Nhóm H

Xi măng – Phương pháp phân tích hoá học

Cements - Methods for chemtcal analysis

Tiêu chuẩn này thay thế cho TCVN 141: 1964 và chủ yếu áp dụng cho các loại xi măng poóc lăng.

1. Quy định chung

1.1. Hoá chất dùng cho quá trình phân tích phải có độ tinh khiết không thấp hơn TKPT.

1.2. Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất theo TCVN 2117: 1977.

1.3. Dùng cân phân tích có độ chính xác đến 0,0002g.

1.4. Các hoá chất lỏng ghi kí hiệu và thể hiện như sau:

Kí hiệu (1:1 hoặc 1:2...v.v...) chỉ tỷ lệ dung tích pha loãng, số thứ nhất chỉ phần thể tích dung dịch hoá chất đậm đặc cần lấy, số thứ hai chỉ phần thể tích nước cất thêm vào.

Kí hiệu nồng độ phần trăm (%), chỉ số gam chất tan trong 100ml dung dịch.

1.5. 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.

1.6. Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không được vượt giới hạn cho phép.

Nếu lớn hơn giới hạn cho phép phải tiến hành phân tích lại.

Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của hai kết quả xác định song song.

2. Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

2.1. Mẫu xi măng được lấy từ các lô hàng theo TCVN 4029: 1985. Dùng phương pháp chia tư lấy mẫu trung bình khoảng 150 - 250g cho vào lọ thuỷ tinh đậy kín.

Mẫu đưa đến phòng thí nghiệm đổ trên tờ giấy láng, trải 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 25g đem nghiền trên cối mã não thành bột mịn (cơ hạt 0,063mm) để làm mẫu phân tích hoá học, phần mẫu còn lại được bảo quản trong lọ thuỷ tinh đậy kín.

2.2. Sấy mẫu ở nhiệt độ l05 ± 5^{0}C đến khối lượng không đổi và trộn đều trước khi cân để tiến hành phân tích hoá học

3. Phương pháp thử

3.1. Xác định hàm lượng mất khi nung.

3.1.1. Dụng cụ và thiết bị.

Chén sứ 30ml;

Bình hút ẩm;

Lò nung nhiệt độ t max 1000^{0}C.

3.1.2. Tiến hành thử

Cân 1g mẫu xi măng đã được chuẩn bị theo mục 2 cho vào chén sứ đã được nung ở nhiệt độ 950 ÷ 100^{0}C đến khối lượng không đổi. Nung trong lò nung ở nhiệt độ 950 ÷ 100^{0}C khoảng một giờ, lấy mẫu ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng. Cân, nung lại nhiệt độ ở trên trong 15 phút và lại cân đến khối lượng không đổi.

3.1.3. Tính kết quả

Hàm lượng mất khi nung (MKN), tính bằng %, theo công thức:

$$MKN = \frac{g_1 - g_2}{g}.100$$

Trong đó:

g_1: Khối lượng mẫu và chén trước khi nung, tính bằng gam;

g_2: Khối lượng mẫu và chén sau khi nung, tính bằng gam;

g: Khối lượng mẫu lấy phân tích, tính bằng gam.

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

3.2. Xác định hàm lượng silic đioxit

3.2.1. Nguvên tắc của phương pháp

Phân giải mẫu xi măng bằng cách nung chảy với hỗn hợp kali natri cacbonat, hoà tan khối nóng chảy bằng axit clohyđric loãng, cô cạn dung dịch để tách nước của axit silisic, nung kết tủa silisic ở 1000^{0}C rồi xử lý bằng axit fluohiđric để tách silisic ở dạng silic tetra florua.

3.2.2. Hoá chất và thiết bị

Axit clohydric theo TCVN 2298: 1978 và dung dịch pha loãng 1:1;

Axit clohyđric dung dịch 5%

Axit sunfuric theo TCVN 2718: 1978 và dung dịch pha loãng l: l;

Axit fluohidric HF 40%;

Bạc nitrat dung dịch *0*,5%;

Kali hyđro sunfat $KHSO_4$ tinh thể;

Kali natri cacbonat khan;

Chén bạch kim dung tích 50 hoặc 30ml;

Bát sứ đáy bằng dung tích 250ml hoặc cốc thuỷ tinh chịu nhiệt 400ml;

Giấy lọc không tro băng vàng ϕ 12cm;

Lò nung l000^{0}C

Bếp cách cát hoặc bếp cách thuỷ.

3.2.3. Tiến hành thử

Cân 1 gam mẫu xi măng đã chuẩn bị theo mục 2 vào chén bạch kim đã có sẵn 4÷5 gam hỗn hợp nung chảy kali natri cacbonat, phủ lên trên mẫu một lớp hỗn hợp nung chảy dày 2 - 3cm.

Nung mẫu ở nhiệt độ 850- 900^{0}C trong 30 phút. Lấy mẫu ra để nguội, chuyển toàn bộ khối nung chảy vào bát sứ, dùng nước đun sôi và axit clohyđric dung dịch 1:1 rửa sạch chén bạch kim. Đậy bát sứ bằng mặt kính đồng hồ, thêm từ từ 30ml axit clohyđric đậm đặc (d = 1,19) sau khi mẫu tan hết, dùng nước đun sôi tia rửa thành bát và mặt kính đồng hồ. Dùng đũa thuỷ tinh khuấy đều dung dịch.

Cô cạn dung dịch trên bếp cách cát (ở nhiệt độ l00- 110^{0}C) đến khô, dùng đũa thuỷ tinh dầm nhỏ các cục muối tạo thành đến cơ hạt không lớn hơn 2mm, tiếp tục cô mẫu ở nhiệt độ trên trong thời gian l giờ - 1 giờ 30 phút. Để nguội mẫu thử thêm vào bát sứ 15ml axit clohyđric đậm đặc, để yên l0 phút, thêm tiếp vào bát sứ 90-100ml nước đun sôi, khuấy đều cho tan hết muối, lúc dung dịch còn nóng qua giấy lọc băng vàng, dùng dung dịch axit clohyđric 5% đã đun sôi rửa kết tủa và thành bát, lọc gạn 3 lần, chuyển toàn bộ kết tủa vào giấy lọc. Dùng nước đun sôi rửa kết tủa và giấy lọc đến hết ion clorua (thử bằng dung dịch bạc nitrát 0,5%). Chuyển dung dịch nước lọc và nước rửa vào bình định mức 500ml.

