

### Lời nói đầu

TCVN 7866 : 2008 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 4951 - 06 *Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 4951 - 06 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 7866 : 2008 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.

## Dầu bôi trơn – Xác định hàm lượng các nguyên tố phụ gia bằng quang phổ phát xạ nguyên tử plasma kết nối cảm ứng (ICP)

*Lubricating oils – Determination of additive elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*

### 1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp định lượng bari, bo, canxi, đồng, magiê, molybden, phospho, lưu huỳnh, và kẽm trong dầu bôi trơn chưa sử dụng và các gói phụ gia.

1.2 Công bố về độ chụm có giá trị cho các phép pha loãng mà trong đó % khối lượng mẫu trong dung môi được giữ không đổi trong khoảng từ 1 % khối lượng đến 5 % khối lượng của dầu.

1.3 Các bảng về độ chụm định rõ các vùng nồng độ qui định trong chương trình nghiên cứu liên phòng. Tuy nhiên, cả hai nồng độ cao hơn và thấp hơn cũng có thể xác định bằng phương pháp này. Các giới hạn nồng độ thấp phụ thuộc vào độ nhạy của thiết bị ICP và hệ số pha loãng. Các giới hạn nồng độ cao được xác định bởi sản phẩm của nồng độ cực đại, được định rõ bằng đường chuẩn tuyến tính và hệ số pha loãng mẫu.

1.4 Lưu huỳnh có thể được xác định nếu máy có thể vận hành ở bước sóng 180 nm.

1.5 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị 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 khỏe 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 rất cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các bản sửa đổi, (nếu có).

TCVN 6777 (ASTM D 4057) Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.

## **TCVN 7866 : 2008**

ASTM D 1552 Test Method for sulfur in petroleum products (High-temperature method)  
Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định lưu huỳnh (Phương pháp nhiệt độ cao)).

ASTM D 4307 Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards  
(Hướng dẫn pha chế các chất lỏng để dùng làm các chất chuẩn phân tích).

ASTM D 4628 Test Method for analysis of barium, calcium, magnesium, and zinc in unused lubricating oils by atomic absorption spectrometry (Dầu bôi trơn chưa sử dụng – Phương pháp phân tích bari, canxi, magiê và kẽm bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử).

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 spectrometry (Phương pháp phân tích nguyên tố dầu bôi trơn và phụ gia – Bari, canxi, photpho, lưu huỳnh và kẽm bằng phổ huỳnh quang bước sóng tán xạ tia-X).

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, các kim loại mài mòn, và các tạp chất trong dầu bôi trơn đã sử dụng và xác định các nguyên tố chọn lọc trong các loại dầu gốc bằng quang phổ phát xạ nguyên tử plasma kết nối cảm ứng (ICP-AES)).

ASTM D 6299 Practice for Applying Statistical Quality Assurance Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance (Phương pháp áp dụng 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**

Cân một lượng mẫu và pha loãng theo khối lượng với hỗn hợp xylen hoặc dung môi khác. Cân riêng chất chuẩn nội qui định rồi cho vào dung dịch thử, hoặc kết hợp ngay từ đầu với dung môi pha loãng. Các chuẩn hiệu chuẩn được chuẩn bị tương tự. Các dung dịch được đưa vào máy ICP bằng cách hút tự nhiên hoặc dùng một bơm nhu động. Có thể tính nồng độ của các nguyên tố trong mẫu bằng cách so sánh cường độ phát xạ của các nguyên tố có trong mẫu với cường độ phát xạ của các nguyên tố trong các chuẩn hiệu chuẩn, cùng với việc áp dụng hiệu chỉnh chuẩn nội thích hợp.

### **4 Ý nghĩa và sử dụng**

4.1 Phương pháp này cân vài phút cho một mẫu. Phép thử này xác định được tám nguyên tố và cung cấp các thông số về thành phần nguyên tố nhiều hơn phương pháp ASTM D 4628 hoặc phương pháp ASTM D 4927. Ngoài ra, phương pháp này cho các kết quả chính xác hơn phương pháp ASTM D 5185 là phương pháp dùng cho dầu bôi trơn và dầu gốc.

4.2 Các phụ gia đóng gói là hỗn hợp các phụ gia riêng lẻ, đó là các chất như tẩy rửa, chống oxy hóa, tác nhân chống mài mòn, v.v.... Nhiều phụ gia có chứa một hoặc nhiều nguyên tố được xác định trong phương pháp này. Các yêu cầu kỹ thuật của phụ gia đóng gói được qui định một phần dựa vào thành phần các nguyên tố. Các dầu bôi trơn thường được pha trộn bằng phụ gia đóng gói, và các chỉ tiêu kỹ thuật của chúng cũng được xác định bởi thành phần các nguyên tố. Phương pháp này có thể áp dụng, nếu các phụ gia đóng gói và các dầu bôi trơn chưa sử dụng phù hợp tiêu chuẩn kỹ thuật liên quan đến thành phần các nguyên tố.

