TCVN TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 12123:2017
ISO 5073:2013

Xuất bản lần 1

THAN NÂU VÀ THAN NON - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG AXIT HUMIC

Brown coals and lignites - Determination of humic acids

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 12123:2017 hoàn toàn tương đương với ISO 5073:2013.

TCVN 12123:2017 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC27 *Nhiên liệu khoáng rắn* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Trong tiêu chuẩn này, axit humic được xác định theo phương pháp thể tích và chuẩn độ các dịch chiết.

Phép thử mang tính thực nghiệm, để đảm bảo các kết quả có thể tái lập, điều quan trọng là thành phần của dung dịch chiết, nhiệt độ và thời gian chiết phải được kiểm soát chặt chẽ. Giá trị 0,59 là tỷ lệ trung bình của hàm lượng cacbon có trong axit humic đối với nhiều loại than nâu và than non, đã được chứng minh là có thể áp dụng. Cũng có thể sử dụng giá trị khác, được xác định trước như mô tả tại Phụ lục A, và có thể áp dụng cho các vùng miền hoặc các quốc gia khác nhau.

Than nâu và than non – Xác định hàm lượng axit humic

Brown coals and lignites – Determination of humic acids

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định các phương pháp thể tích để xác định:

a) hàm lượng axit humic tổng;

b) hàm lượng axit humic tự do,

của than nâu và than non.

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 173 (ISO 1171), *Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định hàm lượng tro.*

TCVN 8620-2 (ISO 5068-2) *Than nâu và than non – Xác định hàm lượng ẩm – Phần 2: Phương pháp khối lượng gián tiếp xác định hàm lượng ẩm trong mẫu phân tích.*

ISO 1213-2, *Solid mineral fuels – Vocabulary – Part 2: Terms relating to sampling, testing and analysis (Nhiên liệu khoáng rắn – Từ vựng – Phần 2: Thuật ngữ liên quan đến lấy mẫu, thử nghiệm và các phép phân tích).*

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 dùng cho các phép phân tích chung).*

3 Thuật ngữ, định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ, định nghĩa nêu trong ISO 1213-2 và các thuật ngữ, định nghĩa sau.

3.1

Axit humic (humic acids)

Nhóm các hợp chất phức hữu cơ, vô định hình có khối lượng phân tử tương đối cao ở dạng axit tự do và các muối kim loại (các humat).

3.2

Axit humic tổng (total humic acids)

Axit humic được chiết bằng dung dịch kiềm natri pyrophosphat.

3.3

Axit humic tự do (free humic acid)

Axit humic được chiết bằng dung dịch natri hydroxit.

4 Nguyên tắc

4.1 Axit humic tổng

Tiến hành chiết mẫu than phân tích với dung dịch kiềm natri pyrophosphat. Cacbon trong các dịch chiết axit humic bị oxy hóa với kali dicromat sau đó chuẩn độ dicromat dư bằng dung dịch chuẩn amoni sắt sulfat.

4.2 Axit humic tự do

Tiến hành chiết mẫu than phân tích bằng dung dịch natri hydroxit. Cacbon trong các chất chiết axit humic bị oxy hóa với kali dicromat sau đó chuẩn độ dicromat dư bằng dung dịch amoni sắt sulfat chuẩn.

5 Hóa chất, thuốc thử

5.1 Natri pyrophosphat, dung dịch chiết kiềm

Hòa tan 15 g natri pyrophosphat tinh thể ($Na_4P_2O_7 \bullet 10H_2O$) và 7 g natri hydroxit trong 1 L nước.

5.2 Dung dịch natri hydroxit

Hòa tan 10 g natri hydroxit trong 1 L nước.

5.3 Dung dịch chuẩn kali dicromat, $c(1/6\ K_2Cr_2O_7)$ = 0,1 mol/L.

Hòa tan 4,903 6 g kali dicromat trong nước, trước đó kali dicromat đã được sấy tại 130 °C. Chuyển vào bình định mức 1 L và dùng nước pha loãng đến vạch mức.

5.4 Dung dịch oxy hóa kali dicromat, $c(1/6\ K_2Cr_2O_7)$ = 0,4 mol/L.

Hòa tan 20 g kali dicromat trong 1 L nước.

