

**TCVN 7706 : 2007**

Xuất bản lần 1

**VẬT LIỆU CHỊU LỬA –  
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG PHOSPHO PENTOXIT**

*Refractories – Determination of phosphorus pentoxide*

**HÀ NỘI – 2007**



## Lời nói đầu

**TCVN 7706 : 2007** do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC33 *Vật liệu chịu lửa* hoàn thiện trên cơ sở dự thảo đề nghị của Viện Vật liệu xây dựng – Bộ Xây dựng, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.



## Vật liệu chịu lửa –

### Xác định hàm lượng phospho pentoxit

*Refractories – 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 phospho pentoxit ( $P_2O_5$ ) có hàm lượng nhỏ hơn 5 % trong vật liệu chịu lửa.

#### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc 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 (nếu có).

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

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

TCVN 7190-1 : 2002 Vật liệu chịu lửa – Phương pháp lấy mẫu – Phần 1: Lấy mẫu nguyên liệu và sản phẩm không định hình.

TCVN 7190-2 : 2002 Vật liệu chịu lửa – Phương pháp lấy mẫu – Phần 2: Lấy mẫu và kiểm tra nghiệm thu sản phẩm định hình.

#### 3 Nguyên tắc

Mẫu thử được tách loại silic dioxit ( $SiO_2$ ) trước khi tiến hành xác định hàm lượng  $P_2O_5$ .

Trong môi trường axit sulfuric, 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

## **TCVN 7706 : 2007**

vàng sang xanh. Cường độ màu của dung dịch tỷ lệ với nồng độ ion photphat có trong dung dịch. Định lượng phospho pentoxit bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng từ 820 nm đến 830 nm.

## **4 Hoá chất, thuốc thử**

### **4.1 Yêu cầu chung**

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”).

### **4.2 Hoá chất rắn, thuốc thử**

Sử dụng các hoá chất và thuốc thử thông thường trong phòng thí nghiệm và:

**4.2.1 Natri cacbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )** khan.

**4.2.2 Kali cacbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )** khan.

**4.2.3 Natri tetraborat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )** khan.

**4.2.4 Kali pyrosulfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ )** hoặc **kali hydrosulfat ( $\text{KHSO}_4$ )**.

**4.2.5 Hỗn hợp nung chảy 1:** trộn đều  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (4.2.1) với  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4.2.2) theo tỷ lệ khối lượng 1:1, bảo quản trong bình nhựa kín.

**4.2.6 Hỗn hợp nung chảy 2:** trộn đều  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (4.2.1) với  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4.2.2) và  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (4.2.3) theo tỷ lệ khối lượng 1 : 1 : 1, bảo quản trong bình nhựa kín.

### **4.3 Hoá chất lỏng**

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

**4.3.2 Axit clohydric (HCl)**, dung dịch (1+1).

**4.3.3 Axit flohydric (HF)** đậm đặc,  $d = 1,12$ .

**4.3.4 Axit sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )** đậm đặc,  $d = 1,84$ .

**4.3.5 Axit sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )**, dung dịch 10 %.

**4.3.6 Axit sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )**, dung dịch (1+1).

**4.3.7 Metanol (CH<sub>3</sub>OH)**,  $d = 0,792$  hoặc **etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)**,  $d = 0,789$ .

**4.3.8 Amoni molipdat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.24H<sub>2</sub>O)**, dung dịch 10 %: 100 g amoni molipdat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.24H<sub>2</sub>O) pha trong 500 ml nước ở nhiệt độ 50 °C. Làm nguội dung dịch, thêm tiếp 100 ml axit sulfuric đặc, làm nguội rồi thêm tiếp nước đến thể tích 1 000 ml. Bảo quản dung dịch trong bình thủy tinh tối màu.

**4.3.9 Axit ascorbic (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)**, dung dịch 10 % pha trong nước. Bảo quản trong bình thủy tinh tối màu, dung dịch bền trong 1 tuần.

**4.3.10 Dung dịch tiêu chuẩn gốc P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1 000 µg/ml):

Hoà tan 1,917 g kali dihydro photphat (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) đã sấy khô ở nhiệt độ 100 °C ± 5 °C trong 2 giờ vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 000 ml, thêm nước đến vạch, lắc đều. Dung dịch này có chứa 1 000 µg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ml. Dung dịch tiêu chuẩn (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 100 µg/ml): Lấy 100 ml dung dịch tiêu chuẩn gốc vào bình định mức 1 000 ml, thêm nước tới vạch mức, lắc đều.

