

THAN		TCVN 254 — 86
Phương pháp xác định hàm lượng phot pho		
Уголь Методы определения содержания фосфора	COAL Methods for determi- nation of phosphorus content	Có hiệu lực từ 1-1-1988

Tiêu chuẩn này thay thế cho TCVN 254 — 67, quy định phương pháp xác định hàm lượng photpho trong nhiên liệu: phương pháp so màu và phương pháp thể tích.

1. PHƯƠNG PHÁP THỂ TÍCH (phương pháp trọng tải)

1.1. Nội dung phương pháp

Đốt mẫu nhiên liệu phân tích thành tro, đuổi silic điôxyt bằng axit fluohydric và axit nitric. Kết tủa photpho dưới dạng photpho molipdat. Hòa tan kết tủa bằng natri hydroxit 0,1 N, từ đó tính ra hàm lượng phần trăm photpho.

1.2. Thiết bị và thuốc thử

Bếp điện và bếp cách cát;

Chén bạch kim dung tích 50 ml;

Burét 25 ml;

Giấy lọc băng xanh hay băng đỏ;

Bình nón;

Axit nitric, dung dịch $d = 1,4$;

Axit nitric, dung dịch $d = 1,2$;

Axit fluohydric, dung dịch 38 — 40 %;

Amoni hydroxit, dung dịch $d = 0,51$;

Dung dịch amoni molipdat: 30 g amoni mólipdat hòa tan trong 970 ml nước;

Dung dịch amoni nitrát: 340 g amôni nitrát hòa tan trong 660 ml nước cất;

Dung dịch kali nitrat: 1 g kali nitrat hòa tan trong 1000 ml nước cất;

Dung dịch chỉ thị: 1 g phenonphtalein hòa tan trong 1000 ml rượu etylic;

Dung dịch kali dihydrô photphat: hòa tan 0,392 g kali dihydro photphat đã sấy khô trong bình hút ẩm và nghiền mịn, thêm nước cho đủ 1000 ml. 1 ml dung dịch này chứa 0,100 mg photpho;

Natri hydroxyt, dung dịch 0,1 %;

Axit sunfuric, dung dịch 0,1 %.

1.3. Tiến hành xác định

1.3.1. Đốt mẫu nhiên liệu thành tro theo TCVN 173 — 75. Tro để nguội và nghiền đến lọt hết qua rây 0,06 mm, trộn đều và nung thêm 2 giờ ở nhiệt độ đốt tro.

1.3.2. Cân 1 g tro chính xác đến 0,0002 g cho vào chén bạch kim, thấm ướt bằng mấy giọt nước, cho bốc hơi 2 lần đến khô với axit fluohydric, mỗi lần 5 ml. Tiếp tục cho bốc hơi chậm và thận trọng với 5 ml axit fluohydric và 10 ml axit nitric $d = 1,40$.

Trước khi cho axit vào phải bảo đảm tro hoàn toàn khô.

1.3.3. Lắc chén bạch kim đều bã và axit trộn đều với nhau. Sau khi cho bốc hơi axit đến khô cân, lấy lại bã bằng 20 ml axit nitric ($d = 1,2$). Cho dung dịch bốc hơi đến còn lại một nửa thể tích, dùng nước cất chuyển dung dịch trong chén bạch kim sang một cốc 400 ml, cho bốc hơi dung dịch đến thể tích còn lại khoảng 40 ml. Sau khi thêm 30 ml dung dịch amoni nitrat và 2 ml axit nitric ($d = 1,4$), đun nóng dung dịch đến 75°C rồi rỏ từ từ vào dung dịch mẫu, vừa cho vừa lắc. Nếu không thấy kết tủa ngay hoặc chỉ bị đục thêm vài giọt axit nitric ($d = 1,4$), lắc trong khoảng 2 phút.

