

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6704 : 2008
ASTM D 5059 03^{e1}

Xuất bản lần 2.

**XĂNG – PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH
HÀM LƯỢNG CHÌ BẰNG PHỔ TIA X**

Gasoline – Determination of lead by X-ray spectroscopy

HÀ NỘI - 2008

Lời nói đầu

TCVN 6704 : 2008 thay thế TCVN 6704 : 2000 (ASTM D 5059-92).

TCVN 6704 : 2008 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 5059-03¹ *Standard Test Method for Lead in Gasoline by X-Ray Spectroscopy* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 5059-03¹ thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 6704 : 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.

Xăng - Phương pháp xác định hàm lượng chì bằng phổ tia X

Gasoline - Determination of lead by X-ray spectroscopy

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng chì lỏng trong xăng với khoảng nồng độ sau:

từ	0,0026 g Pb/l	đến	1,32 g Pb/l.
hoặc từ	0,010 g Pb/US gal	đến	5,0 g Pb/US gal.
hoặc từ	0,012 g Pb/UK gal	đến	6,0 g Pb/UK gal.

1.1.1 Phương pháp A và B áp dụng để xác định hàm lượng chì trong xăng từ 0,026 g Pb/l đến 1,32 g Pb/l (từ 0,10 đến 5,0 g Pb/US gal.). Phương pháp C dùng để xác định hàm lượng chì trong xăng từ 0,0026 g Pb/l đến 0,132 g Pb/l (từ 0,010 đến 0,50 Pb/US gal).

1.1.2 Các phương pháp trên áp dụng cho các loại xăng thông dụng có thành phần khác nhau và không phụ thuộc vào loại phụ gia alkyl chì.

1.2 *Phương pháp A* (trước đây là tiêu chuẩn ASTM D 2599) - từ điều 5 đến điều 9.

Phương pháp B (trước đây là tiêu chuẩn ASTM D 2599) - từ điều 10 đến điều 14

Phương pháp C (trước đây là tiêu chuẩn ASTM D 3229) - từ điều 15 đến điều 19

1.3 Các giá trị linh theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn.

1.4 Tiêu chuẩn này không đề cập đến các qui tắc an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm lập ra các qui định thích hợp về an toàn và sức khỏe, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng các giới hạn qui định trước khi sử dụng. Các qui định cụ thể về nguy hiểm xem các điều 5; 6; 11; và 18.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là 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 (nếu có).

TCVN 6704 : 2008

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

ASTM D 2599 Test method for lead in gasoline by X-ray spectrometry (Phương pháp xác định hàm lượng chì trong xăng bằng phổ tia X).

ASTM D 3229 Test method for low levels of lead in gasoline by wavelength dispersive X-ray spectrometry (Phương pháp xác định hàm lượng chì thấp trong xăng bằng phổ bước sóng tán xạ tia X).

ASTM D 3341 Test method for lead in gasoline-iodine monochloride method (Xác định hàm lượng chì trong xăng - Phương pháp iod monoclorua).

3 Tóm tắt phương pháp

3.1 Có ba phương pháp như sau

3.1.1 Phương pháp A (Dùng chất chuẩn nội bismut để xác định hàm lượng chì nồng độ cao) - Trộn kỹ một thể tích mẫu với thể tích tương đương của dung dịch chuẩn nội bismut. Đặt hỗn hợp trong chùm tia X, đo cường độ bức xạ chì $L-\alpha_1$ ở bước sóng 1,175 Å và bức xạ bismut $L-\alpha_1$ ở bước sóng 1,144 Å. Xác định nồng độ chì trong mẫu bằng cách so sánh tỷ lệ giữa tốc độ đếm gộp ở bước sóng 1,175 Å và tốc độ đếm gộp tại bước sóng 1,144 Å với đương chuẩn của nồng độ đã chuẩn bị trước theo chính những tỷ số trên.

3.1.2 Phương pháp B (Phương pháp bức xạ tán xạ Tungsten) - Tỷ số thu được trên phần mẫu của cường độ tia X thực của bức xạ chì $L-\alpha_1$ với cường độ thực của bức xạ tán xạ không kết hợp của tungsten $L-\alpha_1$. Tính hàm lượng chì bằng cách nhân tỷ số này với hệ số hiệu chuẩn thu được từ dung dịch chỉ tiêu chuẩn có nồng độ đã biết.