5.5 Dung dịch chuẩn độ amoni sắt sulfat $c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]$ = 0,1 mol/L.

Hòa tan 40 g amoni sắt sulfat trong 1 L nước. Thêm 20 ml axit sulfuric đặc. Bảo quản trong chai sẫm màu.

Chuẩn hóa dung dịch chuẩn độ amoni sắt sulfat theo dung dịch kali dicromat chuẩn $c(1/6\ K_2Cr_2O_7) = 0,1$ mol/L (5.3) đối với từng loạt mẫu phân tích.

Dùng pipet lấy 25 ml dung dịch chuẩn kali dicromat (5.3) cho vào bình tam giác dung tích 300 ml. Cho thêm từ 70 ml đến 80 ml nước. Cẩn thận cho vào 10 ml axit sulfuric đặc và 3 giọt chất chỉ thị 1,10-phenantrolin. Sau khi nguội, chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn amoni sắt sulfat cho đến khi dung dịch chuyển sang màu đỏ.

Nồng độ dung dịch amoni sắt sulfat, tính bằng mol trên lít, được tính theo công thức sau:

$$c = 0,1 \times 25/V$$

trong đó

c là nồng độ của dung dịch amoni sắt sulfat, tính bằng mol trên lít;

V là thể tích dung dịch amoni sắt sulfat đã dùng để chuẩn độ.

5.6 Chất chỉ thị 1,10-Phenantrolin

Hòa tan 1,5 g 1,10-phenantrolin và 1 g amoni sắt sulfat trong 100 ml nước. Bảo quản trong chai sẫm màu.

5.7 Axit sulfuric, đậm đặc, ρ_{20} = 1,84 g/ml.

6 Dụng cụ, thiết bị

6.1 Bể ổn nhiệt, được kiểm soát tại nhiệt độ đến (100 ± 1) °C, và ít nhất có bốn hốc.

6.2 Cân, có độ chính xác đến 0,1 mg.

7 Mẫu thử

Chuẩn bị mẫu để xác định các axit humic theo ISO 5069-2.

Để tính toán kết quả trên trạng thái khô, độ ẩm của mẫu phân tích được xác định TCVN 8620-2 (ISO 5068-2).

8 Cách tiến hành

8.1 Chiết các axit humic tổng

Cân (0,2 ± 0,000 2) g mẫu phân tích cho vào bình tam giác. Thêm 150 ml dung dịch chiết kiềm natri pyrophosphat (5.1) và trộn kỹ cho đến khi mẫu ướt đều hoàn toàn. Đặt phễu nhỏ trên bình tam giác và gia nhiệt trong bể ổn nhiệt đang sôi (6.1) trong 2 h, thường xuyên lắc để đảm bảo kết tủa các chất không hòa tan.

Lấy bình tam giác ra khỏi bể ổn nhiệt. Để nguội đến nhiệt độ phòng và chuyển định lượng dịch chiết và cặn vào bình tam giác dung tích 200 ml. Dùng nước pha loãng đến vạch mức và lắc để trộn kỹ.

Xác định axit humic tổng ($w_{HA,t}$) được chiết bởi dung dịch kiềm natri pyrophosphat theo qui định tại 8.3.

8.2 Chiết axit humic tự do

Cân (0,2 ± 0,000 2) g mẫu phân tích cho vào bình tam giác. Thêm 150 ml dung dịch chiết kiềm natri hydroxit (5.2) và trộn kỹ cho đến khi mẫu ướt đều hoàn toàn. Đặt phễu nhỏ trên bình tam giác và gia nhiệt trong bể ổn nhiệt đang sôi (6.1) trong 2 h, thường xuyên lắc để đảm bảo trộn kỹ.

Lấy bình tam giác ra khỏi bể. Để nguội đến nhiệt độ phòng và dùng nước chuyển định lượng dịch chiết và cặn vào bình tam giác dung tích 200 ml. Dùng nước pha loãng đến vạch mức và lắc kỹ để trộn đều.

Xác định axit humic tự do ($w_{HA,f}$) được chiết bởi natri hydroxit theo qui định tại 8.3.