## 5 Cản trở

5.1 *Phổ* – Không có các ảnh hưởng về phổ giữa các nguyên tố được xác định bằng phương pháp này, khi sử dụng các vạch phổ nêu ở Bảng 1. Tuy nhiên nếu có các ảnh hưởng về phổ, thì do các nguyên tố ảnh hưởng khác hoặc do lựa chọn các vạch phổ khác; dùng kỹ thuật trong phương pháp ASTM D 5185 để hiệu chỉnh các ảnh hưởng.

5.2 *Ảnh hưởng của các chất cải thiện chỉ số độ nhớt* – Các chất cải thiện chỉ số độ nhớt có thể có mặt trong các dầu bôi trơn đa cấp, tạo ra độ chệch của các phép đo. Tuy nhiên các độ chệch này có thể giảm thiểu đến mức không đáng kể, khi pha loãng mẫu bằng dung môi và dùng chất chuẩn nội.

**Bảng 1 – Các nguyên tố cần xác định và các bước sóng nên dùng<sup>A</sup>**

Nguyên tố	Bước sóng, nm
Bari	233,53; 455,40; 493,41
Bo <sup>B</sup>	182,59; 249,68
Canxi	315,88; 317,93; 364,4; 422,67
Đồng	324,75
Magie	279,08; 279,55; 285,21
Molipden	202,03; 281,62
Phospho <sup>B</sup>	177,51; 178,29; 213,62; 214,91; 253,40
Sulfur <sup>B</sup>	180,73; 182,04; 182,62
Kẽm	202,55; 206,20; 213,86; 334,58; 481,05

<sup>A</sup> Các bước sóng này chỉ mang tính chất khuyến cáo, không phù hợp với tất cả các lựa chọn.

<sup>B</sup> Đối với các bước sóng của Bo, Phospho, Sulfur dưới 190 nm yêu cầu sử dụng quang trường chân không hoặc khí trơ sạch.

## 6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 *Máy quang phổ phát xạ nguyên tử plasma kết nối cảm ứng* – Máy quang phổ phân tích tuần tự hoặc phân tích đồng thời đều thích hợp, nếu trang bị với một thuốc ICP thạch anh và máy phát r-f để tạo và duy trì plasma.

6.2 *Cân phân tích* - Có khả năng cân đến 150 g với độ chính xác 0,001 g hoặc 0,0001 g.

## TCVN 7866 : 2008

**6.3 Bơm nhu động ( khuyến nghị )** – Nên dùng một bơm nhu động để cung cấp một dòng dung dịch ổn định. Tốc độ bơm cần phải ở trong khoảng từ 0,5 đến 3 ml/min. Hệ thống ống của bơm cần có khả năng chịu được dung môi pha loãng ít nhất trong 6 h. Nên dùng ống nhựa đồng trùng hợp fluoroelastomer (copolymer).

**6.4 Thiết bị phân phối dung môi (tuỳ chọn)** – Thiết bị phân phối dung môi được chuẩn hóa để có thể cung cấp lượng chất pha loãng một cách thuận lợi. Cần phải đảm bảo rằng việc nhỏ giọt dung môi không ảnh hưởng đến độ chính xác.

**6.5 Các bình chứa dung dịch mẫu** – Bình hoặc chai có nắp vặn xoắn bằng thủy tinh hoặc nhựa polyolefin, với kích thước phù hợp.

**6.6 Máy tạo lốc (tuỳ chọn)** – Tạo lốc cho hỗn hợp của mẫu và chất pha loãng cho đến khi mẫu hòa tan hoàn toàn.

**6.7 Máy đồng thể hóa vi sóng (tuỳ chọn)** – Có thể dùng máy đồng thể hóa vi sóng loại bể hoặc loại que dò để đồng thể hóa mẫu thử.

## 7 Thuốc thử và vật liệu

**7.1 Độ tinh khiết của thuốc thử** – Trong tất cả các phép thử, sử dụng hoá chất cấp tinh khiết hoá học. Nếu không có qui định riêng, có thể sử dụng các hoá chất có độ tinh khiết tương đương nhưng không được làm giảm độ chính xác của phép thử.

**7.2 Dầu gốc** – Dầu trắng U.S.P. hoặc dầu bôi trơn gốc không chứa các chất phân tích, ở nhiệt độ phòng có độ nhớt càng gần với độ nhớt của các mẫu cần phân tích càng tốt. (**Cảnh báo** – Dầu bôi trơn gốc có thể chứa lưu huỳnh. Để chuẩn bị các chuẩn lưu huỳnh và pha trộn các gói phụ gia thì nên dùng dầu trắng).

**7.3 Chất chuẩn nội (bắt buộc)** – Cần nguyên tố chuẩn nội tan được trong dầu. Các chuẩn nội dưới đây được sử dụng rất thành công trong nghiên cứu liên phòng về độ chụm: Ag, Be, Cd, Co (rất thông dụng), La, Mn, Pb, Y.

