

**TCVN 7890 : 2008**

Xuất bản lần 1

**VẬT LIỆU CHỊU LỬA KIỀM TÍNH –  
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH  
HÀM LƯỢNG MAGIÊ OXIT (MgO)**

*Basic refractories –*

*Test methods for determination of magnesium oxide*

**HÀ NỘI - 2008**

**Lời nói đầu**

TCVN 7890 : 2008 do Viện Vật liệu xây dựng - Bộ Xây dựng biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Xây dựng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## **Vật liệu chịu lửa kiềm tính**

### **– Phương pháp xác định hàm lượng magiê oxit (MgO)**

*Basic refractories – Test methods for determination of magnesium oxide*

#### **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích hoá học để xác định hàm lượng magiê oxit (MgO) trong vật liệu chịu lửa kiềm tính và vật liệu chịu lửa manhêdi - cacbon theo cách phân loại vật liệu chịu lửa tại TCVN 5441 : 2004.

CHÚ THÍCH: Phương pháp xác định hàm lượng magiê oxit trong vật liệu chịu lửa kiềm tính chứa crôm được tiến hành theo TCVN 6819 : 2001.

#### **2 Tài liệu viện dẫn**

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

TCVN 5441 : 2004 Vật liệu chịu lửa - Phân loại.

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 nghiệm thu sản phẩm định hình.

#### **3 Hoá chất, thuốc thử**

##### **3.1 Yêu cầu chung**

3.1.1 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”).

3.1.2 Hoá chất dùng trong phân tích có độ tinh khiết không thấp hơn “tinh khiết phân tích” (TKPT).

## TCVN 7890 : 2008

3.1.3 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 3 thể tích nước.

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

### 3.2 Hóa chất, thuốc thử

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

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

3.2.3 Kali pyrosunfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) khan hoặc kali hydrosunfat ( $\text{KHSO}_4$ ) khan.

3.2.4 Natri clorua ( $\text{NaCl}$ ) tinh thể.

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

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

3.2.7 Axit flohydric (HF) đậm đặc, d = 1,12.

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

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

3.2.10 Axit pecloric ( $\text{HClO}_4$ ), đậm đặc, d = 1,65.

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

3.2.12 Axit axetic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) đậm đặc, d = 1,05 - 1,06.

3.2.13 Amoni hydroxit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) đậm đặc, d = 0,88 - 0,91 (25%).

3.2.14 Amoni hydroxit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), pha loãng (1 + 1).

3.2.15 Urotropin (hexametylen tetramin) ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ), dung dịch 30 %.

3.2.16 Urotropin (hexametylen tetramin) ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ), dung dịch 10 %.

3.2.17 Amoni nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), dung dịch 2 %.

3.2.18 Kali hydroxit (KOH) dung dịch 25 %. Bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

3.2.19 Kali xyanua (KCN) dung dịch 5 %. Bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

3.2.20 Chỉ thị fluorexon 1 % : Dùng cối chày thuỷ tinh nghiền mịn và trộn đều 0,1 g chỉ thị mẫu fluorexon với 10 g kali clorua. Bảo quản trong lọ thuỷ tinh mẫu.

3.2.21 Chỉ thị eriocrom T đen (ETOO) dung dịch 0,1 % : Hoà tan 0,1 g chỉ thị ETOO trong 100 ml cồn 90 %, thêm tiếp vào dung dịch 3 g hydroxylamin hydroclorua ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ). Bảo quản trong chai thuỷ tinh tối màu.

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

3.2.23 Dung dịch đệm pH = 10,5 : Hoà tan 54 g amoni clorua vào 500 ml nước cất, thêm tiếp 350 ml amoni hydroxit đậm đặc, thêm nước thành 1 lít, khuấy đều.

## 4 Thiết bị, dụng cụ

- 4.1 Cân phân tích, có độ chính xác đến 0,0001 g.
- 4.2 Tủ sấy, đạt nhiệt độ  $300\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.
- 4.3 Lò nung, đạt nhiệt độ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.
- 4.4 Máy cất nước.
- 4.5 Tủ hút hơi độc.
- 4.6 Chén bạch kim, dung tích 30 ml.
- 4.7 Bếp điện, bếp cách cát, kiểm soát được ở  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- 4.8 Bình hút ẩm, đường kính 140 mm hoặc 200 mm.
- 4.9 Bình định mức, dung tích 250 ml;
- 4.10 Cốc thuỷ tinh chịu nhiệt, dung tích 250 ml.
- 4.11 Pipet, dung tích 25 ml, 100 ml; buret 25 ml.
- 4.12 Giấy lọc, chảy nhanh (đường kính lỗ trung bình khoảng  $20\text{ }\mu\text{m}$ ).
- 4.13 Chày, cối, bằng đồng hoặc bằng thép.
- 4.14 Chày, cối mã não.
- 4.15 Sàng, có kích thước lỗ : 0,063 mm; 0,10 mm; 0,20 mm.

