

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 9190 : 2012**

Xuất bản lần 1

**VẬT LIỆU CACBUA SILIC –  
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC**

*Silicon carbide - Test methods for chemical analysis*

**HÀ NỘI - 2012**

## Mục lục

Lời nói đầu.....	4
1 Phạm vi áp dụng .....	5
2 Tiêu chuẩn viện dẫn.....	5
3 Quy định chung .....	5
4 Hoá chất , thuốc thử.....	6
5 Thiết bị, dụng cụ.....	8
6 Chuẩn bị mẫu.....	9
7 Phương pháp thử.....	9
7.1 Xác định hàm lượng cacbua silic (SiC).....	9
7.2 Xác định hàm lượng silic dioxit (SiO <sub>2</sub> ) .....	10
7.3 Xác định hàm lượng silic tự do (Si <sub>td</sub> ) .....	11
7.4 Xác định hàm lượng cacbon tự do (C <sub>td</sub> ) .....	13
7.5 Xác định hàm lượng sắt (III) oxit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	14
7.6 Xác định hàm lượng nhôm oxit (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	15
7.7 Xác định hàm lượng canxi oxit (CaO).....	15
7.8 Xác định hàm lượng magie oxit (MgO).....	15
7.9 Xác định hàm lượng natri oxit và kali oxit (Na <sub>2</sub> O và K <sub>2</sub> O) .....	15
8 Báo cáo thử nghiệm.....	15
Phụ lục A.....	16

**Lời nói đầu**

**TCVN 9190:2012** được chuyển đổi từ TCXDVN 292:2002 theo quy định tại khoản 1 Điều 69 của Luật tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật và điểm a khoản 1 Điều 7 nghị định số 127/2007/ NĐ-CP ngày 1/8/2007 của chính phủ qui định chi tiết ban hành một số điều của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật.

**TCVN 9190:2012** 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 cacbua silic - Phương pháp phân tích hoá học

*Silicon carbide – Test methods for chemical analysis*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích hoá học để xác định các thành phần chủ yếu trong nguyên liệu và vật liệu chịu lửa cacbua silic với hàm lượng SiC không nhỏ hơn 70 %.

### 2 Tiêu chuẩn viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất 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 – 1989 (ISO 3696:1987) Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

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

### 3 Quy định chung

**3.1 Hoá chất dùng trong phân tích có độ tinh khiết không thấp hơn "tinh khiết phân tích" (TKPT).**

Nước dùng cho phân tích theo TCVN 4851-1989 hoặc nước có độ tinh khiết tương đương (sau đây gọi là "nước").

**3.2 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 2 thể tích nước.**

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

**3.4 Việc xây dựng lại đường chuẩn (nếu có) được tiến hành định kỳ theo khuyến cáo của nhà sản xuất thiết bị theo cách làm nêu trong tiêu chuẩn.**

**3.5 Các chỉ tiêu phân tích được tiến hành trên mẫu thử đã được gia công theo Điều 6 của bản tiêu chuẩn này và đã được sấy khô ở nhiệt độ  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  đến khối lượng không đổi.**

**3.6 Mỗi chỉ tiêu phân tích được tiến hành song song trên hai lượng cân mẫu thử và một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả. Chênh lệch 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.**

## TCVN 9190:2012

### 3.7 Biểu thị khối lượng, thể tích và kết quả

- Khối lượng tính bằng gam (g).

- Thể tích tính bằng mililit (mL).

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

3.8 Nồng độ phần trăm (%) của dung dịch biểu thị bằng số gam chất tan trong 100 mL dung dịch.

Ví dụ natri florua (NaF), dung dịch 3 % là dung dịch gồm 3 g natri florua hoà tan trong 97 mL nước.