3.1.3 Phương pháp C (Dùng chất chuẩn nội bismut để xác định hàm lượng chì có nồng độ thấp) - Trộn kỹ 20 ml mẫu với 2 ml dung dịch chuẩn nội bismut. Đặt hỗn hợp trong chùm tia X của máy quang phổ, đo cường độ bức xạ chì $L-\alpha_1$ ở bước sóng 1,175 Å, bức xạ bismut $L-\alpha_1$ ở bước sóng 1,144 Å và cường độ nền tại bước sóng 1,194 Å. Chuẩn bị mẫu trắng bằng iso-octan và dung dịch chuẩn nội bismut rồi tiến hành theo cùng qui trình trên. Tính nồng độ chì bằng cách xác định tỷ số giữa tốc độ đếm thực ở bước sóng 1,175 Å với tốc độ đếm gộp tại bước sóng 1,144 Å của mẫu rồi trừ đi tỷ số đó của mẫu trắng, sau đó so sánh với đương chuẩn của nồng độ chì đã chuẩn bị trước theo chính những tỷ số trên.

4 Ý nghĩa và sử dụng

4.1 Các phương pháp trên xác định nồng độ của chì (từ việc cho thêm alkyl) có trong xăng. Những phụ gia alkyl có tính đặc tính chống gõ của xăng.

4.2 Áp dụng phương pháp 2 để xác định hàm lượng chì lỏng vết có trong xăng không chì.

Phương pháp A (chất chuẩn nội bismut)

5 Thiết bị

Một *bi quang phổ tia X*, có khả năng đo được các bức xạ nêu ở điều 3.1.1 và được vận hành dưới điều kiện liệt kê sau đây, hoặc các điều kiện khác nhưng vẫn cho kết quả tương đương:

Điện thế ống	50 kV
Cường độ dòng trong ống	20 mA đến 45 mA
Tinh thể phân tích	Lithi florua (LiF)
Đường dẫn quang học	Không khí, heli (Cảnh báo - Khí nén có áp suất cao)
Máy đo	Loại tỷ lệ hoặc nhấp nháy

CHÚ THÍCH 1 - Quang phổ kế tia X và qui trình sử dụng phải phù hợp với qui định về sử dụng bức xạ ion hoá hoặc khuyến nghị của Ủy ban Quốc tế về ngăn ngừa bức xạ.

6 Hoá chất và vật liệu

6.1 *Độ tinh khiết của hoá chất* - Sử dụng hoá chất loại tinh khiết hoá học hoặc các hoá chất có độ tinh khiết tương đương nhưng không làm giảm độ chính xác của phép thử.

6.2 Bismut tan trong hydrocacbon

CHÚ THÍCH 2 - Sử dụng bismut 2-ethylhexoat là phù hợp. Cũng có thể sử dụng hợp chất bismut khác có chứa các chất tan trong hydrocacbon, nếu được chứng nhận phù hợp các qui định nêu tại 6.1.

6.3 *Dung dịch chuẩn nội bismut* - Pha loãng dung dịch bismut tan trong hydrocacbon với dung môi phù hợp. Nếu sử dụng bismut 2-ethylhexoat, cho thêm axit 2-ethylhexanoic làm chất ổn định (xem chú thích 3) để có được dung dịch chứa các chất sau:

0,793 g Bi/l	tại 15 °C,
hoặc 3,00 g Bi/US gal	tại 15,5 °C (60 °F),
hoặc 3,60 g Bi/UK gal	tại 15,5 °C (60 °F)

CHÚ THÍCH 3 - Tồn tại một số khó khăn về độ ổn định của dung dịch chuẩn nội bismut 2-ethylhexoat. Nếu mẫu chuẩn chứa 5% axit 2-ethylhexanoic thì thấy mẫu chuẩn không ổn định. Axit 2-ethylhexanoic làm ổn định dung dịch iso-octan, toluen và benzen của bismut 2-ethylhexoat, nếu không thì các dung dịch này chỉ bền từ một đến hai ngày. Axit octanoic thông dụng không làm ổn định dung dịch.

