

TIÊU CHUẨN XÂY DỰNG VIỆT NAM

TCXDVN 379 : 2006

VẬT LIỆU CHỊU LỬA - PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG PHÓT PHO PENTOXIT

Lời nói đầu

TCVN...: 2006 “ Vật liệu chịu lửa - Phương pháp xác định hàm lượng photpho pentoxit” do Ban Kỹ thuật TCVN/TC33 “Vật liệu chịu lửa” hoàn thiện trên cơ sở dự thảo của Viện Vật liệu Xây dựng, Bộ Xây dựng đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng xét duyệt, Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.

Vật liệu chịu lửa - Phương pháp xác định hàm lượng photpho pentoxit (P_2O_5)

Refractory materials – Test method for determination of phosphorus pentoxide

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích hoá học để xác định hàm lượng photpho pentoxit (P_2O_5) có hàm lượng nhỏ hơn 5% trong vật liệu chịu lửa.

2. Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 7190 :2002 Vật liệu chịu lửa - Phương pháp lấy mẫu.

TCVN 6533:1999 Vật liệu chịu lửa Alumosilicat - Phương pháp phân tích hoá học.

TCVN 6819 : 2001 Vật liệu chịu lửa chứa Crôm - Phương pháp phân tích hoá học.

3. Quy định chung

3.1. Cân dùng trong quá trình phân tích có độ chính xác đến 0,0001g.

3.2. Hoá chất dùng trong phân tích có độ tinh khiết không thấp hơn “tinh khiết phân tích” (TKPT).

Nước dùng trong quá trình phân tích theo TCVN 4851-1989 (ISO 3696:1987) hoặc nước có độ tinh khiết tương đương (sau đây gọi là “nước”).

3.3. Hoá chất pha loãng theo tỷ lệ thể tích được đặt trong ngoặc đơn. Ví dụ HCl (1+3) là dung dịch gồm 1 thể tích HCl đậm đặc với 3 thể tích nước.

3.4. Khối lượng riêng (d) của thuốc thử đậm đặc được tính bằng gam trên centimet khối (g/cm^3).

3.5. Chỉ tiêu phân tích được tiến hành trên mẫu thử đã được gia công theo mục 6.

3.6. Mỗi chỉ tiêu phân tích được tiến hành song song trên hai lượng cân mẫu thử, một thí nghiệm trắng (bao gồm các lượng thuốc thử và cách tiến hành như đã nêu trong tiêu chuẩn, nhưng không có mẫu thử) để hiệu chỉnh kết quả.

3.7. Chênh lệch giữa hai kết quả song song không được lớn hơn giới hạn cho phép. Nếu lớn hơn phải tiến hành phân tích lại.

3.8. Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của hai kết quả phân tích tiến hành song song.

4. Hoá chất, Thuốc thử

4.1. Hoá chất rắn, thuốc thử

4.1.1. Natri cacbonat (Na_2CO_3) khan.

4.1.2. Kali cacbonat (K_2CO_3) khan.

4.1.3. Natri tetraborat ($Na_2B_4O_7$) khan.

4.1.4. Kali pyrosunphat ($K_2S_2O_7$) hoặc kali hydrosunphat ($KHSO_4$)

4.1.5. Hỗn hợp nung chảy 1: trộn đều Na_2CO_3 (4.1.1) với K_2CO_3 (4.1.2) theo tỷ lệ khối lượng 1:1, bảo quản trong bình nhựa kín.

4.1.6. Hỗn hợp nung chảy 2: trộn đều Na_2CO_3 (4.1.1) với K_2CO_3 (4.1.2) và $Na_2B_4O_7$ (4.1.3) theo tỷ lệ khối lượng 1 : 1 : 1, bảo quản trong bình nhựa kín.

