

## **Xi măng poóc lăng chứa bari – Phương pháp phân tích hoá học**

*Barium contained portland cement – Methods of 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 xi măng poóc lăng và clanhke xi măng poóc lăng có chứa bari, với hàm lượng bari oxit (BaO) không lớn hơn 10%.

### **2 Tiêu chuẩn trích dẫn**

TCVN 141 : 1998 Xi măng – Phương pháp phân tích hoá học.

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

TCVN 4787 - 89 Xi măng - Phương pháp lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử.

### **3 Qui định chung**

3.1 Mỗi chỉ tiêu phân tích được tiến hành song song trên hai lượng cân của 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.

Kết quả thử là giá trị trung bình của hai phép thử, tính bằng phần trăm, lấy chính xác đến hai chữ số sau dấu phẩy.

3.2 Nồng độ của dung dịch chuẩn, hệ số nồng độ (K), là giá trị trung bình cộng của 3 kết quả xác định song song.

3.3 Các đồ thị chuẩn được kiểm tra thường xuyên để đảm bảo độ chính xác. Nếu có sai lệch thì phải thiết lập lại đồ thị chuẩn.

### **4 Hoá chất, thuốc thử**

## TCVN 6820 : 2001

4.1 Nước dùng cho phân tích theo TCVN 4851 - 89 hoặc nước có độ tinh khiết tương đương (sau đây gọi là "nước"). Hoá chất dùng trong phân tích có độ tinh khiết không thấp hơn "tinh khiết phân tích" (TKPT).

4.2 Thành phần của các dung dịch được biểu thị như sau:

Ký hiệu (1 + 1) hoặc (1 + 2) .v.v... chỉ tỷ lệ dung dịch pha loãng. Số thứ nhất chỉ phần thể tích hoá chất đậm đặc cần lấy, số thứ hai chỉ phần thể tích nước dùng để pha loãng.

Khối lượng riêng (d) của thuốc thử đậm đặc được tính bằng gam trên centimet khối (g/cm<sup>3</sup>).

4.3 Bạc nitrat (AgNO<sub>3</sub>), dung dịch 0,5 %.

4.4 Natri cacbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) khan.

4.5 Kali cacbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) khan.

4.6 Canxi cacbonat (CaCO<sub>3</sub>), hàm lượng không dưới 99,5%.

4.7 Amoni clorua (NH<sub>4</sub>Cl).

4.8 Hỗn hợp nung chảy

Trộn đều natri cacbonat (điều 4.4) với kali cacbonat (điều 4.5) theo tỷ lệ khối lượng 1 : 1, bảo quản trong bình nhựa kín.

4.9 Chỉ thị màu fluorexon 1%

Dùng cối sứ nghiền mịn 0,1 g chỉ thị màu fluoxeron với 10 g kali clorua (KCl), bảo quản trong lọ thủy tinh màu.

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

4.11 Axit clohydric, dung dịch (1 + 1).

4.12 Axit clohydric, dung dịch 5%.

4.13 Axit clohydric, dung dịch (1 + 99).

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

4.15 Axit sunfuric đậm đặc (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) d = 1,84.

4.16 Axit sunfuric, dung dịch (1 + 1).

4.17 Axit axetic (CH<sub>3</sub>COOH), d = 1,05 ÷ 1,07.

4.18 Amoni hydroxit (NH<sub>4</sub>OH) d = 0,88.

4.19 Amoni hydroxit, dung dịch (1 + 1).

4.20 Natri hydroxit (NaOH), dung dịch 10%, bảo quản trong bình polietylen.

4.21 Natri cacbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), dung dịch 1% và 10%.

4.22 Natri sulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dung dịch 10%.

4.23 Kali hydroxit (KOH), dung dịch 25%, bảo quản trong bình polietylen.

4.24 Kali xyanua (KCN), dung dịch 5%, bảo quản trong bình polietylen.

4.25 Bari clorua (BaCl<sub>2</sub>), dung dịch 10%.

4.26 Đổng - EDTA, dung dịch 0,05 M.

4.27 Axit sunfosalixylic, dung dịch 10%.

4.28 Chỉ thị PAN 1-(2-Pyridinlazo)-2-naphtol

Hoà tan 0,1 g PAN trong 100 ml etanol ( $C_2H_5OH$ ,  $d = 0,79 \text{ g/cm}^3$ ).

4.29 Chỉ thị Erio Crom T đen (ETOO), dung dịch 0,1%

Hoà tan 0,1 g ETOO và 3 g  $NH_2OH.HCl$  trong 100 ml etanol.

Dung dịch đệm pH = 10,5

Hoà tan 54 g amoni clorua vào 500 ml nước, cho thêm 350 ml amoni hydroxit đậm đặc và nước thành 1000 ml.

