

**TCVN 4920 : 2007
ISO 925 : 1997**

Xuất bản lần 2

**NHIÊN LIỆU KHOÁNG RẮN –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CACBON CACBONAT –
PHƯƠNG PHÁP KHỐI LƯỢNG**

*Solid mineral fuels – Determination of carbonate carbon content –
Gravimetric method*

HÀ NỘI – 2007

Lời nói đầu

TCVN 4920 : 2007 thay thế TCVN 4920 : 1989.

TCVN 4920 : 2007 hoàn toàn tương đương với ISO 925 : 1997.

TCVN 4920 : 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 hàm lượng cacbon cacbonat – Phương pháp khối lượng

*Solid mineral fuels – Determination of carbonate carbon content –
Gravimetric method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp khối lượng xác định cacbon trong cacbonat khoáng liên kết với nhiên liệu khoáng rắn.

CHÚ THÍCH Kết quả thu được bao gồm cả cacbon từ cacbon dioxit ở khí quyển được nhiên liệu hấp thụ.

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 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 2309 : 1980 Coke – Sampling (Cốc – Lấy mẫu).

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).

TCVN 4920 : 2007

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).

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

Mẫu có khối lượng đã biết được xử lý bằng axit clohydric, axit clohydric phản ứng với cacbonat có trong mẫu để giải phóng cacbon dioxit. Cacbon dioxit thu được từ sự phân huỷ của cacbonat được hấp thụ và cân.

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.

CHÚ THÍCH Có thể loại bỏ cacbon đioxit trong nước cất bằng cách đun sôi nhẹ trong vòng 15 phút.

4.1 Axit clohydric, khoảng 3 mol/lit

4.2 Chất hấp thụ hydro sunfua

Bất cứ chất nào trong số các chất sau :

a) đồng (II) phosphat, dạng hạt, kích thước hạt từ 1,2 mm đến 0,7 mm;

CHÚ THÍCH 1 Đồng (II) phosphat dạng hạt có thể chuẩn bị như sau :

Trộn thuốc thử bột đồng (II) phosphat với 1 % dung dịch hồ tinh bột thành hỗn hợp quánh. Ép hỗn hợp qua lá kim loại có đục lỗ đường kính khoảng 1 mm. Sấy khô vật liệu đùn ra ở nhiệt độ 110 °C và sàng để có kích thước yêu cầu.

b) đồng (II) sulfat, được mang trên nền chất mang là đá bột nghiền;

CHÚ THÍCH 2 Chất hấp thụ thích hợp, dựa trên đồng (II) sulfat, có thể được chuẩn bị như sau :

Chuẩn bị đá bột bằng cách đập và sàng để nhận được cấp hạt từ 2,8 mm đến 0,7 mm. Chuyển khoảng 60 gam đá bột đã chuẩn bị vào một chảo làm khô, phủ lên bằng dung dịch đồng (II) sulfat bão hoà, làm bay hơi

đến khô có khuấy đều, rồi gia nhiệt ở nhiệt độ 150 °C đến 160 °C trong 3 giờ đến 4 giờ. Làm nguội trong bình hút ẩm và bảo quản trong chai thủy tinh nút nhám.

c) bạc sunfat, dạng hạt.

4.3 Magie perclorat, khan, kích thước hạt từ 1,2 mm đến 0,7 mm.

CẢNH BÁO Khi loại bỏ magie perclorat đã kiệt, phải làm theo quy định kỹ thuật. Không được cố gắng tái sinh magie perclorat, do có nguy hiểm nổ.

4.4 Natri hydroxit, bảo quản trong môi trường trơ, tốt nhất là loại thô, ví dụ 1,7 mm đến 1,2 mm, và tốt nhất là loại tự chỉ thị.

4.5 Chất thấm ướt, phù hợp để sử dụng trong dung dịch axit

CHÚ THÍCH Tác nhân thấm nước dạng lỏng ở nồng độ 100 ml/l hoặc etanol (95 % thể tích) là phù hợp.

