

Lò đốt chất thải rắn y tế –

Phương pháp xác định nồng độ axit clohydric (HCl) trong khí thải

Health care solid waste incinerators –

Determination method of hydrochloric acid (HCl) concentration in fluegas

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định nồng độ axit clohydric (HCl) trong khí ống khói lò đốt chất thải rắn y tế có nồng độ HCl biến đổi từ 1 mg/m³ đến 5000 mg/m³ bằng phương pháp thủ công, quy về điều kiện nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn.

Chú thích: Nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn là 273 K và 101,3 kPa

Phương pháp này chỉ áp dụng cho dòng khí có nồng độ bụi dưới 100 mg/m³.

Sau khi lấy mẫu, dung dịch mẫu được phân tích bằng một trong hai phương pháp sau:

- Phương pháp A: Phương pháp trắc quang dùng thuỷ ngân thioxyanat

Giới hạn phát hiện của phương pháp trong khoảng 50 mg đến 100 mg HCl trong 1 m³ không khí. Kết quả của phương pháp này được coi là tương đương với phương pháp B.

Cản trở:

Các ion Br⁻, I⁻, CN⁻ cản trở đến phép đo vì có thể phản ứng với thuỷ ngân.

Các chất oxy hoá như nitrit, hydro peroxyt và clo cũng gây cản trở vì sinh ra các ion tạo phức với thuỷ ngân clorua.

- Phương pháp B: Sắc ký trao đổi ion

Giới hạn phát hiện của phương pháp trong khoảng 50 mg đến 100 mg HCl trong 1 m³ không khí và có thể dùng trong mọi trường hợp kể cả dung dịch phân tích bị pha loãng. Kết quả của phương pháp này được coi là tương đương với phương pháp A. Phương pháp sắc ký ion cho biết sự có mặt của các ion cản trở.

TCVN 7244 : 2003

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

ISO 4793 : 1980, Laboratory sintered filter - Porosity grading, classification and designation (Phiếu lọc bằng thủy tinh xốp - Phân loại cỡ lỗ và tên gọi).

TCVN 4851 :1989 (ISO 3696 : 1987), Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm. Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử

TCVN 6494 : 1999 (ISO 10304 - 1 : 1992), Chất lượng nước - Xác định các ion florua, clorua, nitrit, ortophotphat, bromua, nitrat và sunfat hoà tan bằng sắc ký lỏng ion. Phương pháp dành cho nước nhiễm bẩn ít.

TCVN 7241 : 2003, Lò đốt chất thải rắn y tế - Phương pháp xác định nồng độ bụi trong khí thải.

3 Nguyên tắc

Mẫu khí cần phân tích được lấy bằng cách hút khí đại diện bằng đầu lấy mẫu được nung nóng. Các hạt bụi có thể chứa clorua ở thể rắn, được loại đi bằng cách lọc ở nhiệt độ có kiểm soát, sau đó các khí clorua ở thể khí đã thu thập được hoà tan trong dung môi hấp thụ (nước không clo).

Những hợp chất chứa clorua bay hơi ở nhiệt độ lọc và tạo ra ion clorua tan trong quá trình lấy mẫu sẽ được đo bằng các phương pháp này (phương pháp A hoặc B) và cho kết quả nồng độ các clorua bay hơi và được biểu thị như HCl. Trong hầu hết các trường hợp, phần này thuộc về nồng độ HCl và các clorua bay hơi bằng những kiểm tra thêm (xem phụ lục B và C).

Chú thích: Nguy cơ mất HCl:

- Cần chú ý tới sự mất clo trong hệ thống do HCl có độ tan và hoạt tính cao, nên các bộ phận của hệ thống lấy mẫu ở trước bình hấp thụ cần làm bằng vật liệu trơ và chịu nhiệt để tránh điểm sương gây mất nhiều HCl.
- Mất HCl cũng có thể do các phản ứng phụ trong quá trình lọc mẫu khí ở nhiệt độ thấp hơn 130 °C. Do đó nhiệt độ mẫu khí trong khi lọc cần phải lớn hơn hoặc bằng 150 °C, nghĩa là cao hơn điểm sương của axit 20 °C (xem 6.1.5).

4 Thuốc thử

Trong phân tích, trừ khi có những qui định khác, chỉ sử dụng thuốc thử có độ tinh khiết được thừa nhận và nước cất hoặc nước đã loại khoáng hoặc nước có độ tinh khiết tương đương theo TCVN 4851: 1989 (ISO 3696).

4.1 Thuốc thử chung cho cả hai phương pháp:

4.1.1 Dung dịch hấp thụ

Nước cất hoặc nước đã loại khoáng hoặc nước có độ tinh khiết tương đương theo TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696), độ dẫn nhỏ hơn 100 $\mu\text{S/m}$.

4.1.2 Dung dịch gốc natri clorua (NaCl) 1mg/l

Hoà tan 1,603 g natri clorua đã sấy trước 2 h ở 110 °C trong 1 lít nước. 1 ml dung dịch này tương đương 1 mg HCl.

4.1.3 Dung dịch làm việc natri clorua (NaCl) 0,01 mg/l

Dung dịch làm việc natri clorua mới pha bằng cách hút 10 ml dung dịch gốc và pha loãng thành 1000 ml. 1 ml dung dịch này tương đương với 0,01 mg HCl.

Các thuốc thử dùng riêng cho từng phương pháp phân tích được quy định ở 4.2 và 4.3.

4.2 Thuốc thử cho phương pháp A: Phương pháp trắc quang dùng thuỷ ngân thioxyanat

Cảnh báo: thuỷ ngân thioxyanat là chất độc, cần chú ý khi sử dụng.

4.2.1 Dung dịch thuỷ ngân thioxyanat [Hg (SCN)₂] 0,05 g/l

Hoà tan 0,5 g thuỷ ngân Hg(SCN)₂ trong bình định mức dung tích 100 ml, dung môi là metanol.

4.2.2 Axit nitric (HNO₃) 6 mol/l

Pha loãng 400 ml axit nitric HNO₃ ($\rho = 1,42 \text{ g/cm}^3$) trong nước thành 1000 ml.

4.2.3 Axit nitric (HNO₃ 1 mol/l)

Pha loãng 70 ml axit nitric HNO₃ ($\rho = 1,42 \text{ g/cm}^3$) trong nước thành 1000 ml.

4.2.4 Dung dịch sắt amoni sunfat [NH₄Fe(SO₄)₂.12 H₂O 8 %, HNO₃ 6 mol/l]

Hoà tan 8 g sắt amoni sunfat NH₄Fe(SO₄)₂.12 H₂O trong 100 ml axit nitric 6 mol/l.

4.3 Thuốc thử cho phương pháp B: Sắc ký trao đổi ion

Dung dịch tiêu chuẩn được chuẩn bị từ dung dịch natri clorua NaCl (xem 4.1.2 và 4.1.3). Định mức bằng nước hoặc bằng dung môi sắc ký.

