TCVN TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9792:2013
ASTM D 5708 – 11

Xuất bản lần 1

DẦU THÔ VÀ NHIÊN LIỆU CẶN – XÁC ĐỊNH NIKEN, VANADI VÀ SẮT BẰNG PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ PLASMA CẶP CẢM ỨNG (ICP)

Standard test methods for determination of nickel, vanadium, and iron in crude oils and residual fuels by inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectrometry

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 9792:2013 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 5708-11 *Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry*, với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D5708-11 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 9792:2013 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC2 *Nhiên liệu lỏng – Phương pháp thử* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Dầu thô và nhiên liệu cặn – Xác định niken, vanadi và sắt bằng quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cặp cảm ứng (ICP)

Standard test method for determination of nickel, vanadium, and iron in crude oil and residual fuels by inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectrometry

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định các phương pháp xác định niken, vanadi, và sắt trong các loại dầu thô và nhiên liệu cặn bằng phép đo phổ phát xạ nguyên tử plasma cặp cảm ứng (ICP). Tiêu chuẩn này quy định hai phương pháp thử khác nhau.

1.2 Phương pháp A (từ Điều 7 đến 11 và từ Điều 18 đến 22)–ICP được sử dụng để phân tích mẫu hòa tan trong dung môi hữu cơ. Phương pháp này sử dụng các kim loại hòa tan trong dầu để hiệu chuẩn và không áp dụng để xác định định lượng hoặc phát hiện các tạp chất dạng hạt không tan.

1.3 Phương pháp B (từ Điều 12 đến 22)–ICP được sử dụng để phân tích mẫu được phân hủy bằng acid.

1.4 Các dải nồng độ qui định trong các phương pháp thử này được xác định bởi độ nhạy của các thiết bị, lượng mẫu lấy phân tích và thể tích pha loãng. Qui định cụ thể được nêu tại 15.2. Thông thường, giới hạn nồng độ thấp là một vài phần mười của một mg/kg. Các dữ liệu về độ chụm được cung cấp cho các dải nồng độ được quy định tại Điều 21.

1.5 Các giá trị tính theo đơn vị SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị tính ghi trong ngoặc dùng để tham khảo.

1.6 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.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn này. 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).

TCVN 2117 (ASTM D1193), *Nước thuốc thử - Yêu cầu kỹ thuật*

TCVN 6777 (ASTM D 4057), *Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công*

ASTM D1548, *Test method for vanadium in navy special fuel oil (Phương pháp xác định vanadi trong nhiên liệu đốt lò chuyên dụng cho hải quân)*

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 5185, *Test method for determination of additive elements, wear metals, and contaminants in used lubricating oils and determination of selected elements in base oils by Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) (Phương pháp xác định các nguyên tố phụ gia, kim loại mài mòn, và các tạp chất trong dầu bôi trơn đã qua sử dụng và xác định các nguyên tố chọn lọc trong dầu gốc bằng phổ phát xạ nguyên tử plasma cặp cảm ứng (ICP-AES)*

ASTM D6299, *Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance (Phương pháp kỹ thuật thống kê về đảm bảo chất lượng để đánh giá hệ thống thiết bị đo lường phân tích)*

ASTM D7260, *Practice for optimization, calibration, and validation of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) for elemental analysis of petroleum products and lubricants (Phương pháp tối ưu hóa, hiệu chuẩn, và công nhận phổ phát xạ nguyên tử plasma cặp cảm ứng (ICP-AES) đối với phép phân tích nguyên tố của sản phẩm dầu mỏ và dầu bôi trơn).*

3 Tóm tắt phương pháp

3.1 Phương pháp A – Hòa tan 10 g mẫu trong dung môi hữu cơ (**Cảnh báo** – Dễ cháy. Hơi có tính độc) để có được dung dịch mẫu chứa 10 % khối lượng mẫu. Dung dịch được phun sương vào plasma và cường độ của ánh sáng phát ra tại các bước sóng đặc trưng của các chất phân tích được đo tuần tự hoặc đồng thời. Các cường độ này tương ứng với các nồng độ của các chất trên cơ sở sử dụng các số liệu hiệu chuẩn một cách phù hợp.

3.2 Phương pháp B – Cân từ 1 g đến 20 g mẫu vào cốc và phân hủy mẫu bằng acid sulfuric đậm đặc (**Cảnh báo** – Độc. Gây bỏng nặng. Có hại hoặc gây tử vong nếu nuốt hoặc hít phải) và gia nhiệt cốc đến khô. Cần rất thận trọng trong quá trình phân hủy này, vì hơi khói acid gây ăn mòn và hỗn hợp rất dễ bắt lửa. Carbon cặn được đốt hết bằng cách nung đến 525 °C trong lò nung. Cặn vô cơ được hòa tan hết bằng acid nitric (**Cảnh báo** – Độc. Gây bỏng nặng. Có hại hoặc gây tử vong nếu nuốt hoặc hít phải), cô cạn đến bắt đầu khô, hòa tan trong acid nitric loãng và làm đầy đến vạch mức. Dung dịch này được phun sương vào plasma của phổ kế phát xạ nguyên tử. Cường độ của ánh sáng phát ra tại các bước sóng đặc trưng của các kim loại được đo tuần tự hoặc đồng thời. Các cường độ này tương ứng với các nồng độ chất trên cơ sở sử dụng phù hợp các số liệu hiệu chuẩn.

4 Ý nghĩa và sử dụng

4.1 Các phương pháp thử nghiệm này bao gồm phép xác định Ni, V, và Fe trong các loại dầu thô và các loại dầu cặn trong cùng một quy trình. Các phương pháp này bổ sung cho ASTM D 1548, vì tiêu chuẩn này chỉ xác định vanadi.

