

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6701:2011

ASTM D 2622-10

SẢN PHẨM DẦU MỎ - PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH LƯU HUỖNH BẰNG PHỔ HUỖNH QUANG
BƯỚC SÓNG TÁN XẠ TIA X

*Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray
fluorescence spectrometry*

Lời nói đầu

TCVN 6701:2011 thay thế TCVN 6701:2007

TCVN 6701:2011 được xây dựng trên cơ sở hoàn toàn tương đương với ASTM D 2622 – 10 *Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 2622 – 10 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 6701:2011 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC2 *Nhiên liệu lỏng – Phương pháp thử* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

SẢN PHẨM DẦU MỎ - PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH LƯU HUỖNH BẰNG PHỔ HUỖNH QUANG
BƯỚC SÓNG TÁN XẠ TIA X

*Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray
fluorescence spectrometry*

1. Phạm vi áp dụng

1.1. Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng có trong sản phẩm dầu mỏ ở dạng một pha và ở dạng lỏng trong điều kiện môi trường, có thể hóa lỏng khi đun nhẹ hoặc ở dạng hòa tan trong dung môi hữu cơ thích hợp. Các loại sản phẩm này bao gồm nhiên liệu điêzen, nhiên liệu phản lực, dầu hỏa, hoặc các dầu chưng cất khác, naphta, dầu cặn, dầu gốc, dầu thủy lực, dầu thô, xăng không chì, xăng và điêzen sinh học.

1.2. Dải đo của phương pháp này là khoảng giữa giá trị giới hạn định lượng tổng (PLOQ) (tính theo qui trình phù hợp ASTM D 6259) hàm lượng lưu huỳnh tổng từ 3 mg/kg và đến mức cao nhất trong chương trình thử nghiệm chéo là 4,6% khối lượng.

CHÚ THÍCH 1: Các thiết bị dùng trong phương pháp này có thể có độ nhạy khác nhau. Khả năng áp dụng phương pháp này đối với nồng độ lưu huỳnh dưới 3 mg/kg có thể xác định trên cơ sở riêng với thiết bị WDXRF có khả năng đo các mức thấp hơn, nhưng không áp dụng được độ chụm của phương pháp này.

1.2.1. Các giá trị giới hạn định lượng (LOQ) và độ chụm của phương pháp đối với các thiết bị cụ thể của phòng thử nghiệm phụ thuộc vào nguồn năng lượng của thiết bị (năng lượng cao hoặc thấp), loại mẫu và phương pháp thực hành của phòng thử nghiệm để tiến hành theo phương pháp này.

1.3. Các mẫu chứa hơn 4,6 % khối lượng lưu huỳnh có thể được pha loãng để đưa nồng độ lưu huỳnh của mẫu đã được pha loãng đến phạm vi qui định của phương pháp. Các mẫu pha loãng có thể có các sai số cao hơn so với các mẫu không pha loãng như qui định tại Điều 14.

1.4. Các mẫu dễ bay hơi (như xăng có áp suất hơi cao hoặc hydrocacbon sáng) có thể không phù hợp với độ chụm qui định, do sự thất thoát các phần nhẹ trong quá trình phân tích.

1.5. Nguyên tắc cơ bản của phương pháp này là nền mẫu chuẩn phải rất tương xứng, hoặc các sự chênh lệch nền phải được giải thích (xem 12.2). Sự không tương xứng có thể do tỷ lệ C/H giữa các mẫu và mẫu chuẩn chênh nhau, hoặc do sự có mặt của các nguyên tố gây ảnh hưởng (xem Bảng 1).

1.6. Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Trong tiêu chuẩn này không sử dụng các hệ đơn vị khác.

1.7. 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.

Bảng 3 – Nồng độ của các nguyên tố gây ảnh hưởng

Nguyên tố	Phần trăm khối lượng cho phép
Phospho	0,3
Kẽm	0,6
Bari	0,8
Chì	0,9
Canxi	1
Clo	3
Oxy	2,8
FAME (xem Chú thích 16)	25
Etanol (Chú thích 16)	8,6
Metanol (Chú thích 16)	6

2. Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là rất 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, bổ sung (nếu có).

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

TCVN 3172 (ASTM D 4294) Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ - Phương pháp xác định lưu huỳnh bằng phổ quang tán xạ năng lượng tia X.

