

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 6701:2011  
ASTM D 2622 – 10**

Xuất bản lần 3

**SẢN PHẨM DẦU MỎ – PHƯƠNG PHÁP  
XÁC ĐỊNH LƯU HUỖNH BẰNG PHỔ HUỖNH QUANG  
BƯỚC SÓNG TÁN XẠ TIA X**

*Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive  
X-ray fluorescence spectrometry*

**HÀ NỘI – 2011**

**Lời nói đầu**

**TCVN 6701:2011** thay thế TCVN 6701 : 2007

**TCVN 6701:2011** được xây dựng trên cơ sở hoàn toàn tương đương với ASTM D 2622 – 10 *Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength 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 2622 – 10 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

**TCVN 6701:2011** 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.

## Sản phẩm dầu mỏ — Phương pháp xác định lưu huỳnh bằng phổ huỳnh quang bước sóng tán xạ tia X

*Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

### 1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng có trong sản phẩm dầu mỏ ở dạng một pha và ở dạng lỏng trong điều kiện môi trường, có thể hoá lỏng khi đun nhẹ hoặc ở dạng hoà tan trong dung môi hữu cơ thích hợp. Các loại sản phẩm này bao gồm nhiên liệu điêzen, nhiên liệu phản lực, dầu hoả, hoặc các dầu chưng cất khác, naphta, dầu cặn, dầu gốc, dầu thủy lực, dầu thô, xăng không chì, xăng và điêzen sinh học.

1.2 Dải đo của phương pháp này là khoảng giữa giá trị giới hạn định lượng tổng (PLOQ) (tính theo qui trình phù hợp ASTM D 6259) hàm lượng lưu huỳnh tổng từ 3 mg/kg và đến mức cao nhất trong chương trình thử nghiệm chéo là 4,6 % khối lượng.

CHÚ THÍCH 1: Các thiết bị dùng trong phương pháp này có thể có độ nhạy khác nhau. Khả năng áp dụng phương pháp này đối với nồng độ lưu huỳnh dưới 3 mg/kg có thể xác định trên cơ sở riêng với thiết bị WDXRF có khả năng đo các mức thấp hơn, nhưng không áp dụng được độ chụm của phương pháp này.

1.2.1 Các giá trị giới hạn định lượng (LOQ) và độ chụm của phương pháp đối với thiết bị cụ thể của phòng thử nghiệm phụ thuộc vào nguồn năng lượng của thiết bị (năng lượng cao hoặc thấp), loại mẫu và phương pháp thực hành của phòng thử nghiệm để tiến hành theo phương pháp này.

1.3 Các mẫu chứa hơn 4,6 % khối lượng lưu huỳnh có thể được pha loãng để đưa nồng độ lưu huỳnh của mẫu đã được pha loãng đến phạm vi qui định của phương pháp. Các mẫu pha loãng có thể có các sai số cao hơn so với các mẫu không pha loãng như qui định tại Điều 14.

1.4 Các mẫu dễ bay hơi (như xăng có áp suất hơi cao hoặc hydrocacbon sáng) có thể không phù hợp với độ chụm qui định, do sự thất thoát các phần nhẹ trong quá trình phân tích.

1.5 Nguyên tắc cơ bản của phương pháp này là nền mẫu và nền mẫu chuẩn phải rất tương xứng, hoặc các sự chênh lệch nền phải được giải thích (xem 12.2). Sự không tương xứng có thể do tỷ lệ C/H giữa các mẫu và mẫu chuẩn chênh nhau, hoặc do sự có mặt của các nguyên tố gây ảnh hưởng (xem Bảng 1).

## TCVN 6701:2011

1.6 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Trong tiêu chuẩn này không sử 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 khoẻ cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

**Bảng 3 – Nồng độ của các nguyên tố gây ảnh hưởng**

Nguyên tố	Phần trăm khối lượng cho phép
Phospho	0,3
Kẽm	0,6
Bari	0,8
Chì	0,9
Canxi	1
Clo	3
Oxy	2,8
FAME (xem Chú thích 16)	25
Etanol (Chú thích 16)	8,6
Metanol (Chú thích 16)	6

## 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là rất cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn này. 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, bổ sung (nếu có).

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

TCVN 3172 (ASTM D 4294) *Dầu mỡ và sản phẩm dầu mỡ – Phương pháp xác định lưu huỳnh bằng phổ huỳnh quang tán xạ năng lượng tia X.*

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

ASTM D 4927 *Test method for elemental analysis of lubricant and additive components – Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by wavelength-dispersive X-Ray fluorescence spectroscopy (Phương pháp phân tích các nguyên tố thành phần của dầu bôi trơn và phụ gia – Bari, canxi, photpho, lưu huỳnh và kẽm bằng phổ huỳnh quang tán xạ bước sóng tia-X).*

ASTM D 6259 *Practice for determination of pooled limit of quantitation (Phương pháp xác định giới hạn của phép định lượng).*

ASTM D 6299 *Practice for applying statistical quality assurance techniques to evaluate analytical measurement system performance (Phương pháp kỹ thuật thống kê về đảm bảo chất lượng để đánh giá tính năng hệ thống thiết bị đo lường phân tích).*

ASTM D 7393 *Practice for optimization, sample handling, calibration and validation of X-ray fluorescence spectrometry method for elemental analysis of petroleum products and lubricants (Phương pháp tối ưu hóa, bảo quản mẫu, hiệu chuẩn và phê duyệt phương pháp phổ huỳnh quang tia X đối với phép phân tích 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 specification (Phương pháp sử dụng các con số có nghĩa trong các số liệu thử nghiệm để xác định sự phù hợp với tiêu chuẩn kỹ thuật).*

### **3 Tóm tắt phương pháp**

Chiếu chùm tia X qua mẫu và đo cường độ pic của vạch  $K\alpha$  của lưu huỳnh tại bước sóng 0,5373 nm. Lấy cường độ pic trừ đi cường độ của nền đo được tại bước sóng 0,5190 nm (hoặc tại 0,5437 nm nếu sử dụng ống phát Rh). So sánh tốc độ đếm thực với đường chuẩn đã được chuẩn bị trước hoặc công thức để thu được nồng độ lưu huỳnh theo mg/kg hoặc phần trăm khối lượng (xem Điều 12).

### **4 Ý nghĩa và sử dụng**

**4.1** Tiêu chuẩn này qui định phương pháp đo nhanh và chính xác tổng hàm lượng lưu huỳnh có trong dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ với sự chuẩn bị mẫu tối thiểu. Thời gian cho một lần phân tích thông thường từ 1 min đến 2 min trên một mẫu.

**4.2** Chất lượng của nhiều loại sản phẩm dầu mỏ liên quan đến sự có mặt của lưu huỳnh. Thông tin về nồng độ lưu huỳnh là cần thiết đối với quá trình chế biến. Với thực tế trên, nhiều quốc gia có các qui định chặt chẽ hàm lượng lưu huỳnh đối với một số loại nhiên liệu.

**4.3** Tiêu chuẩn này qui định các phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh có trong dầu mỏ hoặc sản phẩm dầu mỏ để đánh giá sự phù hợp với các tiêu chuẩn hoặc quy chuẩn kỹ thuật.

**4.4** Khi áp dụng tiêu chuẩn này đối với các vật liệu dầu mỏ có các nền khác nhiều so với các chất chuẩn hiệu chuẩn bằng dầu trắng qui định trong phương pháp này, thì việc đánh giá kết quả phải theo các cảnh báo và hướng dẫn nêu trong Điều 5.

**CHÚ THÍCH 2:** Thiết bị sử dụng trong phương pháp này đắt hơn so với thiết bị của các phương pháp khác, như TCVN 3172 (ASTM D 4294). Xem danh mục tiêu chuẩn để tham khảo các phương pháp thử khác.

## **5 Các cản trở**

**5.1** Khi thành phần nguyên tố của mẫu (không kể lưu huỳnh) khác nhiều so với các mẫu chuẩn, thì có thể gây ra các sai số trong việc xác định hàm lượng lưu huỳnh. Ví dụ tỷ lệ cacbon - hydro của mẫu khác mẫu chuẩn hiệu chuẩn, sẽ gây ra các sai số. Một số chất cản trở và các mức độ tác động được nêu trong Bảng 1. Nếu theo nguồn gốc mẫu hoặc từ kết quả của phép phân tích khác, mẫu được biết là có chứa bất kỳ nguyên tố nào nêu trong Bảng 1 có nồng độ bằng hoặc cao hơn mức đưa ra tại Bảng 1, thì mẫu cần phải được pha loãng bằng dung môi không chứa lưu huỳnh để giảm nồng độ gây cản trở xuống đến dưới mức đã nêu để giảm bớt các ảnh hưởng.

CHÚ THÍCH 3: Nồng độ của bảy chất đầu tiên nêu tại Bảng 1 được xác định bằng cách tính toán tổng các hệ số hấp thụ theo khối lượng nhân với phần trăm khối lượng từng nguyên tố có mặt. Việc tính toán này được thực hiện đối với các phần pha loãng của các mẫu đại diện có chứa xấp xỉ 3 % chất cản trở và 0,5 % lưu huỳnh. Xem chú thích 16 về các thông tin chi tiết về FAME, etanol và metanol.

**5.2** Nhiên liệu có chứa một lượng lớn FAME, etanol, hoặc metanol (xem Bảng 1), có hàm lượng oxy cao, dẫn đến hấp thụ đáng kể sự bức xạ lưu huỳnh  $K\alpha$ , làm giảm các kết quả hàm lượng lưu huỳnh. Tuy nhiên, các nhiên liệu đó cũng có thể áp dụng phương pháp này để phân tích, với điều kiện là phải áp dụng các hệ số hiệu chỉnh đối với kết quả (khi hiệu chuẩn bằng dầu trắng) hoặc chuẩn bị các mẫu chuẩn phù hợp với nền của mẫu. Xem 11.5.