4.2 Khi nhiên liệu được đốt, vanadi có trong nhiên liệu có thể tạo thành các hợp chất ăn mòn. Giá trị của dầu thô có thể được xác định một phần dựa vào nồng độ của niken, vanadi và sắt. Nicken và vanadi tồn tại ở dạng vết trong các phân đoạn dầu mỏ có thể gây khử hoạt tính xúc tác trong quá trình chế biến. Các phương pháp thử này sử dụng để xác định nồng độ của niken, vanadi và sắt.

5 Độ tinh khiết của thuốc thử

5.1 Trong tất cả các phép thử, sử dụng hóa chất cấp thuốc thử. Nếu không có quy định riêng thì cho phép sử dụng các hóa chất có độ tinh khiết đủ cao để không làm giảm độ chính xác của phép xác định.

5.2 Khi tiến hành xác định các kim loại có nồng độ nhỏ hơn 1 mg/kg, sử dụng các thuốc thử siêu-tinh khiết.

5.3 Độ tinh khiết của nước: Nếu không có quy định riêng thì nước được đề cập đến trong tiêu chuẩn này là nước thuốc thử, loại II như quy định tại TCVN 2117 (ASTM 1193).

6 Lấy mẫu và bảo quản mẫu

6.1 Mục đích của việc lấy mẫu là lấy được các mẫu đại diện cho toàn bộ lượng sản phẩm cần thử. Vì vậy, tiến hành lấy mẫu theo hướng dẫn qui định tại TCVN 6777 (ASTM D 4057) hoặc ASTM D 4177. Mẫu trong bình chứa không được chiếm quá hai phần ba dung tích của bình.

6.2 Trước khi cân, khuấy mẫu và dùng tay lắc bình chứa mẫu. Nếu mẫu không dễ chảy tại nhiệt độ phòng, thì gia nhiệt mẫu trong tủ sấy tại 80 °C hoặc tại nhiệt độ an toàn khác.

Phương pháp A – ICP với dung dịch mẫu có chứa dung môi hữu cơ

7 Thiết bị, dụng cụ

7.1 Phổ kế phát xạ nguyên tử plasma cặp cảm ứng – Phổ kế loại liên tục hoặc đồng thời, có trang bị đèn thạch anh và máy phát tần số-radio để tạo và duy trì plasma, là phù hợp.

7.2 Máy phun sương (Nebulizer) – Sử dụng loại máy phun các chất với hàm lượng chất rắn cao là một lựa chọn và được khuyến cáo nên ưu tiên sử dụng loại máy này làm giảm thiểu khả năng gây tắc. Cũng có thể sử dụng máy phun sương đồng tâm bằng thủy tinh.

7.3 Bơm nhu động – Loại bơm này để sử dụng với các máy phun sương không-tự hút và là tùy chọn đối với các máy phun sương tự hút. Bơm phải đạt tốc độ dòng trong dải từ 0,5 mL/min đến 3 mL/min. Ống bơm phải có khả năng chịu được ít nhất 6 h tiếp xúc với dung môi. Khuyến cáo sử dụng ống làm bằng fluoroelastome copolymer đồng trùng hợp*

7.4 Bình chứa dung dịch mẫu – Bình hoặc chai bằng thủy tinh hoặc bằng nhựa, có nắp xoáy có dung tích phù hợp. Các chai bằng thủy tinh loại một trăm mililit là phù hợp.

8 Thuốc thử

8.1 Dung môi pha loãng – Hỗn hợp các xylen, *o*-xylen, tetralin và các dung môi là hỗn hợp parafin và aromatic là phù hợp. Độ tinh khiết của dung môi có thể ảnh hưởng đến độ chính xác của phép phân tích khi mẫu chứa các chất phân tích với nồng độ thấp (thông thường vài mg/kg).

8.2 Dầu khoáng – Dầu có độ tinh khiết cao như dầu trắng U.S.P.

8.3 Các chất chuẩn cơ kim – Chuẩn bị trước các chất chuẩn đa nguyên tố có chứa các nồng độ 100 mg/kg của từng nguyên tố.

8.4 Các mẫu kiểm soát chất lượng (QC) – Tốt nhất là các phần của một hoặc nhiều sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng có tính bền và đại diện cho các mẫu đang xét. Các mẫu QC này có thể sử dụng để kiểm tra tính hiệu lực của quá trình thử nghiệm như nêu tại Điều 19.

9 Chuẩn bị các dung dịch chuẩn và mẫu thử

9.1 Mẫu trắng – Chuẩn bị mẫu trắng bằng cách pha loãng dầu khoáng với dung môi pha loãng. Nồng độ của dầu khoáng phải bằng 10 % khối lượng. Khuấy kỹ.

9.2 Chất chuẩn kiểm tra – Sử dụng các chất chuẩn cơ kim, dầu khoáng, và dung môi pha loãng, chuẩn bị chất chuẩn kiểm tra có chứa các nồng độ chất phân tích xấp xỉ bằng như nồng độ dự kiến của mẫu thử. Nồng độ của dầu trong chất chuẩn kiểm tra phải bằng 10 % khối lượng.

9.3 Mẫu thử – Cân một phần mẫu đã trộn kỹ trong bình chứa và cho lượng dung môi đủ để đạt được nồng độ của mẫu bằng 10 % khối lượng. Khuấy kỹ.

---

* Vật liệu do E.I duPont sản xuất có tên thương mại là Viton.