4.2. Hoá chất lỏng

4.2.1. Axit clohydric (HCl) đậm đặc, $d = 1,19$.

- 4.2.2. Axit clohydric (HCl), dung dịch (1+1).
- 4.2.3. Axit flohydric (HF) đậm đặc, d= 1,12.
- 4.2.4. Axit sunfuric (H₂SO₄) đậm đặc, d= 1,84.
- 4.2.5. Axit sunfuric (H₂SO₄), dung dịch 10%.
- 4.2.6. Axit sunfuric (H₂SO₄), dung dịch (1+1).
- 4.2.7. Metanol (CH₃OH), d = 0,792 hoặc etanol (C₂H₅OH), d = 0,789.
- 4.2.8. Amoni molipdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.24H₂O), dung dịch 10%: 100g Amoni molipdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.24H₂O) pha trong 500ml nước ở nhiệt độ 50°C. Làm nguội dung dịch, thêm tiếp 100ml axit sunfuric đặc, làm nguội rồi thêm tiếp nước đến thể tích 1000ml. Bảo quản dung dịch trong bình thủy tinh tối màu.
- 4.2.9. Axit ascorbic (C₆H₈O₆), dung dịch 10% pha trong nước. Bảo quản trong bình thủy tinh tối màu, dung dịch bền trong 1 tuần.
- 4.2.10. Dung dịch tiêu chuẩn gốc P₂O₅ (P₂O₅= 1000µg/ml):
- Hoà tan 1,917 gam kali dihydro photphat (KH₂PO₄) đã sấy khô ở nhiệt độ 100°C ± 5°C trong 2 giờ vào cốc thủy tinh dung tích 250ml, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1000ml, thêm nước đến vạch, lắc đều. Dung dịch này có chứa 1000 µg P₂O₅/ml.

*Dung dịch tiêu chuẩn (P₂O₅=100µg/ml):

Lấy 100ml dung dịch tiêu chuẩn gốc vào bình định mức 1000ml, thêm nước tới vạch mức, lắc đều.

5. Thiết bị, dụng cụ

- 5.1. Tủ sấy đạt nhiệt độ 300°C có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.
- 5.2. Lò nung đạt nhiệt độ 1000°C ± 50°C có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.
- 5.3. Chén bạch kim dung tích 30ml hoặc 50ml.
- 5.4. Bình hút ẩm Φ140mm hoặc Φ 200mm
- 5.5. Giấy lọc định lượng không tro chảy trung bình (đường kính lỗ trung bình khoảng 7µm)
- 5.6. Chày, cối nghiền mẫu bằng đồng.
- 5.7 Chày, cối nghiền mẫu bằng mã não.
- 5.8. Tủ hút hơi độc.
- 5.9. Máy so màu quang điện hoặc quang phổ kế UV – VIS, có khả năng đo độ hấp thụ quang ở bước sóng từ 820 nm – 830nm
- 5.10. Bếp điện, bếp cách thủy.
- 5.11. Bình định mức dung tích 25ml, 100ml, 200ml, 250ml, 500ml, 1000ml.
- 5.12. Pipet dung tích 1ml, 2ml, 5ml, 10ml, 20ml, 25ml, 50ml, 100ml.
- 5.13. Ống đong dung tích 10ml, 20ml, 25ml, 50ml, 500ml, 1000ml.
- 5.14. Sàng, có kích thước lỗ : 0,063mm; 0,10mm; 0,20mm.

6. Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

6.1. Lấy mẫu

Mẫu vật liệu chịu lửa dùng cho phân tích hoá học được lấy theo các quy định về lấy và chuẩn bị mẫu theo TCVN 7190: 2002.

6.2. Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử đưa tới phòng thí nghiệm có khối lượng không ít hơn 500g, kích thước hạt không lớn hơn 4mm.

Trộn đều mẫu thử, dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 100g, nghiền nhỏ đến lọt hết qua sàng 0,20mm. Dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 50g, tiếp tục nghiền nhỏ đến lọt hết qua sàng 0,10mm. Khi gia công mẫu thử, nếu sử dụng dụng cụ bằng thép, phải dùng nam châm để loại sắt lẫn vào mẫu. Dùng phương pháp chia tư lấy khoảng từ 15g đến 20g làm mẫu phân tích hoá học, phần còn lại bảo quản trong bình thủy tinh kín hoặc túi ni lông làm mẫu lưu.

Sau đó nghiền mịn mẫu trên cối mã não, đến lọt qua sàng 0,063mm. Sấy mẫu phân tích ở nhiệt độ 105°C ± 5°C đến khối lượng không đổi.

7. Nguyên tắc thử

Mẫu thử phải được tách loại silic dioxit (SiO_2) (theo mục 8.2 của bản tiêu chuẩn này) trước khi tiến hành xác định hàm lượng P_2O_5 .

Trong môi trường axit sunfuric, ion photphat (PO_4^{3-}) tạo thành hợp chất phức có màu vàng với ion molipdat, khi có mặt chất khử (axit ascorbic) Mo^{6+} bị khử về Mo^{5+} và dung dịch phức chuyển từ màu vàng sang xanh. Cường độ màu của dung dịch tỷ lệ với nồng độ ion photphat có trong dung dịch. Định lượng photpho pentoxit bằng phương pháp trắc quang bước sóng từ 820 nm đến 830nm.