**5.3** Nói chung, khi nguyên liệu dầu mỏ có thành phần khác với dầu trắng như qui định tại 9.1, có thể tiến hành phân tích theo các mẫu chuẩn được chuẩn bị từ các chất chuẩn gốc có thành phần giống hoặc tương tự. Do vậy có thể mô phỏng xăng bằng cách trộn isooctan và toluen theo tỷ lệ xấp xỉ bằng hàm lượng chất thơm dự kiến có trong mẫu phân tích. Chuẩn bị các mẫu chuẩn từ loại xăng mô phỏng này có thể cho các kết quả chính xác hơn các kết quả nhận được khi sử dụng các mẫu chuẩn bằng dầu trắng.

**5.4** Khuyến cáo áp dụng ASTM D 4927 để xác định lưu huỳnh > 100 mg/kg trong dầu bôi trơn và các phụ gia dầu bôi trơn, vì ASTM D 4927 sử dụng các hệ số hiệu chỉnh tương tác giữa các nguyên tố. Còn phương pháp này không phù hợp, vì không bao gồm phép đo các nguyên tố phụ có mặt trong dầu bôi trơn và các chất phụ gia nên việc hiệu chỉnh nền là không thực hiện được.

## **6 Thiết bị, dụng cụ**

**6.1** Máy quang phổ huỳnh quang bước sóng tán xạ tia X (WDXRF), được trang bị bộ phát hiện tia X trong khoảng bước sóng từ khoảng 0,52 nm đến khoảng 0,55 nm (đặc biệt tại 0,537 nm). Để phép xác định lưu huỳnh có độ nhạy tối ưu, thiết bị này phải được trang bị:

**6.1.1** Dẫn quang, theo qui định của nhà sản xuất, bằng heli là tốt nhất, không khí xung quanh hoặc nitơ là kém hơn.

**6.1.2** *Máy phân tích biên độ xung*, hoặc thiết bị khác để phân biệt năng lượng.

**6.1.3** *Detector*, để phát hiện tia X với bước sóng đang xét (từ khoảng 0,52 nm đến 0,55 nm).

**6.1.4** *Tinh thể phân tích*, thích hợp cho việc phân tán tia X và bức xạ  $K\alpha$  của lưu huỳnh trong phạm vi góc quay của máy quang phổ đang sử dụng. Germani hoặc pentaerytritol (PET) được dùng phổ biến nhất. Các tinh thể khác cũng có thể dùng được, tham khảo ý kiến nhà sản xuất thiết bị.

**6.1.5** *Ống tia X*, có khả năng kích thích bức xạ  $K\alpha$  của lưu huỳnh. Các ống có anốt bằng rodi, crom và scandi là phổ biến nhất mặc dù các anốt khác cũng dùng được.

CHÚ THÍCH 4: Tiếp xúc với bức xạ năng lượng cao do các thiết bị quang phổ tia X sinh ra sẽ có hại cho sức khoẻ. Thí nghiệm viên phải tránh tia bức xạ chiếu lên bất kỳ phần nào của cơ thể, không chỉ đối với tia X sơ cấp mà cả tia thứ cấp hoặc tia tán xạ. Thiết bị quang phổ tia X phải được vận hành theo qui chuẩn qui định về sử dụng bức xạ ion hoá.

**6.2** *Cân phân tích*, loại 100 g, có độ chính xác đến 0,1 mg.

## 7 Thuốc thử

**7.1** *Độ tinh khiết của thuốc thử* – Trong tất cả các phép thử đều dùng các hoá chất tinh khiết cấp phân tích (AR). Có thể sử dụng các cấp tinh khiết khác, miễn là các thuốc thử phải đảm bảo đủ độ tinh khiết cao, không làm giảm độ chính xác của phương pháp xác định.

**7.2** *Di-n-butyl sulfua (DBS)*, chất có độ tinh khiết cao với phép phân tích hàm lượng lưu huỳnh đã được chứng nhận. Sử dụng hàm lượng lưu huỳnh đã được chứng nhận và độ tinh khiết của chất chuẩn khi tính toán nồng độ chính xác của các chất chuẩn hiệu chuẩn (xem 9.1). (**Cảnh báo** – Di-n-butyl sulfua dễ bắt lửa và độc. Sau vài tháng, dung dịch đã chuẩn bị trước sẽ mất tính ổn định).

CHÚ THÍCH 5: Điều quan trọng là phải biết nồng độ lưu huỳnh trong di-n-butyl sulfua, không chỉ độ tinh khiết, vì các tạp chất cũng có thể chứa lưu huỳnh. Hàm lượng lưu huỳnh có thể xác định thông qua khối lượng pha loãng trong dầu không chứa lưu huỳnh sau khi phân tích so sánh trực tiếp theo các chất đối chứng NIST (hoặc cơ quan tiêu chuẩn khác).

**7.3** *Chất chuẩn điều chỉnh sai lệch (không bắt buộc)* – Nhiều loại vật liệu khác nhau được coi là phù hợp dùng làm chất điều chỉnh sai lệch. Các chất chuẩn điều chỉnh sai lệch phù hợp phải là các chất bền, ổn định khi tiếp xúc nhiều lần với tia X. Các chất lỏng bền như dầu polysulfua, các mẫu kim loại hoặc thủy tinh là phù hợp. Các chất lỏng, bột nén, và các vật liệu dạng rắn bị phân hủy khi tiếp xúc nhiều lần với tia X là không dùng được. Ví dụ các vật liệu chứa lưu huỳnh phù hợp gồm vật liệu dầu mỡ tái chế dạng lỏng, hợp kim, hoặc đĩa thủy tinh. nung. Tốc độ đếm của chất này cùng với thời gian đếm sẽ đủ để cho sai số đếm tương đối nhỏ hơn 1 %. Tốc độ đếm đối với mẫu chuẩn được xác định trong quá trình hiệu chuẩn (xem 9.4) và lặp lại tại thời điểm phân tích (xem 10.1). Dùng tốc độ đếm để tính hệ số điều chỉnh sai lệch (xem 11.1).

## TCVN 6701:2011

**7.3.1** Điều chỉnh sai lệch thường được thực hiện tự động trong phần mềm, mặc dù việc tính toán được thực hiện thủ công. Đối với các thiết bị tia X có độ ổn định cao, độ lớn của hệ số điều chỉnh sai lệch xấp xỉ bằng 1 đơn vị.

**7.4** Dầu polysulfua, thông thường các polysulfua nonyl chứa phần trăm lưu huỳnh pha loãng cho trước trong nền hydrocacbon (**Cảnh báo** – Có thể các phản ứng gây dị ứng da).

CHÚ THÍCH 6: Các dầu polysulfua là các dầu có khối lượng phân tử cao chứa lưu huỳnh nồng độ cao, đến 50 % khối lượng. Chúng biểu lộ các tính chất lý học nổi trội như độ nhớt thấp, khả năng bay hơi thấp, và thời hạn sử dụng lâu khi hoàn toàn trộn lẫn trong dầu trắng. Các dầu polysulfua có sẵn dạng thương phẩm. Nồng độ hàm lượng lưu huỳnh của dầu polysulfua được xác định theo khối lượng pha loãng trong dầu trắng không chứa lưu huỳnh sau khi phân tích so sánh trực tiếp theo các chất chuẩn NIST (hoặc cơ quan tiêu chuẩn khác).

**7.5** Dầu khoáng, trắng (MOW), cấp tinh khiết phân tích, chứa hàm lượng lưu huỳnh ít hơn 2 mg/kg, hoặc chất chuẩn gốc phù hợp chứa hàm lượng lưu huỳnh ít hơn 2 mg/kg. Khi các số đo dự kiến thấp (< 200 mg/kg), thì hàm lượng lưu huỳnh, nếu có, của chất nền, phải được đưa vào tính nồng độ tiêu chuẩn hiệu chuẩn (xem 9.1). Nếu hàm lượng lưu huỳnh của dung môi hoặc thuốc thử chưa được chứng nhận, thì xác định sự không có mặt của lưu huỳnh. Sử dụng các hoá chất tinh khiết cấp phân tích để chuẩn bị các chất chuẩn hiệu chuẩn. Điều quan trọng nữa là phải đo tỷ lệ C/H (xem Điều 12 và Hình 1).

**7.6** Phim cho tia X truyền qua – Sử dụng các loại phim chịu được tác động của mẫu thử, không chứa lưu huỳnh và cho tia X truyền qua. Các phim bao gồm polyeste, polypropylen, polycarbonat và polyimit. Tuy nhiên các mẫu có chứa hàm lượng chất thơm cao có thể hoà tan các phim polyeste và polycarbonat.

**7.7** Khí heli, có độ tinh khiết tối thiểu là 99,9 %..

**7.8** Khí đếm, cho các thiết bị được trang bị đồng hồ đếm tỷ lệ dòng. Độ tinh khiết của khí phải phù hợp với yêu cầu kỹ thuật được quy định bởi nhà sản xuất thiết bị.

**7.9** Cuvét mẫu, tương thích với mẫu và các yêu cầu hình học của quang phổ kế. Tốt nhất nên dùng các cuvet sử dụng một lần hơn là cuvet có thể dùng lại đối với các mức lưu huỳnh cực thấp (<50 mg/kg).