9.4 Chất chuẩn làm việc – Chuẩn bị chất chuẩn hiệu chuẩn thiết bị có chứa 10 mg/kg của mỗi nguyên tố vanadi, niken và sắt. Pha chất chuẩn cơ kim với dung môi pha loãng và nếu cần thiết thì thêm cả dầu khoáng để lượng dầu trong các chất chuẩn hiệu chuẩn bằng 10 % khối lượng.

9.5 Các mẫu kiểm soát chất lượng (QC) – Cân một phần mẫu QC đã trộn kỹ trong bình và cho dung môi đủ để có nồng độ mẫu bằng 10 % khối lượng.

10 Chuẩn bị thiết bị

10.1 Tham khảo thêm tiêu chuẩn ASTM D 7260 về việc tối ưu hóa vận hành hệ thống ICP-AES.

10.2 Cần tham khảo các hướng dẫn của nhà sản xuất về vận hành thiết bị ICP. Phương pháp thử này thừa nhận khi vận hành thiết bị IPC cần tuân thủ các quy trình vận hành đúng. Sự khác nhau về thiết kế giữa các thiết bị làm cho việc đưa ra qui định về các thông số vận hành là không khả thi. Các sự khác nhau về mặt thiết kế làm cho qui trình không khả thi khi quy định các thông số yêu cầu.

10.3 Ấn định các thông số vận hành phù hợp với tài liệu hướng dẫn của thiết bị sao cho các chất phân tích đang xét có thể xác định được. Các thông số bao gồm: *(1)* nguyên tố, *(2)* bước sóng phân tích, *(3)* các bước sóng hiệu chỉnh nền (tùy chọn), *(4)* các hệ số hiệu chỉnh giữa các nguyên tố (xem 10.4), *(5)* thời gian liên kết từ 1 s đến 10 s, *(6)* hai đến năm lần kết hợp lặp lại liên tiếp. Các bước sóng được khuyến nghị nêu tại Bảng 1.

Bảng 1– Các nguyên tố xác định và các bước sóng khuyến nghị

Chú thích – Nên sử dụng các bước sóng này. Các bước sóng này không đại diện cho tất cả các lựa chọn.

Nguyên tố	Bước sóng, nm
Sắt	259,94; 238,20
Niken	231,60; 216,56
Vanadi	292,40; 310,22

10.4 Nhiễu phổ – Kiểm tra tất cả các nhiễu phổ dự kiến đối với chất phân tích. Nếu cần phải hiệu chỉnh nhiễu, tuân thủ theo hướng dẫn vận hành của nhà sản xuất để xây dựng và áp dụng các hệ số hiệu chỉnh.

10.4.1 Các nhiễu phổ thường có thể tránh được bằng cách chọn lựa thận trọng các bước sóng phân tích. Nếu không tránh được sự nhiễu phổ, thì cần lập các hiệu chỉnh cần thiết sử dụng phần mềm máy tính do nhà sản xuất thiết bị cung cấp, hoặc bằng cách sử dụng phương pháp thực nghiệm nêu tại ASTM D 5185.

10.5 Tham khảo các hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị để vận hành thiết bị với các dung môi hữu cơ.

10.6 Trong quá trình làm nóng thiết bị, tiến hành phun sương dung dịch mẫu trắng. Kiểm tra sự tích lũy carbon của đèn. Nếu xuất hiện sự tích lũy carbon, thay đèn và điều chỉnh các điều kiện vận hành để giải quyết vấn đề này.

10.6.1 Lượng carbon tích lũy trong đèn có thể do sự điều chỉnh tốc độ dòng argon không đúng, tốc độ phun sương không chính xác và định vị ống phun của đèn quá sát với cuộn tải. Cặn carbon có thể làm mất hiệu lực việc hiệu chuẩn và dập tắt plasma.

11 Hiệu chuẩn và phân tích

11.1 Sử dụng mẫu trắng và chất chuẩn làm việc, thực hiện hiệu chuẩn hai-điểm khi bắt đầu quá trình phân tích từng loạt mẫu. Có thể sử dụng các chuẩn làm việc bổ sung, nếu cần.

11.2 Sử dụng chất chuẩn kiểm tra để xác định độ chính xác của việc hiệu chuẩn đối với từng chất phân tích. Khi kết quả nhận được đối với chất chuẩn kiểm tra không nằm trong khoảng ± 5 % của nồng độ dự kiến đối với từng chất phân tích, thì cần thực hiện hành động khắc phục và lặp lại phép hiệu chuẩn.

11.3 Phân tích mẫu thử theo các điều kiện giống như khi phân tích các chất chuẩn hiệu chuẩn (tức là thời gian liên kết như nhau, các điều kiện plasma giống nhau, v.v..). Tính các nồng độ bằng cách nhân nồng độ xác định được đối với dung dịch mẫu thử với hệ số pha loãng. Việc tính các nồng độ có thể thực hiện thủ công hoặc bằng máy tính nếu có sẵn chương trình kèm theo.

11.4 Khi các cường độ đo được đối với dung dịch thử vượt quá các cường độ tương ứng đối với chất chuẩn làm việc, thì cần đảm bảo rằng đường chuẩn là tuyến tính với nồng độ của nguyên tố trong dung dịch mẫu thử, hoặc pha loãng dung dịch mẫu thử với dung dịch mẫu trắng và tiến hành thử lại.

11.5 Thực hiện phân tích mẫu chuẩn kiểm tra sau từng đợt năm lần phân tích mẫu thử. Nếu bất kỳ kết quả nào không nằm trong khoảng 5 % nồng độ dự kiến, thì thực hiện hành động khắc phục, hiệu chuẩn lại và tiến hành phân tích lại các dung dịch mẫu tính từ các phép phân tích chất chuẩn kiểm tra được chấp nhận trước đó.

