

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 11120:2015

ISO 6228:1980

**SẢN PHẨM HOÁ HỌC SỬ DỤNG TRONG CÔNG NGHIỆP -
PHƯƠNG PHÁP CHUNG ĐỂ XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT
CÁC HỢP CHẤT LƯU HUỖNH, TÍNH THEO SULFAT -
PHƯƠNG PHÁP KHỬ VÀ CHUẨN ĐỘ**

Chemical products for industrial use - General method for determination of traces of sulphur compounds, as sulphate, by reduction and titrimetry

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 11120:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 6228:1980.

TCVN 11120:2015 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC47 Hóa học biên soạn, Tổng Cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Sản phẩm hóa học sử dụng trong công nghiệp - Phương pháp chung để xác định lượng vết các hợp chất lưu huỳnh, tính theo sulfat - Phương pháp khử và chuẩn độ

Chemical products for industrial use – General method for determination of traces of sulphur compounds, as sulphate, by reduction and titrimetry

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chung để xác định lượng vết các hợp chất lưu huỳnh, tính theo sulfat, của sản phẩm hóa học sử dụng trong công nghiệp bằng phương pháp khử và chuẩn độ.

Tiêu chuẩn liên quan đến sản phẩm hóa học có phương pháp được áp dụng sẽ quy định phần mẫu thử được xử lý để chuyển hóa các hợp chất lưu huỳnh thành sulfat, nếu cần, cùng với bất kỳ sự thay đổi cần thiết nào so với quy trình chung.

2 Lĩnh vực áp dụng

Tiêu chuẩn này áp dụng để xác định lượng sulfat (SO_4^{2-}) trong khoảng từ 4,5 μg đến 450 μg , hoặc trong dung dịch hoặc, trong một vài trường hợp, thực hiện trực tiếp trong phần mẫu thử. Thể tích dung dịch lấy để xác định không được chứa quá 2 mL nước, phần mẫu thử không chứa nhiều hơn các giới hạn chấp nhận của các yếu tố gây nhiễu, được quy định trong tiêu chuẩn liên quan đến sản phẩm hóa học có phương pháp được áp dụng.

Sulfat có thể có mặt trong sản phẩm hoặc có thể được sinh ra do quy trình xử lý sơ bộ phù hợp đối với một mẫu chứa các hợp chất lưu huỳnh khác có trong dung dịch thử nghiệm.

Độ chụm dự kiến đạt được $\pm 5\%$.

CHÚ THÍCH: Nếu thay dung dịch khử bằng axit clohydric, có thể xác định được các hợp chất khác của lưu huỳnh như sulfua (nhưng không phải các polysulfua).

3 Nguyên tắc

Trước khi chuyển hóa các hợp chất lưu huỳnh trong phần mẫu thử thành sulfat, nếu cần, và khử ion sulfat thành hydro sulfua bằng hỗn hợp axit iodhydric và axit phosphinic (hypophosphorơ) khi có mặt axit clohydric. Hydro sulfua được cuốn theo dòng nitơ và hấp thụ vào trong dung dịch natri hydroxit pha trong axeton lỏng. Chuẩn độ ion sulfua với dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn thủy ngân (II) axetat hoặc nitrat với sự có mặt của chất chỉ thị 1,5-diphenyl-3-thiocarbazon (dithiizon).

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử có cấp tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Axeton.

4.2 Nitơ, không chứa oxy.

4.3 Natri hydroxit, dung dịch 40 g/mL.

4.4 Dung dịch khử

Rót vào bình dung tích 1000 mL có ba cổ nhám và ống sinh hàn bóng (xem ví dụ Hình 2), dưới dòng nitơ (4.2), lần lượt theo trình tự sau:

- 100 mL dung dịch axit iodhydric, khối lượng riêng (ρ) xấp xỉ 1,71 g/mL, dung dịch khoảng 57 % (theo khối lượng);
- 25 mL dung dịch axit phosphinic (hypophosphorơ) (H_3PO_2), khối lượng riêng (ρ) xấp xỉ 1,21 g/mL, dung dịch khoảng 50 % (theo khối lượng);
- 100 mL dung dịch axit clohydric, khối lượng riêng (ρ) xấp xỉ 1,19 g/mL, dung dịch khoảng 38 % (theo khối lượng);

Lắp ống sinh hàn vào bình dung tích 1000 mL và đun sôi hồi lưu trong khoảng 4 h trong dòng nitơ.

Sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng, duy trì dòng nitơ.

Bảo quản thuốc thử tránh ánh sáng trực tiếp, trong bình thủy tinh sẫm màu, có nút thủy tinh nhám và được làm sạch bằng nitơ (4.2).

Dung dịch được ổn định trong vài tuần.

CHÚ THÍCH: Thuốc thử này phải được chuẩn bị trong tủ hút để loại bỏ lượng hydro chlorua được giải phóng ra.

4.5 Natri sulfat, dung dịch đối chứng tiêu chuẩn $c[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,001 \text{ mol/L}$.

Cân 0,1420 g natri sulfat khan, chính xác đến 0,0001 g, đã sấy trước tại nhiệt độ 110 °C trong 2 h và để nguội trong bình hút ẩm. Hòa tan trong khoảng 100 mL nước và chuyển định lượng dung dịch vào trong bình định mức một vạch dung tích 1000 mL. Pha loãng đến vạch mức và lắc đều.

1 mL dung dịch này chứa 96 $\mu\text{g SO}_4^{2-}$.

4.6 Natri sulfat, dung dịch đối chứng tiêu chuẩn $c[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,0001 \text{ mol/L}$.

Chuyển 100,0 mL dung dịch đối chứng tiêu chuẩn natri sulfat (4.5) vào trong bình định mức một vạch dung tích 1000 mL, pha loãng đến vạch mức và lắc đều.

1 mL dung dịch này chứa 9,6 $\mu\text{g SO}_4^{2-}$.

Chuẩn bị dung dịch này tại thời điểm sử dụng.

4.7 Thủy ngân (II) axetat, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn $c[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,001 \text{ mol/L}$.

Cân 0,3187 g thủy ngân (II) axetat $[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, chính xác đến 0,0001 g. Hòa tan trong khoảng 100 mL nước và chuyển định lượng dung dịch vào trong bình định mức một vạch dung tích 1000 mL. Pha loãng đến vạch mức và lắc đều.

Có thể sử dụng dung dịch thay thế sau:

4.7.1 Thủy ngân (II) nitrat, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn $c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 0,001 \text{ mol/L}$.

Cân $10,83 \pm 0,01$ g thủy ngân (II) oxit (HgO), đổ vào trong cốc có dung tích phù hợp (ví dụ 100 mL) và hòa tan trong 10 mL dung dịch axit nitric, ρ khoảng 1,40 g/mL, dung dịch khoảng 68 % (theo khối lượng). Pha loãng dung dịch, chuyển định lượng vào bình định mức một vạch dung tích 1000 mL, pha loãng đến vạch mức và lắc đều.

CHÚ THÍCH: Dung dịch này cũng có thể được chuẩn bị bằng cách hòa tan 17,13 g thủy ngân (II) nitrat monohydrat $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ trong nước đã axit hóa bằng 1 mL dung dịch axit nitric, ρ khoảng 1,40 g/mL.

Chuyển 20,00 mL dung dịch này vào trong bình định mức một vạch dung tích 1000 mL, pha loãng đến vạch mức và lắc đều.

Chỉ chuẩn bị dung dịch cuối này tại thời điểm sử dụng.

4.8 Thủy ngân (II) axetat, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn $c[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,0001 \text{ mol/L}$.

Chuyển 10,00 mL dung dịch thủy ngân (II) axetat (4.7) vào bình định mức một vạch dung tích 1000 mL, pha loãng đến vạch mức và lắc đều.

Chuẩn bị dung dịch này tại thời điểm sử dụng.

Có thể sử dụng dung dịch thay thế sau:

4.8.1 Thủy ngân (II) nitrat, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn $c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 0,0001 \text{ mol/L}$.

Chuyển 100,0 mL dung dịch thủy ngân (II) nitrat (4.7.1) vào trong bình định mức một vạch dung tích 1000 mL, pha loãng đến vạch mức và lắc đều.

Chỉ chuẩn bị dung dịch cuối này tại thời điểm sử dụng.

CHÚ THÍCH: Nồng độ các dung dịch (4.7, 4.7.1, 4.8 và 4.8.1) được chuẩn bị đủ chính xác, lấy một lượng ion sulfat có nồng độ thấp để xác định. Không cần thiết chuẩn hóa.