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 4927 Test method for elemental analysis of lubricant and additive components – Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by wavelength – dispersive X-Ray fluorescence spectroscopy (Phương pháp phân tích các nguyên tố thành phần của dầu bôi trơn và phụ gia – Bari, canxi, photpho, lưu huỳnh và kẽm bằng phổ huỳnh quang tán xạ bước sóng tia-X).

ASTM D 6259 Practice for determination of pooled limit of quantitation (Phương pháp xác định giới hạn của phép định lượng).

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 tính năng hệ thống thiết bị đo lường phân tích).

ASTM D 7393 Practice for optimization, sample handling, calibration and validation of X-ray fluorescence spectrometry method for elemental analysis of petroleum products and lubricants (Phương pháp tối ưu hóa, bảo quản mẫu, hiệu chuẩn và phê duyệt phương pháp phổ huỳnh quang tia X đối với phép phân tích nguyên tố của các sản phẩm dầu mỏ và chất bôi trơn).

ASTM E 29 Practice for using significant digits in test data to determine conformance with specification (Phương pháp sử dụng các con số có nghĩa trong các số liệu thử nghiệm để xác định sự phù hợp với tiêu chuẩn kỹ thuật).

3. Tóm tắt phương pháp

Chiếu chùm tia X qua mẫu và đo cường độ pic của vạch $K\alpha$ của lưu huỳnh tại bước sóng 0,5373 nm. Lấy cường độ pic trừ đi cường độ của nền đo được tại bước sóng 0,5190 nm (hoặc tại 0,5437 nm nếu sử dụng ống phát Rh). So sánh tốc độ đếm thực với đường chuẩn đã được chuẩn bị trước hoặc công thức để thu được nồng độ lưu huỳnh theo mg/kg hoặc phần trăm khối lượng (xem Điều 12).

4. Ý nghĩa và sử dụng

4.1. Tiêu chuẩn này quy định phương pháp đo nhanh và chính xác tổng hàm lượng lưu huỳnh có trong dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ với sự chuẩn bị mẫu tối thiểu. Thời gian cho một lần phân tích thông thường từ 1 min đến 2 min trên một mẫu.

4.2. Chất lượng của nhiều loại sản phẩm dầu mỏ liên quan đến sự có mặt của lưu huỳnh. Thông tin về nồng độ lưu huỳnh là cần thiết đối với quá trình chế biến. Với thực tế trên, nhiều quốc gia có các qui định chặt chẽ hàm lượng lưu huỳnh đối với một số loại nhiên liệu.

4.3. Tiêu chuẩn này quy định các phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh có trong dầu mỏ hoặc sản phẩm dầu mỏ để đánh giá sự phù hợp với các tiêu chuẩn hoặc quy chuẩn kỹ thuật.

4.4. Khi áp dụng tiêu chuẩn này đối với các vật liệu dầu mỏ có các nền khác nhiều so với các chất chuẩn hiệu chuẩn bằng dầu trắng qui định trong phương pháp này, thì việc đánh giá kết quả phải theo các cảnh báo và hướng dẫn nêu trong Điều 5.

CHÚ THÍCH 2: Thiết bị sử dụng trong phương pháp này đắt hơn so với thiết bị của các phương pháp khác, như TCVN 3172 (ASTM D 4294). Xem danh mục tiêu chuẩn để tham khảo các phương pháp thử khác.

5. Các cản trở

5.1. Khi thành phần nguyên tố của mẫu (không kể lưu huỳnh) khác nhiều so với các mẫu chuẩn, thì có thể gây ra các sai số trong việc xác định hàm lượng lưu huỳnh. Ví dụ tỷ lệ cacbon – hydro của mẫu khác mẫu chuẩn hiệu chuẩn, sẽ gây ra các sai số. Một số chất cản trở và các mức độ tác động được nêu trong Bảng 1. Nếu theo nguồn gốc mẫu hoặc từ kết quả của phép phân tích khác, mẫu được biết là có chứa bất kỳ nguyên tố nào nêu trong Bảng 1 có nồng độ bằng hoặc cao hơn mức đưa ra tại Bảng 1, thì mẫu cần phải được pha loãng bằng dung môi không chứa lưu huỳnh để giảm nồng độ gây cản trở xuống dưới mức đã nêu để giảm bớt các ảnh hưởng.