4.31 Dung dịch chuẩn gốc natri oxit ( $Na_2O = 0,2 \text{ mg/ml}$ ): Hoà tan 0,3772 g natri clorua ( $NaCl$ ) đã sấy khô ở  $105^\circ C$  vào nước, chuyển vào bình định mức 1000 ml, thêm nước tới vạch, lắc đều. Bảo quản trong bình polyetylen.

Dung dịch chuẩn làm việc ( $Na_2O = 0,01 \text{ mg/ml}$ ): Lấy 25 ml dung dịch tiêu chuẩn gốc vào bình định mức 500 ml, thêm nước tới vạch, lắc đều.

4.32 Dung dịch chuẩn gốc kali oxit ( $K_2O = 0,2 \text{ mg/ml}$ ): Hoà tan 0,3157 g kali clorua ( $KCl$ ) đã sấy khô ở  $105^\circ C$  vào nước, chuyển vào bình định mức 1000 ml, thêm nước tới vạch, lắc đều. Bảo quản trong bình polyetylen.

Dung dịch chuẩn làm việc ( $K_2O = 0,01 \text{ mg/ml}$ ): Lấy 25 ml dung dịch tiêu chuẩn gốc vào bình định mức 500 ml, thêm nước tới vạch, lắc đều.

4.33 Dung dịch canxi chuẩn 0,01 M

Cân 1,0060 g canxi cacbonat (điều 4.6) đã sấy ở  $130^\circ C$  trong 2 - 3 giờ cho vào cốc thuỷ tinh, tắm ướt bằng nước và thêm vào cốc 50 ml nước. Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ, thêm từ từ 10 ml axit clohydric (1 + 1), sau khi tan hết, đun sôi nhẹ dung dịch 1 - 2 phút. Để nguội, chuyển vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch, lắc đều.

4.34 Dung dịch chuẩn EDTA 0,01 M

Hoà tan 3,8 - 3,9 g muối dinatri etylendiamin tetra acetic axit dihydrat ( $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ ) vào 200 - 300 ml nước đun ấm và khuấy đến tan trong. Để nguội, pha loãng thành 1000 ml, khuấy đều. Bảo quản trong bình polyetylen.

Xác định hệ số nồng độ (KE) của dung dịch EDTA 0,01 M pha được:

Lấy 20 ml hoặc 25 ml dung dịch canxi 0,01 M (điều 4.33) vào cốc, thêm khoảng 100 ml nước, 20 ml dung dịch KOH 25% (điều 4.23), 2 ml dung dịch KCN 5% (điều 4.24) và một ít hỗn hợp chỉ thị fluorexon 1% (điều 4.9), dung dịch sẽ có màu xanh huỳnh quang.

## TCVN 6820 : 2001

Đặt cốc lên trên một nền đen, dùng dung dịch EDTA pha được chuẩn độ đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh huỳnh quang sang màu hồng, ghi thể tích EDTA tiêu thụ ( $V_1$ ).

Hệ số nồng độ ( $K_E$ ) được tính theo công thức:

$$K_E = \frac{V_{Ca}}{V_1}$$

trong đó

$V_{Ca}$  là thể tích dung dịch canxi 0,01 M đã lấy, tính bằng mililit;

$V_1$  là thể tích dung dịch EDTA đã tiêu thụ, tính bằng mililit.

Làm song song một thí nghiệm trắng với tất cả thuốc thử (trừ dung dịch canxi chuẩn) để hiệu chỉnh kết quả.

## 5 Thiết bị, dụng cụ

Ngoài các dụng cụ thông thường dùng cho phòng thử nghiệm còn cần các thiết bị, dụng cụ sau:

- 5.1 Cân phân tích có độ chính xác không thấp hơn 0,0001 g.
- 5.2 Tủ sấy đạt nhiệt độ 300°C, có bộ phận điều khiển nhiệt độ tự động.
- 5.3 Lò nung đạt nhiệt độ 1000°C ± 50°C, có bộ phận điều khiển nhiệt độ tự động.
- 5.4 Máy quang phổ ngọn lửa hoặc máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, có trang bị thích hợp để đo kali và natri.
- 5.5 Máy quang kế.
- 5.6 Máy đo pH, độ chính xác 0,01.
- 5.7 Chén bạch kim 30 ml hoặc 50 ml.
- 5.8 Giấy lọc
  - giấy lọc không tro chảy chậm có đường kính lỗ trung bình khoảng 2 µm;
  - giấy lọc không tro chảy trung bình có đường kính lỗ trung bình khoảng 7 µm;
  - giấy lọc không tro chảy nhanh có đường kính lỗ trung bình khoảng 20 µm.
- 5.9 Chày, cối nghiền mẫu bằng mã não.

