

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 2689 - 1995

ISO 3987 - 1980

ASTM D874 - 89

**SẢN PHẨM DẦU MỎ
DẦU NHỜN VÀ CÁC PHỤ GIA
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG TRO SUNPHAT**

SOÁT XÉT LẦN 1

HÀ NỘI - 1995

Lời nói đầu

TCVN 2689 - 1995 thay thế cho TCVN 2689 - 78.

TCVN 2689 - 1995 hoàn toàn tương đương với ISO 3987 - 1980(E)
và ASTM D874 - 89.

TCVN 2689 - 1995 do Ban Kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC 28
"Sản phẩm dầu mỏ và dầu bôi trơn" biên soạn, Tổng cục Tiêu
chuẩn - Đo lường - Chất lượng đề nghị và được Bộ Khoa học,
Công nghệ và Môi trường ban hành.

**SẢN PHẨM DẦU MỎ
DẦU NHỜN VÀ CÁC PHỤ GIA
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG TRÔ SUNPHAT**

*Ptroleum products - Lubricating oils and
additives - Determination of sulphated ash*

1 Phạm vi và lĩnh vực áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng tro sunphat của dầu nhớt chưa sử dụng có chứa phụ gia và hàm lượng tro sunphat của các phụ gia đậm đặc được dùng trong pha chế (xem chú thích 1). Các phụ gia này thường chứa một hoặc nhiều các kim loại: bari, canxi, magie (xem chú thích 2), kẽm, kali, natri và thiếc. Các nguyên tố lưu huỳnh, photpho và clo cũng có thể có mặt ở dạng liên kết. Đối với các loại dầu chưa phụ gia không tro phương pháp này bị hạn chế khi hàm lượng tro sunphat nhỏ hơn 0,02%.(m/m). Giới hạn dưới mà phương pháp này còn áp dụng được là với hàm lượng tro sunphat 0,005%.

1.2 Hàm lượng tro sunphat có thể được dùng để biểu thị hàm lượng kim loại đã biêt chua trong phụ gia có trong dầu mới. Nếu không có photpho thì bari, canxi, magie, natri và kali chuyển hóa thành các hợp chất sunphat, còn thiếc (IV) và kẽm thành các oxit (xem chú thích 3). Lưu huỳnh và clo không gây ảnh hưởng, nhưng nếu photpho có mặt cùng với các kim loại, thì nó tồn tại dưới dạng photphat kim loại một phần hay toàn bộ trong tro sunphat.

Chú thích:

- 1) Phương pháp này không áp dụng để phân tích các dầu động cơ đã dùng chứa chì, cũng không nên áp dụng để phân tích dầu bôi trơn không phụ gia.
- 2) Rõ ràng là magie không phản ứng giống như các kim loại kim loại khác trong phép thử này. Nếu có các phụ gia chứa magie, thì phải chú ý khi đánh giá số liệu.
- 3) Vì kẽm sunphat phản ứng chậm thành kẽm oxit ở nhiệt độ đốt cháy trong phương pháp này mẫu chứa kẽm có thể cho các kết quả thay đổi, trừ khi kẽm sunphat được chuyển hoàn toàn thành oxit.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 2715-1995 (ISO 3170-1988) Chất lỏng dầu mỏ - Lấy mẫu thử công.

3 Định nghĩa

Tro sunphat là lượng cặn còn lại sau khi mẫu được cacbon hoá và được xử lý tiếp bằng axit sunphuric rồi nung đến khối lượng không đổi.

4 Nguyên tắc

Đốt mẫu cho đến khi chỉ còn lại tro và vết cacbon. Sau khi đốt nguội, xử lý cặn bằng axit sunphuric đậm đặc và nung ở 775°C cho đến khi cacbon bị oxi hoá hoàn toàn. Làm nguội tro, xử lý bằng axit sunphuric loãng rồi nung ở 775°C đến khối lượng không đổi.

5 Thuốc thử

Chi sử dụng các thuốc thử có độ tinh khiết phân tích (TKPT) và nước cất theo TCVN 2117-77 hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

5.1 Dầu khoáng trắng tro thấp, có hàm lượng tro sunphat thấp hơn giới hạn có thể xác định được theo phương pháp này.

Chú thích - Xác định hàm lượng tro sunphat của dầu này theo phương pháp qui định ở phần 8, nhưng sử dụng 100g dầu trắng, được cân với độ chính xác tới 0,5g vào chén platin dung tích 120 đến 150ml. Trừ đi mẫu trắng axit sunphuric như mô tả trong 8.11.

5.2 Axit sunphuric (H_2SO_4) đậm đặc, p1,84g/ml.

Chú ý - Axit sunphuric ăn mòn mạnh và có nhiệt hidrat cao. Khi làm việc với axit này, phải mặc quần áo bảo hộ kín cả cổ tay và đeo mặt nạ.

