

TCVN 6533:2016

**VẬT LIỆU CHỊU LỬA ALUMO SILICAT
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC**

Alumo silicate refractories - Test methods for chemical analysis

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6533:2016

**VẬT LIỆU CHỊU LỬA ALUMO SILICAT
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC**

Alumo silicate refractories - Test methods for chemical analysis

**NHÀ XUẤT BẢN XÂY DỰNG
HÀ NỘI - 2021**

MỤC LỤC

	Trang
<i>Lời nói đầu</i>	5
1 Phạm vi áp dụng.....	7
2 Tài liệu viện dẫn	7
3 Quy định chung.....	7
4 Hoá chất, thuốc thử	8
5 Thiết bị, dụng cụ.....	13
6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử.....	14
7 Phương pháp thử.....	14
8 Báo cáo thử nghiệm.....	28

Lời nói đầu

TCVN 6533:2016 thay thế **TCVN 6533:1999**.

TCVN 6533:2016 do Viện Vật liệu Xây dựng - Bộ Xây dựng biên soạn, Bộ Xây dựng đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Vật liệu chịu lửa alumo silicat - Phương pháp phân tích hóa học

*Alumo silicate refractories -
Test methods for chemical analysis*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích để xác định các thành phần hoá học trong vật liệu chịu lửa thuộc nhóm alumo silicat trước và sau khi xử lý nhiệt.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên 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 sửa đổi, bổ sung (nếu có).

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

3 Quy định chung

- 3.1 **Hóa chất dùng trong phân tích** có độ tinh khiết không thấp hơn "tinh khiết phân tích" (TKPT).
- 3.2 **Nước dùng trong quá trình phân tích** theo TCVN 4851 (ISO 3696) hoặc nước có độ tinh khiết tương đương (sau đây gọi là "nước").
- 3.3 **Hoá chất pha loãng** được biểu thị theo tỷ lệ thể tích. Ví dụ HCl (1 + 3) là dung dịch gồm 1 thể tích HCl đậm đặc với 3 thể tích nước.
- 3.4 **Nồng độ dung dịch pha loãng tính bằng phần trăm (%)** được biểu thị bằng số gam chất tan trong 100 mL nước. Ví dụ natri hydroxide (NaOH), dung dịch 10 % là dung dịch gồm 10 g natri hydroxide hoà tan trong 100 mL nước.

3.5 Khối lượng riêng (d) của thuốc thử đậm đặc được tính bằng gam trên mililit (g/mL).

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

Chênh lệch giá trị tuyệt đối giữa hai kết quả xác định song song không được vượt giới hạn cho phép, nếu vượt giới hạn cho phép phải tiến hành phân tích lại.

3.7 Việc xây dựng lại đường chuẩn (nếu có) được tiến hành định kỳ theo khuyến cáo của nhà sản xuất thiết bị và thực hiện theo quy trình nêu trong tiêu chuẩn.

3.8 Xác định khối lượng không đổi

Xác định khối lượng không đổi bằng cách: nung hoặc sấy mẫu đến nhiệt độ quy định và giữ ở nhiệt độ này trong 15 min, để nguội mẫu trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân. Quá trình được lặp lại đến khi chênh lệch giữa hai lần cân liên tiếp không vượt quá 0,0005 g.

3.9 Biểu thị kết quả

Kết quả cuối cùng tính bằng phần trăm (%), là trung bình cộng của hai kết quả phân tích tiến hành song song, lấy đến 2 chữ số có nghĩa sau dấu phẩy.

4 Hoá chất, thuốc thử

4.1 Dinatri carbonat (Na_2CO_3) khan.

4.2 Dikali carbonat (K_2CO_3) khan.

4.3 Natri tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) khan, được làm khan theo cách sau:

Cho $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ vào bát bạch kim đun trên bếp điện 45 min đến 60 min rồi cho vào nung ở nhiệt độ $(400 \pm 50)^\circ\text{C}$ từ 1 h đến 2 h. Lấy ra để nguội, nghiền nhỏ đựng trong bình nhựa kín.

4.4 Dikali disulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$), khan.

4.5 Amoni chloride (NH_4Cl) tinh thể.

4.6 Acid tartaric ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) tinh thể.

4.7 Acid ascobic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) tinh thể.

4.8 Amoni heptamolybdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tinh thể.

4.9 Dikali titani hexafluoro (K_2TlF_6) tinh thể.

4.10 Hỗn hợp nung chảy kiềm carbonat (1): Trộn đều dinatri carbonat (4.1) với dikali carbonat (4.2) theo tỷ lệ khối lượng 1:1, bảo quản trong bình nhựa kín.

- 4.11 Hỗn hợp nung chảy kiềm carbonat và borat (2):** Trộn đều natri carbonat (4.1) với kali carbonat (4.2) và natri tetraborat (4.3) theo tỷ lệ khối lượng 1:1:1, bảo quản trong bình nhựa kín.
- 4.12 Hydro chloride (HCl)** đậm đặc, $d = 1,19$.
- 4.13 Hydro fluoride (HF)** đậm đặc, $d = 1,12$ (38 % đến 40 %).
- 4.14 Dihydro sulfat (H_2SO_4)** đậm đặc, $d = 1,84$.
- 4.15 Hydro trioxonitrat (HNO_3)** đậm đặc, $d = 1,40$ đến 1,42.
- 4.16 Acid acetic (CH_3COOH)** đậm đặc, $d = 1,05$ đến 1,06.
- 4.17 Acid boric (H_3BO_4),** dung dịch bão hòa: Hòa 50 g acid boric (H_3BO_4) trong 500 mL nước nóng, pha loãng thành 1000 mL.
- 4.18 Acid citric ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$),** dung dịch 10 %.
- 4.19 Amoni hydroxide (NH_4OH)** đậm đặc, $d = 0,88$ (25 %).
- 4.20 Natri hydroxide (NaOH),** dung dịch 30 %, bảo quản trong bình nhựa polyethylen.
- 4.21 Natri hydroxide (NaOH),** dung dịch 10 %, bảo quản trong bình nhựa polyethylen.
- 4.22 Kali hydroxide (KOH),** dung dịch 25 %, bảo quản trong bình nhựa polyethylen.
- 4.23 Kali cyanide (KCN),** dung dịch 5 %, bảo quản trong bình nhựa polyethylen.
- 4.24 Acid sulfosalicylic ($C_6H_4(OH)SO_3H$),** dung dịch 10 %.
- 4.25 Hydro chloride (HCl),** pha loãng (1 + 1).
- 4.26 Dihydro sulfat (H_2SO_4),** pha loãng (1 + 1).
- 4.27 Amoni hydroxide (NH_4OH),** pha loãng (1 + 1).
- 4.28 Dihydro sulfat (H_2SO_4),** pha loãng (1 + 20).
- 4.29 Dihydro sulfat (H_2SO_4),** pha loãng (9 + 1000).
- 4.30 Hydro chloride (HCl),** pha loãng (1 + 500).
- 4.31 Natri fluoride (NaF),** dung dịch 3 %, bảo quản trong bình nhựa polyethylen.
- 4.32 Acid ascorbic ($C_6H_8O_6$),** dung dịch 5 %, tránh ánh sáng, bảo quản trong bình nhựa polyethylen.
- 4.33 Kali fluoride (KF),** dung dịch 5 %, bảo quản trong bình nhựa polyethylen.

4.34 Diantipyrin metan ($C_{23}H_{24}N_4O_2$), dung dịch 2 %: Khuấy đều 25 mL dihydro sulfat đậm đặc trong 300 mL nước, thêm 20 g thuốc thử diantipyrin metan, khuấy đều cho tan hết thuốc thử, pha loãng thành 1000 mL. Bảo quản trong chai thủy tinh màu.

4.35 Chất chỉ thị fluorexon ($C_{30}H_{26}N_2O_{13}$) 1 %: Dùng cối chày thủy tinh nghiền mịn 0,1 g chỉ thị màu fluorexon với 10 g kali chloride, bảo quản trong lọ thủy tinh màu.

