TCVN **TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

TCVN 6531 : 1999

ISO 601 : 1981

NHIÊN LIỆU KHOÁNG RẮN – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ASEN –PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG BẠC DIETYLDITHIOCACBAMAT ISO 2590

Solid mineral fuels – Determination of arsenic content using the standard silver diethyldithiocarbamate photometric method of ISO 2590

HÀ NỘI – 2008

Lời nói đầu

TCVN 6531 : 1999 hoàn toàn tương đương với ISO 601:1981.

TCVN 6531 : 1999 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC/27 “Nhiên liệu khoáng rắn” biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn - Đo lường chất lượng đề nghị và được Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường (nay là Bộ Khoa học và Công nghệ) ban hành.

Tiêu chuẩn này được chuyển đổi năm 2008 từ Tiêu chuẩn Việt Nam cùng số hiệu thành Tiêu chuẩn Quốc gia theo quy định tại khoản 1 Điều 69 của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật và điểm a khoản 1 Điều 6 Nghị định số 127/2007/NĐ-CP ngày 1/8/2007 của Chính phủ quy định chi tiết thi hành một số điều của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật.

Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định hàm lượng asen – Phương pháp trắc quang bạc dietyldithiocacbamat ISO 2590

Solid mineral fuels – Determination of arsenic content using the standard silver diethyldithiocarbamate photometric method of ISO 2590

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp trắc quang xác định tổng số asen trong than đá, than nâu, linhit và cốc sử dụng bạc dietyldithiocacbamat phù hợp với ISO 2590.

Phương pháp được áp dụng để xác định asen (As) chứa trong tất cả các dung dịch thử hoặc trong một phần dung dịch được lấy để xác định khoảng từ 1 đến 20 μg tương ứng không nhỏ hơn 1 ppm trong mẫu thử.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 383 Dụng cụ thuỷ tinh thí nghiệm – Đầu nối đáy côn có thể lắp lẫn.

ISO 2590 Phương pháp chung để xác định asen – Phương pháp trắc quang bạc dietyldithiocacbamat.

3 Nguyên tắc

Oxy hoá mẫu bằng axit nitric và sunfuric hoặc bằng hỗn hợp ESKA. Sau đó dùng phương pháp qui định trong ISO 2590 khử asen bằng kẽm trong môi trường axit sunfuric hoặc axit clohidric với sự tạo thành arsin và hấp thụ của arsin trong dung dịch bạc dietyldithiocacbamat trong pyridine, theo dõi bằng dụng cụ trắc quang việc hình thành màu đỏ tía do xuất hiện keo bạc tại điểm cực đại của đường cong hấp thụ (bước sóng khoảng 540 nm).

Chú thích – Phản ứng tạo thành keo bạc là:

$$AsH_3 + 6Ag(DDTC) = 6Ag + 3H(DDTC) + As(DDTC)_3$$

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích chỉ sử dụng thuốc thử có độ tinh khiết phân tích, chỉ sử dụng nước cất hoặc nước có độ sạch tương đương. Tất cả các thuốc thử và kẽm trong thực tế phải không có asen

hoặc có với hàm lượng rất thấp. Cùng với thuốc thử qui định ở điều 4 của ISO 2590 còn có các yêu cầu sau.

