

**TCVN 10522-1:2014
ISO 3451-1:2008**

Xuất bản lần 1

**CHẤT DẼO – XÁC ĐỊNH TRO –
PHẦN 1: PHƯƠNG PHÁP CHUNG**

*Plastics – Determination of ash –
Part 1: General methods*

HÀ NỘI – 2014

Mục lục

Trang

Lời nói đầu	4
1 Phạm vi áp dụng	5
2 Tài liệu viện dẫn	5
3 Thuật ngữ và định nghĩa	5
4 Nguyên tắc	6
5 Thuốc thử (chỉ sử dụng cho phương pháp B và C)	6
6 Thiết bị, dụng cụ	7
7 Cách tiến hành	7
7.1 Phần mẫu thử	7
7.2 Điều kiện thử	8
7.3 Phương pháp A – Nung trực tiếp	8
7.4 Phương pháp B – Nung kế tiếp việc xử lý axit sulfuric sau khi đốt	9
7.5 Phương pháp C – Nung kế tiếp việc xử lý axit sulfuric trước khi đốt	9
8 Số lần thử nghiệm	10
9 Biểu thị kết quả	10
10 Độ chụm	11
11 Báo cáo thử nghiệm	11

Lời nói đầu

TCVN 10522-1:2014 hoàn toàn tương đương với ISO 3451-1:2008.

TCVN 10522-1:2014 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC61 *Chất dẻo* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 10522 (ISO 3451), *Chất dẻo – Xác định tro*, gồm các tiêu chuẩn sau:

- TCVN 10522-1:2014 (ISO 3451-1:2008), *Phần 1: Phương pháp chung*;
- TCVN 10522-2:2014 (ISO 3451-2:1998), *Phần 2: Poly(alkylen terephthalat)*;
- TCVN 10522-3:2014 (ISO 3451-3:1984), *Phần 3: Xenlulo acetat không hóa dẻo*;
- TCVN 10522-4:2014 (ISO 3451-4:1998), *Phần 4: Polyamid*;
- TCVN 10522-5:2014 (ISO 3451-5:2002), *Phần 5: Poly(vinyl clorua)*.

Chất dẻo – Xác định tro – Phần 1: Phương pháp chung

*Plastics – Determination of ash –
Part 1: General methods*

CHÚ Ý VỀ VẤN ĐỀ AN TOÀN: Những người sử dụng tiêu chuẩn này phải có kinh nghiệm làm việc trong phòng thử nghiệm thông thường, nếu áp dụng. Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề an toàn liên quan khi sử dụng, nếu có. Người sử dụng tiêu chuẩn phải có trách nhiệm thiết lập các biện pháp an toàn và bảo vệ sức khỏe phù hợp với các qui định.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định các phương pháp chung, theo các điều kiện thử thích hợp, để xác định tro của chất dẻo (nhựa và hỗn hợp). Các điều kiện cụ thể được lựa chọn có thể bao gồm trong yêu cầu kỹ thuật đối với vật liệu chất dẻo được đề cập.

Các điều kiện cụ thể có thể áp dụng cho các vật liệu poly(alkylen terephthalat), xenlulo acetat chưa hóa dẻo, các chất dẻo polyamid và poly(vinyl clorua), bao gồm một số vật liệu độn, vật liệu được gia cường sợi thủy tinh và vật liệu khó cháy, được quy định trong TCVN 10522-2 (ISO 3451-2), TCVN 10522-3 (ISO 3451-3), TCVN 10522-4 (ISO 3451-4) và TCVN 10522-5 (ISO 3451-5).

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 472, *Plastic – Vocabulary (Chất dẻo – Từ vựng)*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa nêu trong ISO 472.