4.9 1,5-Diphenyl-3-thiocarbazon (dithizon), dung dịch 0,5 g/L trong axeton (4.1).

Loại bỏ dung dịch sau 2 tuần.

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và

5.1 Thiết bị để khử và hút (một loại, ví dụ trình bày trong Hình 1), tất cả các bộ phận được nối với nhau bằng các khớp nối nối thủy tinh nhám, ngoại trừ khớp nối linh hoạt.

5.2 Micro buret, có vạch chia đến 0,01 mL.

6 Cách tiến hành

CẢNH BÁO: Các hợp chất thủy ngân rất độc và phải được xử lý cẩn thận. Lưu giữ những dung dịch dư thu được từ các phép chuẩn độ và xử lý theo quy định trong Phụ lục C để tránh ô nhiễm nước thải do thủy ngân.

6.1 Phần mẫu thử và chuẩn bị dung dịch thử

Cân khối lượng mẫu thử và chuẩn bị dung dịch thử theo quy trình cụ thể trong tiêu chuẩn liên quan đến sản phẩm hóa học có phương pháp được sử dụng. Dung dịch thử phải đáp ứng các yêu cầu sau:

- Dung dịch chứa không quá 2 mL nước và có chứa khoảng từ 4,5 μg đến 450 μg các ion sulfat (SO_4^{2-}) trong tổng thể tích hoặc trong phần mẫu thử được lấy để xác định.
- Dung dịch không chứa các yếu tố gây nhiễu được qui định trong Phụ lục B hoặc phải được xử lý để loại bỏ các ảnh hưởng của chúng.

CHÚ THÍCH: Nếu sản phẩm là chất lỏng hoặc là chất rắn hòa tan được trong axit, hàm lượng ion sulfat dự kiến của phần mẫu thử trong khoảng từ 4,5 μg đến 450 μg , phần mẫu thử phải được đổ trực tiếp vào trong bình của thiết bị khử (5.1).

6.2 Phép thử kiểm tra

Kiểm tra sự kín khí và cách vận hành của thiết bị (khử các hợp chất lưu huỳnh và thu hồi định lượng hydro sulfua được giải phóng ra) như sau.

Cho 5 mL dung dịch natri hydroxit (4.3), 5 mL axeton (4.1) và 0,1 mL dung dịch dithizon (4.9) vào trong ống thử nghiệm của thiết bị (4.2). Lắc đều và thêm từng giọt dung dịch thủy ngân (II) axetat hoặc nitrat thích hợp, được đưa ra trong Bảng 1, cho đến khi màu chuyển từ vàng sang hồng.

Bảng 1 – Dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn thủy ngân (II) axetat hoặc nitrat

Hàm lượng SO_4^{2-} dự kiến	Dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn thủy ngân (II) axetat hoặc nitrat	Dung dịch đối chứng tiêu chuẩn natri sulfat
μg		
Từ 4,5 đến 60	4.8 hoặc 4.8.1	4.6
Từ 45 đến 450	4.7 hoặc 4.7.1	4.5

CHÚ THÍCH: Nếu dùng một thể tích nhỏ (khoảng 1 mL) dung dịch chuẩn độ 0,0001 mol/L thì cần giảm 1 giọt dung dịch dithizon bổ sung để nhận rõ hơn điểm cuối của phản ứng.

Đổ 2,00 mL dung dịch đối chứng tiêu chuẩn natri sulfat thích hợp (4.5 hoặc 4.6) vào bình khử (5.1) sạch và khô.

Lắp thiết bị (5.1), ví dụ, như trình bày trong Hình 1, trước đó đã được bôi một lớp mỏng mỡ silicon quanh nút thủy tinh nhám hình nón. Khóa van 3, bỏ nút hình nón trên đỉnh phễu nhỏ giọt, rót 15 mL dung dịch khử (4.4) và đậy nút. Vặn chặt tất cả các khớp nối thủy tinh nhám để đảm bảo kín khí hoàn toàn. Mở van 1 và cho dòng nitơ (4.2) đi từ từ qua ống hút sao cho khoảng 2 hoặc 3 bọt bong bóng trong 1 s qua ống vào bình nhận. Mở van 2 và 3 và cho dung dịch khử (4.4) trong phễu nhỏ giọt chảy vào bình khử. Khóa van 2 và 3.

