

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 6014 : 2007**

**ISO 333 : 1996**

Xuất bản lần 2

**THAN – XÁC ĐỊNH NITƠ –  
PHƯƠNG PHÁP KJELDAHL BÁN VI**

*Coal – Determination of nitrogen – Semi-micro Kjeldahl method*

**HÀ NỘI – 2007**



## Lời nói đầu

**TCVN 6014 : 2007** thay thế TCVN 6014 : 1995.

**TCVN 6014 : 2007** hoàn toàn tương đương với ISO 333 :1996.  
và Bản đính chính kỹ thuật 1 : 1996.

**TCVN 6014 : 2007** do Tiểu ban Kỹ thuật Tiêu chuẩn 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.



## **Than – Xác định nitơ – Phương pháp Kjeldahl bán vi**

*Coal – Determination of nitrogen – Semi-micro Kjeldahl method*

### **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng nitơ của than đá, than nâu và than non bằng phương pháp Kjeldahl bán vi.

### **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 ban hành thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm ban hành 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 1693 :1995 (ISO 1988:1975) Than đá – Lấy mẫu

ISO 1015 : 1992 Brown coal and lignites – Determination of moisture content – Direct volumetric method. (Than nâu và than non – Xác định hàm lượng ẩm – Phương pháp thể tích trực tiếp).

ISO 5068 : 1983 Brown coal and lignites – Determination of moisture content – Indirect gravimetric method. (Than nâu và than non – Xác định hàm lượng ẩm – Phương pháp khối lượng gián tiếp).

ISO 5069-2 : 1983 Brown coal 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 để phân tích chung).

### **3 Nguyên tắc**

Khối lượng mẫu than xác định được đun nóng với axit sunfuric đậm đặc với sự có mặt của hỗn hợp chất xúc tác để chuyển nitơ thành amoni sunfat. Amoniac của amoni sunfat giải phóng ra từ dung dịch kiềm do chưng cất hơi, được hấp thụ trong axit boric và được xác định bằng chuẩn độ với axit sunfuric.

### **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 hoá chất loại tinh khiết phân tích và chỉ dùng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

#### **4.1 Hỗn hợp chất xúc tác**, chứa thành phần khối lượng

90 phần kali sunfat khan

2 phần bột xêlen

5 phần vanadi pentoxit

Nghiền các thuốc thử trên trong một cối mã não và trộn đều.

#### **4.2 Đường sucroza**

#### **4.3 Axit sunfuric**, đậm đặc, nồng độ 98 % khối lượng.

#### **4.4 Dung dịch axit boric**, bão hoà.

Hoà tan 60 g axit boric trong 1 lít nước nóng, làm nguội và để lắng 3 ngày trước khi gạn và lấy nước trong để dùng.

#### **4.5 Natri hydroxit**, dung dịch 400 g/l.

Hoà tan 400 g natri hydroxit trong nước, pha loãng đến 1 lít và lắc đều.

CHÚ THÍCH 1 Nếu khuấy đều hỗn hợp trong quá trình hoà tan để giảm bớt nhiệt của dung dịch.

#### **4.6 Axit sunfuric**, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005 \text{ mol/l}$ .

#### **4.7 Dung dịch chỉ thị hỗn hợp**

##### **4.7.1 Dung dịch A**

Hoà tan 0,125 g axit benzoic 2-(4-dimethylaminophenylazo), muối natri (methyl đỏ) trong 100 ml nước.

#### 4.7.2 Dung dịch B

Hoà tan 0,083 g chất 3,7-bis(dimethylamino)pheno-thiazin-5-ylum clorua (metylen xanh) trong 100 ml nước. Bảo quản trong chai tối màu

#### 4.7.3 Dung dịch hỗn hợp

Trộn dung dịch A và B theo thể tích bằng nhau. Bảo quản trong chai tối màu. Dung dịch hỗn hợp này chỉ dùng trong một tuần.