4.1 Axit sunfuric, đậm đặc, ρ 1,84 g/ml, (cho 7.2).

4.2 Axit nitric, đậm đặc, ρ 1,42 g/ml, (cho 7.2).

4.3 Axit clohidric, ρ 1,18 g/ml, (cho 7.1).

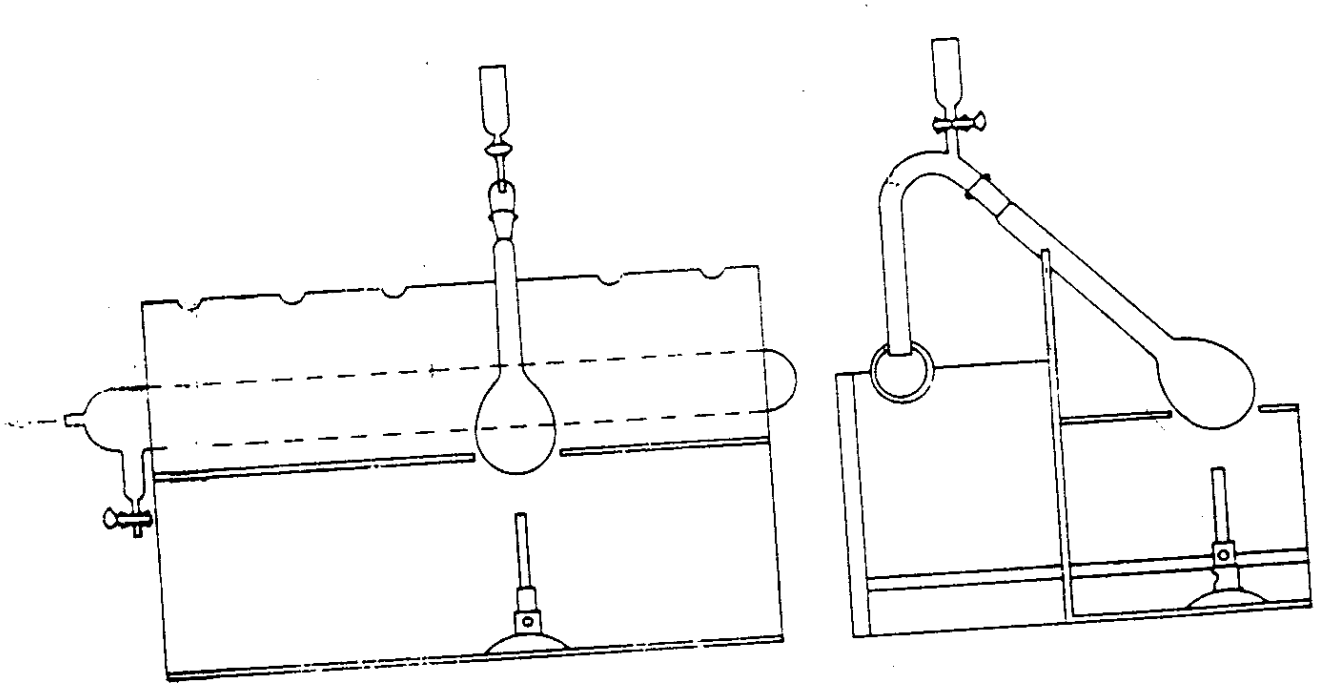
4.4 Hỗn hợp ESKA (cho 7.1)
Trộn hai phần khối lượng magie oxit nhẹ đã nung khô với một phần natri (hoặc kali) cacbonat khan. Hỗn hợp phải lọt hoàn toàn qua rây cỡ lỗ 212 μm.

5 Dụng cụ

Tất cả dụng cụ thuỷ tinh phải được chế tạo từ thuỷ tinh borosilicat. Các mối ghép thuỷ tinh nhám khi sử dụng phải tuân theo các yêu cầu qui định ở ISO 383. Cần sử dụng phải có độ chính xác đến 0,1 mg.

Cùng với các dụng cụ qui định ở điều 5 của ISO 2590 còn có các yêu cầu sau.

5.1 Dụng cụ thuỷ phân (xem hình vẽ) (cho 7.2), gồm có



Hinh 1 Thiết bị để oxyhoá khô mẫu

5.1.1 Bình Kjeldahl, dung tích 300 ml, lắp khít với ống nối thuỷ tinh nhám 24/29 theo yêu cầu ISO 383.

5.1.2 Các ống khói, đường kính ngoài khoảng 28 mm khít với phễu nhỏ giọt dung tích không nhỏ hơn 15 ml và hình côn thuỷ tinh nhám 24/29 phù hợp với yêu cầu của ISO 383. Các ống khói có thể là một nhánh rời hoặc được lắp bằng các mối ghép thuỷ tinh nhám.

5.1.3 Bộ phận triết khói, gồm một ống thuỷ tinh đường kính khoảng 40 mm, một đầu kín và một đầu kéo dài nối tiếp với bơm nước. Ống nối với khoá vòi tháo nước và có dãy mép lỗ phù hợp với số lượng ống khói.

5.1.4 Bơm nước.

5.1.5 Giá thuỷ phân - loại có một số vị trí, mỗi vị trí được đặt một bình Kjeldahl nghiêng 45° so với giá đỡ bộ phận triết khói.

5.2 Lò múp (cho 7.1) nung nóng bằng điện, vùng giữ nhiệt độ không thay đổi ở 800 ± 25°C. Thông gió qua lò múp đảm bảo đổi khí năm lần/phút.

Chú thích – Số khí thông qua trong phút có thể đánh giá được bằng cách dùng ống pito tĩnh và áp kế nhạy để đo dòng khí thổi qua lò múp.

