

## Lời nói đầu

**TCVN 7760 : 2008** được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 5453-06 *Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 5453-06 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

**TCVN 7760 : 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.

## Hydrocacbon nhẹ, nhiên liệu động cơ đánh lửa, nhiên liệu động cơ đizên, dầu động cơ – Phương pháp xác định tổng lưu huỳnh bằng huỳnh quang tử ngoại

*Light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, engine oil – Determination of total sulfur by ultraviolet fluorescence*

### 1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định tổng lưu huỳnh trong các hydrocacbon nhẹ sôi trong khoảng từ 25 °C đến 400 °C, có độ nhớt trong khoảng từ 0,2 mm<sup>2</sup>/s đến 20 mm<sup>2</sup>/s (từ 0,2 cSt đến 20 cSt) tại nhiệt độ phòng.

1.2 Kết quả của ba nghiên cứu liên phòng thí nghiệm riêng biệt về độ chụm cùng với hai đợt nghiên cứu khác đã được kết luận trong các báo cáo, và xác định rằng phương pháp này có thể áp dụng cho các mẫu dầu naphta, các phân đoạn chưng cất, dầu động cơ, etanol, estemetyl của axit béo (FAME), các nhiên liệu động cơ như xăng, xăng giàu oxy (M-85, RFG) đizên, đizên sinh học và nhiên liệu phản lực. Có thể phân tích các mẫu có tổng lưu huỳnh từ 1,0 mg/kg đến 8000 mg/kg (Chú thích 1).

CHÚ THÍCH 1 Giới hạn định lượng của 1 trong 5 nghiên cứu về độ chụm đã được đánh giá. Các giá trị nằm trong khoảng nhỏ hơn 1,0 mg/kg và nhỏ hơn 5,0 mg/kg (xem 8 và 15.1).

1.3 Phương pháp này có khả năng xác định tổng lưu huỳnh trong các hydrocacbon nhẹ có chứa các chất halogen nhỏ hơn 0,35 % khối lượng.

1.4 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Không dùng các đơn vị khác trong tiêu chuẩn này.

1.5 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. Xem 3.1, 6.3, 6.4 phần 7 và 8.1.

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là 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 7760 : 2008**

TCVN 6777 : 2007 (ASTM D 4057-06) Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.

TCVN 6594 (ASTM D 1298) Dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ lỏng – Xác định khối lượng riêng, khối lượng riêng tương đối, hoặc khối lượng API – Phương pháp tỷ trọng kế.

ASTM D 4052 Test method for density and relative density of liquids by digital density meter (Phương pháp xác định khối lượng riêng, khối lượng riêng tương đối của các chất lỏng bằng thiết bị đo hiện số).

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

ASTM D 6299 Practice for applying statistical quality assurance techniques to evaluate analytical measurement system performance (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**

Mẫu hydrocacbon được bơm trực tiếp hoặc đặt vào thuyền mẫu. Mẫu hoặc thuyền, hoặc cả hai được đưa vào trong ống đốt nhiệt độ cao, tại đây lưu huỳnh bị oxy hoá để tạo thành  $SO_2$  trong môi trường giàu oxy. Nước được sinh ra trong quá trình đốt mẫu được loại bỏ, các khí đốt của mẫu sau đó được chiếu tia tử ngoại (UV).  $SO_2$  hấp thụ năng lượng của tia UV và chuyển thành  $SO^*_2$  ở trạng thái kích thích. Huỳnh quang phát ra khi  $SO_2$  ở trạng thái kích hoạt chuyển về trạng thái ổn định được phát hiện bởi ống quang điện đa cấp và tín hiệu kết quả là thước đo hàm lượng lưu huỳnh có trong mẫu. (**Cảnh báo** – Bị chiếu một lượng mạnh tia tử ngoại sẽ có hại cho sức khoẻ. Thí nghiệm viên cần phải tránh bị tia tử ngoại chiếu vào bất cứ phần nào của cơ thể, đặc biệt là mắt, không chỉ bị tia tử ngoại (UV) chiếu trực tiếp mà cả tia thứ cấp và tia phân tán cũng có hại).

### **4 Ý nghĩa và sử dụng**

Một vài chất xúc tác quá trình được dùng trong tinh chế dầu và hoá chất có thể bị ngộ độc khi một lượng vết các vật liệu chứa lưu huỳnh có trong nguyên liệu đầu vào. Phương pháp này có thể sử dụng để xác định lưu huỳnh trong nguyên liệu của quá trình cũng như trong các sản phẩm và cũng có thể sử dụng cho các mục đích kiểm tra hợp qui.

### **5 Thiết bị, dụng cụ**

**5.1 Lò nung** – Lò nung điện có thể đạt tới nhiệt độ  $1075\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$  đủ để nhiệt phân toàn bộ mẫu và oxy hoá lưu huỳnh thành  $SO_2$ .

**5.2 Ống đốt** – Ống đốt bằng thạch anh cho phép bơm mẫu trực tiếp vào vùng oxy hoá nhiệt của lò hoặc có cấu tạo sao cho đầu vào của ống đủ lớn để đưa thuyền chứa mẫu bằng thạch anh vào.

Ống đốt cần có những ống nhánh bên để đưa oxy và khí mang vào. Bộ phận oxy hoá cần đủ lớn (xem Hình 1) để đảm bảo đốt cháy toàn bộ mẫu. Hình 1 mô tả các ống đốt thông thường. Các cấu hình khác cũng có thể chấp nhận nếu độ chụm không bị giảm.

**5.3 Điều chỉnh dòng khí** – Thiết bị cần phải có các bộ phận điều chỉnh có khả năng duy trì sự cung cấp dòng khí oxy và khí mang không đổi.

**5.4 Ống làm khô** – Thiết bị phải được trang bị bộ phận loại bỏ hơi nước. Phản ứng oxy hoá sinh ra hơi nước này cần phải được loại bỏ trước khi phép đo được tiến hành bởi detector. Có thể dùng ống làm khô có màng lọc hoặc thiết bị làm khô loại thấm thấu có mao quản chọn lọc để loại nước.

**5.5 Đầu dò huỳnh quang tử ngoại** – Dùng detector định tính và định lượng để đo các tia huỳnh quang phát ra bởi sulfua dioxit ( $\text{SO}_2$ ) sau khi hấp thụ tia tử ngoại.

**5.6 Bơm tiêm microlit** – Dùng bơm tiêm microlit có khả năng cung cấp chính xác các thể tích từ 5  $\mu\text{m}$  đến 20  $\mu\text{m}$ . Kim tiêm dài 50 mm  $\pm$  5 mm.

**5.7 Hệ thống đưa mẫu vào** – Có thể dùng một trong hai hệ thống sau:

**5.7.1 Hệ thống bơm mẫu trực tiếp** – Dùng hệ thống bơm mẫu trực tiếp có khả năng cung cấp định lượng chất cần phân tích vào dòng khí mang đầu vào, đưa mẫu trực tiếp vào vùng oxy hóa với tốc độ được kiểm soát và lặp lại. Cần có cơ cấu đẩy bơm tiêm để bơm mẫu từ bơm tiêm microlit với tốc độ khoảng 1  $\mu\text{m/s}$ . Xem ví dụ tại Hình 2.