**7.4 Các chuẩn hữu cơ kim loại** – Các chuẩn đa nguyên tố có chứa các nồng độ đã biết (khoảng 0,1 % khối lượng) của từng nguyên tố có thể được chuẩn bị từ các dung dịch đậm đặc của từng nguyên tố. Tham khảo ASTM D 4307 về qui trình chuẩn bị các hỗn hợp chất lỏng nhiều thành phần. Khi chuẩn bị các chuẩn đa nguyên tố, cần phải chắc chắn rằng phép trộn là chính xác. Các hỗn hợp đa nguyên tố có sẵn trên thị trường (với nồng độ đã biết của từng nguyên tố khoảng 0,1% khối lượng) cũng có thể dùng được.

**7.4.1** Có thể cần nhiều các chuẩn đa nguyên tố để xác định tất cả các nguyên tố và người sử dụng phương pháp này có thể lựa chọn tổ hợp các nguyên tố và các nồng độ của chúng trong các chuẩn đa nguyên tố. Để thuận lợi cho việc lựa chọn nồng độ, nên dựa vào các dấu chưa sử dụng. Tuy nhiên, điều cốt yếu là các nồng độ được lựa chọn sao cho cường độ phát xạ của các chuẩn làm việc được đo chính xác (nghĩa là các cường độ phát xạ lớn hơn nên rất nhiều) và các chuẩn này tiêu biểu cho vùng tuyến tính của đường chuẩn. Nhà sản xuất thiết bị thường xuyên xuất bản các hướng dẫn về việc xác định vùng tuyến tính.

**7.4.2** Các chuẩn hữu cơ kim loại trên thị trường được chuẩn bị từ các sunfonat kim loại, do đó có chứa lưu huỳnh. Để xác định lưu huỳnh, cần có một chuẩn lưu huỳnh riêng. Chuẩn lưu huỳnh có thể được chuẩn bị bằng cách trộn chất chuẩn số 1622 của viện quốc gia về tiêu chuẩn và kỹ thuật Mỹ (NIST SRM 1622) với dầu trắng.

**7.4.3** Các sulfonat kim loại có thể dùng như một chuẩn lưu huỳnh, nếu biết hàm lượng lưu huỳnh hoặc xác định bằng phương pháp thích hợp như phương pháp ASTM D1552.

**7.4.4** Các phụ gia dầu mỏ cũng có thể dùng như là các chuẩn hữu cơ kim loại, nếu không gây ảnh hưởng đến độ chụm hoặc độ chệch.

**7.5** *Dung môi pha loãng* – Hỗn hợp xylen, o-xylen và dầu hỏa được sử dụng rất thành công trong nghiên cứu liên phòng về độ chụm.

## **8 Chuẩn hóa nội (bắt buộc)**

**8.1** Qui trình chuẩn nội đòi hỏi mỗi dung dịch thử (mẫu và chuẩn) có cùng nồng độ (hoặc một nồng độ đã biết) của một nguyên tố chuẩn nội, mà nguyên tố này không có trong mẫu ban đầu. Chuẩn nội thường được tổ hợp với dung môi pha loãng. Việc bù trừ chuẩn nội thường được xử lý theo một trong hai cách khác nhau, được nêu tóm tắt dưới đây.

**8.1.1** Dựa trên cường độ đo được của từng chất phân tích, các đường chuẩn được phân chia (nghĩa là tạo thang chia) theo cường độ chuẩn nội trên mỗi đơn vị nồng độ nguyên tố chuẩn nội. Nồng độ của từng chất phân tích trong dung dịch mẫu được đọc trực tiếp từ các đường chuẩn này.

**8.1.2** Đối với từng chất phân tích và chất chuẩn nội, các đường chuẩn dựa trên các cường độ đo được (không tạo thang chia). Đọc các nồng độ chưa hiệu chỉnh của từng chất phân tích trong dung dịch mẫu thử từ những đường chuẩn này. Tính các nồng độ chất phân tích đã hiệu chỉnh bằng cách nhân nồng độ chưa hiệu chỉnh với hệ số, hệ số này được tính bằng cách lấy nồng độ chuẩn nội thực chia cho nồng độ chuẩn nội chưa hiệu chỉnh được xác định bằng phân tích.

**8.2** Hòa tan hợp chất hữu cơ kim loại dùng làm chuẩn nội vào dung môi pha loãng và chuyển sang bình phân phối. Cần phải kiểm soát độ bền của dung dịch này và phải pha mới (thường là hàng tuần)

## TCVN 7866 : 2008

nếu nồng độ nguyên tố chuẩn nội thay đổi rõ rệt. Nồng độ của nguyên tố chuẩn nội phải gấp ít nhất 100 lần giới hạn phát hiện. Nồng độ trong vùng từ 10 mg/kg đến 20 mg/kg là điển hình.