5 Thiết bị, dụng cụ, vật liệu

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và

5.1 Thiết bị chung cho cả ba phương pháp**5.1.1 Thiết bị lấy mẫu đẳng tốc**

Vị trí lấy mẫu cần nằm trên đoạn ống khói thẳng, đều đặn về hình dạng và thiết diện, tốt nhất là thẳng đứng, và càng xa các vật cản ở phía xuôi dòng càng tốt, bởi vì các vật cản này (thí dụ đoạn cong, quạt, hoặc cửa đệm kín một phần) có thể gây ra sự rối loạn và đổi hướng dòng khí.

TCVN 7244 : 2003

5.1.1.1 Sơ đồ hệ thống thiết bị lấy mẫu đẳng tốc được minh họa ở hình 1. Thiết bị lấy mẫu cần thiết kế để thời gian lưu giữ khí giữa mũi lấy mẫu và bình hấp thụ là nhỏ nhất (dưới 5 s).

5.1.1.2 Đầu lấy mẫu và bộ phận nung nóng nó cần được thiết kế phù hợp với TCVN 7241: 2003. Đặt đầu lấy mẫu hướng vào dòng khí. Mẫu được nung nóng ít nhất ở nhiệt độ kiểm soát 150 °C nghĩa là cao hơn điểm sương của hơi axit 20 °C. Thiết bị nung nóng cần thiết kế để giảm thiểu vùng không được nung nóng gần điểm nối với bộ phận tách bụi.

5.1.1.3 Bộ lọc bụi chứa vật liệu lọc cho tốc độ khí cao nhất đi qua và đạt hiệu quả 99,5 % với bụi có đường kính trung bình 0,3 µm (hoặc 99,9 % với bụi có đường kính trung bình 0,6 µm) để tránh sai số đo do có các hạt muối clorua bị tích tụ và được phân tích như HCl.

Bộ lọc có bản chất thích hợp cho mục đích này là cái lọc phẳng: bộ lọc bằng sợi thủy tinh và thạch anh với đường kính và hiệu quả lọc khác nhau có bán trên thị trường.

Đường kính của cái lọc khoảng 50 mm đến 100 mm là thích hợp.

Những bộ lọc bằng sợi đóng sẵn thường không định được hiệu quả giữ bụi. Hiệu quả giữ bụi thường phụ thuộc vào kỹ thuật đóng và cần phải kiểm tra. Cái lọc phẳng có bề mặt tiếp xúc rộng hơn và có thể tăng phản ứng phụ giữa HCl và bụi.

Hộp chứa bộ lọc cần được nung nóng để đảm bảo nhiệt độ của khí ở mức như đã nêu trong 5.1.1.2

5.1.1.4 Một ống nối hình chữ T để đảm bảo chia mẫu giữa đường phụ và đường chính. Ở đường chính, tốc độ khí phụ thuộc vào quy chuẩn đẳng tốc, thường cao hơn ở đường phụ, khoảng 30 l/min đến 150 l/min. Ở đường phụ, tốc độ khí khoảng 2 l/min đến 3 l/min đến bình hấp thụ thu mẫu khí HCl. Cần chú ý khi thiết kế hệ thống lấy mẫu để không xảy ra ngưng tụ giữa cái lọc và ống nối hình chữ T và đường phụ, cần tráng rửa sau mỗi lần lấy mẫu.

Điều này có thể thực hiện được bằng cách nung nóng ba phần hệ thống trong cùng một hộp (xem hình 1).

5.1.1.5 Các bộ phận hút và đo tốc độ dòng theo thể tích trên đường chính dùng để điều chỉnh tốc độ dòng phù hợp với tiêu chuẩn đẳng tốc

Có thể dùng nhiều loại thiết bị khác nhau. Thí dụ:

- Đo tốc độ dòng theo thể tích ướt dùng một tấm đục lỗ gia nhiệt có nung nóng, tiếp theo là thiết bị phun không khí nén hoạt động như thiết bị hút;
- Thiết bị loại hơi nước (đông tụ, sấy khô vv...), bơm, đồng hồ đo khí khô và lưu lượng kế.

Để đảm bảo tốc độ khí từ đầu lấy mẫu nằm trong khoảng ± 10 % tốc độ dòng khí trong ống dẫn trên điểm đo, dùng đồng hồ đo tốc độ đã được chuẩn hóa (hiệu chỉnh nhiệt độ, áp suất và độ ẩm). Tốc độ dòng theo thể tích ở nhánh phụ được tính theo nhánh chính.

5.1.1.6 Đường nối giữa bộ lọc bụi và bình hấp thụ được mô tả ở 5.1.1.3. Cần tránh sự đông tụ bằng cách nung nóng toàn bộ đường nối. Đường nối này không cần tráng rửa sau khi lấy mẫu

Chú thích: Sự chạy khí cần phân tích liên tục qua đầu lấy mẫu và bộ lọc bụi trong suốt thời gian lấy mẫu có thể tránh được những sự thay đổi về nhiệt độ ở những phần này:

Nên dùng ống nối chữ T sau bộ lọc bụi để bảo đảm sự phân chia mẫu giữa đường phụ và đường chính. Ở đường phụ tốc độ dòng theo thể tích thường vào khoảng 3 l/min đến 4 l/min, và trong đường chính tốc độ này cao hơn.

5.1.1.7 Bơm hút và đo tốc độ dòng theo thể tích.

5.2 Thiết bị riêng dùng cho phương pháp A

Máy đo quang đo được ở bước sóng 400 nm với cuvet có bề dày 1 cm đến 5 cm.

5.3 Thiết bị riêng dùng cho phương pháp B:

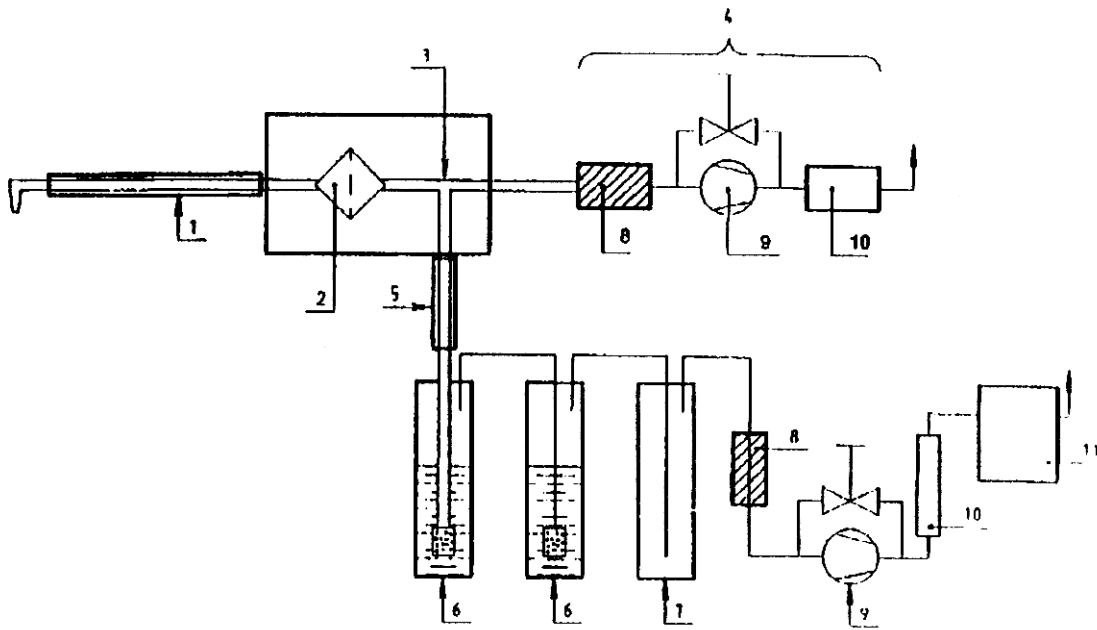
Hệ thống sắc ký ion phù hợp với yêu cầu chất lượng được quy định trong TCVN 6494 : 1999 (ISO 10304-1).