5.3 Chén (cho 7.1), bằng sứ hoặc silic, dung tích khoảng 25 ml.

5.4 Tấm cách ly (cho 7.1), bằng silic, dày 6 mm hoặc có kích thước tương đương để dễ di chuyển vào lò múp (5.2).

6 Chuẩn bị mẫu

Mẫu than hoặc cốc phải là mẫu phân tích (sấy khô không khí) được nghiền lọt qua rây cỡ lỗ 212 μm. Mẫu phải được trộn đều ít nhất là 1 phút, phù hợp là trộn bằng phương tiện cơ giới, ngay trước khi tiến hành thử.

7 Tiến hành thử

7.1 Phương pháp oxy hoá khô

7.1.1 Cân chính xác đến 0,1 mg khoảng 1 g mẫu thử trong thìa.

7.1.2 Chuyển mẫu thử (7.1.1) vào chén (5.3) có chứa khoảng 2 g hỗn hợp ESKA (4.4). Dùng thìa nhỏ trộn cẩn thận rồi phủ tiếp 1 g hỗn hợp ESKA (4.4).

7.1.3 Đặt chén lên tấm cách ly (5.4), cho tấm cách ly và chén vào trong lò múp nguội (5.2) rồi nung nóng lò đến nhiệt độ 800°C. Duy trì nhiệt độ này trong 5 h. Lấy chén ra để nguội.

7.1.4 Chuyển định lượng hỗn hợp đã nung vào một bình. Rửa chén bằng 10 ml nước nóng rồi chuyển nước rửa vào bình. Thêm 20 ml axit clohidric (4.3) để hoà tan hỗn hợp.

7.1.5 Chuyển định lượng vào bình nón (xem điều 5.1.1 ISO 2590) toàn bộ dung dịch hoặc một phần dung dịch chứa khoảng từ 1 μg đến 20 μg asen rồi pha loãng đến 40 ml.

Chú thích – Với phần dung dịch đã lấy thì lượng axit clohidric phải thêm vào đủ để đảm bảo nồng độ HCl khoảng 3 mol/l.

7.2 Phương pháp oxy hoá ướt

7.2.1 Cân chính xác đến 0,1 mg khoảng 1 g mẫu thử.

7.2.2 Chuyển mẫu thử (7.2.1) vào bình Kjeldahl khô sạch (5.1.1) vỗ nhẹ cổ bình. Lắp dụng cụ (5.1) như ở hình vẽ, trong tủ thông khói tốt. Thêm 7 ml axit sunfuric (4.1) và 3,5 ml axit nitric (4.2) bằng phễu nhỏ giọt, quay bình để cuốn mẫu bám ở cổ bình xuống dưới.

7.2.3 Sau khi phản ứng ban đầu lắng giảm, đun nóng cẩn thận bình để phản ứng xảy ra êm dịu và không sủi bọt. Tiếp tục đun nóng bình trong cùng điều kiện cho tới khi chỉ còn thấy khói của axit sunfuric. Thêm 0,2 ml đến 0,4 ml axit nitric (4.2) bằng phễu nhỏ giọt và đổ axit từng giọt vào bình.

Chú thích – Nếu khi thêm axit hỗn hợp mà xảy ra sủi bọt mạnh, dùng vải thấm ướt cuốn vào cổ bình rồi đun nóng gián đoạn để giảm bớt sủi bọt.

7.2.4 Đun nóng từ 2 phút đến 3 phút đến khi không còn khói nâu đặc nữa. Lặp lại việc thêm axit nitric và đun nóng, định kỳ quay bình để các chất có cacbon bám ở thành bình rơi xuống, cho đến khi tất cả các chất có cacbon thấy được đã oxyhoá và dung dịch có màu vàng lục nhạt. Cách này mất 1,5 h đến 2,0 h hoặc lâu hơn trong trường hợp ngoại lệ đối với một số mẫu cốc.

Chú thích – Đối với 15 phút đầu khi đun nóng mẫu than, hỗn hợp phản ứng là một khối giống hắc ín; sau đó nó thay đổi từ màu đen sang màu nâu đỏ sẫm, màu hổ phách và cuối cùng là màu vàng lục nhạt.