**CHÚ THÍCH 1** Phương pháp thử này xác định rằng chất chuẩn nội được kết hợp với dung môi pha loãng, vì kỹ thuật này là thông dụng và hiệu quả khi chuẩn bị nhiều mẫu. Tuy nhiên, chất chuẩn nội có thể thêm vào riêng rẽ từ dung môi pha loãng, miễn là nồng độ chuẩn nội là một hằng số hoặc đã biết chính xác.

## 9 Lấy mẫu

**9.1** Mục đích việc lấy mẫu là nhận được mẫu đại diện cho toàn bộ lượng cần đánh giá. Kỹ thuật lấy mẫu ảnh hưởng đến độ chính xác của phương pháp. Lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057).

## 10 Chuẩn bị thiết bị, dụng cụ

**10.1** *Thiết bị* – Các sự khác nhau về thiết kế của các thiết bị, các nguồn kích hoạt ICP và các bước sóng phân tích được lựa chọn khác nhau dẫn đến các điều kiện vận hành cần phải thật chi tiết. Tham khảo các hướng dẫn của nhà sản xuất về vận hành thiết bị với các dung môi hữu cơ. Lắp đặt thiết bị với các dung môi pha loãng đặc biệt được chọn.

**10.2** *Bơm nhu động* – Nếu dùng bơm nhu động, thì cần thiết hàng ngày trước khi làm việc cần kiểm tra tốc độ bơm dung dịch và phải điều chỉnh đến tốc độ mong muốn.

**10.3** *Nguồn kích hoạt ICP* – Khởi động nguồn plasma ít nhất 30 min. trước khi tiến hành phân tích. Phun dung môi pha loãng trong thời gian làm nóng này. Kiểm tra việc tạo cacbon ở ngọn đuốc trong chu kỳ làm nóng máy. Nếu có cacbon, thì thay ngay ngọn đuốc và tham khảo hướng dẫn vận hành của nhà sản xuất để có những bước đi đúng và loại trừ được tình trạng trên.

**CHÚ THÍCH 2** Có thể được loại bỏ cacbon tích tụ ở đầu của ống phun ngọn đuốc bằng cách sử dụng thiết bị phun khí argon có chứa 1% oxy.

**10.3.1** Nói chung việc tạo thành cacbon có thể được giảm thiểu bằng cách tăng tốc độ dòng argon trung gian hoặc hạ thấp ngọn đuốc hoặc cả hai, tùy theo cuộn tải.

**CHÚ THÍCH 3** Một số nhà sản xuất khuyên rằng chính việc kéo dài thời gian làm nóng máy đã giảm thiểu độ dốc của các đường cong chuẩn.

**10.4** *Chọn bước sóng* – Việc chọn bước sóng đều được chỉ rõ trong hướng dẫn vận hành bình thường của máy.

**10.5** *Các thông số vận hành* – Qui định các thông số vận hành cho máy sao cho có thể xác định các nguyên tố mong muốn. Các thông số bao gồm nguyên tố, bước sóng, các điểm hiệu chỉnh nền (tùy chọn), các yếu tố hiệu chỉnh phản chống lẩn của các nguyên tố (xem 5.1), thời gian tích phân,

và bù chuẩn nội (bắt buộc). Những tích phân đa cấp (3 loại điển hình) được yêu cầu cho mỗi phép đo. Thời gian tích phân điển hình là 10 s.

## 11 Chuẩn bị mẫu thử

11.1 *Chất pha loãng* – Chất pha loãng liên quan tới dung môi pha loãng có chứa chuẩn nội (xem 8.2).

11.2 Các dung dịch mẫu được chuẩn bị đúng như cách chuẩn bị các chuẩn hiệu chuẩn (xem 12.2). Khối lượng % dầu trong chất pha loãng phải giống như các chuẩn hiệu chuẩn và các dung dịch mẫu.

11.2.1 *Các mẫu dầu bôi trơn* – Cân một lượng mẫu thử chính xác đến 0,001 g. Lượng mẫu được lấy là khác nhau, tùy thuộc vào hàm lượng kim loại có trong mẫu. Khi pha loãng mẫu với chất pha loãng cần được khuấy trộn kỹ.

11.2.2 *Các gói phụ gia* – Nồng độ các nguyên tố trong các gói phụ gia thường gấp 10 lần trong dầu bôi trơn. Do vậy, các gói phụ gia được trộn trước tiên với dầu gốc, sau đó mới thêm chất pha loãng.

