

# TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 7984:2018

ISO 15237:2016

nhiên liệu khoáng rắn - xác định hàm lượng thủy ngân TỔNG TRONG THAN

*Solid mineral fuels - Determination of total mercury content of coal*

## Lời nói đầu

TCVN 7984:2018 thay thế TCVN 7984:2008.

TCVN 7984:2018 hoàn toàn tương đương với ISO 15237:2016.

TCVN 7984:2018 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

Thủy ngân xuất hiện tự nhiên trong than, là một nguyên tố có thể được giải phóng ra trong quá trình đốt than.

Việc xác định hàm lượng thủy ngân tổng trong than không thể hoàn thành bằng cách tro hóa và quá trình thủy phân vì tính dễ bay hơi của nguyên tố.

Lượng thu hồi có thể thu được bằng cách thực hiện chính xác theo quy trình quy định trong tiêu chuẩn này.

Hiện nay để có sẵn các phương pháp xác định hàm lượng thủy ngân tổng nhanh hơn. Nếu áp dụng các phương pháp này, điểm quan trọng là phải công bố phương pháp này không có độ chệch, khi so sánh phương pháp chuẩn cho thấy các giá trị độ lặp lại và độ tái lập là như nhau hoặc tốt hơn so với các giá trị nêu trong phương pháp chuẩn (xem Điều 10).

## NHIÊN LIỆU KHOÁNG RẮN - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG THỦY NGÂN TỔNG TRONG THAN

*Solid mineral fuels - Determination of total mercury content of coal*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định quy trình xác định hàm lượng thủy ngân tổng trong than.

### 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 công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các bản sửa đổi (nếu có).

TCVN 200 (ISO 1928), *Nhiên liệu khoáng rắn - Xác định giá trị tỏa nhiệt toàn phần bằng phương pháp bom đo nhiệt lượng và tính giá trị tỏa nhiệt thực*.

TCVN 318 (ISO 1170), *Than và cốc - Tính kết quả phân tích ở những trạng thái khác nhau*.

TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm - Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*.

TCVN 8620-2 (ISO 5068-2), *Than nâu và than non - Xác định hàm lượng ẩm - Phương pháp khối lượng gián tiếp*.

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 linhít - Nguyên tắc lấy mẫu - Phần 2: Chuẩn bị mẫu để xác định hàm lượng ẩm và để phân tích chung)*.

ISO 13909-4, *Hard coal and coke - Mechanical sampling - Part 4: Coal - Preparation of test samples (Than đá và cốc - Lấy mẫu cơ học - Phần 4: Than - Chuẩn bị mẫu thử)*.

### 3 Thuật ngữ và định nghĩa

Không có thuật ngữ và định nghĩa được liệt kê trong tiêu chuẩn này

### 4 Nguyên tắc

Đốt mẫu trong bom oxy, các dạng thủy ngân được tạo thành trong khi đốt được hấp thụ trong nước. Các dạng thủy ngân xuất hiện trong nước được khử bằng thiếc clorua và xác định lượng thủy ngân bằng phép đo quang phổ hấp thụ nguyên tử hơi nước nguội không dùng ngọn lửa.

Theo các báo cáo việc thay thế thiếc clorua bằng lithi borohydrua ( $\text{LiBH}_4$ ) và natri borohydrua ( $\text{NaBH}_4$ ) trong quá trình khử có kết quả thỏa đáng; các phòng thí nghiệm sử dụng những chất khử trên phải chứng minh rằng hiệu quả tương đương với việc sử dụng thiếc clorua.

### 5 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 thuốc thử loại tinh khiết phân tích.

**5.1 Nước**, phù hợp với loại 1 của TCVN 4851 (ISO 3696).

**5.2 Oxy**, không có chất cháy và có độ tinh khiết ít nhất là 99,5 %.

**5.3 Dung dịch axit nitric**, 10 % thể tích, chuẩn bị bằng cách pha loãng 100 ml axit nitric đậm đặc (khối lượng riêng tương đối 1,42) bằng nước đến 1 L. Dung dịch 10 % phải có hàm lượng thủy ngân nhỏ hơn 0,1  $\mu\text{g/l}$ .

**5.4 Dung dịch gốc thủy ngân tiêu chuẩn**, 1 000  $\mu\text{g/ml}$ , chuẩn bị bằng cách hòa tan 1,0 g thủy ngân nguyên chất trong 5 ml dung dịch axit nitric 25 % thể tích và pha loãng đến 1 000 ml.

