

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 10224:2013
ISO 5282:1982**

Xuất bản lần 1

**HYDROCARBON THƠM –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG LƯU HUỖNH –
PHƯƠNG PHÁP KHỬ PITT-RUPRECHT VÀ ĐO QUANG PHỔ**

*Aromatic hydrocarbons – Determination of sulphur content –
Pitt-Ruprecht reduction and spectrophotometric method*

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 10224:2013 hoàn toàn tương đương với ISO 5282:1982.

TCVN 10224:2013 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.

Hydrocarbon thơm – Xác định hàm lượng lưu huỳnh – Phương pháp khử Pitt-Ruprecht và đo quang phổ

Aromatic hydrocarbons – Determination of sulphur content – Pitt-Ruprecht reduction and spectrophotometric method.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh trong hydrocarbon thơm có nhiệt độ sôi dưới 200 °C.

Phương pháp này áp dụng trực tiếp đối với hàm lượng lưu huỳnh từ 0,1 mg/kg đến 30 mg/kg; hàm lượng cao hơn có thể được xác định bằng cách pha loãng mẫu thích hợp.

Tất cả các hợp chất alkylsulphon, acid arylsulphonic và arylsulphonat cho thu hồi lưu huỳnh không hoàn toàn.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn. 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 10221 (ISO 1995) *Hydrocarbon thơm – Lấy mẫu*

3 Nguyên tắc

Dùng nicken Raney để khử hợp chất lưu huỳnh về nicken sulfide.

Đưa hydro sulfide vào môi trường acid chlohydric và hấp thụ trong dung dịch kiềm kẽm acetat. Phản ứng giữa N, N-dimethyl-p-phenylendiamin sulfat và sắt (III) amoni sulfat tạo thành xanh methylen.

Xác định độ hấp thụ của dung dịch màu xanh tại bước sóng 667 nm.

4 Hóa chất, thuốc thử

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

4.1 Dung dịch glycol-kali hydroxit

Hòa tan 4 g kali hydroxit trong 100 mL ethylen glycol.

4.2 Dung dịch natri hydroxit, $c(\text{NaOH}) = 2,5 \text{ mol/L}$.

4.3 Dung dịch acid chlohydric, $c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/L}$.

4.4 Kẽm acetat [kẽm di(acetat)], dung dịch 10 g/L.

4.5 Propan-2-ol, có chất lượng sao cho khi sử dụng các lượng khác nhau trong phép thử trắng (ví dụ 25 mL và 50 mL), thì không có sự khác nhau về độ hấp thụ. Ngoài ra, phép thử trắng phải được thực hiện bằng cách sử dụng toluen không có lưu huỳnh, hướng dẫn để chuẩn bị được nêu trong Phụ lục A.

4.6 Nicken Raney

Nicken Raney bao gồm hỗn hợp $(50 \pm 5) \%$ nicken và $(50 \pm 5) \%$ nhôm.

Khả năng khử nicken Raney phải được kiểm tra thường xuyên, ví dụ bằng mẫu chuẩn.

4.7 Lưu huỳnh, dung dịch tiêu chuẩn

Cân khoảng 320 mg thiophen (độ tinh khiết $> 99 \%$), chính xác đến 1 mg, chuyển định lượng sang bình định mức một vạch dung tích 500 mL có chứa 250 mL propan-2-ol (4.5), pha loãng đến vạch mức bằng propan-2-ol và lắc đều.

Dùng pipet hút 25,0 mL dung dịch này vào bình định mức một vạch thứ hai khô, dung tích 500 mL. Pha loãng đến vạch mức bằng propan-2-ol và lắc đều.

1 mL dung dịch tiêu chuẩn này có chứa $3,81 \times 10^{-5} m$ mg S, trong đó m là khối lượng thực của thiophen được lấy ra, tính bằng miligam.

4.8 Dung dịch sắt (III) amoni sulfat [amoni sắt bis(sulfat)]

Hòa tan 120,6 g sắt(III) amoni sulfat dodecahydrat $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ trong 750 mL nước; trong khi làm mát và khuấy, thêm 27 mL acid sulfuric ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$), pha loãng bằng nước đến 1000 mL và lắc đều.

4.9 Dung dịch N, N-dimethyl-p-phenylendiamin sulfat (4-amoni-N,N-dimethylanilin sulfat)

Hòa tan 930 mg N, N-dimethyl-p-phenylendiamin sulfat trong 75 mL nước; trong khi làm mát và khuấy, thêm 187 mL acid sulfuric ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$), pha loãng bằng nước đến 1000 mL và lắc đều.