1.3.4. Sau khi để yên 3 giờ, chuyển kết tủa lên giấy lọc bằng xanh hoặc đỏ và rửa kết tủa vài lần bằng dung dịch kali nitrat. Để tránh oxy hóa cần giữ kết tủa trên giấy lọc luôn luôn ướt. Để kiểm tra xem kết tủa hoàn toàn chưa thêm vào nước lọc một ít dung dịch amoni mólipdat, nếu kết tủa chưa hoàn toàn phải làm lại.

1.3.5. Hòa tan kết tủa trên giấy lọc bằng 10 ml amoni hydroxit, rửa giấy lọc 3 lần bằng nước nóng. Kết tủa còn sót trên giấy lọc được hòa tan bằng 10 ml amoni hydroxit nữa và rửa bằng 20 ml dung dịch amoni nitrat nóng và nước nóng.

1.3.6. Nước lọc thu nhận được không được quá 100 ml. Sau khi cho vào 1 ml amoni molipdat, đun nóng đến 65°C, cho axit nitric ($d = 1,4$) vào từng giọt, vừa cho vừa lắc sao cho khi kết tủa bắt đầu xuất hiện là lúc đạt nhiệt độ 75°C. Để kết tủa hoàn toàn phải cho thêm 10 giọt axit nitric ($d = 1,4$) nữa.

1.3.7. Sau khi để yên trong 3 giờ, lọc qua giấy lọc bằng xanh hay đỏ, rửa kết tủa bằng dung dịch kali nitrat nguội cho đến khi lấy 10 ml nước rửa thêm vào 1 giọt natri hydroxit 0,1 N và 1 — 2 giọt phenolphthalein và xuất hiện màu hồng thì chứng tỏ là đã rửa sạch hết axit, nên dùng càng ít nước rửa càng tốt.

1.3.8. Chuyển giấy lọc và kết tủa sang một bình nón hay một cốc 400 ml, thêm 20 ml nước, dầm nát giấy lọc, hòa tan kết tủa bằng natri hydroxit 0,1 N, chuẩn lượng natri hydroxit dư bằng axit sunfuric 0,1 N với chỉ thị phenolphthalêin.

1.3.9. Làm thí nghiệm trắng để xác định hàm lượng photpho trong hóa phẩm, khi tính phải trừ đi hàm lượng đó. Để có thể xác định được lượng tạp chất photpho trong hóa phẩm khi làm thí nghiệm trắng cho thêm vào 25 ml dung dịch kali dihydrophosphat mới pha.

Chú thích: Lượng tro dùng để phân tích phải chứa 1 — 4 mg photpho. Nếu hàm lượng photpho trong tro nhiên liệu không quá 0,4 % thì lấy lượng mẫu là 1 g; nếu trong tro nhiên liệu chứa nhiều photpho thì lấy lượng mẫu ít hơn.

1.4. Tính kết quả

1.4.1. Hàm lượng photpho P_{tro} trong tro nhiên liệu tính bằng % theo công thức:

$$P_{tro} = \frac{(a - b) \cdot 0,001347 \cdot 100}{C}$$

Trong đó:

a — thể tích natri hydroxit 0,1 N đã dùng, ml;

b - thể tích axit sunfuric 0,1 N đã dùng để chuẩn lượng natri hydroxit dư, ml;

c - khối lượng mẫu tro nhiên liệu, g;

0,001347 - lượng photpho ứng với 1 ml natri hydroxit 0,1 N.

1.4.2. Hàm lượng photpho trong mẫu nhiên liệu phân tích P^{pt} tính bằng % theo công thức:

$$P^{pt} = \frac{P_{tro} \cdot A^{pt}}{100}$$

Trong đó:

P_{tro} - hàm lượng photpho trong tro nhiên liệu, %;

A^{pt} - độ tro phân tích trong nhiên liệu, xác định theo TCVN 173 - 75, %.