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 950 – 1000^{0}C trong 1 giờ 30 phút, lấy chén ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng. Cần nung lại ở nhiệt độ đó 15 phút và cân đến khối lượng không đổi.

Tẩm ướt kết tủa trong chén bằng nước cất, thêm vào 0,5ml axit sunfuric (H_2SO_4) dung dịch 1:1 và 10ml axit fluohiđric 40% làm bay hơi chất chứa trong chén trên bếp điện đến khô, thêm tiếp vào chén 3 - 4ml axit fluohiđric, làm bay hơi trên bếp điện đến ngừng bốc khói trắng. Nung chén bạch kim và cặn ở nhiệt độ 950 - 1000^{0}C trong 30 phút, lấy chén ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, cân đến khối lượng không đổi.

Nung cặn còn lại trong chén với 2 - 3 gam kalihyđrô sunfat $KHSO_4$, hoà tan khối nóng chảy bằng nước sôi, nếu còn vẩn đục, thêm vài giọt H_2SO_4 (d = l,84) đến tan trong, gộp vào phần nước lọc ở trên và thêm nước đến vạch mức lắc đều.

Dung dịch này để xác định nhôm, sắt, CanXi, magiê, atan (dung dịch A).

3.2.4. Tính kết quả

Hàm lượng Bilic dioxit (SiO_2) tính bằng % theo công thức:

$$SiO_2 = \frac{g_1 - g_2}{g}.100$$

Trong đó:

g_l: Khối lượng chén bạch kim và kết tủa trước khi xử lý bằng axit fluohiđric, tính bằng gam;

g_2: Khối lượng chén bạch kim, kết tủa sau khi xử lý bằng axit fluohiđric, tính bằng gam;

g: Lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam;

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,03%.

3.3. Phương pháp xác định hàm lượng silic đioxit và cặn không tan trong xi măng Pooc lăng không pha phụ gia.

3.3.1. Nguyên tắc của phương pháp:

Hoà tan xi măng trong axit clohydric đặc có thêm amoni clorua để phá keo, lọc, rửa, nung, cân silicdioxit và cặn không tan.

3.3.2. Hoá chất và thiết bị

Axit clohydric theo TCVN 2298: 1978, dung dịch pha loãng l: l và dung dịch HCl 5%; Amoni clorua NHCl tinh thể. Bạc nitrat dung dịch 0,5%; Lò nung 1000^0C;

Bếp cách cát hoặc bếp cách thuỷ;

Chén Sứ nung 30ml;

Giấy lọc không tro băng vàng ϕ 11cm;

3.3.3. Tiến hành thử

Cân 1 gam mẫu xi măng đã chuẩn bị theo mục 2 vào cốc dung tích l00ml, ướt mẫu bằng nước cất, dùng đũa thuỷ tinh dầm tan hết cục. Đậy mặt kính đồng hồ, cho từ từ 10ml HCl (d = 1,19) qua miệng cốc, dùng đũa thuỷ tinh dầm tan hết những hạt đen. Cho vào 1 gam amôniclorua NH_4Cl, khuấy đều, để trên bếp cách cát (hoặc bếp cách thuỷ) độ 45 phút, trong thời gian đó khuấy nhiều lần, chú ý dầm tan những cục bị vón, bếp cách cát phải giù nhiệt độ không quá $l00^0$C. Sau đó lấy ra cho vào 50ml nước đun sôi, khuấy đều, để lắng, lọc gạn vào giấy lọc không tro băng vàng. Dùng axit clohydric HCl 5% đã đun sôi rửa kết tủa và thành cốc, lọc gạn 3 lần. Sau đó chuyển kết tủa vào giấy lọc, dùng giấy lọc không tro băng vàng để lau sạch đũa thuỷ tinh và cốc. Tiếp tục rủa kết tủa băng nước cất đun sôi đến hết ion Clo (thử bằng $AgNO_3$ 0,5%).

Nước lọc và nước ra chuyển vào bình định mức 500ml, thêm nước cất đến vạch mức lắc đều, dung dịch này giữ lại để tiếp tục xác định các thành phần khác.

Kết tủa và giấy lọc, sấy khô cho vào chén sứ đã nung và cân đến khối lượng không đổi. Đốt từ từ cho cháy hết giấy lọc, nung ở nhiệt độ 950 – $l000^0$C khoảng 1 giờ 30 phút. Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, cân, nung lại nhiệt độ đó 15 phút và cân đến khối lượng không đổi.

3.3.4. Tính kết quả

Hàm lượng tổng silicdioxit và cặn không tan (SiO_2 + CKT) tính bằng % theo công thức:

$$SiO_2 + CKT = \frac{g_1 - g_2}{g}.100$$

Trong đó:

g_l: Khối lượng kết tủa và chén tính bằng gam;

g_2: Khối lượng chén không, tính bằng gam;

g: Khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam;

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,30%

3.4. Xác định hàm lượng cặn không tan (CKT).

3.4.1. Nguyên tắc của phương pháp

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.

3.4.2. Hoá chất và thiết bị

Axit clohidric theo TCVN 2298: 1978

Axit clohidric, dung dịch 5% (nước rửa);

Natri cacbonat Na_2CO_3 dung dịch 5%

Lò nung l000^{0}C;

Bếp cách cát;

Chén sứ nung 30ml;

3.4.3. Tiến hành thử.

Cân 1g mẫu xi măng đã chuẩn bị theo mục 2 vào cốc dung tích l00ml; thêm 25 ml nước cất, khuấy đều, đậy mặt kính đồng hồ, cho từ từ 5ml axit clohidric HCl (d = l,19). Dùng đũa thuỷ tinh dầm cho tan hết mẫu, thêm nước cất đến 50ml đun sôi nhẹ trên bếp cách cát trong 30 phút. Lọc gạn vào giấy lọc không tro băng vàng. Rửa bằng nước sôi đến hết ion clorua (thử bằng $AgNO_3$ 0,5%).

