

TCVN 4914 : 2007
ISO 157 : 1996

Xuất bản lần 2

THAN – XÁC ĐỊNH CÁC DẠNG LƯU HUỖNH

Coal – Determination of forms of sulfur

HÀ NỘI – 2007

Lời nói đầu

TCVN 4914 : 2007 thay thế TCVN 4914 : 1989.

TCVN 4914 : 2007 hoàn toàn tương đương với ISO 157 :1996.

TCVN 4914 : 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.

Lời giới thiệu

Đối với nhiều mục đích, biết được tổng hàm lượng lưu huỳnh của than là đủ, nhưng đối với một vấn đề cụ thể như khi cần phân loại và làm sạch than, thì việc biết được sự phân bố lưu huỳnh trong thành phần than và khoáng chất cũng là rất cần thiết.

Thông thường lưu huỳnh tồn tại trong than dưới 3 dạng, đó là:

- a) lưu huỳnh sunfat, tức là lưu huỳnh tồn tại dưới dạng sunfat vô cơ;
- b) lưu huỳnh pyrit, tức là lưu huỳnh tồn tại dưới dạng pirit và maccazit;
- c) lưu huỳnh hữu cơ, tức là lưu huỳnh tồn tại dưới dạng các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ.

Than – Xác định các dạng lưu huỳnh

Coal – Determination of forms of sulfur

Mục 1: Khái quát

1.1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định các phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh sunfat và lưu huỳnh pirit trong than, bao gồm cả than nâu và than non, và tính lượng lưu huỳnh hữu cơ có trong than.

1.2 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 175 (ISO 334) Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định tổng lưu huỳnh – Phương pháp Eschka.

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 4916 (ISO 351) Nhiên liệu khoáng rắn – xác định tổng hàm lượng lưu huỳnh – phương pháp đốt ở nhiệt độ cao.

ISO 1015 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 5068 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 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).

TCVN 4914 : 2007

1.3 Nguyên tắc

Phương pháp nêu trong tiêu chuẩn này sử dụng các tính chất tan khác nhau của sunfat và pirit trong axit clohydric và axit nitric loãng dưới điều kiện đối lưu, có thể tách liên tục từng chất và xác định trực tiếp.

Sơ đồ mô tả quy trình chung được nêu trong Hình 1.

1.4 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử là mẫu dùng để phân tích chung, được chuẩn bị theo TCVN 1963 (ISO 1988) hoặc ISO 5069-2.

Nghiền khoảng 25 g mẫu, sàng qua rây có kích thước lỗ 75 μm và đảm bảo là hàm lượng ẩm cân bằng với độ ẩm phòng thí nghiệm, nếu cần dải mẫu thành lớp mỏng trong thời gian ngắn nhất để đạt được cân bằng.

Trước khi bắt đầu xác định, trộn đều mẫu thử ít nhất 1 phút, tốt nhất trộn bằng các phương pháp cơ học.

Nếu kết quả tính toán khác nhau so với kết quả ở trạng thái “khô không khí” (xem 6.1) thì sau khi cân phần mẫu thử (xem 2.4), sử dụng phần mẫu thử khác để xác định hàm lượng ẩm, theo ISO 1015 hoặc ISO 5068.



CHÚ THÍCH Lưu huỳnh hữu cơ = Tổng hàm lượng lưu huỳnh – (lưu huỳnh sunfat + lưu huỳnh pyrit)

Hình 1 – Sơ đồ mô tả quy trình chung

Mục 2: Tách lưu huỳnh sunfat và lưu huỳnh pyrit

2.1 Nguyên tắc

Phần mẫu thử được chiết bằng axit clohydric loãng để đưa cả lưu huỳnh sunfat và sắt không pyrit vào dung dịch. Lọc để tách sắt pyrit và lưu huỳnh còn dư trong cặn.

2.2 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.

2.2.1 Axit clohydric, đậm đặc, khoảng 36 % khối lượng.

2.2.2 Axit clohydric, loãng, khoảng 15 % khối lượng.

Pha loãng 420 ml axit clohydric (2.2.1) với nước đến 1 lít.

2.2.3 Axit nitric, loãng, khoảng 9 % khối lượng.

Pha loãng 130 ml axit nitric đậm đặc (khoảng 70 % khối lượng) với nước đến 1 lít.

2.3 Thiết bị, dụng cụ

2.3.1 Cân phân tích, có khả năng cân chính xác đến 0,1 mg.

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

2.3.3 Ống sinh hàn hồi lưu, để lắp vừa vào cổ bình hình tam giác 250 ml (xem Hình 2).