**Bảng 2 – Độ lặp lại**

Nguyên tố	Dải đo, % khối lượng	Mẫu	Độ lặp lại, % khối lượng
Ba	0,13	Dầu	0,011
Ba	3,4	Phụ gia	0,20
B	0,01-0,02	Dầu	0,0017
B	0,11-0,13	Phụ gia	0,0093
Ca	0,012-0,18	Dầu	$0,0145 (X + 0,152)^{0,67}$
Ca	0,8-4,1	Phụ gia	0,0363 X
Cu	0,01-0,02	Dầu	0,0008
Cu	0,11	Phụ gia	0,0054
Mg	0,05-0,14	Dầu	$0,0159 X^{0,7}$
Mg	0,35-0,82	Phụ gia	0,0473 X
Mo	0,005-0,05	Dầu	$0,002175 (X^{0,4863})$
Mo	0,043-0,50	Phụ gia	$0,01114 (X^{0,8645})$
P	0,05-0,12	Dầu	0,0264 X
P	0,7-1,3	Phụ gia	$0,0313(X + 0,294)$
S	0,3-0,8	Dầu	0,016
S	3,0-3,2	Phụ gia	0,14
Zn	0,05-0,13	Dầu	$0,0212(X + 0,0041)$
Zn	0,7-1,4	Phụ gia	0,035



Bảng 3 – Độ tái lập

CHÚ THÍCH – X là nồng độ trung bình, % khối lượng

Nguyên tố	Dải đo, % khối lượng	Mẫu	Độ lặp lại, % khối lượng
Ba	0,13	Dầu	0,019
Ba	3,4	Phụ gia	0,66
B	0,01-0,02	Dầu	0,0035
B	0,11-0,13	Phụ gia	0,016
Ca	0,012-0,18	Dầu	$0,0208 (X + 0,152)^{0,67}$
Ca	0,8-4,1	Phụ gia	0,114 X
Cu	0,01-0,02	Dầu	0,0017
Cu	0,11	Phụ gia	0,016
Mg	0,05-0,14	Dầu	$0,0624 X^{0,7}$
Mg	0,35-0,82	Phụ gia	0,198 X
Mo	0,005-0,05	Dầu	$0,005704 (X^{0,4863})$
Mo	0,043-0,50	Phụ gia	$0,05006 (X^{0,8845})$
P	0,05-0,12	Dầu	0,101 X
P	0,7-1,3	Phụ gia	$0,115 (X + 0,294)$
S	0,3-0,8	Dầu	0,061
S	3,0-3,2	Phụ gia	0,372
Zn	0,05-0,13	Dầu	$0,0694 (X + 0,0041)$
Zn	0,7-1,4	Phụ gia	0,115

11.2.2.1 Cân một lượng thích hợp phụ gia đóng gói chính xác đến 0,001 g. Lượng mẫu lấy khác nhau, tùy thuộc vào hàm lượng kim loại có trong mẫu. Thêm lượng dầu gốc gấp 10 lần lượng mẫu, cân chính xác đến 0,001 g. Hòa tan hỗn hợp này vào một lượng chất pha loãng. Trộn kỹ.

11.3 Ghi lại tất cả các lượng cân và tính toán các yếu tố pha loãng bằng cách lấy tổng lượng cân của chất pha loãng, mẫu và dầu gốc (nếu có) chia cho lượng mẫu cân.

## 12 Chuẩn bị các chuẩn hiệu chuẩn và các chuẩn kiểm tra

12.1 *Chất pha loãng* – Là dung môi pha loãng có chứa chất chuẩn nội (xem 8.2).

12.2 Người sử dụng phương pháp này có sự lựa chọn các yếu tố pha loãng, nghĩa là chỉ lấy một lượng mẫu và chất pha loãng vừa phải. Tuy nhiên, phần trăm khối lượng mẫu trong chất pha loãng (cho các chuẩn hiệu chuẩn và các mẫu thử) là không đổi trong toàn bộ phép thử này, và phần trăm khối lượng mẫu trong chất pha loãng phải trong khoảng từ 1 % đến 5 % khối lượng.

12.2.1 Trong phương pháp này toàn bộ các vấn đề liên quan đến cách pha loãng và qui trình pha loãng do người sử dụng phương pháp lựa chọn.

- 12.3 Mẫu trắng** – Chuẩn bị bằng cách pha loãng dầu gốc hay dầu trắng vào chất pha loãng.
- 12.4 Các chuẩn làm việc** – Cân khoảng 1 g đến 3 g chính xác đến 0,001 g của từng chất chuẩn đa nguyên tố (xem 7.4) vào từng chai riêng. Pha loãng theo khối lượng bằng chất pha loãng.
- 12.5 Chuẩn kiểm tra** – Chuẩn bị các chuẩn kiểm tra thiết bị giống như đối với các chuẩn làm việc sao cho nồng độ các nguyên tố trong các chuẩn kiểm tra tương tự như nồng độ các nguyên tố trong các dung dịch thử. Chuẩn bị chuẩn kiểm tra từ các nguồn chuẩn hữu cơ kim loại được chứng nhận.

### 13 Hiệu chuẩn

**13.1** Vùng tuyến tính của tất cả các đường chuẩn cần phải được xác định cho máy sử dụng. Việc này tiến hành cùng với việc đo các chuẩn trung gian giữa mẫu trắng và các chuẩn làm việc, cũng như việc đo các chuẩn có nồng độ cao hơn các chuẩn làm việc. Việc phân tích các dung dịch thử cần phải thực hiện trong vùng tuyến tính của đường chuẩn.

**13.2** Trước khi tiến hành phân tích một dãy các dung dịch mẫu, dùng mẫu trắng và chuẩn làm việc để tiến hành hiệu chuẩn hai điểm.