## 5 Thiết bị, dụng cụ

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

**5.1 Tủ sấy** đạt nhiệt độ 300 °C có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.

**5.2 Lò nung** đạt nhiệt độ 1 000 °C ± 50 °C có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.

**5.3 Chén bạch kim** dung tích 30 ml hoặc 50 ml.

**5.4 Bình hút ẩm** có đường kính φ 140 mm hoặc φ 200 mm.

**5.5 Giấy lọc** định lượng không tro, chảy trung bình (đường kính lỗ trung bình khoảng 7 µm).

**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 – 830 nm.

**5.10 Bếp điện, bếp cách thủy.**

## **TCVN 7706 : 2007**

**5.11 Bình định mức** dung tích 25 ml, 100 ml, 200 ml, 250 ml, 500 ml và 1 000 ml.

**5.12 Pipet** dung tích 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml và 100 ml.

**5.13 Ống đong** dung tích 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml, 500 ml và 1 000 ml.

**5.14 Sàng**, có kích thước lỗ: 0,063 mm; 0,10 mm và 0,20 mm.

**5.15 Cân phân tích**, có độ chính xác đến 0,0001 g.

## **6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử**

### **6.1 Lấy mẫu**

Theo TCVN 7190-1 : 2002 và TCVN 7190-2 : 2002.

### **6.2 Chuẩn bị mẫu thử**

Mẫu thử đưa tới phòng thử nghiệm có khối lượng không ít hơn 500 g, kích thước hạt không lớn hơn 4 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 từ 15 g đến 20 g 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 0,063 mm. Sấy mẫu phân tích ở nhiệt độ  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  đến khối lượng không đổi.

Chỉ tiêu phân tích được tiến hành song song trên hai lượng cân 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.

## **7 Phân giải mẫu thử**

**7.1** Mẫu thử được phân giải tạo thành dung dịch để phân tích xác định hàm lượng phospho pentoxit ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) có trong mẫu, theo một trong hai cách dưới đây:

### **7.1.1 Phân giải mẫu bằng hỗn hợp kiềm cacbonat**

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



Cân 0,5 g mẫu thử (chuẩn bị theo điều 6) chính xác đến 0,0001 g, chuyển mẫu vào chén bạch kim đã có sẵn khoảng 3 g đến 4 g hỗn hợp nung chảy 1 (4.2.5), trộn đều, phủ lên trên một lớp mỏng hỗn hợp nung chảy (dày khoảng 3 mm).

Nung chất phân giải 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 20 ml axit clohydric đậm đặc vào bát sứ. Sau khi mẫu tan hết, ngừng sủi bọt, dùng bình tia nước nóng tráng rửa thành bát, mặt kính, khuấy đều.

### **7.1.2 Phân giải mẫu bằng hỗn hợp kiềm cacbonat và natri borat**

Phương pháp này áp dụng cho mẫu có hàm lượng  $Al_2O_3$  lớn hơn 45 %, hoặc mẫu không tan hoàn toàn theo phương pháp quy định trong 7.1.1.

Cân 0,5 g mẫu thử (chuẩn bị theo điều 6) chính xác đến 0,0001 g, chuyển mẫu vào chén bạch kim có sẵn từ 2 g đến 3 g hỗn hợp nung chảy 2 (4.2.6), trộn đều, phủ lên trên một lớp mỏng hỗn hợp nung chảy nữa (khoảng 3 mm).

Nung mẫu trong lò ở nhiệt độ khoảng 1 000 °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 40 ml axit HCl (1+1), đặt nghiêng chén bạch kim để ngâm 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 (4.3.1) và 1 ml axit sulfuric (1+1) (4.3.6), khuấy đều.

## **7.2 Phân giải mẫu bằng cách tách loại silic dioxit ở dạng chất không tan trong axit**

Làm bay hơi dung dịch (7.1.1) và (7.1.2) trong bát sứ trên bếp cách thủy hoặc cách cát, đến khô. Đối với mẫu phân giải bằng hỗn hợp nung chảy 2 (4.2.6), thêm vào bát sứ 20 ml metanol, khuấy đều rồi đặt lên bếp cô mẫu, khi mẫu còn sền sệt thêm vào bát 5 ml axit HCl đậm đặc và 20 ml metanol, 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 15 ml axit clohydric đậm đặc, để yên 10 phút. Thêm vào bát sứ 80 ml nước sôi, khuấy cho tan muối.