CHÚ THÍCH 3: Nồng độ của bảy chất đầu tiên tại Bảng 1 được xác định bằng cách tính toán tổng các hệ số hấp thụ theo khối lượng nhân với phần trăm khối lượng từng nguyên tố có mặt. Việc tính toán này được thực hiện đối với các phần pha loãng của các mẫu đại diện có chứa xấp xỉ 3% chất cản trở và 0,5% lưu huỳnh. Xem chú thích 16 về các thông tin chi tiết về FAME, etanol và metanol.

5.2. Nhiên liệu có chứa một lượng lớn FAME, etanol, hoặc metanol (xem Bảng 1), có hàm lượng oxy cao, dẫn đến hấp thụ đáng kể sự bức xạ lưu huỳnh $K\alpha$, làm giảm các kết quả hàm lượng lưu huỳnh. Tuy nhiên, các nhiên liệu đó cũng có thể áp dụng phương pháp này để phân tích, với điều kiện là pháp áp dụng các hệ số hiệu chỉnh đối với kết quả (khi hiệu chuẩn bằng dầu trắng) hoặc chuẩn bị các mẫu chuẩn phù hợp với nền của mẫu. Xem 11.5.

5.3. Nói chung, khi nguyên liệu dầu mỏ có thành phần khác với dầu trắng như qui định tại 9.1, có thể tiến hành phân tích theo các mẫu chuẩn được chuẩn bị từ các chất chuẩn gốc có thành phần giống hoặc tương tự. Do vậy có thể mô phỏng xăng bằng cách trộn isooctan và toluen theo tỉ lệ xấp xỉ bằng hàm lượng chất thơm dự kiến có trong mẫu phân tích. Chuẩn bị các mẫu chuẩn từ loại xăng mô phỏng này có thể cho các kết quả chính xác hơn các kết quả nhận được khi sử dụng các mẫu chuẩn bằng dầu trắng.

5.4. Khuyến cáo áp dụng ASTM D 4927 để xác định lưu huỳnh > 100 mg/kg trong dầu bôi trơn và các phụ gia dầu bôi trơn, vì ASTM D 4927 sử dụng các hệ số hiệu chỉnh tương tác giữa các nguyên tố. Còn phương pháp này không phù hợp, vì không bao gồm phép đo các nguyên tố phụ có mặt trong dầu bôi trơn và các chất phụ gia nên việc hiệu chỉnh nền là không thực hiện được.

6. Thiết bị, dụng cụ

6.1. *Máy quang phổ huỳnh quang bước sóng tán xạ tia X (WDXRF)*, được trang bị bộ phát hiện tia X trong khoảng bước sóng từ khoảng 0,52 nm đến khoảng 0,55 nm (đặc biệt tại 0,537 nm). Để phép xác định lưu huỳnh có độ nhạy tối ưu, thiết bị này phải được trang bị:

6.1.1. *Dẫn quang*, theo qui định của nhà sản xuất, bằng heli là tốt nhất, không khí xung quanh hoặc nitơ là kém hơn.

6.1.2. *Máy phân tích biên độ xung*, hoặc thiết bị khác để phân biệt năng lượng.

6.1.3. *Detector*, để phát hiện tia X với bước sóng đang xét (từ khoảng 0,52 nm đến 0,55 nm).

6.1.4. *Tinh thể phân tích*, thích hợp cho việc phân tán tia X và bức xạ K_{α} của lưu huỳnh trong phạm vi góc quay của máy quang phổ đang sử dụng. Germani hoặc pentaerythritol (PET) được dùng phổ biến nhất. Các tinh thể khác cũng có thể dùng được, tham khảo ý kiến nhà sản xuất thiết bị.

6.1.5. *Ống tia X*, có khả năng kích thích bức xạ K_{α} của lưu huỳnh. Các ống có anốt bằng rodi, crom và scandi là phổ biến nhất mặc dù các anốt khác cũng dùng được.

CHÚ THÍCH 4: Tiếp xúc với bức xạ năng lượng cao do các thiết bị quang phổ tia X sinh ra sẽ có hại cho sức khỏe. Thí nghiệm viên phải tránh tia bức xạ chiếu lên bất kỳ phần nào của cơ thể, không chỉ đối với tia X sơ cấp mà cả tia thứ cấp hoặc tia tán xạ. Thiết bị quang phổ tia X phải được vận hành theo qui chuẩn qui định về sử dụng bức xạ ion hóa.

