

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 254-1÷2 : 2009**

Xuất bản lần 1

**NHIÊN LIỆU KHOÁNG RẮN –  
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG PHOSPHO**

*Solid mineral fuels – Determination of phosphorus content*

**HÀ NỘI – 2009**

**Lời nói đầu**

**TCVN 254-1+2 : 2009** thay thế một phần TCVN 254 : 1986.

**TCVN 254-1+2 : 2009** do Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC27/SC3 *Nhiên liệu khoáng rắn* – Than biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 254 gồm có các phần sau:

TCVN 254-1 : 2009 *Nhiên liệu khoáng rắn* – Xác định hàm lượng phospho – Phần 1: Phương pháp khối lượng

TCVN 254-2 : 2009 *Nhiên liệu khoáng rắn* – Xác định hàm lượng phospho – Phần 2: Phương pháp đo màu sau khi khử molybdophosphat

## Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định hàm lượng phospho – Phần 2: Phương pháp đo màu sau khi khử molybdophosphat

*Solid mineral fuels – Determination of phosphorus content –  
Part 2: Reduced molybdophosphate photometric method*

### 1 Phạm vi và lĩnh vực áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp đo màu sau khi khử molybdophosphat để xác định tổng hàm lượng phospho của than đá, linhhit và cốc. Quy định hai phương pháp chuyển phospho thành dạng dung dịch, là chiết từ tro than hoặc cốc bằng axit, hoặc oxy hoá nhiều lần than hoặc cốc bằng axit để loại bỏ các thành phần hợp chất cacbon.

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau 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 173 (ISO 1171), *Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định tro*

TCVN 2230 (ISO 565), *Sàng thử nghiệm – Lưới kim loại đan, tấm kim loại đột lỗ, lưới đột lỗ bằng điện – Kích thước lỗ danh nghĩa.*

TCVN 1693 (ISO 18283), *Than đá và cốc – Lấy mẫu thủ công.*

ISO 383, *Laboratory glassware – Interchangeable conical ground joints (Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Đầu nối hình côn nhám).*

### 3 Nguyên tắc

#### 3.1 Chiết

**Phương pháp 1:** Loại bỏ các hợp chất chứa cacbon bằng cách hoá tro trong lò múp ở điều kiện quy định rồi chiết phospho bằng cách xử lý với axit flohydric và sulfuric.

**Phương pháp 2:** Loại bỏ các hợp chất chứa cacbon bằng cách oxy hoá nhiều lần bằng axit nitric với sự có mặt axit sulfuric.

### 3.2 Xác định

Thêm amoni molybdat và dung dịch axit ascorbic vào dung dịch axit. Đo hệ số hấp thụ của dung dịch màu xanh bằng dụng cụ quang học thích hợp.

## 4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích chỉ sử dụng thuốc thử phân tích và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Axit flohyric, dung dịch 400 g/l.

**CẢNH BÁO:** Axit flohyric ngậm nước là chất lỏng ăn mòn mạnh thủy tinh, thể hơi là chất kích thích và độc hại. Đó là chất ăn mòn mạnh tác động của nó trên da và mắt, gây ra bỏng dữ dội và đau đớn, có thể không có dấu hiệu ngay mà phản ứng chậm.

Chỉ được tiếp xúc với dung dịch ở bên trong tủ hút thông gió tốt.

Khi xảy ra tiếp xúc hoặc nghi ngờ có tiếp xúc với axit flohyric, phải ngâm nước và chăm sóc y tế ngay lập tức. Phải lưu ý đến các tài liệu của nhà sản xuất để có được các thông tin tiếp theo.

4.2 Axit sulfuric, dung dịch khoảng 490 g/l.

4.3 Axit sulfuric đặc,  $\rho$  1,84 g/l, dung dịch khoảng 98 % (khối lượng).

4.4 Axit nitric đặc,  $\rho$  1,42 g/ml, dung dịch khoảng 70 % (khối lượng).

4.5 Amoni molybdat, dung dịch 60 g/l.

4.6 Axit ascorbic, dung dịch 50 g/l.

Chuẩn bị dung dịch trong ngày.