## 5 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

### 5.1 Lấy mẫu

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

### 5.2 Chuẩn bị mẫu thử

Khối lượng mẫu thử cần thiết 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 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 làm mẫu lưu.

## TCVN 7890 : 2008

Mẫu để phân tích hoá học được sấy ở nhiệt độ  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , đến khối lượng không đổi.

### 6 Phân giải mẫu thử

#### 6.1 Yêu cầu chung

6.1.1 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.

6.1.2 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.

6.1.3 Kết quả thử là giá trị trung bình cộng của hai kết quả phân tích tiến hành song song, tính bằng phần trăm (%).

#### 6.2 Phân giải mẫu thử

Đối với các loại vật liệu chịu lửa kiềm tính không chứa crôm, mẫu thử được phân giải tạo thành dung dịch để phân tích xác định hàm lượng magiê oxit (MgO) có trong mẫu theo một trong các cách dưới đây:

##### 6.2.1 Phân giải mẫu thử bằng kali pyrosunfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) khan sau khi tách loại silic trực tiếp

Phương pháp này sử dụng để phân giải những mẫu vật liệu chịu lửa forsterit không chứa crôm và đolômi ổn định (có thể áp dụng được đối với vật liệu chịu lửa manhêdi - cacbon).

Cân khoảng  $0,1\text{ g} \pm 0,002\text{ g}$  mẫu trên cân phân tích chính xác đến  $0,0001\text{ g}$ , đã được chuẩn bị theo điều 5 cho vào chén bạch kim, tẩm ướt mẫu bằng vài giọt nước, thêm tiếp vào chén  $0,5\text{ ml}$  axit sunfuric (1 + 1) (điều 3.2.9) và  $15\text{ ml}$  axit flohydric đậm đặc (điều 3.2.7). Làm bay hơi từ từ trên bếp điện đến khô, thêm tiếp vào chén từ  $8\text{ ml}$  đến  $10\text{ ml}$  axit flohydric đậm đặc và làm bay hơi đến khi chén ngừng bốc khói trắng.

Đối với mẫu có cacbon (mẫu manhêdi - cacbon), cho chén bạch kim có chứa mẫu đã đuổi silic vào lò, nung ở nhiệt độ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  khoảng 30 phút cho cháy hết cacbon. (Nếu mẫu không có cacbon thì không cần thiết phải thực hiện thao tác trên).

Nung cạn còn lại trong chén bạch kim với khoảng  $2\text{ g}$  đến  $3\text{ g}$  kali pyrosunfat (điều 3.2.3) ở nhiệt độ  $750\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  khoảng 10 phút đến tan trong. Lấy chén ra để nguội, hoà tan khối nung chảy vào cốc thuỷ tinh dung tích  $250\text{ ml}$  đã có sẵn  $80\text{ ml}$  nước và  $5\text{ ml}$  axit HCl đặc (điều 3.2.5). Đun nhẹ dung dịch trong cốc tới tan trong, dung dịch này (dung dịch A) dùng để xác định hàm lượng magiê oxit.

##### 6.2.2 Phân giải mẫu thử bằng kali pyrosunfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) khan

Phương pháp này sử dụng để phân giải những mẫu vật liệu chịu lửa spinel và các mẫu vật liệu chịu lửa manhêdi có hàm lượng MgO < 95%.

Cân khoảng 0,1 g ± 0,002 g mẫu trên cân phân tích chính xác đến 0,0001 g, đã được chuẩn bị theo điều 5, cho vào chén bạch kim đã có sẵn khoảng 1 g đến 2 g kali pyrosunfat (điều 3.2.3). Phủ lên trên thêm một lớp kali pyrosunfat khoảng 2 g. Cho chén có mẫu vào lò nung ở nhiệt độ 750 °C ± 50 °C trong khoảng 10 phút đến tan trong. Lấy chén ra để nguội, hoà tan khối nung chảy vào cốc thuỷ tinh dung tích 250 ml đã có sẵn 80 ml nước và 5 ml axit HCl đặc (điều 3.2.5). Đun nhẹ dung dịch trong cốc tới tan trong, dung dịch này (dung dịch A) dùng để xác định hàm lượng magiê oxit.