1.5. Sai số cho phép

Khi xác định hàm lượng photpho cho phép sai số theo bảng sau:

%

Hàm lượng photpho P^{pt}	Sai số giữa những lần xác định song song	
	Trong cùng phòng thí nghiệm	Trong những phòng thí nghiệm khác nhau
$< 0,02$	0,002	0,003
$> 0,02 - 0,05$	0,003	0,004
$> 0,05 - 0,10$	0,005	0,006
$> 0,1 - 0,50$	0,020	0,030
$> 0,50$	0,030	0,040

2. PHƯƠNG PHÁP SO MÀU

2.1. Nội dung phương pháp.

Đốt mẫu nhiên liệu thành tro, đuổi silic diôxit bằng axit fluohydric và axit nitric, xác định photpho dưới dạng xanh môlipden bằng phương pháp so màu.

2.2. Thiết bị và thuốc thử.

Máy so màu;

Bếp cách cát;

Chén bạch kim dung tích 50 ml;

Bình định mức 100 ml;

Giấy lọc thường;

Axit nitric, dung dịch $d = 1,6$;

Natri pirôsunfit, dung dịch gồm: 20 g natri pirôsunfit hòa tan trong 80 ml nước. Dung dịch này có thể giữ để sử dụng trong 1 tuần;

Axit fluohydric khoảng 38 – 40%;

Axit sunfuric, dung dịch $d = 1,06$;

Amôni mólipdat dung dịch điều chế bằng cách cho hòa tan 75 g amôni mólipdat trong 500 ml nước, đổ từ từ từng lượng nhỏ axit nitric ($d = 1,4$) vào khuấy đều, để lắng một đêm rồi lọc;

Dung dịch khử :0,2 g mônômetyl parêaminô phênol sunfát (mêtol), 20 g natri sunfit và 1 g pirôsunfit hòa tan trong nước và pha thành 100 ml; dung dịch này có thể giữ để sử dụng trong 1 tuần;

Dung dịch chuẩn phốt phát: hòa tan 0,1756 g kali dihydro phốt phát đã được sấy khô và nghiền nhỏ trong bình định mức 1000 ml bằng nước cất, sau đó thêm nước cất đến vạch và lắc đều. 1 ml dung dịch chuẩn này chứa 0,01 mg phốt pho.

Tất cả các hóa phẩm phải có độ tinh khiết hóa học hoặc tinh tinh khiết phân tích.

2.3. Xây dựng đường chuẩn

2.3.1. Lấy những thể tích dung dịch chuẩn phốt phát lần lượt là 0,5 ml; 1 ml; 2 ml; 3 ml; 4 ml; 5 ml; 6 ml; 8 ml; 10 ml vào các bình định mức 100 ml. Thêm vào mỗi bình 10 ml axit sunfuric ($c = 1,06$) và 5 ml dung dịch natri pyrôsunfit pha loãng với nước cất đến khoảng 60 ml. Cho vào mỗi bình một que thủy tinh, đun sôi cho đến khi đuổi hết sunfua điôxyt và để nguội đến nhiệt độ phòng. Sau đó lấy que thủy tinh ra và rửa. Vừa lắc vừa lần lượt cho vào mỗi bình những lượng dung dịch sau đây; 1 ml dung dịch natri pyrosunfit, 12 ml dung dịch amôni mólipdat, 2 ml dung dịch khử. Thêm nước đến vạch và lắc kỹ.

Cũng theo cách trên điều chế một mẫu trắng chứa tất cả các thuốc thử. Sau 3 giờ để yên ở nhiệt độ phòng trong một nơi tối. Tiến hành so màu với kính lọc đỏ.

2.3.2. Vẽ đường cong chuẩn trên một hệ trục tọa độ: trục hoành ghi hàm lượng photpho tính bằng mg trong dung dịch chuẩn, trục tung ghi trị số mật độ quang tương ứng.

2.4. Tiến hành xác định

2.4.1. Đốt thành tro mẫu nhiên liệu theo TCVN 173-75. Để nguội, nghiền tro đến lọt hết qua rây 0,06 mm. Trộn đều và nung thêm 2 giờ nữa ở nhiệt độ đốt tro.