4.36 Chỉ thị eriocrom T đen (ETOO) ($C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$), dung dịch 0,1 %: Hoà tan 0,1 g chỉ thị ETOO trong 100 mL ethanol 90°, thêm 3 g hydroxylamin hydrochloride, khuấy đều. Bảo quản trong chai thủy tinh tối màu.

4.37 Chỉ thị xylenol da cam ($C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$), dung dịch 0,1 %.

4.38 Chỉ thị phenolphthalein ($C_{20}H_{14}O_4$), dung dịch 0,1 % trong cồn: Hoà tan 0,1 g phenolphthalein trong 100 mL ethanol 90°.

4.39 Dung dịch đệm pH 5,5: Hoà tan 100 mL amoni hydroxide đậm đặc vào khoảng 300 mL đến 400 mL nước, thêm 100 mL acid acetic đậm đặc (4.7), thêm nước thành 1000 mL, khuấy đều. Kiểm tra lại dung dịch đệm bằng máy đo pH.

4.40 Dung dịch đệm pH 10,5: Hoà tan 54 g amoni chloride (4.5) vào 500 mL nước, thêm 350 mL amoni hydroxide đậm đặc (4.8), thêm nước thành 1000 mL, khuấy đều. Kiểm tra lại dung dịch đệm bằng máy đo pH.

4.41 Dung dịch tiêu chuẩn EDTA ($Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$) 0,01 M: Pha chế từ ống chuẩn (fixanal) EDTA 0,01 M.

4.42 Dung dịch tiêu chuẩn EDTA 1 % ($Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$): Hòa tan 9,5 g đến 9,7 g muối dinatri etylendiamin tetra acetic acid dihydrate ($Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$) vào 200 mL đến 300 mL nước, đun ấm và khuấy đến tan trong. Để nguội, pha loãng thành 1000 mL. Bảo quản trong bình polyethylen.

4.43 Dung dịch amoni heptamolybdat 5 %: Hoà tan 25 g ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) vào 200 mL nước đun ấm cho tan (nếu đục thì lọc) pha loãng thành 500 mL, bảo quản trong bình nhựa polyethylen, dùng trong 1 tuần.

4.44 Dung dịch khử: Hoà tan 15 g acid tartaric ($H_2C_4H_4O_6$) (4.6) và 1 g acid ascorbic (4.7) vào 100 mL nước, bảo quản trong chai thủy tinh màu, pha đủ dùng trong 2 đến 3 ngày.

4.45 Dung dịch tiêu chuẩn kẽm acetat 0,025 M

Hòa tan 5,65 g kẽm acetat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) vào 200 mL nước, thêm 2 mL acid acetic đậm đặc (4.16), đun đến tan trong, pha loãng thành 1000 mL.

Xác định tỷ số nồng độ K giữa dung dịch EDTA 0,01 M và dung dịch kẽm acetat 0,025 M:

Dùng pipet bầu hút 20 mL dung dịch EDTA 0,01 M (4.41) vào cốc dung tích 250 mL, thêm 100 mL nước và 20 mL dung dịch đệm pH 5,5 (4.39) thêm 2 giọt đến 3 giọt chỉ thị xylenol đa cam 0,1 % (4.37). Đun tới nhiệt độ đạt từ 70 °C đến 80 °C, chuẩn độ dung dịch khi còn nóng bằng dung dịch kẽm acetat pha được đến khi dung dịch trong cốc chuyển từ màu vàng sang hồng, ghi thể tích dung dịch kẽm acetat tiêu thụ (V_{Zn}).

Xác định tỷ số nồng độ (K) giữa hai dung dịch theo công thức sau (1):

$$K = \frac{V_E}{V_{Zn} \times 2,5} \quad (1)$$

trong đó:

V_E là thể tích dung dịch EDTA lấy để chuẩn độ, tính bằng mililit (mL);

V_{Zn} là thể tích dung dịch $Zn(CH_3COO)_2$ tiêu thụ khi chuẩn độ, tính bằng mililit (mL).

4.46 Dung dịch tiêu chuẩn gốc sắt oxide (0,25 mg Fe_2O_3 trong 1 mL)

4.46.1 Sử dụng dung dịch tiêu chuẩn hoặc:

Cân khoảng 0,25 g sắt oxide (Fe_2O_3) chính xác đến 0,0001 g đã sấy khô ở nhiệt độ (105 ± 5) °C đến khối lượng không đổi vào cốc thủy tinh dung tích 100 mL, thêm 50 mL dung dịch hydro chloride (1 + 1) (4.25) và đun sôi nhẹ đến tan trong. Để nguội, chuyển vào bình định mức 1000 mL, thêm nước tới vạch mức, lắc đều.

4.46.2 Dung dịch tiêu chuẩn làm việc (0,05 mg Fe_2O_3 trong 1 mL): Dùng pipet bầu hút 50 mL dung dịch tiêu chuẩn gốc vào bình định mức dung tích 250 mL, thêm nước tới vạch mức, lắc đều.

4.47 Dung dịch tiêu chuẩn gốc titani dioxide (0,1 mg TiO_2 trong 1 mL)

4.47.1 Sử dụng dung dịch tiêu chuẩn hoặc:

Cân khoảng 0,3005 g dikali titani hexafluoro (K_2TiF_6) (4.9) chính xác đến 0,0001 g đã sấy khô ở nhiệt độ (105 ± 5) °C vào chén bạch kim, thêm khoảng 10 mL đến 15 mL dung dịch dihydro sulfat (1 + 1) (4.26), làm bay hơi trên bếp điện đến khô, thêm tiếp 5 mL dung dịch acid nũa, làm bay hơi đến khô kiệt và ngừng bốc khói trắng. Chuyển vào cốc thủy tinh bằng dung dịch dihydro sulfat (1 + 20) (4.28), thêm 5 mL dung dịch dihydro sulfat (1 + 1) (4.26) và đun tới khi sôi. Lấy ra để nguội, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1000 mL, dùng dung dịch dihydro sulfat (1 + 20) (4.28) định mức, lắc đều.

4.47.2 Dung dịch tiêu chuẩn làm việc (0,04 mg TiO_2 trong 1 mL): Dùng pipet bầu hút 100 mL dung dịch tiêu chuẩn gốc vào bình định mức dung tích 250 mL, dùng dung dịch dihydro sulfat (1 + 20) (4.28) định mức, lắc đều.

4.48 Dung dịch tiêu chuẩn gốc silic dioxide (0,2 mg SiO₂ trong 1 mL)

4.48.1 Sử dụng dung dịch tiêu chuẩn hoặc:

Nung chảy khoảng 0,1 g silic dioxide tinh khiết chính xác đến 0,0001 g (đã được nung ở nhiệt độ 950 °C) trong chén bạch kim với 3 g đến 4 g hỗn hợp nung chảy 1 (4.10) trong lò ở nhiệt độ (950 ± 50) °C trong thời gian 30 min đến 40 min.

Chuyển khối nung chảy vào cốc dung tích 250 mL đã có sẵn 200 mL nước và 10 g NaOH, đun dung dịch đến tan trong. Để nguội, chuyển vào bình định mức dung tích 500 mL, thêm nước đến vạch, lắc đều, bảo quản trong bình nhựa polyethylen .

4.48.2 Dung dịch tiêu chuẩn làm việc (0,02 mg SiO₂ trong 1 mL): Dùng pipet bầu hút 25 mL dung dịch tiêu chuẩn gốc (4.48.1) vào bình định mức dung tích 250 mL, thêm nước đến vạch định mức, lắc đều. Dung dịch sử dụng trong 7 ngày.

4.49 Dung dịch tiêu chuẩn gốc magesi oxide (1 mg MgO trong 1 mL)

4.49.1 Sử dụng dung dịch tiêu chuẩn hoặc:

Hòa tan 0,603 g MgO tinh khiết đã sấy ở nhiệt độ (105 ± 5) °C bằng 10 mL hydro chloride 1:1, đun đến tan trong, chuyển vào bình định mức 1000 mL, thêm hydro trioxonitrat (HCl) (1 + 500) (4.30) đến vạch mức, lắc đều. Bảo quản trong bình nhựa.