**5.7.2 Hệ thống thuyền đầu vào** – Ống đốt dài kín ở đầu vào của vùng oxy hoá và được thổi bằng khí mang. Hệ thống cần có một vùng để đặt cơ cấu vận chuyển mẫu (thuyền) ở vị trí kéo trở lại để chuyển ra khỏi lò nung. Cơ cấu đẩy thuyền giúp đưa thuyền vào vùng nóng nhất của lò. Các thuyền mẫu và ống đốt làm bằng thạch anh. Ống đốt có vỏ làm lạnh cho vùng thuyền mẫu nằm chờ mẫu bơm vào từ bơm tiêm micro. Cần có cơ cấu kéo và đẩy thuyền mẫu để đưa vào, hoặc kéo ra khỏi lò với tốc độ được kiểm soát và lặp lại. Xem Hình 3.

**5.8 Tuần hoàn lạnh** – Khi dùng phương pháp bơm mẫu vào thuyền, cần có thiết bị điều chỉnh có khả năng cấp chất làm lạnh tại nhiệt độ thấp không đổi ở 4 °C (tùy chọn).

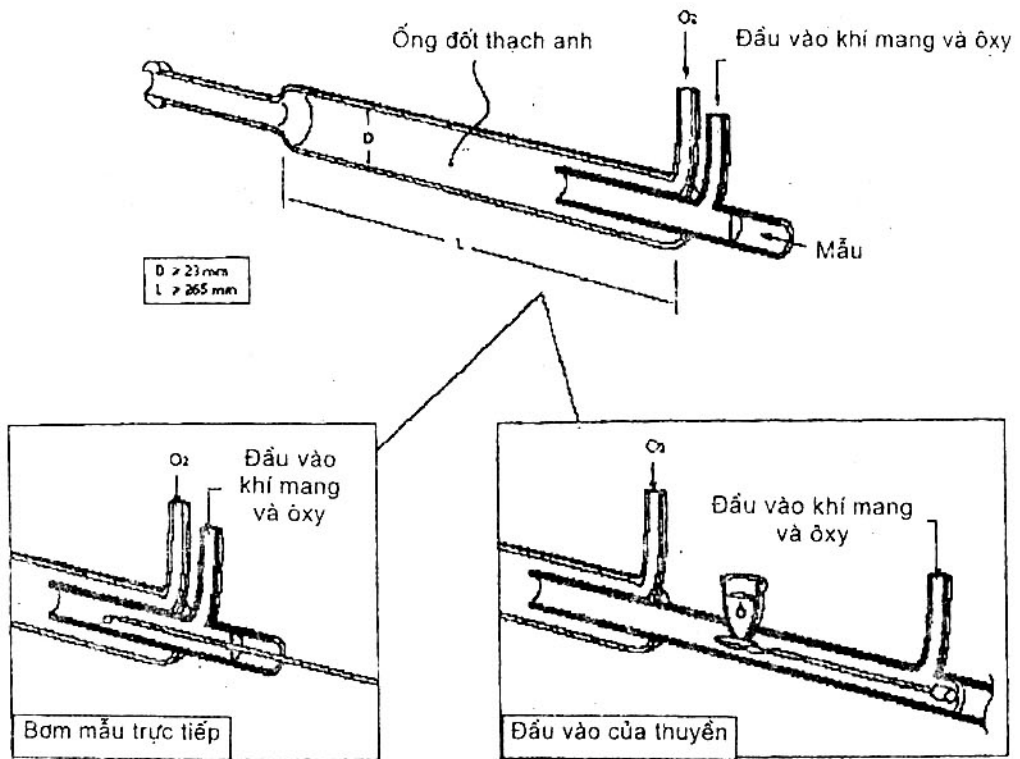
**5.9 Máy ghi đồ thị** (tùy chọn).

**5.10 Cân**, có độ chính xác bằng  $\pm 0,01$  mg (tùy chọn).

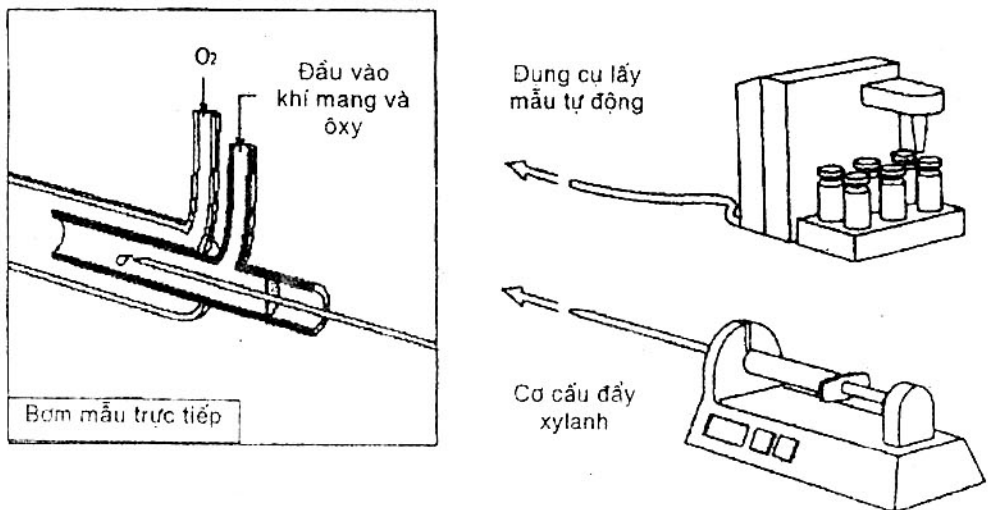
## 6 Thuốc thử và vật liệu

**6.1 Độ tinh khiết của các thuốc thử** – Trong toàn bộ các phép thử đều sử dụng các hoá chất cấp thuốc thử. Nếu không có qui định khác thì tất cả các thuốc thử phải phù hợp với các tiêu chuẩn hiện hành. Có thể sử dụng các loại khác với điều kiện đảm bảo là các thuốc thử này có độ tinh khiết cao phù hợp, khi sử dụng không làm giảm độ chính xác của phép thử.

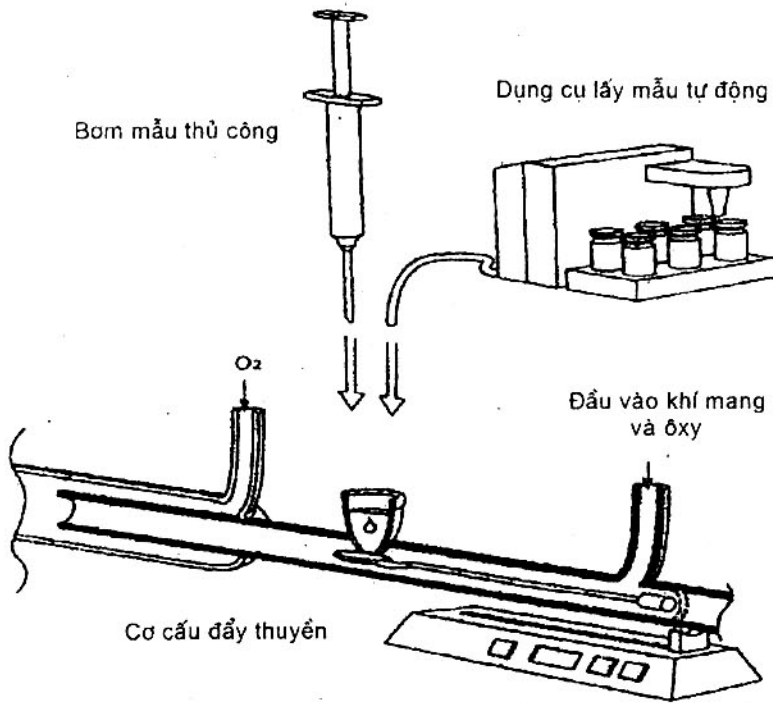




Hình 1 - Các loại ống đốt mẫu thông thường



Hình 2 - Cơ cấu xylanh bơm trực tiếp



Hình 3 - Hệ thống đầu vào của thuyền

6.2 *Khí trơ* – Chỉ dùng argon hay hêli (dùng cho sắc ký hoặc cấp 0) có độ tinh khiết tối thiểu bằng 99,998 % và độ ẩm lớn nhất bằng 5 ppm theo khối lượng.