### 6.2.3 Phân giải mẫu thử bằng axit clohydric (HCl) đậm đặc

Phương pháp này sử dụng để phân giải những mẫu vật liệu chịu lửa đôlômi, canxi và các mẫu vật liệu chịu lửa manhêdi có hàm lượng MgO ≥ 95%.

Cân khoảng 0,1 g ± 0,002 g mẫu trên cân phân tích chính xác đến 0,0001 g, đã được chuẩn bị theo điều 5, cho vào cốc thuỷ tinh chịu nhiệt. Tắm ướt mẫu bằng nước, thêm từ từ khoảng 15 ml axit HCl đặc (điều 3.2.5) và cô cạn trên bếp điện đến thể tích khoảng 1,5 ml đến 2 ml. Thêm vào cốc 30 ml nước, dung dịch này (dung dịch A), dùng để xác định hàm lượng magiê oxit.

## 7 Tách loại các ion cản trở (2 phương pháp lựa chọn):

**Phương pháp 1:** Tách sắt, nhôm và các ion cản trở khác khỏi dung dịch chứa canxi và magiê bằng amoni hydroxit và amoni clorua.

Thêm vào dung dịch A (điều 6.2.1; 6.2.2; 6.2.3) từ 1 g đến 2 g amoni clorua (điều 3.2.2), khuấy đều, đun nóng dung dịch đến 60 °C - 70 °C. Thả vào dung dịch một mẫu giấy pH, nhỏ từ từ dung dịch amoni hydroxit 25 %, khuấy đến khi xuất hiện kết tủa hydroxit và giấy pH bắt đầu chuyển sang màu xanh. Đun nóng dung dịch 70 °C - 80 °C trong 5 phút cho đông tụ kết tủa. Để nguội dung dịch, chuyển dung dịch trong cốc vào bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước tới vạch mức, lắc đều. Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy nhanh (khô), phễu (khô) vào bình nón dung tích 250 ml (khô), dung dịch này (dung dịch B) dùng để xác định hàm lượng magiê oxit.

**Phương pháp 2:** Tách sắt, nhôm và các ion cản trở khác khỏi dung dịch chứa canxi và magiê bằng dung dịch urotropin 30 %.

Dung dịch A (điều 6.2.1; 6.2.2; 6.2.3) được đun nóng, trung hoà bằng amoni hydroxit (1 + 1) (điều 3.2.14) đến xuất hiện kết tủa, hoà tan kết tủa trở lại bằng vài giọt axit clohydric (1 + 1) (điều 3.2.6). Cho từ từ dung dịch urotropin 30 % (điều 3.2.15) đến khi không còn thấy xuất hiện kết tủa, cho dư 20 ml urotropin 30 % nữa. Đun nóng dung dịch trong cốc (gần sôi) khoảng 10 phút cho đông tụ kết tủa. Để nguội dung dịch, chuyển dung dịch trong cốc vào bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước tới vạch mức, lắc đều. Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy nhanh (khô), phễu (khô) vào bình nón dung tích 250 ml (khô), dung dịch này (dung dịch B) dùng để xác định hàm lượng magiê oxit.

## 8 Nguyên tắc thử

Chuẩn độ riêng lượng canxi có trong dung dịch bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn ở pH > 12 với chỉ thị fluorexon, ở điểm tương đương dung dịch mất màu xanh huỳnh quang chuyển sang màu hồng.

Chuẩn độ tổng lượng canxi và magiê trong dung dịch bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn với chỉ thị eriocrom T đen ở pH = 10,5 tại điểm tương đương dung dịch chuyển từ tím đỏ sang xanh nước biển.

Xác định hàm lượng magiê oxit theo hiệu số thể tích EDTA tiêu thụ khi chuẩn độ tổng lượng canxi và magiê ở pH = 10,5 và khi chuẩn độ riêng canxi ở pH > 12.