Duy trì dòng nitơ qua ống hút, ngâm bình khử xuống độ sâu khoảng 70 mm trong bồn cách thủy đun sôi khoảng 30 min. Sau đó mở van 2 và 3 và cho nitơ chảy vào phễu nhỏ giọt trong 5 min. Hydro sunfua được giải phóng ra do quá trình khử được hấp thụ vào dung dịch chứa trong bình nhận làm cho dung dịch có màu vàng.

CHÚ THÍCH: Sự xuất hiện màu xanh da trời – xanh lá cây (blue – green) chỉ ra rằng một lượng lớn axit clohydric đã bị cuốn theo. Thử nghiệm phải thực hiện lại, kiểm tra cẩn thận lưu lượng nitơ và hiệu suất làm nguội của bình ngưng.

Tháo thiết bị (5.1) và rửa ống nối với vài mililit hỗn hợp của nước và axeton (4.1) có cùng thể tích, thực hiện việc rửa trong ống thử nghiệm. Chuẩn độ dung dịch nhận được với dung dịch thủy ngân (II) axetat (4.7 hoặc 4.8 là thích hợp) hoặc với dung dịch thủy ngân (II) nitrat (4.7.1 hoặc 4.8.1, là thích hợp) chứa trong micro buret (5.2) cho đến khi xuất hiện lại màu hồng.

Thực hiện phép thử trắng với các thuốc thử, sử dụng cùng một quy trình như kiểm tra thử nghiệm nhưng không sử dụng dung dịch đối chứng tiêu chuẩn natri sulfat (4.5 hoặc 4.6, nếu thích hợp).

Kết quả của phép thử kiểm tra được xem là đạt nếu thể tích dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn thủy ngân (II) axetat hoặc thủy ngân (II) nitrat được sử dụng để chuẩn độ nằm trong khoảng từ 1,90 mL đến 2,10 mL cho phép thử trắng của cùng các thuốc thử. Nếu kết quả nằm ngoài khoảng giới hạn, phải tìm lý do và loại bỏ, ví dụ, kiểm tra khe hở của thiết bị.

6.3 Phép xác định

Thực hiện phép xác định sử dụng quy trình quy định trong 6.2, chú ý là

- Thay 2,00 mL dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn natri sulfat thích hợp bằng phần mẫu thử (6.1) hoặc một phần nhỏ dung dịch thử nghiệm (trong cả hai trường hợp không chứa nhiều hơn 2 mL nước);
- Gia nhiệt bình khử trong bồn cách thủy trong khoảng thời gian quy định trong tiêu chuẩn thích hợp đối với sản phẩm được phân tích để đảm bảo rằng các ion sulfat được chuyển hóa hoàn toàn thành hydro sulfua.

6.4 Phép thử trắng

Thực hiện phép thử trắng sử dụng cùng thuốc thử (bao gồm cả việc chuẩn bị dung dịch thử nghiệm) được dùng trong phép xác định (6.3), và sử dụng cùng một quy trình, nhưng không sử dụng phần mẫu thử (6.1).