## 6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

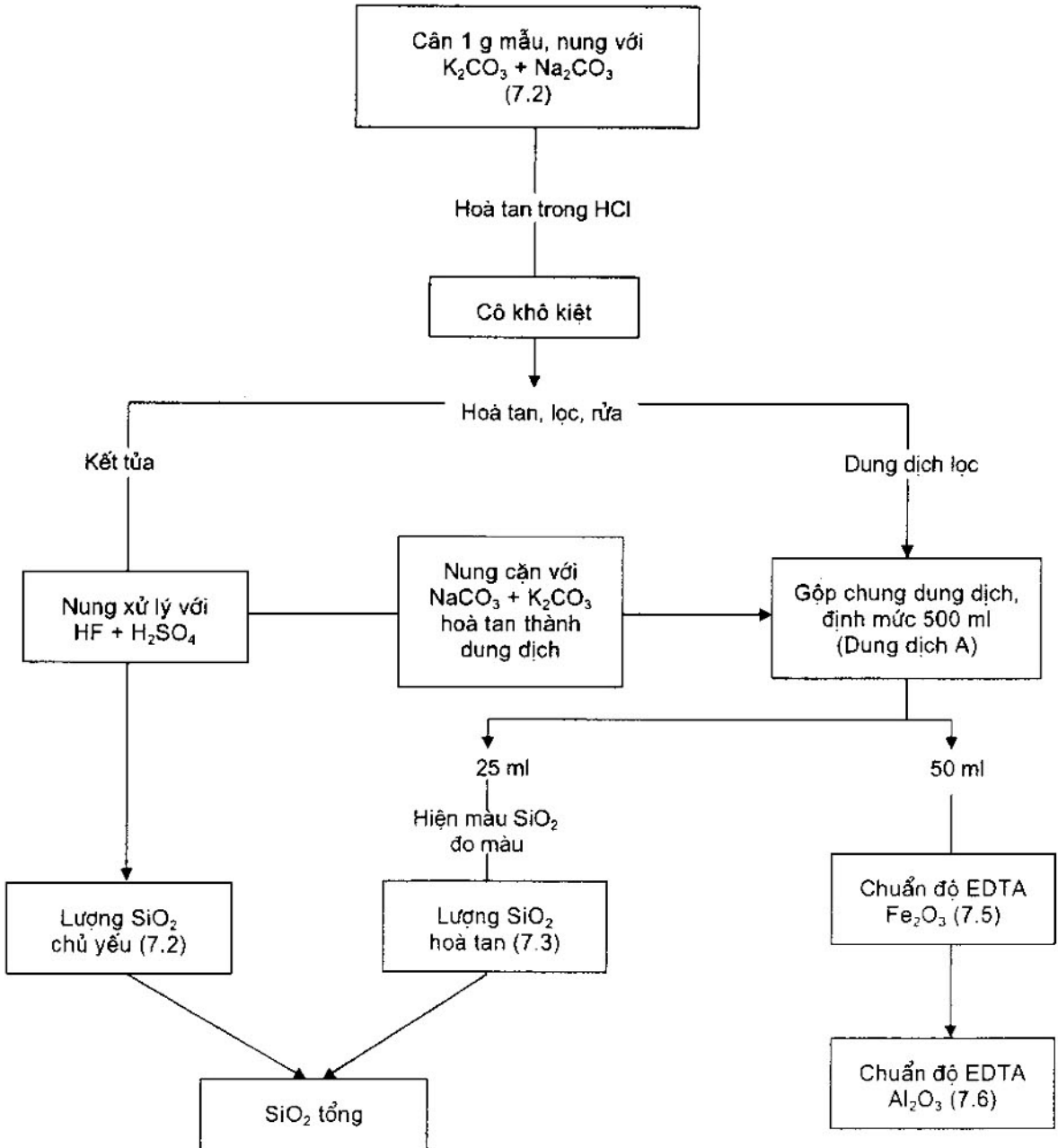
6.1 Mẫu xi măng được lấy theo TCVN 4787 - 89. Dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 150g đến 250g, cho vào lọ thủy tinh đầy kín.

Mẫu đưa đến phòng thí nghiệm được đổ trên tờ giấy trắng nhẵn, trải mẫu thành một lớp mỏng. Dùng nam châm để hút sắt, kim loại lẫn trong xi măng. Sau đó dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 25 g, đem nghiền trên cối mã não thành bột mịn (cỡ hạt nhỏ hơn 0,063 mm) để làm mẫu phân tích hoá học.

