TCVN 7331 : 2003
ASTM D 3831 - 01

XĂNG - PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MANGAN BẰNG QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ

Gasoline - Test method for determination of manganese by atomic absorption spectroscopy

Lời nói đầu

TCVN 7331 : 2003 hoàn toàn tương đương với ASTM D 3831-01 Standard test method for manganese in gasoline by atomic absorption spectroscopy

TCVN 7331 : 2003 do Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC28/SC5 *Chất độc hại trong xăng* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.

Xăng – Phương pháp xác định hàm lượng mangan bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử

Gasoline – Test method for determination of manganese by atomic absorption spectroscopy

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định tổng hàm lượng mangan trong xăng dưới dạng metylcyclopentadienyl mangan tricacbonyl (MMT), có nồng độ từ 0,25 mg/l đến 40 mg/l.

1.2 Tiêu chuẩn này có thể áp dụng cho xăng có chứa đến 12 % thể tích metyl tertiary butyl ete hoặc đến 10% thể tích etanol. Tiêu chuẩn này không áp dụng cho các loại nhiên liệu cracking cao có chứa hơn 18 % thể tích olêfin xác định theo TCVN 7330 : 2003 (ASTM D 1319-02a) (không tách pentan).

1.3 Tiêu chuẩn này đã được phát triển để xác định MMT trong xăng có nồng độ cao hơn khoảng nồng độ đã khuyến cáo. Phương pháp này chưa được thử nghiệm để xác định MMT trong các nhiên liệu khác ở các khoảng nồng độ khác hoặc để xác định các hợp chất mangan khác trong xăng.

1.4 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Đơn vị thường dùng khi xác định mangan là mg/l.

1.5 Tiêu chuẩn này không đề cập đến các qui tắc an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm lập ra các qui định thích hợp về an toàn và sức khoẻ, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng các giới hạn qui định trước khi sử dụng. Các qui định cảnh báo riêng xem điều 5, 6 và 7.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

TCVN 6777 : 2000 (ASTM D 4075) Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.

TCVN 7330 : 2003 (ASTM D 1319-02a) Sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng – Phương pháp xác định hydrocacbon bằng hấp phụ chỉ thị huỳnh quang.

ASTM D 4177 Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ - Phương pháp lấy mẫu tự động).

ASTM D 6299 Practice for applying statistical quality assurance techniques to evaluate analytical measurement system performance (Hướng dẫn áp dụng kỹ thuật thống kê về đảm bảo chất lượng để đánh giá hiệu suất hệ thống đo lường phân tích).

ASTM D 6300 Practice for determination of precision and bias data for use in test methods for petroleum products and lubricants (Hướng dẫn xác định các số liệu về độ chụm và độ lệch để sử dụng trong các phương pháp thử dầu nhờn và sản phẩm dầu mỏ).

3 Tóm tắt phương pháp

3.1 Mẫu xăng được xử lý với dung dịch brom và pha loãng với metyl isobutyl keton. Xác định hàm lượng mangan trong mẫu bằng thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử, sử dụng ngọn lửa không khí - axetylen tại bước sóng 279,5 nm và các chuẩn được chuẩn bị từ chất chuẩn mangan-hữu cơ.

4 Ý nghĩa và sử dụng

4.1 Các hợp chất mangan-hữu cơ khi cho vào xăng hoạt động như một tác nhân chống gõ. Phương pháp này nhằm xác định nồng độ của loại vật liệu này trong mẫu xăng.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 *Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử* - Có thang đo dãn rộng, đèn mangan catốt - rỗng để kiểm soát độ hấp thụ mangan tại bước sóng 279,5 nm, đầu đốt dạng rãnh xoay được và máy phun có bộ điều chỉnh. (**Cảnh báo** - độc. Có tính độc và nổ tiềm ẩn. Xem sổ tay thiết bị của nhà sản xuất về an toàn độc hại liên quan).

5.2 *Lọ thủy tinh* – Dung tích 40 ml có nút PE hoặc TFE hoặc thuỷ tinh.

5.3 *Pipét, phân phối* - Loại 1 ml.

5.4 *Micropipet* - Loại 100 µl của hãng Eppendorf hoặc tương đương.

5.5 *Pipet tự động* - Hoặc loại tương đương, có thể hút định lượng được 9,0 ml.

6 Thuốc thử

6.1 *Độ tinh khiết của thuốc thử* - Trong tất cả các phép thử dùng thuốc thử loại tinh khiết hóa học. Nếu không có chỉ dẫn nào khác, thuốc thử phải phù hợp với qui định hiện hành. Có thể sử dụng

các loại thuốc thử khác nhưng phải đảm bảo có đủ độ tinh khiết, không làm giảm độ chính xác của phép xác định.

6.2 *Dung dịch brom* - Cho thuốc thử brom vào cyclohexan với cùng một thể tích như nhau. (**Cảnh báo** - Brom có thể gây bỏng khi tiếp xúc với da. Đeo găng tay bảo hộ khi chuẩn bị dung dịch. Việc chuẩn bị, bảo quản và sử dụng được tiến hành ở nơi có tủ hút thoáng).