Nước lọc và nước rửa giữ lại để xác định SO_3 còn phần bã lọc, lấy nước tia cho trôi trở lại cốc cũ. Thêm 50ml dung dịch natri cacbonat Na_2CO_3 5%. Để 5 phút ở nhiệt độ phòng cho ngấu, đun sôi 5 phút rồi cho cả giấy lọc vào cốc, tiếp tục đun sôi lăn tăn l0 phút. Lọc vào giấy lọc không tro băng xanh. Rửa bằng nước sôi 5 lần, rồi rửa bằng axit clohidric HCI 5% đun sôi 5 lần. Sau đó lại rửa bằng nước cất đun sôi đến hết ion clorua (thử bằng $AgNO_3$ 0,5%). Giấy lọc và bã cho vào chén sứ đã nung và cán đến khối lượng không đổi. Sấy khô và đốt cho cháy hết giấy lọc nung ở 950 – 1000^{0}C trong 45 phút. Để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng rồi cân, nung, lại ở nhiệt độ đó 15 phút và cân đến khối lượng không đổi.

3.4.4. Tính kết quả

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

$$CKT = \frac{g_1 - g_2}{g}.100$$

Trong đó:

g_l: Khối lượng chén và cặn không tan, tính bằng gam;

g_2: Khối lượng chén không, tính bằng gam

g: Lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam.

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

3.5. Xác định hàm lượng sắt oxit

3.5.1. Nguyên tắc của phương pháp: Chuẩn độ Fe III bằng dung dịch EDTA ở môi trường pH 1.5 đến 2 với chỉ thị axit sunfosalisilic kết thúc chuẩn độ mầu dung dịch chuyển từ tím đỏ sang vàng rơm.

3.5.2. Hoá chất:

Axit clohyđric, dung dịch 1:1;

Hyđro peroxit H_2O_2, dung dịch 30%;

Axit sunfosalisilic, dung dịch 10%;

Natri hiđroxit, dung dịch l0%;

EDTA, dung dịch tiêu chuẩn 0,01M;

Giấy đo pH 1 ÷ 11.

3.5.3. Tiến hành thử

Lấy 50ml dung dịch A ở điều 3.2.3 cho vào cốc dung tích 250ml, thêm vào 1ml Hyđro peroxit H_2O_2 30%, đun sôi nhẹ 3 phút, để nguội thêm vào 2ml sunfosalisilic dung dịch 10% và nước đến khoảng 100ml. Dùng axít clohydric dung dịch 1:1 và Natri hiđroxit dung dịch 10% nhỏ giọt để điều chỉnh đến 1,5 - 2 (dung dịch chuyên sang màu tím đỏ sẫm). Đun nóng dung dịch đến 60 - 70^0C chuẩn độ bằng EDTA 0,01M đến khi mầu chuyển từ tím đỏ sang vàng rơm.

3.5.4. Tính kết quả:

Hàm lượng sắt ba oxyt (Fe_2O_3) tính hằng %, theo công thức:

$$Fe_2O_3 = \frac{0{,}0007985.V}{g}100$$

Trong đó:

V: Thể tích dung dịch EDTA 0,0lM tiêu thụ khi chuẩn độ tính bằng ml;

0,0007985: Khối lượng sắt ba oxit tương ứng với 1ml dung dịch EDTA 0,0lM, tính bằng gam;

g: Khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam,

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

3.6. Xác định hàm lượng nhôm oxit

3.6.1. Nguyên tắc của phương pháp

Tách nhôm khỏi các thành phần khác bằng kiềm mạnh, tạo complexonat nhôm bằng EDTA dư, giải phóng EDTA khỏi complexonat nhôm bằng natriflorua. Chuẩn độ lượng EDTA được giải phóng bằng dung dịch chuẩn kèm axetat với chỉ thị xylenola da cam 1%, từ đó tính ra hàm lượng nhôm oxit.

3.6.2. Hoá chất:

Natrt hydroxit, dung dịch 10% và 30%

Natri florua, dung dịch 3%;

Hyđroperoxit H_2O_2 dung dịch 30%;

EDTA chuẩn của dung dịch 0,025%;

Axit clohyđric, dung dịch 1:1;

Xylenola da cam hỗn hợp chỉ thị 1%, nghiền và trộn 0,1 gam thuốc thử với 10 gam kaliclorua;

Dung dịch đệm pH khoảng 5,5- 5,6. Hoà tan l00ml amonihyđroxit 25% vào 200ml nước cất, thêm tiếp vào đó l00ml axit axetic đậm đặc thêm nước thành 1000m lắc đều.

Kẽm axetat tiêu chuẩn dung dịch 0,025M. Hòa tan 5,531 kẽm axetat vào trong 100ml nước đã có sẵn 2ml axit axetic đặc, chuyển vào bình định mức 1 lít, thêm nước cất đến vạch mức lắc đều.

3.6.3. Chuẩn bị thử

Xác định hệ số chuyển (K) của dung dịch kẽm axetat 0,025M theo EDTA tiêu chuẩn dung dịch 0,025M như sau: lấy 20ml dung dịch EDTA 0,025M vào cốc có dung tích 250ml, thêm nước đến l00ml, thêm tiếp 15ml dung dịch đệm pH - 5,5 - 5,6 và một ít xylenola da cam 1%. Dùng dung dịch hãm axetat chuẩn độ đến khi mầu của dung dịch chuyển từ vàng sang hồng.

