

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 5597:2010
ISO 1138:2007**

Xuất bản lần 2

**PHỤ GIA CAO SU – THAN ĐEN –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG LƯU HUỖNH**

***Rubber compounding ingredients – Carbon black –
Determination of sulfur content***

HÀ NỘI – 2010

Lời nói đầu

TCVN 5597:2010 thay thế cho TCVN 5597:1991.

TCVN 5597:2010 hoàn toàn tương đương với ISO 1138:2007.

TCVN 5597:2010 do Tiểu Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC45/TC2 Cao su – Phương pháp thử biên soạn. Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị. Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Phụ gia cao su – Than đen – Xác định hàm lượng lưu huỳnh

Rubber compounding ingredients – Carbon black – Determination of sulfur content

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định ba phương pháp xác định tổng hàm lượng lưu huỳnh có trong tất cả các loại than đen để sử dụng trong công nghiệp cao su:

- Phương pháp A, sử dụng nhiệt lượng kế có bom oxy;
- Phương pháp B, sử dụng lò đốt;
- Phương pháp C, sử dụng máy phân tích tự động.

Liên quan đến vấn đề an toàn và độ chụm của phép thử, tốt nhất là sử dụng hệ thống tự động. Có thể chấp nhận phương pháp phân tích hóa học thông dụng (phương pháp A và phương pháp B) nếu không có sẵn thiết bị tự động.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là cần thiết để áp dụng tiêu chuẩn này. 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 sửa đổi, bổ sung (nếu có).

ISO 15671, *Rubber and rubber additives – Determination of total sulfur content using an automatic analyser* (Cao su và phụ gia cao su – Xác định tổng hàm lượng lưu huỳnh sử dụng máy phân tích tự động).

3 Phương pháp A: Nhiệt lượng kế có bom oxy

3.1 Nguyên tắc

Phân mẫu thử đã biết trước khối lượng của than đen đã sấy khô được đốt cháy trong nhiệt lượng kế có bom oxy. Sau đó mở bom, dùng nước rửa các bề mặt bên trong và gom phần nước rửa vào trong cốc. Lưu huỳnh trong phần nước rửa được kết tủa dưới dạng bari sulfat, được thu lại và cân. Tính phần trăm lưu huỳnh.

3.2 Thuốc thử

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

3.2.1 Bari clorua, dung dịch 100 g/L

Hòa tan 100 g bari clorua dihydrat ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) trong nước và pha loãng đến 1 L.

3.2.2 Axit clohydric, ρ_{20} 1,19 g/mL.

3.2.3 Axit picric, dung dịch bão hoà

Cho một lượng dư axit picric vào nước chứa trong bình có nút thủy tinh. Lắc mạnh bình để axit picric hoà tan đến mức bão hoà. Một ít tinh thể axit picric phải còn lại trong dung dịch sau khi bão hoà.

3.2.4 Oxy

Nguồn cung cấp oxy có cấp tinh khiết phù hợp (không chứa hợp chất lưu huỳnh) từ chai chứa thương phẩm.

3.3 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường phòng thử nghiệm và những thiết bị, dụng cụ sau

3.3.1 Nhiệt lượng kế có bom oxy, đầy đủ với bộ biến áp đánh lửa, dây đốt, cốc chứa nhiên liệu, gầu kiểu oval, vỏ nhiệt lượng kế, máy khuấy nước quanh bom, nhiệt kế nhiệt lượng có dải đo từ 19 °C đến 35 °C và có độ chính xác đến 0,02 °C.

3.3.2 Chai chứa oxy, gồm hệ điều chỉnh và bộ nối vào nhiệt lượng kế có bom oxy.

3.3.3 Chén nung, bằng sứ, dung tích 30 mL.

3.3.4 Tủ sấy, loại có dòng đối lưu, có khả năng điều chỉnh đến nhiệt độ trong khoảng 125 °C $\pm$ 1 °C và nhiệt độ đồng nhất trong khoảng $\pm$ 5 °C.

3.3.5 Lò múp, có thể điều chỉnh nhiệt độ ở 925 °C $\pm$ 25 °C.

3.3.6 Phễu lọc, phễu bunsen, cuống dài, độ nghiêng 60°.

3.4 Cách tiến hành

3.4.1 Làm khô một lượng mẫu thích hợp trong 1 h trong tủ sấy (3.3.4) tại nhiệt độ 125 °C.

3.4.2 Cân khoảng 0,5 g mẫu khô trong cốc chứa nhiên liệu (xem 3.3.1). Đặt cốc vào vòng điện cực và gắn dây đánh lửa như mô tả trong hướng dẫn về nhiệt lượng kế có bom oxy. Uốn dây đánh lửa sao cho dây chìm sâu vào dưới bề mặt của than đen.