Nếu sau 45 phút đun nóng, chất lỏng vẫn giữ màu đen thì đó là:

a) tiến hành ở nhiệt độ quá thấp và axit nitric không phản ứng với mẫu; tăng nhiệt độ để chưng cất axit nitric dư, rồi tiếp tục oxy hoá bình thường như mô tả ở trên, hoặc

b) tiến hành ở nhiệt độ quá cao, axit nitric bị chưng cất mà không phản ứng; làm nguội, thêm axit nitric và đun nóng hỗn hợp như mô tả ở trên.

7.2.5 Đun nóng bình mạnh hơn cho tới khi xuất hiện khói trắng và để bốc khói trong 5 phút. Làm nguội bình đến nhiệt độ phòng, tháo phễu nhỏ giọt và bộ phận lắp ống khói, rồi thêm một vài hạt thuỷ tinh vào lẫn các chất chứa trong bình.

Chú thích – Nếu trở lại màu hổ phách hoặc màu đỏ thẫm, thêm tiếp 0,2 ml đến 0,4 ml axit nitric, đun đến bốc khói và để bốc khói trong 5 phút.

7.2.6 Cẩn thận thêm 10 ml nước, đun đến khi xuất hiện khói trắng rồi cho bốc khói nhẹ nhàng trong 10 phút. Làm nguội bình đến khi ngừng phát sinh khói trắng, thêm 0,2 ml axit nitric, đun nóng lại bình và để bốc khói trong 10 phút nữa.

7.2.7 Chắc chắn oxyhoá hoàn toàn, làm nguội bình đến nhiệt độ phòng và lặp lại các thao tác qui định trong 7.2.6.

7.2.8 Làm nguội bình đến nhiệt độ phòng, thêm 10 ml nước, đun đến bốc khói và để bốc khói trong 20 phút. Thêm tiếp 10 ml nước, đun đến bốc khói và để bốc khói 10 phút rồi làm nguội.

Chú thích – Cần đảm bảo tất cả các vết axit nitric phải được loại trừ, nếu không thì phép thử sẽ không có giá trị.

7.2.9 Chuyển định lượng vào bình nón (xem điều 5.1.1 của ISO 2590) toàn bộ dung dịch hoặc một phần dung dịch chứa khoảng từ 1 μg đến 20 μg asen rồi pha loãng đến 40 ml.

Chú thích – Với phần dung dịch đã lấy thì lượng axit sunfuric phải thêm vào đủ để đảm bảo nồng độ H_2SO_4 khoảng 2 mol/l.

7.3 Thí nghiệm trắng

Xem điều 6.2 của ISO 2590.

7.4 Chuẩn bị đường cong hiệu chuẩn

Xem điều 6.3 của ISO 2590.

7.5 Tiến hành

Xem điều 6.4 của ISO 2590

8 Biểu thị kết quả

Tính hàm lượng asen (As) biểu thị bằng phần trăm khối lượng theo công thức:

$$As = \frac{a \times 10^{-4}}{m}$$

trong đó

a là đương lượng asen đối với phép đo quang kế của dung dịch thử nhỏ hơn đương lượng asen của mẫu trắng, tính bằng microgam;

m là khối lượng mẫu thử hoặc khối lượng vật liệu có trong phần dung dịch thử, tính bằng gam.

Tính hàm lượng asen (III) oxit (As_2O_3) biểu thị bằng phần trăm khối lượng theo công thức:

$$As_2O_3 = As \times 1,3204$$

Kết quả được tính chính xác đến 0,000 1% (m/m).

9 Độ chính xác của phương pháp

9.1 Độ lặp lại

Các kết quả phân tích mẫu đúp thực hiện trong các thời gian khác nhau do cùng một người thao tác với cùng dụng cụ thiết bị trên hai lượng cân lấy từ cùng một mẫu (xem điều 6) không được khác nhau lớn hơn giá trị ghi trong bảng.

9.2 Độ tái lập

Giá trị trung bình các kết quả phân tích mẫu đúp tiến hành ở hai phòng thí nghiệm khác nhau trên hai lượng cân lấy từ cùng một mẫu (xem điều 6) không được khác nhau lớn hơn giá trị ghi trong bảng.

Hàm lượng asen (III) oxit (As_2O_3) % (m/m)	**Độ lặp lại**	**Độ tái lập**
Nhỏ hơn 0,000 6	0,000 1 % tuyệt đối	0,000 1 % tuyệt đối
Bằng hoặc lớn hơn 0,000 6	± 10% giá trị trung bình của hai kết quả	± 10% giá trị trung bình của hai kết quả