CHÚ THÍCH 1 Dung dịch gốc thủy ngân tiêu chuẩn được chuẩn bị từ dung dịch thủy ngân đã được chứng nhận, bán sẵn trên thị trường.

CHÚ THÍCH 2 Có thể sử dụng các muối hoặc oxit thủy ngân khác có độ tinh khiết cao hơn (> 99,9 %) có điều chỉnh để phù hợp với khối lượng cần lấy.

**5.5 Dung dịch thủy ngân tiêu chuẩn**, 0,1  $\mu\text{g/ml}$ , chuẩn bị bằng cách pha loãng 5,0 ml dung dịch gốc thủy ngân tiêu chuẩn (5.4) bằng nước đến 500 ml sau đó pha loãng 10,0 ml dung dịch trung gian bằng nước đến 1 L.

Cần chuẩn bị dung dịch thủy ngân tiêu chuẩn hàng ngày.

**5.6 Dung dịch kali pemanganat**, 50 g/l, chuẩn bị bằng cách hòa tan 5 g kali pemanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) trong nước và pha loãng đến 100 ml.

Hàm lượng thủy ngân trong kali pemanganat phải thấp hơn 0,05  $\mu\text{g/g}$ .

**5.7 Dung dịch hydroxylamoni clorua**, 15 g/l, chuẩn bị bằng cách hòa tan 1,5 g hydroxylamoni clorua ( $\text{HONH}_2\text{Cl}$ ) trong nước và pha loãng đến 100 ml.

Hàm lượng thủy ngân trong hydroxylamoni clorua phải thấp hơn 0,005  $\mu\text{g/g}$ .

**5.8 Dung dịch chất khử thiếc clorua**, 100 g/l, chuẩn bị bằng cách hòa tan 10 g thiếc clorua ngậm hai phân tử nước ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) trong 45 ml dung dịch axit hydrocloric đậm đặc (khối lượng riêng tương đối 1,19) và cẩn thận pha loãng bằng nước đến 100 ml.

Hàm lượng thủy ngân trong thiếc clorua ngậm hai phân tử nước phải thấp hơn 0,01  $\mu\text{g/g}$ .

CHÚ THÍCH Ngoài ra xem Chú thích 1 của 10.2 về việc sử dụng kỹ thuật phun.

## 6 Thiết bị, dụng cụ

**6.1 Cân**, có khả năng cân chính xác đến 0,1 mg.

**6.2 Bom đốt oxy**, có cấu tạo theo TCVN 200 (ISO 1928). Sợi đốt được làm bằng bạch kim hoặc hợp kim crom-niken. Bom đốt được cấu tạo bằng vật liệu sao cho không ảnh hưởng đến quá trình đốt sản phẩm. Đặc biệt, bom đốt được chế tạo từ vật liệu không chứa thủy ngân. Có thể kiểm tra bằng cách rửa bề mặt bên trong bằng axit nitric loãng (50 ml, 10 % thể tích), và xác định hàm lượng thủy ngân trong nước rửa. Hàm lượng thủy ngân của mỗi bom phải nhỏ hơn 0,01 µg. Bom đốt được thiết kế sao cho chất lỏng của sản phẩm đốt được thu hồi hoàn toàn.

**CẢNH BÁO Bom đốt phải được kiểm tra định kỳ về các dấu hiệu ăn mòn sinh ra do sử dụng axit mạnh trong quy trình.**

**6.3 Chén nung silica**, đặt vừa trong bom đốt oxy.

**6.4 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử**, có hệ thống phân tích thủy ngân bay hơi lạnh không ngọn lửa, bao gồm hệ thống tuần hoàn khép kín hoặc hệ thống một lần mở.

## 7 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử là mẫu để phân tích chung chuẩn bị tương ứng theo ISO 5069-2, hoặc ISO 13909-4 tùy mục đích thử nghiệm. Phải đảm bảo hàm lượng ẩm của mẫu phải cân bằng với hàm lượng ẩm phòng thí nghiệm, nếu cần, rải mẫu thành lớp mỏng trong thời gian ngắn nhất để đạt sự cân bằng.

Trước khi xác định, trộn đều mẫu thử ít nhất 1 min, tốt nhất là trộn bằng máy.

Nếu kết quả tính toán khác so với kết quả ở trạng thái khô không khí (xem Điều 11), thì sau khi cân phần mẫu thử, sử dụng phần còn lại của mẫu thử để xác định hàm lượng ẩm theo phương pháp mô tả trong TCVN 8620-2 (ISO 5068-2).