### 5 Thiết bị, dụng cụ

**5.1 Cân phân tích**, có độ chính xác đến 0,1 mg.

**5.2 Dụng cụ thuỷ tinh có chia độ**, phù hợp các yêu cầu đối với loại A trong Tiêu chuẩn tương ứng về: *Dụng cụ thuỷ tinh dùng cho phòng thí nghiệm và các thiết bị liên quan.*

**5.3 Bình phân giải**, bằng thuỷ tinh borosilicat, dung tích bầu 50 ml, tốt nhất là có hình sừng lục, bầu thuỷ tinh borosilicat khớp nhẹ vào cổ bình để tránh mất axit.

**5.4 Dụng cụ chưng cất**, bao gồm một bình chưng cất nước/hơi nước bằng thuỷ tinh borosilicat lắp khít với bầu tách khí để thu natri hydroxit từ bình cất chuyển qua và một bộ ngưng tụ.

Một ví dụ về một dụng cụ chưng cất phù hợp được mô tả trong Hình 1.

**5.5 Bình chứa**, một bình nón cổ rộng, đáy phẳng, dung tích 100 ml.

**5.6 Thiết bị gia nhiệt**, có khả năng đun nóng một hoặc nhiều bình phân giải đặt nghiêng 35° so với chiều thẳng đứng. Có thể sử dụng một thiết bị gia nhiệt bằng điện hoặc một đèn khò nhỏ. Một ví dụ về thiết bị điện gia nhiệt, có khả năng đun nóng cùng một lúc nhiều bình, được mô tả trên Hình 2.

### 6 Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị mẫu thử để phân tích chung theo TCVN 1693 :1995 (ISO 1988:1975) hoặc ISO 5069-2 một cách thích hợp. Đảm bảo hàm lượng ẩm của mẫu phải cân bằng với hàm lượng ẩm của môi trường phòng thí nghiệm, nếu cần thiết, rải mẫu thành một lớp mỏng trong thời gian tối thiểu để hàm lượng ẩm đạt được mức cân bằng.

Trước khi tiến hành xác định, phải trộn đều mẫu thử ít nhất 1 phút, tốt nhất là trộn bằng máy.

Nếu kết quả tính toán khác so với mẫu khô không khí (xem điều 9), thì sử dụng phần mẫu khác của mẫu thử để xác định hàm lượng ẩm bằng phương pháp mô tả trong ISO 1015 hoặc ISO 5068 một cách thích hợp.