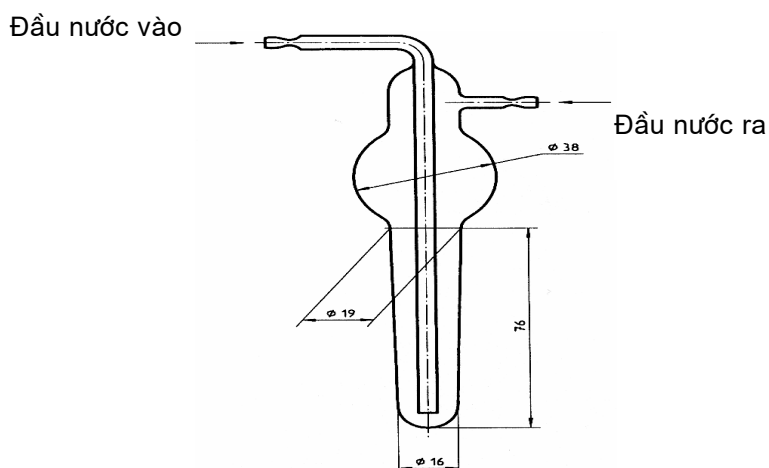
2.4 Cách tiến hành

2.4.1 Phần mẫu thử

Lấy phần mẫu thử có khối lượng cho trong Bảng 1 để xác định tổng hàm lượng lưu huỳnh, cân chính xác đến 0,1 mg.

Bảng 1 – Phần mẫu thử

Tổng hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	Khối lượng phần mẫu thử, g
< 0,7	8
Từ 0,7 đến 2,0	5
> 2,0	2



Hình 2 – Ống sinh hàn dùng để xác định lưu huỳnh sunfat và lưu huỳnh pyrit

2.4.2 Tiến hành chiết

Chuyển phần mẫu thử vào bình hình tam giác, cho thêm 50 ml axit clohydric loãng (2.2.2) và lắp ống sinh hàn hồi lưu (2.3.3) vào cổ của bình. Đun sôi trong 30 phút, đảm bảo rằng dòng nước chảy chậm qua ống sinh hàn. Tháo ống sinh hàn ra và rửa kỹ phía trong bình. Lọc hỗn hợp qua giấy lọc dày trung bình, giấy lọc đã được rửa bằng axit hai lần trong cốc cao. Rửa phần còn lại 3 lần bằng axit clohydric loãng (2.2.2) sau đó rửa thêm 3 lần bằng nước cất nóng, tổng thể tích dung khoảng 30 ml. Giữ lại phần lọc để xác định lưu huỳnh sunfat (xem Phần 3). Ngay khi rửa xong, chuyển giấy lọc vào bình hình tam giác 250 ml, cho thêm 50 ml axit nitric loãng (2.2.3) và giữ lại để xác định lưu huỳnh pyrit (xem điều 4).

Mục 3: Xác định lưu huỳnh sunfat

3.1 Nguyên tắc

Lưu huỳnh sunfat được chiết từ phần mẫu thử bằng axit clohydric loãng được xác định bằng phương pháp khối lượng theo sự kết tủa với bari clorua.

3.2 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.

3.2.1 Hydro peroxit, dung dịch, khoảng 30% khối lượng.

3.2.2 Metyl đỏ, dung dịch chỉ thị.

Hoà tan 1 gam axit benzoic 2-(4-dimethylaminophenylazo), muối natri (metyl đỏ) trong 1 lít nước.

3.2.3 Amoniac, dung dịch đậm đặc không nhỏ hơn 25 % khối lượng.

3.2.4 Axit clohydric, đậm đặc, khoảng 36 % khối lượng.

3.2.5 Kali sunfat, dung dịch khoảng 2 g/l.

Hoà tan khoảng 2 gam kali sunfat trong nước và pha loãng đến 1 lít.

3.2.6 Bari clorua, dung dịch khoảng 85 g/l.

Hoà tan 100 gam bari clorua trong nước và pha loãng đến 1 lít. Lọc trước khi dùng bằng giấy lọc mịn đã rửa axit hai lần hoặc qua lớp đệm giấy lọc.

3.2.7 Bạc nitrat, dung dịch khoảng 17 g/l.

Hoà tan 17 gam bạc nitrat trong nước và pha loãng đến một lít. Bảo quản trong chai thủy tinh màu tối.

3.3 Thiết bị, dụng cụ

3.3.1 Cân phân tích, có khả năng cân chính xác đến 0,1 mg.

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

3.3.3 Lò nung bằng điện, có khả năng duy trì ở nhiệt độ $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, có hệ thống thông gió.

3.3.4 Chén nung, bằng platin, silica hoặc bằng sứ, có dung tích khoảng 25 ml.

TCVN 4914 : 2007

3.3.5 Tấm phẳng, dày 6 mm, làm bằng silica hoặc vật liệu chịu lửa thích hợp khác có thể dễ dàng đặt vào lò (3.3.3).

3.3.6 Chén nung Gooch, làm bằng sứ hoặc thủy tinh nung kết

3.3.7 Tủ sấy bằng không khí, có khả năng duy trì ở nhiệt độ $130\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.8 Phễu lọc hình tam giác, làm bằng sứ, có đường kính 25 mm.

3.4 Cách tiến hành

Để lọc từ phần chiết axit clohydric (xem 2.4.2), cho 5 ml dung dịch hydro peroxit (3.2.1) vào phần nước lọc (2.4.2) và đun sôi trong 5 phút, để chuyển hoàn toàn sắt đến trạng thái oxy hoá + 3. Khi dung dịch còn nóng, cho 2 giọt hoặc 3 giọt dung dịch chỉ thị metyl đỏ (3.2.2), sau đó cho từng giọt dung dịch amoni (3.2.3) cho đến khi dung dịch chuyển sang kiềm tính (màu vàng), và tiếp theo cho thêm khoảng 5 giọt nữa. Lọc chất kết tủa bằng giấy lọc và đổ dung dịch vào cốc 250 ml. Rửa cẩn thận bằng nước nóng, loại bỏ chất kết tủa. Cho cẩn thận từng giọt một axit clohydric đậm đặc (3.2.4) vào phần lọc, cho đến khi màu của dung dịch chuyển sang màu hồng và sau đó thêm khoảng 1 ml nữa. Thể tích dung dịch khoảng 150 ml đến 250 ml.