## TCVN 7706 : 2007

Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy trung bình, nước lọc thu vào bình định mức 500 ml, 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  $1\ 000\ ^\circ\text{C} \pm 50\ ^\circ\text{C}$ , giữ mẫu ở nhiệt độ này khoảng 1 giờ đến 1,5 giờ. Làm nguội chén bạch kim trong bình hút ẩm.

Tẩm ướt kết tủa trong chén bằng vài giọt nước, thêm vào chén 5 giọt axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+1) (4.3.6) và 10 ml axit flohydric đậm đặc (4.3.3), làm bay hơi chất chứa trong chén trên bếp điện đến khô. Thêm tiếp vào chén 10 ml axit flohydric, cho bay hơi trên bếp điện đến khô kiệt và ngừng bốc khói trắng.

Cho chén bạch kim vào lò nung ở nhiệt độ  $1\ 000\ ^\circ\text{C} \pm 50\ ^\circ\text{C}$ , giữ ở nhiệt độ này khoảng 20 phút đến 30 phút. Làm nguội chén trong bình hút ẩm.

Nung cặn còn lại trong chén bạch kim với khoảng 2 g đến 3 g kali pyrosulfat (4.2.4) 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 50 ml nước và 10 ml axit clohydric đậm đặc, đun tới tan trong, làm nguội và gộp dung dịch này với dung dịch trong bình 500 ml, thêm nước cất tới vạch định mức, lắc đều. Dung dịch này dùng để xác định hàm lượng phospho pentoxit trong mẫu.

Đối với mẫu vật liệu chịu lửa chứa crôm mẫu thử được phân giải, tách loại  $\text{SiO}_2$  và crôm theo TCVN 6819 : 2001. Dung dịch sau khi đã loại  $\text{SiO}_2$  và crôm dùng để xác định phospho pentoxit.

## 8 Cách tiến hành

Tùy thuộc vào hàm lượng  $\text{P}_2\text{O}_5$  có trong mẫu phân tích, hút một lượng dung dịch thu được sau quá trình phân giải mẫu (7.2) sao cho hàm lượng  $\text{P}_2\text{O}_5$  nằm trong khoảng từ 200  $\mu\text{g}$  đến 1 000  $\mu\text{g}$  vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm nước cất đến khoảng 50 ml, sau đó thêm 10 ml dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 %, thêm tiếp 10 ml dung dịch amoni molipdat 10 % (4.3.8), lắc đều dung dịch và để yên từ 25 phút đến 30 phút.

Tiếp tục thêm vào bình 3 ml dung dịch axit ascorbic 10 % (4.3.9), 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 820 nm đến 830 nm, 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 phospho pentoxit.

Xây dựng đồ thị chuẩn: Lấy 8 bình định mức dung tích 100 ml, lần lượt cho vào mỗi bình một thể tích dung dịch tiêu chuẩn  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{P}_2\text{O}_5 = 100\ \mu\text{g}/\text{ml}$ ) theo thứ tự sau: 0 ml; 2 ml; 4 ml; 5 ml; 6 ml; 7 ml; 8 ml

và 10 ml, thêm nước cất đến khoảng 50 ml sau đó thêm tiếp 10 ml dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 %, 10 ml dung dịch amoni molipdat 10 % (4.3.8) lắc đều dung dịch và để yên từ 25 phút đến 30 phút.

Tiếp tục thêm vào bình 3 ml dung dịch ascorbic 10 % (4.3.9) 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 820 nm – 830 nm, dung dịch so sánh là dung dịch trong bình không chứa dung dịch tiêu chuẩn P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Từ lượng phospho pentoxit có trong mỗi bình và giá trị độ hấp thụ quang tương ứng xây dựng đồ thị chuẩn.

## 9 Tính kết quả

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

$$\%P_2O_5 = \frac{m}{m_x} \times 100$$

trong đó:

*m* là khối lượng P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tìm được từ đồ thị chuẩn, tính bằng gam;

*m<sub>x</sub>* là khối lượng mẫu trong dung dịch lấy đem xác định P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tính bằng gam.

9.2 Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,04 %, nếu lớn hơn phải tiến hành phân tích lại.

## 10 Báo cáo 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.