6.3 *Oxy* – Có độ tinh khiết cao (dùng cho sắc ký hoặc cấp 0) tối thiểu bằng 99,75 %, độ ẩm lớn nhất là 5ppm theo khối lượng, làm khô qua các dây phân tử (**Cảnh báo** – Oxy cháy khá mạnh).

6.4 *Toluen, xylen, Isooctan* – Cấp thuốc thử (các dung môi khác có vai trò xử lý mẫu tương tự như các dung môi trên cũng có thể dùng được). Cần phải hiệu chỉnh lượng lưu huỳnh trong dung môi (dung môi mẫu trắng) được dùng để chuẩn bị các mẫu chuẩn và pha loãng các mẫu phân tích. Việc dùng một dung môi có mức nhiễm lưu huỳnh không phát hiện được so với hàm lượng lưu huỳnh chưa biết trong mẫu làm mẫu trắng thì không cần thiết phải hiệu chỉnh (**Cảnh báo** – Các dung môi rất dễ cháy).

6.5 *Dibenzothiophen* – Phân tử lượng 184,26; có 17,399 % (m/m) S (Chú thích 2).

6.6 *Butyl sulfua* – Phân tử lượng 146,29 có 21,92 % (m/m) S (Chú thích 2).

6.7 *Thionaphten (Benzothiophen)* – Phân tử lượng 134,2 có 23,90% (m/m) S (Chú thích 2).

CHÚ THÍCH 2 Cần có sự hiệu chỉnh các nhiễm bẩn hoá học.

6.8 *Bông thủy tinh.*

## TCVN 7760 : 2008

**6.9 Dung dịch chuẩn gốc S 1000  $\mu\text{gS/ml}$**  – Chuẩn bị dung dịch chuẩn gốc bằng cách cân chính xác khoảng 0,5748 g dibenzothiophen hoặc 0,4562 g butylsunfit hoặc 0,4184g thionaphten cho vào bình định mức dung tích 100 ml. Dùng dung môi đã chọn pha loãng đến vạch mức. Dung dịch chuẩn gốc này có thể được pha loãng tiếp đến nồng độ lưu huỳnh mong muốn (Chú thích 3-5).

**CHÚ THÍCH 3** Các chuẩn làm việc cần định kỳ pha lại, tùy thuộc vào tần suất sử dụng và thời gian. Thông thường các dung dịch gốc có thể sử dụng trong 3 tháng.

**CHÚ THÍCH 4** Các chuẩn hiệu chuẩn có thể được chuẩn bị và được pha loãng theo tỉ lệ khối lượng/khối lượng khi kết quả tính toán được điều chỉnh cho phù hợp.

**CHÚ THÍCH 5** Các chuẩn hiệu chuẩn có nguồn gốc từ thị trường cũng có thể được sử dụng khi độ chính xác được kiểm tra và độ chụm không bị giảm.

**6.10 Các mẫu kiểm tra chất lượng (QC)** – Thông thường dùng những phần của một hoặc nhiều chất lỏng dầu mỏ, chúng phải ổn định và đại diện cho mẫu. Những mẫu kiểm tra chất lượng này có thể được sử dụng để kiểm tra hiệu lực của quá trình thử như mô tả ở điều 14.

## 7 Nguy hiểm

Trong phương pháp này sử dụng nhiệt độ cao. Phải rất thận trọng khi dùng các vật dễ cháy gần lò nhiệt phân oxy hoá.

## 8 Lấy mẫu

**8.1** Dụng cụ lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057), hoặc ASTM D 4177. Để giữ các cấu tử dễ bay hơi thường có trong một số mẫu, không nên để mẫu hở lâu hơn mức cần thiết. Các mẫu cần được phân tích càng sớm càng tốt kể từ khi lấy mẫu từ bồn để tránh sự mất mát lưu huỳnh hoặc mẫu bị nhiễm bẩn khi mẫu tiếp xúc với môi trường hoặc bình chứa mẫu. (**Cảnh báo** – Các mẫu được lấy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phòng có thể sẽ dần nở và làm vỡ bình chứa. Với những mẫu như vậy, thì không đổ mẫu đầy đến nắp, cần có không gian ở phía trên mẫu dành cho sự giãn nở mẫu).

**8.2** Nếu mẫu không dùng ngay thì phải trộn kỹ trong bình chứa khi lấy mẫu để phân tích.

## 9 Chuẩn bị thiết bị

**9.1** Lắp ráp và kiểm tra sự rò rỉ của thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

**9.2** Tùy thuộc phương pháp đưa mẫu vào, điều chỉnh thiết bị phù hợp với những điều kiện qui định ở Bảng 1.

**9.3** Điều chỉnh độ nhạy của thiết bị và độ ổn định của đường nền, thực hiện quy trình kiểm tra mẫu trắng theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

## 10 Hiệu chuẩn và chuẩn hoá

10.1 Dựa trên nồng độ lưu huỳnh đã biết, chọn một trong những đường cong trong Bảng 2. Cũng có thể sử dụng các vùng hẹp hơn các vùng đã nêu. Tuy nhiên, chưa được xác định được độ chụm của phương pháp thử khi dùng các vùng nồng độ hẹp hơn. Phải đảm bảo rằng các chuẩn được dùng để hiệu chuẩn có phần chặn trên dưới của nồng độ mẫu đem phân tích. Chuẩn bị cẩn thận một dãy các chuẩn hiệu chuẩn phù hợp. Tiến hành pha loãng theo thể tích dung dịch gốc cho các vùng nồng độ khác nhau theo các hướng dẫn đường cong hiệu chuẩn. Số lượng các bình dung dịch chuẩn cho đường hiệu chuẩn có thể khác nhau, chỉ cần thu được các kết quả tương đương.

**Bảng 1- Các điều kiện vận hành điển hình**

|                                                   |                         |
|---------------------------------------------------|-------------------------|
| Đẩy xi lanh (bơm trực tiếp), tốc độ đẩy (700-750) | 1 µl/s                  |
| Đẩy thuyền (thuyền vào), tốc độ đẩy (700-750)     | 140 mm/min - 160 mm/min |
| Nhiệt độ lò                                       | 1075 °C ± 25 °C         |
| Đặt tốc độ dòng oxy của lò (3,8-4,1)              | 450 ml/min - 500 ml/min |
| Đặt tốc độ dòng oxy đầu vào (0,4-0,8)             | 10 ml/min - 30 ml/min   |
| Đặt tốc độ dòng khí mang đầu vào (3,4-3,6)        | 130 ml/min - 160 ml/min |

**Bảng 2 - Các vùng hiệu chuẩn lưu huỳnh điển hình và các nồng độ tiêu chuẩn**

| Đường cong 1<br>Lưu huỳnh, ng/µl | Đường cong 2<br>Lưu huỳnh, ng/µl | Đường cong 3<br>Lưu huỳnh, ng/µl |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0,50                             | 5,00                             | 100,00                           |
| 1,00                             | 25,00                            | 500,00                           |
| 2,50                             | 50,00                            | 1000,00                          |
| 5,00                             | 100,00                           |                                  |
| 10,00                            |                                  |                                  |
| Lượng bơm vào                    | Lượng bơm vào                    | Lượng bơm vào                    |
| 10 µl - 20 µl                    | 5 µl - 1 µl                      | 5 µl                             |

10.2. Dùng mẫu súc rửa microxylanh nhiều lần trước khi phân tích, nếu có bọt khí trong thân xylanh thì bơm hết ra và hút mẫu mới.

