

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 175 : 1995

ISO 334 : 1992

Soát xét lần 3

**NHIÊN LIỆU KHOÁNG RẮN – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG
LƯU HUỖNH CHUNG – PHƯƠNG PHÁP ESCHKA**

Solid mineral fuels – Determination of total sulfur – Eschka method

HÀ NỘI – 2008

Lời nói đầu

TCVN 175 : 1995 thay thế TCVN 175 : 1986

TCVN 175 : 1995 hoàn toàn tương đương với ISO 334 : 1992.

TCVN 175 : 1995 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 27 *Nhiên liệu khoáng rắn* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường (nay là Bộ Khoa học và Công nghệ) ban hành.

Tiêu chuẩn này được chuyển đổi năm 2008 từ Tiêu chuẩn Việt Nam cùng số hiệu thành Tiêu chuẩn Quốc gia theo quy định tại khoản 1 Điều 69 của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật và điểm a khoản 1 Điều 6 Nghị định số 127/2007/NĐ-CP ngày 1/8/2007 của Chính phủ quy định chi tiết thi hành một số điều của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật.

Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định hàm lượng lưu huỳnh chung – Phương pháp Eschka

Solid mineral fuels – Determination of total sulfur – Eschka method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh chung của than đá, than nâu, linhít và cốc bằng phương pháp Eschka.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

ISO 331 : 1983 Than – Xác định độ ẩm trong mẫu phân tích - Phương pháp trọng lượng trực tiếp.

TCVN 4919 : 1989 (ISO 687 : 1974) Cốc – Xác định độ ẩm trong mẫu phân tích.

ISO 1015 : 1992 Than nâu và linhít – Xác định hàm lượng ẩm. Phương pháp thể tích trực tiếp.

ISO 1170 : 1977 Than và cốc – Tính toán kết quả phân tích ở những trạng thái khác nhau.

TCVN 1693 : 1995 (ISO 1988 : 1975) Than đá - Lấy mẫu.

ISO 2309 : 1980 Cốc - Lấy mẫu.

ISO 5068 : 1983 Than nâu và linhít – Xác định hàm lượng ẩm. Phương pháp trọng lượng gián tiếp.

ISO 5069/2 : 1983 Than nâu và linhít – Nguyên tắc lấy mẫu. Phần 2 : Chuẩn bị mẫu để xác định hàm lượng ẩm và phân tích chung.

3 Nguyên tắc

Phân mẫu thử được đốt trong môi trường oxi hoá với hỗn hợp Eschka, để loại các chất cháy và chuyển lưu huỳnh thành sunfat. Sau đó tách bằng axit clohidric và xác định theo phương pháp trọng lượng bằng kết tủa bari clorua

4 Thuốc thử

Chú ý - Thuốc thử khi sử dụng bằng tay, trong đó có nhiều chất độc thuộc loại độc hại và ăn mòn.

Khi phân tích trừ những trường hợp đã ghi rõ khác, chỉ sử dụng các thuốc thử là loại hoá chất tinh khiết phân tích (TKPT) và nước cất theo TCVN 2117 : 1977 hoặc loại nước có độ tinh khiết cao.

4.1 Hỗn hợp Eschka

Trộn đều hai phần khối lượng magiê oxyt (bột nhẹ) với một phần khối lượng natri (hoặc kali) cacbonnat khan. Hỗn hợp này được sàng qua lưới cỡ lỗ 212 μm .

4.2 Axit clohidric đậm đặc : khoảng 1,18 g/ml xấp xỉ 36% (theo khối lượng).

4.3 Kali sunfat: dung dịch không lớn hơn 2 g, cân chính xác đến đến 0,1 mg không 2 g kali sunfat, làm khô trước ở nhiệt độ từ 105°C đến 110°C. Hoà tan trong nước và pha loãng không lớn hơn 1 lit.

4.4 Bari clorua: dung dịch không lớn hơn 85 g/l:

Hoà tan 100 g bari clorua dihidrat trong nước và pha loãng đến 1 lit. Trước khi dùng phải lọc qua giấy lọc mịn đã rửa axit hai lần hoặc đệm giấy lọc.

4.5 Metyla đỏ: dung dịch chỉ thị.

Hoà tan 1 g axit 2 (4dimetilaminphenilazo) benzoic, muối natri (metyla đỏ) trong 1 lit nước.

4.6 Amônniăc: dung dịch đậm đặc, không nhỏ hơn 25% (theo khối lượng).

4.7 Bạc nitrat: dung dịch 17 g/l:

Hoà tan 17 g bạc nitrat trong nước và pha loãng đến 1 lit. Chứa trong chai thủy tinh tối màu.