6.2. *Cân phân tích*, loại 100 g, có độ chính xác đến 0,1 mg.

7. Thuốc thử

7.1. *Độ tinh khiết của thuốc thử* - Trong tất cả các phép thử đều dùng các hóa chất tinh khiết cấp phân tích (AR). Có thể sử dụng các cấp tinh khiết khác, miễn là các thuốc thử phải đảm bảo đủ độ tinh khiết cao, không làm giảm độ chính xác của phương pháp xác định.

7.2. *Di-n-butyl sulfua (DBS)*, chất có độ tinh khiết cao với phép phân tích hàm lượng lưu huỳnh đã được chứng nhận. Sử dụng hàm lượng lưu huỳnh đã được chứng nhận và độ tinh khiết của chất chuẩn khi tính toán nồng độ chính xác của các chất chuẩn hiệu chuẩn (xem 9.1). (Cảnh báo – Di-n-butyl sulfua dễ bắt lửa và độc. Sau vài tháng, dung dịch đã chuẩn bị trước sẽ mất tính ổn định).

CHÚ THÍCH 5: Điều quan trọng là phải biết nồng độ lưu huỳnh trong di-n-butyl sulfua, không chỉ độ tinh khiết, vì các tạp chất cũng có thể chứa lưu huỳnh. Hàm lượng lưu huỳnh có thể xác định thông qua khối lượng pha loãng trong dầu không chứa lưu huỳnh sau khi phân tích so sánh trực tiếp theo các chất đối chứng NIST (hoặc cơ quan tiêu chuẩn khác).

7.3. *Chất chuẩn điều chỉnh sai lệch (không bắt buộc)* – Nhiều loại vật liệu khác nhau được coi là phù hợp dùng làm chất điều chỉnh sai lệch. Các chất chuẩn điều chỉnh sai lệch phù hợp phải là các chất bền, ổn định khi tiếp xúc nhiều lần với tia X. Các chất lỏng bền như dầu polysulfua, các mẫu kim loại hoặc thủy tinh là phù hợp. Các chất lỏng, bột nén, và các vật liệu dạng rắn bị phân hủy khi tiếp xúc nhiều lần với tia X là không dùng được. Ví dụ các vật liệu chứa lưu huỳnh phù hợp gồm vật liệu dầu mỡ tái chế dạng lỏng, hợp kim, hoặc đĩa thủy tinh, nung. Tốc độ đếm của chất này cùng với thời gian đếm sẽ đủ để cho sai số đếm tương đối nhỏ hơn 1%. Tốc độ đếm đối với mẫu chuẩn được xác định trong quá trình hiệu chuẩn (xem 9.4) và lặp lại tại thời điểm phân tích (xem 10.1). Dùng tốc độ đếm để tính hệ số điều chỉnh sai lệch (xem 11.1).

7.3.1. Điều chỉnh sai lệch thường được thực hiện tự động trong phần mềm, mặc dù việc tính toán được thực hiện thủ công. Đối với các thiết bị tia X có độ ổn định cao, độ lớn của hệ số điều chỉnh sai lệch xấp xỉ bằng 1 đơn vị.

7.4. Dầu polysulfua, thông thường các polysulfua nonyl chứa phần trăm lưu lượng pha loãng cho trước trong nền hydrocacbon (**Cảnh báo** – Có thể các phản ứng gây dị ứng da).

CHÚ THÍCH 6: Các dầu polysulfua là các dầu có khối lượng phân tử cao chứa lưu huỳnh nồng độ cao, đến 50% khối lượng. Chúng biểu lộ các tính chất lý học nổi trội như độ nhớt thấp, khả năng bay hơi thấp, và thời hạn sử dụng lâu khi hoàn toàn trộn lẫn trong dầu trắng. Các dầu polysulfua có sẵn dạng thương phẩm. Nồng độ hàm lượng lưu huỳnh của dầu polysulfua được xác định theo khối lượng pha loãng trong dầu trắng không chứa lưu huỳnh sau khi phân tích so sánh trực tiếp theo các chất chuẩn NIST (hoặc cơ quan tiêu chuẩn khác).