5.4 Vật liệu

Các phần của thiết bị lấy mẫu tiếp xúc với khí ở trước bình hấp thụ, kể cả đầu lấy mẫu, các điểm nối cần phải chống gỉ và chịu được nhiệt độ cao, chúng cũng không được hấp phụ hoặc phản ứng với HCl và các hợp chất khác trong khí được lấy mẫu.

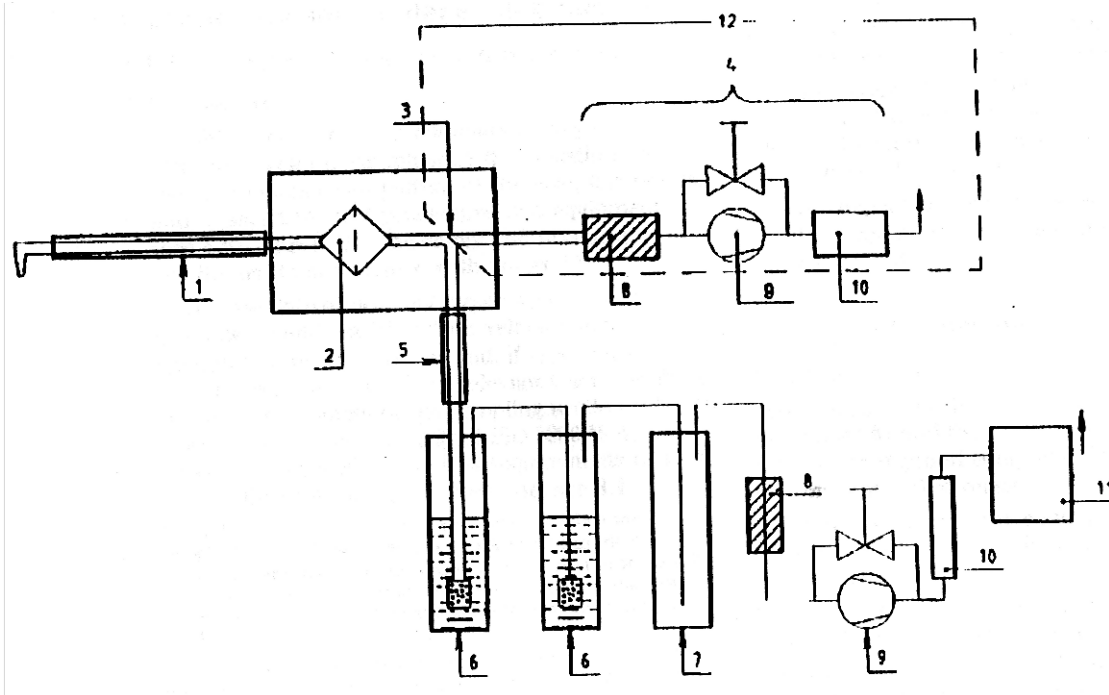
Vật liệu chế tạo các phần của thiết bị là thủy tinh borosilicat, titan và polytetrafluoretan (PTFE) đều dùng được. Không nên dùng thép không gỉ vì chúng có thể gây mất HCl trong một số trường hợp

Các phần sau bình hấp thụ (bơm, đo tốc độ dòng...) không yêu cầu nghiêm ngặt, nhưng nên dùng vật liệu không gỉ.



1. Mũi lấy mẫu và nung nóng mẫu
2. Bộ lọc bụi có nung nóng
3. Ống nối hình chữ T có nung nóng
4. Phần chính, hút và đo tốc độ khí theo thể tích
5. Đường nối có nung nóng
6. Bình lấy mẫu khí
7. Bình bảo hiểm (tùy chọn)
8. Hút ẩm (tùy chọn)
9. Bơm
10. Đồng hồ đo dòng.
11. Đồng hồ đo khí

Hình 1 – Sơ đồ hệ thống thiết bị lấy mẫu đẳng tốc



1. Đầu lấy mẫu, có nung nóng
2. Bộ lọc bụi, có nung nóng
3. Ống nối hình chữ T
4. Đường chính, có bộ hút và đo lưu lượng khí
Xem TCVN 7241 (tùy chọn)
5. Đường nối, có nung nóng
6. Bình lấy mẫu khí
7. Bình bảo hiểm
8. Hút ẩm (tùy chọn)
9. Bơm
10. Đồng hồ đo dòng
11. Đồng hồ đo khí
12. Tùy chọn

Hình 2 – Sơ đồ hệ thống thiết bị lấy mẫu không đẳng tốc

6 Cách tiến hành

6.1 Lấy mẫu

6.1.1 Nguyên tắc chung

Việc đầu tiên cần chú ý là kiểm tra thiết diện lấy mẫu, số điểm và cách bố trí điểm lấy mẫu, chọn phương pháp và thiết bị thử. Kiểm tra cả về độ an toàn và các điều kiện thực tế (phù hợp với phụ lục A).

Lấy mẫu đại diện yêu cầu sự đồng nhất về dòng khí. Đo nhiệt độ và tốc độ khí, nếu cần, đo O₂ và CO₂ (hoặc các vết khác) tiến hành ở các điểm lấy mẫu theo phụ lục J của TCVN 7241 : 2003. Việc đo này phải chứng tỏ các yêu cầu trong phụ lục J (J.2.4) của TCVN 7241 : 2003 được thoả mãn.

Chú thích 1: Những điều kiện này nói chung sẽ thoả mãn khi thiết diện lấy mẫu nằm trên chiều dài của ống dẫn thẳng, hình dạng đều, có diện tích thiết diện không đổi ở ít nhất 5 lần đường kính ống về phía trên và 2 lần đường kính ống về phía dưới (hoặc 5 lần đường kính ống kể từ đỉnh ống khói).

Chú thích 2: Khi lấy mẫu ở điểm nối ống khói, hiện tượng tạo tầng có thể xảy ra sau đoạn ống dài. Điều này có thể phát hiện được bằng cách đo nhiệt độ hoặc oxy hoặc các chất lượng vết khác).