**7.10** Mẫu kiểm tra hiệu chuẩn, một hoặc nhiều phần mẫu dầu mỏ hoặc sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng, có hàm lượng lưu huỳnh đã biết hoặc được chứng nhận (bao gồm các dầu polysulfua, di-n-butyl sunfit, thiophen, v.v.) và không sử dụng để lập đường chuẩn. Sử dụng các mẫu kiểm tra này để xác định độ chụm và độ chính xác của hiệu chuẩn ban đầu (xem 9.5).

**7.11** Mẫu kiểm soát chất lượng, các mẫu dầu mỏ hoặc sản phẩm dầu mỏ ổn định, hoặc các chất rắn đại diện cho các mẫu đang nghiên cứu, được phân tích thường xuyên để xác nhận rằng hệ thống được kiểm soát về mặt thống kê (xem Điều 13).

CHÚ THÍCH 7: Khuyến khích kiểm tra xác nhận hệ thống kiểm soát thông qua việc sử dụng các mẫu kiểm soát chất lượng (QC) và biểu đồ kiểm soát. Mỗi phòng thử nghiệm có các qui trình QC riêng.



CHÚ THÍCH 8: Có thể chuẩn bị các mẫu QC phù hợp bằng cách trộn các mẫu lưu diễn hình, nếu chúng ổn định. Để theo dõi, khuyến cáo sử dụng các chất chuẩn dạng rắn. Các mẫu QC phải ổn định trong thời gian dài.

**Bảng 2 – Khuyến cáo các dải mẫu chuẩn hiệu chuẩn lưu huỳnh**

0-1000 mg/kg	0,10-1,00 % khối lượng	1,0-5,0 % khối lượng
0,0 <sup>A,B</sup>	0,100	1,0
5 <sup>B</sup>	0,250	2,0
10 <sup>B</sup>	0,500	3,0
100 <sup>B</sup>	1,000	4,0
250		5,0
500		
750		
1000		

<sup>A</sup> Chất chuẩn gốc

<sup>B</sup> Phân tích song song các chất chuẩn này và sử dụng giá trị trung bình khi hiệu chuẩn.

## 8 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

**8.1** Lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057) hoặc ASTM D 4177.

**8.2** Nếu sử dụng các cuvet loại sử dụng được nhiều lần thì phải rửa sạch và làm khô trước khi dùng. Loại cuvet dùng một lần thì không được dùng lại. Đối với từng mẫu đều phải sử dụng phim tia X chưa dùng cho cuvet mẫu. Tránh không chạm vào mặt trong của cuvet mẫu, chỗ phần cửa sổ có phim của cuvet, hoặc cửa sổ thiết bị để chiếu tia X vào (nếu thiết bị được trang bị). Các vết dầu từ dấu vân tay có thể ảnh hưởng số đọc khi phân tích hàm lượng lưu huỳnh thấp. Các vết nhăn của phim cũng gây ảnh hưởng cường độ của các tia X truyền qua. Do vậy phim phải sạch, phẳng để đảm bảo độ tin cậy của kết quả. Thiết bị phân tích có thể phải hiệu chuẩn lại nếu loại phim hoặc độ dày của phim dùng làm cửa sổ có thay đổi. Sau khi đã nạp đầy cuvet mẫu, cần có lỗ thông hơi nhỏ, ngoại trừ cuvet thuộc loại có đệm kín.

**8.3** Tuân thủ các qui trình bảo quản, trộn và lấy mẫu. Khi bảo quản, làm lạnh xăng hoặc các nhiên liệu tương tự để bay hơi để giữ sự nguyên vẹn của mẫu, nhưng trước khi tiến hành thử phải đưa mẫu về nhiệt độ phòng. Để mẫu tiếp xúc với điều kiện môi trường trong thời gian dài đủ để đảm bảo mẫu phù hợp cho phép phân tích.

**8.4** 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 khi hàm lượng lưu huỳnh thấp. Do vậy phải kiểm tra hiệu chuẩn trước khi sử dụng từng lô phim mới.

**8.5** Tham khảo ASTM D 7343 về các thông tin chi tiết về bảo quản và chuẩn bị mẫu.

**9 Hiệu chuẩn**

**9.1** Chuẩn bị các mẫu chuẩn hiệu chuẩn bằng cách pha loãng lượng di-n-butyl sulfua với dầu trắng không chứa lưu huỳnh hoặc chất nền phù hợp (xem 7.5). Nồng độ của các mẫu chưa biết phải nằm trong dải hiệu chuẩn sử dụng. Bảng 2 đưa ra các hàm lượng lưu huỳnh danh nghĩa của các mẫu chuẩn nên dùng đối với các dải nồng độ lưu huỳnh đang xét. Phải tính đến các lưu huỳnh có trong chất chuẩn gốc khi tính nồng độ các mẫu chuẩn có nồng độ thấp hơn 0,02 % khối lượng (200 mg/kg), như thể hiện tại công thức 1.

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

trong đó

- S là nồng độ lưu huỳnh của các mẫu chuẩn đã chuẩn bị, tính theo % khối lượng;
- DBS là khối lượng thực của DBS, tính bằng gam;
- $S_{DBS}$  là phần trăm khối lượng của lưu huỳnh trong DBS, thường là 21,91 %;
- WO là khối lượng thực của dầu trắng, tính bằng gam, và
- $S_{WO}$  là phần trăm khối lượng của lưu huỳnh trong dầu trắng.

**CHÚ THÍCH 9:** Nếu cần, có thể phân tích các mẫu chuẩn bổ sung đối với các nồng độ trung gian, giữa các nồng độ nêu tại Bảng 2, xem 9.1.1..

**9.1.1** Có thể chuẩn bị các chất chuẩn hiệu chuẩn bằng cách trộn cẩn thận các chất chuẩn đã được chứng nhận (CRM) của cùng chất nền, miễn là các giá trị lưu huỳnh của hỗn hợp tạo thành và độ không đảm bảo đo của chúng được cơ quan chứng nhận xác định.

**9.1.2** Cách khác, có thể chuẩn bị các chất chuẩn theo khối lượng pha loãng các dầu polysulfua (Chú thích 6) với dầu trắng không chứa lưu huỳnh. Đường chuẩn mới lập của dầu polysulfua phải được kiểm tra xác nhận, sử dụng các CRM dẫn xuất của Cơ quan Đo lường Quốc gia, trong đó độ thành thạo đã được chứng minh khi đo lưu huỳnh trong chất nền đang xét. Khi đường chuẩn của dầu polysulfua đã được lập, các mẫu chuẩn hiệu chuẩn được bảo quản trong các chai màu hổ phách, tại nhiệt độ phòng và tránh ánh sáng mặt trời. Các mẫu chuẩn của dầu polysulfua có thể được chuẩn bị cho phạm vi rộng với nồng độ lưu huỳnh thấp từ ppm đến các mức phần trăm khối lượng cao. Chúng có thể được dễ dàng chuẩn bị theo các lượng và tạo thành các mẫu chuẩn kiểm soát chất lượng tốt. Lắc các mẫu chuẩn dầu polysulfua trước khi lấy các lượng mới, các mẫu chuẩn này phải được trộn đều. Khối lượng phân tử cao của các hợp chất lưu huỳnh này dẫn đến áp suất hơi rất thấp, dẫn đến ức chế sự khuếch tán tia X qua phim. Vì vậy có thể dùng thiết bị bẫy mẫu tự động trong quá trình đo. Các đường hiệu chuẩn được chuẩn bị từ các dầu polysulfua cho độ tuyến tính tốt và giúp người phân tích hình dung được toàn bộ phương pháp phân tích đang áp dụng.

CHÚ THÍCH 10: Có thể sử dụng các mẫu chuẩn bán sẵn, đã biết chính xác nồng độ lưu huỳnh và các nồng độ này xấp xỉ bằng các nồng độ nêu trong Bảng 2.

**9.2** Thiết lập số liệu đường chuẩn bằng cách đo cẩn thận cường độ thực của bức xạ lưu huỳnh phát ra từ mỗi mẫu chuẩn theo qui trình mô tả trong Điều 10 và 11.

**9.2.1** Các chất chuẩn chứa 100 mg/kg tổng lưu huỳnh hoặc nhỏ hơn phải được tiến hành phân tích kép. Có thể sử dụng cả hai giá trị riêng lẻ hoặc giá trị trung bình của các phép đo này khi hiệu chuẩn. Tất cả các mẫu nằm trong dải nồng độ này đều phải được tiến hành phân tích kép, như qui định tại 10.12, và được báo cáo theo 12.1.1.

**9.3** Xây dựng đường chuẩn bằng cách sử dụng phần mềm và thuật toán do nhà sản xuất thiết bị cung cấp. Mô hình hiệu chuẩn thông thường là một trong các dạng sau (theo phần mềm của nhà sản xuất thiết bị để xác định dạng chính xác):

$$C_s = a + bl \quad \text{hiệu chuẩn tuyến tính} \quad (2)$$

$$C_s = a + bl (1 + \sum \alpha_j C_j) \quad \text{hiệu chỉnh các hiệu ứng nền} \quad (3)$$

$$C_s = a + bl (1 + \sum \alpha_j C_j) \quad \text{cách khác hiệu chỉnh các hiệu ứng nền} \quad (4)$$

$$C_s = a + bl + cl^2 \quad \text{đa thức bậc hai} \quad (5)$$

trong đó

$C_s$  là phần khối lượng lưu huỳnh. Các đơn vị nồng độ phụ thuộc vào các hằng số hiệu chuẩn  $a$ ,  $b$  và  $c$ .