## 8 Cách tiến hành đốt bom oxy

### 8.1 Khái quát

Trước khi sử dụng rửa sạch các bộ phận bên trong của bom đốt (thân, nắp và cặp điện cực) bằng cách nhúng chìm vào dung dịch axit nitric 10 %, trong khoảng 5 min sau đó rửa kỹ bằng nước. Sử dụng khăn giấy lau khô thân bom đốt và vòng đệm. Lặp lại các bước rửa giữa mỗi lần xác định.

### 8.2 Đốt than

Cân khoảng 1 g mẫu thử, chính xác đến 0,1 mg, cho vào chén trước khi đốt.

Lắp ráp hệ thống đốt sử dụng sợi đốt và dây đốt.

Dùng pipet lấy 10 ml nước cho vào đáy bom đốt và lắp bom.

Nạp oxy (5.2) vào bom đến áp suất 3 MPa.

Đặt bom đốt đã lắp xong trong dụng cụ đo nhiệt lượng chứa 2 L nước và cho đốt tại điểm đốt/quy định. Sau đó để yên bom đốt trong dụng cụ đo nhiệt lượng trong 10 min trước khi lấy ra.

Làm khô bề mặt bên ngoài của bom bằng khăn giấy, giữ bom đứng thẳng, cẩn thận trước khi xả khí trong bom với chu kỳ 2 min.

## 9 Chuẩn bị dung dịch thử

Tháo bom đốt ra và cẩn thận rửa toàn bộ bề mặt bên trong bằng nước, kể cả chén, gom toàn bộ lượng nước rửa trong bom.

Sử dụng xilanh một lần, chuyển nước rửa bom vào bình định mức 100 ml có chứa 10 ml dung dịch axit nitric (5.3). Rửa bom bằng nước, cho lượng nước rửa đó vào bình định mức. Cho 0,5 ml dung dịch kali pemanganat (5.6) và lắc. Pha loãng bằng nước đến vạch mức.

Tiến hành phép xác định trắng thực hiện đúng như quy trình nêu trên nhưng không có mẫu than.

Trong trường hợp khi thiết kế bom đã sử dụng 1 g mẫu thử, thì chỉ lấy một lượng mẫu nhỏ hơn là phù hợp.

**CHÚ THÍCH** Việc chuyển nước rửa bom bằng ống tiêm, là rất quan trọng vì thực tế cho thấy trên vòng đệm của một số dụng cụ đo nhiệt lượng là nguồn gây nhiễm thủy ngân có thể chuyển qua ren của thân bom. Trong trường hợp này, nếu đổ nước rửa bom ra ngoài, nghĩa là kết quả của việc gây nhiễm thủy ngân rất lớn do tiếp xúc giữa nước rửa và ren trên thân bom. Đối với loại dụng cụ đo nhiệt lượng, ban đầu không thấy nhiễm bẩn thì chuyển bằng ống tiêm là không cần thiết. Trong mọi phân tích cần có các chứng cứ thu được từ phép xác định trắng.

## **10 Phân tích hấp thụ nguyên tử**

### **10.1 Hiệu chuẩn**

Chuẩn bị các thủy ngân tiêu chuẩn trên nền phù hợp 3,0 µg/l, 5,0 µg/l, và 10,0 µg/l bằng cách dùng pipet lấy 3,0 ml, 5,0 ml và 10,0 ml phần mẫu thử của 0,1 µg/ml dung dịch thủy ngân tiêu chuẩn (5.5) vào bình chia vạch 100 ml, cho 10 ml dung dịch axit nitric (5.3) 10 % và pha loãng bằng nước đến vạch mức. Cho dung dịch kali pemanganat (5.6) nhỏ giọt để dung dịch ổn định cho đến khi màu pemanganat không đổi trong khoảng 60 s.

Đo độ hấp thụ của mỗi dung dịch nền phù hợp theo 10.2. Để hiệu chuẩn các dụng cụ, vẽ đồ thị độ hấp thụ của mỗi dung dịch nền phù hợp theo các nồng độ tương ứng. Phản ứng của mẫu được so sánh với đường chuẩn.

**CHÚ THÍCH** Có thể áp dụng quy trình kiểm tra khác là sử dụng các lượng chất phân tích tiêu chuẩn cho vào dung dịch cuối cùng.