4 Nguyên tắc

Có thể xác định tro của vật liệu hữu cơ theo ba phương pháp chính sau:

- a) Nung trực tiếp, nghĩa là đốt chất hữu cơ và nung phần còn lại tại nhiệt độ cao cho đến khi đạt được khối lượng không đổi (phương pháp A).
- b) Nung sau khi sulfat hóa, có thể được thực hiện theo hai quy trình khác nhau:
 - Xử lý bằng axit sulfuric sau khi đốt, nghĩa là đốt chất hữu cơ, biến đổi phần vô cơ còn lại thành sulfat bằng axit sulfuric đặc và nung phần còn lại tại nhiệt độ cao cho đến khi đạt được khối lượng không đổi. Đây là phương pháp thông thường thu được “tro sulfat hóa” (phương pháp B).
 - Xử lý bằng axit sulfuric trước khi đốt, nghĩa là nung chất hữu cơ cùng với axit sulfuric đặc đến nhiệt độ khiến cho chất hữu cơ bốc khói và cháy, và cuối cùng nung phần còn lại tại nhiệt độ cao cho đến khi đạt được khối lượng không đổi (phương pháp C). Quy trình này có thể được sử dụng nếu các halide kim loại dễ bay hơi có thể bị bay hơi trong quá trình đốt chất hữu cơ. Quy trình này không thể áp dụng đối với các silicon hoặc các polyme có chứa fluor.

Trong từng trường hợp, bước cuối cùng của quy trình được nung tại nhiệt độ 600 °C, 750 °C, 850 °C hoặc 950 °C cho đến khi đạt được khối lượng không đổi (xem 7.2).

CHÚ THÍCH: Khối lượng của tro có thể thay đổi tùy thuộc vào nhiệt độ đốt cháy. Ví dụ, nhiệt độ cao như 850 °C sẽ chuyển hóa canxi carbonat và các carbonat khác thành các oxit của chúng và do đó làm cho giá trị hàm lượng tro thấp hơn.

5 Thuốc thử (chỉ sử dụng cho phương pháp B và C)

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

5.1 Amoni carbonat, khan.

5.2 Amoni nitrat, dung dịch khoảng 10 % (theo khối lượng).

5.3 Axit sulfuric, $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$.

CẢNH BÁO: Tính ăn mòn cao. Phải thao tác trong tủ hút với bảo hộ mắt và da phù hợp. Phản ứng với nước tỏa nhiệt.

5.4 Axit sulfuric, dung dịch 50 % (theo thể tích).

CẢNH BÁO: Chú ý cẩn thận khi thao tác. Chuẩn bị bằng cách cho từ từ axit đậm đặc vào nước.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Chén nung, được chế tạo bằng vật liệu silic dioxit, sứ hoặc platin, trợ với vật liệu được thử nghiệm. Sử dụng nắp chén nung/kính đồng hồ có thể có ích đối với mẫu tạo ra tro hạt mịn.

6.2 Bếp ga, hoặc nguồn nhiệt thích hợp khác.

6.3 Lò Muffle hoặc lò vi sóng, có khả năng duy trì tại nhiệt độ thích hợp $600\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $750\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $850\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hoặc $950\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.4 Cân phân tích, có độ chính xác đến 0,1 mg.

6.5 Pipet, có dung tích phù hợp (chỉ sử dụng cho phương pháp B và C).

6.6 Bình hút ẩm, có chất hút ẩm hiệu quả, không tương tác với tro.

CHÚ THÍCH: Trong các trường hợp cụ thể, tro có thể có ái lực lớn hơn với nước so với ái lực một số chất thường được sử dụng làm chất hút ẩm.

6.7 Bình cân.

6.8 Tủ hút.

7 Cách tiến hành

7.1 Phần mẫu thử

Lấy một lượng mẫu thử đủ để có thể thu được lượng tro từ 5 mg đến 500 mg (xem Bảng 1). Trong trường hợp vật liệu gia cường, lấy 2 g phần mẫu thử. Nếu không biết lượng tro, tiến hành xác định tro sơ bộ. Tùy thuộc vào hàm lượng tro gần đúng, chọn cỡ phần mẫu thử được sử dụng từ Bảng 1.

