

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9458:2012

ASTM D4503-08

Xuất bản lần 1

**CHẤT THẢI RẮN – PHƯƠNG PHÁP HÒA TAN BẰNG
LITHI METABORAT NÓNG CHẢY**

Standard practice for dissolution of solid waste by lithium metaborate fusion

HÀ NỘI – 2012

Lời nói đầu

TCVN 9458:2012 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D4503–08 *Standard practice for dissolution of solid waste by lithium metaborate fusion* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 4503–08 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 9458:2012 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 200 *Chất thải rắn* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Chất thải rắn – Phương pháp hòa tan bằng lithi metaborat nóng chảy

Standard practice for dissolution of solid waste by lithium metaborate fusion

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này mô tả quá trình sấy, tro hóa, và hòa tan chất thải rắn sử dụng lithi metaborat (LiBO_2) nóng chảy để xác định tiếp theo các thành phần vô cơ bằng phổ phát xạ plasma argon hoặc phổ hấp thụ nguyên tử.

1.2 Các nguyên tố sau đây có thể được hòa tan bằng phương pháp này:

nhôm	crôm	silic
bari	sắt	titan
cadimi	magie	vanadi
canxi	mangan	kẽm
đồng	niken	

1.3 Phương pháp này đã sử dụng thành công với quặng bô-xít và bùn đã được xử lý kim loại bằng phương pháp trung hòa. Phương pháp này có thể áp dụng cho một số nguyên tố liệt kê ở trên. Một số kim loại, ví dụ như cadimi và kẽm, có thể bay hơi từ một số mẫu trong các bước sấy, tro hóa, hoặc nóng chảy. Người phân tích có trách nhiệm xác định khả năng áp dụng của phương pháp này đối với chất thải rắn đang được thử.

1.4 Phương pháp này được dùng để hòa tan các thành phần vô cơ không bay hơi trong chất thải rắn. LiBO_2 nóng chảy thích hợp đối với nền mẫu silicat hoặc các nền mẫu bền với axit.

1.5 Tiêu chuẩn này không đề cập đến các qui tắc an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm lập ra các qui định thích hợp về an toàn và sức khỏe, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng các giới hạn qui định trước khi sử dụng. Xem thêm Điều 7 về các mối nguy cụ thể.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là 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 2117 (ASTM D1193-06), *Nước thuốc thử – Yêu cầu kỹ thuật*.

ASTM D 2777, *Practice for determination of precision and bias of applicable methods of Committee D 19 on water (Xác định độ chụm và độ chệch của các phương pháp có thể áp dụng cho Ban kỹ thuật D 19 về Nước)*.

ASTM D 3682, *Test method for major and minor elements in combustion residues from coal utilization processes (Phương pháp thử cho các nguyên tố chính và phụ trong giai đoạn đốt cháy cặn từ quá trình sử dụng than)*.

ASTM E 50, *Practices for apparatus, reagents, and safety considerations for chemical analysis of metals, ores, and related materials (Thực hành đối với các thiết bị, thuốc thử, và các qui định về an toàn đối với các phép phân tích hóa học của kim loại, quặng, và các vật liệu liên quan)*.

3 Tóm tắt phương pháp

Chất thải rắn được cân, sấy, và tro hóa ở nhiệt độ 550 °C để loại bỏ nước và các thành phần hữu cơ, và sau đó được cân lại. Phần tro nghiền đã biết được trộn với LiBO₂ trong chén nung grafit và nung chảy ở nhiệt độ 1000 °C. Ngay sau quá trình nung chảy, khối lượng nóng chảy này được đổ trực tiếp vào dung dịch HNO₃ loãng, khuấy, hòa tan, lọc, và điều chỉnh đến thể tích thích hợp để dùng cho phép phân tích tiếp theo.