10.3 Một lượng mẫu khuyến dùng cho đường hiệu chuẩn được chọn từ Bảng 2, cần phải lấy trước vào bơm tiêm trước khi bơm vào ống đốt hoặc cấp vào thuyền mẫu để phân tích (xem Chú thích 6 và 7), có hai phương pháp tiến hành.

CHÚ THÍCH 6 Việc bơm một lượng mẫu không đổi hoặc tương tự đối với tất cả các chất đem phân tích trong một vùng vận hành đã chọn làm tăng các điều kiện đốt phù hợp.

CHÚ THÍCH 7 Việc bơm 10 µl của dung dịch hiệu chuẩn 100 ng/µl sẽ xác lập được điểm hiệu chuẩn bằng 1000 ng hoặc 1,0 µg.

10.3.1 Việc đo thể tích của chất được bơm vào có thể thực hiện bằng cách hút đầy chất vào bơm tiêm đến mức đã chọn. Kéo piston của bơm để không khí tràn vào và mặt cong của chất lỏng tụt xuống tới

## TCVN 7760 : 2008

mức 10 % của thang đo, ghi lại thể tích của chất lỏng trong xylanh sau khi bơm mẫu, lại kéo piston của xylanh lên để mặt cong của chất lỏng tụt xuống tới mức 10 % của thang đo, ghi lại thể tích đọc được, hiệu số của hai lần thể tích đọc được chính là thể tích của mẫu được bơm vào (Chú thích 8).

CHÚ THÍCH 8 Có thể dùng thiết bị lấy mẫu và bơm tự động thay cho quy trình bơm mẫu thủ công đã nêu.

**10.3.2** Làm đầy bơm tiêm như ở 10.3.1, cân bơm tiêm trước và sau khi bơm mẫu để xác định lượng mẫu đã bơm vào. Quy trình này có thể cho độ chính xác tốt hơn phương pháp đo thể tích, với điều kiện là sử dụng cân có độ chính xác đến  $\pm 0,01$  mg.

**10.4** Cho lượng mẫu thích hợp đã đo trước vào bơm tiêm microlit, bơm ngay một lượng mẫu xác định vào trong thiết bị. Cũng có thể sử dụng hai phương pháp.

**10.4.1** Để bơm trực tiếp, cẩn thận đưa bơm tiêm vào đầu vào của buồng đốt và bộ phận đẩy bơm. Phần mẫu còn lại trong kim được đốt (kim không có gì). Ngay khi đường nền ổn định được xác lập lại, bắt đầu phân tích ngay. Lấy bơm tiêm ra khỏi thiết bị ngay khi đường nền ổn định tái hiện.

**10.4.2** Nếu dùng thuyền mẫu, thì bơm một lượng mẫu từ bơm tiêm vào thuyền mẫu có chứa bóng thạch anh với tốc độ chậm để lấy được giọt cuối cùng từ kim tiêm. Lấy bơm tiêm ra và bắt đầu phân tích ngay. Đường nền của thiết bị ở trạng thái ổn định cho đến khi thuyền mẫu tiếp cận với lò và sự bay hơi của mẫu bắt đầu. Đường nền của thiết bị được xác lập trở lại trước khi thuyền được rút hoàn toàn ra khỏi lò (Chú thích 9). Khi thuyền mẫu đạt đến vị trí rút ra hoàn toàn, làm lạnh ít nhất một phút trước khi bơm mẫu mới (Chú thích 9).

CHÚ THÍCH 9 Tốc độ kéo thuyền chậm hoặc có điểm dừng ngắn của thuyền ở trong lò là cần thiết để đảm bảo mẫu được đốt cháy hoàn toàn. Việc bơm trực tiếp tạo cho xử lý mẫu dễ dàng và cải thiện đặc tính đốt mẫu có chứa những hợp chất lưu huỳnh dễ bay hơi.

**10.4.3** Mức độ làm lạnh thuyền mẫu và việc phát hiện lưu huỳnh ngay sau khi bơm mẫu vào liên quan trực tiếp đến tính bay hơi của các chất cần phân tích. Đối với các chất dễ bay hơi, việc làm lạnh thuyền mẫu trước khi bơm mẫu là rất cần thiết. Sử dụng bộ phận tuần hoàn lạnh để giảm thiểu sự bay hơi của mẫu cho đến khi thuyền mẫu tiếp cận với lò, hoặc tăng thời gian làm lạnh thuyền mẫu có thể là những yêu cầu của phép thử.

**10.5** Sử dụng một trong hai phương pháp dưới đây để hiệu chuẩn thiết bị.

**10.5.1** Thực hiện các phép đo các dung dịch hiệu chuẩn và mẫu trắng theo các quy trình nêu ở 10.2 và 10.4. Đo các dung dịch hiệu chuẩn và mẫu trắng 3 lần. Lấy giá trị từng dung dịch hiệu chuẩn đo được trừ đi giá trị trung bình của mẫu trắng. Sau đó xác định giá trị trung bình của số đọc nhận được từ detector (trục y) vào lượng microgram lưu huỳnh bơm vào (trục x) (Chú thích 10). Đường này là một đường thẳng, phải kiểm tra lại hàng ngày khi sử dụng. Xem điều 14.

CHÚ THÍCH 10 Có thể dùng cách khác để lập đường chuẩn, miễn là không giảm độ chính xác và độ chụm.

**10.5.2** Nếu các thiết bị có khả năng tự hiệu chuẩn thường xuyên, thì đo các dung dịch hiệu chuẩn và mẫu trắng 3 lần, dùng một trong các các qui trình nêu ở 10.2 và 10.4. Nếu đòi hỏi phải hiệu chỉnh mẫu trắng và không có một thiết bị thích hợp (xem 6.4 hoặc 10.5.1) thì hiệu chuẩn thiết bị phân tích phù hợp với hướng dẫn của nhà sản xuất, để nhận được kết quả nanogam lưu huỳnh (Chú thích 10). Đường này là một đường thẳng và cần phải kiểm tra hệ thống hàng ngày khi sử dụng (xem điều 14).

**10.6.** Nếu việc hiệu chuẩn thiết bị phân tích được thực hiện khi sử dụng đường chuẩn khác với các đường chuẩn nêu ở Bảng 2, chọn một lượng mẫu để bơm, dựa trên cơ sở nồng độ của dung dịch đo gần với đường chuẩn nhất. Xây dựng đường chuẩn để thu được các giá trị có thể thông báo hàm lượng lưu huỳnh trên cơ sở khối lượng/khối lượng.