6.4 *Iso-octan*. (**Cảnh báo** - Dễ cháy).

TCVN 6704 : 2008

6.5 *Dung môi*, có khả năng hoà tan dung dịch chuẩn nôi bismut. Sử dụng hỗn hợp xylen và dodecan là phù hợp

6.6 *Chi tan trong hydrocacbon* - Có thể dùng tetraetyl chì (TEL), hoặc hợp chất chứa chì (ví dụ naphthenate chì) có nồng độ chì chứng nhận.

6.7 *Dung dịch chì (Pb) tiêu chuẩn* - Hoà tan tetraetyl chì (TEL) (**Cảnh báo** - TEL độc nếu nuốt phải), naphtenat chì (xem chú thích 4) hoặc hợp chất phù hợp khác chứa chì trong iso-octan (**Cảnh báo** - Rất dễ cháy), toluen, hoặc hỗn hợp của hai loại dung môi này. Dung dịch tiêu chuẩn này có chứa hàm lượng chì xấp xỉ:

1,3 g Pb/l	tại 15,5 °C,
hoặc 5 g Pb/US gal	tại 15,5 °C (60 °F)
hoặc 6 g Pb/UK gal	tại 15,5 °C (60 °F).

6.7.1 Khí không sử dụng, bảo quản dung dịch tiêu chuẩn trong tủ lạnh

CHU THÍCH 4 - Dung dịch naphtenat chì có nồng độ chì lượng tự phù hợp làm chất chuẩn. TEL đậm đặc không dùng làm dung dịch chuẩn. Dung dịch đậm đặc rất độc không thao tác bằng tay trong điều kiện bình thường của phòng thử nghiệm

CHU THÍCH 5 - Khi dung dịch chì tiêu chuẩn được chuẩn bị bằng TEL, xác định nồng độ chì theo ASTM D 3341

6.8 *Toluen*, (**Cảnh báo** - Dễ cháy - Hơi toluen độc)

7 Dụng đường chuẩn

7.1 Pha loãng dung dịch chì tiêu chuẩn để có 0,025; 0,264; 0,529; 0,793; 1,057; 1,322 g Pb/l tại 15 °C, hoặc 0,10; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 và 5,00 g Pb/US gal tại 15,5 °C (60 °F) hoặc 0,10; 1,00; 2,50; 3,50; 5,00 và 6,00 g Pb/UK gal tại 15,5 °C trong toluen, iso-octan hoặc hỗn hợp của các dung môi này.

7.2 Đưa các dung dịch chì tiêu chuẩn và dung dịch chuẩn nôi bismut về nhiệt độ phòng

7.3 Dùng pipét lấy chính xác 10 ml của từng dung dịch tiêu chuẩn cho vào các chai hoặc bình thủy tinh có nút và lấy chính xác lượng thể tích tương đương dung dịch chuẩn nôi bismut cho vào từng bình rồi trộn kỹ.

7.4 Lấn lượt cho các dung dịch này vào cuvet mẫu thao tác thành thực loại máy quang phổ dạng đứng. Đặt cuvet vào thiết bị, để khí quyển trong máy quang phổ đạt cân bằng (nếu cần), xác định tốc độ đếm tại vạch chì $L-\alpha$, (1,175 Å) và tại vạch bismut $L-\alpha$, (1,144 Å).

CHU THÍCH 6 - Khi có thể, thu ít nhất 100.000 số đếm tại mỗi vạch. Khi không thể thu được số đếm trên do ảnh hưởng của độ nhạy hoặc nồng độ, hoặc do cả hai thì phải sử dụng kỹ thuật tế đạt được độ chính xác thống kê cao nhất tại thời điểm mỗi lần phân tích. Nên chú ý độ ổn định của mẫu khi xác định tốc độ đếm. Theo dõi sự thay đổi từ số đếm nếu tốc độ này có xu hướng đi theo một chiều nhất định thì mẫu có thể đang phân hủy. Nếu điều này xảy ra thì lấy thời gian đếm ngắn hơn và để quan xác thống kê chấp nhận được.