### 4 Hoá chất , thuốc thử

4.1 Kali clorua (KCl) khan.

4.2 Amoni clorua ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) tinh thể.

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

4.4 Axit acetic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) đậm đặc,  $d = 1,05$  đến  $1,06$ .

4.5 Axit sunfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) đậm đặc,  $d = 1,48$ .

4.6 Axit nitric ( $\text{HNO}_3$ ) đậm đặc,  $d = 1,45$ .

4.7 Axit flohydric (HF) đậm đặc,  $d = 1,12$  (38 % đến 40 %).

4.8 Amoni hydroxit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) đậm đặc,  $d = 0,88$ .

4.9 Axit clohydric (HCl), pha loãng (1 + 1).

4.10 Axit clohydric (HCl), pha loãng (1 + 3).

4.11 Axit clohydric (HCl), pha loãng (5 + 95).

4.12 Axit clohydric (HCl), dung dịch 5 %.

4.13 Axit sunfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), pha loãng (1 + 1).

4.14 Axit nitric ( $\text{HNO}_3$ ), pha loãng (1 + 1).

4.15 Axit nitric ( $\text{HNO}_3$ ), pha loãng (1 + 3).

4.16 Axit sunfosalicilic, dung dịch 10 %.

4.17 Natri hydroxit (NaOH), dung dịch 30 %.

4.18 Natri florua (NaF), dung dịch 3 %.

4.19 Dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,025 M: Pha chế từ ống chuẩn (fixanal) EDTA 0,025 M.

4.20 Kali hydroxit (KOH), dung dịch 20 %, bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

4.21 Kali cyanua (KCN), dung dịch 5 %, bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

**4.22 Kali clorua (KCl), dung dịch 5 % pha trong hỗn hợp cồn và nước:** Hoà tan 370 g KCl trong 1 L dung dịch hỗn hợp nước và cồn tuyệt đối (tỷ lệ 1 : 1 về thể tích). Để lắng trong 24 h, sử dụng dung dịch sau khi lọc.

**4.23 Dung dịch hỗn hợp KCl và HCl:** Hoà tan 350 g KCl trong 1 L dung dịch HCl (1 + 4) để lắng trong 24 h, lọc và sử dụng dung dịch sau khi lọc.

**4.24 Dung dịch hỗn hợp HF và KCl:** Hoà tan 10 g KCl trong 100 mL axit HF đặc, khuấy và để lắng 24 h, sau đó lọc và bảo quản dung dịch sau lọc trong bình nhựa polyetylen.

**4.25 Dung dịch rửa:** Hoà tan 370 g KCl trong 1 L nước cất và 1 L cồn để lắng sau 24h, lọc và bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

**4.26 Dung dịch đệm pH = 5,5:** Hoà tan 100 mL amoni hydroxit đậm đặc (4.8) vào khoảng 300 mL đến 400 mL nước cất, thêm tiếp vào đó 100 mL axit axetic (4.4), rồi thêm nước cho đến vạch định mức 1 L.

**4.27 Dung dịch đệm pH = 10,5:** Hoà tan 54 g amoni clorua vào 500 mL nước, thêm tiếp 350 mL amoni hydroxit đậm đặc và cho nước cất cho đến vạch định mức 1L.

**4.28 Chỉ thị xylenon da cam 0,1 %.**

**4.29 Chỉ thị eriocrom Tden (ETOO) 0,1 %:** Hoà tan 0,1 g chỉ thị ETOO trong 100 mL cồn 90 %. Bảo quản trong chai thủy tinh tối màu.

**4.30 Chỉ thị fluorexon:** Nghiền mịn và trộn đều 0,1 g fluorexon với 10 g kali clorua; bảo quản trong lọ thủy tinh tối màu.

**4.31 Chỉ thị phenonphtalein 0,1 %:** Hoà tan 0,1 g trong phenonphtalein 100 mL cồn 90 %.

**4.32 Dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01M:** Pha chế từ ống chuẩn (fixanal) EDTA 0,01 M.

**4.33 Dung dịch tiêu chuẩn kẽm axetat 0,025 M:** hoà tan từ 5,65 g đến 5,75 g kẽm axetat ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) vào 200 mL nước đã có sẵn 2 mL axit axetic đậm đặc (4.4), đun đến tan trong. Pha loãng thành 1 L. Xác định hệ số K giữa dung dịch EDTA 0,01 M và dung dịch kẽm axetat 0,025 M.

\* Xác định tỷ số nồng độ K giữa dung dịch EDTA 0,025 M và dung dịch kẽm axetat 0,025 M:

Lấy 20 mL dung dịch EDTA 0,025 M (4.19) vào cốc dung tích 250 mL, thêm 100 mL nước và 20 mL dung dịch đệm pH = 5,5 thêm 2 giọt đến 3 giọt chỉ thị xylenol da cam 0,1 %. Đun tới nhiệt độ từ 70 °C đến 80 °C, chuẩn độ dung dịch khi còn nóng bằng dung dịch kẽm axetat pha được đến khi dung dịch trong cốc chuyển từ màu vàng sang hồng, ghi thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu thụ ( $V_{Zn}$ ).

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

$$K = \frac{V_E}{V_{Zn}}$$

trong đó:

$V_E$ : Thể tích dung dịch EDTA lấy để chuẩn độ, tính bằng mililit (mL);

## TCVN 9190:2012

$V_{Zn}$ : Thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu thụ khi chuẩn độ, tính bằng mililit (mL).