5 Phương tiện thử

5.1 Cân phân tích: chính xác đến 0,1 mg.

5.2 Dụng cụ thủy tinh chia độ phù hợp: theo yêu cầu loại A trong tiêu chuẩn quốc tế do ISO/TC 48 biên soạn.

5.3 Lò múp đốt nóng bằng điện: có thể giữ nhiệt độ $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Thông gió qua lò múp phải đạt khoảng 5 lần/1 phút.

5.4 Chén nung bằng platin, sialic hoặc sứ tráng men: có dung tích xấp xỉ là 25 ml.

5.5 Tấm cách nhiệt: dày 6 mm bằng silic (hoặc vật liệu chịu nhiệt khác) để đặt trong lò múp (5.3).

5.6 Chén Gooch: bằng sứ tráng men hoặc thủy tinh đã thiêu kết.

5.7 Tủ sấy: có thể giữ nhiệt độ $130\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$

6 Chuẩn bị thử

Mẫu thử là mẫu phân tích chung được chuẩn bị theo TCVN 1693 : 1995 (ISO 1988 : 1975); ISO 2309 : 1980 hoặc ISO 5069/2 : 1983 tương ứng. Mẫu được rải thành lớp mỏng trong thời gian ngắn nhất để đạt được độ ẩm cân bằng với độ ẩm phòng (đây là điều quan trọng đặc biệt đối với than nâu và lin hít).

Trước khi bắt đầu phân tích, phải trộn cẩn thận mẫu thử trong thời gian ít nhất là 1 phút, tốt nhất là bằng phương pháp cơ học.

Nếu các kết quả sẽ được tính chuyển sang trạng thái khác ngoài trạng thái " khô không khí" (xem phần 8) thì sau khi cân mẫu thử ((7.1) sử dụng phần còn lại của mẫu thử để xác định hàm lượng ẩm theo phương pháp tương ứng mô tả trong TCVN 4919 : 1989; ISO 1015 : 1992 hoặc ISO 5068 : 1983; ISO 331 : 1983.

7 Tiến hành thử

7.1 Khối lượng mẫu thử

7.1.1 Đối với than

Lấy phần mẫu thử có khối lượng theo Bảng 1 (theo hàm lượng tổng lưu huỳnh dự tính), cân chính xác đến 0,1 mg.

Bảng 1 - Phần thử mẫu than

Hàm lượng lưu huỳnh chung dự tính % (theo khối lượng)	Khối lượng mẫu thử g
5 >	1,00
từ 5 đến 10	0,50
> 10	0,25

7.1.2 Đối với cốc

Lấy phần mẫu thử là 1 g, cân chính xác đến 0,1 mg.

7.2 Nạp chén

Lót đều lên đáy chén nung (5.4) một lượng 0,5 g hỗn hợp Eschka (4.1) đã cân chính xác đến 0,1 mg. Trộn thật kỹ mẫu thử với 2,5 g hỗn hợp Eschka đã cân chính xác đến 0,1 mg trong cốc chứa phù hợp. Chuyển hỗn hợp sang chén nung 25 ml. Dàn phẳng hỗn hợp bằng cách gõ nhẹ chén lên bàn, rồi phủ lên trên và dàn đều 1,0 g hỗn hợp Eschka đã cân chính xác đến 0,1 mg.

CHÚ THÍCH 1 – Cân một lượng hỗn hợp Eschka là 4 g, lấy từ đó ra các phần 0,5 g và 1 g dùng làm lớp đáy và lớp bề mặt. Để thuận tiện nên dùng một ống thủy tinh nhỏ để định mức cho từng mẻ hỗn hợp Eschka lấy ra được 0,5 g và 1 g mà không phải đem cân. Lớp hỗn hợp Eschka ở đáy chén đặt dưới phần hỗn hợp mẫu sẽ tránh được sự ăn mòn lên bề mặt sứ, do đó khi chiết sunfat bằng nước nóng được hoàn toàn ngay cả khi bề mặt sứ bị hư hỏng.

7.3 Đốt mẫu

7.3.1 Đối với than

Đặt chén nung đã nạp mẫu (giới hạn số chén tùy khả năng chứa của lò múp) vào lò múp (5.3) nguội và nâng nhiệt độ lên tới $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong khoảng 1 giờ, giữ nhiệt độ đó thêm khoảng 1,5 giờ nữa. Lấy chén (hoặc các chén) ra và để nguội.

CHÚ THÍCH 2 – Chén nung bằng sứ có thể tránh khỏi vỡ nếu chén được làm nguội từ từ. Muốn vậy, khi rút ra khỏi lò đặt chén lên tấm để chịu lửa xốp nhẹ.

7.3.2 Đối với cốc

Đặt chén nung (hoặc các chén nung) đã nạp mẫu lên tấm cách ly (5.5) nguội và đưa vào lò múp (5.3) ở nhiệt độ $800^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ giữ nhiệt độ này ít nhất thêm 1,5 giờ nữa. Lấy chén (hoặc các chén) ra và để nguội (xem ghi chú 2 mục 7.3.1).