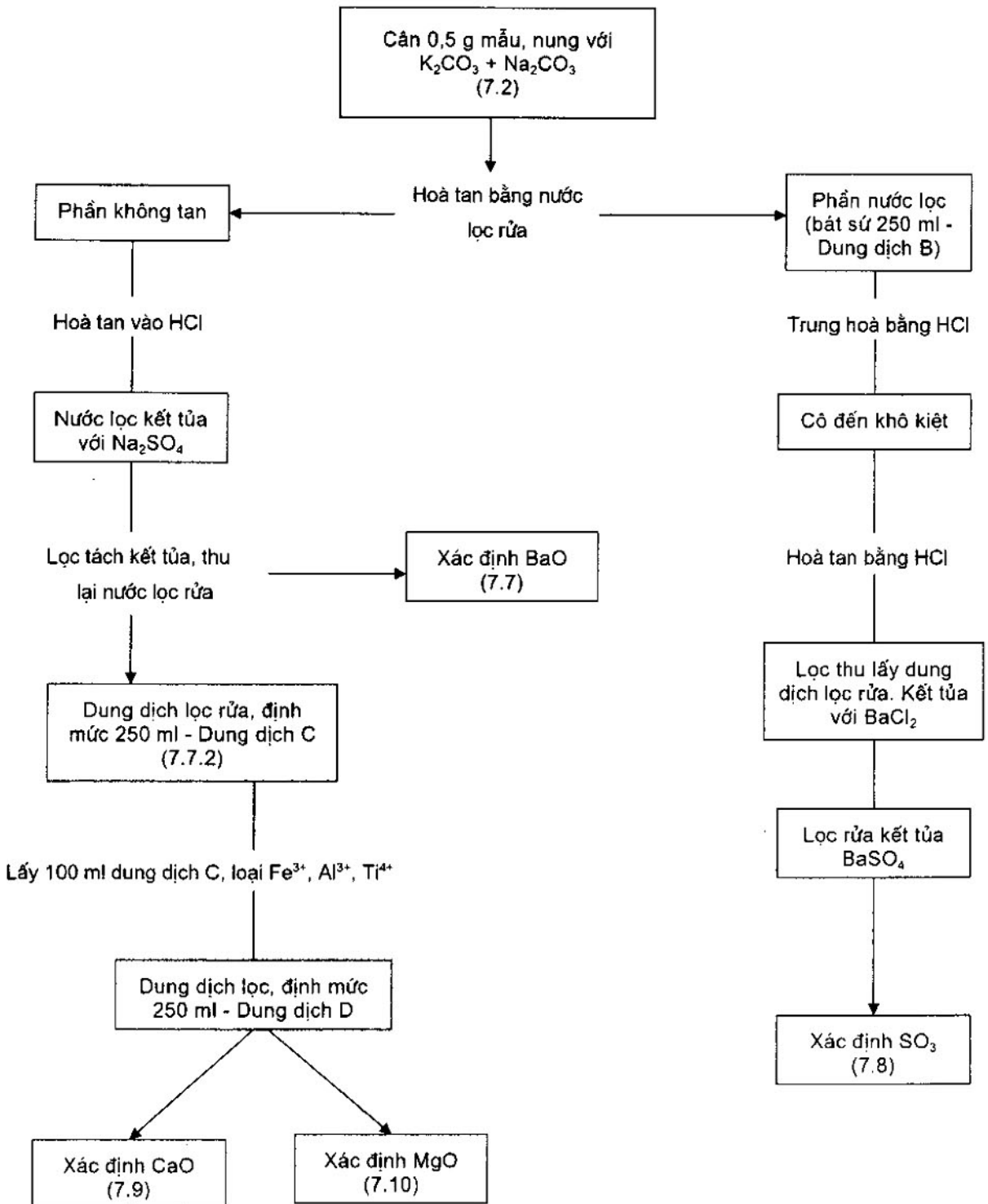
Phần mẫu còn lại được bảo quản trong lọ thủy tinh đậy kín. Việc chuẩn bị mẫu phải được tiến hành càng nhanh càng tốt sao cho mẫu tiếp xúc với không khí xung quanh trong thời gian ngắn nhất.

Sấy mẫu ở nhiệt độ  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  đến khối lượng không đổi và trộn đều trước khi cân để tiến hành phân tích hoá học.

6.2 Chuẩn bị mẫu thử để xác định các hàm lượng  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  theo sơ đồ hình 1 và xác định các hàm lượng  $\text{BaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  theo sơ đồ hình 2.



Hình 1 - Sơ đồ phân tích mẫu xi măng poóc lăng chứa bari (xác định  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



Hình 2 - Sơ đồ phân tích mẫu xi măng poóc lăng chứa bari (xác định BaO,  $SO_3$ , CaO, MgO)

## **7 Phương pháp thử**

### **7.1 Xác định hàm lượng mất khi nung**

Theo TCVN 141 : 1998.

### **7.2 Xác định hàm lượng silic dioxit (SiO<sub>2</sub>) chủ yếu**

#### **7.2.1 Nguyên tắc**

Phân huỷ mẫu xi măng bằng cách nung chảy với hỗn hợp kali-natri cacbonat, hoà tan khối đã nung chảy bằng dung dịch axit clohydric loãng, cô cạn để tách nước của axit silisic. Nung kết tủa ở 1000oC ± 50oC, sau đó xử lý bằng dung dịch axit flohydric để tách silic ở dạng silic tetraflorua.