4.10 Dung dịch kali dicromat – acid nitric

Hòa tan 50 g kali dicromat trong 500 mL nước; trong khi khuấy, thêm 500 mL acid nitric ($\rho = 1,40 \text{ g/mL}$) và lắc đều.

4.11 Nitơ, không có oxy.

4.12 Aceton.

5 Thiết bị, dụng cụ

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

5.1 Thiết bị để xác định lưu huỳnh trong hydrocarbon thơm có nhiệt độ sôi thấp (xem Hình 1 và 2).

Sử dụng ống nhựa PVC hoặc ống nhựa không có lưu huỳnh để nối cung cấp nitơ. Ống cao su không phù hợp vì có chứa lưu huỳnh và không được sử dụng.

Làm sạch thiết bị mới bằng kali dicromat-acid nitric (4.10). Rửa sạch bằng nước và sấy khô bằng tủ sấy; giữa các phép xác định, làm sạch thiết bị bằng nước và aceton (4.12).

5.2 Quang phổ kế, phù hợp để đo tại bước sóng 667 nm, cuvet có chiều dài quang 20 mm.

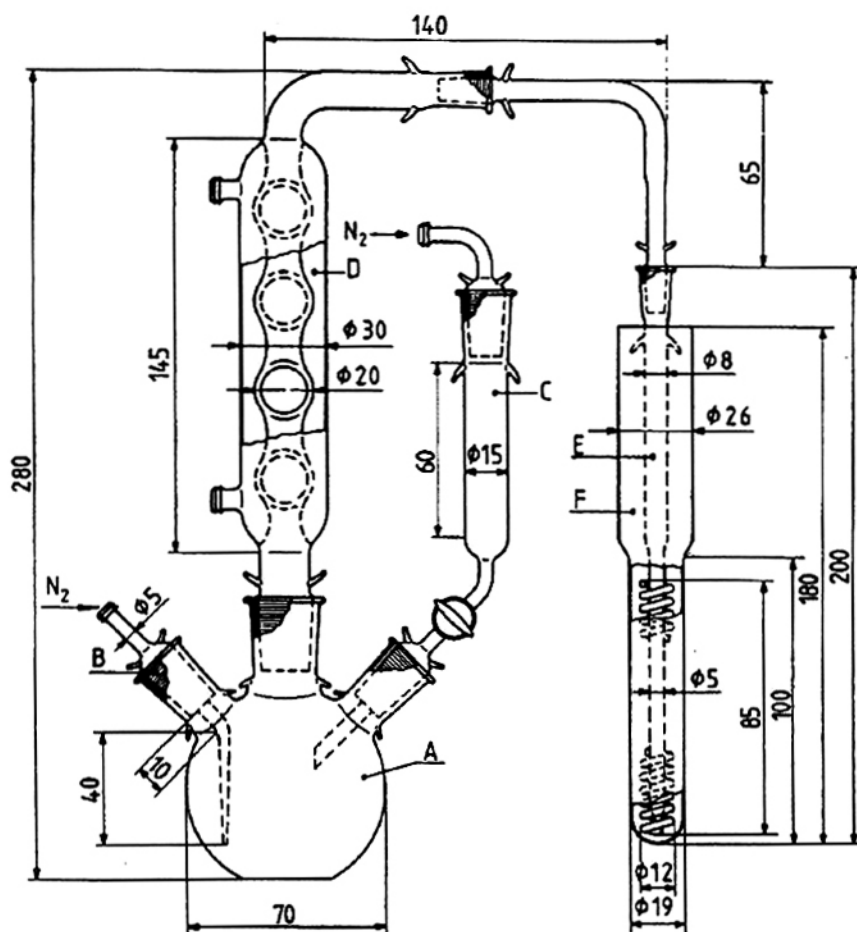
5.3 Các bình định mức một vạch, có dung tích 50, 250, 500 và 1000 mL.

5.4 Bếp, có dụng cụ khuấy từ.

6 Lấy mẫu

Lấy mẫu đại diện không ít hơn 1000 mL từ lô hàng nguyên liệu.