Dùng pipet cho thêm 25,0 ml dung dịch kali sunfat (3.2.5). Đậy cốc bằng nắp kính đồng hồ, đun nóng cốc cho tới khi dung dịch sôi, sau đó giảm nhiệt cho đến khi hết sôi. Dùng pipet cho thêm 10 ml dung dịch bari clorua nguội (3.2.6) trong thời gian khoảng 20 giây, giữ cho dung dịch bari clorua rơi vào giữa dung dịch nóng, trong quá trình khuấy. Giữ cho dung dịch gần với nhiệt độ sôi, không khuấy trong 30 phút.

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

- a) Lọc tự chảy qua một giấy lọc mịn, ít tro, đã rửa axit hai lần có đường kính từ 100 mm đến 125 mm. Cẩn thận đặt giấy lọc sao cho vừa khít với phễu, phễu cuống dài 60° , sao cho luôn đầy chất lỏng trong quá trình lọc.
- b) Lọc tự chảy qua bột giấy ít tro, giấy lọc đã rửa axit hai lần. Để chuẩn bị bột giấy, cắt giấy lọc đã rửa axit hai lần thành từng phần diện tích khoảng một centimét vuông, cho vào chai với nước đến khi giấy tan hoàn toàn. Đặt phễu lọc hình tam giác (3.3.8) vào trong một phễu lọc có đường kính 75 mm, dùng nút vặn bịt đầu ống phễu và đổ nước vào đến khi hình tam giác ngập hoàn toàn và cổ phễu đầy. Lắc để bột giấy rơi vào phễu lọc hình tam giác tạo thành lớp đệm dày 5 mm và làm phẳng bằng một đĩa thủy tinh có đầu phẳng. Cho nước dư thoát hết bằng cách tháo nút vặn ra khỏi đầu ống phễu và nhẹ nhàng làm bằng các cạnh sắc bằng một đĩa thủy tinh và dùng tháo nước. Cuối cùng rửa phễu lọc lại bằng nước sẵn sàng để dùng. Sau khi chuyển đệm lọc sang chén nung, lau sạch phễu bằng hai nửa tờ giấy lọc ít tro và sau đó chúng được đốt cùng đệm.

c) Hút qua chén Gooch lớp đệm bằng sợi khoáng. Trước khi lọc làm khô chén Gooch và đệm trong 1 giờ tại nhiệt độ $130\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, sau đó đem cân.

Rửa kết tủa bằng nước nóng, không sử dụng quá 250 ml, đến khi còn 20 ml nước rửa cuối cùng không còn màu trắng đục của dung dịch bạc nitrat (3.2.7).

Nếu sử dụng phương pháp a) hoặc b) thì chuyển giấy lọc đệm hoặc ẩm vào chén nung đã cân và đốt trước đó (3.3.4) trên tấm phẳng nguội (3.3.5) và đưa vào trong lò múp (3.3.3) trong khoảng 15 phút tại nhiệt độ $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Làm nguội trong bình hút ẩm và cân.

Nếu sử dụng phương pháp c) Sấy khô chén Gooch và lớp đệm trong một giờ ở nhiệt độ $130\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, làm nguội trong bình hút ẩm và cân lại.

3.5 Phép thử trắng

Tiến hành phép thử trắng theo quy trình như mô tả trong 2.4.2 và 3.4 nhưng không có mẫu thử. Dùng pipet, cho 25,0 ml dung dịch kali sunfat (3.2.5) vào phần lọc trước khi cho dung dịch chỉ thị metyl đỏ (3.2.2).

3.6 Biểu thị kết quả

Hàm lượng lưu huỳnh sunfat của mẫu, $w_{S,S}$, được biểu thị bằng phần trăm khối lượng, tính theo công thức

$$w_{S,S} = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 13,74$$

trong đó

m_1 là khối lượng của phần mẫu thử dùng để chiết xuất bằng axit clohydric, tính bằng gam;

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

m_3 là khối lượng của bari sunfat thu được trong phép thử trắng, tính bằng gam.

CHÚ THÍCH 1 Độ lệch các hệ số sử dụng trong tính toán được nêu ở A.1 trong Phụ lục A.

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

3.7 Độ chụm

3.7.1 Giới hạn của độ lặp lại

Kết quả của các phép xác định kép 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 chênh lệch quá 0,02 % giá trị tuyệt đối.

TCVN 4914 : 2007

3.7.2 Chênh lệch tới hạn của độ tái lập

Giá trị trung bình của các kết quả của các phép xác định kép, được 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 0,03 % giá trị tuyệt đối, ở 95 % mức độ tin cậy.

