

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 2690 : 2007**

**ASTM D 482 – 03**

Xuất bản lần 3

**SẢN PHẨM DẦU MỎ – PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH TRO**

*Petroleum products – Test method for determination of ash*

HÀ NỘI – 2007

## Lời nói đầu

TCVN 2690 : 2007 thay thế TCVN 2690 : 1995.

TCVN 2690 : 2007 tương đương với ASTM D 482 – 03  
*Standard Test Method for Ash from Petroleum Products.*

TCVN 2690 : 2007 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn  
TCVN/TC28/SC2 *Nhiên liệu lỏng – Phương pháp thử* biên soạn,  
Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học  
và Công nghệ công bố.

## Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định tro

*Petroleum products – Test method for determination of ash*

### 1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định tro trong khoảng từ 0,001 % đến 0,180 % khối lượng có trong các loại nhiên liệu phần cất nhẹ và các nhiên liệu cặn, nhiên liệu tuốc bin khí, dầu thô, dầu bôi trơn, sáp và các sản phẩm dầu mỏ khác, trong đó bất kỳ các chất tạo tro nào có mặt thường được coi là các tạp chất hoặc các chất nhiễm bẩn không mong muốn (Chú thích 1). Phương pháp này chỉ áp dụng cho các sản phẩm dầu mỏ không chứa phụ gia tạo tro, kể cả các hợp chất của phospho (Chú thích 2).

CHÚ THÍCH 1 Với một số loại mẫu nhất định, các kim loại tạo tro không nằm lại trong tro theo định lượng. Điều này đặc biệt đúng trong trường hợp đối với các dầu chưng cất, các dầu này cần phải áp dụng một qui trình tạo tro đặc biệt để giữ lại các hợp chất kim loại.

CHÚ THÍCH 2 Phương pháp này không áp dụng cho các dầu bôi trơn chưa sử dụng có phụ gia; đối với các mẫu này áp dụng TCVN 2689 (ASTM D 874). Phương pháp này cũng không áp dụng cho các dầu bôi trơn chứa chì hoặc dầu động cơ đã sử dụng.

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

1.3 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này có trách nhiệm thiết lập các nguyên tắc về an toàn và bảo vệ sức khoẻ cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

### 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 2690 : 2007

TCVN 6777 : 2000 (ASTM D 4057 - 95) Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.

ASTM D 874 Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives (Phương pháp xác định tro sulphat trong các phụ gia và dầu bôi trơn).

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 4928 Test Method for Water in Crude Oils by Coulometric Karl Fischer Titration (Phương pháp xác định nước trong dầu thô bằng chuẩn độ điện lượng - Karl Fischer).

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 hệ thống thiết bị đo lường phân tích).

### 3 Tóm tắt phương pháp

3.1 Mẫu đựng trong chén thích hợp được đốt và để cháy cho đến khi chỉ còn tro và cặn cacbon. Khử cặn cacbon thành tro bằng cách nung nóng trong lò ở 775 °C, để nguội rồi cân.

### 4 Ý nghĩa và sử dụng

4.1 Khi biết lượng chất tạo tro có trong sản phẩm thô có thể cung cấp các thông tin về sự phù hợp của sản phẩm với mục đích áp dụng. Tro được tạo thành từ dầu hoặc hợp chất kim loại tan trong nước hoặc từ các chất rắn ngoại lai như bụi, gỉ.

### 5 Thiết bị và dụng cụ

5.1 *Đĩa hoặc chén bay hơi* bằng platin, thủy tinh hoặc silica, dung tích từ 90 ml đến 120 ml.

5.2 *Lò nung điện*, có khả năng duy trì nhiệt độ ở 775 °C ± 25 °C, tốt nhất là có lỗ thông hơi thích hợp ở phía trước và phía sau để không khí tự nhiên có thể lùa chậm qua được.

5.3 *Đèn khí ga Meeker*, hoặc loại tương đương.

5.4 *Máy lắc cơ học*.

## 6 Hóa chất

6.1 *Propan-2-ol* – (Cảnh báo – Dễ cháy, có thể nổ khi cho bay hơi hoặc đến gần cạn khô.)

