

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 141 : 1998

(Soát xét lần 2)

XI MĂNG - PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HOÁ HỌC

Cement - Methods of chemical analysis

HÀ NỘI - 2005

Mục lục

	Trang
1 Phạm vi áp dụng	5
2 Tiêu chuẩn trích dẫn	5
3 Quy định chung	5
4 Hoá chất, thuốc thử	6
5 Thiết bị dụng cụ	14
6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu	15
7 Phương pháp thử	15
7.1 Xác định hàm lượng mất khi nung (MKN)	15
7.2 Xác định hàm lượng silic dioxit (SiO_2)	17
7.3 Xác định hàm lượng silic dioxit (SiO_2) và cặn không tan trong clanhke và xi măng poóc lăng không pha phụ gia	18
7.4 Xác định silic dioxit (SiO_2) hoà tan	19
7.5 Xác định hàm lượng cặn không tan (CKT).....	20
7.6 Xác định hàm lượng silic dioxit (SiO_2) tổng	21
7.7 Xác định hàm lượng sắt III oxit (Fe_2O_3).....	21
7.8 Xác định hàm lượng nhôm oxit (Al_2O_3)	22
7.9 Xác định hàm lượng canxi oxit (CaO)	23
7.10 Xác định hàm lượng magiê oxit (MgO)	23
7.11 Xác định hàm lượng anhydric sinfuric (SO_3)	24
7.12 Xác định hàm lượng sunfua (S)	25
7.13 Xác định hàm lượng clorua (Cl)	26
7.14 Xác định hàm lượng canxi oxit tự do	27
7.15 Xác định hàm lượng kali oxit (K_2O) và natri oxit (Na_2O)	27
7.16 Xác định hàm lượng kali oxit (K_2O), natri oxit (Na_2O) hoà tan	28
7.17 Xác định hàm lượng titan dioxit (TiO_2).....	29
7.18 Xác định hàm lượng mangan oxit (MnO).....	30
Phụ lục A	31

Lời nói đầu

TCVN 141 : 1998 thay thế cho TCVN 141 - 86.

TCVN 141 : 1998 do Ban kỹ thuật TCVN/TC 74 "Xi măng - vôi" hoàn thiện trên cơ sở dự thảo đề nghị của Viện Vật liệu xây dựng - Bộ Xây dựng, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

Xi măng – Phương pháp phân tích hoá học

Cement – Methods of chemical analysis

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này áp dụng cho các loại xi măng pooc lăng, clanhke xi măng pooc lăng và xi lò cao.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

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

TCVN 4851 - 89 Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

3 Quy 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.

3.2 Biểu thị khối lượng, thể tích và kết quả

Khối lượng tính bằng gam, chính xác đến 0,000 1 g.

Thể tích buret tính bằng mililit, chính xác đến 0,05 ml.

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

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không được vượt giới hạn cho phép; nếu lớn hơn phải tiến hành phân tích lại.

TCVN 141 : 1998

3.3 Đốt cháy giấy lọc

Tiến hành đốt cháy giấy lọc theo quy trình sau: đưa giấy lọc và mẫu vào chén nung đã được nung tới khối lượng không đổi. Sấy khô rồi đốt giấy lọc ra tro hoàn toàn trong môi trường oxi hoá, sau đó chuyển vào iò nung và nung tới nhiệt độ xác định. Để nguội chén và mẫu tới nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm. Cân chén và mẫu.

3.4 Xác định khối lượng không đổi

Xác định khối lượng không đổi bằng cách: nung mẫu đến nhiệt độ xác định và giữ ở nhiệt độ đó 15 phút, để nguội mẫu trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân. Quá trình được lặp lại cho đến khi độ chênh lệch giữa hai lần cân liên tiếp không vượt quá 0,0005 g.