$l$  là cường độ thực đo được đối với bức xạ lưu huỳnh;

$a$  là phần bù của đường hiệu chuẩn (phần chắn);

$b$  là độ dốc của đường hiệu chuẩn;

$c$  là đa thức bậc hai của đường hiệu chuẩn;

$\alpha_j$  là hệ số hiệu chỉnh hiệu ứng của nguyên tố ảnh hưởng ( $j$ ) đối với lưu huỳnh ( $i$ ).

Nguyên tố ảnh hưởng có thể là lưu huỳnh khi "nền loại bỏ alpha" hoặc sử dụng các hằng số hiệu chỉnh thực nghiệm, và

$C_j$  là nồng độ của nguyên tố ảnh hưởng ( $j$ ).

CHÚ THÍCH 11: Các hệ số  $\alpha_j$  có thể được xác định theo thực nghiệm thông qua phép hồi qui bội số, hoặc theo lý thuyết thông qua các thông số cơ bản. Các nhà bán thiết bị thường cung cấp phần mềm để tính các hệ số alpha lý thuyết.

**9.3.1** Tùy thuộc vào hàm lượng lưu huỳnh, điền các dữ liệu hiệu chuẩn vào một vài dải, nếu cần.. Ví dụ (Bảng 2): từ 0 % đến 0,10 % khối lượng lưu huỳnh; từ 0,10 % đến 1,0 % khối lượng lưu huỳnh; và từ 1,0 % đến 5,0 % khối lượng lưu huỳnh.

## TCVN 6701:2011

CHÚ THÍCH 12: Các đường hiệu chuẩn thường là tuyến tính đối với nồng độ lưu huỳnh bằng khoảng 0,10 % khối lượng. Người phân tích nên chọn mô hình hiệu chuẩn tuyến tính khi phù hợp với dải này. Một trong các mô hình hiệu chuẩn khác (hiệu chuẩn đối với hiệu ứng nền hoặc đa thức bậc hai) phải được chọn lựa khi phù hợp với các nồng độ lưu huỳnh cao hơn.

**9.4** Khi sử dụng chất chuẩn điều chỉnh sai lệch, xác định cường độ của các mẫu này trong quá trình hiệu chuẩn. Giá trị xác định được tương ứng với hệ số  $A$  trong công thức 7 tại 11.1.

**9.5** Ngay sau khi kết thúc hiệu chuẩn, xác định nồng độ lưu huỳnh của một hay nhiều mẫu kiểm tra hiệu chuẩn (7.10). Sự chênh lệch giữa hai giá trị đo được phải nằm trong phạm vi độ lặp lại của phương pháp này (xem 14.1.1). Trong trường hợp nghi ngờ độ ổn định của thiết bị và độ lặp lại của việc chuẩn bị mẫu thử, thì phải sử dụng các biện pháp hiệu chỉnh. Mức độ phù hợp của nền giữa các mẫu thử và mẫu chuẩn cũng phải được xem xét khi đánh giá hiệu chuẩn. Có thể phải thiết lập các biểu đồ kiểm soát chất lượng theo phương pháp thống kê cho các chất này, nếu phương pháp được kiểm soát thống kê, như nêu tại Điều 13.

## 10 Cách tiến hành

**10.1** *Cài đặt thiết bị* – Trước khi sử dụng các quang phổ kế WDXRF, điều quan trọng là thiết bị vận hành đúng theo tiêu chuẩn kỹ thuật của nhà sản xuất. Tham khảo ý kiến của nhà sản xuất cách tiến hành các phép kiểm tra kiểm soát chất lượng quang phổ kế. ASTM D 7343, Điều 7 cũng cung cấp các thông tin chi tiết về lĩnh vực này.

**10.2** Đặc biệt chú ý khi cài đặt máy đo góc đối với các thiết bị tiếp sau, tức là đảm bảo phải đặt máy đo góc vào đúng vị trí. Trước khi tiến hành hiệu chuẩn máy đo góc, thực hiện cài đặt bộ phân tách biên độ xung (PHD) đối với từng nguyên tố và nền sử dụng. Đầu tiên phải kiểm tra góc, sau đó PHD, sau đó kiểm tra lại góc nếu việc cài đặt PHD hay đổi đáng kể. Nếu việc hiệu chuẩn góc quá kém có thể dẫn đến PHD kém. Đường phù hợp nhất là đường Kβ lưu huỳnh với độ nhạy ít hơn 10 % của  $K\alpha$ ; điều này chỉ đúng thực tế đối với các mẫu có nồng độ lưu huỳnh cao.

**10.3** Chú ý quan sát về các ảnh hưởng đối với thiết bị, bao gồm tinh thể huỳnh quang, đường ống trùng lên nhau và sự nhiễm phổ của nguyên tố từ các chất của kết cấu thiết bị. Chi luôn luôn là yếu tố ảnh hưởng nhất đối với phép đo lưu huỳnh. Có thể tránh được hàng loạt các ảnh hưởng thông qua việc chọn lựa cẩn thận các cách cài đặt cửa sổ trong quá trình cài đặt PHD và đối với sự ảnh hưởng của các nguyên tố thì chọn lựa vạch khác hoặc giảm thiểu sự trùng nhau, sử dụng ống chuẩn trực có độ phân giải cao hơn và lựa chọn tinh thể.

**10.4** Khi sử dụng hệ số  $F'$  trong công thức 8, phải phân tích thường xuyên mẫu trắng để xác định hệ số  $F'$ . Đối với mẫu không chứa lưu huỳnh, như chất nền, thì xác định tốc độ đếm tại pic lưu huỳnh tương ứng và tại các góc nền.

**10.5** Bằng kỹ thuật và thao tác thành thạo đặt mẫu vào cuvet đo tương ứng với từng loại thiết bị

cụ thể được sử dụng. Mặc dù bức xạ lưu huỳnh chỉ xuyên vào mẫu một khoảng cách nhỏ, sự tán xạ từ cuvet mẫu và mẫu đo đã có thể khác nhau. Các thí nghiệm viên phải đảm bảo rằng cuvet mẫu được nạp cao hơn chiều sâu tối thiểu, trên cơ sở đó lượng mẫu thêm vào không ảnh hưởng đáng kể lên tốc độ đếm. Nói chung nên nạp vào cuvet mẫu một lượng bằng 2/3 dung tích cuvet. Phải có lỗ thông hơi nhỏ trong cuvet mẫu trừ trường hợp dùng cuvet kín.

**10.6** Đặt mẫu vào trong chùm tia X và để đường quang tia X đạt cân bằng.

**10.7** Xác định cường độ bức xạ  $K\alpha$  lưu huỳnh ở bước sóng 0,5373 nm, bằng cách đo tốc độ đếm ở góc đặt chính xác cho bước sóng này.

CHÚ THÍCH 13: Trong thực tế số lần đếm phải đủ để thỏa mãn hệ số biến thiên dự kiến (% rsd) bằng 1,0 % hoặc nhỏ hơn. Do ảnh hưởng của độ nhạy hoặc nồng độ, hoặc cả hai mà không thu được đủ số đếm mong muốn để đạt được hệ số biến thiên 1,0 %, thì nên sử dụng những biện pháp kỹ thuật đã được chấp nhận để có độ chính xác thống kê cao nhất cho mỗi lần phân tích.

**10.7** Hệ số biến thiên, CV, được tính như sau:

$$CV = (100 (N_p + N_b)^{1/2}) / (N_p - N_b) \quad (6)$$

trong đó

CV là hệ số biến thiên, tính bằng phần trăm;

$N_p$  là số lần đếm ở vạch lưu huỳnh pic 0,5373 nm, và

$N_b$  là số lần đếm ở bước sóng nền trong cùng khoảng thời gian để thu được số đếm  $N_p$ .

**10.9** Đo tốc độ đếm nền ở góc đặt cố định, chọn trước, kề sát pic  $K\alpha$  lưu huỳnh.

CHÚ THÍCH 14: Mức độ phù hợp của việc đặt nền nào cũng phụ thuộc vào việc sử dụng ống anốt tia X. Khi dùng ống crom hoặc scandi nên dùng bước sóng 5,190 nm. Đối với ống rudi bước sóng thích hợp là 5,437 nm. Các góc, nền và pic  $2\theta$  cho các tinh thể khác nhau được qui định trong Bảng 3.

**10.10** Xác định tốc độ đếm đã hiệu chỉnh và tính nồng độ lưu huỳnh trong mẫu theo Điều 11.

**Bảng 3 – Các góc  $2\theta$  cho các tinh thể khác nhau**

Tinh thể	2d, nm	S $K\alpha$ (0,5373 nm) Deg $2\theta$	Nền	
			(0,5190 nm) Deg $2\theta$	(0,5437 nm) Deg $2\theta$
Pentaerythritol (002)	0,8742	75,85	72,84	76,92
GE (111)	0,6532	110,68	105,23	112,68

## TCVN 6701:2011

**10.11** Nếu các phép đo được thực hiện theo các điều từ 10.5 đến 10.10 cho thấy tốc độ đếm cao hơn tốc độ của điểm cao nhất trên đường chuẩn, thì phải pha loãng mẫu với chất nền đã sử dụng để chuẩn bị chất chuẩn hiệu chuẩn cho đến khi tốc độ đếm lưu huỳnh nằm trong giới hạn đường chuẩn và lặp lại thao tác từ 10.5 đến 10.10.

**10.12** Đối với các mẫu chứa hàm lượng lưu huỳnh tổng bằng hoặc nhỏ hơn 100 mg/kg thì cần thực hiện các phép xác định kép. Mỗi lần xác định được tiến hành trên phần mẫu mới và phân tích phù hợp theo các Điều từ 10.5 đến 10.10. Sự chênh lệch giữa các phép phân tích kép phải bằng hoặc nhỏ hơn các giá trị lặp lại nêu tại 14.1.1. nếu sự chênh lệch này lớn hơn, thì cần kiểm tra việc chuẩn bị mẫu để xác định các nguồn có thể gây nhiễm bản mẫu, và lặp lại phép phân tích. Lý do của các phép đo kép là để xác định các vấn đề liên quan đến sự gây nhiễm bản mẫu, làm cho độ chụm của các kết quả được cải thiện tại các mức nồng độ lưu huỳnh thấp hơn.