6.2 *Toluen* – (Cảnh báo – Dễ cháy, độc.)

6.3 *Mẫu-kiểm soát chất lượng (QC)*, là các phần của một hoặc nhiều loại chất lỏng dầu mỏ có tính ổn định và đại diện cho các mẫu đang xét. Có thể dùng các mẫu QC để kiểm tra tính hiệu lực của qui trình thử nghiệm như đã nêu ở điều 11.

## 7 Lấy mẫu

7.1 Lấy mẫu theo TCVN 6777 : 2000 (ASTM D 4057 – 95) hoặc ASTM D 4177. Trước khi chuyển lượng mẫu thử vào đĩa hoặc chén bay hơi để tro hóa, phải đặc biệt cẩn thận để đảm bảo rằng lượng mẫu thử đã lấy thực sự là mẫu đại diện. Lắc mạnh nếu cần.

## 8 Cách tiến hành

8.1 Nung đĩa hoặc chén bay hơi sẽ dùng trong phép thử ở 700 °C đến 800 °C ít nhất trong 10 phút. Làm nguội đến nhiệt độ phòng trong bình làm nguội phù hợp và cân với độ chính xác đến 0,1 mg.

CHÚ THÍCH 3 Bình làm nguội đĩa hoặc chén bay hơi có thể là bình hút ẩm không có tác nhân hút ẩm. Hơn nữa, phải cân đĩa hoặc chén bay hơi ngay sau khi được làm nguội. Nếu cần phải để chén trong bình làm nguội với một thời gian lâu hơn thì tất cả các lần cân tiếp theo phải được thực hiện sau khi để chén và lượng chứa trong chén ở bình làm nguội với cùng một thời gian như nhau.

8.2 Khi mẫu thử đủ độ linh động, trộn thật kỹ trước khi cân. Thao tác trộn là rất cần thiết để phân bố chất dạng hạt và mịn trong toàn bộ mẫu. Để việc trộn đạt yêu cầu, thông thường áp dụng cách lắc thủ công trong 10 phút hoặc lắc theo phương pháp cơ học 10 phút. Kiểm tra độ đồng nhất của mẫu trước khi tiến hành theo 8.3. Nếu mẫu chưa đạt độ đồng nhất, cần tiếp tục lắc mẫu.

8.2.1 Sau khi trộn mẫu lại, nếu thấy mẫu vẫn không đồng nhất, hoặc thấy có nghi ngờ, có thể dùng máy trộn quay tốc độ cao loại không quạt gió. Dụng cụ này được mô tả ở Phụ lục A.1 của ASTM D 4928.

8.2.2 Nếu mẫu vẫn chưa đạt yêu cầu, bỏ mẫu này và lấy mẫu mới.

**TCVN 2690 : 2007**

8.2.3 Nếu ở nhiệt độ phòng mẫu ở dạng nhớt hoặc rắn, gia nhiệt bình chứa mẫu cẩn thận cho đến khi mẫu lỏng hoàn toàn và lắc kỹ. Có thể dùng lò nung với nhiệt độ thích hợp.

8.2.4 Mẫu có thể chứa nước. Sau khi nung trong lò, nước có thể sôi gây bắn ra ngoài hoặc tạo bọt. Người thao tác phải thực hiện rất cẩn thận công đoạn nung mẫu, cẩn sử dụng thiết bị bảo vệ cá nhân thích hợp như kính bảo hộ và găng tay. Việc trộn loại mẫu này cần tiến hành cẩn thận. Nên chọn phương pháp khuấy hơn là lắc.

8.3 Lượng mẫu thử cần lấy phụ thuộc vào tro dự kiến có trong mẫu. Xem Bảng 1. Qui trình cân mẫu cũng phụ thuộc vào việc mẫu cần gia nhiệt hoặc không, và phải cân một hoặc nhiều lượng mẫu.