7.5 Xác định tỷ số R cho mỗi mẫu chuẩn như sau:

$$R = A / B \quad (1)$$

trong đó

A là tốc độ đếm ở 1,175 Å, và

B là tốc độ đếm ở 1,144 Å.

7.6 Xem phương chuẩn tương quan giữa R với số gam chì/lít.

CHÚ THÍCH 7 Nhiều loại máy quang phổ tia X hiện đại vẽ và lưu đường chuẩn, độ dốc, và các thông tin có liên quan trong hệ thống máy tính của thiết bị, đây là sự thay đổi so với việc vẽ bằng tay.

8 Kiểm soát chất lượng

Xác nhận hiệu chuẩn thiết bị thông qua việc phân tích mẫu kiểm soát chất lượng (QC), mẫu chứa định lượng nồng độ chì, do vậy không phụ thuộc vào đường chuẩn. Tuy theo, để đảm bảo chất lượng các kết quả phân tích, khuyến cáo phân tích thêm các mẫu QC, ví dụ khi bắt đầu và kết thúc mỗi loạt mẫu, hoặc sau một số lượng mẫu nhất định. Sử dụng kỹ thuật biểu đồ kiểm soát để phân tích các kết quả của mẫu QC. Khi kết quả của mẫu QC gây cho phòng thử nghiệm tình trạng không kiểm soát được, như vượt quá các giới hạn kiểm soát của phòng thử nghiệm, thì cần hiệu chỉnh lại thiết bị. Nguồn cung cấp mẫu QC phải luôn sẵn sàng để sử dụng cho kế hoạch đã định và phải đảm bảo đồng nhất, ổn định trong điều kiện bảo quản qui định. Mẫu QC nên là đại diện cho các mẫu đem phân tích, và trước khi tiến hành phân tích, người áp dụng phương pháp này cần xác định giá trị trung bình và các giới hạn kiểm soát của mẫu QC. Kiểm tra độ chụm của phép thử mẫu QC theo phương pháp xác định độ chụm tiêu chuẩn qui định để đảm bảo chất lượng các dữ liệu.

9 Cách tiến hành

9.1 Lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057).

9.2 Chuẩn bị mẫu thử theo điều 7.3 và 7.4 đối với các dung dịch chi tiêu chuẩn và xác định tỷ lệ R theo 7.5.

9.3 Xác định hàm lượng chì có trong mẫu bằng cách so sánh giá trị R thu được với đường chuẩn đã xác định trước.

10 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả hàm lượng chì theo g Pb/l ở 15,5 °C chính xác đến 0,003 g, hoặc theo g Pb/US gal ở 15,5 °C (60 °F) hoặc g Pb/UK gal ở 15,5 °C (60 °F) chính xác đến 0,01 g.

CHÚ THÍCH 8 Chuyển g/US gal ở 15,5 °C (60 °F) ra

a) g/UK gal ở 15,5 °C (60 °F) nhân với 1,200

b) g/l ở 15,5 °C (60 °F) nhân với 0,2201.

Phương pháp B (bức xạ tán xạ Tungsten)

11 Thiết bị

11.1 *Thiết bị quang phổ tia X*, có khả năng đo được các bức xạ nêu ở 3.1.2 và vận hành dưới các điều kiện sau của thiết bị hoặc các điều kiện khác nhưng vẫn cho kết quả tương đương

Điện thế ống	50 kV
Cường độ dòng trong ống	20 mA đến 45 mA
Ống tin hiệu	Tungsten
Tinh thể phân tích	Lithi florua (LiF)
Đường dẫn quang học	Không khí, heli (Cảnh báo – Khí nén có áp suất cao)
Chuẩn trực	Vì chỉnh
Máy phân tích biên độ xung	Ngưỡng phân biệt càng thấp càng tốt để loại bỏ nhiễu, cần lưu ý loại detector đã dùng
Detector	Loại cân xứng hoặc nhấp nháy
Kỹ thuật đếm	Đặt thời gian cố định

11.1.1 Khoảng thời gian đặt bị ảnh hưởng do hai giới hạn sau: đó là thời gian 30 s hoặc lớn hơn và số đếm khi cường độ thấp nhất (nếu tại $A = 1,211 \text{ \AA}$) phải vượt qua 200.000.

