

**TCVN 5230 : 2007
ISO 587 : 1997**

Xuất bản lần 2

**NHIÊN LIỆU KHOÁNG RẮN –
XÁC ĐỊNH CLO DÙNG HỖN HỢP ESCHKA**

Solid mineral fuels – Determination of chlorine using Eschka mixture

HÀ NỘI – 2007

Lời nói đầu

TCVN 5230 : 2007 thay thế TCVN 5230 : 1990.

TCVN 5230 : 2007 hoàn toàn tương đương với ISO 587 :1997.

TCVN 5230 : 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.

Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định clo dùng hỗn hợp Eschka

Solid mineral fuels – Determination of chlorine using Eschka mixture

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng clo trong than đá, than nâu, than non, và cốc sử dụng hỗn hợp Eschka.

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 (ISO 1988) Than đá – Lấy mẫu.

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

ISO 1015 : 1992 Brown coals 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 2309 Coke – Sampling (Cốc – Lấy mẫu).

ISO 5068 : 1983 Brown coals 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 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 để phân tích chung).

ISO 9411-1 : 1994 Solid mineral fuels – Mechanical sampling from moving streams – Part 1: Coal (Nhiên liệu khoáng rắn – Lấy mẫu cơ học trên dòng vận chuyển – Phần 1: Than).

ISO 9411-2 1994 Solid mineral fuels – Mechanical sampling from moving streams – Part 2: Coke (Nhiên liệu khoáng rắn – Lấy mẫu cơ học trên dòng vận chuyển – Phần 2: Cốc).

3 Nguyên tắc

Đốt một khối lượng mẫu xác định, cùng với hỗn hợp Eschka trong môi trường oxy hoá để loại các chất cháy được và chuyển clo thành clorua kiềm. Các clorua này được chiết cùng axit nitric hoặc nước và được xác định bằng phương pháp Mohr hoặc Volhard, hoặc bằng cách chuẩn độ điện thế sử dụng điện cực chọn lọc ion ISE (Ion Selective Electrode).

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 Dùng cho tất cả các phương pháp

4.1.1 Hỗn hợp Eschka

Trộn hai phần khối lượng magie oxit đã nung sơ bộ với một phần natri hoặc kali cacbonat khan. Hỗn hợp phải lọt hết qua rây thử nghiệm có kích thước lỗ danh nghĩa bằng 0,212 mm.

4.1.2 Axit nitric, đậm đặc không chứa clo, xấp xỉ 70 % khối lượng.

4.2 Dùng cho phương pháp Volhard và ISE

4.2.1 Bạc nitrat, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{AgNO}_3) = 0,02 \text{ mol/l}$.

Bạc nitrat tinh thể được nghiền và sấy ở 125 °C từ 2 giờ đến 3 giờ. Hoà tan 4,247 gam trong nước và pha loãng đến 1 lít. Bảo quản trong chai thuỷ tinh màu hổ phách.

4.3 Chỉ dùng cho phương pháp Volhard

4.3.1 3, 5, 5-trimethylhexan-1-ol.

4.3.2 *n*-Hexan-1-ol.

4.3.3 Kali thioxyanat, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{KSCN}) = 0,025 \text{ mol/l}$.

Hoà tan 2,4 gam kali thioxytanat trong nước và thêm nước đến 1 lít. Chuẩn độ theo dung dịch bạc nitrat (4.2.1) và tính toán đến điểm tương đương.

4.3.4 Chỉ thị phèn sắt (III) [ammoni sắt (III) sunfat], dung dịch bão hoà.

Bão hoà khoảng 125 gam hoặc phèn sắt (III) $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ trong 100 ml nước và cho thêm axit nitric (4.1.2) đủ để làm mất màu nâu.

4.4 Chỉ dung cho phương pháp Mohr

4.4.1 Bạc nitrat, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{AgNO}_3) = 0,050 \text{ mol/l}$.

Cân 8,494 gam bạc nitrat đã được sấy khô như trong (4.2.1), hoà tan trong nước và pha loãng đến 1 lít. Bảo quản trong chai thuỷ tinh màu hổ phách.

4.4.2 Kali cromat, dung dịch chỉ thị

Hoà tan 5 gam kali cromat trong 100 ml nước.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Cân phân tích, có khả năng cân 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 Lò nung bằng điện, có khả năng duy trì ở nhiệt độ $675 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$, có hệ thống thông gió tốt.

