

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 175:2015

ISO 334:2013

Xuất bản lần 4

**NHIÊN LIỆU KHOÁNG RẮN - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG LƯU
HUỠNH TỔNG - PHƯƠNG PHÁP ESCHKA**

Solid mineral fuels -- Determination of total sulfur -- Eschka method

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 175:2015 thay thế TCVN 175:1995

TCVN 175:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 334:2013

TCVN 175:2015 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 27 *Nhiên liệu khoáng rắn* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Một phương pháp tham khảo khác so với phương pháp qui định trong tiêu chuẩn này được nêu tại TCVN 4916:2007 (ISO 351:1998).

Hiện nay đã sẵn có các phương pháp sử dụng thiết bị dùng để xác định nhanh hơn hàm lượng lưu huỳnh tổng. Nếu sử dụng phương pháp như vậy, thì điều quan trọng là chứng minh được phương pháp đó không có độ chệch, khi so sánh với phương pháp chuẩn này, và phương pháp đó có các mức về độ lặp lại và độ tái lập bằng hoặc tốt hơn so với các giá trị qui định trong phương pháp chuẩn (xem Điều 9).

Nhiên liệu khoáng rắn - Xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng - Phương pháp Eschka

Solid mineral fuels - Determination of total sulfur - Eschka method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp chuẩn để xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng của than đá, than nâu, linhិត và cốc bằng phương pháp Eschka.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc 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 sửa đổi (nếu có).

TCVN 318 (ISO 1170), *Than và cốc – Tính toán kết quả phân tích trên những trạng thái khác nhau*

TCVN 4919 (ISO 687), *Nhiên liệu khoáng rắn – Than cốc - Xác định độ ẩm trong mẫu phân tích chung*

TCVN 8620-1 (ISO 5068-1), *Than nâu và than non – Xác định hàm lượng ẩm – Phần 1: Phương pháp khối lượng gián tiếp xác định hàm lượng ẩm toàn phần*

TCVN 11152 (ISO 11722), *Nhiên liệu khoáng rắn – Than đá – Xác định hàm lượng ẩm trong mẫu thử phân tích chung bằng cách làm khô trong nitơ*

ISO 5069-2, *Brown coals and lignites – Principles of sampling – Part 2: Sample preparation for determination of moisture content and for general analysis (Than nâu và than non – Nguyên tắc lấy mẫu – Phần 2: Chuẩn bị mẫu để xác định hàm lượng ẩm và cho các phép phân tích chung)*

ISO 13909-4, *Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 4: Coal – Preparation of test samples (Than đá và cốc – Lấy mẫu cơ giới – Phần 4: Than – Chuẩn bị mẫu thử)*

3 Nguyên tắc

Phân mẫu thử được nung trong môi trường oxy hoá với hỗn hợp Eschka tại 800 °C để loại các chất dễ cháy và chuyển lưu huỳnh thành sulfat. Sau đó chiết bằng dung dịch axit clohydric và xác định theo phương pháp khối lượng bằng kết tủa với bari clorua.

4 Thuốc thử

Cảnh báo – Cần thận khi thực hiện các thao tác với các thuốc thử, trong đó nhiều loại có tính độc và ăn mòn.

Trong quá trình phân tích, nếu không có các qui định khác, thì chỉ sử dụng các thuốc thử có cấp tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Hỗn hợp Eschka

Trộn đều hai phần khối lượng bột nhẹ magie oxit với một phần khối lượng natri (hoặc kali) carbonat khan. Hỗn hợp này được sàng qua sàng thử nghiệm có cỡ lỗ danh nghĩa bằng 212 μm .

4.2 Axit clohydric

Đậm đặc ρ bằng khoảng 1,18 g/ml, xấp xỉ 36 % (khối lượng).

4.3 Dung dịch kali sulfat

Cân chính xác đến 0,1 mg, khoảng 2 g kali sulfat, đã sấy khô trước tại nhiệt độ từ 105 °C đến 110 °C. Hoà tan trong nước và pha loãng đến 1 L.

4.4 Bari clorua, dung dịch xấp xỉ 85 g/L

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

4.5 Dung dịch chỉ thị metyl đỏ

Hoà tan 1 g axit 2 (4dimetylaminphenylazo) benzoic, muối natri (metyl đỏ) trong 1 L nước.