8.4 Dùng cân đĩa để cân, cân đủ mẫu vào đĩa hoặc chén chính xác đến 0,1 g để có lượng tro đến 20 mg. Xác định khối lượng mẫu thử đã sử dụng trong phép phân tích ở nhiệt độ môi trường. Nếu một lần cân là đủ, xác định theo Bảng 1 hoặc theo kinh nghiệm thì tiến hành tiếp các bước từ 8.6 đến 8.11.

8.5 Nếu cần thêm mẫu nhiều lần thì chỉ việc tiến hành các bước từ 8.6 (chú ý 8.6.1 và 8.7), để đĩa hoặc chén nguội đến nhiệt độ phòng trước khi cho thêm mẫu theo qui định ở 8.4. Tiến hành các bước từ 8.6 đến 8.11.

**Bảng 1 – Khối lượng mẫu thử tương ứng với lượng tro**

Lượng tro dự kiến, % khối lượng	Khối lượng mẫu thử, g	Khối lượng tro, mg
0,18	11	20
0,10	20	20
0,05	40	20
0,04	50	20
0,02	100	20
0,01	100	10
0,001	100	1

8.6 Dùng đèn đốt Meeker hoặc loại tương đương cẩn thận nung đĩa hoặc chén cho đến khi mẫu cháy thành ngọn lửa. Duy trì nhiệt độ nung đĩa và chén sao cho mẫu tiếp tục cháy đều với tốc độ vừa phải, chỉ để lại tro và cacbon khi dừng cháy. Tại bước này có thể dùng bếp điện kín.

8.6.1 Mẫu thử có thể chứa nước, có thể gây bắn ra. Thí nghiệm viên phải nung mẫu cẩn thận, sử dụng thiết bị bảo vệ cá nhân thích hợp như kính bảo hộ và găng tay. Nếu mẫu bị bắn nhiều, mạnh, mẫu có thể bị tràn khỏi đĩa hoặc chén, thì bỏ mẫu thử đó. Nếu đã bỏ mẫu thử đầu tiên, thì

cho  $(2 \pm 1)$  ml propan-2-ol (**Cảnh báo – Dễ cháy**) vào mẫu thứ hai trong khi vẫn khuấy bằng que khuấy thủy tinh, nếu mẫu rắn hoặc dẻo thì làm nóng mẫu từ từ cho đến khi chảy lỏng. Tiến hành như mô tả ở 8.6. Nếu làm như vậy vẫn không được thì làm lại mẫu thứ ba, sử dụng  $(10 \pm 1)$  ml hỗn hợp của  $(50 \pm 5)$  % thể tích toluen (**Cảnh báo – Dễ cháy. Có hơi độc**) và  $(50 \pm 5)$  % thể tích propan-2-ol. Dùng giấy lọc không tro thu hết lượng mẫu bám dính ở que khuấy thủy tinh cho vào đĩa. Tiếp tục cho mẫu cháy như qui định ở 8.6.

**8.7** Thí nghiệm viên phải thận trọng, không được bỏ đi nơi khác khi đang đốt mẫu.

**8.8** Sau khi ngừng cháy, một vài mẫu thử có thể cần nung thêm, đặc biệt là các mẫu dầu nặng như nhiên liệu hàng hải, nhiên liệu này tạo thành lớp đóng cứng trên phần nhiên liệu không cháy. Có thể dùng que thủy tinh để làm vỡ lớp đóng cứng này. Dùng giấy lọc không tro, thu hết lượng mẫu cứng dính vào que thủy tinh cho vào đĩa. Đốt cháy lượng mẫu còn lại.

**8.9** Nhiên liệu nặng hơn có xu hướng tạo bọt, vì vậy thí nghiệm viên phải tiến hành thật cẩn thận. Không nung quá nhiệt, không để cho mẫu hoặc đĩa bị nung đỏ lên, vì có thể làm thất thoát tro. Muốn vậy, không để ngọn lửa cao hơn vành đĩa nhằm tránh nung quá nhiệt phần đóng cứng, tránh tạo các tia cháy làm thất thoát tro.

**8.10** Nung cạn trong lò nung ở  $775 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$  cho tới khi tất cả các hợp chất chứa cacbon biến mất. Làm nguội đĩa tới nhiệt độ phòng trong bình làm nguội (Chú thích 3) rồi cân chính xác đến 0,1 mg.