4 Ý nghĩa và ứng dụng

Để lựa chọn cách thức thải bỏ chất thải phù hợp, việc hiểu biết thành phần vô cơ trong chất thải luôn luôn là cần thiết. Chất thải rắn có thể tồn tại dưới các dạng khác nhau và chứa nhiều thành phần hữu cơ và vô cơ. Phương pháp này mô tả bước sấy và tro hóa, có thể áp dụng để loại bỏ độ ẩm và các thành phần hữu cơ không bay hơi và dễ bay hơi trước khi tiến hành xác định các kim loại không bay hơi. Việc tạo thành tro khô sẽ làm giàu các thành phần vô cơ cần xác định và làm nóng chảy LiBO₂ đối với các mẫu chất thải có nhiều thành phần hơn. Axit hóa hỗn hợp LiBO₂ nóng chảy thành một dung dịch sau đó, áp dụng theo phương pháp phân tích phổ phát xạ plasma cặp cảm ứng (ICP) hoặc phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Cân phân tích, chính xác đến 0,1 mg.

5.2 Lò nung chảy Muffle, gia nhiệt bằng điện, có khả năng duy trì ở nhiệt độ 1000 °C.

5.3 Lò tro hóa Muffle, gia nhiệt bằng điện, có khả năng duy trì ở nhiệt độ $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ và có hệ thống thông khí tốt. Điều này có thể thực hiện bằng cách nối ống cao su với nguồn không khí khô sạch được kiểm soát. Sau đó, thổi vào lò một dòng không khí khoảng 4 L/min bằng một ống gồm thích hợp đưa vào cửa lò.

5.4 Lò sấy, có khả năng vận hành ở nhiệt độ lên đến $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.5 Đĩa bay hơi/tro hóa, dung tích 50 mL đến 100 mL, làm bằng platin, thạch anh hoặc sứ.

5.6 Chén nung chảy, làm bằng grafit, có dung tích 28 mL đến 30 mL.

5.7 Bếp điện khuấy từ, có khả năng vận hành tại nhiệt độ bề mặt lên đến $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ với thanh khuấy từ phủ bằng TFE-fluorocarbon.

5.8 Cối và chày, loại đá mã não hoặc mulit.

5.9 Sàng và đĩa, theo ASTM về sàng thử nghiệm, No 200 (kích thước lỗ $75\text{ }\mu\text{m}$).

5.10 Bình hút ẩm.

6 Thuốc thử và vật liệu

6.1 Độ tinh khiết của thuốc thử, sử dụng hóa chất cấp thuốc thử trong tất cả các phép thử. Nếu không có quy định riêng, thì sử dụng các hóa chất có độ tinh khiết tương đương nhưng không được làm giảm độ chính xác của phép thử.

6.2 Độ tinh khiết của nước, nếu không có các quy định riêng, thì nước được đề cập đến trong tiêu chuẩn này là nước thuốc thử, loại III như quy định tại TCVN 2117 (ASTM D1193-06).

6.3 Lithi metaborat, LiBO_2 , bột khan.

6.4 Axit nitric, dung dịch (5 ± 95), vừa khuấy vừa cho 50 mL axit nitric (HNO_3 , khối lượng riêng 1,42) vào 900 mL nước. Cho thêm nước để thành 1 L và bảo quản trong bình polyetylen.

6.5 Chất hút ẩm, canxi sunphat khan (CaSO_4) hoặc chất tương tự.

7 Các mối nguy

7.1 Đối với các mẫu đã biết hoặc nghi ngờ có chứa các vật liệu nguy hại hoặc độc thì phải tiến hành trong tủ hút. Phải tuân thủ các thông tin về an toàn liên quan đến việc xử lý vật liệu độc hại trước khi xử lý mẫu.

7.2 Các vật liệu dễ cháy phải để xa nguồn nhiệt, tia lửa hoặc ngọn lửa.

7.3 Cần tiến hành giai đoạn sấy trên bếp điện có bộ phận chống cháy nổ, và cần tiến hành trong tủ hút vì nếu sử dụng dụng cụ sấy thông thường, có thể sinh ra các khí độc, dễ cháy hoặc hơi gây kích ứng, khó chịu.

7.4 Giai đoạn tro hóa tại 550 °C phải tiến hành trong tủ hút với hệ thống thông gió và che chắn tốt. Tham khảo ASTM E 50 về các thông tin bổ sung.

