

**TCVN 7985 : 2008
ISO 15238 : 2003**

Xuất bản lần 1

**NHIÊN LIỆU KHOÁNG RẮN –
XÁC ĐỊNH TỔNG HÀM LƯỢNG CADIMI TRONG THAN**

Solid mineral fuels – Determination of total cadmium of coal

HÀ NỘI – 2008

Lời nói đầu

TCVN 7985 : 2008 hoàn toàn tương đương với ISO 15238 :2003.

TCVN 7985 : 2008 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.

Lời giới thiệu

Cadimi xuất hiện tự nhiên trong than, là một nguyên tố có thể được giải phóng ra trong quá trình đốt than.

Lượng thu hồi có thể thu được bằng cách thực hiện chính xác theo quy trình mô tả trong tiêu chuẩn này.

Phương pháp này cũng phù hợp đối với các nguyên tố khác, kể cả chì và asen, mặc dù sự lựa chọn nền có thể thay đổi.

Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định tổng hàm lượng cadimi trong than

Solid mineral fuels – Determination of total cadmium content of coal

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định tổng hàm lượng cadimi trong than.

Quy trình này không dùng cho than tự cháy. Trước khi sử dụng với các loại mẫu than tự cháy, người sử dụng phải kiểm tra xác nhận phương pháp này.

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 318 (ISO 1170) Than và cốc – Tính kết quả phân tích trên những cơ sở khác nhau.

TCVN 4851 (ISO 3696) Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

ISO 331 Coal – Determination of moisture in the analysis sample – Direct gravimetric method (Than – Xác định hàm lượng ẩm trong mẫu phân tích – Phương pháp khối lượng trực tiếp).

ISO 5068 Brown coals and lignites – Determination of moisture content – Indirect gravimetric method (Than nâu và linhít – Xác định hàm lượng ẩm – Phương pháp khối lượng gián tiếp).

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 linhít – Nguyên tắc lấy mẫu – Phần 2: Chuẩn bị mẫu để xác định hàm lượng ẩm và để phân tích chung).

ISO 13909-2 Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 2: Coal – Sampling from moving streams (Than đá và cốc – Lấy mẫu cơ học – Phần 2: Than – Lấy mẫu từ dòng vận chuyển).

3 Nguyên tắc

Mẫu than đã được tro hóa, bằng cách hòa tan tro trong hỗn hợp axit clohydric, axit nitric và axit floríc. Xác định lượng các dạng cadimi có mặt trong mẫu bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử lò graphit.

4 Thuốc thử

CẢNH BÁO Phải cẩn thận khi tiếp xúc với thuốc thử, vì nhiều thuốc thử có tính độc và ăn mòn.

Trong quá trình phân tích, nếu không có quy định khác, chỉ dùng thuốc thử loại tinh khiết phân tích.

4.1 Nước, phù hợp với loại 1 của TCVN 4851 (ISO 3696).

4.2 Dung dịch nước cường, Trộn một phần thể tích dung dịch axit nitric đậm đặc (khối lượng riêng tương đối 1,42), với 3 phần dung dịch axit clohydric đậm đặc (khối lượng riêng tương đối 1,19) và 1 phần nước.

4.3 Dung dịch axit clohydric đậm đặc (khối lượng riêng tương đối 1,15).

CẢNH BÁO Axit clohydric là thuốc thử cực mạnh phải cẩn thận khi tiếp xúc.

4.4 Dung dịch axit boric, đã bão hòa. Hòa tan 60 g axit boric trong 1 lít nước nóng, để nguội và sau đó để yên khoảng ba ngày trước khi gạn lấy dung dịch sạch.

4.5 Dung dịch gốc cadimi tiêu chuẩn, 10 µg/ml. Chuẩn bị dung dịch gốc từ oxit kim loại hoặc muối kim loại có độ tinh khiết cao, lớn hơn 99,9 %. Pha loãng bằng dung dịch axit nitric 1 % (thể tích) đến vạch mức.

CHÚ THÍCH Dung dịch gốc cadimi tiêu chuẩn cũng có thể được chuẩn bị từ dung dịch cadimi đã được chứng nhận bán sẵn.

4.6 Dung dịch cadimi tiêu chuẩn, 0,1 µg/ml. Pha loãng 10,0 ml dung dịch gốc cadimi tiêu chuẩn (4.5) bằng dung dịch axit nitric 1 % thể tích đến 1 lít.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Cân, có khả năng cân chính xác đến 0,1 mg.