3.4.3 Dùng pipet hút 5 mL nước đưa vào trong chai bom. Sau đó lắp bom và cho đầy oxy (3.2.4) (áp suất: 3 MPa)

3.4.4 Thêm 2 L nước, ở nhiệt độ môi trường, vào thùng đựng bom nhiệt lượng. Đặt thùng vào trong nhiệt lượng kế, đặt bom vào thùng, nối đầu chống vào bom, đẩy nhiệt lượng kế đó lắp nhiệt kế vào vị trí. Bật máy khuấy điện.

Đề máy khuấy điện hoạt động trong 2 min, sau đó ghi lại nhiệt độ của nước. Đóng hệ thống đánh lửa để đốt lượng năp. Nếu hệ thống đánh lửa không có đèn báo hiệu, thì giữ nút bật lửa điện trong 5 s mới thả ra. Quan sát sự tăng nhiệt độ của nước. Nhiệt độ của nước sẽ tăng lên khoảng 2 °C trong khoảng 5 min. (Nếu nhiệt độ không tăng lên thì phép thử phải bỏ đi và làm lại phép thử mới). Đề máy khuấy điện hoạt động trong 10 min sau khi cháy.

Lấy bom ra và giảm từ từ áp suất trong thời gian ít nhất 1 min.

3.4.5 Mở bom và rửa toàn bộ bề mặt bên trong của bom bằng nước, thu tất cả phần nước rửa vào trong cốc dung tích 250 mL. Lọc dung dịch vào cốc dung tích 400 mL, rửa giấy lọc ba lần bằng nước, mỗi lần 5 mL nước. Thêm 5 mL axit clohydric (3.2.2), 5 mL dung dịch axit picric bão hòa (3.2.3) và 10 mL dung dịch bari clorua (3.2.1) vào phần dung dịch lọc. Đun hỗn hợp này trên bếp điện ở nhiệt độ thấp trong thời gian khoảng 15 min. Sau đó lọc hỗn hợp qua giấy lọc không tro và rửa kết tủa trên giấy bằng 10 mL nước sôi. Tiếp tục rửa cho đến khi thử bằng bạc nitrat, cho thấy không có clorua trong phần dung dịch lọc.

3.4.6 Chuyển giấy lọc có kết tủa vào chén sứ (3.3.3), cân chính xác đến 0,1 mg. Than hóa và nung trên ngọn lửa thấp của bếp gas nhiệt độ cao. Sau đó chuyển sang lò múp (3.3.5), kiểm soát nhiệt độ ở 925 ± 25 °C, trong 30 min. Chuyển chén và các chất trong chén vào bình hút ẩm, để nguội đến nhiệt độ phòng và cân chính xác đến 0,1 mg.

3.5 Biểu thị kết quả

Tổng hàm lượng lưu huỳnh, tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức

$$\frac{0,1373(m_2 - m_1)}{m_0} \times 100$$

trong đó

- m_0 là khối lượng của phần mẫu thử đã sấy khô, tính bằng gam;
- m_1 là khối lượng của chén nung, tính bằng gam;
- m_2 là khối lượng của chén nung và kết tủa sau khi nung, tính bằng gam.

3.6 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- a) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) nhận dạng mẫu;
- c) các kết quả nhận được.

4 Phương pháp B: Lò đốt

4.1 Nguyên tắc

Phần mẫu thử đã biết trước khối lượng của than đen đã sấy khô được nung ở nhiệt độ 1425 °C trong lò đốt có luồng oxy. Hỗn hợp lưu huỳnh thoát ra từ phần mẫu thử được gom vào bình chuẩn độ, có chứa dung dịch axit clohydric. Chuẩn độ các hợp chất này bằng dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn kali iodat- ali iodua. Tính phần trăm lưu huỳnh.

4.2 Thuốc thử

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

4.2.1 Axit clohydric

Pha 2 phần thể tích axit clohydric đậm đặc (ρ_{20} 1,19 g/mL) với 13 phần thể tích nước.

4.2.2 Kali iodat-kali iodua, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn

Hoà tan 1,125 g kali iodat (KIO_3), 100 g kali iodua (KI) và 5 g kali hydroxit trong khoảng 500 mL nước. Pha loãng thành 1 L trong bình định mức.