3.5 Kiểm tra sự có mặt của ion Cl^- (phương pháp nitrat bạc)

Rửa kết tủa từ 8 lần đến 10 lần qua giấy lọc, thu phần nước rửa vào cốc sạch, nhỏ vài giọt dung dịch $AgNO_3$ 0,5 % vào cốc nước rửa. Nếu còn kết tủa hoặc vẫn đục thì tiếp tục rửa cho đến hết.

4 Hoá chất, thuốc thử

4.1 Nước dùng trong quá trình phân tích là nước cất theo TCVN 4851 - 89 hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

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

4.3 Biểu thị thành phần của các dung dịch 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 cất dùng để pha loãng.

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

4.4 Axit clohydric đậm đặc (HCl).

4.5 Axit clohydric, dung dịch 1 + 1.

4.6 Axit clohydric, dung dịch 1 + 2.

4.7 Axit clohydric, dung dịch 1 + 99.

4.8 Axit clohydric, dung dịch pH = 1,6. Cách pha như sau:

Nhỏ từ 2 giọt đến 3 giọt axit clohydric HCl đậm đặc vào 1 lít nước đựng trong bình nhựa. Kiểm tra giá trị pH bằng máy đo pH.

4.9 Axit flohydric đậm đặc (HF), $d = 1,12$; (38 + 40%).

4.10 Axit flohydric, dung dịch 1 + 3.

4.11 Axit nitric đậm đặc (HNO₃), $d = 1,40 + 1,42$.

4.12 Axit nitric, dung dịch 1 + 4.

4.13 Axit sunfuric đậm đặc (H₂SO₄).

4.14 Axit sunfuric, dung dịch 1 + 1.

4.15 Axit photphoric đậm đặc (H₃PO₄), $d = 1,71 + 1,75$.

4.16 Axit boric (H₃BO₃).

4.17 Axit axetic (CH₃COOH), $d = 1,05 + 1,06$.

4.18 Axit amino axetic (NH₂CH₂COOH).

4.19 Amoni hydroxit đậm đặc (NH₄OH), $d = 0,88 + 0,91$.

4.20 Amoni hydroxit, dung dịch 1 + 1.

4.21 Natri hydroxit (NaOH).

4.22 Natri hydroxit, dung dịch 30 %.

4.23 Natri hydroxit, dung dịch 10 %.

4.24 Natri cacbonat (Na₂CO₃), dung dịch 5 %.

4.25 Natri cacbonat khan (Na₂CO₃).

4.26 Amoni clorua (NH₄Cl).

4.27 Bari clorua (BaCl₂), dung dịch 10 %.

4.28 Bari clorua (BaCl₂) tinh thể.

TCVN 141 : 1998

4.29 Bạc nitrat (AgNO_3), dung dịch 0,5 %.

4.30 Bạc nitrat (AgNO_3), dung dịch 8,5 g/lít.

4.31 Kali hydroxit (KOH), dung dịch 25 %.

4.32 Axit boric (H_3BO_3), dung dịch bão hoà.

4.33 Axit citric ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), dung dịch 10 %.

4.34 Amoni molipdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), dung dịch 10 %.

4.35 Amoni axetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), dung dịch 25 %.

4.36 Đồng - EDTA , dung dịch 0,05 M.

4.37 Dung dịch khử

Hoà tan vào nước hỗn hợp gồm 0,15 g amino - 2 - hidroxy-naphtalen - 4 sunforic axit ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$), 0,7 g Na_2SO_3 khan và 9 g natri metaxenit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) để thu được 100 ml dung dịch.

Dung dịch này sử dụng tối đa trong một tuần.

4.38 Dung dịch đệm pH 1,40

Hoà tan 7,505 g amino axetic axit ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) và 5,850 g NaCl vào nước để thu được 1 000 ml dung dịch. Pha loãng 300 ml với 700 ml dung dịch axit clohydric (HCl) 1 + 99.

