã đề cập ở trên có thể tìm được trong Phụ lục A và đối với xăng trong Phụ lục B.

16.2 Độ chệch – Nghiên cứu liên phòng thử nghiệm bao gồm mười vật liệu chuẩn so sánh (viết tắt là SRM) của Viện Tiêu chuẩn và Công nghệ quốc gia Hoa Kỳ (viết tắt là NIST). Giá trị

lưu huỳnh đã chứng nhận, giá trị thử nghiệm liên phòng, độ chệch biểu kiến và độ chệch tương đối được nêu trong Bảng 7. Dầu trắng được giả thiết có tỷ lệ khối lượng C/H là 5,698 (C₂₂H₄₆). Không có độ chệch biểu kiến có thể được quy cho tỷ lệ C/H.

16.2.1 Trên cơ sở phân tích tám vật liệu chuẩn so sánh (SRM) NIST, không có độ chệch đáng kể dựa trên các phép tính D2PP giữa các giá trị được chứng nhận và các kết quả nhận được trong nghiên cứu liên phòng này đối với bất kỳ loại mẫu nào.

Bảng 7 – So sánh các kết quả nghiên cứu liên phòng (RR) NIST và ASTM

Số SRM NIST	Lưu huỳnh NIST, mg/kg	Số mẫu RR	Nền	Lưu huỳnh ASTM RR, mg/kg, trung bình	Độ chệch biểu kiến, mg/kg lưu huỳnh	Độ chệch tương đối, %	Đáng kể?
2296	40,0	2	Xăng reformulated (hàm lượng ETBE danh định 13 %)	46,3	+6,3	+15,8	Không
2299	13,6	3	Xăng reformulate	18,1	+4,5	+33,1	Không
2770	41,6	7	Điêzen	49,4	+7,8	+18,8	Không
2724b	426,5	8	Điêzen	430,8	+4,3	+1,01	Không
2721	15832	9	Dầu thô (nhẹ- chua)	16118	+288	+1,82	Có
2722	2104	10	Dầu thô (nặng-ngọt)	2082	-21	-1,00	Không
1619b	6960	12	Dầu nhiên liệu cặn	6654	-306	-4,40	Có
1620c	45610	13	Dầu nhiên liệu cặn	45801	+191	+0,42	Không

Phụ lục A

(tham khảo)

Công bố bổ sung về độ chụm điêzen

A.1 Độ chụm điêzen

Sáu mẫu trong nghiên cứu liên phòng là điêzen có hàm lượng lưu huỳnh tổng xấp xỉ từ 20 mg/kg đến 5500 mg/kg:

Số 5	điêzen
Số 7	NIST SRM 2770
Số 8	NIST SRM 2724b
Số 15	điêzen
Số 17	điêzen
Số 22	nhiên liệu điêzen B5 có chứa 5 % điêzen sinh học

A.1.1 Độ lặp lại (r) - 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. Độ lặp lại (r) có thể được tính như trình bày trong công thức (A.1) hoặc (A.2) đối với tất cả các chất bao trùm phạm vi áp dụng của phương pháp này. Xem Bảng A.1 đối với các giá trị đã tính.

$$\text{Độ lặp lại (r)} = 1,6658 \times X^{0,3300} \text{ mg/kg} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{Độ lặp lại (r)} = [1,6658 \times (Y \times 10000)^{0,3300}] / 10000 \text{ \% khối lượng} \quad (\text{A.2})$$

trong đó

X là nồng độ của lưu huỳnh trong mg/kg lưu huỳnh tổng, và

Y là nồng độ của lưu huỳnh trong % khối lượng lưu huỳnh tổng.

A.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. Độ tái lập (R) có thể tính theo công thức (A.3) hoặc (A.4) đối với tất cả các chất bao trùm phạm vi áp dụng của phương pháp này. Xem Bảng A.1 đối với các giá trị đã tính.

$$\text{Độ tái lập (R)} = 8,9798 \times X^{0,3300} \text{ mg/kg} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{Độ tái lập (R)} = [8,9798 \times (Y \times 10000)^{0,3300}]/10000 \text{ \% khối lượng} \quad (\text{A.4})$$

trong đó

X là nồng độ của lưu huỳnh trong mg/kg lưu huỳnh tổng, và

Y là nồng độ của lưu huỳnh trong % khối lượng lưu huỳnh tổng.