Trường hợp chung: việc lấy mẫu được thực hiện ở số điểm tối thiểu của thiết diện lấy mẫu tùy theo dạng và cỡ của ống dẫn, được lựa chọn như ở phụ lục B của TCVN 7241 : 2003.

Trường hợp đặc biệt: nếu khí không có các giọt nước nhỏ, việc lấy mẫu trở nên đơn giản và chỉ cần lấy ở một điểm của thiết diện ống dẫn khi dòng khí rất đồng đều và việc đo kiểm tra đầu tiên chứng tỏ các chuẩn cứ sau đây được thoả mãn:

- Độ lệch chuẩn của tốc độ nhỏ hơn 10 % giá trị tốc độ trung bình;
- Sự sai khác nhiệt độ cục bộ nhỏ hơn 10 °C;
- Độ lệch chuẩn của nồng độ O₂ nhỏ hơn 10 % giá trị nồng độ O₂ trung bình (hoặc lượng vết khác thích hợp);
- Điểm lấy mẫu cần nằm gần giữa thiết diện ống khói. Nếu ống khói lớn, điểm này cần nằm cách thành ống ít nhất 1 mét. Điểm này sẽ đại diện cho toàn bộ dòng khí.
- Khi lấy mẫu được thực hiện trong những điều kiện này, việc lựa chọn điểm lấy mẫu cần nói rõ trong báo cáo. Trong báo cáo cũng cần nêu kết quả đo kiểm tra đầu tiên.

6.1.2 Chương trình lấy mẫu

Ngoài các điểm khác những điểm sau đây cần chú ý khi lập chương trình lấy mẫu:

- Bản chất của quá trình xử lý, thí dụ quá trình một lần hay quay vòng. Nếu có thể, chương trình lấy mẫu cần thực hiện trong điều kiện ổn định của cơ sở xử lý chất thải.
- Đo những nồng độ muốn đo. Điều đó có thể kéo dài thời gian đo (xem 6.1.4).

6.1.3 Phương pháp lấy mẫu

6.1.3.1 Lấy mẫu đại diện

Một số trường hợp, khí thải cần phải phân tích có thể bão hoà hoặc bão hoà hơi nước. Như vậy, các giọt nước có thể chứa hàm lượng clorua cao như HCl hoà tan và/hoặc clorua tan (thí dụ: điều đó có thể xảy ra khi lấy mẫu khí sau bình hấp thụ mà không nung nóng lại). Những giọt nước này sẽ được lấy cùng với khí ở chừng mực nào đó và ảnh hưởng đến kết quả. Trong trường hợp đó, độ lặp lại của phương pháp sẽ tốt hơn nếu lấy mẫu đẳng tốc bằng đầu lấy mẫu trực tiếp so với cách lấy mẫu cổ điển. Do đó nếu nghi ngờ hoặc đã biết có các giọt nước thì nhất thiết phải lấy mẫu đẳng tốc. Nếu biết chắc không có các giọt nước thì có thể lấy mẫu không đẳng tốc.

Chú thích: Phương pháp lấy mẫu đẳng tốc theo tiêu chuẩn này và phù hợp với J.2.4 TCVN 7241 : 2003 cho phép xác định HCl và hàm lượng bụi của khí thải.

Khi lấy mẫu đẳng tốc, cần điều chỉnh tốc độ dòng theo thể tích ở bình hấp thụ (tốc độ dòng theo thể tích phụ) sao cho tỷ số giữa tốc độ dòng theo thể tích của đường chính và đường phụ ở mỗi điểm lấy mẫu là không đổi. Khi lấy mẫu không đẳng tốc, tốc độ dòng khí theo thể tích hoặc thời gian lấy mẫu ở mỗi điểm cần điều chỉnh để đúng tốc độ dòng khí ở ống dẫn.

6.1.3.2 Lấy mẫu đẳng tốc

Nguyên tắc của lấy mẫu đẳng tốc tương tự như đo hàm lượng bụi (xem TCVN 7241 : 2003). Có thể tóm tắt như sau:

- Chọn vị trí ống dẫn, nên chọn đoạn ống thẳng, dạng đều và đủ dài để đảm bảo tốc độ khí đồng đều trên toàn thiết diện;
- Đo tốc độ khí ở điểm lấy mẫu, chú ý đến đường kính của mũi lấy mẫu, đo và tính lưu lượng khí để lấy mẫu đẳng tốc.
- Lấy mẫu đẳng tốc, dùng mũi lấy mẫu nhọn hướng vào dòng khí và một ống nung nóng và một bộ phận lọc hiệu quả cao đặt trong thiết bị nung nóng.

Đường kính đầu lấy mẫu cần tuân theo TCVN 7241 : 2003 (ít nhất là 4 mm), lấy mẫu đẳng tốc thường yêu cầu tốc độ dòng khí theo thể tích cao hơn nhiều so với ở bình hấp thụ để thu mẫu HCl.

Sau bộ lọc, chỉ một phần khí đi qua các bình hấp thụ bằng đường phụ. Đường chính và đường phụ đều có hệ thống đo khí và hút riêng. Tỷ số tốc độ khí theo thể tích của đường chính và đường phụ cần được giữ không đổi.

6.1.3.3 Lấy mẫu không đẳng tốc

Ngay cả khi lấy mẫu không đẳng tốc, sự phân bố tốc độ khí trên thiết diện lấy mẫu cần như nhau. Nói chung, mẫu cần được lấy ở nhiều điểm trên thiết diện ống dẫn, điều chỉnh tốc độ dòng theo thể tích (ở thời điểm lấy mẫu) tại mỗi điểm lấy mẫu.

TCVN 7244 : 2003

Có thể lấy mẫu nung nóng trực tiếp mà không cần thiết bị riêng cho đầu lấy mẫu. Bụi được loại bằng bộ lọc được nung nóng, sau đó các clorua khí được thu ở bình hấp thụ.

6.1.4 Quy trình lấy mẫu

6.1.4.1 Chuẩn bị

- Chú ý đến nồng độ cần đo và giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích; tính thể tích mẫu cần lấy và thời gian lấy mẫu. Có thể tính các thông số lấy mẫu cần thiết (tốc độ dòng theo thể tích hoặc thời gian lấy mẫu) cho mỗi điểm lấy mẫu trong ống.
- Trước mỗi loạt đo, cần để toàn bộ hệ thống lấy mẫu thích nghi với điều kiện làm việc ít nhất 10 min để đảm bảo máy hoạt động tốt.

Dung dịch ở bình hấp thụ trong giai đoạn chạy thử phải được loại bỏ.

- Rửa cẩn thận đường nối và bình hấp thụ;

Chú thích: Không dùng cùng bộ phận để đo nồng độ thấp và cao (thí dụ đo trước và sau bình hấp thụ) Tấm thuỷ tinh xốp rất dễ nhiễm bẩn clorua và urê. Khi dùng cần tráng rất cẩn thận.

- Nạp vào bình hấp thụ một lượng dung dịch hấp thụ như khi kiểm tra hiệu quả hấp thụ (thí dụ 40 ml hoặc 100 ml như ở phụ lục B).
- Bảo đảm máy lắp đúng và kín.