## 11 Cách tiến hành

**11.1** Để lấy mẫu thử, sử dụng quy trình nêu trong điều 8. Nồng độ lưu huỳnh trong mẫu thử phải nhỏ hơn nồng độ của dung dịch tiêu chuẩn cao nhất, và lớn hơn nồng độ của dung dịch tiêu chuẩn thấp nhất của đường chuẩn. Nếu cần có thể pha loãng theo khối lượng hoặc thể tích.

**11.1.1** *Pha loãng theo khối lượng (khối lượng/khối lượng)* – Ghi khối lượng của mẫu thử và tổng khối lượng của mẫu thử và dung môi.

**11.1.2** *Pha loãng theo thể tích (khối lượng/thể tích)* – Ghi khối lượng của mẫu thử và tổng thể tích của mẫu thử và dung môi.

**11.2** Tính số đọc của dung dịch mẫu thử theo một trong những quy trình nêu ở 10.2 và 10.4.

**11.3** Kiểm tra ống đốt và các dòng chảy của các cấu tử để thực hiện oxy hoá toàn bộ mẫu thử.

**11.3.1** *Hệ thống bơm mẫu trực tiếp* – Giảm lượng mẫu hoặc tốc độ bơm mẫu hoặc cả hai nếu trong lò thấy xuất hiện cốc hoặc bồ hóng.

**11.3.2** *Hệ thống đưa thuyển mẫu vào* – Cần tăng thời gian lưu thuyển mẫu trong lò nếu thấy cốc và bồ hóng trong thuyển mẫu. Giảm tốc độ đẩy thuyển mẫu vào hoặc giảm lượng mẫu hoặc cả hai, nếu thấy xuất hiện cốc và bồ hóng ở đầu ra của ống đốt.

**11.3.3** *Làm sạch và hiệu chuẩn lại* – Làm sạch các phần tạo cốc và bồ hóng theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Sau mỗi lần làm sạch hoặc hiệu chỉnh, cần kiểm tra việc lắp ráp và độ rò rỉ của thiết bị. Hiệu chuẩn lại thiết bị trước khi phân tích mẫu.

**11.4** Để nhận được kết quả, đo từng dung dịch mẫu thử 3 lần và tính số đọc trung bình của detector.

**11.5** Để tính toán, xác định khối lượng riêng theo TCVN 6594 (ASTM D 1298), ASTM D 4052 hoặc các phương pháp tương đương tại nhiệt độ phân tích mẫu.

12 Tính kết quả

12.1 Đối với các máy phân tích đã được hiệu chuẩn, sử dụng đường chuẩn để tính lượng lưu huỳnh của mẫu thử có trong mẫu theo phần triệu (ppm) như sau:

$$\text{Lưu huỳnh, ppm } (\mu\text{g/g}) = \frac{(I - Y)}{SxMxkg} \tag{1}$$

Hoặc

$$\text{Lưu huỳnh, ppm } (\mu\text{g/g}) = \frac{(I - Y(1000))}{SxMxkv'} \tag{2}$$

trong đó

- D là khối lượng riêng của dung dịch mẫu thử g/ml;
- I là giá trị trung bình của số đọc detector toàn phần cho dung dịch thử, số đếm (count);
- Kg là hệ số pha loãng khối lượng, khối lượng mẫu thử/khối lượng mẫu thử và dung môi g/g;
- Kv là hệ số pha loãng thể tích, khối lượng mẫu thử /thể tích mẫu thử và dung môi g/ml;
- M là khối lượng của dung dịch mẫu thử bơm vào, có thể đo trực tiếp hoặc tính toán từ thể tích bơm vào và khối lượng riêng V x D, g;
- S là độ nghiêng của đường chuẩn, số đếm/μgS;
- V là thể tích của mẫu thử đã bơm vào, có thể đo trực tiếp hoặc tính toán từ khối lượng đã bơm vào và khối lượng riêng M/D, μl;
- Y là phần bị chắn Y của đường chuẩn, số đếm (count);
- 1000 là hệ số chuyển đổi μl thành ml.

12.2 Đối với các thiết bị phân tích đã hiệu chuẩn, thường xuyên tự hiệu hiệu chuẩn có hiệu chỉnh mẫu trắng, tính lượng lưu huỳnh trong mẫu thử theo phần triệu như sau (ppm):

$$\text{Lưu huỳnh, ppm } (\mu\text{g/g}) = \frac{G \times 1000}{M \times kg} \tag{3}$$

Hoặc

$$\text{Lưu huỳnh, ppm } (\mu\text{g/g}) = \frac{G \times 1000}{V \times D} \tag{4}$$

trong đó:

- D là khối lượng riêng của dung dịch thử mg/μl (bơm chất chưa pha loãng) hoặc nồng độ dung dịch mg/μl (bơm thể tích đã pha loãng);
- Kg là hệ số pha loãng khối lượng, khối lượng của mẫu /khối lượng của mẫu và dung môi g/g;
- M là khối lượng của dung dịch mẫu thử đã bơm vào, đo trực tiếp hoặc tính từ thể tích đã bơm vào và khối lượng riêng V x D, mg;
- V là thể tích của dung dịch đã bơm vào, đo trực tiếp hoặc tính từ khối lượng đã bơm vào và khối lượng riêng tương đối M/D, μl;
- G là lượng lưu huỳnh tìm thấy trong mẫu, μg;
- 1000 là hệ số chuyển đổi μg/mg thành μg/g.

### 13 Báo cáo kết quả

Đối với các kết quả bằng hoặc lớn hơn 10 mg/kg, báo cáo kết quả lưu huỳnh đến mg/kg. Với những kết quả nhỏ hơn 10 mg/kg, báo cáo kết quả lưu huỳnh đến 0,1 mg/kg. Công bố các kết quả nhận được là phù hợp với tiêu chuẩn này.

### 14 Kiểm soát chất lượng

14.1 Sau mỗi lần hiệu chuẩn hoặc hàng ngày cần xác định sự hoạt động bình thường của thiết bị thử và/hoặc qui trình bằng cách phân tích mẫu kiểm soát chất lượng (QC) (6.10) (Xem 10.5).

14.1.1 Khi các hồ sơ về kiểm soát chất lượng (QC)/đảm bảo chất lượng (QA) được thiết lập, điều đó khẳng định độ tin cậy của kết quả phép thử.

14.1.2 Khi hồ sơ QC/QA chưa được thiết lập, có thể sử dụng Phụ lục A như là hệ thống QC/QA.

### 15 Độ chụm và độ chệch

15.1 Phương pháp được kiểm tra trong năm chương trình nghiên cứu liên phòng riêng biệt. Độ chụm của phương pháp thu được dựa theo phân tích thống kê các kết quả thử như sau (Chú thích 11).

CHÚ THÍCH 11 Các chất bay hơi có thể làm giảm độ chụm, nếu không bảo quản cẩn thận (xem 8 và 10.4).

15.1.1 *Độ lặp lại* – 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 dưới đây, trong đó  $X$  là giá trị trung bình của hai kết quả thử:

$$\text{Nhỏ hơn 400 mg/kg: } r = 0,1788 X^{(0,75)} \quad (5)$$

$$\text{Lớn hơn 400 mg/kg: } r = 0,02902 X \quad (6)$$

15.1.1.1 Các kết quả của báo cáo nghiên cứu RR: D02 - 1547 (2000-2001)

$$\text{Xăng: } r = 0,04356 (X + 14,844) \quad (7)$$

$$\text{Điêzen: } r = 0,02777 (X + 28,158) \quad (8)$$

15.1.2 *Độ tái lập* – Sự chênh lệch giữa hai kết quả thử độc lập, nhận được do hai thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong hai 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 hai mươi trường hợp được vượt các giá trị những giá trị dưới đây, trong đó  $X$  là giá trị trung bình của hai kết quả thử.