Bảng A.1 – Các giá trị độ chụm đêzen

Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg	Độ lặp lại (r), mg/kg, các giá trị công thức A.1	Độ tái lập (R), mg/kg, các giá trị công thức A.3
25	4,8	26
100	7,6	41
500	13	70
1000	16	88
5500	29	154

Phụ lục B

(tham khảo)

Công bố bổ sung về độ chụm xăng

B.1 Độ chụm xăng

Năm mẫu trong nghiên cứu liên phòng là xăng có hàm lượng lưu huỳnh tổng xấp xỉ từ 11 mg/kg đến 5500 mg/kg:

Số 2	xăng chứa 13 % ETBE
Số 3	xăng reformulate
Số 4	xăng chứa % % etanol
Số 11	xăng
Số 20	E85

B.1.1 Độ lặp lại (r) - 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. Độ lặp lại (r) có thể được tính như trình bày trong công thức (B.1) hoặc (B.2) đối với tất cả các chất bao trùm phạm vi áp dụng của phương pháp này. Xem Bảng B.1 đối với các giá trị đã tính.

$$\text{Độ lặp lại (r)} = 1,4477 \times X^{0,3661} \text{ mg/kg} \quad (\text{B.1})$$

$$\text{Độ lặp lại (r)} = [1,4477 \times (Y \times 10000)^{0,3661}] / 10000 \text{ \% khối lượng} \quad (\text{B.2})$$

trong đó

X là nồng độ của lưu huỳnh trong mg/kg lưu huỳnh tổng, và

Y là nồng độ của lưu huỳnh trong % khối lượng lưu huỳnh tổng.

B.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. Độ tái lập (R) có thể tính theo công thức (B.3) hoặc (B.4) đối với tất cả các chất bao trùm phạm vi áp dụng của phương pháp này. Xem Bảng B.1 đối với các giá trị đã tính.

$$\text{Độ tái lập (R)} = 7,1295 \times X^{0,3661} \text{ mg/kg} \quad (\text{B.3})$$

$$\text{Độ tái lập (R)} = [7,1295 \times (Y \times 10000)^{0,3661}] / 10000 \text{ \% khối lượng} \quad (\text{B.4})$$

trong đó

X là nồng độ của lưu huỳnh trong mg/kg lưu huỳnh tổng, và

Y là nồng độ của lưu huỳnh trong % khối lượng lưu huỳnh tổng.

Bảng B.1 – Các giá trị độ chụm xấp

Hàm lượng lưu huỳnh, mg/kg	Độ lặp lại (r), mg/kg, các giá trị công thức B.1	Độ tái lập (R), mg/kg, các giá trị công thức B.3
50	6,0	30
100	7,8	38
500	14	69
1000	18	89
5500	34	167

Phụ lục C

(tham khảo)

Nhiên liệu oxygenat đã xử lý

C.1 M-85 và M-100 là những nhiên liệu có chứa tương ứng 85 % và 100 % metanol. E-85 có 85 % etanol. Như vậy, những nhiên liệu này có hàm lượng oxy cao, do vậy, hấp thụ bức xạ $K\alpha$ lưu huỳnh. Tuy nhiên, những nhiên liệu như vậy có thể được phân tích sử dụng phương pháp này miễn là các chất chuẩn hiệu chuẩn được chuẩn bị phù hợp với nền của mẫu. Có thể bị hao hụt độ nhạy và độ chụm. Độ lặp lại, độ tái lập và độ chệch nhận được trong phương pháp thử này không bao gồm các mẫu M-85 và M-100.

C.2 Khi phân tích các nhiên liệu M-85 và M-100 với hiệu chuẩn đã xác định với các chất chuẩn gốc dầu trắng, chia kết quả nhận được trong 12.3 như trong các công thức dưới đây. Hiệu chỉnh này không được yêu cầu nếu các chất chuẩn được chuẩn bị trong cùng nền như các mẫu, như được mô tả trong 5.2.

$$S \text{ (trong M-85), \% khối lượng} = S, \% \text{ khối lượng} / 0,59 \quad (\text{C.1})$$

$$S \text{ (trong M-100), \% khối lượng} = S, \% \text{ khối lượng} / 0,55 \quad (\text{C.2})$$