Bảng 1 – Khối lượng phần mẫu thử

Hàm lượng tro gần đúng %	Phần mẫu thử g	Khối lượng tro đạt được mg
$\leq 0,01$	≥ 200	Xấp xỉ 5 đến 10
$> 0,01$ đến 0,05	100	10 đến 50
$> 0,05$ đến 0,1	50	25 đến 50
$> 0,1$ đến 0,2	25	25 đến 50
$> 0,2$ đến 1	10	20 đến 100
> 1 đến 10	5	50 đến 500
> 10	2	200

Đối với chất dẻo tạo rất ít tro, cần sử dụng phần mẫu thử lớn hơn. Khi không thể đốt toàn bộ phần mẫu thử cùng một lúc, cân lượng cần thiết trong bình cân phù hợp và đưa vào chén nung (6.1) từng lượng thích hợp để đốt liên tiếp cho đến khi toàn bộ phần mẫu thử được đốt hết.

7.2 Điều kiện thử

Nung cho đến khi đạt được khối lượng không đổi như được xác định trong 7.3.6, tuy nhiên thời gian nung trong lò Muffle (6.3) không được quá 3 h tại nhiệt độ quy định.

Lựa chọn nhiệt độ nung và sử dụng phương pháp sulfat hóa phụ thuộc vào đặc tính của chất dẻo và bất kỳ phụ gia nào có trong chất dẻo. Nếu có các điều kiện thỏa mãn khác nhau, chọn điều kiện cho phép đạt được khối lượng không đổi trong khoảng thời gian ít hơn 3 h. Nhiệt độ cao hơn hoặc sử dụng sulfat hóa thường rút ngắn quá trình nung.

Cho dù sử dụng phương pháp A, B hoặc C, chọn một trong những dải nhiệt độ sau cho bước (nung) cuối cùng, trừ khi yêu cầu nhiệt độ khác đối vì lý do thương mại và kỹ thuật:

$600\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $750\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $850\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hoặc $950\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sử dụng tủ hút cho quy trình tro hóa.

Nếu phương pháp A có thể chứng minh một cách thuyết phục rằng với một loại mẫu cụ thể việc hóa tro trực tiếp trong lò Muffle mà không gia nhiệt trước/đốt cháy mẫu bằng lửa từ đèn Bunsen hoặc nguồn nhiệt tương tự đem lại kết quả giống nhau, thì khi đó cho phép sử dụng phương pháp A (tro hóa nhanh). Việc sử dụng phương pháp tro hóa nhanh này phải được ghi lại trong báo cáo thử nghiệm.

7.3 Phương pháp A – Nung trực tiếp

7.3.1 Chuẩn bị chén nung (6.1) bằng cách gia nhiệt chén trong lò Muffle (6.3) tại nhiệt độ thử nghiệm cho đến khi đạt được khối lượng không đổi. Để nguội trong bình hút ẩm (6.6) đến nhiệt độ phòng trong 1 h, hoặc cho đến khi đạt được nhiệt độ phòng, và cân trên cân phân tích (6.4) chính xác đến 0,1 mg.

7.3.2 Đưa vào bình cân đã trừ bì (6.7) một phần mẫu thử (đã được làm khô trước như được mô tả trong yêu cầu kỹ thuật vật liệu tương ứng) có khối lượng phù hợp với Bảng 1. Cân lại chính xác đến 0,1 mg hoặc đến 0,1 % của khối lượng phần mẫu thử. Nếu phần mẫu thử tương ứng với lượng tro được xác định trong Bảng 1 không nhiều hơn một nửa chén nung, số lượng này có thể được đặt trực tiếp vào chén nung và được cân trong đó. Quy trình được mô tả bên dưới giả định rằng quy trình này không phải là trường hợp điển hình; tuy nhiên vật liệu có độ xốp cao có thể được nén thành các viên để có thể bẻ nhỏ thành các mảnh có kích cỡ thích hợp.

7.3.3 Cho phần mẫu thử vào đến nửa chén nung. Gia nhiệt chén nung trực tiếp trên lò bếp ga hoặc thiết bị gia nhiệt thích hợp (6.2) để đốt từ từ cho đến khi các sản phẩm dễ bay hơi được bay hơi hết. Lặp lại quy trình cho đến khi toàn bộ phần thử được đốt hết thành than.