Mục 4: Xác định lưu huỳnh Pyrit

CHÚ THÍCH 2 Có thể sử dụng phương pháp này để xác định hàm lượng lưu huỳnh pyrit có trong tất cả các loại than. Tuy nhiên, chuẩn độ cuối có thể không thoả mãn đối với than nâu và than non, do đó khuyến cáo trong các trường hợp như vậy chỉ dùng phương pháp đo màu hoặc sử dụng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử.

4.1 Nguyên tắc

Phần còn lại không hòa tan sau khi dùng axit clohydric (xem 2.4.2), tiếp tục được chiết xuất bằng axit nitric loãng để thu sắt pyrit vào dung dịch. Hàm lượng sắt được xác định bằng phương pháp chuẩn độ, phương pháp đo màu hoặc phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử. Hàm lượng lưu huỳnh pyrit của mẫu thử ban đầu được tính từ nồng độ sắt pyrit, với giả thiết hệ số tỷ lệ của FeS_2 là 1 : 2.

4.2 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, thì chỉ dùng hoá chất loại tinh khiết phân tích và chỉ dùng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.2.1 Phương pháp chuẩn độ, so màu và quang phổ hấp thụ nguyên tử

4.2.1.1 Axit nitric, loãng khoảng 9 % khối lượng.

Pha loãng 130 ml axit nitric đậm đặc (khoảng 70% khối lượng) với nước đến 1 lít.

4.2.1.2 Hydrogen peroxit, dung dịch khoảng 30% khối lượng.

4.2.2 Phương pháp chuẩn độ

4.2.2.1 Amoniac, dung dịch đậm đặc, không nhỏ hơn 25% khối lượng.

4.2.2.2 Axit clohydric, loãng, khoảng 15% khối lượng.

Pha loãng 420 ml axit clohydric (2.2.1) với nước đến 1 lít.

4.2.2.3 Thiếc (II) clorua, dung dịch 50 g/l.

Hòa tan 5 g thiếc (II) clorua khan, hoặc 6 g dihydrat trong 50 ml axit clohydric đậm đặc (2.2.1) hâm nóng nếu cần thiết, thêm nước đến 40 ml, để nguội và pha loãng đến 100 ml.

Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi sử dụng

4.2.2.4 Thủy ngân (II) clorua, dung dịch bão hòa.

TCVN 4914 : 2007

Cho 7 g thủy ngân (II) clorua vào 100 ml nước và lắc đều trong 10 phút.

4.2.2.5 Hỗn hợp axit sulfuric/orthophosphoric.

Cho cẩn thận 150 ml axit sunfuric (khoảng 98 % khối lượng) vào khoảng 500 ml nước. Sau đó để hỗn hợp nguội, cho 150 ml dung dịch axit orthophosphoric (khoảng 85 % khối lượng) vào và pha loãng với nước đến 1 lít.

4.2.2.6 Chất chỉ thị natri diphenylamin sunfonat, dung dịch 2 g/l.

Hòa tan 0,2 g natri diphenylamin sunfonat trong nước và pha loãng đến 100 ml.

Bảo quản trong chai thủy tinh tối màu.

4.2.2.7 Kali dicromat, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(K_2Cr_2O_7) = 0,003 \text{ mol/l}$

Hòa tan 0,8826 g kali dicromat (làm khô trước trong 2 giờ ở 150 °C) trong nước và hòa tan đến 1 lít trong bình định mức.

4.2.2.8 Metyl đỏ, dung dịch chỉ thị.

Hòa tan 1 g axit benzoic 2-(4-dimethylaminophenylazo), muối natri (metyl đỏ) trong 1 lít nước.

4.2.3 Phương pháp so màu và quang phổ hấp thụ nguyên tử

4.2.3.1 Sắt, dung dịch gốc tiêu chuẩn.

Hòa tan 0,1000 g dây sắt nguyên chất trong 2,5 ml axit nitric đậm đặc (khoảng 70 % khối lượng) và 7,5 ml nước. Đun sôi để giải phóng các oxit nitơ, để nguội và pha loãng với nước đến 100 ml trong bình định mức. 1 ml của dung dịch gốc chứa 1 mg sắt.

4.2.4 Phương pháp so màu

4.2.4.1 Hydroxylammonium clorua, dung dịch 100 g/l.

Hòa tan 10 gam hydroxylammonium clorua trong nước và pha loãng đến 100 ml.

4.2.4.2 Congo đỏ, giấy chỉ thị.

4.2.4.3 Natri axetat, dung dịch 328 g/l.

Hòa tan 32,8 gam natri axetat khan trong nước và pha loãng đến 100 ml.

4.2.4.4 Phenanthrolin, dung dịch chỉ thị.

Hòa tan 0,625 g 1,10 phenanthroline hydrat hoặc clohydric trong nước và pha loãng đến 250 ml.

Bảo quản trong chai thủy tinh tối màu và loại bỏ dung dịch nếu xuất hiện màu nâu.

4.2.5 Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử

4.2.5.1 Lantan (III) clorua, dung dịch chứa 100 g/l lantan.

Hòa tan 267 g lantan (III) clorua trong nước và pha loãng đến 1 lít.