4.6 Thuốc thử cho phép thử kiểm tra

Sử dụng một trong hai loại sau

- a) natri cacbonat khan;
- b) canxi cacbonat khan.

5 Thiết bị, dụng cụ

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

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

5.3 Ống lọc, gồm ống hấp thụ¹⁾ chứa natri hydroxit bảo quản trong môi trường trơ (4.4).

5.4 Cụm bình phản ứng, gồm một bình thót cổ đáy tròn 300 ml lắp với phễu có van, một ống sinh hàn hai lớp và một ống có bầu.

5.5 Các ống hấp thụ, gồm 3 ống hấp thụ a), b) và c) nhồi lần lượt các chất sau:

- a) magie perclorat (4.3) để làm khô khí;
- b) chất hấp thụ hydro sunfit (4.2) tiếp theo là lớp bảo vệ magie perclorat (4.3). Kết nối từ ống này đến ống c) phải được lắp tại đầu thoát ra của ống bằng một van hoặc thiết bị đóng kín khác;

c) natri hydroxit bảo quản trong môi trường trơ (4.4) để hấp thụ cacbon dioxit sinh ra trong bình phản ứng, tiếp theo là lớp bảo vệ magie perclorat (4.3) để hấp thụ nước tạo ra trong phản ứng giữa cacbon dioxit và natri hydroxit. Ống này phải được lắp với khoá van hoặc thiết bị đóng kín khác tại đầu vào hoặc đầu ra.