4.49.2 Dung dịch tiêu chuẩn làm việc (0,1 mg MgO trong 1 mL)

Hút 10 mL dung dịch gốc (4.49.1) cho vào bình định mức 100 mL, thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

4.50 Dung dịch tiêu chuẩn gốc natri chloride (0,3 mg Na₂O trong 1 mL)

4.50.1 Sử dụng dung dịch tiêu chuẩn hoặc:

Hòa tan 0,560 g NaCl đã sấy ở nhiệt độ (105 ± 5) °C vào nước, chuyển vào bình định mức 1000 mL, thêm nước đến vạch mức, lắc đều, bảo quản trong bình nhựa.

4.50.2 Dung dịch tiêu chuẩn làm việc (0,03 mg Na₂O trong 1 mL)

Dùng pipet hút 10 mL dung dịch gốc (4.50.1) cho vào bình định mức 100 mL, thêm nước đến vạch mức, lắc đều, bảo quản trong bình nhựa.

4.51 Dung dịch tiêu chuẩn gốc kali chloride (0,3 mg K₂O trong 1 mL)

4.51.1 Sử dụng dung dịch tiêu chuẩn hoặc:

Hòa tan 0,4750 g muối KCl đã sấy ở nhiệt độ (105 ± 5) °C vào nước, chuyển vào bình định mức 1000 mL, thêm nước đến vạch mức, lắc đều, bảo quản trong bình nhựa.

4.51.2 Dung dịch tiêu chuẩn làm việc (0,03 mg K₂O trong 1 mL)

Dùng pipet hút 10 mL dung dịch tiêu chuẩn gốc (4.51.1) cho vào bình định mức dung tích 100 mL, thêm nước tới vạch mức, lắc đều, bảo quản trong bình nhựa.

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và:

- 5.1 Cân phân tích**, có độ chính xác đến 0,0001 g.
- 5.2 Lò nung**, có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ đến $(950 \pm 50) ^\circ\text{C}$.
- 5.3 Máy cất nước**
- 5.4 Tủ hút hơi độc**
- 5.5 Tủ sấy**, có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ đến $(300 \pm 5) ^\circ\text{C}$.
- 5.6 Bếp điện, bếp cách cát**, có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.
- 5.7 Máy quang phổ UV-VIS**, có khả năng đo độ hấp thụ quang ở bước sóng từ 380 nm đến 850 nm.
- 5.8 Máy quang phổ ngọn lửa (FP)**
- 5.9 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)**
- 5.10 Sàng các loại**, có kích thước lỗ 0,20 mm, 0,10 mm, 0,063 mm.
- 5.11 Chày, cối mã não**
- 5.12 Chén bạch kim**, dung tích 30 mL hoặc 50 mL.
- 5.13 Pipet bầu**, dung tích 5 mL, 10 mL, 50 mL, 100 mL.
- 5.14 Cốc thủy tinh chịu nhiệt**, dung tích 250 mL.
- 5.15 Bình định mức**, dung tích 100 mL, 250 mL, 500 mL, 1000 mL.
- 5.16 Bình hút ẩm**, chứa hạt silica gel.
- 5.17 Buret**, dung tích 25 mL, 5 mL.
- 5.18 Cốc thủy tinh**, dung tích 100 mL và 250 mL, 1000 mL.
- 5.19 Bát cô mẫu**
- 5.20 Giấy pH**
- 5.21 Giấy lọc không tro**
 - Giấy lọc loại chảy nhanh (đường kính lỗ trung bình khoảng 20 μm).
 - Giấy lọc định lượng không tro chảy trung bình (đường kính lỗ trung bình khoảng 7 μm).
 - Giấy lọc định lượng không tro chảy chậm (đường kính lỗ trung bình khoảng 2 μm).

6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

Mẫu đưa đến phòng thí nghiệm có khối lượng không ít hơn 200 g, kích thước hạt không lớn hơn 5 mm.

Trộn đều mẫu thử, dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 100 g, nghiền nhỏ đến lọt hết qua sàng 0,20 mm. Dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 50 g, tiếp tục nghiền nhỏ đến lọt hết qua sàng 0,10 mm (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 15 g đến 20 g nghiền mịn trên cối mã não đến lọt hết qua sàng 0,063 mm làm mẫu phân tích hoá học, phần còn lại bảo quản trong lọ thuỷ tinh đậy kín làm mẫu lưu. Mẫu để phân tích hoá học được sấy ở nhiệt độ $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ đến khối lượng không đổi.

7 Phương pháp thử

Quá trình phân tích hoá học được tiến hành theo sơ đồ Hình 1.

7.1 Xác định hàm lượng mất khi nung (MKN)

7.1.1 Nguyên tắc

Nung mẫu thử ở nhiệt độ $(950 \pm 50) ^\circ\text{C}$, từ sự giảm khối lượng tính ra hàm lượng mất khi nung trong mẫu thử.

7.1.2 Cách tiến hành

Cân khoảng 1 g mẫu thử (chuẩn bị theo Điều 6) chính xác đến 0,0001 g, chuyển vào chén sứ đã nung ở nhiệt độ $(950 \pm 50) ^\circ\text{C}$ đến khối lượng không đổi. Nung chén có chứa mẫu ở nhiệt độ trên trong khoảng 1 h đến 1,5 h, để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng rồi cân. Lặp lại quá trình nung ở nhiệt độ trên trong 15 min, làm nguội, cân đến khi thu được khối lượng không đổi.

7.1.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng mất khi nung (MKN), tính bằng phần trăm (%), theo công thức (2):

$$\text{MKN} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (2)$$

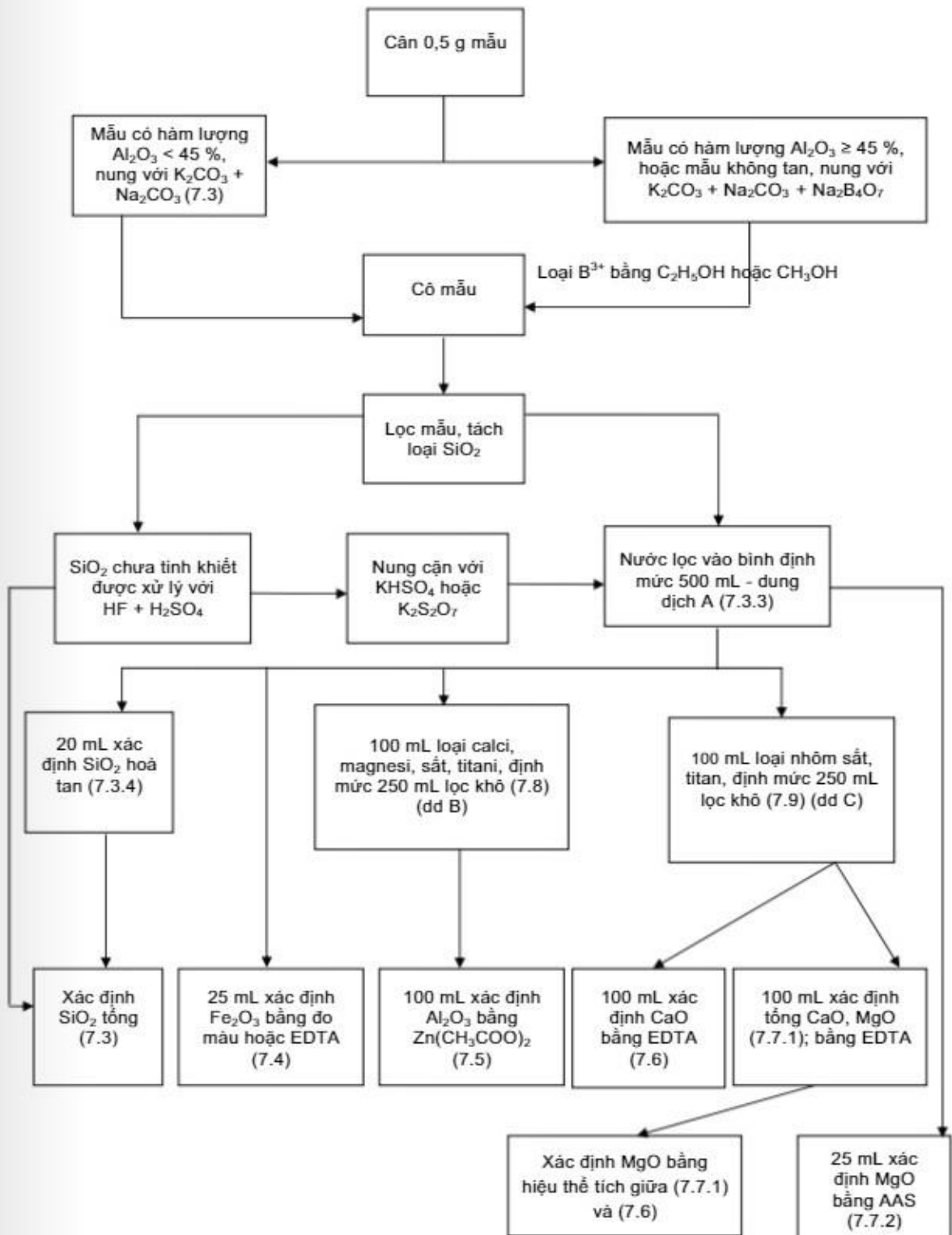
trong đó:

m_1 là khối lượng mẫu và chén trước khi nung, tính bằng gam (g);

m_2 là khối lượng mẫu và chén sau khi nung, tính bằng gam (g);

m là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam (g).

Chênh lệch giá trị tuyệt đối cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song không vượt quá 0,10 %.



Hình 1 - Sơ đồ phân tích thành phần chính trong mẫu vật liệu chịu lửa aluminosilicat

7.2 Phân giải mẫu thử

Tùy theo hàm lượng nhôm oxide (Al_2O_3) có trong mẫu, sử dụng một trong các cách phân giải dưới đây.

7.2.1 Phân giải mẫu bằng hỗn hợp kiềm carbonat (Áp dụng cho mẫu có hàm lượng Al_2O_3 không lớn hơn 45 %).

Cân khoảng 0,5 g mẫu (6.2) chính xác đến 0,0001 g vào chén bạch kim đã có sẵn từ 4 g đến 5 g hỗn hợp nung chảy kiềm carbonat (4.10), phủ lên trên mẫu một lớp hỗn hợp nung chảy 4 g đến 5 g nữa. Nung chảy hỗn hợp có trong chén ở nhiệt độ $(950 \pm 50) ^\circ C$ trong khoảng thời gian từ 45 min đến 60 min đến khi mẫu tan trong. Lấy chén ra để nguội.

Chuyển toàn bộ khối nung chảy vào bát sứ. Dùng dung dịch hydro chloride (1 + 1) (4.25) và nước cất nóng rửa sạch chén bạch kim. Đậy bát sứ bằng mặt kính đồng hồ rồi thêm từ từ 30 mL hydro chloride đậm đặc (4.12). Thêm tiếp 1 mL dihydro sulfat (1 + 1) (4.26) để hòa tan khối nung chảy. Sau khi mẫu tan hết, dùng nước cất nóng tia rửa thành bát và mặt kính đồng hồ, khuấy đều dung dịch.

7.2.2 Phân giải mẫu bằng hỗn hợp kiềm carbonat và natri tetraborat (áp dụng cho mẫu có hàm lượng Al_2O_3 lớn hơn 45 % hoặc mẫu không phân giải được theo cách tiến hành tại điều 7.2.1).

Cân khoảng 0,5 g mẫu (6.2) chính xác đến 0,0001 g vào chén bạch kim đã có sẵn từ 4 g đến 5 g hỗn hợp nung chảy 2 (4.10), phủ lên trên mẫu một lớp hỗn hợp nung chảy dày từ 1 cm đến 2 cm nữa. Nung chảy hỗn hợp có trong chén ở nhiệt độ $(950 \pm 50) ^\circ C$ trong khoảng thời gian từ 20 min đến 30 min. Lấy chén ra để nguội.

Chuyển toàn bộ khối nung chảy vào bát sứ, dùng dung dịch hydro chloride (1 + 1) (4.25) và nước cất nóng rửa sạch chén bạch kim. Đậy bát sứ bằng mặt kính đồng hồ, thêm từ từ 30 mL hydro chloride đậm đặc (4.12) và 1 mL dihydro sulfat (1 + 1) (4.26) để hòa tan khối nung chảy. Sau khi mẫu tan hết, dùng nước cất nóng tia rửa thành bát và mặt kính đồng hồ, khuấy đều dung dịch.

7.3 Xác định hàm lượng silic dioxide (SiO_2)**7.3.1 Xác định silic dioxide ở dạng chất không tan trong acid (theo phương pháp khối lượng)****7.3.1.1 Nguyên tắc**

Sau khi phân giải mẫu bằng hỗn hợp nung chảy, hòa tan khối nung chảy bằng hydro chloride và cô cạn để tách nước của acid silicic. Lọc, tách và nung kết tủa ở nhiệt độ $(950 \pm 50) ^\circ C$.

Nếu mẫu được nung chảy bằng hỗn hợp nung chảy 2, cần tiến hành loại ion bo bằng methanol (hoặc etanol) ở dạng methyl borac (hoặc etyl borac), trước khi tiến hành cô cạn.

Xử lý kết tủa bằng dung dịch hydro fluoride để tách silic ở dạng silic tetrafluoride (SiF_4) dễ bay hơi. Từ sự giảm khối lượng của chén có chứa mẫu sau khi xử lý bằng hydro fluoride xác định được lượng silic dioxide chủ yếu.

7.3.1.2 Cách tiến hành

Sau khi phân giải mẫu theo 7.2.1 hoặc 7.2.2, chuyển toàn bộ khối nung chảy vào bát sứ, dùng dung dịch hydro chloride (1 + 1) (4.25) và nước cất nóng rửa sạch chén bạch kim. Đặt bát sứ bằng mặt kính đồng hồ, thêm từ từ 30 mL hydro chloride đậm đặc (4.12) và 1 mL dihydro sulfat (1 + 1) (4.26) để hòa tan khối nung chảy. Sau khi mẫu tan hết, dùng nước cất nóng tia rửa thành bát và mặt kính đồng hồ, khuấy đều dung dịch.

Cô cạn dung dịch trên bếp cách cát hoặc cách thủy (nhiệt độ khoảng từ 100 °C đến 110 °C) đến khi không còn giọt nước trên mặt kính đồng hồ. Trong quá trình cô mẫu, chú ý dùng đũa thủy tinh đảo nhỏ các hạt muối tạo thành.

CHÚ THÍCH: Đối với mẫu được nung chảy bằng hỗn hợp nung chảy 2 (4.11), thêm 20 mL methanol vào bát sứ, khuấy đều rồi đặt lên bếp cô, khi mẫu còn sền sệt, thêm vào bát 5 mL hydro chloride đậm đặc (4.12) và 20 mL methanol nữa, khuấy đều và tiếp tục cô đến khô kiệt.

Để nguội bát cô mẫu, thêm vào bát 15 mL HCl đậm đặc lặp lại quá trình cô mẫu lần 2 ở nhiệt độ trên để kết tủa triệt để silic dioxide (SiO_2). Sau khi khô kiệt, tiếp tục cô mẫu ở nhiệt độ trên từ 1 h đến 2 h.

Lấy bát cô ra khỏi bếp, làm nguội rồi thêm vào bát 15 mL hydro chloride đặc, để yên 10 min, thêm tiếp vào bát 80 mL đến 100 mL nước sôi, khuấy đều, đun nhẹ để hoà tan các muối. Tráng mặt kính và thành bát bằng nước đun sôi. Lấy bát ra để nguội đến khoảng 50 °C.