6.1.4.2 Lấy mẫu

Cách lấy mẫu phụ thuộc vào loại thiết bị dùng để hút và đo tốc độ dòng theo thể tích.

Các phương pháp lấy mẫu sau đây được dùng khi sử dụng thiết bị như minh hoạ trên hình B.1 và hình B.2.

- a) Đốt nóng trước mũi lấy mẫu và hộp chứa bộ lọc

- b) Ghi các giá trị trên đồng hồ. Khởi động bơm và điều chỉnh tốc độ dòng theo thể tích đến giá trị yêu cầu.

Chú thích: Cần chú ý tránh hút ngược dung dịch từ bình hấp thụ do áp suất âm trong ống khói và sự thay đổi áp suất trong đường dẫn khí khởi động bơm;

- c) Kiểm tra định kỳ tốc độ dòng theo thể tích trong quá trình lấy mẫu, điều chỉnh nếu cần.

Ghi các số đo áp suất, nhiệt độ và tốc độ dòng. Nếu lấy mẫu ở nhiều điểm này qua điểm khác, không tắt bơm, rồi điều chỉnh các thông số lấy mẫu liên quan tới lấy mẫu đẳng tốc (tốc độ dòng hoặc thời gian lấy mẫu). Sự điều chỉnh này là cần thiết nếu tốc độ dòng giữa các điểm chênh lệch quá 10%. Khi lấy mẫu đẳng tốc, giữ tỷ lệ giữa tốc độ dòng theo thể tích ở nhánh chính và nhánh phụ không thay đổi qua 10%

- d) Cuối giai đoạn lấy mẫu, tắt bơm ở nhánh chính trước, rồi tắt bơm ở nhánh phụ sau.

Ghi các giá trị trên đồng hồ. Lấy mũi lấy mẫu khỏi ống dẫn.

e) Tháo bình hấp thụ và tráng bằng dung dịch hấp thụ cùng với đường nối.

Rót chất lỏng từ bình hấp thụ vào bình sạch để xác định

Chú thích: Nếu dự đoán rằng khí chứa rất ít HCl, cần chú ý tránh pha loãng quá do tráng.

6.1.4.3 Ghi các thông số khác trong lấy mẫu

Tùy theo đối tượng của chương trình thử, cần đo và ghi các thông số khác trong thời gian lấy mẫu

- Tốc độ và nhiệt độ khí thải, kể cả monitoring liên tục ở điểm đối chứng trong trường hợp điều kiện không ổn định
- Hàm lượng nước và nồng độ CO₂, O₂. Những điều này là cần thiết để biểu diễn nồng độ HCl ở điều kiện tiêu chuẩn.

Chú thích: Khi giám sát liên tục CO₂ và O₂ có thể kiểm tra độ kín của máy lấy mẫu.

6.1.5 Tính đúng đắn của việc lấy mẫu

6.1.5.1 Các thông số phụ thuộc vào nguồn tĩnh

Có thể không có vị trí nào thích hợp trong cơ sở xử lý chất thải để lấy mẫu hoặc các phép đo thực hiện trong trạng thái không ổn định của cơ sở. Những điều đó đều làm tăng độ bất định của các phép đo.

Trường hợp này cần được nêu rõ trong báo cáo là các phép đo không theo đúng tiêu chuẩn này. Chi tiết về đặc tính dòng chảy ở điểm lấy mẫu và sự biến đổi tốc độ dòng theo thể tích trong ống dẫn trong khi lấy mẫu cũng cần nói rõ trong báo cáo.

6.1.5.2 Thử độ kín của máy

Cần kiểm tra điểm này cẩn thận vì độ rò của máy có thể gây sai số lớn.

Trước mỗi lần đo mọi phần của hệ thống lấy mẫu đã bị tháo rời cần được kiểm tra độ kín bằng cách đóng kín phần trên của máy và khởi động bơm; tốc độ dòng theo thể tích phải dưới 2% của tốc độ bình thường.

Độ kín cũng có thể thử trong quá trình lấy mẫu bằng cách đo liên tục nồng độ của một thành phần khí (thí dụ O₂ hoặc CO₂ đối với khí đốt) trực tiếp trong ống khói và đường ra của đường lấy mẫu: nếu có sai khác về nồng độ thì chúng tỏ máy hở.

6.1.5.3 Thời gian lấy mẫu

Thể tích mẫu lấy từ bình hấp thụ, thời gian lấy mẫu phụ thuộc vào nồng độ cần đo và giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích.

Hai phương pháp xác định nồng độ HCl trong khoảng 1 mg/m³ với thể tích mẫu khí khoảng 50 lít đến 200 lít. Yêu cầu thời gian lấy mẫu khoảng 30 min đến 1 h.

TCVN 7244 : 2003

Chú thích : Nếu nồng độ HCl thấp hơn có thể kéo dài thêm thời gian lấy mẫu hoặc giảm bớt lượng dung dịch.

Thời gian lấy mẫu không nên dưới 30 min vì sự mất HCl nhiều ở giai đoạn chuyển pha lấy mẫu (khởi động, v.v...).

6.1.5.4 Phản ứng phụ trong khi lấy mẫu

Một số loại khí thải (thí dụ lò đốt chất thải ...) có thể chứa một số hoá chất phản ứng với HCl (thí dụ muối canxi hoặc canxi hydroxit, muối amoni hoặc amoniac...).

Thực nghiệm chứng tỏ rằng các phản ứng này tăng mạnh khi lọc mẫu khí ở nhiệt độ dưới 130 °C. Do hầu hết sản phẩm của các phản ứng phụ này nằm lại trên bộ lọc nên nồng độ HCl trong khí thải xác định bị thấp hơn thực tế. Vì thế trong tiêu chuẩn này yêu cầu nhiệt độ lọc tối thiểu là 150 °C, cao hơn điểm sương của khí thải là 20 °C.

Tuy vậy, nếu các clorua dễ bay hơi (thí dụ NH_4Cl , v.v...) tồn tại sẵn trong khí cần phân tích, chúng sẽ không bị giữ lại trên giấy lọc mà hoà tan trong bình hấp thụ dẫn đến nồng độ HCl tăng cao. Không có biện pháp nào xác định xem các clo rua dễ bay hơi đã tồn tại trong khí từ trước hoặc được tạo thành bởi các phản ứng phụ khi lọc. Chỉ có phân tích tiếp tục dung dịch trong bình hấp thụ mới có khả năng phân biệt giữa HCl và các clorua dễ bay hơi.

6.2 Phân tích

6.2.1 Phương pháp trắc quang dùng thuy ngân thioxyanat

Cảnh báo: thuy ngân thioxyanat là chất độc, cần chú ý khi sử dụng.