4.3 Thiết bị, dụng cụ

4.3.1 Cân phân tích, có khả năng cân chính xác đến 0,1 mg.

4.3.2 Dụng cụ thủy tinh có chia độ, phù hợp yêu cầu đối với loại A quy định trong tiêu chuẩn về: *Dụng cụ thủy tinh dùng cho phòng thí nghiệm và các thiết bị liên quan.*

4.3.3 Ống sinh hàn hồi lưu, lắp vừa vào cổ bình hình tam giác 250 ml (xem Hình 2).

4.3.4 Phổ kế quan sát UV-vis, có khả năng đo độ hấp thụ tại 510 nm.

4.3.5 Phổ kế hấp thụ nguyên tử, có khả năng đo độ hấp thụ tại 248,3 nm và 372,0 nm.

4.4 Cách tiến hành

4.4.1 Chuẩn bị dung dịch thử

Lấy bình hình tam giác 250 ml, để chứa phần chiết axit clohydric (xem 2.4.2) và dầm phần cặn, và giấy lọc đã ngâm trong axit nitric, bằng đũa thủy tinh đầu dẹt, tráng đũa ở phần thái ra, Lắp bình ngưng (4.3.3) vào bình hình tam giác và đun hỗn hợp trong 30 phút, đảm bảo là nước chảy từ từ qua nút vặn. Tháo bình ngưng, tráng bình hình tam giác và lọc hỗn hợp qua giấy lọc loại dày trung bình (medium-texture), đã rửa axit hai lần cho vào cốc. Rửa phần cặn ba lần bằng dung dịch axit nitric loãng (4.2.1.1) và rửa thêm ba lần bằng nước nóng, tổng thể tích sử dụng khoảng 30 ml. Loại bỏ phần cặn không tan.

Cho 5 ml dung dịch hydro peroxit (4.2.1.2) vào phần lọc và đun sôi trong 5 phút để phân hủy các màu sinh ra từ phân giải than. Để nguội và xác định hàm lượng sắt của dung dịch thử bằng một trong các phương pháp đã nêu ở 4.4.2, 4.4.3 hoặc 4.4.4.

4.4.2 Kết thúc chuẩn độ

Gia nhiệt dung dịch thử 4.4.1 đến sôi, cho hai hoặc ba giọt dung dịch chỉ thị metyl đỏ (4.2.2.8), để kết tủa xuất hiện, cho từng giọt một vào dung dịch amoniac (4.2.2.1), đến ngưỡng giới hạn (màu vàng) và sau đó thêm 5 giọt nữa. Lọc bằng giấy lọc dai thấm nhanh, và rửa kết tủa bằng nước nóng. Chọc thủng giấy lọc và rửa kết tủa trong cốc 500 ml bằng vòi phun nước nóng. Rót 10 ml axit clohydric loãng (4.2.2.2) nóng vào bộ lọc với phần nhỏ để loại các vết cuối cùng của sắt ra và kết thúc rửa bằng từng lượng nhỏ nước nóng. Điều quan trọng là toàn bộ phần sắt kết tủa phải được loại ra bằng cách rửa. Nếu cần, làm nóng dung dịch để hòa tan sắt hydroxit.

Gia nhiệt dung dịch cho đến sôi và giảm thể tích còn khoảng 20 ml, bằng bay hơi. Dùng pipet hoặc chai nhỏ giọt cho từng giọt dung dịch thiếc (II) clorua (4.2.2.3) vào dung dịch nóng, lắc đều cho đến khi mất màu vàng. Thêm 5 giọt nữa, làm nguội dung dịch nhanh đến nhiệt độ phòng và

TCVN 4914 : 2007

cho ngay 10 ml dung dịch thủy ngân (II) clorua (4.2.2.4). Chất kết tủa mịn thủy ngân (I) clorua được tạo thành.

Cho 15 ml hỗn hợp axit sunfuric/orthophosphoric (4.2.2.5), pha loãng dung dịch đến khoảng 150 ml và 200 ml với nước, thêm 5 giọt dung dịch chỉ thị natri diphenylamin sunfonat (4.2.2.6) và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn kali dicromat (4.2.2.7). Đến gần điểm kết thúc, màu của dung dịch chuyển thành màu xanh lá cây, hoặc xuất hiện lượng lớn sắt, chuyển thành màu xanh lục. Ở trạng thái này, thêm từng giọt dung dịch kali dicromat đến khi màu đổi sang màu xanh tím. Ghi lại thể tích chuẩn độ theo mililít.

CHÚ THÍCH 3 Các mẫu thử chứa lưu huỳnh pyrit lớn hơn 2 % khối lượng, sẽ cần một lượng lớn dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn kali dicromat để chuẩn độ. Để tránh điều này, dung dịch chuẩn độ cần được pha loãng với nước đến thể tích tiêu chuẩn trong bình chuẩn độ với ước số phù hợp được lấy bằng pipet, cần điều chỉnh tương ứng khi tính toán.