7.4 Thu hồi phần còn lại sau khi nung

Chuyển hỗn hợp đã nung trong chén vào cốc đong 400 ml có chứa 25 ml đến 30 ml nước. Nếu còn các hạt chưa cháy thì phải ngưng thử và làm lại thí nghiệm. Rửa sạch chén nung bằng 50 ml nước nóng, nước để rửa thêm cũng cho vào cốc đong.

7.5 Chiết mẫu

Đậy nắp thủy tinh lên cốc, sau đó nghiêng nắp đổ cẩn thận cho một lượng (thường cần đến 17 ml) axit clohidric (4.2) đủ để hoà tan chất rắn. Đun nóng để chất rắn tan hoàn toàn. Đun sôi trong 5 phút để đuổi khí cacbonic rồi tiến hành lọc. Phần nước lọc chứa trong bình cân 400 ml.

CHÚ THÍCH 3 – Nên dùng giấy lọc loại trung bình để rửa axit hai lần hoặc đệm giấy lọc để lọc nhanh.

Để chuẩn bị đệm giấy lọc, đặt những miếng giấy lọc đã rửa axit hai lần có diện tích khoảng 1 cm^2 vào đáy cốc có sẵn nước, rồi lắc cho đến khi giấy bị phân rã hoàn toàn. Đặt một cốc lọc bằng sứ có đục lỗ 25 mm trong phễu đường kính 75 mm, nút cuống phễu bằng ngón tay và đổ thêm nước vào phễu đến khi tấm sứ chìm trong nước và cuống phễu đầy nước. Lắc cho bột giấy chảy lên trên cốc lọc đủ tạo thành một lớp đệm dày 5 mm bên trên tấm sứ, làm phẳng đệm này bằng thanh thủy tinh bẹp đầu. Bỏ ngón tay nút cuống phễu để tháo hết nước thừa, dùng thanh thủy tinh dầm nhẹ quanh viền đệm giấy lọc. Rửa lần cuối với nước và đệm lọc đã sẵn sàng để sử dụng.

Rửa cặn không ít hơn 5 lần bằng nước nóng, mỗi lần 20 ml.

Đổ lần nước lọc với nước rửa rồi cho 2 hoặc 3 giọt chỉ thị metyla đỏ (4.5), sau đó thận trọng cho dung dịch amôniac (4.6) vào cho đến khi chất chỉ thị đổi màu và vết kết tủa hình thành. Cho thêm axit clohidric (4.2) vừa đủ để hoà tan kết tủa và sau đó thêm 1 ml axit clohidric.

7.6 Kết tủa bari sunfat

Sau khi chiết, nếu cần pha loãng dung dịch đến 200 ml rồi đậy cốc bằng nắp thủy tinh. Đun cho đến khi dung dịch sôi, rồi giảm dần đến khi dung dịch ngừng sôi, sau đó dùng pipet cho 10 ml dung dịch bari clorua (4.4) nguội trong khoảng 20 giây, sao cho dung dịch bari clorua rơi đúng giữa dung dịch nóng và đang được khuấy. Giữ dung dịch ở dưới điểm sôi khoảng 30 phút.

TCVN 175 : 1995

Sử dụng một trong các cách sau đây để lọc dung dịch:

- a) Lọc trọng lực qua lớp giấy lọc mịn không tro có đường kính từ 100 mm đến 125 mm đã được rửa axit hai lần. Gấp cẩn thận giấy lọc và đặt vào phễu nghiêng 60° có rãnh và cuống dài. Khi lọc phải để chất lỏng ngập đầy cuống phễu.
- b) Lọc trọng lực qua đệm giấy lọc được làm bằng giấy lọc không tro đã được rửa axit hai lần (xem điều 7.5).
- c) Lọc hút qua lớp đệm lọc bằng lớp sợi khoáng đặt trong chén Gooch (5.6). Trước khi bắt đầu lọc, sấy chén và đệm lọc ở nhiệt độ $130^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ trong 1 giờ rồi cân chính xác đến 0,1 mg.

Rửa kết tủa bằng nước nóng với lượng nước không lớn hơn 250 ml, tới khi 20 ml nước rửa cuối cùng không còn cho màu trắng đục với dung dịch bạc nitrat (4.7) thì ngừng.

Nếu sử dụng cách a) và b), đặt giấy lọc ướt hoặc đệm lọc ướt vào chén (5.4) đã được nung và cân trước rồi đặt lên tấm chịu nhiệt.