11.6 Khuyến cáo nên sử dụng hiệu chỉnh nền phổ, đặc biệt khi các dung dịch mẫu thử có chứa các chất phân tích có nồng độ thấp (thông thường nhỏ hơn 1 mg/kg). Khi các nồng độ là thấp, các sự thay đổi nền sinh ra do sự thay đổi trong thành phần của các dung dịch mẫu thử, có thể gây ảnh hưởng đến độ chính xác của phép phân tích. Sự hiệu chỉnh nền làm giảm thiểu các sai số do các cường độ nền thay đổi.

Phương pháp B – ICP sau khi phân hủy mẫu bằng acid

12 Thiết bị, dụng cụ

12.1 Xem từ 7.1 đến 7.4.

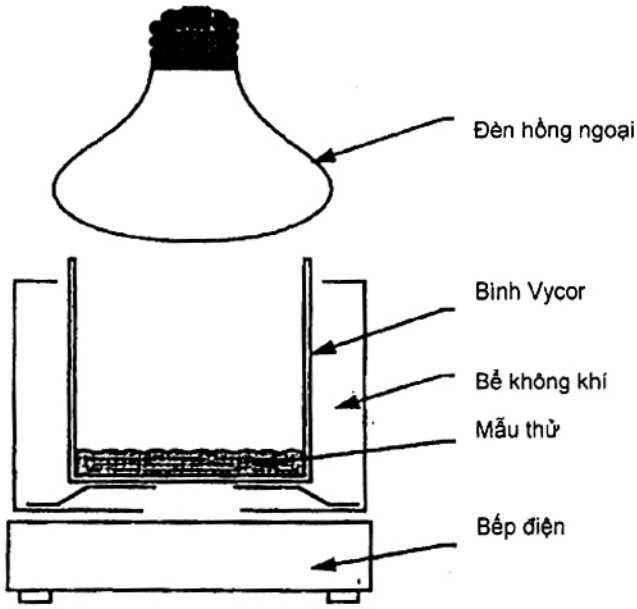
12.2 Thiết bị phân hủy mẫu (tùy chọn) – Thiết bị được mô tả như trên Hình 1. Thiết bị gồm có một cốc thử bằng silica hoặc borosilicate dung tích 400 mL dùng cho mẫu thử, một bể không khí (Hình 2) được đặt trên bếp điện và một đèn hồng ngoại 250 W treo cao 2,54 cm (1 in.) trên bể không khí. Sử dụng máy biến áp kiểm soát điện áp của đèn.

12.3 Dụng cụ thủy tinh – Cốc thử bằng silica hoặc borosilicate dung tích 400 mL, các bình có dung tích khác nhau, và các pipet có các dung tích khác nhau. Khi xác định các nồng độ thấp hơn 1 mg/kg, tất cả các dụng cụ thủy tinh phải được làm sạch cẩn thận và tráng bằng nước.

12.4 Lò nung chạy bằng điện – Có khả năng duy trì nhiệt độ bằng 525 °C ± 25 °C và đủ lớn để chứa được các cốc dung tích 400 mL. Khả năng thông khí oxy của lò là ưu thế và tùy chọn.

12.5 Bể cách thủy (tùy chọn).

12.6 Bếp điện có kiểm soát nhiệt độ (tùy chọn).



Hình 1 – Thiết bị phân hủy mẫu

13 Thuốc thử

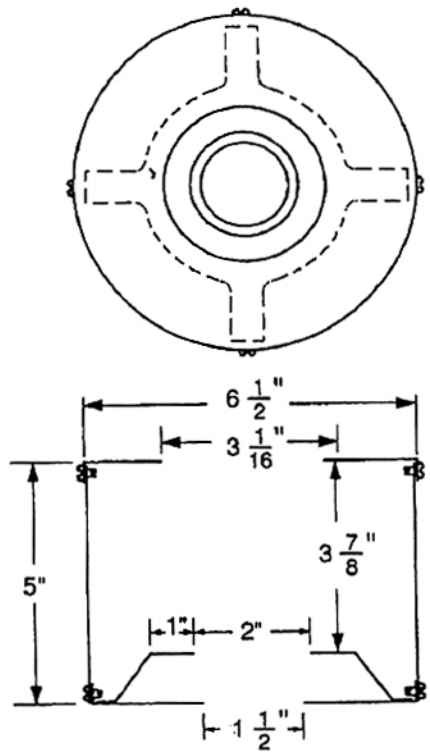
13.1 Các dung dịch chuẩn dạng nước – Các dung dịch chuẩn dạng nước với nồng độ 1000 mg/L của riêng từng nguyên tố vanadi, niken và sắt.

13.2 Acid nitric – Acid nitric đậm đặc, HNO_3.

13.3 Acid nitric (1+1) – Cẩn thận vừa rót vừa khuấy một thể tích acid nitric đậm đặc vào một thể tích nước.

13.4 Acid nitric loãng (19+1) – Cẩn thận vừa rót vừa khuấy một thể tích acid nitric đậm đặc với mười chín thể tích nước.

13.5 Acid sulfuric – Acid sulfuric đậm đặc, H_2SO_4.



CHÚ THÍCH: Tất cả các bộ phận bằng nhôm 16-gause (1,5 mm, 0,060 in.). Các kích thước tính theo inch.