8. Chuẩn bị mẫu thử.

Mẫu thử được phân giải tạo thành dung dịch để phân tích xác định hàm lượng photpho pentoxit (P_2O_5) có trong mẫu, theo một trong hai cách dưới đây:

8.1. Phân giải mẫu.

8.1.1. Phân giải mẫu bằng hỗn hợp kiềm cacbonat.

Phương pháp này áp dụng cho mẫu có hàm lượng $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 45\%$.

Cân 0,5g mẫu thử (chuẩn bị theo mục 6) chính xác đến 0,0001g, chuyển mẫu vào chén bạch kim đã có sẵn khoảng 3g - 4g hỗn hợp nung chảy 1 (4.1.5), trộn đều, phủ lên trên một lớp mỏng hỗn hợp nung chảy nữa (dày khoảng 3mm).

Nung phân trong lò ở nhiệt độ khoảng 1000°C trong khoảng thời gian từ 45 phút đến 60 phút đến tan trong. Lấy chén ra khỏi lò để nguội.

Chuyển toàn bộ khối nung chảy trong chén bạch kim sang bát sứ bằng axit HCl(1+1), tráng rửa sạch chén.

Đậy bát sứ bằng mặt kính đồng hồ, thêm từ từ 20ml axit clohydric đậm đặc vào bát sứ. Sau khi mẫu tan hết, ngừng sôi bọt, dùng bình tia nước nóng tráng rửa thành bát, mặt kính, khuấy đều.

8.1.2. Phân giải mẫu bằng hỗn hợp kiềm cacbonat và natriborat.

Phương pháp này áp dụng cho mẫu có hàm lượng $\text{Al}_2\text{O}_3 > 45\%$, hoặc mẫu không tan hoàn toàn theo phương pháp quy định trong điều (8.1.1).

Cân 0,5g mẫu thử (chuẩn bị theo mục 6) chính xác đến 0,0001g, chuyển mẫu vào chén bạch kim có sẵn từ 2 gam - 3 gam hỗn hợp nung chảy (4.1.6), trộn đều, phủ lên trên một lớp mỏng hỗn hợp nung chảy nữa (khoảng 3mm).

Nung mẫu trong lò ở nhiệt độ khoảng 1000°C trong thời gian từ 20 phút – 30 phút, đến tan trong. Lấy chén khỏi lò, khi hỗn hợp còn chảy lỏng, nghiêng thành chén và xoay tròn nhẹ chén, để hỗn hợp còn lỏng bám thành một lớp mỏng trên thành chén, để nguội.

Cho chén vào bát sứ đã có sẵn 40ml axit HCl (1+1), đặt nghiêng chén bạch kim để ngấm mẫu trong axit 15 phút. Đun nhẹ dung dịch trong bát sứ để làm tan mẫu, dùng nước nóng và

HCl (1+1) rửa sạch chén bạch kim. Thêm vào bát sứ 15 ml axit HCl đậm đặc (4.2.1) và 1ml axit sunfuric (1+1), khuấy đều.

8.2. Tách loại silic dioxit ở dạng chất không tan trong axit.

Làm bay hơi dung dịch (8.1) và (8.2) trong bát sứ trên bếp cách thủy hoặc cách cát, đến khô. Đối với mẫu phân giải bằng hỗn hợp nung chảy 2(4.1.6), thêm vào bát sứ 20 ml metanol, khuấy đều rồi đặt lên bếp cô mẫu, khi mẫu còn sền sệt thêm vào bát 5ml axit HCl đậm đặc và 20 ml metanol nữa, khuấy đều và cô đến khô.

Khi các chất trong bát sứ gần khô kiệt, dùng đũa thủy tinh dầm nát các hạt muối mới tạo ra. Sau khi mẫu khô, tiếp tục cô mẫu thêm khoảng 1 giờ đến 1,5 giờ đến khô kiệt.

Làm nguội bát sứ, thêm vào đó 15ml axit clohydric đậm đặc, để yên 10 phút. thêm vào bát sứ 80ml nước sôi, khuấy cho tan muối.

Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy trung bình, nước lọc thu vào bình định mức 500ml, dùng nước cất nóng rửa sạch bát sứ và giấy lọc, đến hết ion clo trong nước rửa.

Cho giấy lọc có kết tủa vào chén bạch kim, đốt cháy giấy lọc trên bếp điện. Đưa chén bạch kim vào lò, nung ở nhiệt độ 1000°C ± 50°C, giữ mẫu ở nhiệt độ này khoảng 1 giờ – 1,5 giờ. Làm nguội chén bạch kim trong bình hút ẩm.