4.7 Kali antimon tartrat ( $\text{KSbO.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ), dung dịch 1,36 g/l.

### 4.8 Dung dịch thử

Trộn đều 25 ml dung dịch axit sunfuric (4.2), 10 ml dung dịch amoni molybdat (4.5), 10 ml dung dịch axit ascorbic (4.6) và 5 ml dung dịch kali antimon tartrat (4.7). Điều chế trước khi dùng.

4.9 Phospho, dung dịch chuẩn 0,100 g phospho trong 1 L.

Cân 0,439 2 g kali dihydroxit monophotphat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), chính xác đến 0,000 1 g (sấy ở 110 °C trong 1 h) và pha loãng với nước. Chuyển định lượng dung dịch vào bình định mức một vạch 1000 ml, pha loãng đến vạch và lắc đều.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 0,100 mg phospho.

**4.10 Phospho**, dung dịch chuẩn 1 mg phospho trong 1 L.

Lấy 10 ml dung dịch chuẩn phospho (4.9) vào bình định mức một vạch 1 000 ml, pha loãng đến vạch và lắc đều. Chuẩn bị trước khi dùng.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 1 µg phospho.

## 5 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và

**5.1 Lò múp**, như quy định trong TCVN 173 (ISO 1171).

**5.2 Đĩa**, bằng silic dioxit, sứ hoặc platin như quy định trong TCVN 173 (ISO 1171).

**5.3 Tấm cách ly**, bằng silic dioxit, dày 6 mm hoặc tương đương, kích thước đủ để dễ đẩy nhẹ vào trong lò múp (5.1).

**5.4 Chén platin**, dung tích 25 đến 30 ml, có nắp (xem 7.1).

**5.5 Lò sấy bằng không khí** (xem 7.1).

**5.6 Dụng cụ pha mẫu** (xem 7.2 và Hình 1) làm bằng thủy tinh trung tính, gồm các bộ phận sau

**5.6.1 Bình**, bình Kjeldahl, dung tích 300 ml lắp khít với nút thủy tinh nhám 24/29 phù hợp với TCVN 7149 (ISO 383).

**5.6.2 Ống dẫn khí**, đường kính ngoài khoảng 28 mm, lắp khít với phễu nhỏ giọt có dung tích tối thiểu 15 ml và nút côn thủy tinh nhám 24/29 phù hợp với ISO 383. Ống khí có thể là một khối hoặc được lắp ráp từ các bộ phận riêng biệt bằng các khớp nối nhám.

**5.6.3 Chiết khí**, gồm có một ống thủy tinh đường kính khoảng 40 mm, bịt kín một đầu và kéo dài một đầu khác để nối với bơm nước. Ống được lắp một khoá vòi và một loạt lỗ phù hợp với số lượng ống dẫn khí.

**5.7 Máy đo màu hoặc máy đo độ hấp thụ quang điện** với độ nhạy yêu cầu.

## 6 Chuẩn bị mẫu

Mẫu than hoặc cốc là mẫu phân tích được nghiền nhỏ lọt qua lưới sàng 212 µm phù hợp với yêu cầu của TCVN 2230 (ISO 565), lấy mẫu và chuẩn bị mẫu theo TCVN 1693 (ISO 18283). Mẫu phải được trộn đều, tốt nhất là trộn bằng máy ngay trước khi xác định.

## 7 Cách tiến hành

### 7.1 Phương pháp oxy hoá khô

7.1.1 Xác định phần trăm tro trong than hoặc cốc theo TCVN 173 : 1995 (ISO 1171). Nghiền tro trong cối mã não đến nhỏ hơn 63  $\mu\text{m}$  phù hợp với TCVN 2230 (ISO 565).