Tính tương đương của đơn vị đo

mm	in.	mm	in.
25,4	1	98,4	3 7/8
38,1	1 1/2	127	5
50,8	2	165,1	6 1/2
77,8	3 1/16		

Hình 2 – Bể không khí

14 Chuẩn bị các chất chuẩn và các mẫu kiểm soát chất lượng (QC)

14.1 Chất chuẩn trắng – Pha loãng acid nitric (19+1).

14.2 Chất chuẩn đa nguyên tố – Sử dụng các dung dịch chuẩn dạng nước, chuẩn bị chất chuẩn đa nguyên tố có chứa 100 mg/L của từng nguyên tố vanadi, niken và sắt.

14.3 Chất chuẩn làm việc – Pha loãng chất chuẩn đa nguyên tố mười lần với acid nitric loãng.

14.4 Chất chuẩn kiểm tra – Chuẩn bị các chất chuẩn kiểm tra hiệu chuẩn theo cách giống như chuẩn bị các chất chuẩn làm việc và chuẩn bị chúng ở các nồng độ phân tích điển hình của mẫu cần được phân tích.

14.5 Mẫu kiểm soát chất lượng (QC) – Theo Điều 15 sử dụng các mẫu QC làm mẫu thử.

15 Chuẩn bị mẫu thử

15.1 Cân vào cốc thử một lượng mẫu ước lượng có chứa nồng độ trong khoảng từ 0,0025 mg đến 0,12 mg của từng nguyên tố kim loại sẽ được xác định. Thông thường khối lượng mẫu là 10 g. Cho 0,5 mL H_2SO_4 tương ứng từng gam mẫu.

CHÚ THÍCH 1: Nếu muốn mở rộng các giới hạn nồng độ thấp hơn, khuyến cáo nên phân hủy mẫu tăng dần đến tối đa là 100 g theo từng lượng 10 g. Không nhất thiết phải phá hủy hết tất cả các chất hữu cơ mỗi lần trước khi cho các lượng bổ sung của mẫu và acid. Khi muốn xác định các nồng độ cao hơn, thì giảm cỡ mẫu tương ứng.

15.2 Đồng thời chuẩn bị các mẫu thử trắng sử dụng cùng lượng acid sulfuric như lượng đã sử dụng để phân hủy mẫu. Tiến hành tất cả các bước qui định trong điều này. (**Cảnh báo** – Các mẫu thử trắng là quan trọng khi xác định các nồng độ nhỏ hơn 1 mg/kg. Để đơn giản hóa phép phân tích, sử dụng cùng thể tích acid và cùng lượng pha loãng như đã sử dụng đối với các mẫu. Ví dụ, nếu 20 g mẫu được phân hủy thì sử dụng 10 mL acid sulfuric cho mẫu thử trắng).

15.3 Việc sử dụng bể không khí (Hình 2) là tùy chọn để giảm thiểu sự bắn tung tóe và tạo bọt. Đặt cốc thử trong bể không khí đã được đặt trong tủ hốt. Lúc này bếp điện chưa được bật. Vừa dùng đèn hồng ngoại từ từ gia nhiệt từ trên xuống (Hình 1) đồng thời vừa khuấy mẫu bằng que khuấy thủy tinh. Khi quá trình phân hủy mẫu diễn ra (nhận biết qua hiện tượng sủi bọt và bọt), điều khiển nhiệt của đèn hồng ngoại để duy trì khói thoát ra đều đặn. Phải luôn luôn chú ý theo dõi từng hỗn hợp mẫu cho đến khi hết khả năng mẫu bị bắn ra hoặc bị tạo bọt. Sau đó từ từ tăng nhiệt độ của cả bếp điện và đèn cho đến khi mẫu bị khử thành tro than.

15.4 Nếu không sử dụng bể không khí, gia nhiệt mẫu và acid trên bếp điện có kiểm soát nhiệt độ. Theo dõi phản ứng phân hủy và điều chỉnh nhiệt độ của bếp điện theo các hướng dẫn tại 15.3. (**Cảnh báo** – Nóng, có khói, acid sulfuric đậm đặc là acid oxy hóa mạnh. Người phân tích nên làm

việc trong môi trường có tủ hốt thông thoáng tốt và đeo găng tay cao su và che mặt phù hợp để phòng tránh khi acid bắn ra).

15.5 Đặt mẫu vào trong lò nung được duy trì tại 525 °C ± 25 °C. Tuy không bắt buộc, nhưng có thể cho dòng oxy từ từ vào lò để xúc tiến quá trình oxy hóa. Tiếp tục gia nhiệt cho đến khi carbon bị loại ra hoàn toàn.

15.6 Hòa tan cặn vô cơ bằng cách rửa thành cốc thử bằng khoảng 10 mL HNO_3 1+1. Đun trong bể cách thủy khoảng từ 15 min đến 30 min. Chuyển sang bếp điện và cho bay hơi từ từ đến khi bắt đầu khô.

15.7 Rửa thành cốc thử bằng khoảng 10 mL acid nitric loãng. Đun trên bể cách thủy cho đến khi tất cả các muối tan hết. Để nguội. Chuyển định lượng sang bình định mức có dung tích phù hợp và pha loãng đến vạch mức bằng acid nitric loãng. Đây là dung dịch mẫu thử.

16 Chuẩn bị thiết bị

16.1 Xem từ 10.2 đến 10.4

17 Hiệu chuẩn và phân tích

17.1 Xem Điều 11.

17.2 Phân tích mẫu trắng (xem 15.2) và hiệu chỉnh các kết quả nhận được đối với các dung dịch mẫu thử bằng cách trừ đi các kết quả của mẫu trắng.

18 Tính toán kết quả

18.1 Đối với Phương pháp A, sử dụng Công thức (1) tính nồng độ của từng chất phân tích có trong mẫu:

$$\text{Nồng độ chất phân tích, mg/kg} = C \times F \qquad (1)$$

trong đó

C là nồng độ chất phân tích trong dung dịch mẫu thử, tính bằng mg/kg;

F là hệ số pha loãng.