CHÚ THÍCH 9 Máy quang phổ tia X và qui trình sử dụng phải phù hợp với qui định về sử dụng bức xạ ion hoá hoặc khuyến nghị của Ủy ban quốc tế về ngăn ngừa bức xạ.

12 Thuốc thử và vật liệu

12.1 *Iso-octan* (**Cảnh báo** – Rất dễ cháy).

12.2 Dung dịch chì (*Pb*) tiêu chuẩn – Hoà tan tetraetyl chì (TEL) (**Cảnh báo** – TEL độc nếu nuốt phải), naphlenat chì (xem Chú thích 4) hoặc hợp chất phù hợp khác chứa chì trong iso-octan (**Cảnh báo** – Rất dễ cháy), toluen, hoặc hỗn hợp của hai loại dung môi này. Dung dịch tiêu chuẩn này có chứa hàm lượng chì xấp xỉ:

1,3 g Pb/l tại 15,5 °C.

5 g Pb/US gal tại 15,5 °C (60 °F).

hoặc 6 g Pb/UK gal tại 15,5 °C (60 °F)

12.2.1 Khí không sử dụng, bảo quản dung dịch tiêu chuẩn trong tủ lạnh.

13 Hiệu chuẩn

13.1 Cho dung dịch chì tiêu chuẩn vào trong cuvet mẫu, sử dụng các kỹ thuật thao tác tương thích với máy quang phổ đang dùng. Đặt cuvet đo vào chùm tia X của thiết bị với các điều kiện mô tả tại điều 10 và để cho khí quyển trong máy quang phổ đạt cân bằng (khí i-án). Đo cường độ tại

mỗi bước sóng đã đặt sẵn đây sau đó thay dung dịch tiêu chuẩn bằng dung dịch mới và đọc lại. Lặp lại qui trình thử này với iso-octan

Vạch phân tích, chỉ $L-\alpha_1$	$\lambda = 1,175 \text{ \AA}$
$WL-\alpha_1$ (tàn mạn)	$\lambda = 1,500 \text{ \AA}$, tính cho góc của thiết bị là 90° (Chu thích 7)
Vị trí nền	$\lambda = 1,211 \text{ \AA}$

CHÚ THÍCH 1: Tương hợp góc giữa bức xạ tới và ống chuẩn trực ban đầu là 90° sử dụng công thức sau để tìm sự tán xạ Compton

	Tán xạ Compton $\lambda' - \lambda = 0,024 (1 - \cos \phi)$	(2)
trong đó		
λ'	là bước sóng của bức xạ tán xạ tàn mạn,	
λ	là bước sóng của bức xạ tới ($WL-\alpha_1$), và	
ϕ	là góc giữa bức xạ tán xạ và bức xạ tới.	

13.2 Xác định nền đa hiệu chỉnh bằng cách nhân cường độ của nền tại bước sóng $\lambda = 1,211 \text{ \AA}$ với tỷ số thu được trên mẫu trắng iso-octan:

$$\frac{\text{Cường độ của nền tại } A = 1,175 \text{ \AA}}{\text{Cường độ của nền tại } A = 1,211 \text{ \AA}} \quad (3)$$

13.3 Lấy trung bình cộng của hai số đọc cường độ tại mỗi bước sóng và tính tỷ số R' như sau

$$R' = \frac{(L-\alpha_1 \text{ của chỉ} - \text{nền đã hiệu chỉnh})}{(WL-\alpha_1 \text{ tàn mạn} - \text{nền})} \quad (4)$$

13.4 Chia nồng độ chỉ của dung dịch hiệu chuẩn cho R' để thu được hệ số hiệu chỉnh F .

14 Kiểm soát chất lượng

Đối với các mẫu phân tích theo phương pháp B, theo các qui định nêu tại 8.1.