**13.3** Nếu mỗi nguyên tố ứng với một đường chuẩn, thì sử dụng một chuẩn kiểm tra để xác định. Khi các kết quả nhận được cùng với chuẩn kiểm tra chỉ sai lệch trong vòng 5 % (tương đối) so với các nồng độ dự kiến của tất cả các nguyên tố thì tiến hành phân tích, nếu ngược lại, cần điều chỉnh máy và hiệu chuẩn lại.

**13.4** Các đường chuẩn có thể được xây dựng khác nhau tùy theo việc bổ sung chất chuẩn nội.

**13.4.1** Khi các cường độ chất phân tích tỷ lệ với các cường độ của chuẩn nội, thì từ tỷ lệ cường độ  $I(Re)$  chấm trên đường chuẩn tìm được nồng độ chất phân tích và :

$$I(Re) = (I(e) - I(Be))/I(is) \quad (1)$$

trong đó

- $I(Re)$  tỷ số cường độ của chất phân tích  $e$ ;
- $I(e)$  cường độ của chất phân tích  $e$ ;
- $I(Be)$  cường độ mẫu trắng của chất phân tích  $e$ ; và
- $I(is)$  cường độ của nguyên tố chuẩn nội.

**13.4.2** Khi việc bù chuẩn nội được xử lý bằng cách nhân tất cả kết quả của một phép thử xác định với tỷ số của nồng độ chuẩn nội thực và nồng độ chuẩn nội được xác định, thì từ đường chuẩn có một điểm của  $(I(e) - I(Be))$ , như vậy tìm được nồng độ chất phân tích.

## 14 Phân tích

14.1 Phân tích các dung dịch mẫu pha chế theo cách giống như đối với các chuẩn hiệu chuẩn (tức là thời gian tích phân, các điểm hiệu chỉnh nền (tuỳ chọn), điều kiện của plasma v.v... là như nhau). Giữa các mẫu pha chế phun mù dung môi pha loãng trong thời gian tối thiểu là 60 s.

14.2 Khi nồng độ của bất kỳ chất phân tích nào vượt quá phạm vi tuyến tính của đường hiệu chuẩn, chuẩn bị mẫu thử khác bằng cách trộn mẫu pha chế với dầu gốc trước khi cho thêm chất pha loãng (xem ví dụ tại 11.2.2.1). Sau đó tiến hành phân tích lại.

14.3 Phân tích chuẩn kiểm tra sau dung dịch mẫu pha chế thứ năm. Nếu bất kỳ kết quả nào không nằm trong 5 % nồng độ dự kiến, thì cần hiệu chuẩn lại thiết bị và tiến hành phân tích lại các dung dịch mẫu thử đến các phép phân tích chuẩn kiểm tra trước đó đã được chấp nhận.

## 15 Đảm bảo chất lượng/Kiểm soát chất lượng (bắt buộc)

15.1 Xác nhận đặc tính kỹ thuật của thiết bị hoặc của qui trình thử thông qua việc phân tích mẫu kiểm soát chất lượng (QC).

15.1.1 Khi các văn bản về đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng (QA/QC) về các điều kiện thử nghiệm đã được thiết lập, thì có thể sử dụng các văn bản này để khẳng định độ tin cậy kết quả của phép thử.

15.1.2 Khi các văn bản về đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng (QA/QC) về các điều kiện thử nghiệm chưa được thiết lập, thì có thể sử dụng Phụ lục A.1 như hệ thống QA/QC.

15.2 Khuyến khích người sử dụng phương pháp thử này là: trong các bản hợp đồng, một hoặc nhiều bên tham gia ký kết hợp đồng có thể lấy Phụ lục A.1 như một tài liệu bắt buộc áp dụng.

## 16 Tính toán và báo cáo kết quả

16.1 Tính nồng độ của mẫu theo công thức (1). Thông thường các thiết bị phần mềm của ICP sẽ tự động thực hiện việc tính toán.

$$C = S \times \frac{(W_1 + W_2 + W_3)}{W_1} \quad (2)$$

trong đó

C nồng độ chất phân tích có trong mẫu thật, tính bằng % khối lượng;

S nồng độ chất phân tích có trong mẫu pha chế, tính bằng % khối lượng (xem điều 14);

$W_1$  khối lượng mẫu, tính bằng gam;

$W_2$  khối lượng chất pha loãng, tính bằng gam;

$W_3$  khối lượng dầu gốc (nếu có), tính bằng gam.