**4.34 Dung dịch tiêu chuẩn natri hydroxit (NaOH) 1 N:** Pha chế từ ống chuẩn (fixanal).

**4.35 Dung dịch tiêu chuẩn amoni sunfocyanua ( $NH_4SCN$ ) 0,1 N:** Pha chế từ ống chuẩn (fixanal).

**4.36 Dung dịch bạc florua ( $AgF$ ):** Cân 10,5 g  $Ag_2O$  vào cốc nhựa, thêm tiếp 500 mL dung dịch axit flohydric đậm đặc (4.7), khuấy kỹ bằng đũa nhựa để đảm bảo hoà tan, để lắng 24 h, lọc qua phễu nhựa và bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

**4.37 Dung dịch tiêu chuẩn gốc sắt (III) oxit ( $C_{Fe_2O_3} = 0,25$  mg/mL):**

Cân chính xác 0,25 g sắt (III) oxit ( $Fe_2O_3$ ) chính xác đến 0,0001g đã sấy khô ở nhiệt độ  $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  vào cốc 100 mL, thêm 50 mL dung dịch HCl (1 + 1) (4.9). Đun nhẹ trên bếp đến tan trong, để nguội rồi chuyển vào bình định mức dung tích 1L, thêm nước đến vạch, lắc đều.

\* Dung dịch tiêu chuẩn làm việc ( $C_{Fe_2O_3} = 0,05$  mg/mL): Lấy 50 mL dung dịch tiêu chuẩn gốc vào bình định mức dung tích 250 mL, thêm nước tới vạch mức, lắc đều.

### **\*Xây dựng đồ thị chuẩn:**

Lấy 7 bình định mức 100 mL và đánh số để dễ nhận biết, lần lượt cho vào mỗi bình một thể tích dung dịch tiêu chuẩn làm việc sắt (III) oxit ( $C_{Fe_2O_3} = 0,05$  mg/mL) tương ứng theo thứ tự 0 mL; 1 mL; 2 mL; 4 mL; 6 mL; 8 mL; 10 mL, thêm nước cất đến khoảng 50 mL, thêm tiếp 10 mL dung dịch axit sunfosalicic 10 % (4.16). Vừa lắc đều, vừa thêm từng giọt amoni hydroxit đậm đặc (4.8) cho đến khi dung dịch xuất hiện màu vàng, cho dư thêm khoảng từ 3 mL đến 4 mL nữa, thêm nước đến vạch, lắc đều. Sau 30 min, tiến hành đo giá trị độ hấp thụ quang ở bước sóng từ 420 nm đến 430nm, dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng. Từ hàm lượng sắt (III) oxit trong mỗi bình là giá trị độ hấp thụ quang tương ứng xây dựng đồ thị chuẩn.

## **5 Thiết bị, dụng cụ**

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

**5.2 Tủ sấy, đạt nhiệt độ tối đa  $300\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  có bộ phận điều khiển và khống chế nhiệt độ.**

**5.3 Lò nung, đạt nhiệt độ  $950\text{ }^\circ\text{C} \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$  có bộ phận điều khiển và khống chế nhiệt độ.**

**5.4 Máy quang phổ ngọn lửa (FP) hoặc máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), có trang bị thích hợp để đo kali và natri.**

**5.5 Chén bạch kim, dung tích 30 mL hoặc 50 mL.**

### **5.6 Giấy lọc không tro**

- Giấy lọc loại chảy nhanh (đường kính lỗ trung bình khoảng 20  $\mu\text{m}$ ).

- Giấy lọc định lượng không tro chảy trung bình (đường kính lỗ trung bình khoảng 7  $\mu\text{m}$ ).

- Giấy lọc định lượng không tro chảy chậm (đường kính lỗ trung bình khoảng 2  $\mu\text{m}$ ).