7.1.2 Cân chính xác đến 0,1 mg khoảng 0,05 g tro trong chén platin (5.4).

7.1.3 Thêm 2,0 ml dung dịch axit sunfuric (4.2) và khoảng 2,0 ml dung dịch axit flohidric (4.1). Đặt nắp chén phá mẫu trên bếp đun cách thủy khoảng 30 min ở trong tủ hút. Mở và rửa nắp, gom nước rửa vào chén. Cho dung dịch bay hơi trên bếp đun cách thủy tới khi axit flohidric và nước được thoát đi hầu hết.

7.1.4 Chuyển chén vào lò sấy bằng khí nóng (5.5), làm bay hơi tới khi khói trắng đặc của axit sunfuric bay lên trong vài phút. Làm nguội, thêm 0,5 ml dung dịch axit sunfuric (4.2), đun nóng vài phút rồi để nguội.

CHÚ THÍCH: Các chất trong chén không được bay hơi tới khô hoàn toàn khi làm khô ở các giai đoạn.

7.1.5 Thêm 20 ml nước vào chén rồi phá mẫu trên bếp cách thủy khoảng 30 min cho tới khi toàn bộ chất chiết ở trong dung dịch. Làm nguội, chuyển dung dịch vào bình định mức 100 ml rồi pha loãng với nước đến vạch (dung dịch A).

CHÚ THÍCH: Nếu mẫu có hàm lượng asen cao thì có thể gây nhiều kết quả, khi đó dung dịch phải được khử trước khi xác định phospho.

7.1.6 Chuẩn bị dung dịch trắng đúng như mô tả ở trên nhưng không có tro than hoặc tro cốc.

### 7.2 Phương pháp oxy hoá ướt

7.2.1 Cân chính xác đến 1 mg khoảng 1 g mẫu than hoặc cốc.

7.2.2 Chuyển mẫu thử (7.2.1) vào bình Kjeldahl (5.6.1) khô, sạch. Lắp các dụng cụ phá mẫu (5.6) như nêu ở Hình 1, đặt trong tủ hút. Thêm 7 ml axit sunfuric (4.3) và 3,5 ml axit nitric (4.4) bằng phễu nhỏ giọt, quay bình để rửa mẫu dính ở cổ xuống.

7.2.3 Sau khi phản ứng ban đầu lắng xuống, đun nóng bình cẩn thận để quá trình phản ứng lắng dịu không tạo bọt. Tiếp tục đun nóng bình trong cùng điều kiện đến khi phát ra khói của axit sunfuric.

Thêm 0,2 ml đến 0,4 ml axit nitric (4.4) bằng phễu nhỏ giọt, thêm từng giọt vào bình.

CHÚ THÍCH: Nếu xuất hiện tạo bọt mạnh khi thêm hỗn hợp axit, sử dụng mảnh vải thấm ướt ở cổ bình và đun nóng từng hồi để việc tạo bọt lắng xuống.

7.2.4 Đun nóng 2 min đến 3 min đến khi không còn khói nâu đặc nữa lại thêm axit nitric và đun nóng, định kỳ quay bình để đẩy các chất chứa cacbon còn dính ở thành bình xuống, cho tới khi

toàn bộ các chất chứa cacbon nhìn thấy được đều bị oxy hoá và dung dịch có màu vàng - xanh xám. Điều này có thể mất 1,5 h đến 2 h, thậm chí lâu hơn trong trường hợp ngoại lệ với một số mẫu cốc.

CHÚ THÍCH: Trong 15 min đầu đun nóng mẫu than, hỗn hợp phản ứng là một khối nhựa dính; sau đó thay đổi màu thành nâu - hung đỏ sẫm, màu hổ phách, và cuối cùng là màu vàng - xanh sẫm. Nếu dung dịch vẫn còn giữ màu đen sau 45 min đun nóng thì hoặc

a) Nhiệt độ quá thấp và axit nitric không phản ứng với mẫu, tăng nhiệt độ để chưng cất axit nitric, sau đó tiếp tục oxy hoá như mô tả, hoặc

b) Nhiệt độ quá cao, axit nitric bị chưng cất mà không phản ứng; làm nguội, thêm axit nitric và đun nóng như đã mô tả.