#### **7.2.2 Cách tiến hành**

Cân 1 g, chính xác đến 0,0001 g, mẫu xi măng đã chuẩn bị theo điều 6 vào chén bạch kim có sẵn 4 đến 5 g hỗn hợp nung chảy kali-natri cacbonat (4.8). Phủ lên trên mẫu một lớp hỗn hợp nung chảy dày từ 1 đến 2 cm.

Nung mẫu ở nhiệt độ 900oC ÷ 950oC trong 30 phút. Lấy chén ra để nguội, chuyển toàn bộ khối nung chảy vào bát sứ, dùng nước sôi và dung dịch axit clohydric (1 + 1) rửa sạch chén bạch kim, đặt bát sứ bằng mặt kính đồng hồ, thêm từ từ 30 ml axit clohydric đậm đặc (d = 1,19). Sau khi mẫu tan hết, dùng nước sôi tía rửa thành bát sứ và mặt kính đồng hồ, dùng đũa thuỷ tinh khuấy đều dung dịch.

Cô cạn dung dịch trên bếp cách cát (ở nhiệt độ từ 100oC đến 110oC) đến khô, dùng đũa thuỷ tinh đâm nhỏ các cục muối tạo thành đến cỡ hạt không lớn hơn 2 mm, tiếp tục cô mẫu ở nhiệt độ trên trong thời gian từ 1 giờ đến 1 giờ 30 phút. Để nguội mẫu thử, thêm vào bát sứ 15 ml axit clohydric đậm đặc (điều 4.15), để yên 10 phút, thêm tiếp vào bát sứ từ 90 ml đến 100 ml nước cất đun sôi, khuấy đều cho tan hết muối.

Lọc dung dịch còn nóng qua giấy lọc không tro chảy trung bình. Dùng dung dịch axit clohydric 5% (điều 4.12) đã đun nóng, rửa kết tủa và thành bát, lọc gạn 3 lần, sau đó chuyển kết tủa vào giấy lọc, dùng giấy lọc không tro trung bình để lau sạch đũa thuỷ tinh và thành bát rồi cho cả vào phễu lọc. Tiếp tục rửa kết tủa bằng nước cất đun sôi cho đến hết ion clorua (thử bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,5% (điều 4.3)). Thu dung dịch lọc và nước rửa vào bình định mức 500 ml. Chuyển giấy lọc có kết tủa axit silisic vào chén bạch kim, sấy và đốt giấy lọc trên bếp điện. Nung chén ở nhiệt độ 1000oC ± 50oC trong 1 giờ 30 phút, lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân. Lặp lại quá trình nung ở nhiệt độ 1000oC ± 50oC trong thời gian 15 phút, làm nguội trong bình hút ẩm và cân, đến khi thu được khối lượng không đổi (m<sub>1</sub>). Tắm ướt kết tủa trong chén bằng vài giọt nước, thêm vào chén 5 giọt dung dịch axit sunfuric H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 + 1) (điều 4.16) và 10 ml axit flohydric 40% (điều 4.14), để bay hơi chất chứa trong chén trên bếp điện đến khô. Thêm tiếp vào chén 3 đến 4 ml axit flohydric (điều 4.14), làm



bay hơi trên bếp điện đến ngừng bốc khói trắng. Nung chén bạch kim và cặn ở nhiệt độ  $1000\text{oC} \pm 50\text{oC}$  trong 30 phút. Lấy chén, để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng rồi cân. Lặp lại quá trình trên đến khi thu được khối lượng không đổi ( $m_2$ ).

Nung cặn còn lại trong chén bạch kim với 2 đến 3 g hỗn hợp nung chảy (điều 4.8), hoà tan khối nóng chảy bằng axit clohydric (1 + 1) đến tan trong, gộp vào phần dung dịch ở trên và thêm nước đến vạch mức, lắc đều. Dung dịch này để xác định nhôm, sắt, silic hoà tan (dung dịch A).

### 7.2.3 Tính kết quả

Hàm lượng silic dioxit chủ yếu ( $\text{SiO}_2$ ), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\text{SiO}_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

trong đó

$m_1$  là khối lượng chén bạch kim và kết tủa trước khi xử lý bằng axit flohydric, tính bằng gam;

$m_2$  là khối lượng chén bạch kim và cặn sau khi xử lý bằng axit flohydric, tính bằng gam;

$m$  là khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam.

Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,25%.

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

Lấy 25 ml dung dịch A (điều 7.2.2) thực hiện theo TCVN 141 : 1998.

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

Hàm lượng  $\text{SiO}_2$  tổng là tổng hàm lượng  $\text{SiO}_2$  chủ yếu (điều 7.2) và hàm lượng  $\text{SiO}_2$  hoà tan (điều 7.3).