18.2 Đối với Phương pháp B, sử dụng Công thức (2) tính nồng độ của từng chất phân tích có trong mẫu:

$$\text{Nồng độ chất phân tích, mg/kg} = (C \times V \times F)/W \qquad (2)$$

trong đó

C là nồng độ chất phân tích trong dung dịch mẫu thử (đã hiệu chỉnh trừ đi nồng độ xác định được trong mẫu trắng), tính bằng mg/L;

V là thể tích dung dịch mẫu thử, tính bằng mL;

F là hệ số pha loãng;

W là khối lượng mẫu, tính bằng gam.

19 Kiểm soát chất lượng

19.1 Khẳng định hiệu quả của qui trình thử bằng cách phân tích mẫu kiểm soát chất lượng (QC) (9.5 đối với Phương pháp A hoặc 14.5 đối với Phương pháp B).

19.1.1 Khi đã có thiết lập biên bản Kiểm soát chất lượng (QC)/Đảm bảo chất lượng (QA), cho các thiết bị thử, có thể sử dụng các biên bản này để khẳng định độ tin cậy của kết quả thử.

19.1.2 Khi chưa có thiết lập biên bản Kiểm soát chất lượng (QC)/Đảm bảo chất lượng (QA) cho các thiết bị thử, có thể sử dụng Phụ lục A.1 như hệ thống QC/QA.

20 Báo cáo kết quả

Báo cáo nồng độ theo mg/kg đến ba chữ số có nghĩa.

21 Độ chụm và độ chệch

21.1 Độ chụm của các phương pháp này được xác định theo phương pháp nghiên cứu thống kê các kết quả giữa các phòng thử nghiệm. Đối với Phương pháp A, mười một phòng thử nghiệm đã tham gia trong chương trình nghiên cứu liên phòng. Hỗn hợp các xylen, *o*-xylen, và tetralin đã được sử dụng tốt với vai trò là các dung môi pha loãng. Một phòng thử nghiệm lưu ý khi sử dụng kerosin (dầu hỏa) làm dung môi đã có hiện tượng kết tủa trong một vài phút. Bơm nhu động đã được tất cả các phòng thử nghiệm sử dụng. Khoảng một nửa trong số các phòng thử nghiệm đã sử dụng máy phun các chất có hàm lượng chất rắn cao. Khoảng một nửa trong số các phòng thử nghiệm sử dụng hiệu chỉnh nền. Đối với Phương pháp B, tám phòng thử nghiệm đã tham gia trong chương trình nghiên cứu liên phòng. Bơm nhu động được sử dụng ở tất cả các phòng thử nghiệm, trừ một phòng không sử dụng loại bơm này. Hầu hết các phòng thử nghiệm không sử dụng máy phun các chất có hàm lượng chất rắn cao. Khoảng một nửa số phòng thử nghiệm

sử dụng hiệu chính nền. Một bộ thử nghiệm bao gồm bảy mẫu (trong đó có bốn mẫu dầu cặn và ba mẫu dầu thô). Một mẫu cặn là của NIST SRM 1618, và một mẫu dầu thô là NIST RM 8505*.

21.1.1 *Độ lặp lại* - Sự chênh lệch giữa các kết quả liên tiếp thu được do cùng một thí nghiệm viên tiến hành trên cùng một thiết bị, cùng mẫu thử trong một thời gian dài có điều kiện thử không đổi, với thao tác bình thường và chính xác theo phương pháp thử, chỉ một trong hai mươi kết quả được vượt giá trị nêu tại Bảng 2 và Bảng 3.

Bảng 2 – Độ lặp lại

CHÚ THÍCH: X là nồng độ trung bình, mg/kg.

Nguyên tố	Dải nồng độ, mg/kg	Phương pháp thử	Độ lặp lại, mg/kg
Vanadi	50 – 500	A	$0,07X^{0,88}$
		B	$0,02X^{1,1}$
Niken	10 – 100	A	$0,01X^{1,3}$
		B	$0,02X^{1,2}$
Sắt	1 – 10	A	$0,22X^{0,30}$
		B	$0,23X^{0,67}$

Bảng 3 – Độ lặp lại tính được (mg/kg) tại các nồng độ đã chọn (mg/kg)

Nguyên tố	Phương pháp thử	Nồng độ				
		1	10	50	100	500
Vanadi	A	...	...	2,2	4,0	17
	B			1,5	3,2	19
Niken	A	...	0,20	1,6	4,0	...
	B		0,32	2,2	5,0	
Sắt	A	0,22	0,44	...	...	...
	B	0,23	1,08			

21.1.2 *Độ tái lập* - Sự chênh lệch giữa hai kết quả đơn lẻ và độc lập thu được do các thí nghiệm viên khác nhau tiến hành ở những phòng thí nghiệm khác nhau, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài, với thao tác bình thường và chính xác theo phương pháp thử, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt giá trị nêu tại Bảng 4 và Bảng 5.

21.2 *Độ chệch* – Độ chệch được xác định từ các kết quả nhận được trên hai mẫu NIST. Đối với Phương pháp A và B, các giá trị trung bình của các giá trị báo cáo đối với V và Ni chênh lệch so

* Các mẫu này sẵn có tại Viện Tiêu chuẩn và công nghệ quốc gia Mỹ, 100 Bureau., Stoap 3460, Gaithersburg, MD 20899-3460.

với các giá trị dự kiến tương ứng không nhiều hơn độ lặp lại của phép thử. Các chất chuẩn đối với Fe đã có sẵn vì vậy không xác định độ chệch.