Lọc dung dịch trong bát sứ khi còn nóng qua giấy lọc không tro chảy trung bình vào bình định mức dung tích 500 mL. Dùng giấy lọc không tro lau sạch đũa thủy tinh, thành bát và chuyển toàn bộ kết tủa lên phễu. Tiếp tục dùng dung dịch hydro chloride loãng (1 + 500) (4.30) đã đun nóng rửa kết tủa. Tiếp tục rửa sạch kết tủa đến hết ion Cl⁻ bằng bằng nước cất nóng (thử bằng giấy pH).

Chuyển giấy lọc có chứa kết tủa vào chén bạch kim, sấy và đốt giấy lọc trên bếp điện. Nung chén ở nhiệt độ (950 ± 50) °C trong 1 h 30 min, lấy chén ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng rồi cân. Lặp lại quá trình nung chén ở nhiệt độ trên, làm nguội rồi cân đến khi thu được khối lượng không đổi (m_3).

Tẩm ướt kết tủa trong chén bằng vài giọt nước cất, thêm vào chén từ 2 giọt đến 3 giọt dung dịch dihydro sulfat (1 + 1) (4.26) và 5 mL dung dịch hydro fluoride (HF) đậm đặc (4.13), cô nhẹ chén trên bếp điện đến khô. Thêm tiếp từ 3 mL đến 4 mL hydro fluoride (4.13), làm bay hơi trên bếp điện đến khô và ngưng bốc khói trắng.

Cho chén vào lò nung ở nhiệt độ $950 \text{ °C} \pm 50 \text{ °C}$ trong 30 min, lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng rồi cân. Lặp lại quá trình nung 15 min, làm nguội rồi cân đến khi thu được khối lượng không đổi (m_4).

Nung cạn còn lại trong chén bạch kim với 3 g đến 4 g dikali disulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) (4.3) ở nhiệt độ (750 ± 50) °C trong 15 min. Lấy chén ra khỏi lò, để nguội và chuyển chén có chứa khối nung chảy vào cốc thủy tinh

dung tích 250 mL có chứa sẵn khoảng 100 mL nước nóng để tách khối nung chảy khỏi chén bạch kim. Rửa sạch chén và thêm vào cốc thủy tinh khoảng 10 mL dung dịch hydro chloride (1 + 1) (4.25) nữa rồi đun nóng dung dịch để hòa tan khối nung chảy. Để nguội dung dịch thu được rồi gộp dung dịch này với dung dịch trong bình định mức dung tích 500 mL, thêm nước đến vạch mức, lắc đều. Dung dịch này để xác định các thành phần SiO_2 hòa tan, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO và TiO_2 có trong mẫu thử (dung dịch A).

7.3.1.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng silic dioxide (SiO_2), tính bằng phần trăm (%), theo công thức (3):

$$\text{SiO}_2 = \frac{m_3 - m_4}{m} \times 100 \quad (3)$$

trong đó:

m_3 là khối lượng chén bạch kim và kết tủa trước khi xử lý bằng acid HF, tính bằng gam (g);

m_4 là khối lượng chén bạch kim và kết tủa sau khi xử lý bằng acid HF, tính bằng gam (g);

m là khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam (g).

Chênh lệch giá trị tuyệt đối cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song không vượt quá 0,15 %.

7.3.2 Xác định silic dioxide hòa tan trong dung dịch (theo phương pháp đo màu)

7.3.2.1 Nguyên tắc

Do độ hoà tan của acid silicic, nước lọc của dung dịch A có một phần SiO_2 hòa tan. Trong môi trường dihydro sulfat (pH khoảng 1,0 đến 1,5), sau khi loại bỏ ảnh hưởng của photpho, cho Si^{4+} tác dụng với amoni heptamolybdat tạo thành phức màu vàng, khử phức này bằng hỗn hợp khử (tatric và ascorbic) sang dạng màu xanh có cực đại hấp thụ ở bước sóng 815 nm, cường độ màu của phức tỷ lệ với lượng silic dioxide hòa tan trong dung dịch.

7.3.2.2 Cách tiến hành

7.3.2.2.1 Xây dựng đường chuẩn

Lấy 11 bình định mức làm bằng nhựa polyethylen dung tích 100 mL, sử dụng buret để lần lượt cho vào mỗi bình một thể tích dung dịch tiêu chuẩn silic dioxide làm việc (0,02 mg SiO_2 trong 1mL) (4.48.2) theo thứ tự: 0,00 mL; 1,00 mL; 2,00 mL; 4,00 mL; 6,00 mL; 8,00 mL; 10,00 mL; 12,00 mL; 16,00 mL; 20,00 mL; 25,00 mL, thêm vào mỗi bình dung dịch dihydro sulfat (9 + 1000) (4.29) đến thể tích khoảng 40 mL, tiếp tục thêm 2 mL dung dịch NaF 3 % (4.31) và lắc đều. Thêm tiếp lần lượt 5 mL dung dịch acid boric bão hòa (4.17), 5 mL dung dịch acid citric (4.18) và 10 mL dung dịch amoni heptamolybdat 5% (4.43) [thời điểm $t = 0$ (min)]. Sau 20 min [tính từ thời điểm $t = 0$ (min)], thêm tiếp 5 mL dung dịch khử (4.38), rồi dùng dung dịch dihydro sulfat (9 + 1000) (4.29) để định mức tới vạch, lắc đều.

Sau 50 min (tính từ thời điểm $t = 0$ (min)) đo độ hấp thụ quang của dung dịch mẫu ở bước sóng cực đại hấp thụ (815 nm). Dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng (lấy từ thí nghiệm trắng).

Từ lượng silic dioxide có trong mỗi bình và giá trị độ hấp thụ quang tương ứng xây dựng đường chuẩn.

7.3.2.2 Phân tích mẫu

Dùng pipet bầu lấy 25 mL "dung dịch A" (7.3.1.2) vào bình định mức làm bằng polyethylen dung tích 100 mL, thêm dung dịch dihydro sulfat (9 + 1000) (4.29) đến thể tích khoảng 40 mL. Tiếp tục thêm 2 mL dung dịch NaF 3 % (4.31) và lắc đều. Thêm tiếp lần lượt 5 mL dung dịch acid boric bão hòa (4.17), 5 mL dung dịch acid citric (4.18) và 10 mL dung dịch amoni heptamolybdat 5% (4.43) [thời điểm $t = 0$ (min)]. Sau 20 min [tính từ thời điểm $t = 0$ (min)], thêm tiếp 5 mL dung dịch khử (4.38), rồi dùng dung dịch dihydro sulfat (9 + 1000) (4.29) để định mức tới vạch, lắc đều.

Sau 50 min (tính từ thời điểm $t = 0$ (min)) đo độ hấp thụ quang của dung dịch mẫu ở bước sóng cực đại hấp thụ (815 nm). Dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng (lấy từ thí nghiệm trắng).

Từ giá trị độ hấp thụ quang đo được, dựa vào đường chuẩn tìm được hàm lượng silic dioxide có trong bình.

7.3.2.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng silic dioxide (SiO_2), tính bằng phần trăm (%), theo công thức (4):

$$\text{SiO}_2 = \frac{m_s}{m} \times 100 \quad (4)$$

trong đó:

m_s là khối lượng silic dioxide còn lại trong 25 mL (dung dịch A), tính bằng gam (g);

m là lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam (g).

Chênh lệch giá trị tuyệt đối cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song không vượt quá 0,04 %.

7.3.3 Hàm lượng silic dioxide (SiO_2) tổng số

Hàm lượng silic dioxide (SiO_2) tổng số, là tổng hàm lượng SiO_2 xác định theo 7.3.1 và 7.3.2.

7.4 Xác định hàm lượng sắt oxide (Fe_2O_3)

7.4.1 Xác định hàm lượng sắt oxide (Fe_2O_3) theo phương pháp đo màu (Phương pháp này áp dụng khi hàm lượng Fe_2O_3 nhỏ hơn 2,00 %).

7.4.1.1 Nguyên tắc

Trong môi trường kiềm amoniac, ion sắt (III) tạo với thuốc thử acid sulfosalicylic phức chất màu vàng, cường độ màu tỷ lệ với nồng độ sắt có trong dung dịch. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng khoảng từ 420 nm đến 430 nm.