### 7.5 Xác định hàm lượng sắt oxit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Lấy 50 ml dung dịch A (điều 7.2.2), xác định hàm lượng sắt oxit theo TCVN 141 : 1998.

### 7.6 Xác định hàm lượng nhôm oxit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Từ dung dịch sau khi xác định hàm lượng sắt oxit (điều 7.5), xác định hàm lượng nhôm oxit theo TCVN 141 : 1998.

### 7.7 Xác định hàm lượng bari oxit ( $\text{BaO}$ )

#### 7.7.1 Nguyên tắc

Nung chảy mẫu bằng hỗn hợp cacbonat kiềm để chuyển bari về dạng  $\text{BaCO}_3$ , hoà tan  $\text{BaCO}_3$  trong dung dịch HCl rồi xác định bari theo phương pháp khối lượng. Từ đó tính hàm lượng BaO có trong mẫu.

7.7.2 Cách tiến hành

Cân khoảng 0,5 g mẫu đã chuẩn bị theo điều 6, chính xác đến 0,0001 g vào chén bạch kim đã có sẵn từ 2 - 3 g hỗn hợp nung chảy kali-natri cacbonat, phủ lên trên mẫu một lớp hỗn hợp nung chảy dày từ 1 - 2 cm.

Nung mẫu ở nhiệt độ từ 950oC ± 50oC trong 30 phút. Lấy chén ra để nguội, chuyển toàn bộ khối nung chảy vào cốc thủy tinh, dùng nước cất nóng rửa sạch chén bạch kim. Đun nhẹ và khuấy đều dung dịch để hoà tan khối nung chảy. Lọc dung dịch qua giấy lọc không tro chảy chậm.

Lọc gạn 2 - 3 lần. Rửa kết tủa và thành bát bằng nước cất đun sôi. Rửa kết tủa từ 6 - 8 lần bằng dung dịch Na2CO3 1% nóng (điều 4.21). Thu dung dịch lọc và nước rửa vào bát cô để xác định SO3 (dung dịch B).

Chuyển kết tủa và giấy lọc trở lại cốc thủy tinh đã hoà tan khối nung chảy. Nhỏ giọt dung dịch axit clohydric (1 + 1) đến hết sủi bọt, thêm tiếp vào cốc 5 ml axit clohydric đặc (điều 4.10) và một ít nước cất rồi đun khoảng 5 phút đến tan trong. Lọc dung dịch trong cốc qua giấy lọc chảy chậm, rửa sạch cốc, kết tủa và giấy lọc đến hết ion clorua (thử bằng dung dịch AgNO3 0,5%). Thu dung dịch lọc vào cốc 250 ml. Đun sôi dung dịch lọc trong cốc, đồng thời đun sôi dung dịch natri sunfat 10% (điều 4.22). Cho từ từ 10 - 15 ml dung dịch natri sunphat 10 % vào dung dịch trong cốc 250 ml, khuấy đều. Tiếp tục đun nhẹ trong 5 phút nữa. Để yên dung dịch nơi ấm (khoảng 50oC đến 60oC) từ 4 đến 6 giờ để kết tủa có kích thước lớn.

Lọc dung dịch qua giấy lọc không tro mịn, rửa kết tủa và giấy lọc 5 lần bằng dung dịch axit clohydric 5% (điều 4.12) đã đun nóng. Tiếp tục rửa với nước cất đun sôi cho đến hết ion Cl- (thử bằng dung dịch AgNO3 0,5%) dung dịch lọc cho vào bình định mức 250 ml để xác định CaO, MgO (dung dịch C). Cho kết tủa và giấy lọc vào chén sứ đã nung ở 800oC đến 850oC đến khối lượng không đổi (m2). Sấy và đốt giấy lọc trong chén sứ trên bếp điện rồi nung ở nhiệt độ từ 800oC đến 850oC trong 1 giờ.

Lấy chén sứ ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, cân, lặp lại quá trình nung, làm nguội và cân đến khi thu được khối lượng không đổi (m1).

7.7.3 Tính kết quả

Hàm lượng bari oxit (BaO), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\text{BaO} = \frac{(m_1 - m_2) \times 0,657}{m} \times 100$$

trong đó

- m<sub>2</sub> là khối lượng chén không, tính bằng gam;
- m<sub>1</sub> là khối lượng chén và kết tủa đã nung, tính bằng gam;
- m là khối lượng mẫu để phân tích, tính bằng gam;
- 0,657 là hệ số chuyển đổi từ BaSO<sub>4</sub> sang BaO.

Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,20%.