**10.13** Khi biết hoặc dự đoán mẫu có chứa những chất gây ảnh hưởng, có nồng độ cao hơn nồng độ đã ghi trong Bảng 1, thì pha loãng mẫu theo khối lượng với chất nền để nồng độ những chất đó thấp hơn giá trị đã nêu.

**10.13.1** Các số liệu thu được (xem Chú thích 3) cho thấy các kết quả tia X hợp lý khi tổng hệ số hấp thụ khối lượng đã tính nhân với tỷ lượng không cao hơn 4 % đến 5 % tổng hệ số hấp thụ khối lượng nhân với tỷ lượng của mẫu chuẩn. Các chất ảnh hưởng hấp thụ là phụ gia, chúng chỉ được giảm thiểu bằng cách pha loãng, nhưng không mất hoàn toàn. Vì vậy sử dụng Bảng 1 như một hướng dẫn về sự xê dịch của nồng độ mà không gây sai sót đáng kể, đó không phải là một đại lượng tuyệt đối.

**CHÚ THÍCH 15:** Ảnh hưởng của các chất gây nhiễu nền có thể hiệu chỉnh trên cơ sở kinh nghiệm hoặc lý thuyết.

**CHÚ THÍCH 16:** Nồng độ của etanol và metanol đã được tính bằng cách sử dụng hỗn hợp lý thuyết hydrocacbon và di-butyl sulfua trong đó lượng etanol (hoặc metanol) được cho thêm vào cho đến khi tổng hệ số hấp thụ khối lượng nhân với khối lượng tăng lên 5 %. Nói cách khác, lượng ethanol (hoặc methanol) gây ra sai số âm 5 % của số đo lưu huỳnh đã tính. Thông tin này đã nêu Bảng 1, thông báo cho người áp dụng tiêu chuẩn này khi xác định hàm lượng lưu huỳnh trong các hỗn hợp FAME (điêzen sinh học), gasohol, M-85, hoặc M-100, lưu ý đến bản chất của sai số.

**10.13.2** Trộn kỹ hỗn hợp để đảm bảo tính đồng nhất của mẫu (phương pháp trộn phụ thuộc vào loại nền), và chuyển mẫu vào thiết bị để đo.

**10.13.3** Xác định hàm lượng lưu huỳnh trong hỗn hợp theo cách thông thường từ 10.5 đến 10.9, và tính hàm lượng lưu huỳnh của mẫu ban đầu theo Điều 11.

## 11 Tính kết quả

**11.1** Khi sử dụng điều chỉnh sai lệch như qui định trong 7.3, tính hệ số hiệu chỉnh đối với các thay đổi độ nhạy hàng ngày của thiết bị như sau:

$$F = A / B \quad (7)$$

trong đó

$F$  là hệ số hiệu chỉnh;

$A$  là tốc độ đếm số điều chỉnh sai lệch như xác định tại thời điểm hiệu chuẩn (xem 9.4), và

$B$  là tốc độ đếm số điều chỉnh sai lệch như xác định tại thời điểm phân tích (xem 10.1).

**11.2** Xác định tốc độ đếm thực đã hiệu chỉnh (cường độ) như sau:

$$R = [(N_p / S_1) - (N_b F' / S_2)] F \quad (8)$$

trong đó

$R$  là tốc độ đếm thực đã hiệu chỉnh;

$N_p$  là tổng số lần đếm tại 0,5373 nm ;

$N_b$  là tổng số lần đếm tại vị trí nền đã chọn tại 10.8;

$S_1$  và  $S_2$  là số giây cần để thu được số lần đếm  $N_p$  và  $N_b$ ;

$F'$  là tỷ số giữa số lần đếm/giây tại 0,5373 nm với số lần đếm/giây tại nền sử dụng mẫu không chứa lưu huỳnh; và

$F$  là hệ số tùy chọn (xem Chú thích 17).

**CHÚ THÍCH 17:** Đối với một số thiết bị, hệ số  $F$  như nêu tại công thức 8 có thể không cần hoặc cần đối với một số thiết bị. Trong trường hợp này đặt  $F$  là bằng 1. Người sử dụng nên vẽ biểu đồ hệ số  $F$  và xây dựng các tiêu chí để áp dụng dựa trên độ ổn định của thiết bị và các nguyên tắc kiểm soát chất lượng (SQC).

**11.2.1** Trong công thức 8, tùy chọn sử dụng hệ số  $F'$ , thông thường cần thiết đối với quang phổ kế đa kênh, sử dụng các kênh phổ khác nhau để đo cường độ pic và nền.

**CHÚ THÍCH 18:** Vẽ biểu đồ hệ số  $F'$ , thậm chí nếu không sử dụng trong công thức 8, thì sẽ báo cho người sử dụng biết về các thay đổi khi vận hành thiết bị do nhiễm bẩn các bộ phận như tinh thể, ống chuẩn trực, và các cửa sổ cố định.

**11.3** Tính nồng độ lưu huỳnh trong mẫu bằng cách đưa tốc độ đếm thực đã hiệu chỉnh từ công thức 8 vào mô hình hiệu chuẩn đã chọn từ Điều 9. Trong nhiều trường hợp, nhà cung cấp thiết bị sẽ cung cấp phần mềm đối với các phép hiệu chuẩn yêu cầu.

**11.4** Tính nồng độ lưu huỳnh trong mẫu đã pha loãng như sau:

$$S = S_b [(W_s + W_o) / W_s] \quad (9)$$

trong đó

$S$  là lưu huỳnh tổng có trong mẫu, tính bằng phần trăm khối lượng;

$S_b$  là hàm lượng lưu huỳnh có trong hỗn hợp pha loãng, tính theo phần trăm khối lượng

$W_s$  là khối lượng mẫu ban đầu, tính theo gam, và

$W_o$  là khối lượng chất pha loãng, tính theo gam.

## TCVN 6701:2011

**11.4.1** Nhà cung cấp thiết bị sẽ cung cấp phần mềm để thực hiện tính toán khi khối lượng yêu cầu là các số liệu đầu vào.

**11.5** Khi phân tích các nhiên liệu có chứa các mức cao của FAME, etanol, metanol (Bảng 1) với phép hiệu chuẩn bằng các chất chuẩn trên cơ sở dầu trắng, chia kết quả thu được tại 11.3 như sau (xem Chú thích 16):

$$S_{\text{nhiên liệu}} = M/F \quad (10)$$

trong đó:

$S_{\text{nhiên liệu}}$  là hàm lượng lưu huỳnh có trong mẫu nhiên liệu, tính bằng phần trăm khối lượng;

$M$  là phần trăm khối lượng đo được, tính bằng phần trăm khối lượng; và

$F$  là hệ số hiệu chỉnh, ví dụ, bằng 0,59 đối với M-85 và bằng 0,55 đối với M-100.

**11.5.1** Không cần hiệu chỉnh này nếu các chất chuẩn được chuẩn bị trên cùng chất nền như mẫu, như qui định tại 5.2.

**11.6** Các thông tin bổ sung liên quan đến tính toán hồi qui có thể tham khảo tại ASTM D 7343.

## 12 Báo cáo kết quả

**12.1** Đối với các mẫu không cần pha loãng khi phân tích, báo cáo kết quả tính được theo 11.3. Đối với các mẫu đã pha loãng khi phân tích, báo cáo kết quả tính được theo 11.4. Kết quả này được báo cáo là tổng hàm lượng lưu huỳnh, tính theo phần trăm khối lượng, lấy ba chữ số có nghĩa đối với các nồng độ lớn hơn 0,1000 % khối lượng. Dưới 0,1000 % khối lượng (1000 mg/kg) báo cáo kết quả theo mg/kg đến ba chữ số có nghĩa sau dấu phẩy khi kết quả nằm giữa 1000 mg/kg và 10 mg/kg, và lấy hai chữ số sau dấu phẩy đối với các nồng độ dưới 10 mg/kg. Áp dụng phương pháp làm tròn số theo các hướng dẫn nêu trong ASTM E 29. Cuối cùng là công bố các kết quả xác định được theo TCVN 6701 (ASTM D 2622).

**12.1.1** Đối với các mẫu chứa tổng lưu huỳnh bằng hoặc nhỏ hơn 100 mg/kg, tính giá trị trung bình của các phép xác định kép và báo cáo giá trị đó theo qui định tại 12.1.

**12.2** Công thức hiệu chỉnh tỷ lệ khối lượng của cacbon/hydro (C/H) có thể áp dụng khi sử dụng chất nền cho các chất chuẩn hiệu chuẩn là dầu trắng và được lấy ra từ đường thẳng trên Hình 1, được thể hiện tại công thức 11:

$$S = \frac{1,195 - 0,0164(C/H)_{\text{dầu trắng}}}{1,195 - 0,0164(C/H)} \times S_{\text{dầu trắng}} \quad (11)$$

trong đó:



$S_{C/H}$	là nồng độ lưu huỳnh thu được đối với các chênh lệch của tỷ số nền C/H;
$(C/H)_{\text{dầu trắng}}$	là tỷ số của cacbon và hydro đối với dầu trắng, 5,7 từ Hình 1;
$(C/H)$	là tỷ số của cacbon và hydro đối với mẫu, và
$S_{\text{dầu trắng}}$	là nồng độ lưu huỳnh lấy được từ đồ thị hiệu chuẩn.