**5.7 Chày, cối bằng đồng và cối chày bằng mã nã.**

**5.8 Chén sứ, dung tích 30 mL.**

**5.9 Tủ hút hơi độc.**

**5.10 Bình định mức, dung tích 100 mL; 200 mL; 250 mL; 500 mL; 1000 mL.**

**5.11 Pipet các loại: 25 mL; 50 mL; 100 mL.**

**5.12 Buret chuẩn độ các loại: 10mL; 25 mL .**

**5.13 Ống đong các loại: dung tích 10 mL; 20 mL; 25 mL; 50 mL; 500 mL; 1000 mL.**

**5.14 Cốc nhựa 250 mL và đĩa nhựa.**

**5.15 Sàng các loại, có kích thước lỗ 0,425 mm; 0,25 mm; 0,10 mm; 0,063 mm.**

**5.16 Máy đo màu quang điện hoặc máy phổ quang kế UV-VIS, có khả năng đo độ hấp thụ quang tại bước sóng từ 380 nm đến 850 nm.**

**5.17 Bình hút ẩm, có chứa hạt silicagel.**

**5.18 Hệ thống lò ống, xác định hàm lượng cacbon tự do phù hợp với 7.4.2.**

## **6 Chuẩn bị mẫu**

Mẫu thử dùng cho phân tích hoá học được lấy theo các quy định về lấy và chuẩn bị mẫu của các tiêu chuẩn tương ứng về vật liệu và sản phẩm chịu lửa. Mẫu trung bình đưa tới phòng thí nghiệm có khối lượng không ít hơn 300 g.

**\* Đối với mẫu là nguyên liệu SiC (Hàm lượng SiC  $\geq 90$  %).**

Mẫu dùng cho phân tích hoá học phải có cỡ hạt nhỏ hơn 0,425 mm. Đối với cỡ hạt thô, phải dùng búa đập mẫu trên tấm thép tới khi các hạt nguyên liệu lọt hết qua sàng 0,425 mm, rải mỏng mẫu trên giấy, dùng nam châm hút sắt và kim loại bị nhiễm bẩn có trong mẫu.

**\* Đối với mẫu là vật liệu SiC (Hàm lượng SiC từ 70 % đến 90 %).**

Mẫu dùng cho phân tích phải có cỡ hạt nhỏ hơn 0,063 mm. Đối với cỡ hạt thô cũng dùng búa thép đập mẫu trên tấm thép, sau đó trộn đều mẫu thử, dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 120 g nghiền nhỏ đến lọt qua sàng 0,25 mm. Tiếp tục rút gọn mẫu bằng phương pháp chia tư đến khoảng 50 g, tiếp tục nghiền lọt qua sàng 0,1 mm, sau đó nghiền mịn trên cối mã nã đến cỡ hạt lọt qua sàng 0,063 mm. Sấy khô mẫu ở nhiệt độ  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  đến khối lượng không đổi. Lượng mẫu này là mẫu thử để phân tích hoá học. Lượng mẫu còn lại bảo quản trong lọ (túi) kín làm mẫu lưu.

## **7 Phương pháp thử**

### **7.1 Xác định hàm lượng cacbua silic (SiC)**



## TCVN 9190:2012

### 7.1.1 Nguyên tắc

Xử lý mẫu bằng hỗn hợp axit flohydric và axit nitric trong môi trường axit sunfuric (1 + 1) để tách loại các hợp phần silic tự do ( $\text{Si}_0$ ); silic dioxit ( $\text{SiO}_2$ ) ở dạng chất dễ bay hơi.

Sau đó dùng dung dịch axit clohydric (1 + 1) hoà tan phần cặn là các oxit có trong mẫu.

### 7.1.2 Cách tiến hành

Cân khoảng 1 g mẫu (Điều 6) chính xác đến 0,0001 g vào chén bạch kim, tắm ướt mẫu bằng nước, thêm vào 1 mL dung dịch axit nitric đậm đặc (4.6), thêm tiếp khoảng từ 3 giọt đến 5 giọt dung dịch axit sunfuric (1 + 1) (4.13) và 10 mL axit flohydric đậm đặc (4.7).

Lắc nhẹ chén rồi làm bay hơi từ từ trên bếp điện đến khô. Thêm tiếp 10 mL axit flohydric đậm đặc nữa, tiếp tục cô đến khi không còn khói trắng bốc ra.

Lấy chén ra để nguội và thêm 10 mL dung dịch axit clohydric (1 + 1) (4.9), đun nóng khoảng từ 10 min đến 15 min để hoà tan các oxit, lọc dung dịch qua giấy lọc không tro chảy chậm. Dùng dung dịch axit clohydric 5 % (4.12) rửa chén bạch kim và cặn khoảng từ 5 lần đến 6 lần, chuyển toàn bộ cặn lên giấy lọc. Tiếp tục rửa cặn và giấy lọc bằng nước cất nóng đến hết axit (thử bằng giấy pH). Phần nước lọc thu vào bình định mức 250 mL, để nguội và thêm nước đến vạch, lắc đều. Dung dịch này để xác định hàm lượng sắt (III) oxit, nhôm oxit, canxi oxit và magiê oxit (dung dịch A).