5.4 Chén nung, bằng platin, silic hoặc sứ, có dung tích khoảng 25 ml.

5.5 Tấm chịu nhiệt, dày 6 mm, bằng silic hoặc vật liệu chịu lửa phù hợp và dễ dàng đặt vào lò (5.3).

5.6 Thiết bị chuẩn độ điện thế, được trang bị bằng điện cực chọn lọc ion ISE và điện cực so sánh.

6 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử là mẫu để phân tích chung được chuẩn bị theo TCVN 1963 (ISO 1988); ISO 2309, ISO 5069-2, ISO 9411-1 hoặc ISO 9411-2. Hàm lượng ẩm của mẫu phải đảm bảo cân bằng với độ ẩm phòng thí nghiệm. Nếu cần, rải mẫu thành lớp mỏng trong thời gian ngắn nhất để cân bằng về độ ẩm.

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

TCVN 5230 : 2007

Nếu kết quả tính toán khác so với mẫu ở trạng thái "khô không khí" (xem điều 8), thì sau khi cân phần mẫu thử (xem 7.1), sử dụng phần còn lại của mẫu thử xác định hàm lượng ẩm theo phương pháp mô tả trong, TCVN 4919 (ISO 687), ISO 1015 hoặc ISO 5068.

7 Cách tiến hành

7.1 Đốt mẫu

Cân khoảng 1 g mẫu thử, chính xác đến 0,1 mg, đối với mẫu dự đoán có hàm lượng clo lớn hơn 0,1 % khối lượng, hoặc cân 2 g khi dự đoán mẫu có hàm lượng clo thấp hơn.

Dùng 0,5 g hỗn hợp Eschka (4.1.1) phủ đều lên đáy chén nung (5.4). Trộn đều phần mẫu thử với 2,5 g hỗn hợp Eschka trong vật chứa phù hợp. Chuyển hỗn hợp vào chén nung. San bằng hỗn hợp bằng cách gõ nhẹ chén nung lên mặt bàn, sau đó lấy thêm 1 g hỗn hợp Eschka phủ đều lên.

CHÚ THÍCH 1 Để thuận tiện, đầu tiên cân 4 g hỗn hợp Eschka và dùng ống thuỷ tinh nhỏ để lấy ra phần mẫu cần dùng cho lớp đáy và lớp trên, hiệu chuẩn từng mẻ hỗn hợp Eschka để không cần cân mà có được các phần mẫu 0,5 g và 1 g. Lớp hỗn hợp Eschka dưới đáy sẽ giảm sự ăn mòn silic và bề mặt sứ, như vậy clo chiết ra hoàn toàn với nước nóng ngay cả khi bề mặt bị xấu đi.

Đối với các loại than đặt chén nung vào lò nung (5.3) và tăng nhiệt độ đến $675\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong khoảng 1 giờ. Giữ ở nhiệt độ này tiếp trong 2 giờ nữa. Lấy chén ra và để nguội.

Đối với cốc, đặt chén nung lên tấm chịu nhiệt (5.5) và đưa cả hai vào lò nung ở nhiệt độ $675\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Giữ ở nhiệt độ này trong hai giờ. Lấy chén ra và để nguội.

CHÚ THÍCH 2 Để tránh làm nứt, vỡ chén sứ, làm nguội chén từ từ bằng cách đặt chén lên tấm lót bằng vật liệu chịu lửa xốp sau khi lấy từ lò ra.

7.2 Cách tiến hành

Tiến hành xác định theo phương pháp Volhard (7.2.1), phương pháp Mohr hoặc phương pháp ISE (7.2.3).

7.2.1 Phương pháp Volhard

Chuyển hỗn hợp nung vào cốc, rửa chén nung bằng 125 ml nước nóng và thêm nước rửa vào cốc. Nếu xuất hiện các hạt không cháy, dùng thí nghiệm và tiến hành xác định lại bằng cách kéo dài thời gian đốt. Cần thận cho thêm 20 ml axit nitric (4.1.2) và đập cốc bằng nắp kính đồng hồ, lắc hoặc khuấy nếu cần dung dịch tan nhanh.

Nếu cần, lọc dung dịch qua một giấy lọc nhanh, cứng, thấm axit, dung dịch lọc trong bình tam giác¹⁾. Rửa giấy bằng một ít nước nóng (ví dụ khoảng 5 ml đến 10 ml), để nguội đến nhiệt độ phòng và thêm 20 ml dung dịch bạc nitrat (4.2.1) vào bình và trộn đều, Thêm ngay 5 ml 3, 5, 5-trimetyl hexan-1-ol (4.3.1) hoặc *n*-hexan-1-ol (4.3.2) lắc dung dịch trong vòng một phút để kết tủa. Cho từ 8 đến 10 giọt dung dịch chỉ thị phen sắ (III) (4.3.4) và chuẩn độ dung dịch kali thioxit (4.3.3). Kết thúc chuẩn độ khi dung dịch có màu hồng da cam nhạt.