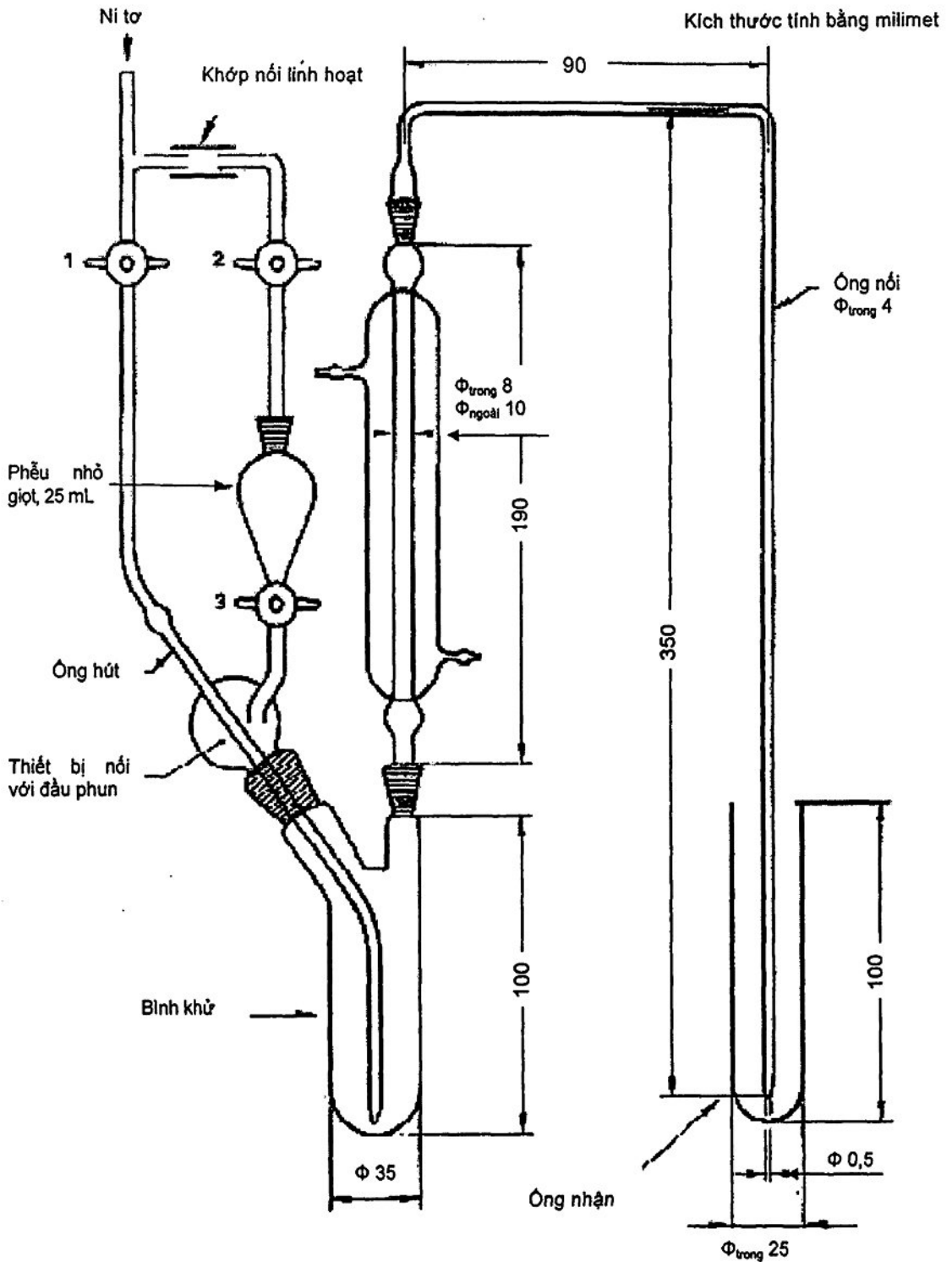
7 Biểu thị kết quả

Tiêu chuẩn liên quan đến sản phẩm sẽ đưa ra công thức áp dụng trong việc tính toán.