**12.2.1** Giá trị đối với tỷ số khối lượng C/H là đầu vào cho từng mẫu chưa biết.  $S_{\text{dầu trắng}}$  sẽ được hiệu chỉnh đối với các tỷ số C/H khác nhau. Tùy theo, nếu các chất chuẩn được chuẩn bị với các dung môi khác nhau, thì tỷ số C/H đối với dung môi đó phải được sử dụng thay cho  $(C/H)_{\text{dầu trắng}}$ . Các chênh lệch tỷ số C/H giữa các chất chuẩn và mẫu sẽ gây sai lỗi đối với kết quả thu được (ví dụ như xem Bảng 6). Người phân tích cần phải lưu ý khi sai số này đủ lớn, thì cần hiệu chỉnh công thức 11.

### 13 Kiểm soát chất lượng

**13.1** Khuyến cáo là mỗi phòng thí nghiệm nên thiết lập chương trình để đảm bảo rằng hệ thống đo lường nêu trong phương pháp này được kiểm soát theo phương pháp thống kê. Nên sử dụng thường xuyên một trong số chương trình như vậy và vẽ biểu đồ các mẫu kiểm soát chất lượng (xem 7.11). Nên có ít nhất một loại mẫu kiểm soát chất lượng được phân tích, mẫu này đại diện cho các mẫu điển hình của phòng thí nghiệm như qui định tại ASTM D 6299.

**13.2** Ngoài ra, khi tiến hành mẫu kiểm soát chất lượng (7.11), khuyến cáo là phép hiệu chuẩn mẫu trắng (ví dụ dầu pha loãng) phải được phân tích hàng ngày.

**13.2.1** Nồng độ lưu huỳnh đo được đối với mẫu trắng phải là 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), thì cần chuẩn hóa lại thiết bị và lập lại phép đo đối với mẫu trắng (sử dụng mẫu mới và cuvet mới). Nếu kết quả nằm ngoài dải chấp nhận được, thì thực hiện đầy đủ quá trình hiệu chuẩn. Nếu cổng nạp mẫu bị nhiễm bẩn, đặc biệt khi phân tích các mẫu có mức lưu huỳnh <20 mg/kg, thì cần phải mở và làm sạch thiết bị theo khuyến cáo của nhà sản xuất trước khi sử dụng.

**13.2.2** Cần chú ý rằng để thu được kết quả phù hợp khi hiệu chuẩn tại các nồng độ thấp, thì cần thay đổi yếu tố khối lượng khi tính toán hồi qui. Cũng có thể có ích khi thay đổi phương pháp cân đã sử dụng. Nhiều gói phần mềm thiếu căn bậc hai sai số khối lượng cân, nhưng có khả năng sử dụng sai số khối lượng cân tuyến tính hoặc không có sai số khối lượng cân.

**13.3 Kiểm tra xác nhận kết quả** – Khi đã đo mẫu chuẩn hoặc mẫu thử, cần tiến hành theo qui trình để kiểm tra xác nhận phép đo này. Điều này yêu cầu người thao tác phải kiểm tra các dấu hiệu rõ ràng về nguyên gây hỏng đối với mẫu như cuvet mẫu bị rò rỉ, cửa sổ cuvet mẫu bị nứt/cong và kiểm tra các phim thứ cấp.

**13.4 Quan sát kết quả phân tích** – Nếu thấy kết quả nằm ngoài dải/ngưỡng bình thường, phải tiến hành lập lại phép phân tích để khẳng định các kết quả là bất thường.

Bảng 4 – Các giá trị độ chụm đối với tất cả các mẫu thử

S, mg/kg	Độ lặp lại r, mg/kg Các giá trị công thức 12	Độ tái lập R, mg/kg Các giá trị công thức 14
3,0	0,4	1,0
5,0	0,5	1,6
10,0	0,9	2,7
25,0	1,9	5,6
50,0	3,4	9,8
100,0	5,9	17,1
500	21	62
1000	37	108
5000	135	394
10000	235	687
46000	798	2333

Bảng 5 – So sánh các kết quả của chương trình (RR) nghiên cứu liên phòng ASTM và các dữ liệu SRM NIST

Chất chuẩn NIST SRM	Lưu huỳnh, mg/kg, NIST	Số mẫu RR	Nền	Giá trị trung bình lưu huỳnh đo được, mg/kg ASTM RR	Độ tái lập lưu huỳnh đo được, mg/kg ASTM RR	Độ chệch lưu huỳnh đo được, mg/kg	Độ chệch tương đối, %
2298	4,7	1	Xăng	6,0	2,9	1,3	27,7
2723a	11,0	5	Điêzen	10,1	3,6	-0,9	-8,18
2299	13,6	3	Xăng	14,2	3,8	0,6	4,41
2296	40,0	2	Xăng	40,2	6,6	0,2	0,5
2770	41,6	7	Điêzen	42,1	6,8	0,5	1,20
2724b	426,5	8	Điêzen	420,9	42,5	-5,6	-1,31
2722	2103	10	Dầu thô	2054	181	-49	-2,33
1619b	6960	12	FO cặn	6448	546	-512	-7,36
2721	15830	9	Dầu thô	15884	1170	54	0,34
1620c	45610	13	FO cặn	44424	3123	-1186	-2,60

**Bảng 6 – So sánh các kết quả đã hiệu chỉnh của chương trình (RR) nghiên cứu liên phòng ASTM và các dữ liệu SRM NIST đối với tỷ số C/H sử dụng các chất chuẩn dầu khoáng**

Chất chuẩn NIST SRM	Lưu huỳnh, % khối lượng, NIST	C/H Tỷ số khối lượng	Nền	Giá trị trung bình lưu huỳnh đo được, mg/kg ASTM RR	Giá trị trung bình của lưu huỳnh (mg/kg) có hiệu chỉnh tỷ số C/H, ASTM RR	Độ chệch hiệu chỉnh, lưu huỳnh mg/kg	Độ chệch tương đối hiệu chỉnh, %
2298	4,7	5,47	Xăng	6,0	6,0	1,3	27,66
2723a	11,0	5,99	Điêzen	10,1	10,2	-0,8	-7,27
2299	13,6	6,17	Xăng	14,2	14,3	0,7	5,15
2296	40,0	6,42	Xăng	40,2	40,6	0,6	1,50
2770	41,6	5,75	Điêzen	42,1	42,4	0,8	1,92
2724b	426,5	7,18	Điêzen	420,9	426,4	-0,1	-0,02
2722	2103	7,22	Dầu thô	2054	2105	2	0,10
1619b	6960	8,80	FO cặn	6448	6804	-156	-2,24
2721	15830	7,17	Dầu thô	15884	16217	387	2,44
1620c	45610	7,93	FO cặn	44424	46535	935	2,05

**13.5** Phải thường xuyên thực hiện các phép kiểm tra để đảm bảo hiệu suất thanh lọc khí là phù hợp với tiêu chuẩn kỹ thuật của nhà sản xuất thiết bị .

**13.6** Các chất chuẩn/giám sát kiểm soát chất lượng và sai lệch phải được tiến hành thường xuyên. Các mức sai số của các phép kiểm tra được xác định khi sử dụng các chất chuẩn/giám sát này, các mức đó được thể hiện trên biên bản về hiệu chỉnh sai lệch hoặc thực hiện hiệu chuẩn lại nếu các kết quả nằm ngoài các mức này. Tất cả các phép đo phải được lặp lại giữa kết quả giám sát cuối cùng được chấp nhận và điểm không phù hợp phép đo giám sát hiện hành cần phải chứng minh được là nằm ngoài các mức chấp nhận được.

## **14 Độ chụm và độ chệch**

**14.1** Độ chụm của tiêu chuẩn này xác định bằng phương pháp thống kê các kết quả thử nhận được từ chương trình nghiên cứu thử nghiệm liên phòng bao gồm 27 mẫu trong đó có xăng, nhiên liệu chưng cất, nhiên liệu điêzen sinh học, dầu cặn và dầu thô. Giới hạn định lượng tổng (PLOQ) bằng xấp xỉ 3 mg/kg lưu huỳnh được xác định cho tất cả các loại mẫu. Độ chụm đối với xăng và điêzen cũng như đối với các thiết bị XRF nguồn điện năng thấp và nguồn điện năng cao được nêu tại Phụ lục A.1. Các dải của các nồng độ lưu huỳnh đại diện cho các tổ mẫu, cùng với

## TCVN 6701:2011

độ chụm được nêu tại 14.1.1 và 14.1.2. Các thống kê này chỉ áp dụng cho các mẫu có nồng độ nhỏ hơn nồng độ của các chất ảnh hưởng có mặt nêu tại Bảng 1 (xem thêm 1.4).

**14.1.1 Độ lặp lại** – là chênh lệch giữa hai kết quả thử liên tiếp nhận được do cùng một thí nghiệm viên, tiến hành trên cùng một thiết bị, dưới các điều kiện thử không đổi, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau đây. Độ lặp lại ( $r$ ) được tính như nêu tại công thức 12 cho tất cả các vật liệu phù hợp với phạm vi áp dụng của phương pháp này. Xem các giá trị đã tính trong Bảng 4.

$$\text{Độ lặp lại } (r) = 0,1462 * X^{0,8015} \text{ mg/kg} \quad (12)$$

$$\text{Độ lặp lại } (r) = (0,1462 * ((Y * 10\,000)^{0,8015}))/10\,000 \quad \% \text{ khối lượng} \quad (13)$$

trong đó:

$X$  là nồng độ lưu huỳnh tính bằng mg/kg lưu huỳnh tổng;

$Y$  là nồng độ lưu huỳnh tính bằng % khối lượng lưu huỳnh tổng.