## 9 Cách tiến hành

Lấy 25 ml dung dịch B (điều 7) (khi hàm lượng MgO > 45 %) hoặc 50 ml dung dịch B (điều 7) (khi hàm lượng MgO ≤ 45 %) vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml, thêm nước đến khoảng 100 ml, thêm tiếp 20 ml dung dịch kali hydroxit 25 % (điều 3.2.18), 2 ml kali xyanua 5 % (điều 3.2.19) và một ít chỉ thị fluorexon (điều 3.2.20). Đặt cốc lên nền đen, dùng dung dịch EDTA tiêu chuẩn 0,01 M (điều 3.2.22) chuẩn độ dung dịch trong cốc đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh huỳnh quang sang màu hồng. Ghi thể tích EDTA 0,01 M tiêu thụ ( $V_1$ ). Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh lượng canxi có trong dung dịch và thuốc thử. Ghi thể tích EDTA 0,01 M tiêu thụ ( $V_{01}$ ).

Lấy 25 ml dung dịch B (điều 7) (khi hàm lượng MgO > 45 %) hoặc 50 ml dung dịch B (điều 7) (khi hàm lượng MgO ≤ 45 %) vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml, thêm nước đến khoảng 100 ml, thêm tiếp 15 ml dung dịch đệm pH = 10,5 (điều 3.2.23) và 2 ml dung dịch kali xyanua 5 % cùng với vài giọt eriocrom T đen 0,1 % (điều 3.2.21). Chuẩn độ tổng lượng canxi và magiê bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn 0,01 M (điều 3.2.22) đến khi dung dịch chuyển từ màu tím đỏ sang xanh nước biển. Ghi thể tích EDTA 0,01 M tiêu thụ ( $V_2$ ). Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh tổng lượng canxi và magiê có trong các thuốc thử. Ghi thể tích EDTA 0,01 M tiêu thụ ( $V_{02}$ ).

## 10 Tính kết quả

Hàm lượng magiê oxit (MgO) tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\% \text{ MgO} = \frac{0,000403 \times [(V_2 - V_{02}) - (V_1 - V_{01})]}{m} \times 100$$

trong đó :

$V_{01}$  là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ riêng lượng canxi trong mẫu trắng, tính bằng mililit;



$V_1$  là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn riêng lượng canxi trong dung dịch mẫu thử, tính bằng mililit;

$V_{02}$  là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ tổng lượng canxi và magiê trong mẫu trắng, tính bằng mililit;

$V_2$  là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ tổng lượng canxi và magiê trong dung dịch mẫu thử, tính bằng mililit;

0,000403 là khối lượng magiê oxit MgO tương ứng với 1 ml dung dịch EDTA 0,01 M, tính bằng gam;

$m$  là khối lượng mẫu tương ứng với thể tích mẫu hút để xác định hàm lượng magiê oxit, tính bằng gam.

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,42 % (đối với hàm lượng MgO > 45 %).

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,21 % (đối với hàm lượng MgO ≤ 45 %).

## **11 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;
- Tên tiêu chuẩn áp dụng;
- 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.

### Tài liệu tham khảo

1. TCVN 6533 : 1999 Vật liệu Alumosilicat - Phương pháp phân tích hoá học.
  2. TCVN 6819 : 2001 Vật liệu chịu lửa chứa crôm - Phương pháp phân tích hoá học.
  3. TCXDVN 312 : 2004 Đá vôi - Phương pháp phân tích hoá học.
  4. TCVN 7131 : 2002 Đất sét - Phương pháp phân tích hoá học.
  5. Trần Tứ Hiếu, Từ Vọng Nghi, Nguyễn Văn Ri, Nguyễn Xuân Trung – Hoá học phân tích các phương pháp phân tích công cụ – Nhà xuất bản Đại học và Giáo dục chuyên nghiệp, năm 1999.
  6. Hoàng Nhân - Hoá học vô cơ - Nhà xuất bản Giáo Dục, năm 1999.
  7. Giáo trình thực tập hoá phân tích - Khoa Hoá học - Trường ĐHKHTN, năm 1998.
  8. Trần Tứ Hiếu, Lâm Ngọc Thiềm - Phân tích định tính - Nhà xuất bản đại học và giáo dục chuyên nghiệp, năm 1990.
  9. Lê Thị Minh - Báo cáo tổng kết đề tài "Nghiên cứu chế tạo nguyên liệu spinel ( $MgAl_2O_4$ ) dùng cho sản xuất vật liệu kiềm tính" - Viện vật liệu xây dựng, năm 2006.
  10. ISO 680: 1990(E) Cement - Test methods - Chemical analysis.
  11. GOCT 2642.8-97 Refractories and refractory raw materials. Methods for determination of magnesium oxide.
  12. GB/T 13246-91 Refractories containing carbon - Detemination of magnesium oxide content - CyDTA volumetric method.
-