6.3 *Dung dịch mangan tiêu chuẩn 400 mg/l* - Hoà tan một lượng thích hợp chất chuẩn có kim mangan vào metyl isobutyl keton, để có được dung dịch chuẩn 400 mg/l.

6.4 *Mangan, dung dịch tiêu chuẩn 4,0; 10,0; 20,0 và 40,0 mg/l* - Pha loãng dung dịch mangan tiêu chuẩn nồng độ 400 mg/l với metyl isobutyl keton, dùng bình định mức thủy tinh để chuẩn bị dung dịch mangan tiêu chuẩn có nồng độ thấp thích hợp.

6.5 *Chuẩn cơ kim mangan* - Các dung dịch cơ kim thường là phù hợp.

6.6 *Metyl isobutyl keton* – Cấp thuốc thử (**Cảnh báo** – Metyl isobutyl keton – dễ cháy. Hơi độc). (**Cảnh báo** - Dung dịch MMT trong xăng không bền hóa học khi lộ sáng. Trong quá trình phân tích có thể nhận được các kết quả thấp và sai nếu mẫu xăng bị lộ sáng trước khi ổn định).

6.7 *Các mẫu kiểm soát chất lượng* - Là một phần của một hoặc nhiều mẫu xăng ổn định và đại diện cho mẫu đang xét.

7 Lấy mẫu

7.1 Lấy mẫu xăng theo TCVN 6777 : 2000 (ASTM D 4057) hoặc ASTM D 4177. Sau khi lấy mẫu tiến hành phân tích càng nhanh càng tốt.

8 Lập đường chuẩn

8.1 Chuẩn bị các chuẩn làm việc - Chuẩn bị bốn chuẩn làm việc, sử dụng các dung dịch mangan tiêu chuẩn 4,0; 10,0; 20,0 và 40,0 mg/l như đã nêu ở 6.3.

8.1.1 Dùng micropipet lấy 100 µl dung dịch brom cho vào 4 lọ thủy tinh.

8.1.2 Dùng pipet lấy 1 ml của từng loại trong 4 dung dịch tiêu chuẩn mangan nồng độ thấp cho vào trong 4 lọ trên. Trộn với dung dịch brom bằng cách lắc xoay tròn các lọ.

8.1.3 Cho 9,0 ml metyl isobutyl keton vào từng bình. Lắc kỹ. Dung dịch pha loãng 10 lần này của chuẩn mangan - thấp giống như sự pha loãng mẫu lần cuối cùng.

8.2 Chuẩn bị thiết bị – Đặt các điều kiện của máy quang phổ hấp thụ nguyên tử theo hướng dẫn của nhà sản xuất, sử dụng ngọn lửa không khí - axetylen để xác định độ hấp thụ mangan tại bước sóng 279,5 nm. Phương pháp này thừa nhận các qui trình vận hành tốt được tuân thủ. Do thiết kế của các máy quang phổ khác nhau nên không có những yêu cầu chính xác cho việc lắp đặt thiết bị.

8.2.1 Phun metyl isobutyl keton vào ngọn lửa. Điều chỉnh đầu phun (tốc độ dòng mẫu), axetylen và tốc độ dòng không khí để có ngọn lửa mảnh, không chói.

8.2.2 Dùng metyl isobutyl keton như một mẫu trắng, lần lượt phun 4 chuẩn làm việc.

Chú thích 1 – Ghi lại các độ hấp thụ và kiểm tra độ tuyến tính của các số liệu này. Nếu không đạt tuyến tính thì điều chỉnh lại tốc độ dòng của mẫu hoặc axetylen, hoặc cả hai, chỉnh các điều kiện dần dần và lặp lại việc hiệu chuẩn cho đến khi độ hấp thụ đạt tuyến tính. Quay đầu đốt để giảm độ hấp thụ có thể giúp đạt tuyến tính.

Chú thích 2 – Ba chuẩn làm việc có thể sử dụng để phủ dải nồng độ dự kiến của các mẫu. Cần lưu ý đến các giới hạn yêu cầu kỹ thuật của nhiên liệu. Ví dụ: không cần thiết dùng loại chuẩn cao 40 mg/l.

9 Cách tiến hành

9.1 Chuyển 100 µl dung dịch brom vào từng lọ thủy tinh.

9.2 Cho thêm 1,0 ml mẫu xăng vào. Lắc đều.

9.3 Cho thêm 9,0 ml metyl isobutyl keton. Lắc đều.

9.4 Hút các chuẩn làm việc và mẫu vào ngọn lửa và ghi lại các độ hấp thụ của chúng.

Chú thích 3 – Đo ngay các độ hấp thụ của các chuẩn làm việc và các mẫu vì độ hấp thụ của các mẫu có thể thay đổi theo thời gian.