Dung dịch phải được bảo quản trong chai tùy tinh màu nâu hoặc xanh lá cây. Nên sử dụng dung dịch này trong 30 ngày.

4.2.3 Tinh bột, dung dịch chỉ thị

Hoà tan 2,5 g tinh bột và 5 mg thủy ngân(II) iodua (HgI_2) trong 1 L nước.

4.2.4 Oxy

Nguồn cung cấp oxy có cấp tinh khiết phù hợp (không chứa hợp chất lưu huỳnh) từ chai chứa thương phẩm.

4.3 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau.

4.3.1 Lò đốt, thích hợp cho việc sử dụng ở nhiệt độ 1425 °C $\pm$ 25 °C.

4.3.2 Ống đốt, có chiều dài khoảng 75 cm và một đầu vuốt thon.

4.3.3 Thuyền đốt, được làm bằng nhôm oxit nung chảy (alundum) hoặc bằng sứ.

Trước khi sử dụng phải nung tắt cả thuyền đốt mới ở nhiệt độ 1425 °C $\pm$ 25 °C trong 1 h.

4.3.4 Bộ điều chỉnh áp suất và lưu lượng kế.

4.3.5 Bộ phận làm sạch oxy, gồm bình rửa khí chứa axit sulfuric đậm đặc (H_2SO_4 , ρ_{20} 1,84 g/mL) và bình hấp thụ nước chứa đầy hỗn hợp của soda amiang và canxi sulfat khan đã được bão hoà với carbon dioxit.

4.3.6 Ống sục khí, làm bằng thủy tinh xóp thô.

4.3.7 Bình chuẩn độ, dung tích khoảng 500 mL.

4.3.8 Nút cao su, được trang bị cùng với bộ phản xạ nhiệt ở nhiệt độ cao, hoặc vách ngăn làm bằng kim loại hoặc vật liệu chịu lửa.

4.3.9 Tủ sấy, tốt nhất là có dòng đối lưu, có khả năng điều chỉnh đến nhiệt độ $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

4.4 Cách tiến hành

4.4.1 Sấy khô một lượng than đen thích hợp trong 1 h trong tủ sấy (4.3.9), ở nhiệt độ $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Cân khoảng 1 g mẫu đã sấy khô, chính xác đến 1 mg, và chuyển vào thuyền đốt (4.3.3).

4.4.2 Cho dung dịch axit clohydric (4.2.1) vào 1/3 thể tích bình chuẩn độ (4.3.7), thêm 2 mL dung dịch chỉ thị tinh bột (4.2.3). Trong khi khuấy dung dịch thì thêm lượng vừa đủ dung dịch kali iodua (4.2.2) cho đến khi dung dịch chuyển màu. Đặt ống sục khí (4.3.6) vào bình chuẩn độ.

4.4.3 Điều chỉnh nhiệt độ lò đốt đến 1425°C và thổi oxy vào lò với lưu lượng 1L/min (xem 4.4.4), đưa thuyền đốt có chứa than đen vào vùng nóng của ống đốt. Đẩy ống đốt ngay, sao cho khí được giải phóng ra khi đốt, thoát qua ống sục khí. Chuẩn độ dung dịch trong bình chuẩn độ bằng dung dịch kali iodát - kali iodua (4.2.2) để giữ được màu xanh trong bình chuẩn độ. Điểm cuối của quá trình chuẩn độ đạt được khi, sau 3 min sục khí, không cần thêm dung dịch kali iodát-kali iodua vẫn duy trì màu xanh trong bình chuẩn độ.

4.4.4 Trước mỗi dãy phép thử, hệ thống đốt phải được làm sạch trong 30 min bằng dòng oxy và với nhiệt độ lò đốt tại $1425^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$.

4.5 Biểu thị kết quả

Tổng hàm lượng lưu huỳnh, tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức

$$\frac{V}{20m}$$

trong đó

V là thể tích của dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn kali iodát-kali iodua cần thiết để chuẩn độ (4.2.2), tính bằng mL;

m là khối lượng của phần mẫu thử, tính bằng gam.

4.6 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- nhận dạng mẫu;
- các kết quả nhận được.

5 Phương pháp C: Phân tích tự động

Xem ISO 15671 đối với yêu cầu kỹ thuật của phương pháp này. Trong đó đưa ra ba lựa chọn khác nhau để phát hiện ra sulfur dioxide. Cũng có thể sử dụng detector cảm ứng nhiệt, miễn là được sử dụng phù hợp với hướng dẫn của nhà sản xuất.