Bảng 4 – Độ tái lập

CHÚ THÍCH: X là nồng độ trung bình, mg/kg.

Nguyên tố	**Dải nồng độ,** mg/kg	**Phương pháp thử**	**Độ lặp lại,** mg/kg
Vanadi	50-500	A	$0,12X^{1,1}$
		B	$0,10X^{1,1}$
Niken	10-100	A	$0,41X^{0,78}$
		B	$0,05X^{1,3}$
Sắt	1-10	A	$0,68X^{0,35}$
		B	$0,91X^{0,51}$

Bảng 5 – Độ tái lập tính được (mg/kg) tại các nồng độ đã chọn

Nguyên tố	**Phương pháp thử**	**Nồng độ**				
		1	10	50	100	500
Vanadi	A	...	...	8,9	19	112
	B			7,4	16	93
Niken	A	...	2,5	8,7	15	...
	B		1,0	8,1	20	
Sắt	A	0,68	1,5	...	...	...
	B	0,91	2,9			

Phụ lục A
(tham khảo)

A.1 Kiểm soát chất lượng

A.1.1 Khẳng định hiệu quả làm việc của thiết bị hoặc của qui trình thử nghiệm bằng cách phân tích mẫu kiểm soát chất lượng (QC).

A.1.2 Trước khi theo dõi quá trình đo, người sử dụng phương pháp cần xác định giá trị trung bình và các giới hạn kiểm soát của mẫu QC (xem ASTM D 6299 và *ASTM MNL* 7[1)]).

A.1.3 Ghi lại các kết quả QC và phân tích bằng các biểu đồ kiểm soát hoặc các phương pháp thống kê tương đương để đánh giá tình trạng kiểm soát về mặt thống kê của toàn bộ quá trình thử nghiệm (xem ASTM D 6299 và *ASTM MNL* 7). Bất kỳ các số liệu lạc phải được nghiên cứu tìm hiểu kỹ để tìm (các) nguyên nhân gốc rễ. Các kết quả của quá trình điều tra này có thể dẫn đến việc hiệu chuẩn lại thiết bị nhưng không nhất thiết.

A.1.4 Nếu trong phương pháp thử không nêu rõ về tần suất thử nghiệm QC thì tần suất này sẽ phụ thuộc vào yêu cầu về chất lượng cần đo, độ ổn định của quá trình thử nghiệm và phụ thuộc vào các yêu cầu của khách hàng. Thông thường tiến hành phân tích mẫu QC hàng ngày đối với các mẫu thường ngày. Tần suất kiểm tra có thể tăng lên nếu số lượng mẫu phân tích hàng ngày lớn. Tuy nhiên khi phép thử đã được chứng minh là nằm trong phạm vi kiểm soát thống kê thì tần suất thử nghiệm QC có thể giảm đi. Phải kiểm tra định kỳ độ chụm của phép thử mẫu QC theo độ chụm của phương pháp thử qui định để đảm bảo chất lượng các số liệu.

A.1.5 Khuyến cáo là mẫu QC kiểm tra thường xuyên phải đại diện cho mẫu phân tích hàng ngày. Cung cấp sẵn một lượng mẫu QC dư để dùng cho một thời gian, các mẫu này phải đồng nhất và ổn định dưới các điều kiện bảo quản đã biết.

A.1.6 Xem thêm các hướng dẫn trong ASTM D 6299 và ASTM MNL 7[1] về QC và phương pháp lập biểu đồ kiểm soát.

A.2 Các gợi ý hữu ích để thực hiện các phương pháp thử TCVN 9792 (ASTM D 5708)

A.2.1 Điều rất quan trọng là cần đồng nhất dầu thô hoặc nhiên liệu đốt lò trong bình chứa mẫu để lấy được mẫu thử đại diện. Nếu không thì có thể dẫn đến các kết quả sai.

A.2.2 Thực hiện các phép thử nơi có tủ hốt thông thoáng tốt, và sử dụng các phương tiện bảo vệ đầy đủ như mô tả trong các kỹ thuật an toàn phù hợp.

---

[1] ASTM MNL 7 Hướng dẫn trình bày phân tích biểu đồ kiểm soát dữ liệu, xuất bản lần thứ 6 ASTM, W. Conshohocken

A.2.3 Kiểm tra các bộ kiểm soát nhiệt độ và độ ẩm trong phòng thử nghiệm có chứa các thiết bị ICPAES và kiểm định đầy đủ để tiến hành các phép phân tích đảm bảo chụm và chính xác. Đảm bảo các điều kiện môi trường ổn định trong suốt quá trình sử dụng.

A.2.4 Kiểm tra độ chính xác của các nồng độ nguyên tố chứa trong các chuẩn hiệu chuẩn thương phẩm trước khi sử dụng bằng cách so sánh với các chuẩn sơ cấp phù hợp, hoặc bằng phương pháp phân tích độc lập.

A.2.5 Kiểm tra xác nhận sự vắng mặt của các chất phân tích trong tất cả các dung môi và các thuốc thử sử dụng, bằng cách tiến hành quét theo bước sóng. Cường độ thực phải là zero.

A.2.6 Lập kế hoạch về tần suất chuẩn bị các chất chuẩn hiệu chuẩn bằng thí nghiệm. Trước mỗi loạt các phép đo hoặc hàng ngày thực hiện pha mới các chất chuẩn làm việc và chuẩn kiểm tra tùy theo yêu cầu.

A.2.7 Kiểm tra sự tuyến tính của các đường chuẩn của từng chất phân tích ba tháng một lần hoặc thường xuyên hơn.