4.39 Dung dịch đệm pH = 10,5

Hoà tan 54 g amoni clorua vào 650 ml nước, thêm amoni hydroxit 25 % đến 1 lít, lắc đều.

4.40 Silic dioxit (SiO_2).

4.41 Amoni persulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) tinh thể.

4.42 Chỉ thị axit sunfosalixylic 10 % (sulfo 5-salicylic axit dihydrat).

4.43 Chỉ thị PAN 1 - (2-pyridylazo) - 2 - naphthol

Hoà tan 0,1 g PAN trong 100 ml etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $d = 0,79 \text{ g/cm}^3$).

4.44 Amoni nitrat, dung dịch 2%.

4.45 Hỗn hợp chỉ thị fluorexon 1 %:

Nghiền mịn và trộn đều 0,1 g fluorexon với 10 g kali clorua; bảo quản trong lọ thủy tinh màu.

4.46 Hỗn hợp chỉ thị eriocrom T đen (ETOO) 1 %:

Nghiền mịn và trộn đều 0,1 g eriocrom T đen với 10 g kali clorua; bảo quản trong lọ thủy tinh màu.

4.47 Bạc nitrat (AgNO_3), dung dịch tiêu chuẩn 0,1 N.

4.48 Amoni sunfoxianua, dung dịch tiêu chuẩn 0,1 N.

4.49 Amoni sắt (III) sunfat ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$), dung dịch bão hoà.

4.50 Rượu etylic tuyệt đối ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

4.51 Glyxerin ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOHCH}_2\text{OH}$).

4.52 Phenolphtalein tinh thể.

4.53 Axit benzoic tinh thể ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$).

4.54 Canxi cacbonat (CaCO_3).

4.55 Kali clorua tinh thể (KCl).

4.56 Natri clorua tinh thể (NaCl).

4.57 Natri axetat, dung dịch 5 %.

4.58 Đồng sunfat, dung dịch 5 %.

4.59 Axit ascobic, dung dịch 3 % (bảo quản trong bình thủy tinh màu).

4.60 Dung dịch chuẩn silic dioxit

a) Dung dịch cơ bản: cân 0,200 g SiO_2 tinh khiết 99,9 % cho vào chén bạch kim, thêm 2,0 g Na_2CO_3 . Nung ở nhiệt độ $1\ 000\ ^\circ\text{C} \pm 50\ ^\circ\text{C}$ (tối thiểu 15 phút), sau đó để nguội tới nhiệt độ phòng. Lấy khối đã nóng chảy cho vào cốc nhựa và hoà tan trong nước, sau đó chuyển dung dịch vào bình định mức 200 ml, thêm nước tới vạch mức, dung dịch được bảo quản trong bình nhựa, 1 ml dung dịch chứa 1 mg SiO_2 .

b) Dung dịch chuẩn silic dioxit: dùng pipet hút 5 ml dung dịch cơ bản cho vào bình định mức 250 ml, thêm nước đến vạch định mức. Đựng dung dịch vào bình nhựa. 1 ml dung dịch chứa 0,02 mg SiO_2 . Dung dịch này dùng không quá 7 ngày.

c) Lập đường chuẩn:

Dùng buret, lấy dung dịch chuẩn SiO_2 , theo thứ tự và thể tích qui định ở bảng 1 vào cốc polyetylen 100 ml, khuấy đều, thêm 5 giọt dung dịch axit flohydric (HF) 1 + 3, khuấy ít nhất 1 phút, thêm 15 ml dung dịch axit boric (H_3BO_3) bão hoà vào dung dịch trên.

Điều chỉnh độ pH của dung dịch đến $\text{pH} = 1,15 \pm 0,05$ bằng cách thêm từng giọt dung dịch NaOH 10 % hoặc dung dịch axit clohydric (HCl) 1 + 2, kiểm tra bằng máy đo pH. Dùng pipet lấy 5 ml dung dịch amoni molipdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 10 % cho vào dung dịch trên (tính thời gian là 0). Điều chỉnh dung dịch này tới $\text{pH} = 1,6$ bằng cách nhỏ từng giọt dung dịch NaOH 10 % hoặc dung dịch HCl 1 + 2. Đổ dung dịch này vào bình định mức 100 ml, rửa cốc bằng dung dịch axit clohydric (HCl) loãng $\text{pH} = 1,6$.