### **10.2 Quy trình phân tích**

Chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn theo 10.1, dung dịch thử và dung dịch trắng chuẩn bị theo Điều 9 và được xử lý như sau:

Chuyển dung dịch đã chuẩn bị vào bình không có thủy ngân và gia nhiệt ở 90 °C trong khoảng 60 min trên thiết bị cô hoặc bếp cách thủy. Làm nguội

Chuyển dung dịch đã chuẩn bị vào bình phản ứng, thêm 5 ml dung dịch hydroxylamoni clorua (5.7) vào dung dịch. Khi màu của pemanganat nhạt đi, chờ 30 s và thêm 5 ml chất khử, dung dịch thiếc clorua (5.8).

Do các thiết bị đo là khác nhau nên trong tiêu chuẩn này không nêu chi tiết việc sử dụng cho từng thiết bị. Phụ thuộc vào thiết bị đo được sử dụng, có thể cần thiết để sử dụng hết 100 ml mẫu đã chuẩn bị, hoặc một phần mẫu thử đã chuẩn bị. Sử dụng bất kỳ phương pháp nào, các mẫu thử, các dung dịch tiêu chuẩn và các mẫu trắng đều được xử lý theo các cách giống nhau.

Trực tiếp nối bình với máy quang phổ hấp thụ nguyên tử hơi lạnh không ngọn lửa (6.4) để thực hiện việc xác định thủy ngân.

Độ hấp thụ của mỗi dung dịch thử và dung dịch trắng được so sánh với đường chuẩn (xem 10.1) và ghi lại nồng độ cuối cùng, tính bằng µg/l.

**CHÚ THÍCH 1** Giai đoạn khử thủy ngân có thể được cải tiến bằng cách sử dụng kỹ thuật phun dòng, trong đó các hóa chất được cấp tự động vào dụng cụ. Thực nghiệm cho thấy, khi sử dụng thiếc clorua, dung dịch thiếc clorua ngâm hai phần tử nước 1 % (khối lượng/thể tích) trong axit clohydric 3 % thể tích là phù hợp với công nghệ này.

**CHÚ THÍCH 2** Có thể áp dụng quy trình kiểm tra khác là sử dụng các lượng chất phân tích tiêu chuẩn cho vào dung dịch cuối cùng.

## **11 Biểu thị kết quả**

Tính hàm lượng thủy ngân,  $\omega$ , trong mẫu đã phân tích, theo ng/g, sử dụng công thức (1)

$$\omega = \frac{(\rho_t - \rho_b)}{10m} \times 1000 \quad (1)$$

trong đó

$\rho_t$  là nồng độ thủy ngân trong dung dịch thử, tính bằng  $\mu\text{g/l}$ ;

$\rho_b$  là nồng độ thủy ngân trong dung dịch trắng, tính bằng  $\mu\text{g/l}$ ;

$m$  là khối lượng mẫu đã phân tích, tính bằng gam.

Báo cáo kết quả là giá trị trung bình của các phép xác định hai lần lặp lại chính xác đến 20 ng/g được ở trạng thái phân tích.

Kết quả tính toán ở trạng thái khác được đề cập trong TCVN 318 (ISO 1170).

## 12 Độ chụm

### 12.1 Giới hạn độ lặp lại

Kết quả của các phép xác định hai lần lặp lại, thực hiện tại các thời điểm khác nhau, 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 nhau quá giá trị nêu trong Bảng 1.

### 12.2 Sự chênh lệch tới hạn của độ tái lập

Giá trị trung bình các kết quả của các phép xác định hai lần lặp lại 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 chuẩn bị cuối cùng không được chênh nhau quá các giá trị nêu trong Bảng 1.

**Bảng 1 - Số liệu về độ chụm**

	Chênh lệch lớn nhất cho phép giữa các kết quả (được tính theo cùng hàm lượng ẩm)	
	Độ lặp lại	Sự chênh lệch tới hạn của độ tái lập
Hàm lượng thủy ngân (ng/g)	$0,14 \omega + 8$	$0,25 \omega + 20$

## 13 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các nội dung sau:

- nhận dạng mẫu thử;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- ngày, tháng tiến hành phép thử;
- kết quả và phương pháp biểu thị kết quả.

### Thư mục tài liệu tham khảo

TCVN 2230 (ISO 565) Sàng thử nghiệm - Lưới kim loại đan, tấm kim loại đột lỗ và lưới đột lỗ bằng điện - Kích thước lỗ danh nghĩa.