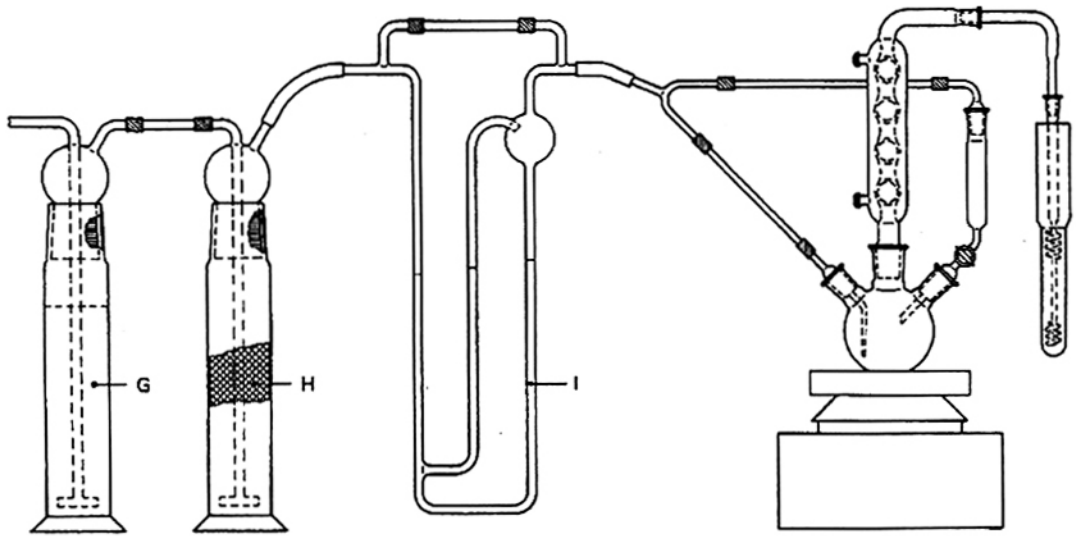
Nên áp dụng các phương pháp lấy mẫu được quy định trong TCVN 10221 (ISO 1995).



CHÚ DẪN:

- | | | | |
|---|--------------|---|-----------------------------|
| A | bình khử | D | hệ thống ngưng hồi lưu |
| B | đầu vào nitơ | E | ống chuyển với bộ trộn xoắn |
| C | phễu chiết | F | bình hấp thụ |

Hình 1 – Bình khử và thiết bị liên quan

**CHÚ DẪN:**

- G bình rửa có chứa dung dịch glycol-kali hydroxit
 H bình rửa có chứa bông lọc thủy tinh
 I đồng hồ đo lưu lượng

Hình 2 – Thiết bị khử**7 Cách tiến hành****7.1 Phần mẫu thử**

Dùng pipet lấy phần mẫu thử phù hợp với hàm lượng lưu huỳnh dự kiến, như trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1 – Thể tích phần mẫu thử

Hàm lượng lưu huỳnh dự kiến	Thể tích phần mẫu thử
mg/kg	mL
0,1 đến 1	50
1 đến 2	25
2 đến 5	10
5 đến 10	5
10 đến 30	1

TCVN 10224:2013

7.2 Phép thử trắng

Tại cùng thời điểm với phép xác định (7.4), tiến hành phép thử trắng sử dụng cùng lượng tất cả thuốc thử, nhưng với 50 mL propan-2-ol (4.5) thay thế cho phần mẫu thử.

7.3 Chuẩn bị đường chuẩn

7.3.1 Chuẩn bị dung dịch đo màu tiêu chuẩn

Liên quan đến các phép đo được tiến hành bằng cuvet thạch anh có chiều dài quang 20 mm.

Lấy một loạt sáu bình định mức một vạch, khô, dung tích 500 mL, đổ các thể tích dung dịch lưu huỳnh tiêu chuẩn (4.7) như trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2 – Dung dịch đo màu tiêu chuẩn

Dung dịch đo màu tiêu chuẩn (4.7)	Nồng độ lưu huỳnh tương đương
ML	mg/L
0*	0
5,0	$m \times 0,381 \times 10^{-3}$
10,0	$2 m \times 0,381 \times 10^{-3}$
15,0	$3 m \times 0,381 \times 10^{-3}$
20,0	$4 m \times 0,381 \times 10^{-3}$
25,0	$5 m \times 0,381 \times 10^{-3}$

* hiệu chuẩn trắng

Pha loãng từng bình định mức đến vạch bằng propan-2-ol (4.5), lắc đều và tiến hành như mô tả tại 7.4.2, 7.4.3 và 7.4.4, nhưng sử dụng 50 mL dung dịch đo màu tiêu chuẩn thay thế cho phần mẫu thử.

7.3.2 Vẽ đồ thị

Lấy độ hấp thụ của dung dịch đo màu tiêu chuẩn trừ đi độ hấp thụ của hiệu chuẩn trắng và vẽ đồ thị có độ hấp thụ theo trục hoành và nồng độ lưu huỳnh tương đương theo trục tung, tính bằng miligam trên lit.