---

\* ASTM thực hiện



$$\text{Nhỏ hơn 400 mg/kg: } R = 0,5797 X^{(0,75)} \quad (9)$$

$$\text{Lớn hơn 400 mg/kg: } R = 0,1267 X \quad (10)$$

#### 15.1.2.1 Các kết quả của báo cáo nghiên cứu RR: D02-1547 (2000-2001)

$$\text{Xăng: } R = 0,3170 (X + 6,8847) \quad (11)$$

$$\text{Điêzen: } R = 0,3659 (X + 2,1101) \quad (12)$$

15.2 *Độ chệch* – Độ chệch của phương pháp này được xác định trong báo cáo nghiên cứu năm 1992, khi phân tích các vật liệu chuẩn khác nhau, đã biết hàm lượng lưu huỳnh trong hydrocacbon. Báo cáo này chỉ ra rằng những kết quả nhận được trên các vật liệu chuẩn khác nhau đều nằm trong độ lặp lại của phương pháp này.

15.2.1 Ba viện quốc gia về tiêu chuẩn và kỹ thuật (NIST) đã phân tích các vật liệu chuẩn so sánh (SRM) để xác định độ chệch. Những mẫu đó là xăng SRM 2298 (4,6 µg/g S) và 2299 (13,6 µg/g S) và điêzen SRM 2723a (10µg/g S). Không có độ chệch đáng chú ý cho điêzen SRM, nhưng có độ chệch - 0,97 và - 2,00 cho các xăng SRM 2298 và 2299 tương ứng.

15.3 Các ví dụ về độ chụm nêu trên dùng cho các mẫu có chứa ít hơn 400 mg/kg như nêu ở Bảng 3.

**Bảng 3 – Độ lặp lại (r) và độ tái lập (R)**

| Nồng độ<br>(mg/kg S) | r    | R    |
|----------------------|------|------|
| 1                    | 0,2  | 0,6  |
| 5                    | 0,6  | 1,9  |
| 10                   | 1,0  | 3,3  |
| 50                   | 3,4  | 10,9 |
| 100                  | 5,7  | 18,3 |
| 400                  | 16,0 | 51,9 |

## Phụ lục A

(tham khảo)

### A.1 Kiểm soát chất lượng

**A.1.1** Cần khẳng định tính năng của thiết bị thử hoặc quy trình thử bằng cách phân tích các mẫu kiểm soát chất lượng (QC).

**A.1.2** Trước khi giám sát quá trình đo, người sử dụng phương pháp thử cần xác định giá trị trung bình và các giới hạn kiểm soát của mẫu QC (xem ASTM D 6299 và MNL7).

**A.1.3** Ghi các kết quả QC và phân tích các đồ thị kiểm soát hoặc các kỹ thuật thống kê tương ứng khác để tìm ra hiện trạng kiểm soát thống kê của toàn bộ quá trình thử (xem ASTM D 6299 và MNL7). Bất kỳ thông số nào nằm ngoài vùng kiểm soát cũng cần nghiên cứu nguyên nhân chính. Các kết quả nghiên cứu này có thể dẫn đến việc phải hiệu chuẩn lại thiết bị, nhưng cũng có thể không cần.

**A.1.4** Nếu trong phương pháp thử không yêu cầu rõ, việc định kỳ thử QC phụ thuộc vào chất lượng đo được về độ ổn định của quá trình thử và các yêu cầu của khách hàng. Nói chung khi thường xuyên phân tích mẫu thì hàng ngày tiến hành phân tích một mẫu QC. Tần suất QC sẽ tăng lên nếu trong ngày lượng mẫu phân tích nhiều. Tuy nhiên, khi phép thử được kiểm soát thống kê, thì tần suất thử QC có thể giảm. Độ chụm của mẫu QC sẽ được kiểm tra theo độ chụm phương pháp thử ASTM để đảm bảo chất lượng của các dữ liệu.

**A.1.5** Khuyến nghị là mẫu QC phải là mẫu đại diện cho chất được phân tích hàng ngày. Cần có sẵn lượng mẫu QC lớn cho chu kỳ sử dụng đã định, các mẫu này phải đồng nhất và ổn định dưới điều kiện bảo quản qui định. Xem ASTM D 6299 và MNL7 về các hướng dẫn thêm đối với QC và các kỹ thuật đồ thị kiểm soát.

### A.2 Các yếu tố quan trọng trong phân tích trực tiếp các hydrocacbon sử dụng phương pháp thử này (lưu huỳnh)

**A.2.1** *Nhiệt độ lò* – Đối với lưu huỳnh, yêu cầu nhiệt độ của lò là  $1075\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cần cho những mảnh thạch anh vào trong vùng đốt của ống nhiệt phân.

**A.2.2** *Vị trí của đầu kim tiêm trong quá trình bơm* – Đầu kim tiêm phải ở vùng nóng nhất của lò. Lắp ráp thiết bị theo các yêu cầu kỹ thuật của nhà sản xuất và phải đảm bảo kim tiêm được cắm sâu hoàn toàn.

## TCVN 7760 : 2008

**A.2.3 Đỉnh bắt đầu tiêm (injection Peak)/mẫu trắng của kim tiêm** – Cần tránh sự tập hợp của bất kỳ nhiễu đường nền nào do độ xuyên của kim vào màng ngăn. Sau khi đưa lượng mẫu vào trong bơm tiêm rút piston để tạo khoảng không ở mức xấp xỉ 10 % thang chia của thân bơm. Chọc kim tiêm vào cửa, để cho kim và màng ngăn không chứa gì. Đặt lại đường nền của máy trước khi bơm mẫu trong thân bơm vào máy.

**A.2.4 Thời gian lưu trú của kim ở trong lò** – Thời gian lưu trú của kim ở trong lò cần phải tương thích với việc bơm mẫu. Đối với các phép bơm mẫu trực tiếp thì nên lưu kim trong lò cho đến khi máy trở lại đường nền và việc phân tích mẫu bơm vào đã hoàn tất.

**A.2.5 Lượng chất bơm vào** – Nguyên tắc chung là cần phải lấy lượng mẫu lớn để đo mức lưu huỳnh nhỏ. Để xác định lượng mẫu bơm vào là tốt nhất, cần phải thường xuyên kiểm tra bằng chứng đốt cháy không hoàn toàn (bỏ hóng), hiện diện trên đường đi của mẫu. Điều chỉnh lượng bỏ hóng bằng tốc độ bơm mẫu từ bơm tiêm vào chậm, hay tăng oxy nhiệt phân hay cung cấp oxy đầu vào, hoặc là tổ hợp những thứ đó. Lượng cỡ mẫu được đề nghị như sau:

|                         |                   |
|-------------------------|-------------------|
| Từ vết đến 5 mg/kgS     | 10 đến 20 $\mu$ l |
| Từ 5 ppm đến 100 mg/kgS | 5 đến 10 $\mu$ l  |
| Từ 100 mg/kg đến % S    | 5 $\mu$ l         |

**A.2.6 Tốc độ bơm và tần xuất bơm** – Bơm đẩy lượng mẫu từ bơm tiêm vào lò với tốc độ chậm xấp xỉ 1  $\mu$ l/s (thiết bị đẩy mẫu kiểu 735 có tốc độ 700 đến 750). Tần xuất bơm có thể khác nhau phụ thuộc vào mẫu và các kỹ thuật sử dụng bơm tiêm, vào tốc độ bơm và thời gian lưu trú của kim ở trong lò. Tần xuất bơm điển hình là ít nhất 3,5 min giữa hai lần bơm.