Hệ số K được tính theo công thức:

$$K = \frac{V_0}{V}$$

Trong đó:

V_0: Thể tích EDTA chuẩn dung dịch 0,025M lấy đem chuẩn độ, tính bằng ml;

V: Thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu thụ khi chuẩn độ, tính bằng ml.

3.6.4. Tiến hành thử.

Lấy vào cốc l00ml dung dịch A (mục 3.2.8). Thêm 1ml hdro peroxit (H_2O_2) 30% đến sôi nhẹ 3 phút, thêm vào cốc 30ml natrihiđroxit dung dịch 30% đun sôi nhẹ dung dịch 3 phút, để nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng. Chuyển toàn bộ dung dịch vào bình định mức 250ml, thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều.

Lọc dung dịch qua giấy lọc khô, phễu khô vào bình tam giác khô. Lấy l00ml dung dịch trên cho vào cốc có dung tích 250ml, thêm vào 15ml dung dịch EDTA 0,025M, thêm 1-2 giọt chỉ thị phenolphtalein 1%, Dùng axit clohyđric dung dịch 1:1 và natrihyđroxit dung dịch 10% điều chỉnh cho mất màu hồng. Thêm vào 15ml dung dịch đệm pH - 5,5 - 5,6, thêm một ít chỉ thị xylenola da cam 1% , đun sôi dung dịch 2- 3 phút. Để nguội dung dịch đến 60 - 70°C. Dùng dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu hồng. Thêm vào 20ml natri florua dung dịch 3% và đun sôi 2 – 3 phút, để nguội dung dịch đến 60 – 70°C. Dùng kẽm axetat dung dịch 0,025M chuẩn độ lượng EDTA vừa được giải phóng khỏi phức với nhôm, đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang hồng.

3.6.5. Tính kết quả

Hàm lượng nhôm oxit (Al_2O_3), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$Al_2O_3 = \frac{0{,}0012745V.K.100}{g}$$

Trong đó:

V: Thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu thụ khi chuẩn độ (lượng được EDTA giải phóng) tính bằng ml;

K: Hệ số nồng độ giữa dung dịch EDTA 0,025M và kẽm axetat 0,025M

0,0012745: Khối lượng nhôm oxyt 0,025M tương ứng với 1ml dung dịch kẽm axetat 0,025M, tính bằng gam;

g: Khối lượng mẫu lấy để xác định nhôm oxyt, tính bằng gam;

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

3.7. Xác định hàm lượng canxi oxit

3.7.1. Nguyên tắc của phương pháp

Canxi và Magie được tách khỏi sắt, nhôm, titan bằng amonihyđroxit. Chuẩn độ của canxi bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn ở pH lớn hơn 12 với chỉ thị fluorexon, ở điểm tương đương dung dịch chuyển từ mầu huỳnh quang xanh vàng sang mầu hồng.

3.7.2. Hoá chất:

A monihyaroxit dung dịch 25%;

Anoni clorua tinh thể;

Kali hydroxit dung dịch 25%;

Kali clorua dung dịch 5%;

Amoni nitrat dung dịch 2%;

Bạc Nitri dung dịch 0,5%;

Fluorexon hỗn hợp chỉ thị: nghiền mịn 0,1 gam fluorexon. Với 10 gam kali lorua bảo quản trong lọ thuỷ tinh mầu. EDTA dung dịch tiêu chuẩn 0,01M.

3.7.3. Tiến hành thử

Lấy vào cốc 100ml dung dịch A (mục 3.2) thêm vào cốc 1g amoniclorua, đun dung dịch đến 60 - 70^{0}C, nhỏ từ từ amonihidroxit 25% và khuấy đến xuất hiện kết tủa hiđroxyt, cho dư một giọt amonihiđroxit đun nóng dung dịch 70 – 80% trong 45 ÷ 60 phút, để đông tụ kết tủa và loại amonihiđroxit dư. Lọc dung dịch còn nóng qua giấy lọc vào bình định mức 250ml. Dùng amoni nitrat 2% đun nóng 60 - 70^{0}C, rửa kết tủa đến hết ion Clo (thử bằng AgNO3 0,5%) cho nước đến vạch mức lắc đều (dung dịch B). Lấy vào cốc 25ml dung dịch B, thêm 80ml nước cất cho vào 20ml dung dịch kali hiđroxit 25%, 2ml kalicyanua 5% và một ít chỉ thị fluorexon 1%, đặt cốc trên một tờ giấy màu đen, dùng dung dịch EDTA tiêu chuẩn 0,01M, chuẩn độ dung dịch chuyển từ mầu huỳnh quang xanh vàng sang mầu hồng.

3.7.4. Tính kết quả

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

$$CaO = \frac{0{,}00056.V}{g} \times 100$$

Trong đó:

V: Thể tích dung dịch EDTA 0,0l% tiêu chuẩn khi chuẩn độ tính bằng m*l*

0,00056: Khối lượng canxi ôxit tương ứng với 1ml dung dịch EDTA 0,0lM, tính bằng gam;

g: Khối lượng mẫu lấy để xác định canxi, tính bằng gam.

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,60%.

3.8. Xác định hàm lượng magiê ôxit

3.8.1. Nguyên tắc của phương pháp:

Chuẩn độ tổng lượng canxi và magiê trong mẫu bằng dung dịch EDTA chuẩn theo chỉ thị eriocrom T đen ở pH = l0,5. Xác định hàm lượng magiê oxit theo hiệu số thể tích EDTA tiêu thụ.

3.8.2. Hoá chất:

Kali cyanua dung dịch 5%;

Dung dịch pH = l0,5: Hoà tan 54 gam amoni clorua vào 650ml nước, thêm amomhyđroxit 25% đến thành 1 lít, lắc đều.

Eriocrom T đen (ETOO) hỗn hợp chỉ thị 1%: nghiền 0,1 gam ETOO với 1 gam kaliclorua bảo quản trong lọ thuỷ tinh mầu;

EDTA dung dịch chuẩn 0,0lM.