Chuyển giấy lọc có chứa cặn vào chén sứ đã biết khối lượng, sấy khô và đốt từ từ cho cháy hết giấy lọc trên bếp điện. Nung chén ở nhiệt độ  $950\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  khoảng từ 30 min đến 40 min, lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng rồi cân. Nung lại và cân, đến khối lượng không đổi.

### 7.1.3 Tính kết quả

Hàm lượng cacbua silic (SiC), tính bằng phần trăm (%), theo công thức:

$$\% \text{SiC} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

trong đó:

$m_1$ : Khối lượng chén và phần cặn sau khi nung, tính bằng gam (g);

$m_2$ : Khối lượng chén không, tính bằng gam (g);

$m$ : Khối lượng mẫu lấy đem phân tích, tính bằng gam (g).

Chênh lệch cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song không vượt quá 0,50 %.

## 7.2 Xác định hàm lượng silic dioxit ( $\text{SiO}_2$ )

### 7.2.1 Nguyên tắc

Trong môi trường axit mạnh và có mặt ion  $F^-$ , toàn bộ lượng silic dioxit ( $SiO_2$ ) có trong mẫu thử được chuyển về dạng muối kali hexafluoro silic ( $K_2SiF_6$ ), khi thủy phân muối này bằng nước nóng sẽ tạo thành axit flohydric, chuẩn độ lượng axit flohydric tương đương bằng dung dịch tiêu chuẩn natri hydroxit 1N với chỉ thị phenolphthalein 0,1 %.

### 7.2.2 Cách tiến hành

Cân khoảng 1 g mẫu (Điều 6) chính xác đến 0,0001 g vào chén bạch kim, thêm vào khoảng 5 mL dung dịch axit clohydric đậm đặc (4.3), 5 mL dung dịch hỗn hợp axit flohydric bão hòa kali clorua (4.24). Đặt chén lên bếp điện duy trì ở nhiệt độ 150 °C từ 15 min đến 20 min. Lấy chén ra, để nguội. Thêm tiếp 20 mL dung dịch hỗn hợp kali clorua và axit clohydric (4.23).

Sau khoảng từ 5 min đến 10 min, lọc dung dịch bằng giấy lọc không tro chảy chậm và chuyển toàn bộ phần kết tủa lên phễu (sử dụng phễu lọc bằng nhựa), rửa chén bạch kim và kết tủa bằng dung dịch rửa (4.25) từ 5 lần đến 10 lần.

Chuyển giấy lọc có chứa kết tủa vào cốc nhựa dung tích 250 mL, cho thêm khoảng 10 mL dung dịch rửa (4.25) và vài giọt chỉ thị phenolphthalein 0,1 % (4.31), trung hòa bằng dung dịch tiêu chuẩn natri hydroxit 1N (4.34) đến thoáng hồng, sau đó thêm vào cốc khoảng 30 mL nước nóng, khuấy đều và chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn natri hydroxit 1N (4.34) đến khi dung dịch có màu hồng bền trong khoảng 10 s, tiếp tục thêm nước nóng, đồng thời chuẩn độ cho đến khi màu hồng của dung dịch không bị mất đi khi thêm lượng dư nước cất nóng.

Ghi lại thể tích dung dịch natri hydroxit tiêu thụ ( $V_1$ ).

Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả, ghi thể tích dung dịch NaOH tiêu thụ ( $V_0$ ).

### 7.2.3 Tính kết quả

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

$$\%SiO_2 = 0,01503 \times \frac{V_1 - V_0}{m} \times 100$$

trong đó :

0,01503: Khối lượng silic dioxit tương ứng với 1 mL dung dịch NaOH 1 N, tính bằng gam (g);

$V_0$ : Thể tích dung dịch NaOH 1N tiêu thụ khi chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit (mL);

$V_1$ : Thể tích dung dịch NaOH 1N tiêu thụ khi chuẩn độ dung dịch mẫu, tính bằng mililit (mL);

$m$ : Khối lượng mẫu để xác định silic dioxit, tính bằng gam (g).

Chênh lệch cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song không vượt quá 0,50 %.

## 7.3 Xác định hàm lượng silic tự do ( $Si_{td}$ )

## TCVN 9190:2012

### 7.3.1 Nguyên tắc:

Tách loại các kim loại có thế điện cực lớn hơn thế điện cực của hydro bằng dung dịch axit clohydric (1 + 3). Chuyển toàn bộ lượng silic tự do có trong mẫu thử về dạng silic tetra florua (SiF<sub>4</sub>) bằng dung dịch AgCl.

