

**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 quy định các phương pháp thử 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 ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 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, $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1 \text{ mol/L}$ .

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

### 5.4 Dung dịch oxy hóa kali dicromat, $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,4 \text{ mol/L}$ .

Hòa tan 20 g kali dicromat trong 1 L nước.

### 5.5 Dung dịch chuẩn độ amoni sắt sulfat $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 0,1 \text{ mol/L}$ .

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  $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0,1 \text{ mol/L}$  (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. Cần 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, $\rho_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$ .

# 6 Dụng cụ, thiết bị

6.1 Bể ổn nhiệt, được kiểm soát tại nhiệt độ đến  $(100 \pm 1) ^\circ\text{C}$ , 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  $(0,2 \pm 0,0002) \text{ g}$  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 ( $0,2 \pm 0,0002$ ) 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 ( $w_{HA,t}$ ) 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. Cần 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.