3.8.3. Tiến hành thử

Lấy 25ml dung dịch B (mục 3.7.3) thêm 80ml nước cất, thêm 15ml dung dịch đệm pH = 10,5, thêm 2ml dung dịch kali cyanua 5% và một ít chỉ thị eriocrom T đen 1% chuẩn độ tổng lượng canxi và magiê bằng dung dịch chuẩn EDTA 0,01 đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ rượu nho thành xanh nước biển.

3.8.4. Tính kết quả

Hàm lượng Magiê ôxit (MgO) tính bằng phần trăm theo công thức:

$$MgO = \frac{0{,}000403.(V_2 - V_1)}{g} \times 100$$

Trong đó:

V_2: Thể tích dung dịch EDTA 0,0lM tiêu thụ khi chuẩn tổng lượng canxi magiê, tính bằng ml;

V_1: Thể tích dung dịch EDTA 0,OlM tiêu thụ khi chuẩn độ canxi ở mục 3.7.3, tính bằng ml;

0,000403: Khối lượng magiê ôxit tương ứng với 1ml dung dịch EDTA 0,01M tính bằng gam;

g: Khối lượng mẫu để xác định magiê ôxit, tính bằng gam.

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

3.9. Xác định hàm lượng anhidncsunfuric bằng phương pháp khối lượng.

3.9.1. Nguyên tắc của phương pháp.

Kết tủa sunfat dưới dạng barisunfat. Từ lượng barisunfat thu được tính ra lượng anhidricsunfuaric.

3.9.2. Hoá chất:

Bariclorua 10%: Hoà tan l00 g $BaCl_2.2H_2O$ trong 1000ml. Nước rửa axitclohidric 2%.

3.9.3. Tiến hành thử

Lấy dung dịch lọc ở mục (3.4.3) xác định hàm lượng cặn không tan. Đun sôi dung dịch này đồng thời đun sôi dung dịch bariclorua cho từ từ l0ml dung dịch

bariclorua khuấy đều, tiếp tục đun nhẹ trong 5 phút. Để yên dung dịch trong 4 giờ để kết tủa lắng xuống.

Lọc qua giấy lọc không tro băng xanh. Rửa kết tủa và giấy lọc bằng nước rửa axitclohidric 2% đã đun nóng 5 lần và tiếp tục rửa với nước cất đun sôi cho đến hết ionclorua (thử bằng $AgNO_3$ 0,5%). Cho kết tủa và giấy lọc vào chén sứ đã nung đến khối lượng không đổi. Sấy và đốt cháy giấy lọc, nung ở nhiệt độ 800 – 850^{0}C trong khoảng 1 giờ.

Để nguội trong bình hút ẩm, cân, nung lại ở nhiệt độ trên 15 phút rồi cân đến khối lượng không đổi.

3.9.4. Tính kết quả

Hàm lượng anhidricsunfuric (SO_3) , tính bằng phần trăm theo công thức:

$$SO_3 = \frac{0{,}434.(g_1 - g_2)}{g} \times 100$$

Trong đó:

g_1: Khối lượng chén có kết tủa, tính bằng gam;

g_2: Khối lượng chén không, tính bằng gam;

g: Khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam;

0,343: Hệ số chuyển từ $BaSO_4$ sang SO_3.

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,l0%

3.10. Xác định hàm lượng clorua.

3.10.1. Nguyên tắc của phương pháp.

Kết tủa clorua bằng bạc nitrat, chuẩn lượng bạc Nitrat dư bằng amoni sunfocyanua

3.10.2. Hoá chất:

Bạc nitrat $AgNO_3$ dung dịch chuẩn 0,1N;

Amoni Sunfocyanua dung dịch chuẩn 0,1N;

Axitnitric HNO_3 pha loãng, dung dịch d = l,18 khoảng 29%;

Amoni sắt III sunfat $NH_4Fe(SO_4)_2$, dung dịch bão hoà ở nhiệt độ thường.

3.10.3. Tiến hành thử.

Cân 1g xi măng đã chuẩn bị ở mục 2 cho vào bình tam giác 500ml, thêm vào 50ml nước cất và 20ml dung dịch axit nitric HNO_3 29% đun nóng để hoà tan. Làm nguội, pha loãng với 200ml nước cất. Thêm chính xác 5ml dung dịch bạc nitrat $AgNO_3$ chuẩn 0,1N và 2 - 3ml dung dịch amoni sắt III sunfat $NH_4Fe(SO_4)_2$ và chuẩn độ lượng bạc nitrat $AgNO_3$ dư bằng dung dịch amoni Bunfocyanua NH_4SCN chuẩn 0,1N.

3.10.4. Tính kết quả

Hàm lượng clorua (Cl^-), tính bằng phần trăm theo công thức:

$$Cl^- = \frac{0{,}003546.(V_1 - V_2)}{g} \times 100$$

Trong đó:

V_1: Thể tích bạc nitrat chuẩn 0,1N đã cho vào, tính bằng ml;

V_2: Thể tích amoni sunfocyanua chuẩn 0,1N đã chuẩn độ, tính bằng ml;

0,003546: Khối lượng Cl^- tương ứng với lml dung dịch bạc nitrat chuẩn 0,lN, tính bằng g;

g: Khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng g.

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,05%.

3.11. Xác định hàm lượng canxi ôxit tự do:

3.11.1. Nguyên tắc của phương pháp.

Hoà tan vôi tự do trong xi măng bằng glyxerin tạo thành canxi glyxerat. Chuẩn glyxerat này với axit benzoic.

3.11.2. Hoá chất:

Rượu etylic tuyệt đối C_2H_5OH,

GlyXerin CH_2OH - CH_2OHCH_2OH;

Bariclorua $BaCl_2$ tinh thể;

Phenolphtalein, tinh thể;

Axit benzoic tinh thể, C_6H_5COOH

canxi cachonat $CaCO_3$.