Hoà tan lượng bạc tách ra bằng axit nitric và chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn amoni sunfocyanua với chỉ thị muối sắt (III).

### 7.3.2 Cách tiến hành

Cân khoảng 2 g mẫu (Điều 6) chính xác đến 0,0001g vào cốc nhựa chịu nhiệt dung tích 250 mL, thêm khoảng 60 mL dung dịch axit clohydric (1 + 3) (4.10), đun sôi khoảng từ 10 min đến 15min. Lọc dung dịch bằng phễu nhựa, dùng giấy lọc không tro chảy trung bình, chuyển toàn bộ phần cặn lên phễu, rửa giấy lọc và cốc bằng nước nóng đến hết ion clo (thử bằng dung dịch bạc nitrat 1 %). Chuyển toàn bộ phần giấy lọc có chứa cặn trở lại cốc, thêm vào 15 mL dung dịch bạc florua bão hoà (4.36), để khoảng 1 h ở nhiệt độ phòng cho ngấu. Lọc bằng giấy lọc không tro chảy trung bình. Rửa sạch cốc, phễu và kết tủa bằng nước cất nóng cho đến hết ion Ag<sup>+</sup> (dùng dung dịch axit clohydric (5 + 95) (4.11) để kiểm tra), bỏ đi phần nước rửa.

Thêm vào phần cặn sau khi lọc rửa 100 mL dung dịch axit nitric (1 + 3) (4.15), đun nóng từ 5 min đến 10 min. Lọc dung dịch còn nóng qua giấy lọc chảy không tro chảy trung bình vào cốc dung tích 250 mL, rửa bằng nước cất nóng đến hết ion Ag<sup>+</sup> (thử bằng dung dịch axit clohydric (1 + 3) (4.10)). Thêm vào phần nước lọc thu được vài giọt chỉ thị sắt (III) và chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn amoni sunfocyanua 0,1N.

Ghi thể tích dung dịch amoni sunfocyanua tiêu thụ (V).

### 7.3.3 Tính kết quả

Hàm lượng Silic tự do (Si<sub>td</sub>), tính bằng phần trăm (%), theo công thức:

$$\%Si_{td} = 0,0007022 \times \frac{V}{m} \times 100$$

trong đó:

0,0007022: Khối lượng silic tự do tương ứng với 1 mL dung dịch KSCN 0,1M, tính bằng gam (g);

V: Thể tích dung dịch KSCN 0,1M tiêu thụ khi chuẩn độ mẫu, tính bằng mililit (mL);

m: Khối lượng mẫu để xác định silic tự do, tính bằng gam (g).

Chênh lệch cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song được quy định ở Bảng 1.

**Bảng 1- Chênh lệch cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song.**

Phạm vi hàm lượng %	Chênh lệch cho phép %
Nhỏ hơn 0,25	$\pm 0,02$
Từ 0,26 đến 0,50	$\pm 0,03$
Từ 0,51 đến 1,50	$\pm 0,06$

#### 7.4 Xác định hàm lượng cacbon tự do ( $C_{td}$ )

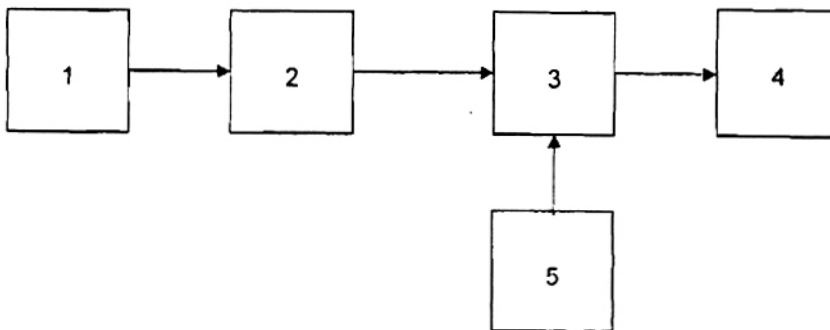
(Áp dụng với hàm lượng  $C_{td}$  trong mẫu khoảng từ 0,30 % đến 10,0 %)

##### 7.4.1 Nguyên tắc

Oxi hoá toàn bộ lượng cacbon tự do trong mẫu về dạng  $CO_2$  bằng cách đốt cháy mẫu dưới dòng oxi ở nhiệt độ cao ( $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), hấp thụ lượng  $CO_2$  sinh ra bằng chất hấp thụ phù hợp. Từ sự thay đổi về khối lượng của chất hấp thụ, tính toán ra lượng cacbon tự do có trong mẫu thử.