5.3 Axit sunphuric, dung dịch (1+1) được chuẩn bị bằng cách cho từ từ một thể tích axit sunphuric đậm đặc (5.2) vào một thể tích nước.

6 Thiết bị

6.1 Địa hoặc chén bay hơi bằng sứ, thuỷ tinh thạch anh hoặc platin, dung tích, 50 đến 100ml. Đối với các mẫu có hàm lượng tro sunphat nhỏ hơn 0,02% (m/m), phải dùng địa hoặc chén platin dung tích 120 đến 150ml, trừ những mẫu chứa các nguyên tố có hại cho platin.

Chú thích - Không được dùng chén platin nếu mẫu có chứa các nguyên tố như photpho; nguyên tố này ăn mòn platin ở điều kiện thí nghiệm.

6.2 Lò nung điện, có khả năng duy trì nhiệt độ $775 \pm 25^\circ C$ và tốt hơn là có lò ở phía trước và phía sau để không khí lùa chậm qua lò.

7 Lấy mẫu

Các mẫu để xác định hàm lượng tro sunphat phải được lấy theo đúng hướng dẫn quy định trong TCVN 2715-1995 (ISO 3170-1988).

8 Tiến hành thử

8.1 Chọn một chén hoặc một đĩa bay hơi kích thước thích hợp tùy theo lượng mẫu cần thiết (xem 8.3).

8.2 Nung chén hoặc đĩa bay hơi trong lò (6.2) đặt ở $775 \pm 25^{\circ}\text{C}$ ít nhất 10 phút. Để nguội đến nhiệt độ phòng trong bình chứa thích hợp và cân với độ chính xác tới 0,1mg.

Chú thích - Bình chứa để làm nguội chén không được chứa tác nhân làm khô nào.

8.3 Cho mẫu vào chén và cân với độ chính xác tới 0,1mg, lượng cân tùy thuộc vào hàm lượng tro sunphat được tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức:

$$m_1 = \frac{10}{m_0}$$

trong đó:

m_0 là hàm lượng tro sunphát dự tính, tính bằng phần trăm khối lượng;

m_1 là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam;

Không lấy mẫu thử quá 80 g. Trong trường hợp các phụ gia dầu nhờn có hàm lượng tro sunphat lớn hơn 2% (m/m) thì pha loãng lượng mẫu đã cân trong chén bằng dầu khoáng tro thấp (5.1) với một lượng khoảng gấp 10 lần khối lượng mẫu.

Chú thích - Nếu hàm lượng tro sunphát tìm được khác với lượng dự tính khoảng hơn hai lần, thì phải phân tích lại và lấy lượng mẫu như được tính toán trong kết quả lần phân tích đầu.

8.4 Đốt nóng cẩn thận chén, hoặc đĩa chứa mẫu ở nhiệt độ thấp trên bếp điện hoặc đèn khí, tránh bắn tung toé cho đến khi lượng chứa trong mẫu có thể cháy thành ngọn lửa. Duy trì ở nhiệt độ sao cho mẫu tiếp tục cháy với tốc độ đồng đều và vừa phải. Khi dừng cháy, tiếp tục đốt nhẹ cho đến khi không có khói và hơi toả ra.

Chú thích - Nếu mẫu thử có độ ẩm dù để gây ra bọt và làm tan mát mẫu ra khỏi chén thì phải loại bỏ mẫu thử đó và phải thêm 1 đến 2ml propanol-2 99% (v/v) vào một mẫu khác trước khi đốt. Nếu làm như vậy vẫn không được thì thêm 10ml hỗn hợp (bằng nhau theo thể tích) củatoluen và propanol-2 rồi trên kỹ. Đặt vài mảnh giấy lọc không tro vào hỗn hợp và đốt; khi giấy bắt đầu cháy thì hầu hết nước sẽ bay hơi.

8.5 Để chén nguội đến nhiệt độ phòng, sau đó làm ấm hoàn toàn cẩn bằng cách cho thêm từng giọt axit sunphuric đậm đặc (5.2). Cần thận đốt nóng chén ở nhiệt độ thấp trên bếp điện hoặc trên đèn khí, tránh bắn tung toé và tiếp tục đốt cho đến khi khói không thoát ra nữa.

8.6 Đặt chén vào lò đã điều chỉnh nhiệt độ ở $775 \pm 25^{\circ}\text{C}$ và tiếp tục đốt ở nhiệt độ này cho đến khi cacbon được oxy hóa hoàn toàn hoặc hầu như hoàn toàn.

8.7 Để chén nguội đến nhiệt độ phòng. Thêm 3 giọt nước và 10 giọt dung dịch axit sunphuric (5.3). Xoay nhẹ chén để làm ấm toàn bộ cặn. Lại đốt chén như đã quy định ở 8.5.