**14.1.2 Độ tái lập** – là chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập, nhận được do các thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong các 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 20 trường hợp được vượt các giá trị sau đây. Độ tái lập ( $R$ ) được tính như nêu tại công thức 14 cho tất cả các vật liệu phù hợp với phạm vi áp dụng của phương pháp này. Xem các giá trị đã tính trong Bảng 4.

$$\text{Độ tái lập } (R) = 0,4273 * X^{0,8015} \text{ mg/kg} \quad (14)$$

$$\text{Độ tái lập } (R) = (0,4273 * ((Y * 10\,000)^{0,8015}))/10\,000 \quad \% \text{ khối lượng} \quad (15)$$

trong đó:

$X$  là nồng độ lưu huỳnh tính bằng mg/kg lưu huỳnh tổng;

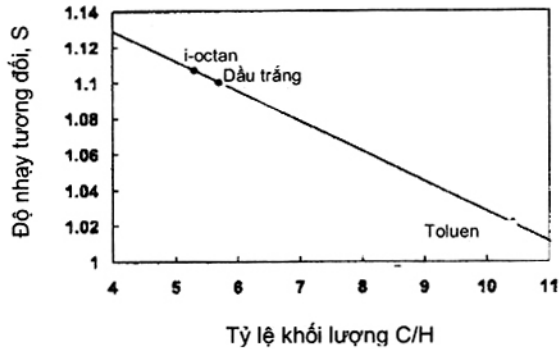
$Y$  là nồng độ lưu huỳnh tính bằng % khối lượng lưu huỳnh tổng.

**14.1.3** Các giá trị độ lặp lại và độ tái lập đối với xăng và điêzen trong chương trình nghiên cứu liên phòng nêu trên có thể tham khảo tại Phụ lục A.1, trong đó cũng bao gồm các giá trị của độ chụm và các đồ thị đối với các thiết bị có điện năng cao (nguồn >1KW).

**14.2 Độ chệch** – Chương trình nghiên cứu thử nghiệm liên phòng đã được tiến hành, bao gồm mười chất chuẩn đối chứng (SRM) NIST. Giá trị lưu huỳnh được chứng nhận, giá trị thử nghiệm chéo (RR), tỷ số C/H đo được, độ chệch biểu kiến và độ chệch tương đối được nêu trong Bảng 5. Bảng 6 so sánh các giá trị NIST với các nồng độ lưu huỳnh đã hiệu chỉnh đối với tỷ số C/H. Dầu trắng được cho là có tỷ số khối lượng C/H bằng 5,698 (C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>).

**14.2.1** Sự thay đổi độ nhạy tương đối của lưu huỳnh là hàm số của tỷ lệ khối lượng C/H, được thể hiện trên Hình 1.

**14.2.2** Dựa trên phép phân tích mười chất chuẩn đối chứng NIST, kết quả cho thấy không có độ chệch đáng kể giữa các giá trị lưu huỳnh được chứng nhận và các kết quả thu được từ chương trình nghiên cứu này đối với các SRM hoặc các loại mẫu trong các độ tái lập đo được ( $R$ ), đặc biệt sau khi áp dụng hiệu chỉnh tỷ lệ C/H (xem Bảng 5 và Bảng 6).



**Hình 1 - Độ nhạy tương đối của lưu huỳnh theo tỷ lệ C/H**

**Phụ lục A**

(Tham khảo)

**A.1 Các công bố bổ sung về độ chụm**

**A.1.1 Độ chụm của xăng** – Trong số các mẫu được thực hiện trong chương trình nghiên cứu thử nghiệm liên phòng có năm mẫu xăng, các mẫu này có tổng hàm lượng lưu huỳnh nằm trong khoảng từ 5 mg/kg đến 70 mg/kg, các giới hạn về độ chụm là:

Mẫu 1	NIST SRM 2298, xăng có trị số octan cao
Mẫu 2	NIST SRM 2296, xăng có chứa 13 % ETBE
Mẫu 3	NIST SRM 2299, xăng reformulate
Mẫu 4	xăng có chứa 5 % etanol
Mẫu 11	xăng thường, không chì

**A.1.1.1 Độ lặp lại ( $r$ )** – là chênh lệch giữa hai kết quả thử liên tiếp nhận được do cùng một thí nghiệm viên, tiến hành trên cùng một thiết bị, dưới các điều kiện thử không đổi, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau đây. Độ lặp lại ( $r$ ) được tính như nêu tại công thức A.1.1 cho tất cả các mẫu xăng. Xem các giá trị đã tính trong Bảng A.1.1 và các đồ thị dữ liệu trên Hình A.1.1.

$$\text{Độ lặp lại } (r) = 0,5006 * X^{0,4377} \text{ mg/kg} \quad (\text{A.1.1})$$

$$\text{Độ lặp lại } (r) = (0,5006 * ((Y * 10\ 000)^{0,4377}))/10\ 000 \text{ \% khối lượng} \quad (\text{A.1.2})$$

trong đó:

- X là nồng độ lưu huỳnh tính bằng mg/kg lưu huỳnh tổng;
- Y là nồng độ lưu huỳnh tính bằng % khối lượng lưu huỳnh tổng.

**A.1.1.2 Độ tái lập ( $R$ )** – là chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập, nhận được do các thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong các 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 20 trường hợp được vượt các giá trị sau đây. Độ tái lập được tính như nêu tại công thức A.1.3 cho tất cả các vật liệu phù hợp với phạm vi áp dụng của phương pháp này. Xem các giá trị đã tính trong Bảng A.1.1 và các đồ thị dữ liệu trên Hình A.1.1.

$$\text{Độ tái lập } (R) = 1,4533 * X^{0,4377} \text{ mg/kg} \quad (\text{A.1.3})$$

$$\text{Độ tái lập } (R) = (1,4533 * ((Y * 10\ 000)^{0,4377}))/10\ 000 \text{ \% khối lượng} \quad (\text{A.1.4})$$

trong đó:

- X là nồng độ lưu huỳnh tính bằng mg/kg lưu huỳnh tổng;
- Y là nồng độ lưu huỳnh tính bằng % khối lượng lưu huỳnh tổng.

**A.1.2 Độ chụm của điêzen** – Trong số các mẫu được thực hiện trong chương trình nghiên cứu thử nghiệm liên phòng có năm mẫu điêzen, các mẫu này có tổng hàm lượng lưu huỳnh nằm trong khoảng giữa 11 mg/kg và 5500 mg/kg, các giới hạn về độ chụm là:

Mẫu 5	NIST SRM 2723a
Mẫu 7	NIST SRM 2770
Mẫu 8	NIST SRM 2742b
Mẫu 15	điêzen
Mẫu 22	điêzen B5 có chứa 5 % điêzen sinh học

**A.1.2.1 Độ lặp lại ( $r$ )** – là sự chênh lệch giữa hai kết quả thử liên tiếp nhận được do cùng một thí nghiệm viên, tiến hành trên cùng một thiết bị, dưới các điều kiện thử không đổi, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau đây. Độ lặp lại ( $r$ ) được tính như nêu tại công thức A.1.5 cho tất cả các mẫu điêzen. Xem các giá trị đã tính trong Bảng A.1.2 và các đồ thị dữ liệu trên Hình A.1.2.

$$\text{Độ lặp lại } (r) = 0,1037 * X^{0,8000} \text{ mg/kg} \quad (\text{A.1.5})$$

$$\text{Độ lặp lại } (r) = (0,1037 * ((Y * 10\,000)^{0,8000})) / 10\,000 \text{ \% khối lượng} \quad (\text{A.1.6})$$

trong đó:

- X là nồng độ lưu huỳnh tính bằng mg/kg lưu huỳnh tổng;
- Y là nồng độ lưu huỳnh tính bằng % khối lượng lưu huỳnh tổng.

**A.1.2.2 Độ tái lập ( $R$ )** – là chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập, nhận được do các thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong các 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 20 trường hợp được vượt các giá trị sau đây. Độ tái lập được tính như nêu tại công thức A.1.7 cho tất cả các vật liệu phù hợp với phạm vi áp dụng của phương pháp này. Xem các giá trị đã tính trong Bảng A.1.2 và các đồ thị dữ liệu trên Hình A.1.2.

$$\text{Độ tái lập } (R) = 0,3856 * X^{0,8000} \text{ mg/kg} \quad (\text{A.1.7})$$

$$\text{Độ tái lập } (R) = (0,3856 * ((Y * 10\,000)^{0,8000})) / 10\,000 \text{ \% khối lượng} \quad (\text{A.1.8})$$

trong đó:

- X là nồng độ lưu huỳnh tính bằng mg/kg lưu huỳnh tổng;
- Y là nồng độ lưu huỳnh tính bằng % khối lượng lưu huỳnh tổng.

**A.1.3 Độ chụm đối với thiết bị điện năng cao** – Điện năng của nguồn huỳnh quang tia X có thể ảnh hưởng đến các kết quả đo theo phương pháp này. Các thiết bị có nguồn điện > 1000 W

được qui định là điện năng cao, còn các thiết bị có nguồn điện <1000 W được qui định là điện năng thấp. Trong chương trình nghiên cứu này, năm thành viên tham gia đã sử dụng các thiết bị điện năng thấp, và mười thành viên sử dụng các thiết bị điện năng cao. Các qui định về độ chụm đối với thiết bị điện năng cao sử dụng phải phù hợp với phạm vi áp dụng của phương pháp này.