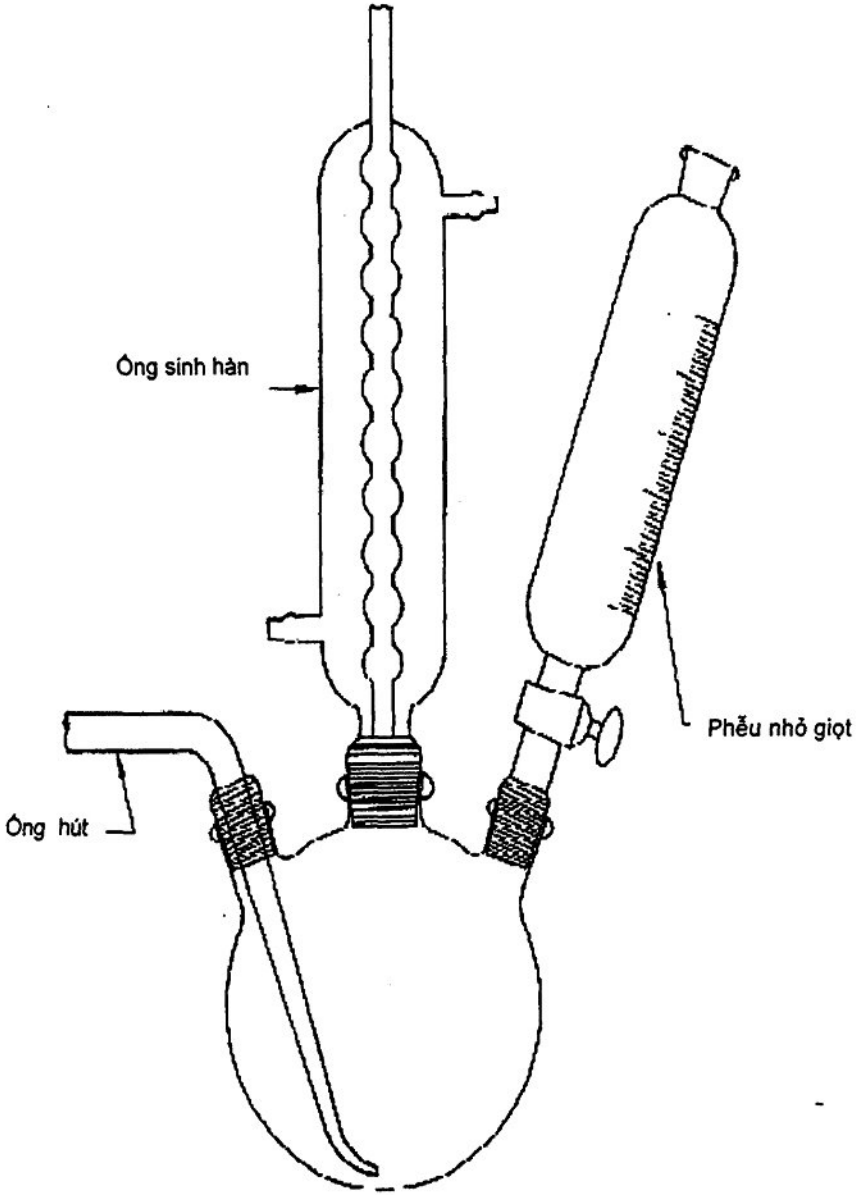
8 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin cụ thể sau:

- a) Mọi thông tin cần thiết để nhận dạng đầy đủ mẫu;
- b) Viện dẫn phương pháp chung sử dụng và tiêu chuẩn liên quan đến sản phẩm được phân tích;
- c) Kết quả thử nghiệm và đơn vị tính được sử dụng;
- d) Mọi dấu hiệu bất thường ghi nhận trong quá trình xác định;
- e) Thao tác bất kỳ không bao gồm trong tiêu chuẩn này hoặc trong tiêu chuẩn liên quan đến sản phẩm được phân tích, hoặc lựa chọn tùy ý.



Hình 1 - Thiết bị điện hình khử và hút



Hình 2 - Thiết bị điển hình đối với việc chuẩn bị dung dịch khử

Phụ lục A

(Tham khảo)

Các phương pháp khoáng hóa các hợp chất hữu cơ để xác định lưu huỳnh có hàm lượng nhỏ

A.0 Các phương pháp dưới đây có thể phù hợp để chuẩn bị dung dịch thử nghiệm từ các hợp chất hữu cơ.

A.1 Đốt trong thiết bị Grote, gồm một ống silic dioxit lắp hai đĩa silic dioxit và một tấm phẳng bị xuyên qua một phần ba. Cuối ống được nối với bình hấp thụ có tấm xốp. Thực hiện việc đốt trong dòng không khí hoặc dòng oxy.

Phương pháp này áp dụng với tất cả các hợp chất hữu cơ đặc biệt hợp chất dạng lỏng và dạng khí.

A.2 Đốt trong thiết bị Wickbold, gồm một ống silic dioxit lắp bình ngưng và bình hấp thụ. Thiết bị phải lắp dụng cụ an toàn để ngăn cháy ngược và lưu lượng kế dùng cho khí oxy và hydro.

Phương pháp này áp dụng với hợp chất dạng lỏng dễ bay hơi và hợp chất dạng khí.

A.3 Đốt trong bom với natri peroxit (bom Parr hoặc thiết bị tương đương). Với phương pháp này, phần mẫu thử được giới hạn trong khoảng từ 200 mg đến 300 mg.

Phương pháp này được áp dụng với hợp chất dạng lỏng khó bay hơi và hợp chất dạng rắn.

A.4 Đốt chất lỏng hữu cơ và chất rắn trong bom nhiệt lượng kế Berthelot-Mahler-Kroecker dưới oxy có áp.