**A.2.7 Đường đi của dòng, kiểm tra độ hở và áp suất ngược** – đường đi của dòng mẫu cần phải kín khi thử áp suất phù hợp với qui trình của nhà sản xuất (2 psi - 3 psi). Áp suất ngược của dòng trong quá trình vận hành bình thường ở khoảng từ 0,75 psi đến 2,00 psi.

**A.2.8 Đặt tốc độ dòng khí** – Khí được cung cấp tới các điểm khác nhau trên đường đi của mẫu cần phải được kiểm soát để đảm bảo mẫu được đốt cháy hoàn toàn, êm dịu. Xem Bảng A.2.1.

**Bảng A.2.1 - Đặt tốc độ dòng khí - Phép phân tích bơm trực tiếp**

| Các dòng khí điển hình                        | Viên bi của thiết bị đo khí | Tốc độ khí, ml/min |
|-----------------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Đặt thiết bị đo khí mang đầu vào <sup>A</sup> | 3,4-3,6                     | 140-160            |
| Đặt thiết bị đo oxy đầu vào                   | 0,4-0,6                     | 10-20              |
| Đặt thiết bị đo oxy của lò                    | 3,8-4,1                     | 450-500            |
| Đặt thiết bị đo máy phát ozon <sup>B</sup>    | 1,5-1,7                     | 35-45              |

<sup>A</sup> Có thể sử dụng Heli hay argon làm khí mang

<sup>B</sup> Dòng tới máy phát ozon.

**A.2.9 Làm sạch bằng máy làm khô dùng màng lọc** – Nước sinh ra trong quá trình đốt mẫu được loại bỏ bằng máy làm khô dùng màng lọc. Sau đó nước được thổi sạch khỏi máy làm khô dùng màng lọc. Đối với máy dùng thiết bị hút ẩm (tái sinh dòng) để cung cấp khí làm sạch thiết bị làm khô dùng màng lọc, cần phải thay tác nhân làm khô, khi màu chỉ thị thay đổi (từ xanh sang hồng). Khi sử dụng dòng khí phụ, thì đặt tốc độ dòng khí làm sạch thiết bị làm khô dùng màng ở 200 ml/min đến 250 ml/min.

**A.2.10 Đồng thể hoá mẫu/số đếm hiệu chuẩn** – Trước khi phân tích, cần trộn kỹ thuật mẫu và các chất chuẩn hoá. Đáp ứng đủ detector tối thiểu: (Kiểu máy 7000) sẽ cho số đếm không nhỏ hơn 2000 đếm (count) đến 3000 lần đếm (count), (kiểu máy 9000) sẽ cho số đếm không nhỏ hơn 200 đếm (count) đến 300 đếm (count) hoặc với điểm thấp nhất của đường chuẩn thì số đếm phải gấp ba lần độ nhiễu đường nền. Điểm cao nhất của đường chuẩn thấp hơn điểm bão hoà của detector, nên dùng máy có số đếm cực đại từ 350.000 đếm (count) đến 450.000 đếm (count) (kiểu máy 7000). Kiểu 9000 không có các đỉnh phẳng đầu. Điều chỉnh các yếu tố như điện thế của ống quang điện đa cấp (PMT), lượng mẫu hoặc cả hai cho phù hợp.

**A.2.11 Độ ổn định của đường nền** – Trước khi phân tích, đặc biệt là phân tích các mức lưu huỳnh thấp, cần phải khẳng định rằng các đường nền của detector là ổn định và không bị nhiễu. Đối với một yếu tố nhận được đã cho, thế của ống quang điện đa cấp có thể được điều chỉnh để đảm bảo có độ nhạy cực đại, trong khi duy trì một đường nền ổn định và không bị nhiễu. Với kiểu 9000, người dùng có thể sử dụng đường nền đã đánh giá và các chức năng của pic để giảm nhiễu đường nền.

**A.2.12 Các chất hiệu chuẩn/xây dựng đường chuẩn** – Để chuẩn bị các chất chuẩn cần dùng dung môi không có hoặc có đến mức nhỏ nhất hàm lượng lưu huỳnh so với nồng độ trong các mẫu chưa biết. Cần hiệu chỉnh hàm lượng lưu huỳnh có trong dung môi và độ không tinh khiết của các chất ban đầu. Sử dụng các đường chuẩn có chặn trên dưới giới hạn các mức nồng độ lưu huỳnh có trong mẫu chưa biết. Không cần thiết ép đường chuẩn phải đi qua trục tọa độ (0,0). Xây dựng nồng độ chuẩn để nhận được đường chuẩn là tuyến tính và không vượt quá vùng động học của detector (sử dụng hệ số tương quan 0,999 và đại lượng loại 1 và loại 2 - Ví dụ 5 mg/kg đến 100 mg/kg). Đường chuẩn có một giá trị xác định, có thể sử dụng để tính hàm lượng S có trong mẫu trên cơ sở khối lượng/khối lượng.

### **A.3 Các yếu tố quan trọng trong phép phân tích hydrocacbon dùng thuyển mẫu, áp dụng TCVN 7760 (ASTM D 5453) (lưu huỳnh)**

**A.3.1 Nhiệt độ lò** – Đối với lưu huỳnh, nhiệt độ lò yêu cầu là  $1075\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cho những mảnh thạch anh vào trong vùng đốt của lò nhiệt phân.

**A.3.2 Đường đi của thuyển mẫu** – Thuyển mẫu phải nằm hoàn toàn trong vùng cửa vào của lò. Để đảm bảo, lắp thiết bị theo các tiêu chuẩn kỹ thuật của nhà sản xuất.

## TCVN 7760 : 2008

**A.3.3 Tốc độ đưa thuyền mẫu vào và thời gian lưu trú của mẫu ở trong lò** – Đẩy thuyền mẫu vào lò với tốc độ 140 mm/min đến 160 mm/min (kiểu máy 735 đặt mức 700-750). Tốc độ thuyền chậm lại, hoặc cho thuyền dừng trong một thời gian ngắn trong lò là cần thiết để đốt cháy toàn bộ mẫu. Sau khi phát hiện mẫu đã cháy hết, kéo thuyền ra khỏi lò. Thời gian lưu trú của thuyền ở trong lò có thể khác nhau tùy thuộc vào tính bay hơi của mẫu và nồng độ của nguyên tố cần đo. Thời gian lưu trú trong lò của thuyền mẫu thường từ 15 s đến 60 s.