10 Tính kết quả

10.1 Đọc trực tiếp nồng độ từ thiết bị, là một cách thông dụng trong định lượng. Cách khác, chấm các giá trị hấp thụ nhận được từ việc đo các dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với các nồng độ của mangan và vẽ một đường thẳng nhất qua các điểm đó. Từ đường chuẩn, đọc giá trị của nồng độ mangan tương ứng với độ hấp thụ của mẫu xăng. Báo cáo hàm lượng mangan có trong xăng chính xác đến 0,1 mg/l.

11 Kiểm soát chất lượng

11.1 Khẳng định thực hiện quy trình bằng cách phân tích một mẫu kiểm soát chất lượng là mẫu ổn định và đại diện cho mẫu đang xét.

11.2 Khi các biên bản kiểm soát chất lượng/đảm bảo chất lượng đã hoàn tất, thì chúng có thể được sử dụng để xác nhận độ tin cậy của kết quả thử.

11.3 Khi không có sẵn các biên bản kiểm soát chất lượng/đảm bảo chất lượng, thì có thể sử dụng phụ lục A để xác định độ tin cậy của phép thử.

12 Độ chụm và độ lệch

12.1 Độ chụm – Độ chụm của phương pháp thử nghiệm này như đã thu được bằng khảo sát thống kê các kết quả thử nghiệm liên phòng của 11 mẫu xăng động cơ, có nồng độ từ 0,25 mg/l đến 40 mg/l, tiến hành kép ở 11 phòng thử nghiệm là như sau:

12.1.1 Độ lặp lại - Sự chênh lệch giữa các kết quả thử thu được do cùng một thí nghiệm viên trên cùng một thiết bị, với cùng một mẫu thử như nhau trong một thời gian dài trong điều kiện không đổi, với thao tác bình thường và chính xác, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị dưới đây:

$$0{,}3308 \sqrt{(x + 0{,}1062)} \text{ mg/l} \qquad (1)$$

trong đó: x là trung bình cộng của hai kết quả.

12.1.2 Độ tái lập - Sự chênh lệch giữa hai kết quả đơn lẻ và độc lập thu được do các thí nghiệm viên khác nhau làm việc ở các phòng thử nghiệm khác nhau, trên một mẫu thử như nhau trong một thời gian dài trong điều kiện thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị dưới đây:

$$1{,}650 \sqrt{(x + 0{,}1062)} \text{ mg/l} \qquad (2)$$

trong đó: x là trung bình cộng của hai kết quả.

12.2 Độ lệch - Do không có sẵn chất chuẩn phù hợp, nên không xác định độ lệch của phương pháp này.

Phụ lục A
(Tham khảo)

Kiểm soát chất lượng

A.1 Để khẳng định chất lượng của thiết bị cũng như quy trình thử thì cần phải phân tích một mẫu kiểm soát chất lượng và tốt nhất mẫu này là đại diện cho các mẫu điển hình đã phân tích.

A.2 Trước khi tiến hành quá trình đo, người thực hiện cần xác định giá trị trung bình và các giới hạn kiểm tra của mẫu kiểm soát chất lượng. Xem ASTM D 6299 và ASTM D 6300.

A.3 Ghi lại các kết quả kiểm soát chất lượng và phép phân tích bằng các sơ đồ kiểm tra hoặc các kỹ thuật thống kê tương đương để khẳng định tình trạng kiểm tra thống kê của toàn bộ quá trình thử. Xem ASTM D 6299 và ASTM D 6300. Các số liệu lạc phải điều tra kỹ (các) căn nguyên. Khi cần thiết, các kết quả điều tra sẽ dẫn đến việc phải hiệu chuẩn lại thiết bị.

A.4 Nếu trong phương pháp không qui định rõ thì tần xuất thử nghiệm kiểm soát chất lượng sẽ phụ thuộc vào tính bấp bênh của chất lượng đang đo, vào độ ổn định đã nêu của quá trình thử và các yêu cầu của khách hàng. Nói chung, mẫu kiểm soát chất lượng là các mẫu được kiểm tra phân tích hàng ngày. Tần xuất kiểm soát chất lượng phải tăng nếu số lượng mẫu phân tích hàng ngày lớn. Tuy nhiên, khi đã công bố rằng việc thử nghiệm được tiến hành dưới sự kiểm soát thống kê thì có thể giảm tần suất thử nghiệm kiểm soát chất lượng xuống. Độ chụm của mẫu kiểm soát chất lượng cần phải được định kỳ kiểm tra theo độ chụm của phương pháp thử để đảm bảo chất lượng các số liệu.

A.5 Loại mẫu kiểm soát chất lượng được thử thường xuyên phải là đại diện của các mẫu được phân tích. Phải có sẵn nhiều vật liệu kiểm soát chất lượng để sử dụng cho chu kỳ đã định, các vật liệu này phải đồng nhất và ổn định dưới điều kiện bảo quản xác định.

A.6 Xem thêm ASTM D 6299 và ASTM D 6300 về các hướng dẫn kiểm soát chất lượng và kỹ thuật biểu đồ kiểm soát.