5.2 Chén nung bằng silica hoặc bạch kim, (45 mm x 35 mm x 14 mm).

5.3 Lò múp, có khả năng điều chỉnh nhiệt độ.

5.4 Chai nhựa, làm bằng polyetylen có khối lượng riêng cao (HDPE) hoặc propylen etylen florat (FEP), dung tích 125 ml, có nắp vặn, có khả năng chịu được nhiệt độ 130 °C khi được bịt kín và có chứa chất lỏng.

5.5 Bình định mức, làm bằng polyetylen có khối lượng riêng cao (HDPE) hoặc propylen etylen florat (FEP), có dung tích 100 ml.

5.6 Bể nước sôi.

5.7 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử lò graphit, có thể hiệu chỉnh nền.

6 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử là mẫu để phân tích chung được chuẩn bị theo ISO 5069-2, hoặc ISO 13909-4 tùy mục đích thử nghiệm. Đảm bảo hàm lượng ẩm của mẫu phải cân bằng với hàm lượng ẩm phòng thí nghiệm mà mẫu tiếp xúc, nếu cần, rải mẫu thành lớp mỏng trong thời gian ngắn nhất để cân bằng hàm lượng ẩm.

Trước khi xác định, trộn đều mẫu thử ít nhất 1 min, tốt nhất là trộn bằng máy.

Nếu kết quả tính được khác so với kết quả ở trạng thái khô không khí (xem Điều 8, thì sau khi cân phần mẫu thử, sử dụng phần còn lại của mẫu thử để xác định hàm lượng ẩm theo phương pháp mô tả trong ISO 331 hoặc ISO 5068.

7 Cách tiến hành

7.1 Tro hóa mẫu than

Cân chính xác đến 0,1 mg một lượng mẫu cần thiết để thu được tối thiểu 0,2 g tro trong một hoặc nhiều chén nung silica (5.2) 50 ml. Lớp than trong chén phải dày không quá 0,15 g/cm². Đặt chén nung vào lò múp nguội (5.3), Gia nhiệt đến 450 °C ± 10 °C trong khoảng 1 h, và tiếp tục duy trì ở nhiệt độ đó trong khoảng hơn 2 h. Sau đó để nguội và cân, tính phần trăm tro trong than. Trộn cẩn thận tro trong chén trước khi chuyển vào chai đựng mẫu.

CHÚ THÍCH Thời gian tro hóa tối thiểu là 3 h. Cho phép tro hóa qua đêm (18 h).

7.2 Chuẩn bị dung dịch thử

Đặt khoảng 0,2 g (± 0,1 mg) tro vào trong chai nhựa 125 ml (5.4). Thêm 3 ml nước cường (4.2), 5 ml dung dịch axit clohydric đậm đặc (4.3), và vặn chặt nắp. Đặt chai vào bể nước sôi khoảng 2 h. Lấy chai ra và để nguội đến nhiệt độ môi trường xung quanh, cẩn thận mở ra, sau đó thêm 50 ml dung dịch axit boric bão hòa (4.4). Làm nóng lại trong khoảng 1 h; nếu ở giai đoạn này còn cặn có thể bỏ qua. Lấy chai ra khỏi bể nước, để nguội lại đến nhiệt độ môi trường xung quanh trước khi

TCVN 7985 : 2008

chuyển lượng dung dịch này vào bình định mức bằng nhựa 100 ml, và pha loãng bằng nước đến 100 ml.

Phải cẩn thận khi thêm hỗn hợp axit vào tro, vì nhiệt độ tro hóa 450 °C có thể chưa phân hủy toàn bộ lượng cacbonat có trong than.

CHÚ THÍCH 1 Điều chỉnh tính toán theo cách phù hợp. Nếu cần, có thể chuẩn bị dung dịch theo khối lượng.

CHÚ THÍCH 2 Cách khác, để có thể hòa tan lượng tro đã chuẩn bị, ở sóng cực ngắn hoặc hòa tan axit trong bình điều áp, nếu có thể chứng minh lượng thu hồi cadimi.

7.3 Chuẩn bị dung dịch trắng

Chuẩn bị dung dịch trắng bằng cách thực hiện đúng theo quy trình pha loãng mô tả tại (7.2) nhưng bỏ qua mẫu than (tro).