Sau 20 phút, thêm 5 ml dung dịch axit xitric 10 % vào bình định mức, lắc đều, để yên trong 5 phút.

Bảng 1 - Thành phần của dung dịch chuẩn SiO_2 và hàm lượng SiO_2 của chúng

STT	Trắng	1	2	3	4	5	6	7	8
Dung dịch SiO_2 chuẩn (ml)	0	2	4	5	6	8	10	15	20
Nước cất H_2O (ml)	20	18	16	15	14	12	10	5	0
Hàm lượng SiO_2 (mg $\text{SiO}_2/100$ ml)	2	0,04	0,08	0,10	0,12	0,16	0,20	0,30	0,40

Sau đó dùng pipet lấy 2 ml dung dịch khử cho vào bình định mức, thêm dung dịch axit clohydric (HCl) loãng có $\text{pH} = 1,6$ đến vạch mức, lắc đều. Đứng 30 phút sau khi thêm dung dịch amoni molipdat 10 % vào dung dịch (thời gian 0 + 30). Đo độ hấp thụ bằng máy so màu ở bước sóng 815 nm trong cuvet 10 mm. Lập đường chuẩn.

4.61 Dung dịch chuẩn Ca^{2+} 0,01 M

a) Canxi cacbonat CaCO_3 có độ tinh khiết > 99,9%, sấy khô ở 200 °C đến khối lượng không đổi.

b) Dung dịch chuẩn

Cân 1,0069 g CaCO_3 vào cốc dung tích 400 ml, thêm khoảng 100 ml nước. Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ và thêm cẩn thận 10 ml dung dịch axit clohydric 1 + 2. Sau khi phản ứng hoàn thành, đun đến sôi để đuổi hết CO_2 . Để nguội rồi chuyển vào bình định mức 1 000 ml, thêm nước đến vạch.

4.62 Dung dịch EDTA nồng độ 0,01 M

a) Chuẩn bị

Muối dinatri etilen diamin tetra axetic khan viết tắt là EDTA. Hoà tan 3,723 g EDTA vào nước trong cốc 500 ml, chuyển vào bình định mức 1 000 ml. Thêm nước đến vạch mức lác đều, bảo quản trong bình nhựa. Dùng dung dịch Ca^{2+} 0,01 M để kiểm tra lại.

b) Chuẩn độ

Hút 20 ml dung dịch Ca^{2+} 0,01 M cho vào cốc dung tích 250 ml pha loãng đến 100 ml, thêm 20 ml dung dịch KOH 25 %, thêm 5 ml dung dịch kali xianua 5 % và một ít chỉ thị fluorexon. Dùng dung dịch EDTA 0,01 M chuẩn độ đến khi màu huỳnh quang xanh biến mất và màu hồng xuất hiện trên nền màu đen.

Hệ số chuẩn độ (K) được tính theo công thức:

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

trong đó

V_0 là thể tích dung dịch Ca^{2+} 0,01 M lấy để chuẩn độ, tính bằng mililít;

V là thể tích EDTA đã dùng để chuẩn độ, tính bằng mililít.

4.63 Xác định độ chuẩn T của dung dịch axit benzoic 0,1 N theo canxi oxit (CaO)

4.63.1 Glyxerin không ngậm nước: cho từ 250 ml đến 300 ml glyxerin vào cốc 500 ml và đun bằng bếp điện trên có lưới amiăng trong 3 giờ ở nhiệt độ từ 160 °C đến 170 °C, (dùng nhiệt kế nhúng vào glyxerin để kiểm tra nhiệt độ). Trong khi đun, glyxerin có thể trở thành màu vàng nhạt nhưng không trở ngại gì. Đổ glyxerin đã khử nước vào bình thuỷ tinh 500 ml nút mài đã sấy khô cẩn thận và đậy chặt.