8 Cách tiến hành

8.1 Chuẩn bị mẫu phân tích từ mẫu đại diện của phòng thí nghiệm đã được trộn kỹ.

8.2 Cân lượng mẫu đủ vào đĩa tro hóa đã trừ bì, chính xác đến 1 mg, sao cho sau khi sấy và tro hóa còn lại ít nhất 2 g đủ để sử dụng như nêu trong 8.6. Thông thường khoảng từ 5 g đến 10 g chất thái là đủ, trừ trường hợp hàm lượng ẩm và hàm lượng các chất hữu cơ chiếm phần lớn trong mẫu.

8.3 Sấy mẫu từ 110 °C đến 150 °C. Nếu mẫu chứa một lượng đáng kể độ ẩm tự do và chất bay hơi, thì tiếp tục sấy cho đến khi mẫu phù hợp với giai đoạn tro hóa.

8.4 Đặt mẫu vào lò tro hóa đặt ở nhiệt độ khoảng 300 °C và tăng nhiệt độ dần dần đến 550 °C trong 1 h. Tro hóa ở nhiệt độ 550 °C cho đến khi không còn chất chứa cacbon. Khuấy mẫu một lần một giờ có thể làm tăng quá trình ôxi hóa các chất chứa cacbon. Thời gian tro hóa phụ thuộc vào bản chất của mẫu. Đối với các mẫu khó hóa tro, quá trình tro hóa có thể kéo dài vài giờ hoặc thậm chí qua đêm.

8.5 Lấy đĩa tro hóa và mẫu ra khỏi lò tro hóa Muffle, làm nguội trong bình hút ẩm, và cân để xác định phần hỗn hợp đã mất trong quá trình tro hóa và sấy.

8.6 Nếu cần, chuyển lượng tro vào cối và nghiền mịn để lọt qua sàng No 200. Chuyển tro đã nghiền trở lại đĩa tro và gia nhiệt lại ở 550 °C trong 1 h, lấy ra khỏi lò tro hóa và làm nguội trong bình hút ẩm. Chuyển lượng này vào cốc cân. Cân khoảng 0,3 g mẫu chính xác đến 0,0001 g, cho vào chén nung grafit có chứa 1,5 g LiBO_2 . Trộn kỹ tro và LiBO_2 , sau đó đổ thêm 0,5 g LiBO_2 lên trên hỗn hợp này.

CHÚ THÍCH 1: Quá trình tro hóa ở 550 °C thông thường sẽ cho một lượng tro tươi hoặc dễ bay, vì vậy cần chuyển bằng cách cẩn thận. Có thể một phần tro bị chảy hoặc dính vào đĩa nên việc chuyển toàn bộ lượng tro là khó thực hiện vì vậy người phân tích nên sử dụng nhiệt độ tro hóa thấp hơn hoặc xem xét sử dụng một phương pháp khác thay thế.

8.7 Đặt chén nung vào lò nung chảy Muffle nung trước ở 1000 °C và nung chảy trong 20 min. Lấy chén nung ra khỏi lò, xoay chén để cho chụm lại phần nóng chảy, rồi đổ vào cốc dung tích 250 mL có chứa 150 mL dung dịch HNO_3 (5 ± 95). Làm ấm dung dịch axit (50 °C đến 70 °C) và khuấy trên bếp điện khuấy từ. Để hòa tan hết các phần nóng chảy này, cần thực hiện trong 10 min đến 15 min, nhưng không tính đến các hạt của chén nung grafit.

8.8 Lọc dung dịch vào bình định mức 250 mL qua giấy lọc loại trung bình, chẳng hạn như Whatman No 41. Dùng nước để rửa cốc và giấy lọc. Gộp nước rửa này vào dịch lọc, làm nguội, pha loãng bằng nước đến vạch mức và trộn đều. Phân tích dung dịch này bằng phương pháp ICP hoặc AAS. Tham khảo ASTM D3682 về phương pháp phân tích AAS.

8.9 Tiến hành lấy một mẫu trắng LiBO_2 như đã nêu ở 8.6 đến 8.8 để sử dụng như phương pháp mẫu trắng trong bước phân tích.