## 7.8 Xác định hàm lượng anhydric sunfuric (SO<sub>3</sub>)

### 7.8.1 Nguyên tắc

Toàn bộ lượng sulfat trong mẫu thử được chuyển vào dung dịch B (điều 7.7.2), tiến hành kết tủa sulfat ở dạng BaSO<sub>4</sub> trong môi trường axit. Nung kết tủa ở 850oC và tính hàm lượng SO<sub>3</sub> trong mẫu thử.

### 7.8.2 Cách tiến hành

Đặt bát sứ chứa dung dịch B (điều 7.7.2) bằng mặt kính. Thêm vào từng giọt dung dịch axit clohydric (1+1) đến khi ngừng sủi bọt. Thêm tiếp 20 ÷ 25 ml axit clohydric đậm đặc (d = 1,19), dùng nước cất nóng rửa thành bát và mặt kính, dùng đũa thủy tinh khuấy đều dung dịch. Cô cạn dung dịch trên bếp cách cát (ở nhiệt độ từ 100oC đến 110oC) đến khô. Dùng đũa thủy tinh đâm nhỏ các cục muối tạo thành đến cỡ hạt không lớn hơn 2 mm, tiếp tục cô mẫu ở nhiệt độ trên trong thời gian từ 1 giờ đến 1 giờ 30 phút. Để nguội, thêm vào bát sứ 15 ml axit clohydric đặc (điều 4.10), để yên 5 phút, thêm tiếp vào bát sứ từ 50 đến 60 ml nước cất nóng, khuấy đều cho tan muối. Lọc dung dịch còn nóng qua giấy lọc không tro trung bình. Lọc gạn 3 lần, dùng nước cất nóng rửa sạch kết tủa và bát cho đến hết ion clorua (thử bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,5%), loại bỏ kết tủa. Thu dung dịch lọc rửa vào cốc 250 ml. Đun nóng dung dịch thu được, cho từ từ 10 ml dung dịch bari clorua 10% đã được đun nóng, khuấy đều, tiếp tục đun sôi nhẹ dung dịch trong 5 phút. Để yên dung dịch nơi ấm từ 4 đến 6 giờ.

Lọc dung dịch qua giấy lọc không tro chảy chậm, dùng nước cất nóng rửa kết tủa và giấy lọc đến hết axit. Chuyển kết tủa và giấy lọc vào chén sứ đã nung đến khối lượng không đổi (m<sub>1</sub>).

Sấy và đốt cháy giấy lọc trong chén sứ và nung ở nhiệt độ 850oC trong 1 giờ.

Làm nguội chén trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, cân, nung lại ở nhiệt độ trên làm nguội và cân đến khối lượng không đổi (m<sub>2</sub>).

### 7.8.3 Tính kết quả

Hàm lượng anhydric sunfuric (SO<sub>3</sub>), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$SO_3 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0,343}{m} \times 100$$

trong đó

m<sub>1</sub> là khối lượng chén nung và kết tủa, tính bằng gam;

m<sub>2</sub> là khối lượng chén nung, tính bằng gam;

m là khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam;

0.343 là hệ số chuyển đổi từ BaSO<sub>4</sub> sang SO<sub>3</sub>.

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,20%.

## **7.9 Xác định hàm lượng canxi oxit (CaO)**

### **7.9.1 Nguyên tắc**

Canxi và magiê sau khi được tách khỏi bari (điều 7.7.2), tiếp tục tách sắt, nhôm, titan chuẩn độ tạo phức bằng EDTA tiêu chuẩn ở pH >12 với chỉ thị fluorexon, ở điểm tương đương dung dịch chuyển từ màu xanh huỳnh quang sang hồng.

### **7.9.2 Cách tiến hành**

Lấy vào cốc 100 ml dung dịch C (điều 7.7.2), thêm vào cốc 1 g amoni clorua (điều 4.7), đun dung dịch đó đến khoảng 60oC- 70oC. Nhỏ từ từ dung dịch amoni hydroxit 25% (điều 4.19) và khuấy đến khi ngừng xuất hiện kết tủa hydroxit, cho dư một giọt amoni hydroxit (điều 4.19), đun nóng dung dịch 70oC ÷ 80oC trong thời gian từ 45 ÷ 60 phút để đông tụ kết tủa và loại amoni hydroxit dư. Lọc dung dịch amoni nitrat 2% (điều 4.19) đun nóng từ 60oC ÷ 70oC, rửa kết tủa đến hết ion Cl<sup>-</sup> (thử bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,5%). Để nguội cho đến vạch lắc đều (dung dịch D).

Lấy vào cốc 25 ml dung dịch D, thêm 80 ml nước, 20 ml dung dịch kali hydroxit 25%, 2 ml dung dịch kali xianua 5% và một ít chỉ thị fluorexon 1%, đặt cốc trên một nền màu đen, dùng dung dịch EDTA tiêu chuẩn 0,01 M, chuẩn độ cho đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh huỳnh quang sang hồng. Ghi thể tích dung dịch EDTA tiêu thụ (V<sub>1</sub>).

Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả. Ghi thể tích dung dịch EDTA tiêu thụ (V<sub>0</sub>).

### **7.9.3 Tính kết quả**

Hàm lượng canxi oxit (CaO), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\text{CaO} = \frac{0,00056 \cdot (V_1 - V_0) \cdot K_E}{m} \times 100$$

trong đó

0,00056 là khối lượng canxi oxit (CaO) tương ứng với 1 ml dung dịch EDTA 0,01 M, tính bằng gam;

K<sub>E</sub> là hệ số nồng độ dung dịch EDTA 0,01 M;

V<sub>1</sub> là thể tích dung dịch EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ dung dịch mẫu, tính bằng mililit;

V<sub>0</sub> là thể tích dung dịch EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn mẫu trắng, tính bằng mililit;

m là khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam.

Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,43%.

## 7.10 Xác định hàm lượng magiê oxit (MgO)

### 7.10.1 Nguyên tắc

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

### 7.10.2 Cách tiến hành

Lấy 25 ml dung dịch D (điều 7.9.2) thêm 80 ml nước cất, 15 ml dung dịch đệm pH 10,5, 2 ml dung dịch kali xianua 5% và một ít chỉ thị Eriocrom T đen 1%, chuẩn độ tổng lượng canxi và magiê bằng dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang xanh nước biển. Ghi thể tích EDTA tiêu thụ V<sub>2</sub>.

Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả. Ghi thể tích EDTA tiêu thụ (V<sub>3</sub>).

### 7.10.3 Tính kết quả

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

$$\text{MgO} = \frac{0,000403 \times [(V_2 - V_3) - (V_1 - V_0)] \times K_E}{m} \times 100$$

trong đó

V<sub>2</sub> là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ tổng lượng canxi magiê, tính bằng mililít;

V<sub>3</sub> là thể tích dung dịch EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ tổng canxi và magiê trong mẫu trắng, tính bằng mililít;

V<sub>1</sub> là thể tích dung dịch EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ riêng canxi trong dung dịch mẫu, tính bằng mililít;

V<sub>0</sub> là thể tích dung dịch EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ riêng canxi trong mẫu trắng, tính bằng mililít;

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

K<sub>E</sub> là hệ số nồng độ dung dịch EDTA 0,01 M;

m là khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam.

Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,25%.

## TCVN 6820 : 2001

### 7.11 Xác định hàm lượng cặn không tan (CKT)

#### 7.11.1 Nguyên tắc

Hoà tan xi măng bằng axit clohydric loãng, lọc lấy phần cặn không tan, xử lý bằng dung dịch natri cacbonat, lọc, rửa, nung và cân.

#### 7.11.2 Cách tiến hành

Cân khoảng 1 g mẫu xi măng đã chuẩn bị theo điều 6, chính xác đến 0,001 g cho vào cốc dung dịch 100 ml, thêm 25 ml axit clohydric ( $d = 1,19$ ) dùng đũa thuỷ tinh khuấy cho tan hết mẫu, thêm tiếp nước cất đến khoảng 50 ml, đun sôi nhẹ trên bếp cách cát trong 30 phút.

Lọc gạn qua giấy lọc không tro trung bình. Rửa chất không tan và giấy lọc bằng nước sôi đến hết ion clorua (thử bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,5%). Chuyển giấy lọc và phần cặn vào cốc cũ. Thêm 80 ml dung dịch natri cacbonat 10%. Để 5 phút ở nhiệt độ phòng, sau đó đun sôi lần nữa 25 phút. Lọc dung dịch qua giấy lọc không tro trung bình, rửa 5 lần bằng nước cất nóng, sau đó rửa 5 lần bằng dung dịch axit clohydric 5%. Rửa lại bằng nước cất đun sôi đến hết ion clorua (thử bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,5%).

Giấy lọc và bã cho vào chén sứ đã nung và cân đến khối lượng không đổi ( $m_2$ ). Sấy và đốt cháy hết giấy lọc trong chén sứ, nung ở  $950^\circ\text{C}$  đến  $1000^\circ\text{C}$  trong 45 phút.

Để nguội chén sứ trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng rồi cân, lặp lại quá trình nung, làm nguội và cân đến khối lượng không đổi ( $m_1$ ).

#### 7.11.3 Tính kết quả

Hàm lượng cặn không tan (CKT), tính bằng phần trăm, theo công thức:

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

trong đó

$m_1$  là khối lượng chén và cặn không tan, tính bằng gam;

$m_2$  là khối lượng chén không, tính bằng gam;

$m$  là khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam.

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,10%.

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

Dùng dung dịch chuẩn gốc natri oxit (điều 4.31) và kali oxit (điều 4.32), thực hiện theo TCVN 141 : 1998 điều 7.15.

---