7.2.2 Phương pháp Mohr

Chuyển hỗn hợp nung vào chén, rửa chén nung bằng nước nóng, gộp nước rửa vào cốc. Dùng đũa thủy tinh đầu bằng để nghiền cặn trong cốc. Nếu xuất hiện các hạt không cháy dừng ngay việc xác định và thử lại bằng cách kéo dài thời gian đốt.

Đun dung dịch đến sôi và lọc qua giấy lọc hoặc giấy lọc nhanh vào bình tam giác. Rửa cặn bằng năm lần nước nóng, (mỗi lần 5 ml), gộp nước rửa vào bình. Trung hoà dung dịch bằng axit nitric (4.1.2), dùng giấy pH. Thêm 10 giọt chỉ thị kali cromat (4.4.2) và chuẩn độ bằng dung dịch bạc nitrat (4.4.1). Kết thúc việc chuẩn độ khi màu nâu vừa xuất hiện.

7.2.3 Phương pháp ISE

Chuyển hỗn hợp nung vào chén, rửa chén nung bằng 50 ml đến 70 ml nước nóng, và gộp nước rửa vào cốc. Nếu xuất hiện các hạt không cháy dừng ngay việc xác định và thử lại bằng cách kéo dài thời gian đốt. Cẩn thận thêm vào 20 ml axit nitric (4.1.2) và đậy cốc bằng miếng kính đồng hồ, lắc hoặc khuấy nếu cần dung dịch tan nhanh.

Nếu cần, lọc dung dịch qua giấy lọc nhanh, cứng, thấm axit, gộp dung dịch lọc được đựng trong một bình tam giác¹⁾. Rửa giấy bằng một lượng nhỏ nước nóng (tổng thể tích của dung dịch lọc không quá 100 ml) và để nguội đến nhiệt độ phòng.

Chuẩn độ bằng dung dịch bạc nitrat 0,025 M (4.2.1), sử dụng thiết bị chuẩn độ điện thế (5.6).

7.3 Phép thử trắng

Tiến hành phép thử trắng, sử dụng quy trình giống như mô tả ở 7.1 và 7.2 nhưng không có mẫu thử. Phép thử nghiệm này đánh giá cả clo trong thuốc thử và clo nhiễm từ không khí của phòng thí nghiệm. Lượng clo trong không khí là không đáng kể.

¹⁾ Thường không cần lọc nếu sử dụng 1 gam phần mẫu thử loại nhiên liệu ít tro, nhưng cần lọc nếu mẫu thử lớn hơn hoặc loại nhiên liệu nhiều tro.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Phương pháp Volhard

Hàm lượng clo trong mẫu phân tích, (W_{Cl}), biểu thị bằng phần trăm khối lượng, theo công thức.

$$W_{Cl} = \frac{3,545 \times c_1 \times (V_2 - V_1)}{m}$$

trong đó

c_1 là nồng độ của dung dịch kali thioxianat (4.3.3), tính bằng mol trên lít;

V_1 là thể tích của dung dịch kali thioxianat (4.3.3) trong phép xác định (7.2.1), tính bằng mililít;

V_2 là thể tích của dung dịch kali thioxianat (4.3.3) trong phép thử trắng (7.3), tính bằng mililít;

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

8.2 Chuẩn độ Mohr

Hàm lượng clo trong mẫu phân tích, (W_{Cl}), biểu thị bằng phần trăm khối lượng, theo công thức.

$$W_{Cl} = \frac{3,545 \times c_2 \times (V_3 - V_4)}{m}$$

trong đó

c_2 là nồng độ của dung dịch bạc nitrat (4.4.1), tính bằng mol trên lít;

V_3 là thể tích của dung dịch bạc nitrat (4.4.1) trong phép xác định (7.2.2), tính bằng mililít;

V_4 là thể tích của dung dịch bạc nitrat (4.4.1) trong phép thử trắng (7.3), tính bằng mililít;

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

8.3 Phương pháp ISE

Hàm lượng clo trong mẫu phân tích, (W_{Cl}), biểu thị bằng phần trăm khối lượng, theo công thức.

$$W_{Cl} = \frac{3,545 \times c_3 \times (V_5 - V_6)}{m}$$

trong đó

c_3 là nồng độ của dung dịch bạc nitrat (4.2.1), tính theo mol/lít;

V_5 là thể tích của dung dịch bạc nitrat (4.2.1) trong phép xác định (7.2.3), tính bằng mililít;

V_6 là thể tích của dung dịch bạc nitrat (4.2.1) trong phép thử trắng (7.3), tính bằng mililít;

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

8.4 Tất cả các phương pháp

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

Các kết quả của việc xác định được nêu trong tiêu chuẩn này ở trạng thái “khô không khí”. Tính toán kết quả ở các trạng thái khác áp dụng TCVN 318 (ISO 1170).