6.2.1.1 Xây dựng đường chuẩn

Dùng pipet hút 0 ml; 1 ml; 2 ml, 5 ml, 10 ml và 15 ml dung dịch làm việc natri clorua (NaCl) (4.1.3) cho vào các bình định mức dung tích 50 ml. Thêm vào mỗi bình theo thứ tự sau (xem bảng 1):

Dung dịch HNO_3 1 mol/l (4.2.3); dung dịch $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (4.2.4); dung dịch $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (4.2.1). Thêm nước đến vạch mức và lắc đều.

Để dung dịch chuyển màu trong 20 min ở 20 °C. Sau đó màu sẽ bền trong khoảng 3 h.

Đo độ hấp thụ các dung dịch và dung dịch trắng ở 460 nm. Chọn cuvet để độ hấp thụ dung dịch dưới 1,0 và tuyến tính. Xây dựng đường chuẩn bằng phép tính thống kê.

Chú thích: Cần kiểm tra đường chuẩn mỗi khi pha thuốc thử mới.

Bảng 1 - Hàm lượng Cl^- tương ứng trong các bình

| Bình số Thuốc thử (ml) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Dung dịch chuẩn Cl^- 1 ml = 0,01 mg | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 | 15 |
| Dung dịch HNO_3 1 mol/l | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Dung dịch $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| Dung dịch $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Nước | 37,9 | 36,9 | 35,9 | 32,9 | 27,9 | 22,9 |
| Lượng Cl^- (mg) | 0 | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,1 | 0,15 |

6.2.1.2 Phân tích mẫu

Dùng pipét hút một phần dung dịch hấp thụ vào một bình định mức 50 ml rồi thêm theo thứ tự

- 0,1 ml HNO_3 1 mol/l;
- 8 ml dung dịch $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$;
- 4 ml dung dịch $\text{Hg}(\text{SCN})_2$.

Định mức bằng nước và lắc đều. Để dung dịch chuyển màu trong 20 min ở 20 °C.

Đo độ hấp thụ của dung dịch trên ở 460 nm.

Dùng đường chuẩn để xác định lượng HCl trong mẫu.

6.2.2 Phương pháp sắc ký trao đổi ion

Xem TCVN 6494: 1999.

Tóm tắt phương pháp.

6.2.2.1 Dung dịch chuẩn được chuẩn bị từ dung dịch NaCl (xem 4.1.2 và 4.1.3). Định mức bằng nước hoặc bằng dung môi sắc ký.

6.2.2.2 Khi bơm nước vào, đường nền phải ổn định. Bảo đảm hệ thống không có clorua.

Xây dựng đường chuẩn bằng cách bơm các dung dịch chuẩn và mẫu trắng và đo. Dùng phép toán thống kê để xây dựng đường chuẩn.

TCVN 7244 : 2003

Bơm mẫu dung dịch hấp thụ và tính toán nồng độ HCl. Định kỳ và ở cuối phép phân tích, bơm một dung dịch chuẩn để kiểm tra đường chuẩn.

6.2.2.3 Kiểm tra sự tồn tại ion cacbonat, nó phụ thuộc vào cột và chất rửa giải.

Một vài hệ thống sắc ký, nước làm biến dạng đường nền ở thể tích chứa pic clorua. Cảnh trở này có thể nén hoặc loại bỏ bằng cách pha loãng chất rửa giải.

7 Tính kết quả

7.1 Phương pháp A: Phương pháp trắc quang dùng thioxyanat

Lượng HCl trong dung dịch hấp thụ được tính theo công thức sau:

$$Q_{\text{HCl}} = Q \times \frac{a}{b} \quad (1)$$

trong đó

Q_{HCl} là lượng HCl, tính bằng miligam

Q là lượng HCl trong phần dung dịch hút ra từ dung dịch hấp thụ, tính bằng miligam;

a là thể tích dung dịch hấp thụ, tính bằng mililít;

b là phần hút ra của dung dịch hấp thụ, tính bằng mililít.

7.2 Phương pháp B: Phương pháp sắc ký trao đổi ion

Nồng độ HCl trong dung dịch hấp thụ được tính bằng công thức sau:

$$Q_{\text{HCl}} = C \times a \quad (2)$$

trong đó

Q_{HCl} là lượng HCl thu được bởi hệ thống lấy mẫu, tính bằng miligam;

C là nồng độ của dung dịch hấp, tính bằng miligam trên mililít.

a là thể tích của dung dịch hấp thụ, tính bằng mililít.

8 Biểu thị kết quả và tính đúng đắn của kết quả

8.1 Biểu thị kết quả

Mỗi lần thử, tính nồng độ axit clohydric C_{HCl} trên cơ sở khí khô và dưới áp suất, nhiệt độ tiêu chuẩn, dùng công thức sau:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{Q_{\text{HCl}}}{V_n} \quad (3)$$

trong đó:

C_{HCl} là nồng độ HCl ở áp suất và nhiệt độ chuẩn tính bằng miligam trên mét khối (khô);

Q_{HCl} là nồng độ HCl thu thập được nhờ thiết bị lấy mẫu, tính bằng miligam;

V_n là thể tích mẫu khí, tính bằng mét khối (khí khô).

Nếu cần, có thể quy nồng độ HCl theo hàm lượng O_2 để hiệu chỉnh sự pha loãng. Điều đó thường trên cơ sở khí khô và đạt được nhờ hệ số hiệu chỉnh:

$$\frac{20,95 - O_2 \text{ so sánh}}{20,95 - O_2 \text{ đo}} \quad (4)$$

trong đó:

O_2 so là phần trăm thể tích O_2 ở điều kiện so sánh đối với khí khô.

O_2 đo là phần trăm thể tích O_2 đo đối với khí khô.

Chú thích: Oxy trong không khí được xem là 21 % (V/V).

8.2 Tính đúng đắn của kết quả

8.2.1 Với mỗi loạt mẫu, cần so sánh giá trị trắng với nồng độ HCl thu thập được trong mỗi phép thử.

Kết quả của loạt mẫu đo được đánh giá là đúng đắn khi nồng độ HCl thu thập trong lấy mẫu là:

- 10 lần lớn hơn mẫu trắng khi nồng độ HCl vượt quá 5 mg/m^3 .
- 5 lần lớn hơn mẫu trắng khi nồng độ HCl trong khoảng 2 mg/m^3 và 5 mg/m^3 .

Khi nồng độ HCl dưới 2 mg/m^3 , cần nêu rõ giá trị mẫu trắng biểu diễn ở cùng đơn vị với mẫu thực.

Giá trị của mẫu trắng không được trừ vào giá trị đo mẫu thực.

Chú thích: Giá trị mẫu trắng có thể dùng để đánh giá mức độ nhiễm bẩn của dung dịch hấp thụ trong quá trình vận chuyển, thử nghiệm và lưu giữ. Sự nhiễm bẩn này có thể phát hiện bằng phân tích trực tiếp một mẫu.

8.2.2 Cần thử thêm để phân biệt giữa HCl và các clorua dễ bay hơi (xem phụ lục C).

9 Những đặc tính của quá trình đo

9.1 Nguyên tắc chung

Những điều sau đây liên quan tới hai phương pháp đo được mô tả trong toàn bộ tiêu chuẩn này.