4.4.3 Kết thúc phép so màu

4.4.3.1 Chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn

Sử dụng pipet một vạch, chuyển 20 ml dung dịch gốc tiêu chuẩn có sắt (4.2.3.1) vào bình định mức 500 ml, pha loãng với nước tới vạch mức và lắc đều. Lấy các lượng 1 ml, 2 ml, 3 ml ... 10 ml dung dịch này (lấy bằng pipet một vạch) vào các bình định mức 50 ml. Pha loãng mỗi lượng cho 25 ml với nước, thêm 5 ml dung dịch hydroxylammonium clorua (4.2.4.1) và mảnh giấy vuông nhỏ chỉ thị Congo đỏ (4.2.4.2). Chuẩn độ hỗn hợp với dung dịch natri axetat (4.2.4.3) đến khi chỉ thị chuyển sang màu đỏ. Thêm 4 ml dung dịch chỉ thị phenanthroline (4.2.4.4) và pha loãng với nước đến 50 ml. Lắc đều và để yên trong một giờ.

4.4.3.2 Cách xác định

Pha loãng dung dịch thử đã chuẩn bị (4.4.1) với nước trong bình chuẩn độ đến 250 ml, lắc đều.

Dùng pipet lấy a mililít (xem Bảng 2) từ bình hình tam giác vào bình định mức 50 ml và thêm 20 ml nước, 5 ml dung dịch hydroxylammonium clorua (4.2.4.1) và mảnh giấy vuông nhỏ chỉ thị Congo đỏ (4.2.4.2). Chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch natri axetat (4.2.4.3) cho đến khi giấy chỉ thị chuyển sang màu đỏ. Thêm 4 ml dung dịch chỉ thị phenanthroline (4.2.4.4) và pha loãng với nước đến 50 ml. Lắc đều và để yên trong một giờ

Đo sự hấp thụ dung dịch hiệu chuẩn (4.4.3.1) và chuẩn bị dung dịch theo điều này với phổ kế quan sát UV (4.3.4), tại bước sóng 510 nm, sử dụng cuvet có kích thước phù hợp với nước (xem Chú thích 4). Chuyển giá trị hấp thụ của dung dịch thử pha loãng đến khối lượng của sắt tính bằng microgam, bằng cách tham khảo đường hiệu chuẩn (4.4.3.3).

CHÚ THÍCH 4 Khi thực hiện hiệu chuẩn và xác định, tốt nhất là sử dụng các cuvet có cùng kích thước. Nếu các cuvet có kích thước khác nhau thì phải điều chỉnh tương ứng để tính toán kết quả cuối cùng.

Bảng 2 – Ước số a dùng để kết thúc phép so màu

Tổng hàm lượng lưu huỳnh dự kiến % khối lượng	Ước số a ml
< 0,7	2
≥ 0,7	1

4.4.3.3 Xây dựng đường chuẩn

Xây dựng đường chuẩn bằng cách vẽ biểu đồ hàm lượng sắt hấp thụ đo được bằng phổ kế quan sát UV, tính bằng microgam, của dung dịch hiệu chuẩn (4.4.3.1).

4.4.4 Kết thúc phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử**4.4.4.1 Chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn**

Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn bao gồm dải nồng độ dự kiến bằng cách chuyển thể thích hợp dung dịch gốc tiêu chuẩn chứa sắt (4.2.3.1) vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm 20 ml axit nitric loãng (4.2.1.2) và 4 ml dung dịch thiếc (III) clorua (4.2.5.1) vào mỗi bình chuẩn độ. Pha loãng với nước và lắc đều.

4.4.4.2 Cách xác định

Cho 10 ml dung dịch thiếc (III) clorua (4.2.5.1), vào dung dịch hiệu chuẩn (xem 4.4.1). Pha loãng với nước đến 250 ml trong bình chuẩn độ và lắc đều.

Điều chỉnh phổ kế hấp thụ nguyên tử đến bước sóng đối với sắt. Lắp đèn theo hướng dẫn sử dụng thiết bị của nhà sản xuất, đốt ngọn lửa phù hợp.

Điều kiện thích hợp để xác định sắt được nêu trong Bảng 3.

Bảng 3 – Điều kiện phổ kế phù hợp

	Dải tuyến tính	
	từ 0 đến 100 mg Fe/l	từ 0 đến 9 mg Fe/l
Bước sóng	372,0 nm	248,3 nm
Chiều rộng khe hở	0,2 nm	0,2 nm
Chiều dài đầu đốt	50 mm	50 mm
Ngọn lửa	Không khí/axetylen ¹⁾	Không khí/axetylen ¹⁾

¹⁾ Độ dốc, được xác định trong hướng dẫn của nhà sản xuất.

Đo sự hấp thụ dung dịch hiệu chuẩn (4.4.4.1) và chuẩn bị dung dịch theo điều này bằng phổ kế hấp thụ nguyên tử (4.3.5), và ghi lại các số đọc khi thu được các tín hiệu ổn định đối với các giá trị hấp thụ. Lặp lại quá trình đọc ít nhất hai lần và chuyển giá trị hấp thụ thực sang nồng độ của sắt, bằng cách đối chứng với đường hiệu chuẩn (4.4.4.3).

TCVN 4914 : 2007

CHÚ THÍCH

5) Dùng nước để đưa phổ kế về không, và để trắng khi hiệu chuẩn cũng như thử nghiệm.