Cân 0,02 g tro chính xác đến 0,0002 g cho vào chén bạch kim, thấm ướt bằng vài giọt nước, thêm vào 5 ml axit nitric và 5 ml axit sunfuric. Đun trên bếp cách cát cho tới khô. Cho thêm vào 5 ml axit nitric và 5 ml axit fluohydric, đun tới khô, rồi tiếp tục đun thêm 5 phút nữa cho đến khi có khói trắng bốc lên để đuổi hoàn toàn axit fluohydric.

2.4.2. Dùng 20 ml axit sunfuric ($d = 1,06$) để lấy lại bã, đặt chén bằng mặt kính đồng hồ và đun sôi trong khoảng 20 phút. Lọc qua giấy lọc thường cho vào bình định mức 100 ml và rửa kỹ giấy lọc với nước nóng.

Sau khi để nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng, pha nước đến vạch, lắc đều, dùng pipét lấy 5 ml dung dịch cho sang một bình định mức 100 ml khác, thêm 5 ml dung dịch natri pyrôsunfit. Sau khi cho một que thủy tinh vào, đun nóng từ từ cho đến sôi trên bếp cách cát để đuổi hết sunfua điôxyt. Để nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng. Sau đó tiếp tục làm như chỉ dẫn ở điều 2.3,1. của tiêu chuẩn này.

Làm thí nghiệm trắng với những lượng axit fluohydric và axit nitric như khi xác định chính.

Chú thích :

1. Thời gian xử lý tro của nhiên liệu với axit fluohydric, axit nitric, axit sunfuric cần 3-4 giờ. Bã còn lại nói chung tan hoàn toàn trong axit sunfuric ($d=1,06$). Chỉ khi nào có nhiều sắt oxyt thì một phần sẽ không tan và phải lọc.

2. Ion sắt (III), asen (V), vanadi (V) gây ra sai số, vì vậy phải được khử thành sắt (II), asen (III), vanadi (III) trước khi cho molybdát vào. Dùng natri pirosunfit trong dung dịch axit để khử.

3. Dung dịch thí nghiệm phải chứa 10 ml axit sunfuric ($d=1,06$) trước khi cho dung dịch natri pyrosunfit vào, trong đó 5 ml dùng để nấu hủy natri pyrosunfit. Nếu hàm lượng arsen trong tro than cao hơn 0,2% thì phải khử trên bếp cách thủy trên 1 giờ.

Đề tránh lượng sunfua dioxit và pyrosunfit tác dụng với dung dịch mólipdat, trước khi thêm dung dịch này vào cần đun dung dịch mẫu đến khi bốc hơi lên không còn mùi sunfua dioxyt nữa.

4. Với 12 ml dung dịch amôni mólipdat thì chỉ đo được đến 0,400 mg phốtpho trong 100 ml dung dịch cho vào thí nghiệm. Nếu hàm lượng phốtpho cao hơn, phải lấy một lượng ít hơn 5 ml dung dịch sau khi phá mẫu và pha loãng thành 100 ml. Trong trường hợp này trước khi cho 5 ml dung dịch natri pyrosunfit vào dung dịch thí nghiệm phải cho thêm axit sunfuric ($d = 1,06$) để hòa tan bã còn lại sau khi sử lý với axit fluohydric.

2.5. Tính kết quả

2.5.1. Hàm lượng photpho trong tro nhiên liệu P_{tro} tính bằng % theo công thức:

$$P_{tro} = \frac{2.a}{b}$$

trong đó:

a — hàm lượng phốtpho trong dung dịch thí nghiệm, mg;

b — khối lượng tro, g.

2.5.2. Hàm lượng phốtpho trong mẫu nhiên liệu phân tích P^{pt} tính bằng % theo công thức:

$$P^{pt} = \frac{P_{tro} \cdot A^{pt}}{100}$$

trong đó:

P_{tro} — hàm lượng phốtpho trong tro nhiên liệu, %;

A^{pt} — độ tro phân tích trong nhiên liệu, %, xác định theo TCVN 173 — 75.

2.6. Sai số cho phép

Sai số cho phép điều 1.5. trong tiêu chuẩn này.