3.11.3. Chuẩn bị thử

- Rượu etylic tuyệt đối: Đổ vôi vừa mới nung vào một bình cầu đáy tròn dung tích 3 lít cho đến nửa bình, rót rượu etylic 96% đến 2/3 thể tích bình. Để rượu ngâm với vôi trong l - 2 ngày. Đậy chặt bình bằng nút có ống canxi clorua. Sau đó nối bình vào ống làm lạnh hồi lưu, đun sôi trên bếp cách thuỷ trong 5 - 6 giờ: Đun nóng, lấy ống làm lạnh hồi lưu ra và đậy bình bằng nút cao su có cắm nhiệt kế và một ống thuỷ tinh cong nối với ống làm lạnh thẳng, đun trên bếp cách thuỷ để chưng cất rượu. Hứng rượu cất được vào một bình khô dung tích 1lít đậy bằng nút cao su có hai lỗ, một lỗ để ống thuỷ tinh nối liền với ống làm lạnh và một lỗ để cắm ống canxi clorua. Dùng 15 - 20ml rượu cất sang lúc đầu để tráng bình và đổ đi. Phần rượu cất sau cùng cũng bỏ đi. Làm nguội rượu đã cất được tới nhiệt độ phòng bằng nước lạnh và kiểm tra bằng tửu tinh kế. Nếu rượu không được 99-100% thì phải ngâm với vôi lần thứ hai và cất lại.
- Glyxerin không ngậm nước. Cho 250 - 300ml glyxerin vào một cốc dung tích 500ml và đun trong 3 giờ ở nhiệt độ 160 - 170^0C, đun bằng bếp điện trên có lưới dùng nhiệt kế nhúng vào glyxerin để kiểm tra nhiệt độ. Trong khi đun, glyxerin có thể trở nên vàng nhạt nhưng không trở ngại gì. Đổ glyxerin đã khử nước vào một bình dung tích 250: 500ml đã sấy khô cẩn thận và đậy chặt nút mài.

- Dung môi rượu glyxerin. Cho 200ml glyxerin không ngậm nước vào một bình nón, đun nóng đến l00 - 125^{0}C, thêm 15 gam bariclorua đã sấy ở 130^{0}C và hoà tan bariclorua trong glyxerin. Sau đó để nguội dung dịch, thêm 1 lít rượu nguyên chất và khoảng 0,l gam phenolphtalein. Dung dịch NaOH 0,0lN pha trong rượu cho đến khi phản ứng kiềm yếu (dung dịch màu hồng nhạt). Nếu dung dịch là kiềm (mầu hồng sáng) thì chuẩn bằng dung dịch rượu axit benzoic 0,lN cho đến khi có phản ứng kiềm yếu. Cho dung môi rượu glyxerin vào một bình đậy nút cao su chặt.
- Dung dịch axit benzoic 0,1N trong rượu. Sấy axit benzoic 24 giờ trong bình hút ẩm có axit sunfuaric đậm đặc. Hoà tan 12,3 gam axit benzoic trong một lít rượu etylic tuyệt đối.

Để xác định độ chuẩn của axit benzoic dùng vôi mới thu được do nung canxi cacbonat nguyên chất của nhiệt độ 950^0 – l000^{0}C trong 2 - 3 giờ. Lấy vôi ra tán mịn, cho trở vào chén nung lại thêm 30 phút.

Đổ vào một bình nón khô dung tích 150ml vào khoảng 30ml dung môi rượu glyxerin. Cân nhanh 0,03 - 0,04g vôi mới nung cho vào bình, thêm một g cát thạch anh đã nung hạt lớn và đã được rửa bằng axit clohidric và nước, lắc đều và nối bình vào một ống làm lạnh hồi lưu. Đun sôi trên bếp điện có lưới amiăng cho đến khi dung dịch có mầu hồng đậm. Sau đó tháo bình ra chuẩn ngay dung dịch trong bình bằng dung dịch axit benzoic pha trong rượu cho đến khi mất mầu hồng. Lại nối bình với ống làm lạnh hồi lưu và đun sôi cho đến khi xuất hiện mấu hồng. Đun và chuẩn cho đến khi mẫu tan hết.

Tính lượng vôi tương ứng với lml dung dịch axit benzoic 0,lN pha trong rượu theo công thức:

$$T = \frac{g}{V}$$

Trong đó:

g: Khối lượng CaO, tính bằng gam;

V: Lượng dung dịch axit benzoic 0,1N đã dùng đề chuẩn độ, tính bằng gam;

Kết quả 3 lần xác định độ chuẩn của dung dịch axit benzoic không được chênh nhau quá 0,0005g CaO.

3.11.4. Tiến hành thử.

Cân khoảng 1g xi măng chuẩn bị ở mục 2 vào bình nón dung tích 250ml và thêm vào 30ml dung môi rượu glyxerin lắc đều. Nối bình với ống làm lạnh hồi lưu, đun sôi lăn tăn trên bếp điện có tấm amiăng, cho đến khi xuất hiện màu hồng. Tháo bình ra và chuẩn ngay dung dịch nóng bằng dung dịch axit benzoic 0,1N trong rượu cho đến khi mất màu hồng. Lại lắp vào ống làm lạnh hồi lưu, đun và sau đó chuẩn độ đến khi màu hồng không xuất hiện sau 15 - 20 phút đun sôi.

3.11.5. Tính kết quả

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

$$CaO\text{tự do} = \frac{V.T}{g}100$$

Trong đó:

V: Thể tích dung dịch axit benzoic 0,lN đã chuẩn độ, tính bằng ml;

T: Khối lượng CaO tương ứng với lml dung dịch axit benzoic 0,lN tính bằng gam;

g: Khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng g.

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

3.12. Xác định hàm lượng kali natri oxit.

3.12.1. Nguyên tắc của phương pháp: Phân giải mẫu xi măng bằng hỗn hợp axit flohyđric và axit sunfuric. Loại sắt, nhôm, titan, canxi, magiê bằng amorlihyđric và amoni - oxalat. Xác định kali và natri bằng quang kế ngọn lửa: Dùng bình lọc ứng với độ dài sóng 598mμ (cho natri) và 768 mμ (cho kali).