15 Cách tiến hành

15.1 Lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057).

15.2 Lấy dung dịch chi tiêu chuẩn và mẫu xăng ra khỏi tủ lạnh và để cân bằng với nhiệt độ phòng.

15.3 Thiết lập hệ số hiệu chuẩn F theo 13.4. Khi áp dụng phương pháp này, hệ số F phải được xác lập hàng ngày.

15.4 Xác định tỷ số R' cho mẫu theo điều 13.1, 13.2, 13.3 và hàm lượng chỉ trong mẫu bằng R' nhân với hệ số hiệu chuẩn F .

TCVN 6704 : 2008

Báo cáo kết quả hàm lượng chì theo g Pb/l ở 15,5 °C chính xác đến 0,003 g (xem Chú thích 7), hoặc theo g Pb/UK gal ở 15,5 °C (60°F), hoặc theo g Pb/US gal ở 15,5 °C (60 °F) chính xác đến 0,01 g.

16 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả hàm lượng chì theo g Pb/l ở 15,5 °C chính xác đến 0,003 g (xem Chú thích 7), hoặc theo g Pb/UK gal ở 15,5 °C (60°F), hoặc theo g Pb/US gal ở 15,5 °C (60 °F) chính xác đến 0,01 g.

Phương pháp C (xác định hàm lượng chì thấp)

17 Thiết bị

Máy quang phổ tia X, theo mô tả tại 5.1. Xem Chú thích 9.

18 Thuốc thử và vật liệu

18.1 Thuốc thử theo qui định tại điều 6.

18.2 Dung dịch tetraethyl chì tiêu chuẩn (0,500 g Pb/gal) – Pha loãng với dung môi dung dịch chuẩn đã pha theo điều 6.5 sao cho nồng độ chì khoảng 0,500 g Pb/US gal ở 15,5 °C (60 °F). Bảo quản lạnh khi không sử dụng. (**Cảnh báo** – TEL độc nếu nuốt phải).

19 Dụng cụ chuẩn

19.1 Pha loãng chính xác từ dung dịch chuẩn 0,500 g Pb/gal thành các dung dịch có nồng độ 0,30; 0,10; 0,050; 0,010; 0,005 và 0,001 g Pb/US gal ở 15,5 °C trong toluen, iso-octan, hoặc hỗn hợp của hai dung môi này. Coi mẫu chuẩn có nồng độ 0,000 g Pb/gal là mẫu trắng.

19.2 Để tất cả các dung dịch đến nhiệt độ phòng.

19.3 Dùng pipét lấy chính xác 20,0 ml của từng dung dịch tiêu chuẩn (bao gồm cả dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ 0,500 g Pb/gal) và mẫu trắng cho vào các chai hoặc bình thủy tinh, cho chính xác 2,0 ml dung dịch chuẩn nội bismut vào từng bình. Trộn kỹ.

19.4 Cho từng dung dịch này vào cuvet mẫu, sử dụng các kỹ thuật thao tác thành thạo máy quang phổ đang dùng. Đặt cuvet vào máy, để khí quyển trong quang phổ đạt cân bằng (nếu cần), xác định tốc độ đếm tại vạch chì $L-\alpha$, (1,175 Å), vạch bismut $L-\alpha$, (1,144 Å), và nền (1,194 Å)

CHÚ THÍCH 11 Khi có thể, thu ít nhất 100 000 số đếm tại mỗi vạch. Khi không thể thu được số đếm trên do ảnh hưởng của độ nhạy hoặc nồng độ, hoặc do cả hai thì phải sử dụng kỹ thuật để đạt được độ chính xác thống kê cao nhất tại thời điểm mỗi lần phân tích. Nên chú ý độ ổn định của mẫu trong suốt thời gian phân tích. Theo dõi sự thay đổi tốc độ đếm: nếu tốc độ này có xu hướng đi theo một chiều nhất định thì mẫu có thể đang phân huỷ. Nếu điều này xảy ra thì lấy thời gian đếm ngắn hơn với độ chính xác thống kê chấp nhận được.

19.5 Xác định tỷ số R cho mỗi mẫu tiêu chuẩn và mẫu trắng như sau:

$$R = (A - C) / B \quad (5)$$

trong đó

A là tốc độ đếm ở 1,175 Å,

B là tốc độ đếm ở 1,144 Å, và

C là tốc độ đếm ở 1,194 Å.