9 Độ chụm

9.1 Giới hạn của 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 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 0,03 % giá trị tuyệt đối.

9.2 Sự chênh lệch tới hạn của độ tái lập

Giá trị trung bình của các kết quả của các phép xác định kép thực hiện trong từng phòng của hai phòng thí nghiệm khác nhau trên các phần mẫu đại diện lấy từ cùng một mẫu sau lần cuối cùng chia mẫu không được chênh nhau quá 0,06 % giá trị tuyệt đối.

10 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) kết quả và phương pháp biểu thị kết quả;
- d) những điều kiện không bình thường được ghi lại trong quá trình xác định;
- e) các thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc coi là tùy ý;
- f) ngày, tháng tiến hành phép thử.

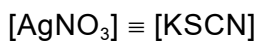
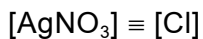
Phụ lục A

(tham khảo)

Dẫn suất các hệ số sử dụng để tính toán kết quả**A.1 Khái quát**

Trong phụ lục này liên quan đến các khối lượng nguyên tử và khối lượng phân tử được trình bày với công thức hoá học đặt trong ngoặc vuông.

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các phép tương đương sau:

**A.2 Phương pháp Volhard**

Phần trăm khối lượng clo trong mẫu, w_{Cl} , tính theo công thức

$$w_{\text{Cl}} = \frac{[(cV - c_1V_1) - (cV - c_1V_2)] \times 35,45}{1000} \times \frac{100}{m}$$

$$\frac{3,545 \times c_1 \times (V_2 - V_1)}{m}$$

trong đó

V là thể tích của dung dịch bạc nitrat (4.2.1) dùng trong phép xác định (7.2.1) và phép thử trắng (7.3), tính bằng mililít;

V_1 là thể tích của dung dịch kali thioxianat (4.3.3) dùng trong phép xác định (7.2.1), tính bằng mililít;

V_2 là thể tích của dung dịch kali thioxianat (4.3.3) dùng trong phép thử trắng (7.3), tính bằng mililít;

c là nồng độ của dung dịch bạc nitrat (4.2.1), tính bằng mol trên lít;

c_1 là nồng độ của dung dịch kali thioxianat (4.3.3), tính bằng mol trên lít;

m là khối lượng phần mẫu thử, tính bằng gam;

35,45 là khối lượng nguyên tử của clo, $[\text{Cl}]$.

A.3 Phương pháp Mohr

Phần trăm khối lượng clo trong mẫu, w_{Cl} , tính theo công thức

$$w_{\text{Cl}} = \frac{c_2 \times (V_3 - V_4) \times 35,45}{1000} \times \frac{100}{m}$$

$$\frac{3,545 \times c_2 \times (V_3 - V_4)}{m}$$

trong đó

c_2 là nồng độ của dung dịch bạc nitrat (4.4.1), tính bằng mol trên lít;

V_3 là thể tích của dung dịch bạc nitrat (4.4.1) dùng trong phép xác định (7.2.2), tính bằng ml;

V_4 là thể tích của dung dịch bạc nitrat (4.4.1) dùng trong phép thử trắng (7.3), tính bằng ml;

m là khối lượng phần mẫu thử, tính bằng gam;

35,45 là khối lượng nguyên tử của clo, [Cl].

A.4 Phương pháp ISE

Phần trăm khối lượng clo trong mẫu, w_{Cl} , tính theo công thức

$$w_{Cl} = \frac{c_3 \times (V_5 - V_6) \times 35,45}{1000} \times \frac{100}{m}$$

$$\frac{3,545 \times c_3 \times (V_5 - V_6)}{m}$$

trong đó

c_3 là nồng độ của dung dịch bạc nitrat (4.2.1), tính bằng mol trên lít;

V_5 là thể tích của dung dịch bạc nitrat (4.2.1) dùng trong phép xác định (7.2.3), tính bằng mililít;

V_6 là thể tích của dung dịch bạc nitrat (4.2.1) dùng trong phép thử trắng (7.3), tính bằng mililít;

m là khối lượng phần mẫu thử, tính bằng gam;

35,45 là khối lượng nguyên tử tương đối của clo, [Cl].