A.2.8 Kiểm tra các đèn trước khi sử dụng để phát hiện các vết nứt và loại bỏ hoặc sửa chữa các đèn này, tùy điều kiện tương ứng.

A.2.9 Sử dụng các đèn sạch, không có carbon tích lũy.

A.2.10 Thay hoặc làm sạch các lõi tải nếu quan sát thấy chúng bị oxy hóa.

A.2.11 Để thiết bị nóng lên trong vòng ít nhất 30 min hoặc lâu hơn như theo khuyến cáo của nhà sản xuất.

A.2.12 Hàng ngày kiểm tra bằng cách quan sát trực tiếp ống bơm nhu động để phát hiện các vết nứt và thay thế nếu bị hỏng. Kiểm tra xác nhận ống thông hơi hàng ngày.

A.2.13 Tiến hành thực hiện mẫu trắng và chất chuẩn kiểm tra tương ứng sau mỗi lần thử mẫu lần thứ năm hoặc khi thời gian trôi qua tính từ sau khi kết thúc phép phân tích cuối cùng đạt ít nhất 30 min. Hiệu chuẩn lại nếu cường độ của chất chuẩn chênh nhiều hơn 5 % so với cường độ trước đó.

A.2.14 Giữa các phép đo cần bố trí thời gian súc rửa đủ (không ít hơn 60 s) để tránh các ảnh hưởng của bộ nhớ. Xuất hiện sự ảnh hưởng của bộ nhớ trong trường hợp, khi tiến hành nhiều phép đo, nếu thay vì sự ổn định, quan sát thấy tín hiệu giảm đột ngột.

A.2.15 Nếu có thể, thì sử dụng các bước sóng của pic và của nền khuyến nghị nêu trong phương pháp. Khi có sự lựa chọn, ví dụ như với các thiết bị tiếp theo, thì lựa chọn các bước sóng cho các tín hiệu từ 100 đến 1000 lần giới hạn phát hiện. Và cũng đảm bảo rằng các bước sóng đã chọn không bị ảnh hưởng bởi từ các nguyên tố bất ngờ, không dự kiến được.

A.2.16 Kiểm tra tất cả các nhiễu phổ đã dự kiến từ các nguyên tố có mặt trong mẫu thử. Áp dụng theo hướng dẫn vận hành của nhà sản xuất để xây dựng và sử dụng các hệ số hiệu chỉnh để bù cho các hiện tượng nhiễu. Tránh các nhiễu phổ khi có thể bằng cách lựa chọn một cách thận trọng

chiều dài bước sóng hoặc bằng cách so sánh các kết quả của hai bước sóng khác nhau đối với cùng một nguyên tố. Xem hướng dẫn tại phần nhiễu phổ nêu trong phương pháp này.

A.2.17 Đảm bảo rằng các nguyên tố không phản ứng lẫn nhau sinh ra các hợp chất không tan khi chuẩn bị các chất chuẩn đa nguyên tố.

A.2.18 Mặc dù sử dụng máy phun loại Babington cho các chất có có hàm lượng chất rắn cao là tùy chọn trong phương pháp này, nhưng rất khuyến khích sử dụng loại máy phun này để tránh các hiện tượng tắc nghẽn.

A.2.19 Pha loãng các mẫu và các chất chuẩn đến mức tối đa có thể để giảm thiểu các ảnh hưởng của vận chuyển mẫu qua máy phun sương gây ra do dầu có độ nhớt cao hoặc các chất cải thiện độ nhớt và các phụ gia có trong dầu, và để giảm các nhiễu phổ tiềm ẩn. Cả hai dung dịch mẫu và dung dịch chất chuẩn đều không nên chứa nhiều hơn 10 % khối lượng dầu.

A.2.20 Đảm bảo rằng các dung dịch chuẩn có chứa cùng số phần trăm khối lượng dầu như các dung dịch mẫu thử. Duy trì lượng chính xác của dầu bằng cách pha thêm dầu gốc không có chất phân tích vào. Duy trì tỷ lệ không đổi của dầu và dung môi khi pha loãng.

A.2.21 Phải sử dụng quy trình chuẩn nội nêu trong phương pháp thử này để loại bỏ các ảnh hưởng của vận chuyển mẫu qua máy phun sương. Cho nồng độ nguyên tố chất chuẩn nội giống chính xác như cho vào tất cả các dung dịch mẫu và dung dịch chất chuẩn.

A.2.22 Kiểm tra lượng carbon tích lũy trên đèn khi phun chất chuẩn làm việc. Cần điều chỉnh thích hợp để loại bỏ hiện tượng tích lũy carbon. Các điều chỉnh có thể gồm các bước sau:

A.2.22.1 Giảm tốc độ bơm.

A.2.22.2 Tăng dòng khí phụ trợ.

A.2.22.3 Sử dụng khoang bơm lạnh.

A.2.22.4 Pha loãng mẫu.

A.2.22.5 Thực hiện các điều chỉnh nêu trong sổ tay của thiết bị.

A.2.23 Sự khác nhau về độ nhớt của các dung dịch mẫu thử và dung dịch chuẩn có thể gây ra sự khác nhau về tốc độ hút, gây bất lợi cho độ chính xác của phép phân tích. Sử dụng dầu gốc không có chất phân tích và có độ nhớt tại nhiệt độ phòng càng gần sát với độ nhớt của mẫu được phân tích càng tốt. Các ảnh hưởng này có thể được giảm thiểu bằng cách sử dụng bơm nhu động. Việc sử dụng bơm nhu động rất được khuyến khích để cung cấp lưu lượng dung dịch không đổi.