##### 7.4.2 Thiết bị dụng cụ

- Thiết bị lò ống xác định hàm lượng cacbon tự do có sơ đồ nguyên lý theo như Hình 1.
- Thuyền sứ đựng mẫu.



CHÚ DẪN:

- |                                |                               |
|--------------------------------|-------------------------------|
| 1) Nguồn cung cấp oxi sạch     | 4) Bộ phận hấp thụ khí đầu ra |
| 2) Bộ phận hấp thụ khí đầu vào | 5) Nguồn điện ổn định         |
| 3) Khoang chứa và đốt cháy mẫu |                               |

**Hình 1 - Sơ đồ nguyên lý thiết bị xác định hàm lượng cacbon tự do**

##### 7.4.3 Chuẩn bị mẫu thử

Cân khoảng 1 g mẫu (Điều 6) chính xác đến 0,0001 g vào thuyền sứ và tiến hành xác định theo hướng dẫn sử dụng.

##### 7.4.4 Cách tiến hành và tính kết quả

Tiến hành xác định theo quy trình hướng dẫn và vận hành máy.

## TCVN 9190:2012

Kết quả của mẫu là giá trị trung bình cộng của hai lần đo.

Chênh lệch cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song được quy định ở Bảng 2:

**Bảng 2 - Chênh lệch cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song.**

Phạm vi hàm lượng %	Chênh lệch cho phép %
Từ 0,30 đến 1,00	± 0,06
Từ 1,01 đến 5,00	± 0,10
Từ 5,01 đến 10,00	± 0,30
Lớn hơn 10,00	± 0,50

### 7.5 Xác định hàm lượng sắt (III) oxit ( $Fe_2O_3$ )

#### 7.5.1 Nguyên tắc

Trong môi trường kiềm amoniac, ion sắt (III) tạo với thuốc thử axit sunfosalisilic một 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.

#### 7.5.2 Cách tiến hành

Lấy 25 mL dung dịch A (7.1.2) vào bình định mức 100 mL, thêm nước cất đến khoảng 50 mL, thêm tiếp 10 mL dung dịch axit sunfosalisilic 10 % (4.16). Sau đó vừa lắc đều, vừa thêm vào từng giọt amoni hydroxit đậm đặc (4.8) đến khi dung dịch xuất hiện màu vàng, cho dư thêm khoảng 2 mL đến 3 mL nữa, thêm nước cất đến vạch mức, lắc đều. Sau 15 phút, đo giá trị độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng khoảng từ 420 nm đến 430nm, dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng. Từ giá trị độ hấp thụ quang đo được, dựa vào đồ thị đường chuẩn (4.37) tìm ra lượng sắt (III) oxit có trong 25 mL dung dịch A.

#### 7.5.3 Tính kết quả

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

$$\%Fe_2O_3 = \frac{m_1}{m} \times 100$$

trong đó:

$m_1$ : Lượng sắt (III) oxit tìm được từ đồ thị chuẩn, tính bằng gam (g);

$m$ : Lượng mẫu thử lấy đem xác định sắt có trong bình định mức dung tích 100 mL, tính bằng gam (g).

Chênh lệch cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song được quy định ở Bảng 3:

**Bảng 3 - Chênh lệch cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song, song.**

Phạm vi hàm lượng %	Chênh lệch cho phép %
Nhỏ 1,00	± 0,05
Từ 1,01 đến 2,00	± 0,10

**7.6 Xác định hàm lượng nhôm oxit ( $Al_2O_3$ )**

Lấy 100 mL dung dịch A (7.1.2), thực hiện theo mục 7.5 trong TCVN 6533-1999.

**7.7 Xác định hàm lượng canxi oxit ( $CaO$ )**

Lấy 100 mL dung dịch A (7.1.2), thực hiện theo mục 7.7 trong TCVN 6533-1999.

**7.8 Xác định hàm lượng magie oxit ( $MgO$ )**

Lấy 100 mL dung dịch A (7.1.2), thực hiện theo mục 7.5 trong TCVN 6533-1999.

**7.9 Xác định hàm lượng natri oxit và kali oxit ( $Na_2O$  và  $K_2O$ )**

Theo mục 7.9 tiêu chuẩn TCVN 6533-1999.