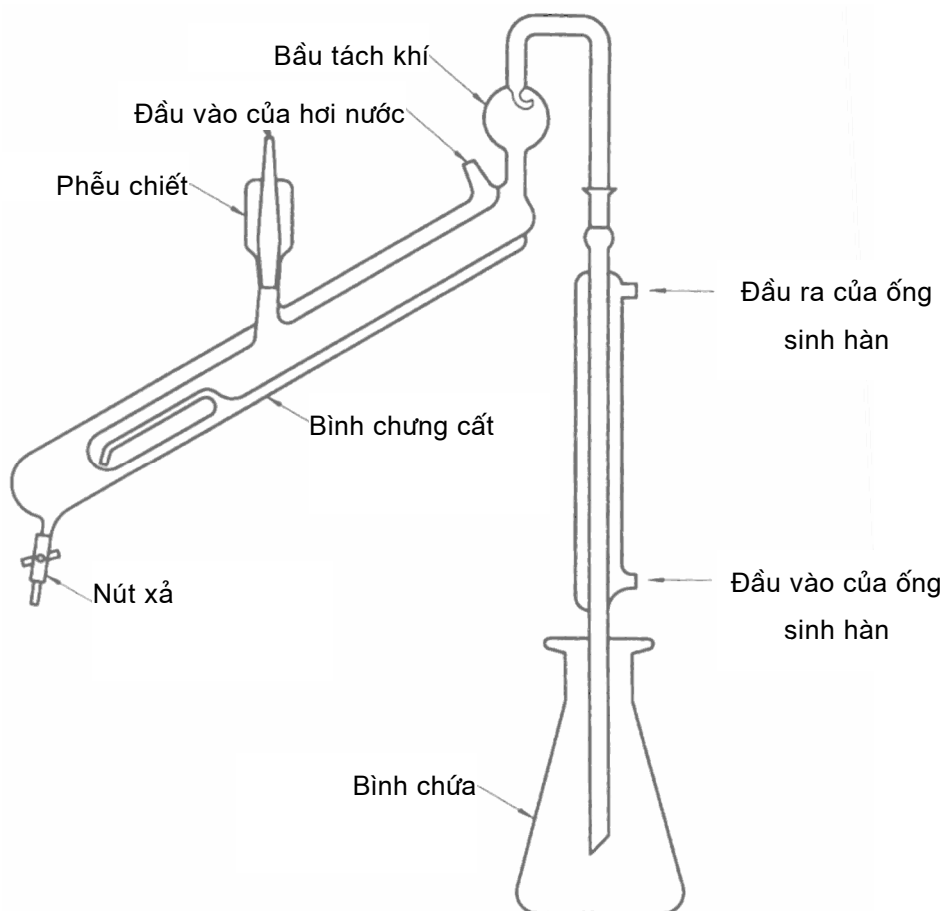
## 7 Cách tiến hành

### 7.1 Phân giải

Cân khoảng 0,1 gam mẫu thử chính xác đến 0,1 mg, chuyển cẩn thận vào bình phân giải (5.3). Thêm 2 gam chất xúc tác hỗn hợp (4.1) và lắc đều. Thêm 4 ml axit sunfuric (4.3) và trộn lại.

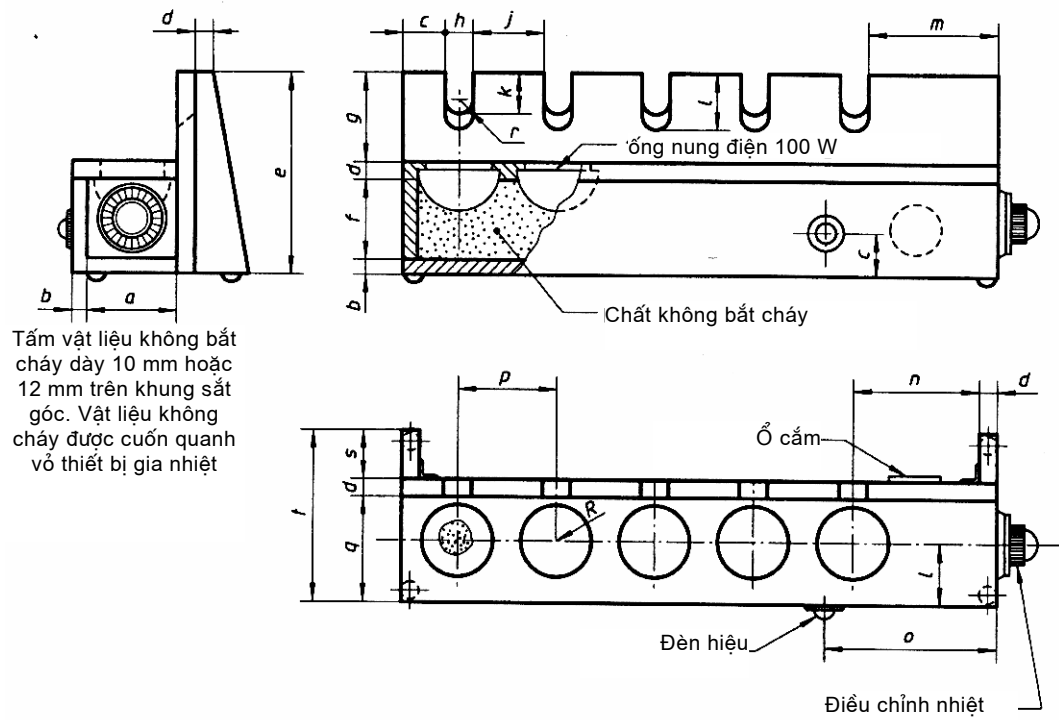
Đóng điện cho thiết bị gia nhiệt (5.6) đạt xấp xỉ một nửa công suất trong khoảng 20 phút, sau đó nâng đến công suất tối đa trong 10 phút trước khi đặt bình lên. Hoặc có thể gia nhiệt bằng khí gas đặt bình phân giải trên ngọn lửa toả rộng của đèn đốt và điều chỉnh ngọn lửa sao cho trong khoảng 7 phút đến 10 phút dung dịch trở nên trong, thí dụ dùng ngọn lửa cao 50 mm với phần thấp nhất của bầu cách đầu ngọn lửa 40 mm. Sau khi dung dịch đã trong (xem Chú thích 2) tiếp tục đun sôi thêm khoảng 20 phút để chuyển hoàn toàn các hợp chất nitơ thành amoni sunfat.