4.6 Amoniac

Dung dịch đậm đặc, không nhỏ hơn 25 % (khối lượng).

4.7 Bạc nitrat, dung dịch 17 g/L

Hoà tan 17 g bạc nitrat trong nước và pha loãng đến 1 L. Bảo quản trong chai thủy tinh tối màu.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Cân phân tích

Có khả năng cân chính xác đến 0,1 mg.

5.2 Dụng cụ thủy tinh chia độ

Phù hợp với các yêu cầu loại A trong tiêu chuẩn tương ứng hiện hành.

5.3 Lò nung đốt bằng điện

Lò có khả năng duy trì nhiệt độ tại 800 °C \pm 25 °C. Thông gió qua lò nung phải đạt khoảng 5 lần/1 min.

5.4 Chén nung

Chén nung làm bằng platin, silica hoặc sứ trắng men, có dung tích xấp xỉ 25 ml.

5.5 Tấm cách nhiệt

Dày 6 mm, bằng silica (hoặc vật liệu chịu lửa thích hợp khác) dễ dàng đặt trong lò múp (5.3).

5.6 Chén Gooch

Chén làm bằng sứ trắng men hoặc thủy tinh thiêu kết.

5.7 Tủ sấy

Tủ có khả năng duy trì nhiệt độ tại $130\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử là mẫu phân tích chung được chuẩn bị theo ISO 13909-4 hoặc ISO 5069-2, tương ứng. Mẫu được trải thành lớp mỏng đều, trong khoảng thời gian ngắn nhất để độ ẩm đạt cân bằng với độ ẩm môi trường của phòng thử nghiệm (đây là điều quan trọng đặc biệt đối với than nâu và linhít).

Trước khi bắt đầu phân tích, phải trộn đều mẫu thử trong thời gian ít nhất là 1 min., tốt nhất là bằng dụng cụ cơ học.

Nếu các kết quả sẽ được tính chuyển sang trạng thái khác ngoài trạng thái "khô không khí" (xem Điều 8) thì sau khi cân phần mẫu thử (7.1) sử dụng phần còn lại của mẫu thử để xác định hàm lượng ẩm theo phương pháp mô tả trong TCVN 4919 (ISO 687), TCVN 11152 (ISO 11722), hoặc TCVN 8620-1 (ISO 5068-1), nếu thích hợp.

7 Cách tiến hành

7.1 Phần mẫu thử

7.1.1 Đối với than

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

Bảng 1 - Phần mẫu thử của than

Hàm lượng lưu huỳnh tổng dự kiến % (khối lượng)	Khối lượng mẫu thử g
< 5	1,0
từ 5 đến 10	0,5
> 10	0,25

7.1.2 Đối với cốc

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

7.2 Nạp mẫu vào 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 kỹ mẫu thử với 2,5 g hỗn hợp Eschka đã cân chính xác đến 0,1 mg trong cốc phù hợp. Chuyển hỗn hợp sang chén nung dung tích 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.

Cân 4 g hỗn hợp Eschka, lấy từ đó ra các phần 0,5 g và 1 g dùng làm lớp đáy và lớp bề mặt. Có thể dùng một ống thủy tinh nhỏ để lấy từng mẻ hỗn hợp Eschka 0,5 g và 1 g mà không cần cân. Lớp hỗn hợp Eschka ở đáy chén đặt dưới phần hỗn hợp mẫu sẽ giảm sự ăn mòn lên bề mặt sứ, do đó khi chiết sulfat bằng nước nóng sẽ đạt 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 (số lượng chén phụ thuộc khả năng chứa của lò múp) vào lò múp nguội (5.3) và nâng nhiệt độ lên tới $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong khoảng 1 h, tiếp tục duy trì nhiệt độ đó ít nhất khoảng 1,5 h nữa. Lấy chén (hoặc các chén) ra và để nguội.

CHÚ THÍCH: Chén được làm nguội từ từ để tránh nứt, vỡ; muốn vậy, khi lấy ra khỏi lò đặt chén lên tấm để chịu lửa, xếp nhẹ.