7.4.1.2 Cách tiến hành

7.4.1.2.1 Xây dựng đường chuẩn

Lấy 6 bình định mức dung tích 100 mL, sử dụng buret để lần lượt cho vào mỗi bình một thể tích dung dịch tiêu chuẩn làm việc sắt (III) oxide (0,05 mg Fe_2O_3 trong 1 mL) (4.46) theo thứ tự: 0,00 mL; 1,00 mL; 2,00 mL; 4,00 mL; 8,00 mL; 10,00 mL. Thêm nước cất đến khoảng 50 mL, thêm tiếp 10 mL dung dịch acid sulfosalicylic 10 % (4.23). Vừa lắc đều bình vừa nhỏ từng giọt amoni hydroxide đậm đặc (4.18) cho đến khi dung dịch xuất hiện màu vàng. Cho dư 2 mL đến 3 mL amoni hydroxide (4.18) nữa, thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

Sau 15 min, đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng cực đại hấp thụ (420 nm), dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng. Từ hàm lượng sắt (III) oxide (Fe_2O_3) có trong mỗi bình và trị số độ hấp thụ quang tương ứng xây dựng đường chuẩn.

7.4.1.2.2 Phân tích mẫu

Dùng pipet bầu lấy 25 mL dung dịch A (7.3.2) vào bình định mức dung tích 100 mL, pha loãng bằng nước đến thể tích khoảng 50 mL, thêm tiếp 10 mL dung dịch acid sulfosalicylic 10 % (4.23). Vừa lắc đều bình vừa nhỏ từng giọt amoni hydroxide đậm đặc (4.18) cho đến khi dung dịch xuất hiện màu vàng. Cho dư 2 mL đến 3 mL amoni hydroxide (4.18) nữa, thêm nước đến vạch mức, lắc đều. Dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng (lấy từ thí nghiệm trắng).

Sau 15 min, đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng khoảng 420 nm, dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng. Từ giá trị độ hấp thụ quang đo được, dựa vào đường chuẩn tìm được hàm lượng sắt (III) oxide (Fe_2O_3) có trong 25 mL dung dịch A (m_6).

7.4.1.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng sắt (III) oxide (Fe_2O_3) tính bằng phần trăm (%), theo công thức (5):

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{m_6}{m} \times 100 \quad (5)$$

trong đó:

m_6 là lượng sắt oxide tìm được từ đường chuẩn, tính bằng gam (g);

m là lượng mẫu lấy để xác định sắt oxide, tính bằng gam (g).

Chênh lệch giá trị tuyệt đối cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song không vượt quá 0,10 %.

7.4.2 Xác định hàm lượng sắt oxide (Fe_2O_3) theo phương pháp chuẩn độ phức chất (phương pháp này áp dụng khi hàm lượng Fe_2O_3 lớn hơn 2,0 %).

7.4.2.1 Nguyên tắc

Chuẩn độ ion sắt (III) bằng dung dịch EDTA ở môi trường pH từ 1,7 đến 2,0 với chỉ thị màu là acid sulfosalicylic, kết thúc chuẩn độ dung dịch mất màu tím đỏ.

7.4.2.2 Cách tiến hành

Dùng pipet bầu lấy 50 mL dung dịch A (7.3.2) cho vào cốc thủy tinh dung tích 250 mL, thêm nước đến khoảng 100 mL, thêm tiếp 2 mL dung dịch acid sulfosalicylic 10 % (4.24), dùng amoni hydroxide (1 + 1) (4.27) điều chỉnh dung dịch chuyển từ màu tím đỏ sang vàng, dùng hydro chloride (1 + 1) (4.25) nhỏ từng giọt đến khi dung dịch bắt đầu xuất hiện màu tím đỏ, sau đó thêm vào dung dịch từ 7 đến 8 giọt hydro chloride (1 + 1) (4.25) nữa để điều chỉnh pH của dung dịch đạt giá trị khoảng từ 1,7 đến 2 (sử dụng máy đo pH để kiểm tra), đun nóng dung dịch đến nhiệt độ khoảng 70 °C.

Chuẩn độ từ từ dung dịch khi còn nóng bằng EDTA 0,01 M đến khi dung dịch hết màu tím đỏ ghi thể tích EDTA tiêu thụ (V_1).

7.4.2.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng sắt (III) oxide (Fe_2O_3) tính bằng phần trăm (%), theo công thức (6):

$$Fe_2O_3 = \frac{0,0007985 \times K_1 \times V_1}{m} \times 100 \quad (6)$$

trong đó:

0,0007985 là khối lượng Fe_2O_3 tương ứng với 1 mL dung dịch EDTA 0,01 M, tính bằng gam (g);

K_1 là hệ số nồng độ EDTA 0,01 M;

V_1 là thể tích dung dịch EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ, tính bằng mililit (mL);

m là khối lượng mẫu tương ứng với thể tích lấy để xác định sắt oxide, tính bằng gam (g).

Chênh lệch giá trị tuyệt đối cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song không vượt quá 0,15 %.

7.5 Xác định hàm lượng nhôm oxide (Al_2O_3) bằng phương pháp chuẩn độ phức chất

7.5.1 Nguyên tắc

Tách nhôm khỏi các nguyên tố ảnh hưởng như sắt, titani, v.v... bằng kiềm mạnh. Tạo phức giữa nhôm với EDTA dư ở pH 5,5. Chuẩn độ lượng dư EDTA bằng dung dịch kẽm acetat chỉ thị xyleneon da cam. Dùng natri fluoride để giải phóng EDTA khỏi phức complexonat nhôm, dùng dung dịch tiêu chuẩn kẽm acetat 0,025 M chuẩn độ lượng EDTA được giải phóng, từ đó tính ra hàm lượng nhôm.

7.5.2 Cách tiến hành

Dùng pipet bầu lấy 100 mL dung dịch A (7.3.2) cho vào cốc thủy tinh dung tích 250 mL, thêm vào cốc thủy tinh 30 mL dung dịch natri hydroxide 30 % (4.20), khuấy đều, đun sôi dung dịch 1 min đến 2 min,

lấy ra để nguội rồi chuyển dung dịch trong cốc vào bình định mức dung tích 250 mL, thêm nước cất tới vạch mức, lắc đều. Lọc dung dịch qua giấy lọc chày nhanh (khô), phễu (khô) vào bình nón dung tích 250 mL (khô). Dung dịch lọc dùng để xác định nhôm (dung dịch B).

Tùy theo hàm lượng Al_2O_3 có trong mẫu, dùng pipet bầu hút 100 mL (với mẫu có hàm lượng $Al_2O_3 \leq 45,00\%$) hoặc 50 mL dung dịch B (với mẫu có hàm lượng $Al_2O_3 > 45,00\%$) vào cốc thủy tinh dung tích 250 mL, thêm 25 mL dung dịch EDTA 1 % (4.42). Thêm tiếp từ 1 đến 2 giọt chỉ thị phenonphthalein 0,1 % (4.38). Dùng dung dịch hydro chloride (1 + 1) (4.25) và dung dịch natri hydroxide (NaOH) 10 % (4.21) điều chỉnh dung dịch tới trung tính (mất màu hồng), cuối cùng thêm vào cốc 15 mL dung dịch đệm pH 5,5 (4.39).

Đun nóng dung dịch trong cốc đến khoảng 80 °C, thêm vào cốc vài giọt chỉ thị xylenol da cam 0,1 % (4.37) và dùng dung dịch kẽm acetat 0,025 M (4.45) chuẩn độ đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu hồng.

Thêm vào cốc 10 mL dung dịch natri fluoride 3 % (4.31) và đun sôi 3 min, dung dịch lúc này có màu vàng, để nguội dung dịch đến khoảng 70 °C đến 80 °C, dùng dung dịch kẽm acetat 0,025 M (4.45) chuẩn lượng EDTA vừa được giải phóng ra khỏi phức với nhôm đến khi màu của dung dịch chuyển từ vàng sang màu hồng, ghi thể tích kẽm acetat 0,025 M tiêu thụ.