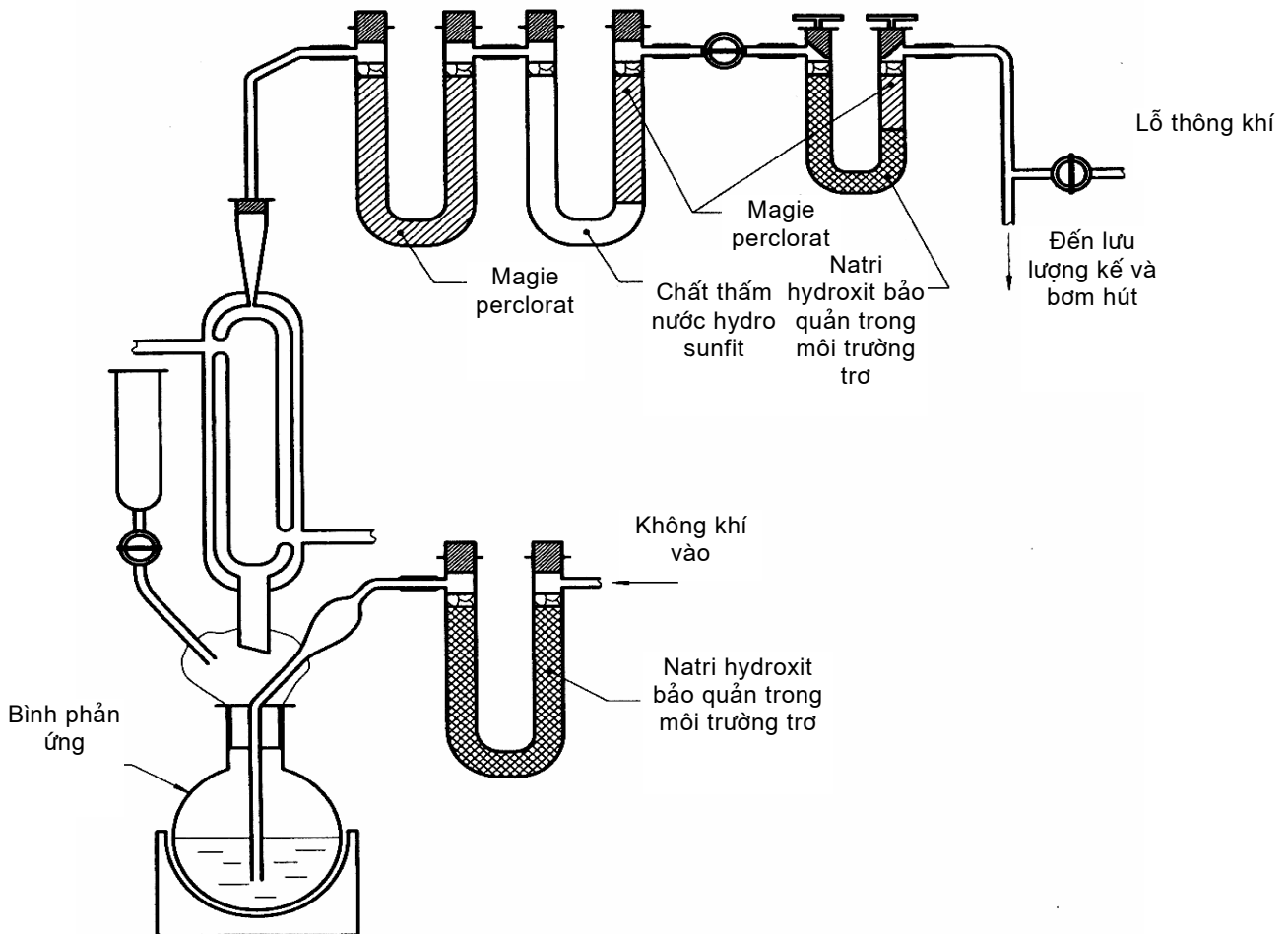
5.6 Thiết bị lưu thông không khí

Bơm hút có khả năng rút không khí với tốc độ 50 ml/phút qua thiết bị, nối qua một lưu lượng kế đến một ống nối chữ T có khoá van (lỗ thông không khí).

5.7 Nguồn nhiệt, dùng cho bình phản ứng

Bếp điện hoặc bếp ga nhỏ cung cấp đủ nhiệt cho bình dung tích 300 ml.

Ví dụ về một bộ dụng cụ lắp ráp phù hợp được minh họa trên Hình 1.



¹⁾ Ống hấp thụ có thể là ống hình chữ U hoặc ống Midvale (loại giảm áp lực ngược và do đó, nguy hiểm rò rỉ) Phía trên của cột thuốc thử phải được đậy bằng nắp bông thuỷ tinh để tránh sự xâm nhập của hạt bụi nhỏ ngoài không khí.

Hình 1 – Bộ dụng cụ lắp ráp phù hợp

6 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử là mẫu phân tích được chuẩn bị phù hợp với TCVN 1693 (ISO 1988), ISO 2309, ISO 5069-2, ISO 9411-1 hoặc ISO 9411-2 tương ứng. Phải đảm bảo hàm lượng ẩm của mẫu cân bằng với môi trường phòng thí nghiệm, nếu cần rải mẫu thành lớp mỏng trong khoảng thời gian ngắn nhất để đạt được cân bằng.

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

Nếu các kết quả được tính toán khác với trạng thái khô không khí (xem điều 8) thì, sử dụng phần khác của mẫu thử (xem 7.2) để xác định hàm lượng ẩm theo phương pháp mô tả trong ISO 687, ISO 1015 hoặc ISO 5068 tương ứng.

7 Cách tiến hành

7.1 Phép thử kiểm tra

Kiểm tra độ kín không khí của thiết bị và trạng thái của các thuốc thử bằng cách tiến hành một phép thử theo quy trình mô tả trong 7.2, nhưng sử dụng khoảng 60 mg thuốc thử kiểm tra (4.6), cân chính xác đến 0,1 mg, thay cho mẫu thử.