Tuy vậy, nếu một đội thử nghiệm tiến hành thử song song liên tiếp dùng hai thiết bị như nhau và cùng phương pháp thì cho phép sử dụng phép tính thống kê so sánh giữa hai cặp giá trị x_1 và x_2 :

- Độ chênh lệch liên quan tới hai cặp giá trị: $S = \sqrt{\sum (x_1 - x_2)^2 / 2n}$, n là số cặp mẫu;

TCVN 7244 : 2003

- Độ bất định $U = S - t_{95}, t_{95}$ là hệ số student ở độ tin cậy 95 % và số bậc tự do $n - 1$.

Độ bất định này liên quan đến độ tái lập và được gọi là độ bất định “trong”. Khi số liệu được đo bởi nhiều đội thử nghiệm độc lập và tính toán tương tự thì được gọi là độ bất định ngoài và liên quan với độ lặp lại.

9.2 Giới hạn phát hiện của phương pháp

Các phép đo ở nồng độ HCl rất thấp (nhỏ hơn $0,2 \text{ mg/m}^3$, xem phụ lục C) thì độ lệch chuẩn của kết quả sẽ là $0,07 \text{ mg/m}^3$, dẫn đến giới hạn phát hiện là khoảng $0,2 \text{ mg/m}^3$ (ba lần độ lệch chuẩn).

Tuy nhiên cần lưu ý rằng kết quả này là do lấy mẫu trong 2 h (thể tích mẫu từ 400 l đến 500 l). Nếu chỉ lấy mẫu 30 min thì giới hạn phát hiện sẽ cao hơn.

9.3 Độ bất định trong

Số liệu liên quan đến độ bất định trong trình bày ở phụ lục D. Chúng phân biệt giữa khí ướt (nước bão hòa) và khí khô (nhiệt độ cao hơn điểm sương nhiều).

Trong khoảng 4 mg/m^3 đến 40 mg/m^3 , độ bất định trong là khoảng $1,5 \text{ mg/m}^3$.

9.4 Độ bất định ngoài

Đa số phép thử dùng để so sánh kết quả. Chỉ có ít phép thử dùng để xác định độ bất định ngoài. Chúng liên quan đến việc đo ở trạm xử lý D. (xem phụ lục E) và cho thấy độ bất định ngoài là khoảng 3 mg/m^3 khi nồng độ HCl trung bình khoảng 5 mg/m^3 .

10 Báo cáo kết quả

Nội dung của báo cáo gồm các nội dung sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này
- b) Phân định mẫu;
- c) Mô tả lò đốt và quá trình hoạt động (công nghệ);
- d) Điều kiện vận hành của lò đốt;
- e) Vị trí mặt phẳng đo;
- f) Vị trí điểm đo trong mặt phẳng đo;
- g) Những thay đổi trong các hoạt động của lò đốt trong khi lấy mẫu, chẳng hạn những thay đổi bộ phận đốt nhiên liệu;
- h) Nêu ra bất kỳ thao tác nào không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là thao tác tùy ý;
- i) Kết quả phân tích;
- j) Ngày tháng và thời gian lấy mẫu.

Phụ lục A

(quy định)

Vị trí và điều kiện làm việc

Vì lý do an toàn, nơi làm việc thường xuyên hoặc tạm thời cần phải:

- Đủ diện tích làm việc, thường không dưới hơn 5 m²;
- Ở từng điểm phải chịu được sức nặng ít nhất 400 kg;
- Có lan can (khoảng 0,5 – 1 m cao) và gờ đứng (khoảng 0,25 m);
- Các ổ điện, phích cắm và máy nước phải không thấm nước nếu ở ngoài trời.

Vì lý do thực tế và chất lượng, nơi làm việc cần:

- Lan can không che lấp thiết bị và không tạo những chướng ngại vật khi đưa máy vào hoặc lấy máy ra (chiều dài nơi làm việc ở ống khói lớn cần trên 4m).
- Chiều dài nhìn vào cửa lấy mẫu cần ít nhất 2 m (chiều dài của mẫu lấy mẫu cộng 1 m) và chiều rộng ít nhất 2 m.

Nơi đo cần có đèn và thông gió. Có điện và theo yêu cầu cần có nước, không khí nén v.v...Có cần trục để nâng, hạ thiết bị nếu cần. Việc bảo vệ cho người và thiết bị cũng cần lưu ý nếu nơi làm việc là ngoài trời.

Phụ lục B

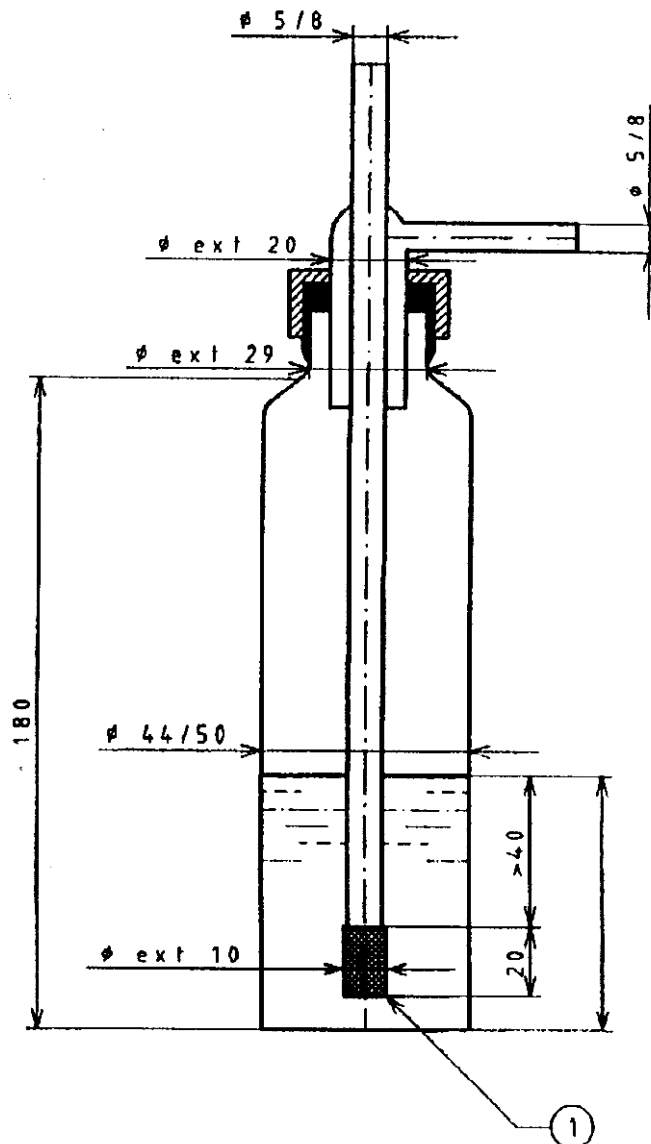
(tham khảo)

Thí dụ về bình hấp thụ

B.1 Kiểu bình hấp thụ như ở hình B.1 cho hiệu suất hấp thụ cao hơn 95 % ở tốc độ khí 2 l/min đến 3 l/min. Dung dịch hấp thụ 100 ml.