16.2 Báo cáo từng chất phân tích theo % khối lượng, lấy đến ba số có nghĩa sau dấu phẩy.

## 17 Độ chụm và độ chệch

17.1 Độ chụm của phương pháp này được xác định bằng phương pháp phân tích thống kê các kết quả thử nghiệm liên phòng. Mười bốn phòng thử nghiệm đã tham gia phân tích đúng mười hai mẫu. Hầu hết các phòng thử nghiệm đã thực hiện các phép phân tích với ba mức pha loãng khác nhau, có thể liệt kê là: 1 %, 2 % và 5 % khối lượng mẫu trong dung môi. Trong đợt nghiên cứu này, các dung môi pha loãng được giới hạn để pha trộn là các xylen, *o*-xylen và kerosin. Nguồn thông dụng nhất của các chuẩn hữu cơ kim loại là sulfonat kim loại. Hầu hết các phòng thử nghiệm dùng bơm nhu động, và khoảng một nửa các phòng thử nghiệm sử dụng hiệu chỉnh nền. Mẫu gồm tám loại dầu, năm loại trong số đó là dầu đa cấp và gồm bốn gói phụ gia.

17.1.1 Trong một nghiên cứu riêng, với sự tham gia của mười một phòng thử nghiệm, đã xác định molybden qua phép phân tích mười mẫu dầu và tám mẫu phụ gia. Tất cả các phòng thử nghiệm đã dùng một chất chuẩn nội và một loại bơm nhu động.

17.1.2 *Độ lặp lại* - 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 khoảng thời gian dài có điều kiện thử không đổi, với thao tác bình thường và chính xác theo phương pháp thử, chỉ một trong 20 trường hợp được vượt giá trị qui định trong Bảng 2.

17.1.3 *Độ tái lập* - 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 20 trường hợp được vượt giá trị qui định trong Bảng 3 (xem thêm Bảng 4).

Bảng 4 – Độ chụm tính toán, % khối lượng, tại các nồng độ chọn lọc, % khối lượng (% KL)

Nguyên tố	Mẫu	Dải đo, % KL	Độ chụm	0,01 % KL	0,05 % KL	0,1 % KL	0,5 % KL	1,0 % KL
Bo	Dầu	0,01-0,02	Độ lặp lại	0,0017				
	Phụ gia	0,11-0,13	Độ tái lập Độ lặp lại Độ tái lập	0,0035		0,0093 0,0160		
Ca	Dầu	0,012-0,18	Độ lặp lại	0,0043	0,0050	0,0058		
	Phụ gia	0,8-4,1	Độ tái lập Độ lặp lại Độ tái lập	0,0061	0,0071	0,0083		0,036 0,114
Cu	Dầu	0,01-0,02	Độ lặp lại Độ tái lập	0,0008 0,0017				
Mg	Dầu	0,05-0,14	Độ lặp lại		0,0020	0,0032		
	Phụ gia	0,35-0,82	Độ tái lập Độ lặp lại Độ tái lập		0,0076	0,0124	0,024 0,099	
Mo	Dầu	0,005-0,05	Độ lặp lại	0,0002	0,0005			
	Phụ gia	0,043-0,50	Độ tái lập Độ lặp lại Độ tái lập	0,0006	0,0013 0,0008 0,0038	0,0096 0,0068	0,0061 0,0275	
P	Dầu	0,05-0,12	Độ lặp lại		0,0013	0,0026		
	Phụ gia	0,7-1,3	Độ tái lập Độ lặp lại Độ tái lập		0,0051	0,0101		0,041 0,149
S	Dầu	0,3-0,8	Độ lặp lại Độ tái lập				0,016 0,061	
Zn	Dầu	0,05-0,13	Độ lặp lại		0,0011	0,0022		
	Phụ gia	0,7-1,4	Độ tái lập Độ lặp lại Độ tái lập		0,0037	0,0072		0,035 0,115

## Phụ lục A

(tham khảo)

### A.1 Quy định chung về kiểm soát chất lượng đối với phương pháp thử sản phẩm dầu mỡ

**A.1.1** Xác nhận đặc tính kỹ thuật của thiết bị hoặc qui trình thử thông qua việc phân tích mẫu kiểm soát chất lượng (QC), tức là phân tích các mẫu đại diện.

**A.1.2** Trước khi thực hiện giám sát quá trình phân tích, người sử dụng phương pháp này cần phải xác định giá trị trung bình và các giới hạn kiểm soát của mẫu QC (xem ASTM D 6299).

**A.1.3** Ghi các kết quả QC và phân tích bằng biểu đồ kiểm soát hoặc bằng kỹ thuật thống kê tương đương để xác định tình trạng kiểm soát thống kê của toàn bộ quá trình thử nghiệm (xem ASTM D 6299). Nghiên cứu, tìm hiểu các số liệu lạc ngoài vùng kiểm soát để tìm nguyên nhân gốc. Các kết quả nghiên cứu này có thể, nhưng không nhất thiết dẫn đến việc phải hiệu chuẩn lại thiết bị.