**7.2.5** Đun nóng bình mạnh hơn đến khi xuất hiện khói trắng và để bốc khói trong 5 min. Làm nguội bình đến nhiệt độ phòng, tháo dỡ phễu nhỏ giọt và ống khói và thêm vài hạt thủy tinh vào bình.

CHÚ THÍCH: Nếu màu trở lại hổ phách hoặc đỏ đậm, thêm tiếp 0,2 ml đến 0,4 ml axit nitric, đun nóng đến bốc khói và để bốc khói trong 5 min.

**7.2.6** Cẩn thận thêm 10 ml nước, đun nóng đến khi xuất hiện khói trắng và để bốc khói nhẹ trong 10 min. Làm nguội bình đến khi ngừng bốc khói trắng, thêm 0,2 ml axit nitric, lại đun nóng bình và để bốc khói tiếp trong 10 min.

**7.2.7** Đảm bảo oxy hoá hoàn toàn, làm nguội bình đến nhiệt độ phòng rồi lặp lại quá trình mô tả ở 7.2.5.

**7.2.8** Làm nguội bình đến nhiệt độ phòng, thêm 10 ml nước, đun nóng đến bốc khói và để bốc khói trong 20 min. Thêm tiếp 10 ml nước, đun nóng đến bốc khói, để bốc khói trong 10 min rồi làm nguội.

**7.2.9** Thêm tiếp 20 ml nước vào bình rồi phá mẫu trong bếp cách thủy trong 30 min khi toàn bộ chất chiết chuyển sang dung dịch. Lọc dung dịch qua giấy lọc mịn, chịu axit, để nguội, chuyển nước lọc vào bình định mức 100 ml và pha loãng bằng nước đến vạch (dung dịch B) (xem chú thích ở 7.1.5).

**7.2.10** Chuẩn bị dung dịch trắng đúng như mô tả ở trên nhưng không có mẫu than hoặc cốc.

### **7.3 Xác định**

**7.3.1** Lấy bằng pipet 10 ml dung dịch A hoặc B (xem 7.1.5 hoặc 7.2.9) (phần pha loãng có thể lấy khác nhau theo hàm lượng phospho của mẫu), 10 ml dung dịch trắng (xem 7.1.6 hoặc 7.2.10) và 10 ml dung dịch chuẩn (4.10) vào các bình định mức 50 ml riêng rẽ. Bình 50 ml thứ tư là để thử mẫu trắng.

CHÚ THÍCH: Đường chuẩn là đường tuyến tính cho dung dịch chứa đến 30 µg phospho. Với mẫu than hoặc cốc chứa phospho nhiều hơn có thể phải lấy phần mẫu nhỏ hơn.

## TCVN 254-2 : 2009

7.3.2 Dùng pipet lấy 5 ml dung dịch thuốc thử (4.8) vào mỗi bình, lắc bình khi thêm, pha loãng nước đến vạch, lắc đều. Để yên trong 20 min.

7.3.3 Đo độ hấp thụ của dung dịch trong máy so màu phân quang (5.7) dùng cuvet 40 mm ở bước sóng 710 nm hoặc máy đo độ hấp thụ quang điện phù hợp với bộ lọc tương ứng.