7.5.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng nhôm oxide (Al_2O_3) tính bằng phần trăm (%), theo công thức (7):

$$Al_2O_3 = \frac{0,0012745 \times K_2 \times V_2}{m} \times 100 \quad (7)$$

trong đó:

0,0012745 là số gam nhôm oxide tương ứng với 1 mL dung dịch kẽm acetat 0,025 M;

V_2 là thể tích dung dịch kẽm acetat 0,025 M tiêu thụ khi chuẩn độ lượng EDTA được giải phóng ra khỏi phức, tính bằng mililit (mL);

K_2 là hệ số nồng độ giữa dung dịch kẽm acetat 0,025 M và dung dịch EDTA tiêu chuẩn 0,025 M;

m là lượng mẫu lấy xác định hàm lượng nhôm oxide, tính bằng gam (g).

Chênh lệch giá trị tuyệt đối cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song:

- Không vượt quá 0,35 % khi hàm lượng $Al_2O_3 \leq 45\%$;
- Không vượt quá 0,50 % khi hàm lượng $Al_2O_3 > 45\%$.

7.6 Xác định hàm lượng calci oxide (CaO)

7.6.1 Nguyên tắc

Loại sắt, nhôm, titani, v.v... khỏi dung dịch chứa calci và magnesi bằng amoni hydroxide, chuẩn độ lượng calci bằng EDTA theo chỉ thị fluorexon trong môi trường kiềm của kali hydroxide.

7.6.2 Cách tiến hành

Dùng pipet bầu hút 100 mL dung dịch A cho vào cốc dung tích 250 mL, thêm khoảng 2 g amoni chloride (4.5), đun nóng dung dịch đến 70 °C đến 80 °C, nhỏ giọt dung dịch amoni hydroxide (1 + 1) (4.27) đến khi bắt đầu xuất hiện kết tủa hydroxide, thêm dư khoảng 2 mL nữa.

Đun sôi nhẹ dung dịch và cô cạn trên bếp điện đến khi thể tích dung dịch còn khoảng 25 mL để đông tụ kết tủa và loại amoni hydroxide dư. Làm nguội dung dịch và chuyển vào bình định mức dung tích 250 mL, thêm nước đến vạch mức, lắc đều. Lọc dung dịch qua giấy lọc chày nhanh (khô), phễu (khô), vào bình nón (khô). Dung dịch lọc dùng để xác định calci, magnesi (dung dịch C).

Dùng pipet bầu hút 100 mL dung dịch C cho vào cốc dung tích 250 mL, thêm nước cất đến khoảng 100 mL. Thêm tiếp vào cốc 20 mL kali hydroxide 25 % (4.22), 2 mL kali cyanide 5 % (4.23) và một ít chỉ thị fluorexon.

Đặt cốc lên một nền đen, dùng dung dịch EDTA 0,01 M (4.41) chuẩn độ dung dịch trong cốc đến khi dung dịch mất màu xanh huỳnh quang chuyển sang màu hồng. Ghi thể tích dung dịch EDTA 0,01 M tiêu thụ (V_3).

Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh lượng calci oxide (CaO) có trong dung dịch và thuốc thử. Ghi thể tích EDTA 0,01 M tiêu thụ (V_{03}).

7.6.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng calci oxide (CaO) tính bằng phần trăm (%), theo công thức (8):

$$\text{CaO} = \frac{0,00056 \times (V_3 - V_{03})}{m} \times 100 \quad (8)$$

trong đó:

V_3 là thể tích EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ mẫu thử, tính bằng mililit (mL);

V_{03} là thể tích EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit (mL);

m là khối lượng mẫu lấy để xác định calci oxide, tính bằng gam (g);

0,00056 là khối lượng calci oxide tương ứng với 1 mL dung dịch EDTA 0,01 M, tính bằng gam (g).

Chênh lệch giá trị tuyệt đối cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song không vượt quá 0,07 %.

7.7 Xác định hàm lượng maggesi oxide (MgO)

7.7.1 Xác định hàm lượng maggesi oxide (MgO) bằng phương pháp chuẩn độ phức chất (Áp dụng cho mẫu vật liệu chịu lửa aluminosilicat không chứa phosphat).

7.7.1.1 Nguyên tắc

Chuẩn độ tổng lượng calci và maggesi trong mẫu bằng dung dịch tiêu chuẩn EDTA theo chỉ thị eriocrom T đen ở pH = 10,5. Xác định hàm lượng maggesi oxide theo hiệu số thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA tiêu thụ.

7.7.1.2 Cách tiến hành

Dùng pipet bầu hút 100 mL dung dịch C (7.6.2) vào cốc dung tích 250 mL, thêm 15 mL dung dịch đệm pH = 10,5 (4.40) và 2 mL dung dịch kali cyanide 5 % (4.23). Thêm tiếp vài giọt eriocrom T đen 0,1 % (4.36). Chuẩn độ tổng lượng canxi và magie bằng dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nhò sang xanh nước biển. Ghi thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ (V_4).

Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả. Ghi thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ (V_{04}).

7.7.1.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng maggesi oxide (MgO) tính bằng phần trăm (%), theo công thức (9):

$$\text{MgO} = \frac{0,000403 \times [(V_4 - V_{04}) - (V_3 - V_{03})]}{m} \times 100 \quad (9)$$

trong đó:

V_{03} là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ riêng lượng calci trong mẫu trắng, tính bằng mililit (mL);

V_3 là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ riêng lượng calci trong dung dịch mẫu thử, tính bằng mililit (mL);

V_{04} là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ tổng lượng calci và maggesi trong mẫu trắng, tính bằng mililit (mL);

V_4 là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ tổng lượng calci và maggesi trong dung dịch mẫu thử, tính bằng mililit (mL);

0,000403 là khối lượng maggesi oxide MgO tương ứng với 1 mL dung dịch EDTA 0,01 M, tính bằng gam (g);

m là khối lượng mẫu tương ứng với thể tích mẫu lấy để xác định maggesi oxide, tính bằng gam (g).

Chênh lệch giá trị tuyệt đối cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,05 %.

7.7.2 Xác định hàm lượng magnesi oxide (MgO) bằng phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử (Áp dụng cho mẫu vật liệu chịu lửa aluminosilicat có chứa phosphat hoặc trong trường hợp không xác định được hàm lượng magnesi oxide theo như cách tiến hành tại 7.7.1).

7.7.2.1 Nguyên tắc

Mẫu sau khi phân hủy thành dung dịch bằng hỗn hợp nung chảy 1 hoặc hỗn hợp nung chảy 2, được phun vào ngọn lửa axetylen - không khí của thiết bị hấp thụ nguyên tử. Đo độ hấp thụ quang ở bước sóng đặc trưng của magnesi $\lambda = 285,2$ nm. Dựa vào đường chuẩn đã được thiết lập trên thiết bị, tính ra hàm lượng magnesi oxide có trong mẫu.

7.7.2.2 Cách tiến hành

7.7.2.2.1 Xây dựng đường chuẩn

Dùng buret lấy vào 11 bình định mức 100 mL lần lượt các thể tích 0,00 mL; 1,00 mL; 2,00 mL; 3,00 mL; 4,00 mL; 5,00 mL; 6,00 mL; 7,00 mL; 8,00 mL; 9,00 mL; 10,00 mL của dung dịch tiêu chuẩn làm việc. Thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

Đo độ hấp thụ quang của các dung dịch chuẩn vừa chuẩn bị được trên thiết bị hấp thụ nguyên tử với nguồn bức xạ đơn sắc tại bước sóng 285,2 nm và lập đường chuẩn bậc 1 theo hướng dẫn của thiết bị.

7.7.2.2.2 Phân tích mẫu

Dùng pipet bầu hút 10 mL dung dịch A (V_5) cho vào bình định mức dung tích 100 mL thêm HCl (1 + 500) (4.30) đến vạch mức lắc đều. Đo độ hấp thụ quang trên máy hấp thụ nguyên tử với nguồn bức xạ đơn sắc tại bước sóng 285,2 nm theo đường chuẩn vừa được thiết lập.