7.3.2 Đối với cốc

Đặt chén nung (hoặc các chén nung) đã nạp mẫu lên tấm cách nhiệt nguội (5.5) và đưa vào lò múp (5.3) ở nhiệt độ $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ duy trì nhiệt độ này ít nhất thêm 1,5 h nữa. Lấy chén (hoặc các chén) ra và để nguội. Xem Chú thích tại 7.3.1.

7.4 Thu hồi phần còn lại sau khi nung

Chuyển hỗn hợp đã nung từ chén vào cốc dung tích 400 ml có chứa 25 ml đến 30 ml nước. Nếu vẫn còn các hạt chưa cháy thì phải ngừng lại và làm lại thí nghiệm. Rửa kỹ chén nung bằng 50 ml nước nóng, và cho phần nước rửa vào cốc thử.

7.5 Chiết mẫu

Đậy nắp thủy tinh lên cốc thử, sau đó nghiêng nắp thủy tinh, cẩn thận cho vào một lượng (thường cần đến 17 ml) axit clohydric (4.2) đủ để hoà tan chất rắn. Đun nóng để chất rắn tan hoàn toàn. Đun sôi trong 5 min. để đuổi khí carbonic rồi tiến hành lọc. Thu gom phần nước lọc vào bình tam giác dung tích 400 ml.

CHÚ THÍCH: Nên dùng giấy lọc loại trung bình để rửa axit hai lần hoặc khuyến cáo dùng 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 phễu lọc hình nón bằng sứ 25 mm vào phễu 75 mm, bịt cuống phễu bằng ngón tay và đổ thêm nước vào phễu đến khi phần nón chìm trong nước và cuống phễu đầy nước. Lắc cho bột giấy lên trên phần hình nón, đủ tạo thành một lớp đệm dày 5 mm, làm phẳng đệm này bằng thanh thủy tinh đầu bẹp. Bỏ ngón tay nút cuống phễu để tháo hết nước thừa, dùng thanh thủy tinh đảm nhẹ quanh viền đệm giấy lọc. Rửa lần cuối với nước và đệm lọc đã sẵn sàng để sử dụng.

Rửa bộ lọc năm lần bằng nước nóng, mỗi lần 20 ml.

Đổ lần nước lọc với nước rửa vào cốc rồi cho vào 2 hoặc 3 giọt chỉ thị metyl đỏ (4.5), sau đó cẩn thận cho dung dịch amoniac (4.6) vào cho đến khi chất chỉ thị đổi màu và vết xuất hiện kết tủa. Cho thêm axit clohydric (4.2) vừa đủ để hoà tan kết tủa và sau đó thêm 1 ml axit clohydric.

7.6 Kết tủa bari sulfat

Sau khi chiết, nếu cần thì pha loãng dung dịch đến 200 ml rồi đổ cốc thử 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 nguội (4.4) trong khoảng 20 s, sao cho dung dịch bari clorua rơi đúng giữa dung dịch nóng khi đang khuấy. Giữ dung dịch ở dưới điểm sôi khoảng 30 min.

Sử dụng một trong các phương pháp sau để lọc dung dịch:

- 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, để cho trong quá trình lọc chất lỏng vẫn ngập đầy cuống phễu.
- Lọc trọng lực qua đệm giấy lọc được làm bằng giấy lọc không tro đã được rửa axit hai lần (xem Chú thích tại 7.5).
- Lọc hút qua lớp đệm lọc bằng lớp sợi khoáng đặt trong chén Gooch (5.6). Trước khi lọc, sấy chén và đệm lọc ở nhiệt độ $130 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ trong 1 h rồi cân chính xác đến 0,1 mg.

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

Nếu sử dụng phương pháp a) hoặc 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 (5.5).

Nếu sử dụng phương pháp 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) tại nhiệt độ $800 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ và nung trong thời gian 15 min. Làm nguội trong bình hút ẩm rồi cân chính xác đến 0,1 mg.

Nếu sử dụng phương pháp c), làm khô chén Gooch (5.6) và đệm lọc tại nhiệt độ $130 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ trong 1 h. Làm nguội trong bình hút ẩm rồi cân lại chính xác đến 0,1 mg.