## 8 Biểu thị kết quả

### 8.1 Phương pháp tính và công thức

Tính phần trăm phospho (P) trong mẫu phân tích theo công thức sau:

a) Phương pháp oxy hoá khô (xem 7.1)

$$\frac{A(D_1 - D_2)}{1000 Vm (D_3 - D_4)}$$

trong đó

- A là phần trăm tro trong mẫu phân tích;
- m là khối lượng tro đã lấy, tính bằng gam;
- V là thể tích dung dịch mẫu lấy để đo màu, tính bằng mililit;
- $D_1$  là độ hấp thụ của dung dịch mẫu;
- $D_2$  là độ hấp thụ của dung dịch mẫu trắng;
- $D_3$  là độ hấp thụ của dung dịch phospho chuẩn (xem 4.10);
- $D_4$  là độ hấp thụ của dung dịch thuốc thử trắng.

b) Phương pháp oxy hoá ướt (xem 7.2)

$$\frac{(D_1 - D_2)}{10 Vm - (D_3 - D_4)}$$

trong đó

- m là khối lượng phần mẫu thử đã lấy, tính bằng gam;
- V,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  và  $D_4$  cùng có nghĩa như phần a) ở trên.

Báo cáo kết quả lấy giá trị trung bình của hai mẫu đúp, tính đến 0,001 %.



## 9 Độ chụm của phương pháp

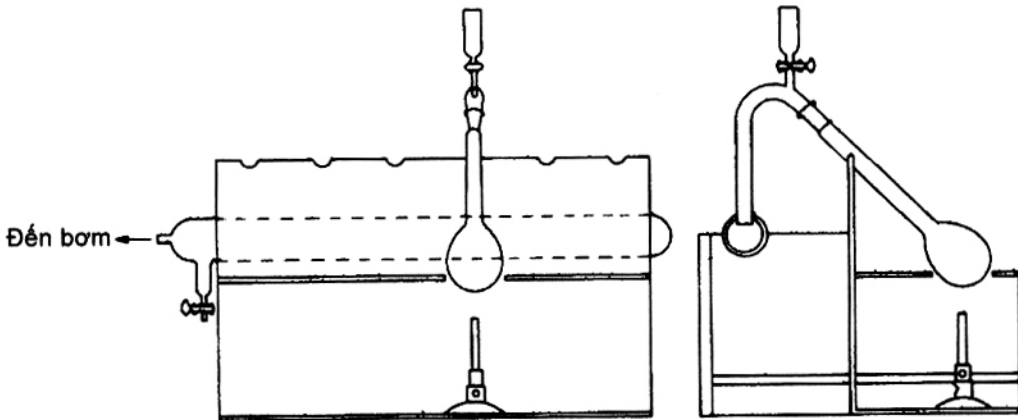
### 9.1 Độ lặp lại

Kết quả của các phép xác định kép thực hiện tại các thời điểm khác nhau trong khoảng thời gian ngắn trong cùng một phòng thử nghiệm, do cùng một người thao tác, trên cùng một thiết bị, trên hai phần mẫu thử đại diện lấy từ cùng một mẫu phân tích (xem Điều 6), không được chênh lệch vượt quá các giá trị cho trong bảng sau.

### 9.2 Độ tái lập

Giá trị trung bình các kết quả của các phép xác định song song, thực hiện trong từng phòng của hai phòng thí nghiệm khác nhau trên các phần mẫu đại diện lấy từ cùng một mẫu (xem điều 6), không được chênh nhau quá các giá trị nêu trong bảng sau.

Hàm lượng phospho trong than hoặc cốc, % (khối lượng)	Độ lặp lại	Độ tái lập
Nhỏ hơn 0,02	0,002 tuyệt đối	0,005 tuyệt đối
Bằng hoặc lớn hơn 0,02	10 % trung bình các kết quả	25 % trung bình các kết quả



Hình 1 - Dụng cụ để oxy hoá ướt mẫu

**10 Báo cáo thử nghiệm**

Báo cáo thử nghiệm gồm các nội dung sau:

- a) nhận dạng mẫu;
  - b) phương pháp thử đã sử dụng;
  - c) ngày tiến hành xác định;
  - d) kết quả và cơ sở tính toán kết quả;
  - e) những điều không bình thường được ghi trong khi xác định;
  - f) viện dẫn tiêu chuẩn này;
  - g) các thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc coi là tùy chọn.
-