Nếu sử dụng cách b), sau khi chuyển đệm giấy lọc vào chén, lau sạch phễu bằng hai nửa của tấm giấy lọc không tro rồi đặt giấy đó vào chén cùng với đệm. Cho chén nung từ từ vào lò múp (5.3) ở nhiệt độ $800^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ và nung trong thời gian 15 phút. Làm nguội trong bình hút ẩm rồi cân chính xác đến 0,1 mg.

7.7 Thí nghiệm trắng

Tiến hành thí nghiệm trắng theo cùng trình tự xác định (xem 7.2 đến 7.6) nhưng không có mẫu thử. Dùng pipet định mức cho 25 ml dung dịch kali sunfat (4.3) vào phần lọc trước khi cho chỉ thị metyl đỏ (4.5) như đã mô tả ở điều 7.5.

8 Đánh giá kết quả

Hàm lượng lưu huỳnh W_s của mẫu thử tính theo phần trăm khối lượng xác định theo công thức:

$$W_s = \frac{13,74(m_2 - m_3 + 0,03348 pK_2SO_4)}{m_1}$$

trong đó:

m_1 là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng bari sunfat ở thí nghiệm với mẫu thử, tính bằng gam;

m_3 là khối lượng bari sunfat ở thí nghiệm trắng, tính bằng gam;

p K_2SO_4 là nồng độ khối lượng của dung dịch kali sunfat (4.3) tính bằng gam/lit.

CHÚ THÍCH 4 - Xuất xứ của các hệ số sử dụng trong công thức được nêu ở Phụ lục A

Kết quả thí nghiệm là trung bình cộng của hai lần xác định, tính chính xác đến 0,1 % (theo khối lượng). Các kết quả thí nghiệm mô tả ở tiêu chuẩn này được tính trên cơ sở "khô không khí". Tính kết quả trên cơ sở khác được trình bày ở ISO 1170.

9 Độ chính xác

9.1 Độ lặp lại

Kết quả của hai lần xác định tiến hành ở các thời điểm khác nhau, trong cùng một phòng thí nghiệm, do cùng một người làm trên cùng một thiết bị, với những phần mẫu thử lấy từ cùng một mẫu phân tích, không được chênh lệch nhau lớn hơn 0,05% giá trị tuyệt đối.

9.2 Độ tái lập

Trị số trung bình của các kết quả phân tích hai lần, thực hiện ở hai phòng thí nghiệm với các phần mẫu lấy từ cùng một mẫu sau giai đoạn cuối cùng của chuẩn bị mẫu, không được chênh lệch nhau lớn hơn 0,1% giá trị tuyệt đối, với 95% mức độ tin cậy.

10 Biên bản nhận xét quá trình thử

Biên bản nhận xét kết quả thử phải gồm các phần sau:

- a) Sự nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- b) Phương pháp sử dụng – nêu số hiệu của tiêu chuẩn này;
- c) Ngày thí nghiệm;
- d) Các kết quả và công thức biểu thị kết quả;
- e) Những điều kiện đặc biệt không bình thường trong thí nghiệm;
- f) Những thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc coi là tùy ý.

Phụ lục A

(tham khảo)

Xuất xứ của các hệ số được sử dụng trong tính toán ở điều 8

Trong khu vực này, khối lượng nguyên tử và khối lượng phân tử được đặc trưng bằng công thức hoá học trong dấu móc vuông. Khối lượng các nguyên tử nêu ở Bảng A.1 được sử dụng trong tính toán

Bảng A.1

Nguyên tố	Ký hiệu	Khối lượng nguyên tử
Bari	Ba	137,33
Oxi	O	15,999
Kali	K	39,098
Lưu huỳnh	S	32,06

Khối lượng tính bằng gam của bari sunfat tương đương với 25 ml kali sunfat, xác định theo công thức:

$$\frac{[BaSO_4]}{[K_2SO_4]} \times \frac{25 \rho_{K_2SO_4}}{1000}$$

trong đó $\rho_{K_2SO_4}$ là nồng độ khối lượng của dung dịch kali sunfat, tính bằng gam/lit.

Như vậy hàm lượng lưu huỳnh W_s trong mẫu tính bằng phần trăm khối lượng xác định theo công thức:

$$W_s = \frac{100}{m_1} \left[\frac{[S]}{[BaSO_4]} \times m_2 - \frac{[S]}{[BaSO_4]} \times \left(m_3 - \frac{[BaSO_4]}{[K_2SO_4]} \times \frac{25 \rho_{K_2SO_4}}{1000} \right) \right]$$

trong đó:

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

m_2 là khối lượng bari sunfat trong mẫu thí nghiệm, tính bằng gam;

m_3 là khối lượng bari sunfat trong mẫu thử trắng, tính bằng gam;

$$W_s = \frac{13,74(m_2 - m_3 + 0,03348 \rho_{K_2SO_4})}{m_1}$$