7.5. Dầu khoáng, trắng (MOW), cấp tinh khiết phân tích, chứa hàm lượng lưu huỳnh ít hơn 2 mg/kg, hoặc chất chuẩn gốc phù hợp chứa hàm lượng lưu huỳnh ít hơn 2 mg/kg. Khi các số đo dự kiến thấp (< 200 mg/kg), thì hàm lượng lưu huỳnh, nếu có, của chất nền, phải được đưa vào tính nồng độ tiêu chuẩn hiệu chuẩn (xem 9.1). Nếu hàm lượng lưu huỳnh của dung môi hoặc thuốc thử chưa được chứng nhận, thì xác định sự không có mặt của lưu huỳnh. Sử dụng các hóa chất tinh khiết cấp phân tích để chuẩn bị các chất chuẩn hiệu chuẩn. Điều quan trọng nữa là phải đo tỷ lệ C/H (xem Điều 12 và Hình 1).

7.6. Phim cho tia X truyền qua – Sử dụng các loại phim chịu được tác động của mẫu thử, không chứa lưu huỳnh và cho tia X truyền qua. Các phim bao gồm polyeste, polypropylen, polycarbonat và polyimit. Tuy nhiên các mẫu có chứa hàm lượng chất thơm cao có thể hòa tan các phim polyeste và polycarbonat.

7.7. Khí heli, có độ tinh khiết tối thiểu là 99,9%.

7.8. Khí đếm, cho các thiết bị được trang bị đồng hồ đếm tỷ lệ dòng. Độ tinh khiết của khí phải phù hợp với yêu cầu kỹ thuật được quy định bởi nhà sản xuất thiết bị.

7.9. Cuvét mẫu, tương thích với mẫu và các yêu cầu hình học của quang phổ kế. Tốt nhất nên dùng các cuvet sử dụng một lần hơn là cuvet có thể dùng lại đối với các mức lưu huỳnh cực thấp (< 50 mg/kg).

7.10. Mẫu kiểm tra hiệu chuẩn, một hoặc nhiều phần mẫu dầu mỏ hoặc sản phẩm dầu mỏ dạng lỏng, có hàm lượng lưu huỳnh đã biết hoặc được chứng nhận (bao gồm các dầu polysulfua, di-n-butyl sunfit, thiophen, v.v...) và không sử dụng để lập đường chuẩn. Sử dụng các mẫu kiểm tra này để xác định độ chụm và độ chính xác của hiệu chuẩn ban đầu (xem 9.5).

7.11. Mẫu kiểm soát chất lượng, các mẫu dầu mỏ hoặc sản phẩm dầu mỏ ổn định, hoặc các chất rắn đại diện cho các mẫu đang nghiên cứu, được phân tích thường xuyên để xác nhận rằng hệ thống được kiểm soát về mặt thống kê (xem Điều 13).

CHÚ THÍCH 7: Khuyến khích kiểm tra xác nhận hệ thống kiểm soát thông qua việc sử dụng các mẫu kiểm soát chất lượng (QC) và biểu đồ kiểm soát. Mỗi phòng thử nghiệm có các qui định QC riêng.

CHÚ THÍCH 8: Có thể chuẩn bị các mẫu QC phù hợp bằng cách trộn các mẫu lưu điển hình, nếu chúng ổn định. Để theo dõi, khuyến cáo sử dụng các chất chuẩn dạng rắn. Các mẫu QC phải ổn định trong thời gian dài.

Bảng 2 – Khuyến cáo các dải mẫu chuẩn hiệu chuẩn lưu huỳnh

0-1000 mg/kg	0,10 – 1,00% khối lượng	1,0 – 5,0 % khối lượng
0,0 ^{A,B}	0,100	1,0
5 ^B	0,250	2,0
10 ^B	0,500	3,0
250	1,000	4,0
500		5,0
750		

1000		
------	--	--

^A Chất chuẩn gốc

^B Phân tích song song các chất chuẩn này và sử dụng giá trị trung bình khi hiệu chuẩn.

8. Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

8.1. Lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057) hoặc ASTM D 4177.

8.2. Nếu sử dụng các cuvet loại sử dụng được nhiều lần thì phải rửa sạch và làm khô trước khi dùng. Loại cuvet dùng một lần thì không được dùng lại. Đối với từng mẫu đều phải sử dụng phim tia X chưa dùng cho cuvet mẫu. Tránh không chạm vào mặt trong của cuvet mẫu, chỗ phần cửa sổ có phim của cuvet, hoặc cửa sổ thiết bị để chiếu tia X vào (nếu thiết bị được trang bị). Các vết dầu từ dấu vân tay có thể ảnh hưởng số đọc khi phân tích hàm lượng lưu huỳnh thấp. Các vết nhẵn của phim cũng gây ảnh hưởng cường độ của các tia X truyền qua. Do vậy phim phải sạch, phẳng để đảm bảo độ tin cậy của kết quả. Thiết bị phân tích có thể phải hiệu chuẩn lại nếu loại phim hoặc độ dày của phim dùng làm cửa sổ có thay đổi. Sau khi đã nạp đầy cuvet mẫu, cần có lỗ thông hơi nhỏ, ngoại trừ cuvet thuộc loại có đệm kín.

8.3. Tuân thủ các qui trình bảo quản, trộn và lấy mẫu. Khi bảo quản, làm lạnh xăng hoặc các nhiên liệu tương tự dễ bay hơi để giữ sự nguyên vẹn của mẫu, nhưng trước khi tiến hành thử phải đưa mẫu về nhiệt độ phòng. Để mẫu tiếp xúc với điều kiện môi trường trong thời gian dài đủ để đảm bảo mẫu phù hợp cho phép phân tích.

8.4. Thực tế cho thấy các lô phim polyeste có chất lượng khác nhau, độ không tinh khiết hoặc độ dày khác nhau có thể ảnh hưởng đến phép đo khi hàm lượng lưu huỳnh thấp. Do vậy phải kiểm tra hiệu chuẩn trước khi sử dụng từng lô phim mới.

8.5. Tham khảo ASTM D 7343 về các thông tin chi tiết về bảo quản và chuẩn bị mẫu.

9. Hiệu chuẩn

9.1. Chuẩn bị các mẫu chuẩn hiệu chuẩn bằng cách pha loãng lượng di-n-butyl sulfua với dầu trắng không chứa lưu huỳnh hoặc chất nền phù hợp (xem 7.5). Nồng độ của các mẫu chưa biết phải nằm trong dải hiệu chuẩn sử dụng. Bảng 2 đưa ra các hàm lượng lưu huỳnh danh nghĩa của các mẫu chuẩn nên dùng đối với các dải nồng độ lưu huỳnh đang xét. Phải tính đến các lưu huỳnh có trong chất chuẩn gốc khi tính nồng độ các mẫu chuẩn có nồng độ thấp hơn 0,02% khối lượng (200 mg/kg), như thể hiện tại công thức 1.

$$S = \frac{DBS}{S_{DBS}} \cdot \frac{WO}{S_{WO}} \cdot \frac{DBS}{WO} \quad (1)$$

trong đó

S là nồng độ lưu huỳnh của các mẫu chuẩn đã chuẩn bị, tính theo % khối lượng;

DBS là khối lượng thực của DBS, tính bằng gam;

S_{DBS} là phần trăm khối lượng của lưu huỳnh trong DBS, thường là 21,91 %;

WO là khối lượng thực của dầu trắng, tính bằng gam, và

S_{WO} là phần trăm khối lượng của lưu huỳnh trong dầu trắng.

CHÚ THÍCH 9: Nếu cần, có thể phân tích các mẫu chuẩn bổ sung đối với các nồng độ trung gian, giữa các nồng độ nêu tại Bảng 2, xem 9.1.1.

9.1.1. Có thể chuẩn bị các chất chuẩn hiệu chuẩn bằng cách trộn cẩn thận các chất chuẩn đã được chứng nhận (CRM) của cùng chất nền, miễn là các giá trị lưu huỳnh của hỗn hợp tạo thành và độ không đảm bảo đo của chúng được cơ quan chứng nhận xác định.

9.1.2. Cách khác, có thể chuẩn bị các chất chuẩn theo khối lượng pha loãng các dầu polysulfua (Chú thích 6) với dầu trắng không chứa lưu huỳnh. Đường chuẩn mới lập của dầu polysulfua phải được kiểm tra xác nhận, sử dụng các CRM dẫn xuất của Cơ quan Đo lường Quốc gia, trong