6) Nếu nồng độ sắt của dung dịch thử vượt quá dải tuyến tính, pha loãng thêm cho phù hợp với dung dịch thử pha loãng ban đầu, tuy nhiên phải cẩn thận để duy trì nồng độ thiếc clorua và axit nitric liên quan đến dung dịch thử ban đầu.

4.4.4.3 Xây dựng đường chuẩn

Xây dựng đường chuẩn bằng cách vẽ biểu đồ nồng độ sắt hấp thụ đo được bằng phổ kế quan sát, tính bằng microgam trên mililít, của dung dịch hiệu chuẩn (4.4.4.1).

4.5 Phép thử trắng

Chuẩn bị dung dịch thử trắng tại cùng một thời gian và sử dụng quy trình như đã nêu trong 2.4.2 và 4.4.1, nhưng không có mẫu thử. Ghi lại thể tích chuẩn độ theo mililít.

Xác định nồng độ sắt của dung dịch thử trắng sử dụng quy trình như đã nêu trong 4.4.2, 4.4.3 hoặc 4.4.4 tại cùng thời điểm.

4.6 Biểu thị kết quả

4.6.1 Kết thúc bằng chuẩn độ

Kết thúc chuẩn độ (xem 4.4.2), hàm lượng lưu huỳnh pirit, $w_{S,p}$, biểu thị bằng phần trăm khối lượng của mẫu, theo công thức

$$w_{S,p} = \frac{V_1 - V_2}{m_1} \times 0,1154$$

trong đó

V_1 là thể tích dung dịch kali dicromat tương đương với sắt pyrit trong dung dịch thử (xem 4.4.2), tính bằng mililít;

V_2 là thể tích của dung dịch kali dicromat tương đương với sắt pyrit trong dung dịch thử trắng (xem 4.5), tính bằng mililít;

m_1 là khối lượng của phần mẫu thử ban đầu để chiết bằng axit clohydric (xem 2.4.1).

CHÚ THÍCH 7 Nguồn gốc các hệ số sử dụng trong tính toán này được nêu ở A.2 trong Phụ lục A.

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

4.6.2 Kết thúc phép so màu

Kết thúc phép so màu (xem 4.4.3), hàm lượng lưu huỳnh pyrit của mẫu, $w_{S,p}$, biểu thị bằng phần trăm khối lượng, theo công thức

$$w_{S,p} = \frac{m_4 - m_5}{V_3 \times m_1} \times 0,0287$$

trong đó

m_4 là khối lượng của sắt trong dung dịch thử loãng (xem 4.4.3.2), tính bằng microgam;

m_5 là khối lượng của sắt trong dung dịch thử nghiệm trắng (xem 4.5), tính bằng microgam;

m_1 là khối lượng của phần mẫu thử ban đầu để chiết xuất bằng axit clohydric (xem 2.4.1).

V_3 là thể tích của phần lấy từ dung dịch thử pha loãng (xem 4.4.3.2).

CHÚ THÍCH 8 Nguồn gốc các hệ số sử dụng trong tính toán này được nêu ở A.3 trong Phụ lục A.

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

4.6.3 Kết thúc phép quang phổ hấp thụ nguyên tử

Kết thúc phép quang phổ hấp thụ nguyên tử (xem 4.4.4), hàm lượng lưu huỳnh pyrit của mẫu thử, $w_{S,p}$, biểu thị bằng phần trăm khối lượng, theo công thức

$$w_{S,p} = \frac{p_{Fe,1} - p_{Fe,2}}{m_1} \times 0,0287$$

trong đó

$p_{Fe,1}$ là nồng độ của sắt trong dung dịch thử loãng (xem 4.4.4.2), tính bằng microgam trên mililit;

$p_{Fe,2}$ là nồng độ của sắt trong dung dịch thử nghiệm trắng (xem 4.5), tính bằng microgam trên mililit;

m_1 là khối lượng của phần mẫu thử ban đầu dùng trong quá trình chiết xuất bằng axit clohydric (xem 2.4.1).

CHÚ THÍCH 9 Nguồn gốc các hệ số sử dụng trong tính toán này được nêu ở A.4 trong Phụ lục A.

TCVN 4914 : 2007

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

4.7 Độ chụm

4.7.1 Giới hạn của độ lặp lại

Kết quả của các phép xác định kép 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 các giá trị trong Bảng 4.

4.7.2 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 các giá trị trong Bảng 4.

Bảng 4 - Độ chụm

Hàm lượng lưu huỳnh pyrit %	Chênh lệch lớn nhất cho phép giữa các kết quả (được tính theo cùng hàm lượng ẩm)	
	Giới hạn độ lặp lại	Chênh lệch tới hạn độ tái lập
< 0,5	0,05 % giá trị tuyệt đối	0,10 % giá trị tuyệt đối
từ 0,5 đến 1,5	0,07 % giá trị tuyệt đối	0,15 % giá trị tuyệt đối
> 1,5	5 % kết quả	10 % kết quả

Mục 5: Xác định lưu huỳnh hữu cơ

5.1 Nguyên tắc

Dưới các điều kiện nêu trong tiêu chuẩn này, lưu huỳnh hữu cơ không tan trong cả axit clohydric loãng và axit nitric loãng, và do đó được xác định theo sự chênh lệch của tổng hàm lượng lưu huỳnh, hàm lượng lưu huỳnh sunfat và hàm lượng lưu huỳnh pyrit.