7.7 Phép thử trắng

Thực hiện phép thử trắng theo cùng trình tự như đối với phép xác định nhưng không có phần mẫu thử (như mô tả tại 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 và 7.6). Dùng pipet một vạch cho 25,0 ml dung dịch kali sulfat (4.3) vào phần lọc trước khi cho dung dịch chỉ thị metyla đỏ (4.5) như đã mô tả tại 7.5.

8 Biểu thị kết quả

Hàm lượng lưu huỳnh, w_s , của mẫu thử, tính theo phần trăm khối lượng, được xác định theo công thức (1)

$$w_s = \frac{13,74(m_2 - m_3 + 0,03348\rho_{K_2SO_4})}{m_1} \quad (1)$$

trong đó:

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

m_2 là khối lượng bari sulfat thu được trong phép xác định, tính bằng gam;

m_3 là khối lượng bari sulfat thu được trong thí nghiệm trắng, tính bằng gam;

$\rho_{K_2SO_4}$ là nồng độ khối lượng của dung dịch kali sulfat (4.3) tính bằng gam/lit.

CHÚ THÍCH: Nguồn gốc của các hệ số sử dụng trong công thức được nêu ở Phụ lục A

Kết quả báo cáo là trung bình cộng của hai lần xác định, tính chính xác đến 0,1 % (khối lượng). Các kết quả thí nghiệm mô tả ở tiêu chuẩn này được tính ở trạng thái "khô không khí". Tính kết quả ở những trạng thái khác được trình bày ở TCVN 318 (ISO 1170).

9 Độ chụm

9.1 Độ lặp lại

Các kết quả của phép xác định hai lần, 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 lấy từ cùng một mẫu thử, không được chênh lệch nhau lớn hơn 0,05 % giá trị tuyệt đối.

9.2 Độ tái lập

Giá trị trung bình của các kết quả của phép xác định hai lần, thực hiện ở hai phòng thí nghiệm, với các phần mẫu đại diện lấy từ cùng một mẫu sau giai đoạn cuối cùng của quá trình chuẩn bị mẫu, không được chênh lệch nhau hơn 0,1% giá trị tuyệt đối, với mức độ tin cậy 95 %.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm các phần sau:

- a) sự nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- b) phương pháp áp dụng – viện dẫn tiêu chuẩn này [TCVN 175 (ISO 334)];
- c) các kết quả và đơn vị tính kết quả.

Phụ lục A

(tham khảo)

Nguồn gốc của các hệ số được sử dụng trong tính toán tại Điều 8

Trong phụ lục này, khối lượng nguyên tử tương đối và khối lượng phân tử tương đối được biểu thị bằng công thức hoá học trong dấu móc vuông. Các khối lượng nguyên tử tương đối nêu ở Bảng A.1 được sử dụng trong các phép tính toán.

Bảng A.1 – Khối lượng nguyên tử tương đối

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

Khối lượng, tính bằng gam, của bari sulfat tương đương với 25 ml dung dịch kali sulfat, xác định theo công thức (A.1):

$$\frac{[BaSO_4]}{[K_2SO_4]} \times \frac{25\rho_{K_2SO_4}}{1000} \tag{A.1}$$

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

Như vậy, hàm lượng lưu huỳnh, w_s , của mẫu tính bằng phần trăm khối lượng xác định theo công thức (A.2)

$$w_s = \frac{100}{m_1} \left[\frac{[S]}{[BaSO_4]} \times m_2 - \frac{[S]}{[BaSO_4]} \times \left(m_3 - \frac{[BaSO_4]}{[K_2SO_4]} \times \frac{25\rho_{K_2SO_4}}{1000} \right) \right] \tag{A.2}$$

trong đó:

- m_1 là khối lượng của mẫu thử, tính bằng gam;
- m_2 là khối lượng bari sulfat thu được trong phép xác định, tính bằng gam;
- m_3 là khối lượng bari sulfat thu được trong phép thử trắng, tính bằng gam.

Do đó

$$w_s = \frac{13,74(m_2 - m_3 + 0,03348\rho_{K_2SO_4})}{m_1} \tag{A.3}$$