**A.3.4 Lượng chất bơm vào** – Nguyên tắc chung là cần phải lấy lượng lớn mẫu khi phân tích nồng độ lưu huỳnh ở mức thấp. Để xác định lượng mẫu là tối ưu, thường xuyên phải kiểm tra việc đốt cháy không hoàn toàn (bỏ hống) có thể xảy ra trên đường đi của mẫu. Kiểm soát sự tạo bỏ hống bằng cách cho thuyền di chuyển với tốc độ chậm ở trong lò, tăng thời gian thuyền ở trong lò hoặc tăng cung cấp oxy nhiệt phân, hoặc cả hai. Lượng mẫu được khuyến cáo như sau:

|                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| Từ vết đến 5 mg/kg     | 10 đến 20 $\mu$ l |
| Từ 5 ppm đến 100 mg/kg | 5 đến 10 $\mu$ l  |
| Từ 100 mg/kg đến %     | 5 $\mu$ l         |

**A.3.5 Tốc độ và tần suất bơm mẫu** – Bơm đẩy lượng mẫu trong thân bơm vào thuyền mẫu với tốc độ chậm (khoảng 1  $\mu$ l/s). Cần thận để bơm đẩy đến giọt cuối cùng. Nên để bông thạch anh vào trong thuyền mẫu để việc cấp mẫu đủ định lượng. Tần suất bơm mẫu có thể khác nhau tùy thuộc tốc độ của thuyền mẫu, hàm lượng lưu huỳnh cần xác định, thời gian lưu trú trong lò và khả năng làm lạnh tại vùng nạp thuyền. Thường tần suất bơm mẫu là ít nhất 2,5 min giữa hai lần bơm mẫu.

**A.3.6 Nhiệt độ của thuyền ở thời điểm đưa mẫu vào** – Cần phải quan tâm đến độ bay hơi của mẫu, đảm bảo rằng nhiệt độ của thuyền được đưa về nhiệt độ môi trường, hoặc thấp hơn trước khi đưa mẫu vào thuyền. Để thuyền trong vỏ làm lạnh hoặc vùng làm lạnh giữa hai kỳ bơm mẫu ít nhất là 60 s. Một ít lưu huỳnh có thể được đo ở dạng mẫu bay hơi khi thuyền tiếp cận với lò. Nhiệt độ thấp hơn môi trường có thể làm giảm sự bay hơi này.

**A.3.7 Đường đi của dòng mẫu, kiểm tra độ hở và áp suất ngược** – Đường đi của mẫu phải kín ở áp suất thử phù hợp với qui trình khuyến cáo của nhà sản xuất (2 psi đến 3 psi). Áp suất ngược của dòng trong quá trình vận hành bình thường có thể ở trong khoảng 0,75 psi đến 2,00 psi đối với hệ thống không có thông hơi ra khí quyển.

**A.3.8 Đặt tốc độ dòng khí** – Khí cấp cho các điểm khác nhau trên đường đi của mẫu cần phải được kiểm soát để đảm bảo mẫu được đốt cháy hoàn toàn. Xem Bảng A.3.1.

**A.3.9 Làm sạch bằng máy làm khô dùng màng lọc** – Nước sinh ra trong quá trình đốt mẫu được loại bỏ bằng máy làm khô dùng màng lọc. Sau đó nước được đẩy ra ngoài. Đối với máy dùng thiết bị hút ẩm (tái sinh dòng) để cung cấp khí làm sạch thiết bị làm khô dùng màng lọc, cần phải thay tác nhân làm khô, khi màu chỉ thị thay đổi (từ xanh sang hồng). Khi sử dụng dòng khí phụ thì đặt tốc độ dòng khí làm sạch thiết bị làm khô dùng màng ở 200 ml/min đến 250 ml/min.

**Bảng A.3.1 - Đặt tốc độ dòng khí - Phép phân tích dùng thuyền mẫu**

| Các dòng khí điển hình                        | Viên bi của thiết bị đo khí | Tốc độ khí, ml/min |
|-----------------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Đặt thiết bị đo khí mang đầu vào <sup>A</sup> | 3,4-3,6                     | 130-160            |
| Đặt thiết bị đo oxy đầu vào                   | 0,4-0,6                     | 10-20              |
| Đặt thiết bị đo oxy của lò                    | 3,8-4,1                     | 450-500            |
| Đặt thiết bị đo máy phát ozôn <sup>B</sup>    | 1,5-1,7                     | 35-45              |

<sup>A</sup> Có thể dùng heli hay argon làm khí mang  
<sup>B</sup> Lưu lượng tới máy phát ozôn.

**A.3.10 Đồng thể hoá mẫu/số đếm sự hiệu chuẩn**

Trước khi phân tích cần trộn kỹ mẫu và các các chất chuẩn hoá. Detector cần có số đếm tối thiểu. (Kiểu máy 7000) sẽ cho số đếm không nhỏ hơn 2000 đếm (count) đến 3000 đếm (count) (Kiểu máy 9000) sẽ cho số đếm không nhỏ hơn 200 đếm (count) đến 300 đếm (count), hoặc đối với điểm thấp nhất của đường hiệu chuẩn thì số đếm (count) phải gấp 3 lần độ nhiễu của đường nền. Điểm cao nhất của đường hiệu chuẩn thấp hơn điểm bão hoà của detector (kiểu máy 9000), nên dùng máy có số đếm (count) cực đại từ 350.000 đếm (count) đến 450.000 đếm (count) (kiểu máy 7000). Điều chỉnh các yếu tố như điện thế của ống quang điện đa cấp (PMT), hay lượng mẫu phù hợp.

**A.3.11 Mẫu trắng của thuyền/độ ổn định của đường nền** – Trước khi phân tích, đặc biệt là phân tích các mẫu có lượng lưu huỳnh thấp, đưa thuyền không có gì vào trong lò để đảm bảo không có các tạp chất hiện diện trong thuyền, hay đưa vào bên trong vùng của ống nhiệt phân gần vùng bơm mẫu. Đốt nóng thuyền không trong lò để đảm bảo thuyền sạch, sau đó nhanh chóng chuyển thuyền ra khỏi vùng bơm mẫu.

**CHÚ THÍCH A.3.11** Nếu đưa thuyền mẫu còn nóng trở lại vùng bơm mẫu sẽ gây nên sự nhiễu đường nền, lặp lại chu kỳ đẩy thuyền vào và kéo thuyền ra, cho đến khi phép đo không phát hiện thấy lưu huỳnh. Đối với yếu tố đã cho, thế của ống quang điện đa cấp, có thể được điều chỉnh để đảm bảo độ nhạy cực đại, trong khi duy trì đường nền không đổi và không bị nhiễu. Người dùng loại máy 9000 có thể sử dụng đường nền đã đánh giá và các chức năng của đỉnh để giảm thiểu sự nhiễu đường nền.

**A.3.12 Các chất chuẩn và xây dựng đường cong hiệu chuẩn** – Để chuẩn bị các chất chuẩn cần dùng dung môi không có hoặc có đến mức nhỏ nhất hàm lượng lưu huỳnh so với nồng độ trong các mẫu chưa biết. Cần hiệu chỉnh hàm lượng lưu huỳnh trong dung môi và độ không tinh khiết của các mẫu ban đầu. Sử dụng các đường chuẩn chặn trên dưới giới hạn các mức lưu huỳnh có trong mẫu chưa biết. Không cần thiết ép đường hiệu chuẩn phải đi qua gốc tọa độ 0,0. Xây dựng những nồng độ chuẩn để nhận được đường hiệu chuẩn là tuyến tính và không vượt quá vùng động học của detector (sử dụng hệ số tương quan 0,999 và các đại lượng loại 1, loại 2 (ví dụ 5 mg/kg đến 100 mg/kg) là được. Đường hiệu chuẩn có một giá trị xác định, có thể sử dụng để tính hàm lượng lưu huỳnh có trong mẫu trên cơ sở khối lượng/khối lượng.