**8.11** Nung lại đĩa ở  $775 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$  trong 20 phút đến 30 phút, làm nguội trong bình làm nguội (Chú thích 3) rồi cân lại. Lặp lại các thao tác nung và cân cho tới khi chênh lệch kết quả giữa hai lần cân liên tiếp không lớn hơn 0,5 mg.

## 9 Tính kết quả

**9.1** Tro được tính bằng phần trăm khối lượng của các mẫu thử ban đầu theo công thức:

$$\text{Tro, \% khối lượng} = (w/W) \times 100$$

trong đó:

$w$  là khối lượng tro, tính bằng gam;

$W$  là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam.

## 10 Báo cáo kết quả

10.1 Báo cáo kết quả như sau:

Khối lượng mẫu thử	Báo cáo
Từ 9,00 đến 39,99 g	3 số sau dấu phẩy
$\geq 40,00$ g	3 đến 4 số sau dấu phẩy

## 11 Kiểm soát chất lượng (QC)

11.1 Xác định tính năng của thiết bị thử hoặc qui trình thử bằng phương pháp phân tích mẫu QC (xem 6.3).

11.1.1 Khi cơ sở thử nghiệm đã có hồ sơ QC/Đảm bảo chất lượng (QA), có thể sử dụng các hồ sơ này để xác định độ tin cậy của kết quả thử.

11.1.2 Nếu cơ sở thử nghiệm chưa có các hồ sơ QC/QA, áp dụng Phụ lục A.1 như hệ thống QC/QA.

## 12 Độ chụm và độ lệch

12.1 Độ chụm của phương pháp này được xác định theo phương pháp thống kê các kết quả thử liên phòng như sau:

12.1.1 *Độ lặp lại* - Sự chênh lệch giữa hai kết quả thử thu được do cùng một thí nghiệm viên tiến hành trên cùng một thiết bị, cùng một 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 các giá trị sau:

Tro, % khối lượng	Độ lặp lại
Từ 0,001 đến 0,079	0,003
Từ 0,080 đến 0,180	0,007

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 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 các giá trị sau:



Tro, % khối lượng	Độ tái lập
Từ 0,001 đến 0,079	0,005
Từ 0,080 đến 0,180	0,024

12.2 *Độ lệch* – Phương pháp này không xác định độ lệch vì không có sẵn chất chuẩn so sánh tương ứng đã biết lượng tro có trong chất lỏng hydrocarbon dầu mỏ.

## Phụ lục A

(tham khảo)

### Kiểm soát chất lượng

#### A.1 Kiểm soát chất lượng

A.1.1 Xác định tính năng của thiết bị thử và của qui trình thử bằng phương pháp phân tích mẫu QC.

A.1.2 Trước khi thực hiện phép đo, thí nghiệm viên phải xác định giá trị trung bình và các giới hạn kiểm soát của mẫu QC (xem ASTM D 6299 và MNL 7).

A.1.3 Ghi các kết quả QC và phân tích theo biểu đồ kiểm soát hoặc kỹ thuật thống kê tương đương, để đánh giá tình trạng kiểm soát mang tính thống kê của toàn bộ quá trình thử (xem ASTM D 6299 và MNL 7). Các số liệu lạc ngoài vùng kiểm soát cần được nghiên cứu để tìm nguyên nhân gốc.

A.1.4 Tần suất thử nghiệm QC phụ thuộc vào chất lượng đang thu được, 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. Tần suất kiểm tra có thể tăng lên nếu số lượng mẫu phân tích hàng ngày lớn. Tuy nhiên khi đã công bố là việc thử nghiệm đang được tiến hành theo phương pháp 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 vật liệu phân tích hàng ngày. Cung cấp sẵn một lượng mẫu QC dư để dùng cho các mục đích đã định, các mẫu này phải đồng nhất và ổn định dưới các điều kiện bảo quản đã biết. Xem thêm các hướng dẫn trong ASTM D 6299 và MNL 7 về QC và kỹ thuật lập biểu đồ kiểm soát.

---