đó độ thành thạo đã được chứng minh khi đo lưu huỳnh trong chất nền đang xét. Khi đường chuẩn của dầu polysulfua đã được lập, các mẫu chuẩn hiệu chuẩn được bảo quản trong các chai màu hổ phách, tại nhiệt độ phòng và tránh ánh sáng mặt trời. Các mẫu chuẩn của dầu polysulfua có thể được chuẩn bị cho phạm vi rộng với nồng độ lưu huỳnh thấp từ ppm đến các mức phần trăm khối lượng cao. Chúng có thể được dễ dàng chuẩn bị theo các lượng và tạo thành các mẫu chuẩn kiểm soát chất lượng tốt. Lắc các mẫu chuẩn dầu polysulfua trước khi lấy các lượng mới, các mẫu chuẩn này phải được trộn đều. Khối lượng phân tử cao của các hợp chất lưu huỳnh này dẫn đến áp suất hơi rất thấp, dẫn đến ức chế sự khuếch tán tia X qua phim. Vì vậy có thể dùng thiết bị lấy mẫu tự động trong quá trình đo. Các đường hiệu chuẩn được chuẩn bị từ các dầu polysulfua cho độ tuyến tính tốt và giúp người phân tích hình dung được toàn bộ phương pháp phân tích đang áp dụng.

CHÚ THÍCH 10: Có thể sử dụng các mẫu chuẩn bán sẵn, đã biết chính xác nồng độ lưu huỳnh và các nồng độ này xấp xỉ bằng các nồng độ nêu trong Bảng 2.

9.2. Thiết bị số liệu đường chuẩn bằng cách đo cẩn thận cường độ thực của bức xạ lưu huỳnh phát ra từ mỗi mẫu chuẩn theo qui trình mô tả trong Điều 10 và 11.

9.2.1. Các chất chuẩn chứa 100 mg/kg tổng lưu huỳnh hoặc nhỏ hơn phải được tiến hành phân tích kép. Có thể sử dụng cả hai giá trị riêng lẻ hoặc giá trị trung bình của các phép đo này khi hiệu chuẩn. Tất cả các mẫu nằm trong dải nồng độ này đều phải được tiến hành phân tích kép, như qui định tại 10.12 và được báo cáo theo 12.1.1.

9.3. Xây dựng đường chuẩn bằng cách sử dụng phần mềm và thuật toán do nhà sản xuất thiết bị cung cấp. Mô hình hiệu chuẩn thông thường là một trong các dạng sau (theo phần mềm của nhà sản xuất thiết bị để xác định dạng chính xác):

$$C_s = a + bI \quad \text{hiệu chuẩn tuyến tính} \quad (2)$$

$$C_s = a + bI (1 + \sum_{ij} C_j) \quad \text{hiệu chỉnh các hiệu ứng nền} \quad (3)$$

$$C_s = a + bI (1 + \sum_{ij} C_j) \quad \text{cách khác hiệu chỉnh các hiệu ứng nền} \quad (4)$$

$$C_s = a + bI + cI^2 \quad \text{đa thức bậc hai} \quad (5)$$

trong đó

C_s là phần khối lượng lưu huỳnh. Các đơn vị nồng độ phụ thuộc vào các hằng số hiệu chuẩn a , b và c .

I là cường độ thực đo được đối với bức xạ lưu huỳnh;

a là phần bù của đường hiệu chuẩn (phần chắn);

b là độ dốc của đường hiệu chuẩn;

c là đa thức bậc hai của đường hiệu chuẩn;

$\sum_{ij} C_j$ là hệ số hiệu chỉnh hiệu ứng của nguyên tố ảnh hưởng (j) đối với lưu huỳnh (i). Nguyên tố ảnh hưởng có thể là lưu huỳnh khi “nền loại bỏ alpha” hoặc sử dụng các hằng số hiệu chỉnh thực nghiệm, và

C_j là nồng độ của nguyên tố ảnh hưởng (j).

CHÚ THÍCH 11: Các hệ số $\sum_{ij}$ có thể được xác định theo thực nghiệm thông qua phép hồi qui bội số, hoặc theo lý thuyết thông qua các thông số cơ bản. Các nhà bán thiết bị thường cung cấp phần mềm để tính các hệ số alpha lý thuyết.

9.3.1. Tùy thuộc vào hàm lượng lưu huỳnh, điền từ các dữ liệu hiệu chuẩn vào một vài dải, nếu cần. Ví dụ (Bảng 2): từ 0% đến 0,10% khối lượng lưu huỳnh; từ 0,10 % đến 1,0% khối lượng lưu huỳnh; và từ 1,0% đến 5,0% khối lượng lưu huỳnh.