**A.1.3.1 Độ lặp lại (r)** – là chênh lệch giữa hai kết quả thử liên tiếp nhận được do cùng một thí nghiệm viên, tiến hành trên cùng một thiết bị, dưới các điều kiện thử không đổi, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử này, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau đây. Độ lặp lại (r) được tính như nêu tại công thức A.1.9 cho năm mẫu xăng. Xem các giá trị đã tính trong Bảng A.1.3.

$$\text{Độ lặp lại (r)} = 0,08681 * X^{0,8383} \text{ mg/kg} \quad (\text{A.1.9})$$

$$\text{Độ lặp lại (r)} = (0,08681 * ((Y * 10\ 000)^{0,8000}))/10\ 000 \text{ \% khối lượng} \quad (\text{A.1.10})$$

trong đó:

X là nồng độ lưu huỳnh tính bằng mg/kg lưu huỳnh tổng;

Y là nồng độ lưu huỳnh tính bằng % khối lượng lưu huỳnh tổng.

**A.1.3.2 Độ tái lập (R)** – là chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập, nhận được do các thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong các 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 20 trường hợp được vượt các giá trị sau đây. Độ tái lập được tính như nêu tại công thức A.1.11 cho tất cả các vật liệu phù hợp với phạm vi áp dụng của phương pháp này. Xem các giá trị đã tính trong Bảng A.1.3.

$$\text{Độ tái lập (R)} = 0,3086 * X^{0,8383} \text{ mg/kg} \quad (\text{A.1.11})$$

$$\text{Độ tái lập (R)} = (0,3086 * ((Y * 10\ 000)^{0,8383}))/10\ 000 \text{ \% khối lượng} \quad (\text{A.1.12})$$

trong đó:

X là nồng độ lưu huỳnh tính bằng mg/kg lưu huỳnh tổng;

Y là nồng độ lưu huỳnh tính bằng % khối lượng lưu huỳnh tổng.

**Bảng A.1.1 – Các giá trị độ chụm đối với xăng**

S mg/kg	Độ lặp lại, r, mg/kg Các giá trị công thức A.1.1	Độ tái lập, R, mg/kg Các giá trị công thức A.1.3
5,0	1,01	2,94
10,0	1,37	3,98
25,0	2,05	5,95
70,0	3,21	9,33



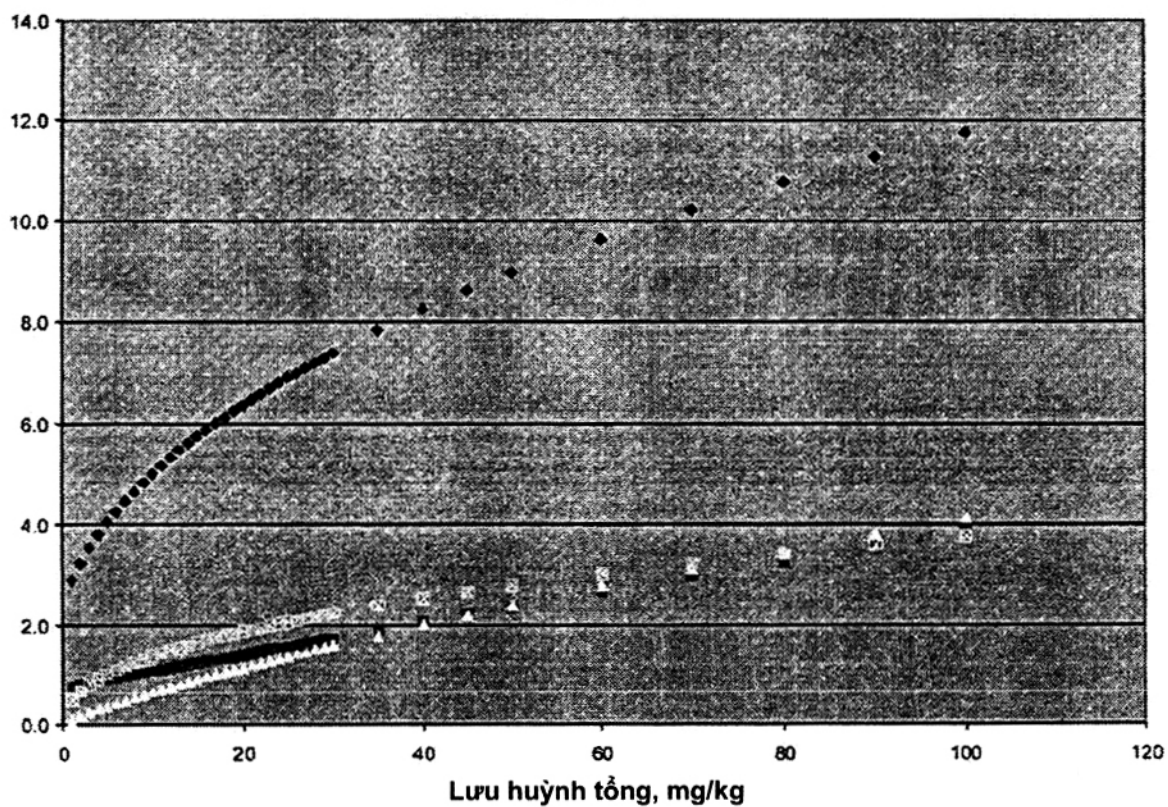
**Bảng A.1.2 – Các giá trị độ chụm đối với điêzen**

S mg/kg	Độ lặp lại, r, mg/kg Các giá trị công thức A.1.5	Độ tái lập, R, mg/kg Các giá trị công thức A.1.7
11	0,71	2,63
25	1,36	5,06
100	4,13	15,35
500	15,0	55,6
1000	26,0	96,9
5500	102	379

**Bảng A.1.3 – Các giá trị độ chụm đối với tất cả các mẫu được thử nghiệm trên các thiết bị điện năng cao**

S, mg/kg	Độ lặp lại r, mg/kg Các giá trị công thức A.1.9	Độ tái lập R, mg/kg Các giá trị công thức A.1.11
1,0	0,09	0,31
5,0	0,33	1,19
10,0	0,60	2,13
25,0	1,28	4,58
50,0	2,31	8,20
100,0	4,12	14,66
500	15,9	56,5
1000	28,4	101,0
5000	109,5	389,3
10000	196	696
46000	704	2501

## Độ lặp lại



## CHÚ DẪN

◆ TCVN 6701:2007 (ASTM D 2622-05)

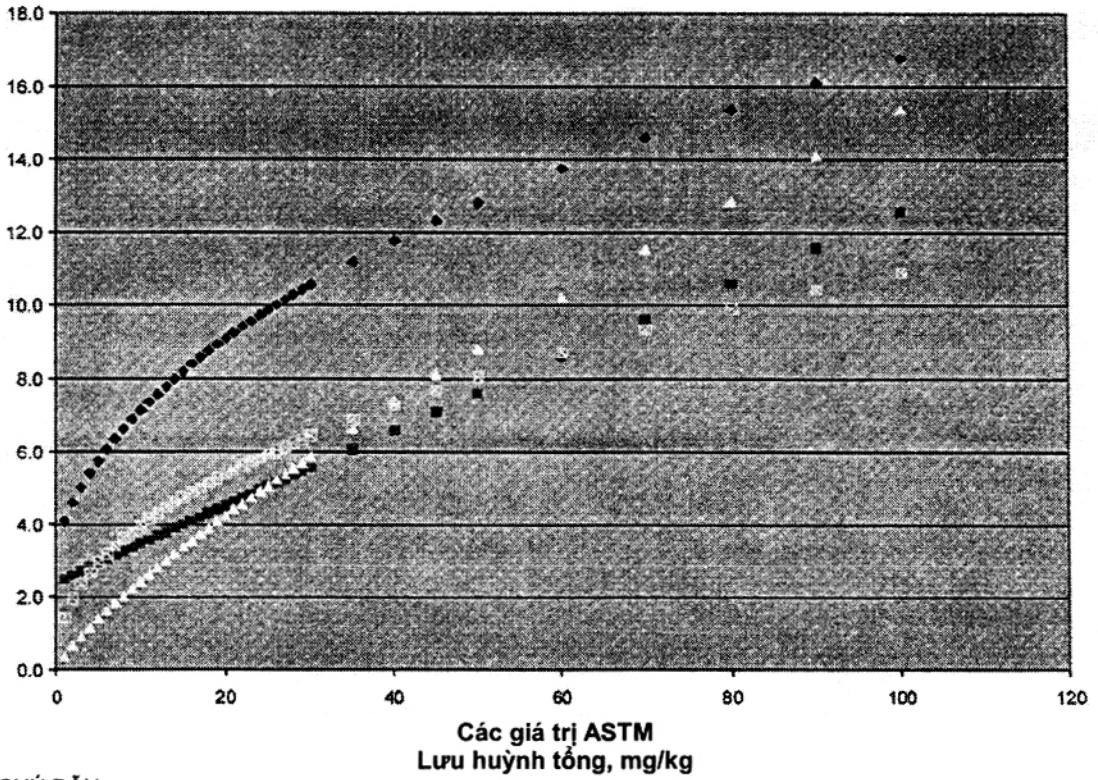
□ Tất cả các giá trị

○ Đêzen

△ Xăng

Hình A.1.1 – Độ lặp lại của xăng, đêzen và tất cả các loại mẫu theo các giá trị ASTM hiện hành

## Độ tái lập



## CHÚ DẪN

- ◆ TCVN 6701:2007 (ASTM D 2622-05)
- Tất cả các giá trị
- Đêzen
- △ Xăng

**Hình A.1.2 – Độ tái lập của xăng, đêzen và tất cả các loại mẫu theo các giá trị ASTM hiện hành**