Tầm ướt kết tủa trong chén bằng vài giọt nước, thêm vào chén 5 giọt axit H_2SO_4 (1+1) và 10 ml axit flohydric đậm đặc (4.3.2.), làm bay hơi chất chứa trong chén trên bếp điện đến khô. Thêm tiếp vào chén 10ml axit flohydric nữa, cho bay hơi trên bếp điện đến khô kiệt và ngừng bốc khói trắng.

Cho chén bạch kim vào lò nung ở nhiệt độ $1000^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$, giữ ở nhiệt độ này khoảng 20 phút– 30 phút. Làm nguội chén trong bình hút ẩm.

Nung cạn còn lại trong chén bạch kim với khoảng 2g - 3 g kali pyrosunphat (4.1.4) ở nhiệt độ $750^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ đến tan trong.

Làm nguội chén bạch kim và hoà tan khối chảy trong cốc thuỷ tinh đã có 50ml nước và 10ml axit clohydric đậm đặc, đun tới tan trong, làm nguội và gộp dung dịch này với dung dịch trong bình 500ml, thêm nước cất tới vạch định mức, lắc đều. Dung dịch này dùng để xác định hàm lượng photpho pentoxit trong mẫu.

Đối với mẫu vật liệu chịu lửa chứa Crôm mẫu thử được phân giải, tách loại SiO_2 và Crôm theo TCVN 6819 : 2001. Dung dịch sau khi đã loại SiO_2 và Crôm dùng để xác định photpho pentoxit .

9. Cách tiến hành.

Tùy thuộc vào hàm lượng P_2O_5 có trong mẫu phân tích, hút một lượng dung dịch thu được sau quá trình phân giải mẫu (mục 8.2) sao cho hàm lượng P_2O_5 nằm trong khoảng từ $200\mu\text{g}$ đến $1000\mu\text{g}$ vào bình định mức dung tích 100ml, thêm nước cất đến khoảng 50ml, sau đó thêm 10ml dung dịch H_2SO_4 10%, thêm tiếp 10ml dung dịch amoni molipdat 10% (4.2.8), lắc đều dung dịch và để yên từ 25 đến 30phút.

Tiếp tục thêm vào bình 3ml dung dịch axit ascorbic 10% (4.2.9), thêm nước tới vạch định mức, lắc đều. Sau 45 phút (không quá 70 phút) đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng 820nm - 830nm, dung dịch so sánh là mẫu trắng. Mẫu trắng là mẫu không chứa mẫu thử và cũng tiến hành các bước tương tự như trên. Từ trị số hấp thụ quang thu được, dựa vào đồ thị chuẩn xác định được hàm lượng photpho pentoxit.

*Xây dựng đồ thị chuẩn

Lấy 8 bình định mức dung tích 100ml, lần lượt cho vào mỗi bình một thể tích dung dịch tiêu chuẩn P_2O_5 ($\text{P}_2\text{O}_5 = 100\mu\text{g/ml}$) theo thứ tự sau: 0ml; 2ml; 4ml; 5ml; 6ml; 7ml; 8ml và 10 ml, thêm nước cất đến khoảng 50ml sau đó thêm tiếp 10ml dung dịch H_2SO_4 10%, 10ml dung dịch amoni molipdat 10% (4.2.8) lắc đều dung dịch và để yên từ 25 đến 30phút.

Tiếp tục thêm vào bình 3ml dung dịch ascorbic 10% (4.2.9) thêm nước tới vạch định mức, lắc đều. Sau 45 phút (không quá 70 phút) tiến hành đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng từ 820nm - 830nm, dung dịch so sánh là dung dịch trong bình không chứa dung dịch tiêu chuẩn P_2O_5 . Từ lượng photpho pentoxit có trong mỗi bình và giá trị độ hấp thụ quang tương ứng xây dựng đồ thị chuẩn.

10. Tính kết quả

Hàm lượng photpho pentoxit, tính bằng phần trăm, theo công thức:

m

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{\text{m}_x}{m} \times 100$$

m_x

Trong đó:

m: là khối lượng P_2O_5 tìm được từ đồ thị chuẩn, tính bằng gam.

m_x : là khối lượng mẫu trong dung dịch lấy đem xác định P_2O_5 , tính bằng gam.

Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,04%.

11. Báo cáo kết quả thử nghiệm.

Báo cáo kết quả thử nghiệm bao gồm ít nhất các thông tin sau:

- Các thông tin cần thiết để nhận biết mẫu thử một cách đầy đủ;
- Các bước tiến hành thử khác với quy định của tiêu chuẩn này (ghi rõ tài liệu viện dẫn);
- Các kết quả thử;
- Các tình huống có ảnh hưởng đến kết quả thử;
- Ngày, tháng, năm tiến hành thử nghiệm.