8.8 Đặt lại chén vào lò đã điều chỉnh nhiệt độ ở $775 \pm 25^{\circ}\text{C}$ và duy trì ở nhiệt độ này trong 30 phút. Làm nguội chén đến nhiệt độ phòng trong một bình chứa thích hợp (xem chú thích cho 8.2).

Chú thích - Dialkyl hoặc alkaryl dithiophotphat kẽm và dầu pha chế chứa các phụ gia này có thể có cản đến một phần ở giai đoạn này. Trong trường hợp đó, phải lặp lại thao tác quy định ở 8.7 và 8.8 cho đến khi thu được cặn trắng.

8.9 Cân chén và cặn chính xác đến 0,1mg.

8.10 Lặp lại thao tác quy định ở 8.8 và 8.9 cho đến khi hai phép cân liên tiếp khác nhau không lớn hơn 1,0mg.

Chú thích - Thông thường chỉ lặp lại một lần là đủ trừ phi hàm lượng kẽm có trong mẫu cao, khi đó có thể cần đốt đến 3 hoặc 4 lần.

8.11 Đối với những mẫu mà hàm lượng tro sunphat dự tính là 0,02% (m/m) hoặc ít hơn, thi xác định mẫu trắng axit sunphuric bằng cách thêm 1ml axit sunphuric đậm đặc (5.2) vào đĩa hoặc chén platin đã biết trước khối lượng, đốt cho đến khi không còn khói thoát ra nữa rồi nung khô cát trong lò ở $775 \pm 25^{\circ}\text{C}$. Làm nguội chén hoặc đĩa đến nhiệt độ phòng trong một bình chứa thích hợp (xem chú thích cho 8.2) và cân với độ chính xác tới 0,1mg. Nếu có một ít tro tìm thấy trong axit sunphuric thì phải hiệu chỉnh đối với hàm lượng tro sunphat. Lượng tro sunphat thu được phải trừ đi lượng tro do axit sunphuric tạo nên. Dùng khối lượng đã được hiệu chỉnh, m_2 , cho việc tính phần trăm khối lượng hàm lượng tro sunphat.

9 Đánh giá kết quả

9.1 Phương pháp tính toán

Hàm lượng tro sunphat được tính bằng phần trăm khối lượng của mẫu nguyên gốc theo công thức

$$\frac{m_2}{m_1} \times 100$$

trong đó :

m_1 là khối lượng của mẫu thử, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng tro, tính bằng gam.

Tính toán kết quả chính xác tới 0,001% (m/m) cho các mẫu có hàm lượng tro sunphát nhỏ hơn 0,02% và chính xác tới 0,01% (m/m) cho các mẫu có hàm lượng tro cao hơn.

9.2 Độ chính xác

Độ chính xác của phương pháp thu được bằng cách khảo sát thống kê các kết quả giữa các phòng thí nghiệm như sau:

9.2.1 Độ lặp lại

Sự khác nhau giữa hai kết quả thử nhận được từ một người phân tích với cùng một thiết bị trong cùng các điều kiện thử trên cùng một mẫu thử với cùng một thao tác chuẩn xác như phương pháp thử đã qui định cho phép chỉ một trong hai mươi trường hợp vượt quá giá trị sau:

$$0,047 \times 0,85$$

trong đó X là giá trị trung bình của hai kết quả thử tính bằng phần trăm khối lượng của hàm lượng tro sunphat.

9.2.2 Độ tái lập

Sự khác nhau giữa hai kết quả đơn lẻ và độc lập nhau được từ những người phân tích khác nhau trong các phòng thí nghiệm khác nhau trên cùng một mẫu thử với cùng là với cùng một thao tác chuẩn xác như phương pháp thử đã qui định cho phép chỉ một trong hai mươi trường hợp vượt quá giá trị sau:

$$0,189 \times 0,85$$

trong đó X là giá trị trung bình của hai kết quả thử, tính bằng phần trăm khối lượng của hàm lượng tro sunphat.

9.2.3 Các giá trị làm mẫu

Các giá trị làm mẫu được tính phù hợp với 9.2.1 và 9.2.2 được cho trong bảng sau.

Bảng 1 - Độ chính xác

Hàm lượng sunphat % (m/m)	Độ lặp lại	Độ tái lập
0,005	0,0005	0,002
0,01	0,0009	0,004
0,05	0,0037	0,015
0,1	0,006	0,027
0,5	0,026	0,105
1,0	0,047	0,189
10,0	0,33	1,34
20,0	0,60	2,4
30,0	0,85	3,4
40,0	1,1	4,3

10 Biên bản thử

Biên bản thử phải bao gồm ít nhất các thông tin sau:

- 1) Loại và đặc điểm của sản phẩm được thử;
- 2) Các tiêu chuẩn trích dẫn liên quan đến tiêu chuẩn này;
- 3) Kết quả của phép thử (xem 9.1);
- 4) Bất kỳ sai khác nào, theo thoả thuận hoặc vì một lý do nào đó khác với phương pháp đã quy định;
- 5) Ngày thử.