5.2 Tính kết quả

Tính phần trăm khối lượng lưu huỳnh hữu cơ trong mẫu, bằng phần trăm tổng lưu huỳnh trong mẫu trừ đi tổng phần trăm lưu huỳnh sunfat và lưu huỳnh pyrit trong mẫu, theo TCVN 175 (ISO 334) hoặc TCVN 4916 : 2006 (ISO 351 : 1996).

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

Mục 6: Tính kết quả trên các trạng thái khác và báo cáo thử nghiệm

6.1 Tính kết quả trên các trạng thái khác

Kết quả của các phép xác định được nêu trong tiêu chuẩn này được báo cáo ở trạng thái “khô không khí”. Tính toán kết quả trên các trạng thái khác theo TCVN 318 (ISO 1170).

6.2 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các nội dung sau:

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

Phụ lục A

(tham khảo)

Nguồn gốc các hệ số sử dụng trong công thức tính toán

Trong phụ lục này, khối lượng nguyên tử tương đối và khối lượng phân tử tương đối được ghi bằng công thức hoá học trong ngoặc vuông. Khối lượng nguyên tử tương đối cho trong Bảng A.1 được sử dụng để tính toán.

Nguyên tố	Ký hiệu	Khối lượng nguyên tử tương đối
Bari	Ba	137,33
Crom	Cr	51,996
Sắt	Fe	55,847
Oxy	O	15,999
Kali	K	39,098
Lưu huỳnh	S	32,064

A.1 Lưu huỳnh sunfat (3.6)

Phần trăm tổng lưu huỳnh sunfat trong mẫu thử, $w_{S, s}$, tính theo công thức

$$\frac{m_2 - m_3}{m_1} \times \frac{[S]}{[BaSO_4]} \times 100$$

trong đó

m_1 là khối lượng của phần mẫu thử dùng trong quá trình chiết xuất bằng axit clohydric, tính bằng gam;

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

m_3 là khối lượng của bari sunfat thu được trong phép thử trắng, tính bằng gam.

Do đó

$$w_{S, s} = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 13,74$$

TCVN 4914 : 2007

A.2 Chuẩn độ lưu huỳnh pyrit (xem 4.4.2 và 4.6.1)

Phần trăm tổng lưu huỳnh pyrit trong mẫu, $w_{S,p}$, tính theo công thức

$$\frac{V_1 - V_2}{m_1} \times 2[S] \times \frac{6c}{1000} \times 100$$

trong đó

V_1 là thể tích của dung dịch kali dicromat tương đương với sắt pyrit trong dung dịch thử, tính bằng mililít ;

V_2 là thể tích của dung dịch kali dicromat tương đương với sắt pyrit trong dung dịch thử nghiệm trắng, tính bằng mililít;

c là nồng độ chính xác của dung dịch kali dicromat (4.2.2.7), biểu thị bằng mol $K_2Cr_2O_7$ trên lít;

m_1 là khối lượng của phần mẫu thử dùng trong quá trình chiết xuất bằng axit clohydric, tính bằng gam;

Do đó

$$w_{S,p} = \frac{V_1 - V_2}{m_1} \times 0,1154$$

A.3 Đo màu lưu huỳnh pyrit (xem 4.4.3 và 4.6.2)

Phần trăm tổng lưu huỳnh pyrit trong mẫu thử, $w_{S,p}$, tính theo công thức

$$\frac{m_4 - m_5}{V_3 \times m_1 \times 10^6} \times \frac{2[S]}{[Fe]} \times V \times 100$$

trong đó

m_1 là khối lượng của phần mẫu thử dùng trong quá trình chiết xuất bằng axit clohydric, tính bằng gam;

m_4 là khối lượng của sắt trong dung dịch thử loãng, tính bằng microgam;

m_5 là khối lượng của sắt trong dung dịch thử nghiệm trắng, tính bằng microgam;

V là thể tích của dung dịch thử loãng, tính bằng mililít;

V_3 là thể tích của ước số thu được từ dung dịch thử pha loãng.

Do đó

$$w_{S,p} = \frac{m_4 - m_5}{V_3 \times m_1} \times 0,0287$$

A.4 Hấp thụ nguyên tử lưu huỳnh pyrit (xem 4.4.4 và 4.6.3)

Phần trăm tổng lưu huỳnh pyrit trong mẫu thử, $w_{S,p}$, tính theo công thức

$$\frac{p_{Fe,1} - p_{Fe,2}}{m_1 \times 10^6} \times \frac{2[S]}{[Fe]} \times V \times 100$$

trong đó

$p_{Fe,1}$ là nồng độ của sắt trong dung dịch thử loãng, tính bằng microgam trên mililít;

$p_{Fe,2}$ là nồng độ của sắt trong dung dịch thử nghiệm trắng, tính bằng microgam trên mililít;

V là thể tích của dung dịch pha loãng để thử, tính bằng mililít;

m_1 là khối lượng của phần mẫu thử dùng trong quá trình chiết xuất bằng axit clohydric, tính bằng gam.

Do đó

$$w_{S,p} = \frac{p_{Fe,1} - p_{Fe,2}}{m_1} \times 0,0287$$