**A.1.4** Tần suất thử nghiệm QC tùy thuộc vào mức độ quan trọng của phép đo yêu cầu về độ ổn định của quá trình thử nghiệm và phụ thuộc vào các yêu cầu của khách hàng. Thông thường cần tiến hành phân tích mẫu QC hàng ngày. Cần tăng tần suất kiểm tra QC nếu số lượng mẫu phân tích hàng ngày lớn. Tuy nhiên khi có đủ bằng chứng thống kê là việc thử nghiệm đang được tiến hành một cách có kiểm soát thì tần suất thử nghiệm QC có thể giảm đi. Phải thường xuyên kiểm tra độ chụm của phép thử mẫu QC theo phương pháp xác định độ chụm của ASTM qui định để đảm bảo chất lượng các số liệu.

**A.1.5** Khuyến nghị: Loại mẫu QC được thử nghiệm thường xuyên nên là loại đại diện cho mẫu được thử nghiệm hàng ngày. Nguồn cung cấp mẫu QC phải luôn sẵn sàng để sử dụng cho kế hoạch đã định và phải đảm bảo đồng đều, ổn định trong điều kiện bảo quản qui định.

**A.1.6** Xem các tài liệu liên quan (xem ASTM D 6299) hướng dẫn về QC và kỹ thuật lập biểu đồ kiểm soát.

### A.2 Các hỗ trợ cho phân tích viên

**A.2.1** Kiểm tra bộ kiểm soát nhiệt độ của thiết bị ICP và phải đảm bảo các điều kiện môi trường ổn định. Điều này bao gồm cả việc kiểm soát nhiệt độ của khoang phun.

**A.2.2** Áp dụng đúng qui trình lấy mẫu và trộn mẫu. Nên dùng các thiết bị siêu âm làm đồng nhất mẫu và các máy khuấy xoay chiều.

**A.2.3** Sử dụng các bước sóng phân tích và chọn hiệu chỉnh nền qui định trong phương pháp thử. Khi đã chọn các bước sóng phân tích thì chọn các đường độ nhạy. Cần đảm bảo là các đường đã chọn không ảnh hưởng tới phổ.

## TCVN 7866 : 2008

A.2.4 Khi không tránh được ảnh hưởng của phổ, thì tiến hành xác định và áp dụng các hệ số hiệu chỉnh chính xác sự ảnh hưởng.

A.2.5 Khi xác định lưu huỳnh, cần biết rằng các chuẩn bán sẵn có chứa các mức lưu huỳnh chưa được chứng nhận. Cần chú ý các chuẩn về lưu huỳnh.

A.2.6 Khi chuẩn bị các chuẩn đa nguyên tố, đảm bảo các thuốc thử khác nhau có thể tan lẫn vào nhau.

A.2.7 Trước khi sử dụng, cần kiểm tra độ chính xác của nồng độ các nguyên tố của các chuẩn mua sẵn. Cần so sánh khi các nguồn cung cấp khác nhau hoặc phân tích theo các phương pháp khác.

A.2.8 Đảm bảo các dụng cụ thử nghiệm... tiếp xúc với mẫu và các chuẩn không bị nhiễm bẩn.

A.2.9 Chọn các dung môi và các thuốc thử không chứa quá mức các chất phân tích. Việc quét bằng bước sóng có thể chỉ ra các thuốc thử bị nhiễm bẩn.

A.2.10 Theo kinh nghiệm, xác định tần suất chuẩn bị các chuẩn để khi cần chuẩn bị các chuẩn mới.

A.2.11 Cần định kỳ xác định độ tuyến tính của đường chuẩn. Chỉ thực hiện các phân tích định lượng bằng các đường tuyến tính.

A.2.12 Kiểm tra các vết rạn của cốc và loại bỏ cốc khi phát hiện các vết rạn.

A.2.13 Dùng các cốc sạch không tích tụ cacbon.

A.2.14 Sau khi bắt đầu đốt plasma, để thiết bị được làm nóng ít nhất trong 30 min.

A.2.15 Hàng ngày kiểm tra ống bơm nhu động, và thay các ống bị suy giảm chất lượng. Nên thay hàng ngày.

A.2.16 Chuẩn bị và phân tích các mẫu trắng. Khi giá trị của mẫu trắng là đáng kể, hiệu chỉnh mẫu trắng hoặc chọn các thuốc thử có các giá trị nhỏ.

A.2.17 Để giảm thiểu các ảnh hưởng, cần dành đủ thời gian rửa dung môi (tối thiểu là 60 s) giữa các lần xác định.

A.2.18 Báo cáo các kết quả, sử dụng số các con số có nghĩa như xác định trong phương pháp thử.

A.2.19 Pha loãng các mẫu chuẩn và các mẫu theo cùng hệ số. Hệ số này phải nằm trong dải qui định của phương pháp thử.

A.2.20 Áp dụng chuẩn hoá nội như phương pháp qui định.

A.2.21 Khi cacbon tăng dần trong cốc gây khó khăn, điều chỉnh các điều kiện thực nghiệm để loại bỏ các khó khăn. Có thể bao gồm các điều chỉnh như: (1) giảm tốc độ hấp thu mẫu, (2) tăng ngay dòng khí argon, (3) sử dụng khoang phun được bọc và làm lạnh, (4) hạ thấp cốc, tương ứng với cuộn tải RF.