7.4 Phép xác định

7.4.1 Chuẩn bị hỗn hợp nicken Raney

Chuyển 0,5 g \pm 0,05 g hỗn hợp nicken Raney (4.6) vào bình khử A (xem Hình 1 và 2), thêm 10 mL dung dịch natri hydroxit (4.2), đậy bình định mức bằng nắp kính đồng hồ và đợi đến khi sự giải phóng hydro mãnh liệt kết thúc.

Đặt bình định mức vào bồn cách thủy đang sôi và khuấy trộn chất lỏng trong bình để giúp sự hòa tan của nhôm và để cho nicken dính vào các thành của bình định mức chìm xuống đáy bình.

Sau khoảng 10 min, khi tất cả nhôm đã hòa tan, lấy bình định mức ra khỏi bồn cách thủy, cho nitơ (4.11) vào bình định mức qua ống đường vào B và dùng ống thủy tinh có miệng nhỏ để hút chất lỏng lơ lửng.

Rửa sạch cổ bình định mức bằng 10 mL đến 15 mL nước.

Xoay bình định mức để khuấy mạnh cặn nicken, để lắng và lại loại bỏ chất lỏng lơ lửng bằng cách hút. Lặp lại thao tác này ba lần với nước và sau đó với 10 mL propan-2-ol (4.5)

Cuối cùng thêm 10 mL propan-2-ol.

7.4.2 Sự khử

Chuyển phần mẫu thử (7.1) sang bình định mức và nối bình định mức với thiết bị. Cho nước mát vào ống ngưng.

Chuyển 10 mL dung dịch acid clohydric (4.3) vào phễu chiết C. Chuyển 5 mL dung dịch kẽm acetat (4.4) và 0,5 mL dung dịch natri hydroxit (4.2) vào bình hấp thụ F và đặt bình hấp thụ sao cho ống cấp E chạm gần tới đáy của bình hấp thụ.

Thổi sạch thiết bị bằng nitơ (được làm sạch bằng cách cho (đi) qua chai khí rửa có chứa glycol-kali hydroxit (4.1) và sau đó bông lọc thủy tinh trong chai thứ hai), với tốc độ dòng khoảng 1,5 L/h đến 1,7 L/h; duy trì tốc độ dòng trong suốt quá trình khử.

Dùng bếp khuấy từ (xem 5.4), khuấy với tốc độ sao cho nicken đã hoạt hóa được phân bố đồng đều trong chất lỏng. Gia nhiệt bình tại tốc độ sao cho các chất trong bình sôi trong khoảng 10 min.

Duy trì sự gia nhiệt trong hơn 30 min nữa sao cho sự hồi lưu diễn ra nhẹ.

Đề dung dịch acid clohydric chảy nhỏ giọt từ từ vào bình định mức (10 mL trong 5 min đến 10 min). (hydro sulfide được giải phóng bị nitơ hấp thụ trong bình hấp thụ). Tiếp tục hồi lưu nhẹ trong hơn 20 min nữa để hoàn toàn chuyển và hấp thụ hydro sulfide.

Tháo bình hấp thụ F cộng với ống cấp E ra khỏi thiết bị và tắt bếp khuấy từ, bếp điện và dòng nitơ.

7.4.3 Tạo màu

Thêm 10 mL nước vào bình hấp thụ (ống chuyển hình xoắn ốc phải sâu dưới bề mặt chất lỏng 10 mL đến 20 mL)

Dùng ống chuyển khuấy dung dịch để đồng nhất.

Dùng pipet lấy 5 mL dung dịch N,N-dimethyl-p-phenylendiamin sulfat (4.9) vào ống chuyển (chất lỏng nặng này chìm xuống đáy của bình hấp thụ).

TCVN 10224:2013

Để ngăn ngừa thất thoát hydro sulfide, thêm theo cách như thế một lớp chất nổi trắng (dày 5 mm đến 10 mm) duy trì trên bề mặt của chất lỏng trong bình hấp thụ.

Dùng pipet lấy ngay 1 mL dung dịch sắt(III) amoni sulfat (4.8) vào ống chuyển và rửa bằng nước càng ít càng tốt.

Trộn, với sự hỗ trợ của ống chuyển, sao cho trước tiên phần dưới và sau đó phần trên của chất lỏng được đồng nhất (trong thao tác này, toàn bộ ống chuyển hình xoắn ốc phải được giữ bên dưới bề mặt chất lỏng).

Khuấy mạnh trong 1 min.

Chuyển dung dịch màu xanh sang bình định mức dung tích 50 mL (5.3), pha loãng đến vạch mức bằng nước và trộn.