9 Độ chụm và độ chệch

9.1 Sáu phòng thí nghiệm tham gia trong chương trình thử nghiệm liên phòng. Hai mẫu chất thải được đem thử nghiệm do một người phân tích tại mỗi phòng thí nghiệm, phương pháp được thực hiện trong ba ngày, mỗi ngày một lần. Một phòng thí nghiệm trung tâm tiến hành phân tích tất cả các dung dịch phổ phát xạ plasma agon cặp cảm ứng.

9.1.1 Số liệu về giá trị trung bình, độ chụm do một người phân tích (S_o), và độ chụm toàn phần (S_T) cho các nguyên tố được hòa tan bằng phương pháp này được nêu trong Bảng 1. ASTM D2777 được áp dụng trong xây dựng đánh giá về độ chụm này.

9.2 Không thể xác định độ chệch của phương pháp này, vì không có vật liệu chuẩn phù hợp.

9.2.1 So sánh giữa các giá trị phân tích thu được khi sử dụng phương pháp này với các giá trị thu được do một phòng thí nghiệm đơn lẻ sử dụng các phương pháp hòa tan và phân tích cơ bản được nêu trong Bảng 2. Các số liệu cho thấy mức độ phù hợp về sự thống nhất giữa các phương pháp độc lập.

Bảng 1 – Giá trị trung bình, độ chụm do một người phân tích và độ chụm toàn phần

Thành phần	Mẫu 1 Quặng bô-xít			Mẫu 2 Bùn xử lý kim loại		
	$\bar{X},\%$	S_o	S_T	$\bar{X},\%$	S_o	S_T
Nhôm	31,17	1,14	2,11	3,24	0,13	0,22
Bari	0,0087	0,0003	0,0009	0,0087	0,0002	0,0008
Cadimi	0,0051	0,0003	0,0007	^A	^A	^A
Canxi	0,093	0,019	0,025	24,79	0,79	1,02
Đồng	0,0063	0,0011	0,0027	0,0063	0,0014	0,0030
Crôm	0,24	0,012	0,019	3,13	0,11	0,18
Sắt	17,20	0,62	1,17	1,21	0,42	0,007
Magie	0,07	0,003	0,006	0,92	0,018	0,033
Mangan	0,25	0,009	0,013	0,02	0,0007	0,0014
Niken	0,020	0,0009	0,0012	0,017	0,0009	0,0032
Silic	0,73	0,020	0,071	5,58	0,26	0,52
Titan	2,09	0,07	0,14	0,05	0,002	0,004
Vanadi	0,09	0,004	0,005	0,016	0,0004	0,001
Kẽm	0,03	0,0019	0,003	0,18	0,002	0,008

^A Bằng hoặc thấp hơn giới hạn phát hiện

Bảng 2 – So sánh các giá trị phân tích

Thành phần	Mẫu 1		Mẫu 2	
	Phương pháp này (ICP), %	Cơ bản, ^A %	Phương pháp này %	Cơ bản, %
Nhôm	31,17	33,2	3,24	3,38
Sắt	17,20	18,6	1,21	1,17
Titan	2,09	2,16	0,05	0,05
Silic	0,73	0,86	5,58	^B
Manga	0,25	0,31	0,02	0,02
Crôm	0,24	0,19	3,13	3,24
Canxi	0,093	^B	24,79	26,4
Magie	0,07	0,08	0,92	0,92
Niken	0,02	0,03	0,017	^B
Vanadi	0,09	0,07	0,016	0,015
Các chất khác ^C				

^A Các giá trị của phòng thí nghiệm đơn lẻ sử dụng các phương pháp trọng lực, chuẩn độ, và so màu được báo cáo.

^B ND = không xác định.

^C Một phòng thí nghiệm trong chương trình thử nghiệm liên phòng đã xác định thành phần các chất khác trong Mẫu 2 và cho biết như sau:

Sunphat (SO ₄)	7,6
Cacbon hữu cơ (C)	9,6
Cacbonat (CO ₃)	4,4
Photphat (P ₂ O ₅)	16,0
Florua (F)	1,9