7.3.4 Cho chén nung vào trong lò Muffle đã được gia nhiệt trước đến nhiệt độ qui định và nung trong 30 min.

7.3.5 Đặt chén nung vào bình hút ẩm, để chén nguội trong 1 h, hoặc cho đến khi đạt đến nhiệt độ phòng và cân trên cân phân tích chính xác đến 0,1 mg.

7.3.6 Nung lại theo các điều kiện tương tự cho đến khi đạt được khối lượng không đổi, nghĩa là cho đến khi kết quả của hai lần cân liên tiếp không chênh lệch nhau quá 0,5 mg.

7.3.7 Nếu phòng thí nghiệm có thể dẫn chứng bằng tài liệu rằng thời gian và nhiệt độ nung một lần vật liệu nhất định có kết quả khối lượng không đổi, khi đó quy trình gọi là “phương pháp nhanh” này sẽ được cho phép và báo cáo thử nghiệm phải ghi chú nung một lần. Trong trường hợp có tranh chấp, phương pháp trọng tài là phương pháp nung đến khi đạt khối lượng không đổi.

7.4 Phương pháp B – Nung kế tiếp việc xử lý axit sulfuric sau khi đốt

7.4.1 Tiến hành như qui định trong 7.3.1, 7.3.2 và 7.3.3.

7.4.2 Sau khi để nguội, sử dụng pipet có dung tích thích hợp (6.5) thêm từng giọt dung dịch axit sulfuric (5.4) để làm ẩm hoàn toàn cặn và gia nhiệt cho đến khi không còn khói, tránh để sôi quá mạnh.

7.4.3 Nếu vẫn còn vết của vật liệu carbon sau khi để nguội, cho thêm 1 đến 5 giọt dung dịch amoni nitrat (5.2) và gia nhiệt cho đến khi hoàn toàn không còn khói trắng.

7.4.4 Để chuyển đổi lại các oxit kim loại được tạo thành trong các bước nêu trên thành các sulfat, sau khi để nguội cho thêm khoảng 5 giọt axit sulfuric đậm đặc (5.3) và gia nhiệt cho đến khi không còn có khói trắng, tránh để sôi quá mạnh lên hoặc làm thất thoát tro do khói quá nhiều.

7.4.5 Sau khi làm nguội, cho thêm 1 g đến 2 g amoni cacbonat dạng rắn (5.1) và gia nhiệt, tránh làm thất thoát tro, cho đến khi không còn khói. Sau đó để chén nung trong lò Muffle đã được gia nhiệt trước đến nhiệt độ qui định và tiến hành như quy định trong 7.3.4, 7.3.5 và 7.3.6.

7.5 Phương pháp C – Nung kế tiếp việc xử lý axit sulfuric trước khi đốt

7.5.1 Phương pháp này không được sử dụng với silicon hoặc polyme có chứa fluor.

7.5.2 Tiến hành như qui định trong 7.3.1 và 7.3.2.

7.5.3 Cho vào phần mẫu thử vào nửa chén nung. Sử dụng pipet (6.5) cho thêm một lượng axit sulfuric đậm đặc (5.3) vừa đủ để làm ướt hoàn toàn vật liệu. Đặt chén nung bằng kính đồng hồ. Gia nhiệt chén nung trực tiếp trên đèn đốt bằng ngọn lửa nhỏ cho đến khi vật liệu hữu cơ bắt đầu phân hủy.

Tiếp tục gia nhiệt cẩn thận, điều chỉnh kính đồng hồ để axit bốc khói và đảm bảo rằng không vật liệu chứa tro nào bị thất thoát. Với chất dẻo có xu hướng thất thoát vật liệu có chứa tro, nên chú ý rằng chén nung chứa vật liệu được đặt trong tấm khoét lỗ làm bằng vật liệu chịu lửa (ví dụ sợi gốm) và được gia nhiệt chỉ với ngọn lửa nhỏ sao cho chất hữu cơ cháy âm ỉ chứ không cháy bùng lên. Nếu lần nạp ban đầu trong chén nung không đủ để tạo ra khối lượng tro có thể chấp nhận được, để chén nung nguội, cho thêm phần mẫu thử và lặp lại các thao tác được mô tả ở trên cho đến khi toàn bộ phần mẫu thử được đốt cháy. Bỏ kính đồng hồ, đảm bảo rằng không có các hạt phân tử dạng rắn bám dính vào.