7.4 Phân tích hấp thụ nguyên tử lò graphit

7.4.1 Hiệu chuẩn

Chuẩn bị các mẫu tiêu chuẩn bằng cách pha loãng các phần dung dịch gốc cadimi tiêu chuẩn (4.5), 3 ml dung dịch nước cường (4.2), 5 ml dung dịch axit flohydric đậm đặc (4.3) và 50 ml dung dịch axit boric bão hòa (4.4) bằng nước đến 100 ml.

Các mẫu tiêu chuẩn bao gồm 0,0, 1,0, 2,5, và 5,0 µg/l là phù hợp. Các mẫu tiêu chuẩn sử dụng phải được kiểm tra cho từng loại thiết bị.

7.4.2 Đo các mẫu tiêu chuẩn

Sử dụng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử lò graphit (5.7) để đo độ hấp thụ của mỗi dung dịch tiêu chuẩn. Vẽ đồ thị độ hấp thụ tương ứng đối với mỗi mẫu tiêu chuẩn có nền phù hợp theo nồng độ để có đường cong chuẩn của thiết bị. Sau đó so sánh trực tiếp độ hấp thụ với đường chuẩn.

Hiệu suất thiết bị phải được kiểm tra bằng cách phân tích vật liệu chuẩn đã được chứng nhận.

CHÚ THÍCH 1 Không sử dụng các loại nền khác để xác định cadimi và các thông số thiết bị cho phép sử dụng nhiệt độ hóa tro thấp.

CHÚ THÍCH 2 Cách khác là sử dụng các chất phân tích tiêu chuẩn để thêm vào dung dịch cuối cùng.

7.4.3 Đo dung dịch thử

Lặp lại quy trình mô tả trong (7.4.2) đối với dung dịch thử (7.2). Sử dụng đồ thị chuẩn (7.4.2) để xác định nồng độ cadimi trong dung dịch thử.

7.4.4 Đo dung dịch trắng

Lặp lại quy trình mô tả trong (7.4.2) đối với dung dịch trắng (7.3). Sử dụng đồ thị chuẩn (7.4.2) để xác định nồng độ cadimi trong dung dịch trắng.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Hàm lượng tro

Tính hàm lượng tro, ω_A , trong mẫu than bằng phần trăm khối lượng, sử dụng phương trình:

$$\omega_A = \frac{(m_c - m_a)}{(m_b - m_a)} \times 100$$

trong đó

m_a là khối lượng chén nung tro hóa;

m_b là khối lượng chén nung tro hóa có than trước khi tro hóa;

m_c là khối lượng chén nung tro hóa có than sau khi tro hóa.

8.2 Hàm lượng cadimi

Tính hàm lượng cadimi, ω_{Cd} , trong mẫu thử than bằng ng/g, sử dụng công thức:

$$\omega_{Cd} = \omega_A \frac{(\rho_t - \rho_b)}{1000m} \times 1000$$

trong đó

ω_A là hàm lượng tro trong mẫu như đã phân tích, tính bằng phần trăm khối lượng;

ρ_t là nồng độ cadimi trong dung dịch thử, tính bằng miligam trên lít;

ρ_b là nồng độ cadimi trong dung dịch trắng, tính bằng miligam trên lít;

m là khối lượng mẫu đã phân tích, tính bằng gam.

Kết quả là giá trị trung bình của các phép xác định song song chính xác đến 20 ng/g trên cơ sở “phân tích”.

Kết quả tính toán trên cơ sở khác, xem TCVN 318 (ISO 1170).

9 Độ chụm

9.1 Giới hạn độ lặp lại

Kết quả của các phép xác định song song, thực hiện tại các thời điểm khác nhau, trong cùng một phòng thí nghiệm, do cùng một người thao tác, trên cùng một thiết bị, trên các phần mẫu thử đại diện lấy từ cùng một mẫu phân tích, không được chênh nhau quá giá trị nêu trong Bảng 1.

9.2 Sự chênh lệch tới hạn của 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, sau bước cuối cùng chuẩn bị mẫu, không được chênh nhau quá các giá trị nêu trong Bảng 1.

Bảng 1

	Chênh lệch lớn nhất cho phép giữa các kết quả thu được (được tính theo cùng hàm lượng ẩm)	
	Giới hạn độ lặp lại	Sự chênh lệch tới hạn của độ tái lập
Hàm lượng cadimi (ng/g)	0,16 $\omega_{Cd} - 1$	0,22 $\omega_{Cd} + 3$

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các nội dung sau:

- a) nhận dạng mẫu thử;
- b) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) ngày, tháng tiến hành phép thử;
- d) kết quả và phương pháp biểu thị kết quả.

Thư mục tài liệu tham khảo

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