8.3 Xác định axit humic trong dịch chiết

8.3.1 Oxy hóa dịch chiết

Dùng pipet lấy 5 ml dịch chiết trong hoặc đã lọc khô vào bình tam giác có dung tích từ 250 ml đến 300 ml. Dùng pipet lấy 5 ml dung dịch kali dicromat oxy hóa (5.4) vào bình tam giác này. Cẩn thận cho vào 15 ml axit sulfuric đặc (5.7). Cho vào bể ổn nhiệt đang sôi (6.1) và gia nhiệt trong 30 min. Để nguội đến nhiệt độ phòng. Pha loãng đến xấp xỉ 100 ml.

8.3.2 Chuẩn độ dịch chiết

Cho 3 giọt chất chỉ thị 1,10-phenantrolin (5.6) vào dung dịch thu được từ 8.3.1 và tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn độ amoni sắt sulfat (5.5) cho đến khi dung dịch chuyển sang màu đỏ gạch.

8.3.3 Mẫu trắng

8.3.3.1 Mẫu trắng cho phép xác định hàm lượng axit humic tổng

Dùng pipet lấy 5 ml natri pyrophosphat (5.1) cho vào bình tam giác có dung tích từ 250 ml đến 300 ml, cho vào dung dịch kali dicromat oxy hóa (5.4) và axit sulfuric đặc như qui định tại 8.3.1 và thực hiện chuẩn độ như qui định tại 8.3.2.

8.3.3.2 Mẫu trắng cho phép xác định hàm lượng axit humic tự do

Dùng pipet lấy 5 ml natri hydroxit (5.2) cho vào bình tam giác có dung tích từ 250 ml đến 300 ml, cho vào dung dịch kali dicromat oxy hóa và axit sulfuric đặc như qui định tại 8.3.1 và thực hiện chuẩn độ như qui định tại 8.3.2.

9 Biểu thị kết quả

Tính hàm lượng axit humic tổng ($w_{HA,t}$) hoặc hàm lượng axit humic tự do ($w_{HA,f}$) của mẫu phân tích, theo công thức sau:

$$w_{HA} = \frac{(V_0 - V_1) \times 0{,}003 \times c}{0{,}59 \times m} \times \frac{V_e}{V_a} \times 100$$

trong đó

0,003 là khối lượng milimol của cacbon, tính bằng gam trên milimol

V_0 là thể tích dung dịch chuẩn độ amoni sắt sulfat dùng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit;

V_1 là thể tích dung dịch chuẩn độ amoni sắt sulfat dùng để chuẩn độ dịch chiết, tính bằng mililit;

c là nồng độ của dung dịch chuẩn độ amoni sắt sulfat xác định tại 5.5, tính bằng mol trên lít;

V_e là thể tích dịch chiết, tính bằng mililit;

V_a là thể tích đã lấy để chuẩn độ, tính bằng mililit

0,59 là tỷ lệ trung bình của hàm lượng cacbon trong axit humic đối với than nâu và than non (xem chú thích dưới đây).

m là khối lượng của mẫu được lấy dùng cho phép thử, tính bằng gam.

CHÚ THÍCH: Đối với các vùng miền và các quốc gia khác nhau, tỷ lệ trung bình của hàm lượng cacbon có trong axit humic đối với than nâu và than non có thể kiểm tra và xác định trước theo Phụ lục A.

10 Độ chụm của phương pháp - Giới hạn độ lặp lại

Các kết quả của các phép xác định lặp lại hai lần được tiến hành trong cùng phòng thí nghiệm, do cùng một người thực hiện, sử dụng cùng thiết bị, trên hai phần mẫu thử riêng biệt lấy từ cùng một mẫu thử, không được chênh lệch vượt quá các giá trị ghi trong Bảng 1.

Bảng 1 – Độ chụm

Hàm lượng axit humic	Giới hạn độ lặp lại
Đến 20 %	1 % (tuyệt đối)
Trên 20 %	2 % (tuyệt đối)

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các thông tin sau:

a) viện dẫn tiêu chuẩn này bao gồm năm công bố;

b) nhận dạng mẫu thử;

c) kết quả xác định và trạng thái phân tích;

d) các đặc điểm bất thường ghi nhận được trong quá trình thực hiện phép xác định.