7.7.2.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng magnesi oxide (MgO) tính bằng phần trăm (%), theo công thức (10):

$$\text{MgO} = \frac{C \times 500}{m \times V_5} \times 100 \quad (10)$$

trong đó:

C là nồng độ magnesi oxide trong mẫu đo được, tính bằng gam trên 100 mililit (g/100 mL);

m là khối lượng mẫu tương ứng với thể tích lấy để xác định, tính bằng gam (g);

V_5 là thể tích của dung dịch mẫu đem đo, tính bằng mililit (mL).

Chênh lệch giá trị tuyệt đối cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,05 %.

7.8 Xác định hàm lượng titani dioxide (TiO₂) bằng phương pháp đo màu

7.8.1 Nguyên tắc

Diantipyrin metan tạo với ion titani (IV) trong môi trường acid mạnh phức chất màu vàng, cường độ màu tỷ lệ với nồng độ titani trong dung dịch. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng khoảng từ 390,00 nm đến 400,00 nm.

7.8.2 Cách tiến hành

7.8.2.1 Xây dựng đường chuẩn

Lấy 6 bình định mức dung tích 100 mL, dùng buret lần lượt cho vào mỗi bình một thể tích dung dịch tiêu chuẩn titani làm việc (0,04 mg TiO₂ trong 1 mL) (4.47) theo thứ tự sau: 0,00 mL; 2,00 mL; 4,00 mL; 6,00 mL; 8,00 mL; 12,00 mL. Thêm 10 mL dung dịch acid ascorbic 5 % (4.32), tiếp 15 mL dung dịch HCl (1 + 1) (4.16), lắc đều, để yên dung dịch cho đến khi dung dịch hết màu vàng của sắt (dung dịch chuyển sang không màu). Thêm tiếp vào bình 15 mL dung dịch diantipyrin metan 2 % (4.34), thêm nước cất tới vạch, lắc đều.

Sau 1 h, đo giá trị độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng từ 390,00 nm đến 400,00 nm, dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng. Từ lượng titanium dioxide có trong mỗi bình và giá trị độ hấp thụ quang tương ứng xây dựng đường chuẩn.

7.8.2.2 Phân tích mẫu

Dùng pipet bầu lấy 25 mL dung dịch 1 (7.3.2) cho vào bình định mức dung tích 100 mL. Thêm 15 mL dung dịch hydro chloride (1 + 1) (4.25), 10 mL dung dịch acid ascorbic 5 % (4.32), lắc đều, để yên dung dịch cho đến khi dung dịch hết màu vàng của sắt (dung dịch chuyển sang không màu). Thêm tiếp vào bình 15 mL dung dịch diantipyrin metan 2 % (4.34), thêm nước cất tới vạch, lắc đều.

Sau 1 h đo độ hấp thụ quang ở bước sóng từ 400 nm đến 420 nm, dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng, từ giá trị độ hấp thụ quang đo được, dựa vào đường chuẩn tìm được lượng titani dioxide có trong 25 mL.

7.8.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng titani dioxide (TiO₂), tính bằng phần trăm (%), theo công thức (11):

$$\text{TiO}_2 = \frac{m_7}{m} \times 100 \quad (11)$$

trong đó:

m_7 là lượng titani dioxide tìm được từ đường chuẩn, tính bằng gam (g);

m là lượng mẫu lấy để xác định titani dioxide, tính bằng gam (g).

Chênh lệch giá trị tuyệt đối cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song không vượt quá 0,04 %.

7.9 Xác định hàm lượng dikali oxide (K_2O) và dinatri oxide (Na_2O)

7.9.1 Nguyên tắc

Mẫu sau khi phân hủy thành dung dịch bằng hỗn hợp hydro fluoride - dihydro sulfat được phun vào ngọn lửa axetylen - không khí. Lần lượt đo cường độ vạch phổ hấp thụ nguyên tử tự do của nguyên tử kali ở bước sóng 768,00 nm và natri ở bước sóng 589,00 nm để từ đó tính ra hàm lượng nguyên tố theo phương pháp đường chuẩn.

7.9.2 Cách tiến hành

7.9.2.1 Xây dựng đường chuẩn

Lấy vào 6 bình định mức 100 mL lần lượt các thể tích: 0,00 mL; 2,00 mL; 4,00 mL; 6,00 mL; 8,00 mL; 10,00 mL dung dịch tiêu chuẩn dikali oxide/dinatri oxide làm việc. Thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

Đo độ hấp thụ quang của các dung dịch chuẩn vừa chuẩn bị được trên thiết bị hấp thụ nguyên tử với nguồn bức xạ đơn sắc tại bước sóng 768,00 nm (cho kali) và 589,00 nm (cho natri) và lập đường chuẩn bậc 1 theo hướng dẫn của thiết bị.

7.9.2.2 Phân tích mẫu

Cân khoảng 0,25 g mẫu (6.2) chính xác đến 0,0001 g vào chén bạch kim, tẩm ướt bằng vài giọt nước, thêm tiếp vào chén 0,5 mL dihydro sulfat (1 + 1) (4.26) và 15 mL hydro fluoride (4.12), làm bay hơi từ từ trên bếp điện đến khô.

Thêm vào chén từ 8 mL đến 10 mL hydro fluoride (4.13) và làm bay hơi đến khô kiệt (không còn khói trắng thoát ra). Làm nguội chén, thêm vào khoảng 10 mL dung dịch hydro chloride (1 + 1) (4.25) và đun nóng. Dùng nước nóng chuyển định lượng toàn bộ dung dịch hỗn hợp có trong chén vào cốc thủy tinh dung tích 100 mL. Tiếp tục vừa thêm từ từ từng giọt dung dịch amoni hydroxide 25 % (4.19) vừa khuấy đều dung dịch cho đến khi xuất hiện kết tủa. Cho dư thêm khoảng 1 mL đến 2 mL dung dịch amoni hydroxide nữa. Đun dung dịch đến nhiệt độ khoảng 70 °C để đông tụ kết tủa. Làm nguội đến nhiệt độ phòng rồi chuyển toàn bộ dung dịch vào bình định mức dung tích 250 mL, thêm nước cất đến vạch mức, lắc đều.

Lọc khô dung dịch qua giấy lọc không tro chảy trung bình vào bình tam giác khô (sử dụng phễu khô), thu được dung dịch 1.

Dùng pipet bầu lấy 10 mL (V_6) dung dịch 1 vào bình định mức làm bằng polyethylen, dung tích 100 mL. Thêm nước cất đến vạch mức lắc đều, thu được dung dịch 2. Đo độ hấp thụ quang trên thiết bị hấp thụ nguyên tử với nguồn bức xạ đơn sắc tại bước sóng 768,00 nm (cho kali) và 589,00 nm (cho natri) dựa trên các đường chuẩn vừa được thiết lập.

7.9.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng dikali oxide (K_2O) hay dinatri oxide (Na_2O) trong mẫu, tính bằng phần trăm (%), theo công thức (12):

$$K_2O \text{ (hay } Na_2O) = \frac{C \times 250}{m \times V_6} \times 100 \quad (12)$$

trong đó:

C là hàm lượng K_2O hay Na_2O trong dung dịch 2 tính bằng miligam trên mililit (mg/mL);

m là khối lượng mẫu thí nghiệm ở Điều (7.9.2), tính bằng gam (g);

V_6 là thể tích mẫu hút đem đo từ dung dịch 1, tính bằng mL.

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

8 Báo cáo thử nghiệm

Trong báo cáo thử nghiệm bao gồm ít nhất các thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Các chi tiết cần thiết để nhận biết mẫu thử;
- c) Kết quả thử ở Điều 7;
- d) Các đặc điểm bất thường ghi nhận trong quá trình thử;
- e) Các thao tác bất kỳ được thực hiện không quy định trong tiêu chuẩn này.