Phương pháp này được áp dụng với hợp chất dạng lỏng và dạng rắn.

A.5 Nung chảy phần mẫu thử với natri carbonat khan trong đĩa hoặc chén nung platin.

Phương pháp này được áp dụng với hợp chất khó bay hơi.

A.6 Đốt phần mẫu thử với hỗn hợp Eschka.

Phương pháp này được áp dụng với hợp chất khó bay hơi.

A.7 Đốt trong bình Schoeniger trong oxy. Với phương pháp này, khối lượng phần mẫu thử rất có hạn chế.

Phương pháp này được áp dụng với hợp chất dạng rắn và với hợp chất dạng lỏng chỉ dùng nôi gelatin.

Sự lựa chọn phương pháp phụ thuộc vào bản chất của hợp chất hữu cơ và trạng thái vật lý của sản phẩm (dạng rắn, lỏng hay khí). Hơn nữa, khối lượng phần mẫu thử đã khoáng hóa phụ thuộc vào hàm lượng lưu huỳnh dự kiến của mẫu.

TCVN 11120:2015

Tất cả các phương pháp phải tương thích với phương pháp chuẩn độ của phép xác định. Trong trường hợp này, tránh đưa các tác nhân oxy hóa và nếu đã có mặt phải phá hủy trước khi tiến hành khử. Đặc biệt, cần tránh sự có mặt của axit nitric hoặc hydro peroxit.

Khi hòa tan sản phẩm đã khoáng hóa, dung dịch phải chứa khoảng 4,5 µg đến 450 µg các ion sulfat (SO_4^{2-}) trong một phần nhỏ được lấy để xác định.

Phụ lục B

(Tham khảo)

Yếu tố gây nhiễu

Việc kiểm tra các chất gây nhiễu phải luôn được thực hiện. Hơn nữa, việc xử lý có thể không bao gồm tất cả các trường hợp có sẵn.

Các loại yếu tố gây nhiễu	Các giới hạn chấp nhận của một phần nhỏ được lấy trong phép xác định	Các xử lý sẵn có nếu vượt quá các giới hạn chấp nhận được
Các peroxit	Không	Đun sôi liên tục trong dung dịch kiềm và thêm dung dịch thiếc (II) clorua
Cr^{6+}	Không	Thêm dung dịch thiếc (II) clorua trong môi trường axit
NO_3^-	Không	Lặp lại sự bay hơi trong môi trường axit clohydric
NO_2^-	Không	Lặp lại sự bay hơi trong môi trường axit clohydric
Các chất oxy hóa nói chung	Không	Khử bằng dung dịch thiếc (II) chlorua
Các hợp chất hữu cơ	-	Xem Phụ lục A
Fe^{3+}	0,1 g	Khử với dung dịch thiếc (II) clorua trong môi trường axit
Cu^{2+}	1 mg	Kết tủa trong môi trường kiềm hoặc natri carbonat bằng cách lọc đồng (II) oxit.
Nước	2 mL	Làm bay nước trong môi trường kiềm
Mo	-	Sự có mặt chất khử đã khử hoàn toàn các các molypdat bằng một lượng phụ thuộc trực tiếp vào hàm lượng molypden. Với sự có mặt của 200 mg thiếc (II) clorua, sẽ khử hoàn toàn.
Hg, Cd, Bi, Pb, Sn, Sb, và As	1 mg	Không gây nhiễu. Sự gây nhiễu do một lượng lớn hơn 1 mg không cần kiểm tra.

Phụ lục C

(Tham khảo)

Loại bỏ thủy ngân từ dung dịch dư thừa

Tất cả các dung dịch dư thừa nhận được từ phép chuẩn độ và bất kỳ dung dịch nào chứa các hợp chất thủy ngân trong bình chứa có dung tích vừa đủ.

Làm kết tủa thủy ngân trong môi trường kiềm với natri sulfua dư.

Oxy hóa lượng dư này bằng hydro peroxit để ngăn thủy ngân hòa tan lại dưới dạng các polysulfua.

Gạn và lọc dung dịch không chứa thủy ngân trước khi bỏ dung dịch thải.

Lượng cặn không hòa tan được chuyển vào bình lưu trữ để thu hồi thủy ngân tiếp theo bởi các công ty chuyên nghiệp.