3.12.2. Hoá chất và thuốc thử

Kali clorua tinh thể;

Natri clorua tinh thể;

Axit flohiđric dung dịch 40%;

Axit sunfuric dung dịch 1:1;

Axit clohyđric dung dịch 1:1;

Amonihyđroxit dung dịch 25%;

Amonioxalat dung dịch bão hoà;

Quang kế ngọn lửa và các phụ kiện;

Chén bạch kim 30ml.

3.12.3. Chuẩn bị thử

- Dung dịch natri chuẩn:

Dung dịch A: hoà tan 1,8858g muối natriclorua đã sấy ở nhiệt độ 110^0C vào nước chuyển dung dịch vào bình định mức l000ml, thêm nước đến vạch mức lắc đều, 1ml dung dịch A chứa 1mg Na_2O;

+ Dung dịch chuẩn để phân tích: lấy vào một loại bình định mức 1000ml lần lượt các thể tích 2ml; 4ml , 6ml , 8ml; 10ml; 12ml; 14ml và 16ml của dung dịch A. Thêm nước cất đến vạch mức lắc đều, thu được dung dịch chuẩn để phân tích có nồng độ 0,02mg/ml; 0,004mg/ml; 0,006mg/ml; 0,008mg/ml, 0,010mg/ml; 0,012mg/ml; 0,014mg/ml, 0,016mg/ml của oxit natri tương ứng.

+ Dung dịch tiêu chuẩn kali (dung dịch B): hoà tan l,5835g muối kaliclorua đã sấy ở 110^0C vào nước, chuyển dung dịch vào bình định mức l000ml thêm nước đến vạch mức lắc đều, lml dung dịch B chứa lmg K_2O.

+ Dung dịch chuẩn để phân tích K_2O được tiến hành như dung dịch chuẩn để phân tích Na_2O.

Bảo quản dung dịch chuẩn Na_2O và K_2O và dung dịch phân tích trong bình bằng poliethylen.

3.12.4. Tiến hành thử

Cân 0,25g mẫu xi măng (ở mục 2) vào chén bạch kim, tẩm ướt bằng nước cất thêm vào chén 1ml axit sunfuric 1:1 và 5 - 6ml axit flohyđric 40% , đặt chén lên bếp điện cho bay hơi đến khô. Thêm tiếp vào chén 5ml axitflohyđric 40% nữa và cho bay hơi đến ngừng bốc khói trắng.

Chuyển cặn còn lại trong chén bạch kim vào cốc thuỷ tinh bằng axitclohyđroxit 1:1 và nước nóng, đun cho tan trong, khuấy đều dung dịch và nhỏ từ từ amonihyđroxlt 25% đến có mùi amoniac, đun đến 70^0 để đông tụ kết tủa hyđroxit. Lọc kết tủa hyđroxit qua giấy lọc băng trắng, rửa kết tủa 8 – 10 lần bằng nước đun sôi, thu lấy nước lọc và nước rửa. Đun nước lọc, rửa rồi thêm vào đó 15 - 20ml dung dịch amonioxalat bão hoà và 2 đến 3 giọt amomhyđroxit 25% để ấm dung dịch 3 - 4 giờ, để nguội dung dịch, chuyển vào bình định mức 250ml, thêm nước cất đến vạch mức lúc đầu. Lọc dung dịch qua giấy lọc băng vàng khô, phễu khô vào bình tam giác khô.

Tiến hành xác định hàm lượng oxit kim loại kiềm trên máy - quang phổ ngọn lửa theo phương pháp "các dung dịch giới hạn". Đầu tiên xác định chỉ số điện kế dung dịch mẫu, sau đó xác định chỉ số điện kế của hai dung dịch chuẩn để phân tích trong đó một dung dịch có chi số điện kế lớn hơn, một dung dịch chỉ số điện kế nhỏ hơn chỉ số điện kế của dung dịch mẫu (của từng oxit kim loại, kiềm riêng biệt).

Được phép xác định theo phương pháp "đường chuẩn". Cần phải tiến hành phân tích trong cùng điều kiện với đường chuẩn.

Trước khi phân tích hàng loạt mẫu, cần kiểm tra lại một vài điểm trên đường chuẩn bằng dung dịch tiêu chuẩn phân tích. Tiến hành hai lần cho nội dung trên.

3.12.5. Tính kết quả

Hàm lượng Kali oxit (K_2O) hoặc natri oxit (Na_2O) trong mẫu tính bằng phần trăm theo công thức:

$$K_2O(Na_2O) = \frac{C.V}{g}100$$

Trong đó:

V: Thể tích của bình định mức dùng để định mức dung dịch mẫu đem đo trên máy, tính bằng ml;

C: Nồng độ kali oxit (hoặc natrioxit) trong dung dịch mẫu đem đo trên máy, tính bằng mg/ml;

g: Lượng cân mẫu lấy để phân tích, tính bằng mg.

+ Giá trị C được tính bằng cách lập đồ thị theo các giá trị tương ứng của hai dung dịch chuẩn để phân tích (trong phương pháp các dung dịch giới hạn) trục tung chỉ số điện kế, trục hoành nồng độ dung dịch. Từ trị sồ điện kế của dung dịch mẫu xác định được giá trị C.

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

3.13. Xác định hàm lượng titan dioxit

3.13.1. Nguyên tắc của phương pháp

Trong môi trường axit mạnh, titan IV tạo phức với diantipyrinmetan một phức chất mầu vàng. Xác định hàm lượng titandioxit bằng phương pháp so mầu ở bước sóng ánh sáng khoảng 400 mμ.