Phụ lục A

(qui định)

Xác định tỷ lệ hàm lượng cacbon có trong axit humic của than nâu và than non

A.1 Cân khoảng 10 g mẫu thử than nâu và than non cho vào ba hoặc bốn bình tam giác riêng biệt tùy thuộc vào hàm lượng axit humic có trong mẫu (có thể tạo mẫu axit humic 3 g hoặc 4 g). Dùng pipet lấy một lượng thích hợp dịch chiết kiềm natri pyrophosphat (5.1) cho vào từng bình tam giác tương đương 150 ml/g mẫu phân tích và trộn kỹ cho đến khi mẫu ướt đều. Đặt phễu nhỏ lên bình tam giác và gia nhiệt trong bể ổn nhiệt đang sôi (6.1) trong 2 h, lắc đều để đảm bảo kết tủa các chất không tan.

A.2 Lấy bình tam giác ra khỏi bể, để nguội đến nhiệt độ phòng, ly tâm định lượng trong các bình tam giác trong 5 min. Cho dung dịch vào các cốc thử. Cho HCl (1 + 1) vào dung dịch này cho đến khi axit humic kết tủa hoàn toàn (pH 1 đến pH 3 đối với dung dịch).

A.3 Ly tâm phần lơ lửng. Gạn và bỏ phần dung dịch: Tách cặn bằng giấy lọc trung bình, rửa cặn bằng nước cho đến khi axit humic bắt đầu giải keo (pepti hóa), quá trình này thể hiện bằng sự tạo thành gel hoặc keo (pH 6 đến pH 7 đối với dung dịch lọc).

A.4 Chuyển cặn vào các cốc hoặc bình không màu và sấy tại 105 °C đến 110 °C. Phần cặn đã sấy là mẫu axit humic.

A.5 Cân 1 g mẫu axit humic (A.4), chính xác đến 0,2 mg cho vào đĩa khô, sạch và xác định hàm lượng tro theo TCVN 173 (ISO 1171). Tính hàm lượng axit humic (w_{HA}) của mẫu axit humic như sau:

$$w_{HA} = 100 - w_A$$

trong đó w_A là hàm lượng tro có trong mẫu axit humic, tính theo phần trăm.

A.6 Cân 0,1 g mẫu axit humic (A.4), chính xác đến 0,2 mg cho vào bình tam giác. Cho vào 150 ml dung dịch chiết natri pyrophosphat kiềm (5.1). Lắc kỹ để hòa tan hoàn toàn. Chuyển từ bình tam giác này sang bình định mức dung tích 200 ml, dùng nước pha loãng đến vạch mức. Lắc trộn kỹ, sau đó lọc khô qua giấy lọc trung bình vào bình tam giác. Dùng pipet lấy chính xác 5 ml dung dịch lọc vào bình tam giác 250 ml. Xác định hàm lượng cacbon của mẫu axit humic như qui định tại 8.3.

Tính hàm lượng cacbon (w_C) của mẫu axit humic theo công thức sau:

$$w_C = \frac{(V_0 - V_1) \times 0{,}003 \times c}{m} \times \frac{V_e}{V_a} \times 100$$

trong đó

0,003 là khối lượng milimol của cacbon, tính bằng gam trên milimol

V_0 là thể tích dung dịch chuẩn độ amoni sắt sulfat (5.5) dùng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit;

V_1 là thể tích dung dịch chuẩn độ amoni sắt sulfat (5.5) dùng để chuẩn độ dịch chiết, tính bằng mililit;

c là nồng độ của dung dịch chuẩn độ amoni sắt sulfat xác định tại 5.5, tính bằng mol trên lít;

V_e là thể tích chất chiết, tính bằng mililit;

V_a là thể tích đã lấy để chuẩn độ, tính bằng mililit;

m là khối lượng của mẫu axit humic được lấy dùng cho phép thử, tính bằng gam.

A.7 Hàm lượng cacbon có trong mẫu axit humic được tính như sau:

$$R_C = \frac{w_C}{w_{HA}}$$

trong đó

w_C là hàm lượng cacbon của mẫu axit humic, tính bằng phần trăm (A.6);

w_{HA} là hàm lượng axit humic của mẫu axit humic, tính bằng phần trăm (A.5).