CHÚ THÍCH 2 Nếu không thể thu được dung dịch trong trong khoảng thời gian quy định, khoảng thời gian phân giải phải được tăng thêm, với điều kiện là sự khác nhau trong quá trình thử phải được ghi trong báo cáo thử nghiệm. Việc áp dụng thời gian phân giải dài sẽ ảnh hưởng đến độ chính xác của kết quả.



Hình 1 – Dụng cụ chưng cất phù hợp





Kích thước	mm
a	73
b	9,5
c	31,8
d	12,7
e	152
f	60
g	69
h	19
j	57
k	28,5
l	44,5
m	98
n	95
o	130
p	76
q	82
r	9,5
R	28,5
s	38
t	133

Hình 2 – Thiết bị gia nhiệt bằng điện phù hợp cho phương pháp Kjeldahl bán vi

## **7.2 Chung cất**

Trong khi thực hiện việc phân giải, chuẩn bị thiết bị chưng cất (5.4) (xem chú thích 3), đóng ống nối vào bình chưng cất, và thổi hết các cặn từ lần chưng cất trước. Rót 20 ml dung dịch natri hydroxit (4.5) vào bình chưng cất qua phễu rồi tráng bằng nước. Đong 2 ml dung dịch axit boric (4.4) vào bình chứa (5.5) và thêm vào 4 giọt dung dịch chỉ thị (4.7), phải điều chỉnh bình chứa sao cho đầu ống ngưng phải ngập trong chất lỏng.

Để nguội chất phân giải trong vòng 5 phút, và pha loãng bằng cách cho thêm 10 ml nước cất đầu tiên, cho từng giọt và lắc cho đến khi phản ứng yếu dần. Rót dung dịch phân giải qua phễu chiết vào bình chưng cất, súc rửa bình phân giải bằng nước rót qua phễu, rồi súc rửa phễu bằng nước (xem Chú thích 4). Tổng thể tích của chất lỏng chứa trong bình chưng cất phải không lớn hơn một nửa thể tích của bình, để phòng sự sủi bọt và trào có thể xảy ra.

Đun bình chưng cất bằng ngọn lửa nhỏ và đưa hơi vào thiết bị. Chưng khoảng 5 phút tính từ khi hơi lọt vào ống ngưng, với tốc độ khoảng 4 ml dung dịch cất trong 1 phút. Hạ thấp bình chứa sao cho đầu cuối của ống cao hơn mặt chất lỏng 25 mm và tiếp tục chưng cất thêm 1 phút. Chất đựng trong bình chứa được giữ nguội. Rửa đầu của ống sinh hàn bằng nước.

Thêm vài giọt dung dịch chỉ thị (4.7) vào dung dịch chưng cất và chuẩn độ để xác định lượng amoniac trong dung dịch cất bằng dung dịch axit sunfuric (4.6) cho đến khi màu xanh lá cây chuyển sang màu xám thép, sau đó thêm một giọt nữa sẽ cho màu đỏ tía (axit).