Tính khối lượng lý thuyết của cacbon đioxit (xem A.2), dự kiến được giải phóng từ phần mẫu kiểm tra, và so sánh với giá trị đo được. Phép thử là thoả đáng nếu giá trị đo được nằm trong khoảng 10 % giá trị lý thuyết; nếu không thì kiểm tra thiết bị cẩn thận để bịt kín mọi sự rò rỉ và/hoặc nhồi lại thuốc thử. Thử lại cho đến khi đạt được kết quả thoả đáng.

Tiến hành các phép thử kiểm tra sau khi lắp đặt thiết bị ban đầu, sau khi có bất kỳ thay đổi nào của thiết bị hoặc của thuốc thử và trước khi tiến hành một phép thử hoặc một loạt phép thử.

7.2 Phép xác định

7.2.1 Chuẩn bị

Cân 5 gam mẫu chính xác đến 0,01 g, cho vào bình phản ứng rồi thêm 5 giọt chất thấm ướt (4.5) và 100 ml nước. Đóng kín bằng nút cao su và lắc mạnh để làm ướt mẫu. Tháo nút và rửa sạch mẫu bám ở nút trở lại bình. Lắp ráp thiết bị như chỉ dẫn ở Hình 1, đóng kín lỗ thông khí

CHÚ THÍCH Đối với loại nhiên liệu có hàm lượng cacbon cacbonat lớn hơn 0,5 % thì khối lượng mẫu có thể giảm theo tỷ lệ, đến tối thiểu là 0,5 g.

7.2.2 Chuẩn bị điều kiện thử

Thổi không khí qua thiết bị với tốc độ 50 ml/phút trong khoảng 10 phút. Ngừng lưu thông không khí rồi nút kín các đầu của ống hấp thụ cacbon đioxit và đầu ra của ống hấp thụ hydro sunfit đã nối với nó. Tháo ống hấp thụ cacbon đioxit và lau sạch ống hấp thụ bằng vải sạch khô không xơ.

CHÚ THÍCH 1 Ở điều kiện độ ẩm nhất định, việc lau các bộ hấp thụ bằng vải có thể gây ra tích tĩnh điện, và nếu đáng kể có thể ảnh hưởng đến việc cân. Do đó cần xem xét việc sử dụng thiết bị loại bỏ tĩnh điện.

Để ống nguội đến bằng với nhiệt độ phòng và cân lại ống sau 10 phút cho tới khi đạt được khối lượng không đổi, tức là các lượng cân kế tiếp chênh lệch không quá 1 mg.

CHÚ THÍCH 2 Các ống đã dùng để hấp thụ cacbon đioxit, cụ thể là ống Midvale, được phép làm nguội từ từ trong 60 phút trước khi cân. Khi không nối với thiết bị, các ống phải bảo vệ khỏi bị nhiễm bẩn môi trường bằng cách nút kín vòi và lắp ống cao su có nút bịt chắn. Thường cân ống hấp thụ không có nút bịt sau khi lau.

7.2.3 Phản ứng và kết thúc

Lắp lại ống hấp thụ vào thiết bị rồi mở khoá hoặc các nút kín khác trong chuỗi hấp thụ. Rót 25 ml axit clohydric (4.1) vào phễu có khoá, mở lỗ thông khí rồi cho axit vào bình phản ứng. Nút lỗ thông khí và hút không khí qua hệ thống với tốc độ khoảng 50 ml/phút. Nâng dần nhiệt độ của chất lỏng trong bình phản ứng sao cho chất lỏng sẽ sôi sau khoảng 15 phút. Tiếp tục đun sôi trong 30 phút nữa, điều chỉnh mức độ sôi sao cho không bị trào vào ống sinh hàn. Tắt nguồn nhiệt, ngừng lưu thông không khí, tháo ống hấp thụ lau sạch rồi cân như trước (xem 7.2.2).