**8 Báo cáo thử nghiệm**

Báo cáo thử nghiệm cần nêu được 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 qui định của tiêu chuẩn này (ghi rõ tài liệu viện dẫn).
- Các kết quả thử (trong đó kết quả xác định hàm lượng kali oxit và natri oxit thực hiện theo mục 7.9 trong TCVN 6533-1999).
- Các tình huống có ảnh hưởng đến kết quả thử.
- Ngày, tháng, năm tiến hành thử nghiệm.

**Phụ lục A**  
(Quy định)

**Phương pháp xác định hàm lượng nitơ**

(Áp dụng cho nguyên liệu và vật liệu chịu lửa cacbua silic có chứa liên kết nitơ với hàm lượng N<sub>2</sub> từ 5 % đến 15 %)

**A.1 Nguyên tắc**

Phân huỷ mẫu bằng natri hydroxit (NaOH), chuyển toàn bộ lượng nitơ có trong mẫu về dạng amoniac, chưng cất và hấp thu khí amoniac thu được bằng dung dịch axit boric sau đó chuẩn độ bằng dung dịch axit clohydric 0,1N tiêu chuẩn.

**A.2 Hoá chất thiết bị**

**A.2.1 Hoá chất**

**A.2.1.1 Natri hydroxit (NaOH) khan.**

**A.2.1.2 Dung dịch tiêu chuẩn axit clohydric (HCl) 0,1 N:** pha từ ống fixanal.

**A.2.1.3 Dung dịch axit boric (C<sub>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></sub> = 2 g/ml)**

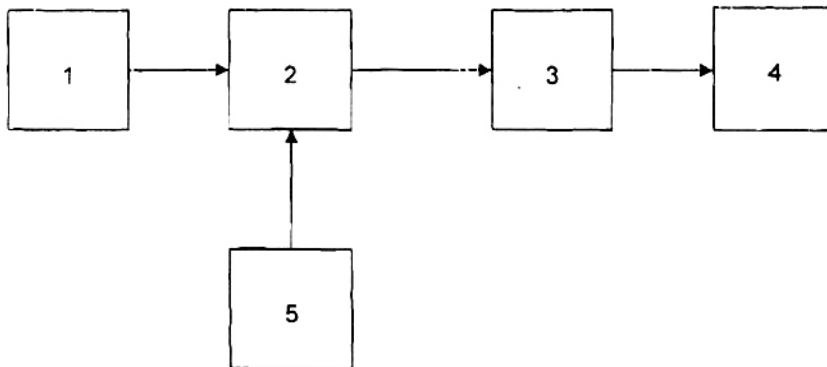
**A.2.1.4 Chỉ thị.**

**A.2.1.4.1 Chỉ thị metyl đỏ,** dung dịch 0,1 %: Hoà tan 0,1gam thuốc thử metyl đỏ trong 100 mL nước.

**A.2.1.4.2 Hỗn hợp dung dịch metyl đỏ 0,1 % và dung dịch brom xanh 0,1 %:** phattheo tỷ lệ 3 : 1 về thể tích. Bảo quản chỉ thị trong lọ thủy tinh tối màu.

**A.2.2 Thiết bị**

- Thiết bị xác định hàm lượng nitơ có sơ đồ nguyên lý như Hình 2.
- Chén nung mẫu bằng corikon.



CHÚ DẪN:

- 1) Nguồn cung cấp khí trơ
- 2) Bường phản ứng
- 3) Phễu ngưng tụ

- 4) Chuẩn độ lượng NH<sub>3</sub> thu được
- 5) Nguồn điện ổn định

**Hình 2- Sơ đồ nguyên lý thiết bị xác định hàm lượng nitơ**

**A.3 Chuẩn bị mẫu**

Cân khoảng 0,2 g mẫu thử (Điều 6) trên cân phân tích vào chén nung đã có lót natri hydroxit nóng chảy và phủ lên trên khoảng 1 g natri hydroxit nữa. Đậy kín chén bằng nắp sứ rồi nhẹ nhàng đưa chén vào buồng phản ứng.

**A.4 Cách tiến hành**

Tiến hành xác định hàm lượng nitơ của mẫu đá được chuẩn bị theo quy trình hướng dẫn sử dụng và vận hành thiết bị.

Kết quả phân tích của mẫu là giá trị trung bình cộng của hai lần đo.

Chênh lệch cho phép giữa hai thí nghiệm tiến hành song song được quy định ở Bảng 4.

**Bảng 4 - Chênh lệch cho phép giữa 2 thí nghiệm tiến hành song song.**

Phạm vi hàm lượng %	Chênh lệch cho phép %
Từ 5,00 đến 10,00	$\pm 0,40$
Từ 10,01 đến 15,00	$\pm 0,60$