19.6 Xác định tỷ số hiệu chỉnh R_c như sau:

$$R_c = R - R_b \quad (6)$$

trong đó

R_b là tỷ số của mẫu trắng.

19.7 Xây dựng đường chuẩn liên quan đến R_c (xem chú thích 7), theo số gam chì trên galon.

Xác định độ dốc S của đường kết quả, nếu là đường thẳng thì sẽ là:

$$S = (g \text{ Pb/US gal})/R_c \quad (7)$$

20 Kiểm soát chất lượng

Đối với các mẫu phân tích theo phương pháp C theo các qui định nêu tại 8.1.

21 Cách tiến hành

21.1 Lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057).

21.2 Chuẩn bị mẫu thử và mẫu trắng theo điều 19.3 và điều 19.4 cho dung dịch chỉ tiêu chuẩn và xác định tỷ số R_c theo điều 19.5 và điều 19.6 dùng mẫu trắng đã xác định ở thời điểm phân tích.

22 Dựng đường chuẩn

Tính hàm lượng chì trong mẫu theo R_c với đường chuẩn đã xác định trước. Nếu S đã tính ở điều 19.7 thì xác định hàm lượng chì như sau:

$$\text{Chì, g Pb/US gal} = R_c \times S \quad (8)$$

23 Báo cáo kết quả

Báo cáo hàm lượng chì theo 10.2 là g Pb/US gal ở 15,5 °C (60 °F) chính xác đến 0.005 g.

24 Độ chụm và độ chệch

24.1 Độ chụm lấy theo phương pháp thống kê các kết quả liên phòng thử nghiệm như sau:

24.1.1 *Độc lập lại* - Sự chênh lệch giữa các kết quả thu được liên tiếp đo cùng một thí nghiệm viên trên cùng một thiết bị, trên cùng một mẫu thử trong một thời gian dài có điều kiện thử không đổi, với thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử, chỉ một trong 20 trường hợp được vượt các giá trị sau:

Phương pháp A (Dung dịch chuẩn nội Bismut)	Phương pháp B (Bức xạ tán xạ Tungsten)	Phương pháp C (Hàm lượng chì thấp)	Đơn vị của X
$0,029 + 0,008 X$	$0,014 + 0,015 X$	$0,007 + 0,14 X$	g Pb/US gal ở 15,5 °C (60°F)
$0,035 + 0,008 X$	$0,017 + 0,015 X$		g Pb/UK gal ở 15,5 °C (60°F)
$0,008 + 0,008 X$	$0,004 + 0,015 X$		g Pb/l ở 15 °C

24.1.2 *Độc lập* - Sự chênh lệch giữa hai kết quả đơn lẻ và độc lập thu được từ các thí nghiệm viên khác nhau làm việc ở những phòng thí nghiệm khác nhau, trên một mẫu thử như nhau trong một thời gian dài trong điều kiện thao tác bình thường và chính xác của phương pháp thử, chỉ một trong 20 trường hợp được vượt những giá trị sau:

Phương pháp A (Dung dịch chuẩn nội Bismut)	Phương pháp B (Bức xạ tán xạ Tungsten)	Phương pháp C (Hàm lượng chì thấp)	Đơn vị của X
$0,103 + 0,030 X$	$0,037 + 0,039 X$	$0,018 + 0,15 X$	g Pb/US gal ở 15,5 °C (60°F)
$0,124 + 0,030 X$	$0,044 + 0,039 X$		g Pb/UK gal ở 15,5 °C (60°F)
$0,027 + 0,030 X$	$0,010 + 0,039 X$		g Pb/l ở 15 °C

CHỮ THÍCH 14 - Độ chụm của các phép phân tích chỉ dựa theo dung dịch tiêu chuẩn tetraethyl chì, khi áp dụng phương pháp phân tích và không áp dụng độ chụm của các phép phân tích khi sử dụng các dung dịch tiêu chuẩn chì khác.

24.2 *Độ chệch* - Kết quả thu được bằng phương pháp này so với giá trị thực. Không vượt quá độ tái lập của phương pháp.

CHỮ THÍCH 13 - Độ chệch này được xác định từ việc phân tích chất chuẩn đo bên phòng thử nghiệm thực hiện