Trong trường hợp axit sulfuric có xu hướng tràn qua nắp chén nung hoặc, mặc dù đã phòng ngừa, một số phần mẫu thử có xu hướng bị thất thoát do phản ứng mạnh (thường trong trường hợp của PVC), axit sulfuric đậm đặc có thể được thay thế bằng hỗn hợp của axit sulfuric và axetic đậm đặc. Sử dụng những hỗn hợp axit này phải theo sự thỏa thuận giữa các bên liên quan và ghi lại trong báo cáo thử nghiệm.

7.5.4 Tiến hành như qui định trong 7.4.3, 7.4.4 và 7.4.5.

8 Số phép thử nghiệm

Số phép thử nghiệm và các kết quả có thể sử dụng được thường được nêu trong tiêu chuẩn cụ thể đối với từng loại vật liệu. Nếu không có những thông tin này, thực hiện hai phép xác định, lặp lại thử nghiệm cho đến khi kết quả của hai phép xác định liên tiếp không khác nhau quá 10 % giá trị trung bình của chúng.

9 Biểu thị kết quả

Tro hoặc tro sulfat, biểu thị bằng phần trăm khối lượng, được tính theo công thức:

$$\frac{m_1}{m_0} \times 100$$

trong đó:

m_0 là khối lượng của phần mẫu thử đã được làm khô, tính bằng gam;

m_1 là khối lượng của tro thu được, tính bằng gam.

10 Độ chụm

Số liệu độ chụm đã được xác định bằng thử nghiệm liên phòng của tám phòng thí nghiệm và tám vật liệu khác nhau. Kết quả thử nghiệm được tóm tắt trong Bảng 2.

Bảng 2 – Tóm tắt số liệu độ chụm

Vật liệu/Chất độn	Tro giá trị trung bình %	S_r	S_R	r	R
HDPE/chống kết khối	0,015	0,004	0,005	0,011	0,015
HDPE/chống kết khối	0,149	0,005	0,005	0,013	0,015
HDPE/chống kết khối	0,437	0,005	0,006	0,013	0,017
HDPE/chống kết khối	1,00	0,009	0,009	0,025	0,025
PET/SiO ₂	3,18	0,045	0,045	0,125	0,125
PET/TiO ₂	12,46	0,046	0,052	0,129	0,144
PA/thủy tinh	33,16	0,272	0,282	0,760	0,790
PET/TiO ₂	44,81	0,371	0,400	1,038	1,120

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại.

s_R là độ lệch chuẩn tái lập.

r là giới hạn độ lặp lại, nghĩa là giá trị mà dưới đó sự chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả đơn lẻ đạt được dưới các điều kiện lặp lại (cùng người thực hiện, cùng thiết bị, dụng cụ, cùng phòng thử nghiệm và trong khoảng thời gian ngắn) có thể đạt khoảng 95 %.

R là giới hạn độ tái lập, nghĩa là giá trị mà dưới đó sự chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả đơn lẻ đạt được dưới các điều kiện tái lập (khác người thực hiện, khác thiết bị, dụng cụ và khác phòng thử nghiệm) có thể đạt khoảng 95 %.

11 Báo cáo thử nghiệm

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

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- tất cả các thông tin cần thiết để nhận dạng vật liệu được thử;
- phương pháp được sử dụng [A, A (tro hóa nhanh), B hoặc C] và, nếu hỗn hợp axit sulfuric và acetic được sử dụng, báo cáo tác dụng (xem 7.5.3, đoạn cuối);

TCVN 10522-1:2014

- d) nhiệt độ nung được sử dụng;
 - e) số phần mẫu thử được sử dụng và khối lượng của từng phần;
 - f) kết quả và sự tán xạ;
 - g) ngày thực hiện.
-