4.63.2 Dung môi rượu glyxerin: cho 200 ml glyxerin không ngậm nước vào cốc 1 000 ml, đun nóng đến 100 °C ± 125 °C, thêm 15 g bari clorua đã sấy khô ở 130 °C và hoà tan trong glyxerin. Để nguội dung dịch, thêm rượu etylic tuyệt đối đến 1 lít và khoảng 0,1 g phenolphtalein. Dùng dung dịch NaOH 0,01 N trong rượu để điều chỉnh đến khi phản ứng kiểm yếu (dung dịch màu hồng nhạt). Nếu dung dịch là kiềm (màu hồng sáng) thì chuẩn bằng dung dịch axit benzoic 0,1 N trong rượu, cho đến khi có phản ứng kiểm yếu. Cho dung môi rượu glyxerin vào chai thuỷ tinh 1 lít có nút mài.

4.63.3 Dung dịch axit benzoic 0,1 N trong rượu: làm khô axit benzoic 24 giờ trong bình hút ẩm có axit sunfuric đậm đặc. Hoà tan 12,3 g axit benzoic trong 1 lít rượu etylic tuyệt đối.

Để xác định độ chuẩn của axit benzoic, dùng CaO mới thu được do nung canxi cacbonat tinh khiết ở nhiệt độ từ 950 °C đến 1 000 °C trong khoảng 2 giờ đến 3 giờ. Lấy CaO ra nghiền mịn, cho lại vào chén, nung thêm 30 phút. Cho vào bình tam giác khô dung tích 150 ml khoảng 30 ml dung môi rượu glyxerin.

Cân nhanh từ 0,03 g đến 0,04 g CaO mới nung cho vào bình tam giác, thêm 1 g cát thạch anh hạt lớn đã nung và rửa bằng axit clohydric và nước, lắc đều và nối bình tam giác có ống làm lạnh hồi lưu. Đun sôi trên bếp điện có lưới amiăng cho đến khi dung dịch có màu hồng đậm. Sau đó tháo bình tam giác ra chuẩn độ ngay dung dịch trong bình tam giác bằng dung dịch axit benzoic trong rượu đến khi mất màu hồng. Lại nối bình tam giác với ống làm lạnh hồi lưu và đun sôi cho đến khi xuất hiện màu hồng. Đun và chuẩn độ cho đến khi màu hồng không xuất hiện lại (khoảng 20 phút).

Độ chuẩn của dung dịch axit benzoic (T) tính bằng lượng CaO tương ứng với 1 ml dung dịch axit benzoic 0,1 N trong rượu, gam trên mililit, theo công thức:

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

trong đó

g là khối lượng CaO, tính bằng gam;

V là lượng dung dịch axit benzoic 0,1 N dùng để chuẩn độ, tính bằng mililit.

Kết quả 3 lần xác định độ chuẩn của dung dịch axit benzoic không chênh lệch quá 0,000 5 g CaO/ml.

4.64 Dung dịch chuẩn natri clorua (NaCl).

Hoà tan 0,5083 g NaCl đã sấy ở nhiệt độ 110 °C vào nước, chuyển vào bình định mức 1 000 ml, thêm nước đến vạch mức, lắc đều. 1 ml dung dịch này (A) chứa 200 µg Na⁺. Dung dịch được bảo quản trong bình nhựa.

Hút 10 ml dung dịch trên cho vào bình định mức 100 ml, thêm nước đến vạch mức, lắc đều. 1 ml dung dịch này (B) chứa 20 µg Na⁺.