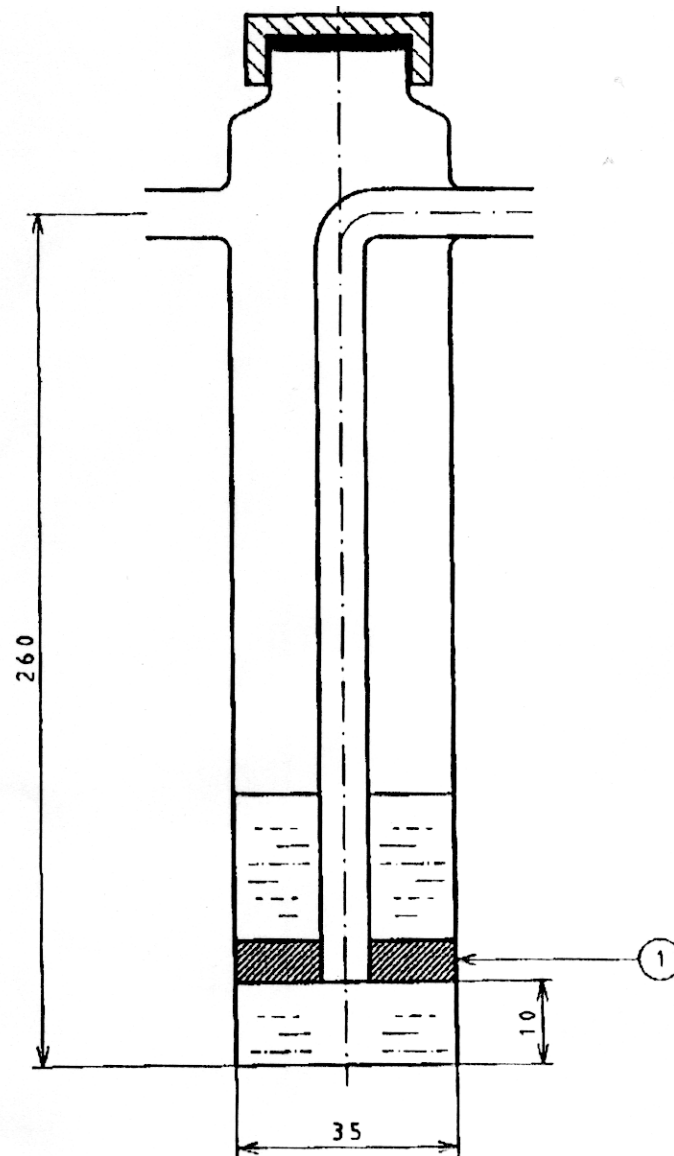
B.2 Kiểu bình hấp thụ như ở hình B.2 cho hiệu suất hấp thụ cao hơn 95 % khi tốc độ khí 2 l/min đến 3 l/min. Dung dịch hấp thụ 40 ml.

Kích thước tính bằng milimét



1. Bộ lọc bằng thủy tinh xốp P160 (xem ISO 4793: 1980)

Hình B.1 – Thí dụ về bình hấp thụ



1. Bộ lọc bằng thủy tinh xốp P100 (xem ISO 4793: 1980)

Hình B.2 – Thí dụ về bình hấp thụ

Phụ lục C

(tham khảo)

Hiệu ứng của các clorua dễ bay hơi

Nếu các clorua dễ bay hơi, như amoni clorua, ở trong pha khí khi lọc thì độ axit Q của dung dịch hấp thụ sẽ thấp hơn độ axit lý thuyết Q_H tính từ dung dịch:

$$Q = a \times 10^{-pH} \quad (C.1)$$

$$Q_H = 10^{-Q_{HCl}/36,5} \quad (C.2)$$

trong đó

Q là độ axit thực tế, tính bằng milimol;

a là thể tích dung dịch hấp thụ Se (xem 3.2.2.1), tính bằng mililít;

pH là giá trị pH đo được;

Q_H là độ axit lý thuyết, tính bằng milimol;

Q_{HCl} là lượng HCl thu được bởi hệ lấy mẫu, tính bằng miligam;

36,5 là khối lượng phân tử của HCl.

Nếu Q và Q_H khác nhau lớn chứng tỏ có clorua dễ bay hơi. Nếu cần thì sự phân biệt giữa HCl và clorua dễ bay hơi có thể làm bằng cách đo hàm lượng ion (NH_4^+ ,...) trong mẫu phân tích.

Phụ lục D

(tham khảo)

Độ bất định trong của phương pháp**Bảng D.1 - Độ bất định trong của phương pháp**

| Trạm xử lý | Nồng độ HCl trung bình (giá trị chênh lệch quá mức) mg/m³ | Số lần đo kép | Độ lệch chuẩn mg/m³ | Sự bất định tương đối % |
|-------------------|---|----------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| Khí ướt | | | | |
| A | 0,08 (0,02 đến 0,2) | 9 | 0,07 | 200 |
| B | 5 (3 đến 8) | 15 | 0,7 | 30 |
| C | 40 (35 đến 45) | 10 | 0,8 | 5 |
| Khí khô | | | | |
| D | 5 (1 đến 15) | 18 | 0,4 | 17 |
| E | 4 (nhỏ hơn 10) | 19 | 1,05 | 26 |
| | 14 (10 đến 20) | 14 | 0,8 | 6 |
| | 27 (20 đến 40) | 6 | 0,7 | 3 |
| F | 215 (190 đến 230) | 9 | 6 | 7 |
| Trạm A: | Trạm đốt chất thải rắn y tế, có trang bị lọc điện (ESP) và rửa ướt. | | | |
| Trạm B và C: | Trạm đốt chất thải rắn y tế có trang bị ESP và rửa ướt. | | | |
| Trạm D và E: | Trạm đốt chất thải rắn y tế có trang bị ESP và quá trình rửa khô (nhiệt độ khí 140 °C). | | | |
| Trạm F: | Trạm nổi hơi đốt than có trang bị ESP (nhiệt độ khí 130 °C). | | | |

Thư mục tài liệu tham khảo

BS EN 1991 - 1:1998, Stationary source emissions – Manual method of determination of HCl – Part 1: Sampling of gases (Sự phát thải nguồn tĩnh – Phương pháp thủ công xác định HCl – Phần 1: Lấy mẫu khí).

BS EN 1991 - 2:1998, Stationary source emissions – Manual method of determination of HCl – Part 2: Gaseous compounds absorption (Sự phát thải nguồn tĩnh – Phương pháp thủ công xác định HCl – Phần 2: Chất hấp thụ khí).

BS EN 1991 - 3:1998, Stationary source emissions – Manual method of determination of HCl – Part 3: Absorption solutions analysis and calculation (Sự phát thải nguồn tĩnh – Phương pháp thủ công xác định HCl – Phần 3: Phân tích dung dịch hấp thụ và tính kết quả).