7.4.4 Phép đo quang phổ

Sau 5 min, xác định độ hấp thụ (E) của dung dịch tại bước sóng 667 nm trong cuvet thạch anh có chiều dài quang 20 mm, được điều chỉnh thiết bị đến dải hấp thụ zero theo nước.

Tương tự, xác định độ hấp thụ (E_0) của dung dịch thử trắng (7.2).

Xác định từ đường chuẩn nồng độ lưu huỳnh, c_0 tương đương với $E - E_0$, tính bằng miligam trên lít.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính toán

Hàm lượng lưu huỳnh c_s tính bằng miligam trên lít theo công thức sau

$$C_s = \frac{c_0 \times V_1}{V \times \rho}$$

Trong đó

- C_0 là nồng độ hiệu chỉnh của lưu huỳnh trong dung dịch thử, tương ứng với $E - E_0$ (xem 7.4.4), tính bằng miligam trên lít;
- V là thể tích của phần mẫu thử (7.1), tính bằng mililit;
- V_1 là thể tích của bình định mức (xem 7.4.3) (nghĩa là 50 mL), tính bằng mililit;
- ρ là khối lượng riêng của mẫu, tính bằng gam trên mililit

8.2 Độ chụm

8.2.1 Độ lặp lại (r)

Giá trị dưới đây là sự chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử đơn trên vật liệu đồng nhất, nhận được bởi một thí nghiệm viên làm việc trong cùng một phòng thí nghiệm sử dụng cùng thiết bị trong

khoảng thời gian ngắn, sử dụng phương pháp thử đã được tiêu chuẩn hóa, có thể mong đợi nằm trong
xác suất 95 %, đã nêu trong Bảng 3.

8.2.2 Độ tái lập (R)

Giá trị dưới đây là sự chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử đơn trên vật liệu đồng nhất, nhận được bởi các thí nghiệm viên khác nhau làm việc trong các phòng thí nghiệm khác nhau, sử dụng phương pháp thử đã được tiêu chuẩn hóa, có thể mong đợi nằm trong xác suất 95 %, đã nêu trong Bảng 3

Bảng 3 – Độ chụm

Hàm lượng lưu huỳnh mg/kg	<i>r</i>	<i>R</i>
0,5	0,05	0,15
1,5	0,15	0,30
5	0,62	0,97

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải có ít nhất các thông tin sau:

- Loại và nhận dạng sản phẩm được thử;
- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Sai khác bất kỳ, theo thỏa thuận hoặc ngược lại, từ quy trình đã quy định;
- Kết quả thử nghiệm
- Ngày thử nghiệm.

Phụ lục A

(Quy định)

Chuẩn bị toluen không có lưu huỳnh

Trộn lượng nhỏ hơn lượng toluen được yêu cầu với một phần ba dung tích của dung dịch kali hydroxit trong ethanol [$c(\text{KOH}) = 1 \text{ mol/L}$] cho đến khi thu được dung dịch đồng nhất.

Sau 1 h, rửa ba lần bằng dung tích nước tương tự.

Lọc toluen để bỏ nước chưa hòa tan và chuyển phần lọc sang dụng cụ rửa thích hợp để xử lý tăng cường bằng acid sulfuric đặc (ví dụ bình trộn có vách ngăn và máy khuấy tuốc bin)

Xử lý toluen ba lần với thể tích acid sulfuric 5 % ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$) trong thời gian 30 min. Sau đó rửa sạch toluen với dung dịch natri hydroxit 5 % và rửa lại bằng nước.

Lọc để bỏ nước chưa hòa tan và chuyển sang phễu.

Thêm thủy ngân vào (với dung tích bằng 1 % so với dung tích của toluen) và khuấy trong thời gian 10 min.

CẢNH BÁO: Chú ý nguy hiểm khi sử dụng thủy ngân. Nguyên tố này tỏa ra hơi rất độc có nguy cơ gây tích lũy. Tránh hít phải hơi và tiếp xúc với mắt và da.

Gạn toluen và lọc sang phễu chiết khác.

Lặp lại việc xử lý các phần kế tiếp có thủy ngân cho đến khi quan sát được dung dịch chứa thủy ngân không mất màu.

Chuyển toluen đến bình chưng cất chứa mảnh đồng (được rửa với dung môi không chứa lưu huỳnh và khô) và chưng cất trong cột Vigreux.

Loại bỏ 5 % phần cất đầu và lấy 90 % toluen không có lưu huỳnh.

Thư mục tài liệu tham khảo

Die Bestimmung von Mikrogrammen Gesamtschwefel in Reinbenzol und anderen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, *Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie*, **22** pp. 684-687 (1969).