Lập đường chuẩn: Lấy vào 3 bình định mức 100 ml lần lượt 1 ml; 2,5 ml; 5 ml của dung dịch (B). Thêm nước đến vạch mức, lắc đều, được dung dịch chuẩn NaCl (Bảng 2).

Bảng 2 - Dung dịch chuẩn NaCl

	1 ml	2,5 ml	5 ml
Na ⁺ , µg/ml	0,2	0,5	1,0
Na ₂ O, µg/ml	0,269 6	0,674 0	1,348 0

Đo độ hấp thụ nguyên tử tương ứng và lập đường chuẩn.

4.65 Dung dịch chuẩn kali clorua KCl

Hoà tan 0,381 4 g muối KCl đã sấy khô ở 110 °C vào nước, chuyển vào bình định mức 1 000 ml, thêm nước đến vạch mức, lắc đều. 1 ml dung dịch này chứa 200 µg K⁺. Dung dịch được bảo quản trong bình nhựa.

Hút 10 ml dung dịch trên cho vào bình định mức 100 ml, thêm nước đến vạch mức, lắc đều (dung dịch pha loãng 10 lần): 1 ml dung dịch này chứa 20 μg K^+ .

Lập đường chuẩn: lấy vào 3 bình định mức 100 ml lần lượt các thể tích 2 ml; 5 ml và 10 ml dung dịch trên đã pha loãng 10 lần. Thêm nước tới vạch mức lắc đều được dung dịch chuẩn KCl (Bảng 3).

Bảng 3 - Dung dịch chuẩn KCl

	2 ml	5 ml	10 ml
K^+ , $\mu\text{g/ml}$	0,4	1,0	2,0
K_2O , $\mu\text{g/ml}$	0,482	1,205	2,409

Đo độ hấp thụ nguyên tử và lập đường chuẩn.

4.66 Diantipyrinmetan dung dịch 2 %: hoà tan 20 g diantipyrinmetan vào khoảng 200 ml đến 300 ml nước, thêm 15 ml axit clohydric ($d = 1,19$). Khuấy đều, thêm nước đến 1 000 ml, bảo quản trong bình nhựa.

4.67 Tổng hợp diantipyrinmetan: hoà tan 70 g antipyrin vào 100 ml formalin 40 % và 100 ml axit clohydric ($d = 1,19$), đun cách thủy có ống làm lạnh hồi lưu khoảng từ 1 giờ đến 1 giờ 30 phút. Trung hoà dung dịch khi nóng bằng dung dịch amoni hydroxit 25 % đến pH = 8, để nguội, lọc kết tủa và rửa bằng nước. Sấy khô ở dưới 100 °C (có thể dùng ngay được).

Tinh chế thuốc thử: hoà tan thuốc thử vào etanol nóng, lọc dung dịch. Pha loãng dung dịch bằng nước, đến khi xuất hiện kết tủa. Rửa và sấy khô kết tủa.

4.68 Lập đường chuẩn TiO_2

4.68.1 Dung dịch chuẩn titan dioxit: hoà tan 0,150 8 g kali hexafloro titan (K_2TiF_6) vào 20 ml dung dịch axit sunfuric 1 + 4 trong chén bạch kim, đun đến bốc khói trắng, thêm nước nóng, khuấy cho tan, chuyển vào bình định mức 500 ml, thêm 5 ml dung dịch axit sunfuric (H_2SO_4) 1 + 1, thêm nước đến vạch mức, lắc đều. Lấy 50 ml dung dịch này cho vào bình định mức 500 ml, thêm 5 ml dung dịch axit sunfuric 1 + 1 rồi thêm nước đến vạch , lắc đều. 1 ml dung dịch này chứa 0,000 01 g TiO_2 .