8 Biểu thị kết quả

Các kết quả có thể biểu thị dưới dạng hàm lượng cacbon cacbonat hoặc hàm lượng cacbon dioxit tương ứng, như sau:

Hàm lượng cacbon của mẫu phân tích, W_C , biểu thị bằng phần trăm khối lượng tính theo công thức sau:

$$W_C = \frac{27,29 \times m_2}{m_1}$$

Hàm lượng cacbon dioxit của mẫu phân tích, W_{CO_2} , biểu thị bằng phần trăm khối lượng tính theo công thức sau:

$$W_{CO_2} = \frac{100 \times m_2}{m_1}$$

trong đó

m_1 là khối lượng của phần mẫu thử, tính bằng gam;

m_2 là phần tăng khối lượng của ống hấp thụ, tính bằng gam.

Báo cáo kết quả là trung bình của phép xác định kép, tính chính xác đến 0,01 %.

Các kết quả của phép thử mô tả trong tiêu chuẩn này được báo cáo ở trạng thái “khô không khí”.

Tính kết quả trên cơ sở khác theo 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 lệch vượt quá các giá trị cho trong Bảng 1 hoặc Bảng 2.

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 chia mẫu cuối cùng không được chênh lệch vượt quá các giá trị cho trong Bảng 1 hoặc Bảng 2.

Bảng 1 – Độ chính xác khi phân tích hàm lượng cacbon cacbonat

Cacbon cacbonat	Chênh lệch lớn nhất cho phép giữa các kết quả (được tính theo cùng hàm lượng ẩm)	
	Cùng phòng thí nghiệm (Độ lặp lại)	Các phòng thí nghiệm khác nhau (Độ tái lập)
đến 0,4 %	0,02 % giá trị tuyệt đối	0,04 % giá trị tuyệt đối
0,4 % và lớn hơn	5 % giá trị tương đối	10 % giá trị tương đối

Bảng 2 – Độ chính xác khi phân tích hàm lượng cacbon dioxit

Cacbon dioxit	Chênh lệch lớn nhất cho phép giữa các kết quả (được tính theo cùng hàm lượng ẩm)	
	Cùng phòng thí nghiệm (Độ lặp lại)	Các phòng thí nghiệm khác nhau (Độ tái lập)
đến 1 %	0,05 % giá trị tuyệt đối	0,1 % giá trị tuyệt đối
1 % và lớn hơn	5 % giá trị tương đối	10 % giá trị tương 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 qui định trong tiêu chuẩn này hoặc coi là tùy chọn;
- 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 các khối lượng phân tử và khối lượng nguyên tử được trình bày bằng công thức hoá học đặt trong ngoặc vuông. Khối lượng nguyên tử nêu trong Bảng A.1 được sử dụng trong tính toán.

Bảng A.1

Nguyên tố	Ký hiệu	Khối lượng nguyên tử
Hyđro	H	1,008
Carbon	C	12,011
Oxy	O	15,999
Natri	Na	22,990
Canxi	Ca	40,078

A.2 Phép thử kiểm tra

Khối lượng lý thuyết của cacbon đioxit, m_{CO_2} , giải phóng từ khối lượng của thuốc thử kiểm tra natri cacbonat, m_{Na} , được tính theo công thức:

$$m_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[Na_2CO_3]} \times m_{Na} = \frac{44,009}{105,998} \times m_{Na} = 0,4152 \times m_{Na}$$

Khối lượng lý thuyết của cacbon đioxit, m_{CO_2} , giải phóng từ khối lượng của thuốc thử kiểm tra canxi cacbonat, m_{Ca} , được tính theo công thức:

$$m_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[CaCO_3]} \times m_{Ca} = \frac{44,009}{100,086} \times m_{Ca} = 0,4397 \times m_{Ca}$$

A.3 Phép xác định

Hàm lượng cacbon cacbonat của mẫu, W_C , tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức:

$$W_C = \frac{[C] \times m_2 \times 100}{[CO_2] \times m_1} = \frac{27,29 \times m_2}{m_1}$$

trong đó

m_1 là khối lượng của phần mẫu thử, tính bằng gam;

m_2 là phần tăng khối lượng của ống hấp thụ, tính bằng gam.