3.13.2. Hoá chất và thiết bị

Axit clohiđric (d = l,19) dung dịch 1:1;

Natri axetat dung dịch 50%;

Đồng sunfat dung dịch 50%;

AXit aScorbic dung dịch 3% (bảo quản trong bình thủy tinh mầu);

Diantlpyrimetan dung dịch 2%: hoà tan 20 gam diantipyrimetan vào 200- 300ml nước thêm tiếp 15ml axit clohiđric (d = l,19). Khuấy đều thêm nước đến thành 1lít bảo quản trong bình thuỷ tinh mầu:

Máy so màu quang điện.

3.13.3. Chuẩn bị thử

Tổng hợp diantipyrimetan. Hoà tan 70 gam antipylin vào l00ml formalin 40% và l00ml axit clohyđric (d = l,19) đun cách thuỷ có ống làm lạnh hồi lưu khoảng 1 giờ đến 1 giờ 30 phút. Trung hoà dung dịch khi nóng bằng amoni hydroxyt 25% có pH = 8, để nguội, lọc rửa kết tủa bằng nước cất. Sấy khô ở dưới l00^{0}C (có thể dùng ngay được) làm tinh khiết thuốc thử hoà tan thuốc thử vào, etanol nóng lọc dung dịch, pha loãng dung dịch bằng nước, lúc này lại xuất hiện kết tủa, lọc, rửa, sấy khô.

- Dung dịch titandioxit chuẩn: Hoà tan 0,1508 gum kalihexafloro titan (K_2TiF_6) vào 20ml axit sunfuaric 1:1 đun đến bốc khói SO_3, thêm nước cất nóng, đưa ấm cho tan chuyển vào bình định mức 500ml, thêm 5ml axit sunfuaric 1:1, thêm nước tới vạch mức lắc đều. Lại lấy 50ml dung dịch này vào bình định mức 500ml thêm 5ml axit sunfuaric rồi thêm nước đến vạch mức lắc đều. 1ml dung dịch này có 0,0000lg TiO_2.
- Lập đường chuẩn; cho vào một loại bình định mức 100ml các lượng dung dịch titandioxit chuẩn 0- l- 2- 3- 4- 5- 6- 7- 8- 9- 10ml, trung hoà dung dịch bằng natri axetat 50% , axit hoá lại bằng axit clohiđric 1:1; tiếp tục làm như ở mục 3.13.4, rồi so mẫu với nước làm dung dịch đối chiếu ở bước sóng khoảng 400 mμ với cuvét 10mm và đường cong chuẩn.

3.13.4. Tiến hành thử

Lấy 25ml dung dịch ở mục 3.3.3. cho vào bình định mức l00ml trung hoà axit bằng natri axetat 5% axit hoá lại bằng axit clohiđric l: l (pH = 6) thêm vào bình định mức 1- 2 giọt đồng sunfat 5% và 5ml axit ascorbic 5% lắc đều để yên l0 - 15 phút. Thêm vào l0ml axit clohiđric 1:1 thêm nước đến 70ml, thêm tiếp 15ml diantipyrimetan 2% thêm nước đến vạch mức lắc đều.

Sau 60 phút, đo mật độ quang của dung dịch với kính lọc có vùng truyền sóng khoảng 400 mμ trong cuvet l0mm dùng nước cất làm dung dịch đối chiếu, từ đó đối chiều với đường cong chuẩn để tìm hàm lượng titandioxit.

3.13.5. Tính kết quả

Hàm lượng Titan dioxit (TiO_2), tính bằng phần trăm theo công thức:

$$TiO_2 = \frac{g_1}{g}100$$

Trong đó:

g_1: Lượng titan dioxit tìm được trên đường chuẩn, tính bằng gam;

g: Khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam;

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,l0%.

3.14. Xác định hàm lượng mangan oxit

3.14.1. Nguyên tắc của phương pháp

Oxyt hoá Mn^{+2} không mầu thành MnO_4 màu tím hồng bằng amonipesunfat có bạc nitrit làm xúc tác.

Xác định mangan bằng phương pháp so mầu.

3.14.2. Hoá chất

Axit nitric HNO_3 dung dịch 1: 4;

Bạc nitrit $AgNO_3$ dung dịch 8,5g/lít;

Amonipesunfat $(NH_4)_2S_2O_8$, tinh thể;

Axitphotphoric H_3PO_4 dung dịch 1:1;

Máy so màu quang điện.

3.14.3. Chuẩn bị thử

Lập đường chuẩn: Cân 3,1446g amonipesunfat $MnSO_4 4H_2O$ (đã Sấy trong chân không) hoà tan trong nước cất, pha thành l000ml. Lại lấy 100ml dung dịch này pha thành l000ml, 1ml dung dịch này tương ứng với 0,1mg MnO.

Lấy những lượng dung dịch tương ứng từ 1:5 mg MnO chuẩn bị như mục 3.14.4 tiến hành thử rồi so mầu với nước làm dung dịch đối chiếu ở bước sóng 530 mμ. Ghi lại độ tắt quy về độ dày dung dịch là 10ml về đường cong chuẩn theo cách đã trình bày ở mục 3.13.3.

3.14.4. Tiến hành thử

Cân 1 gam xi măng hoà tan trong 30ml axit nitric HNO_3 1:4 lọc qua giấy lọc thường; rửa 4 - 5 lần bằng nước sôi, cho vào bình định mức l00ml. Thêm 10ml bạc nitric ($AgNO_3$) 8,5g/l, đun sôi kỹ trên bếp cách thuỷ 5 phút. Cho từ từ tinh thể amonipesufat lắc kỹ, làm nguội đến nhiệt độ phòng. Thêm 1ml axitphoric H_3PO_4 1:1 và thêm nước đến vạch mức, so mầu với nước làm dung dịch so sánh 3. 14.5. Tính kết quả

Hàm lượng manganoxit (MnO) tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$MnO = \frac{g_1}{g} 100$$

Trong đó

g_1: Hàm lượng MnO bằng cách quy độ tắt đo được về độ dày dung dịch 10mm và so với đường cong chuẩn để tính, tính bằng gam.

g: Khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam.

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không vượt quá 0,l0%.