### **CHÚ THÍCH**

- 3) Dụng cụ chưng cất phải được điều hoà bằng cách cho hơi nước chạy qua trong 30 phút trước khi bắt đầu một đợt chưng cất. Tuy nhiên giữa các lần chưng cất liên tiếp trong cùng một đợt thì không cần điều này.
- 4) Một lượng nước nhỏ trong phễu sẽ ngăn cản việc thoát khí.

## **8 Phép thử trắng**

Tiến hành phép thử nghiệm trắng theo mô tả trong điều 7, chỉ dùng 0,1 gam đường sucroza (4.2) thay cho mẫu thử.

**CHÚ THÍCH 5** Nếu bầu tách khí loại bỏ toàn bộ natri hydroxit thì kết quả thử trắng không vượt quá 0,1 ml axit sunfuric 0,005 mol/l (4.6). Hơi nước làm thôi kiểm của một số dụng cụ thủy tinh, do đó nếu thấy kết quả thí nghiệm trắng cao hơn thì phải thay ống giữa của bộ ngưng bằng ống silic nóng chảy hoặc ống thủy tinh borosilicat.

## 9 Biểu thị kết quả

Hàm lượng nitơ của mẫu phân tích,  $w_N$ , tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức

$$w_N = \frac{2,8c(V_1 - V_2)}{m}$$

$V_1$  là thể tích dung dịch axit sunfuric (4.6) dùng trong phép xác định, tính bằng mililít;

$V_2$  là thể tích dung dịch axit sunfuric dùng trong phép thử trắng, tính bằng mililít;

$c$  là giá trị nồng độ phân tử của dung dịch axit sunfuric, tính bằng mol trên lít;

$m$  là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam.

CHÚ THÍCH 6 Dẫn xuất việc sử dụng các hệ số trong công thức trên được nêu chi tiết trong Phụ lục A

Kết quả là giá trị trung bình của hai phép xác định kép, lấy chính xác đến 0,01 %.

Kết quả của phép xác định mô tả trong tiêu chuẩn này được báo cáo ở trạng thái “khô không khí”.

Kết quả tính toán theo trạng thái khác được đề cập trong TCVN 318 (ISO 1170).

## 10 Độ chụm

### 10.1 Giới hạn độ lặp lại

Các kết quả của các phép xác định kép, tiến hành ở những thời gian khác nhau, trong cùng một phòng thí nghiệm, do cùng một người thao tác, với cùng một thiết bị và những phần mẫu thử lấy từ cùng một mẫu phân tích, sẽ không được chênh nhau quá 0,05 % giá trị tuyệt đối.

### 10.2 Chênh lệch tới hạn độ tái lập

Giá trị trung bình kết quả của các phép xác định kép, tiến hành ở hai phòng thí nghiệm khác nhau trên những phần mẫu lấy từ cùng một mẫu sau giai đoạn cuối cùng chuẩn bị mẫu sẽ không được chênh nhau quá 0,10 % giá trị tuyệt đối, ở 95 % mức độ tin cậy.

## 11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các nội dung sau:

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

**Phụ lục A**

(tham khảo)

**Dẫn xuất của hệ số sử dụng trong công thức tính toán ở điều 9**

Phần trăm,  $w_N$ , của nitơ trong mẫu thử được xác định theo công thức

$$w_N = \frac{(V_1 - V_2) \times 2 \times 14,006 \times c \times 100}{1000 \times m}$$

$$= \frac{2,8c(V_1 - V_2)}{m}$$

trong đó

$m$  là khối lượng của mẫu thử, tính bằng gam;

$V_1$  là thể tích của dung dịch axit sunfuric (4.6) dùng để xác định tính bằng mililít;

$V_2$  là thể tích của dung dịch axit sunfuric dùng trong phép thử trắng, tính bằng mililít;

$c$  là giá trị nồng độ phân tử của axit sunfuric, tính bằng mol trên lít;

14,006 là khối lượng nguyên tử của nitơ tương ứng 1 ml axit sunfuric.

$$\cong \frac{2w_N \times c}{1000}$$

$$= \frac{2 \times 14,006 \times c}{1000} \text{ gam nitơ.}$$


---