4.68.2 Lập đường chuẩn: cho vào 10 bình định mức 100 ml lần lượt các lượng dung dịch titan dioxit chuẩn: 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 7 - 8 - 9 - 10 ml, trung hoà dung dịch bằng dung dịch natri axetat 5 %, axit hoá lại bằng dung dịch axit clohydric 1 + 1. Thêm 2 giọt dung dịch đồng sunfat 5 % vào 5 ml dung dịch axit ascorbic 5%, lắc đều, để yên từ 10 phút đến 15 phút. Thêm vào 10 ml dung dịch axit clohydric 1 + 1, thêm nước đến khoảng 70 ml, thêm tiếp 15 ml dung dịch diantipyrinmetan 2%. Thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

TCVN 141 : 1998

Sau 60 phút, đo độ hấp thụ của dung dịch ở bước sóng 400 nm, trong cuvet 10 mm, dùng nước cất làm dung dịch so sánh. Lập đường chuẩn.

4.69 Lập đường chuẩn MnO

Cân 3,144 6 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ (đã sấy trong chân không), hoà tan với nước trong bình định mức 1 000 ml. Lấy 100 ml dung dịch này pha thành 1 000 ml, 1 ml dung dịch này tương ứng với 0,1 mg MnO.

Lấy những lượng dung dịch tương ứng với 1 mg; 2mg; 3mg; 4mg và 5 mg MnO cho vào bình định mức 100ml; thêm 10 ml dung dịch bạc nitrat 8,5 g/l, đun sôi trên bếp cách thuỷ 5 phút. Cho từ từ tinh thể amonipersunfat đến khi màu hồng không thay đổi khi thêm amoni persunphat. Để nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng. Thêm 1 ml dung dịch axit photphoric H_3PO_4 1 + 1. Thêm nước đến vạch lắc đều. Đo độ hấp thụ của dung dịch ở bước sóng 530 nm trong cuvet 10 mm, dùng nước làm dung dịch so sánh, lập đường chuẩn.

5 Thiết bị dụng cụ

- 5.1 Cân phân tích có độ chính xác 0,000 1 g.
- 5.2 Tủ sấy 300 °C.
- 5.3 Lò nung 1 000 °C và lò nung 1 200 °C có bộ phận khống chế nhiệt độ.
- 5.4 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử.
- 5.5 Máy so màu quang điện.
- 5.6 Máy đo pH có độ chính xác 0,01.
- 5.7 Máy cất nước.
- 5.8 Bình khí nén axetylen sạch.
- 5.9 Tủ hút hơi độc.
- 5.10 Chén bạch kim 30 ml hoặc 50 ml.
- 5.11 Bếp cách thuỷ, bếp cách cát kiểm soát được ở 400 °C.
- 5.12 Bình hút ẩm ϕ 140 mm hoặc ϕ 200 mm.

5.13 Bình định mức 100 ml, 200 ml, 250 ml, 500 ml và 1 000 ml; pipet 2 ml, 5 ml, 10 ml, 25 ml, 50 ml và 100 ml; buret 10 ml, 20 ml và 25 ml.

5.14 Giấy lọc

- giấy lọc không tro mịn có đường kính lỗ trung bình khoảng 2 μm ;
- giấy lọc không tro trung bình có đường kính lỗ trung bình khoảng 7 μm ;
- giấy lọc không tro thô có đường kính lỗ trung bình khoảng 20 μm .

6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Lấy mẫu xi măng theo TCVN 4787 - 89. Dùng phương pháp chia tư lấy khoảng từ 150 g đến 250 g, cho vào lọ thuỷ tinh đậy kín.

Mẫu đưa đến phòng thí nghiệm được 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 25 g, đem nghiền trên cối mã não thành bột mịn (cỡ hạt 0,063 mm) để làm mẫu phân tích hoá học, phần mẫu còn lại được bảo quản trong lọ thuỷ tinh đậy kín. Việc chuẩn bị mẫu phải được tiến hành càng nhanh càng tốt, để mẫu tiếp xúc với không khí xung quanh trong thời gian ít nhất.

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

7 Phương pháp thử

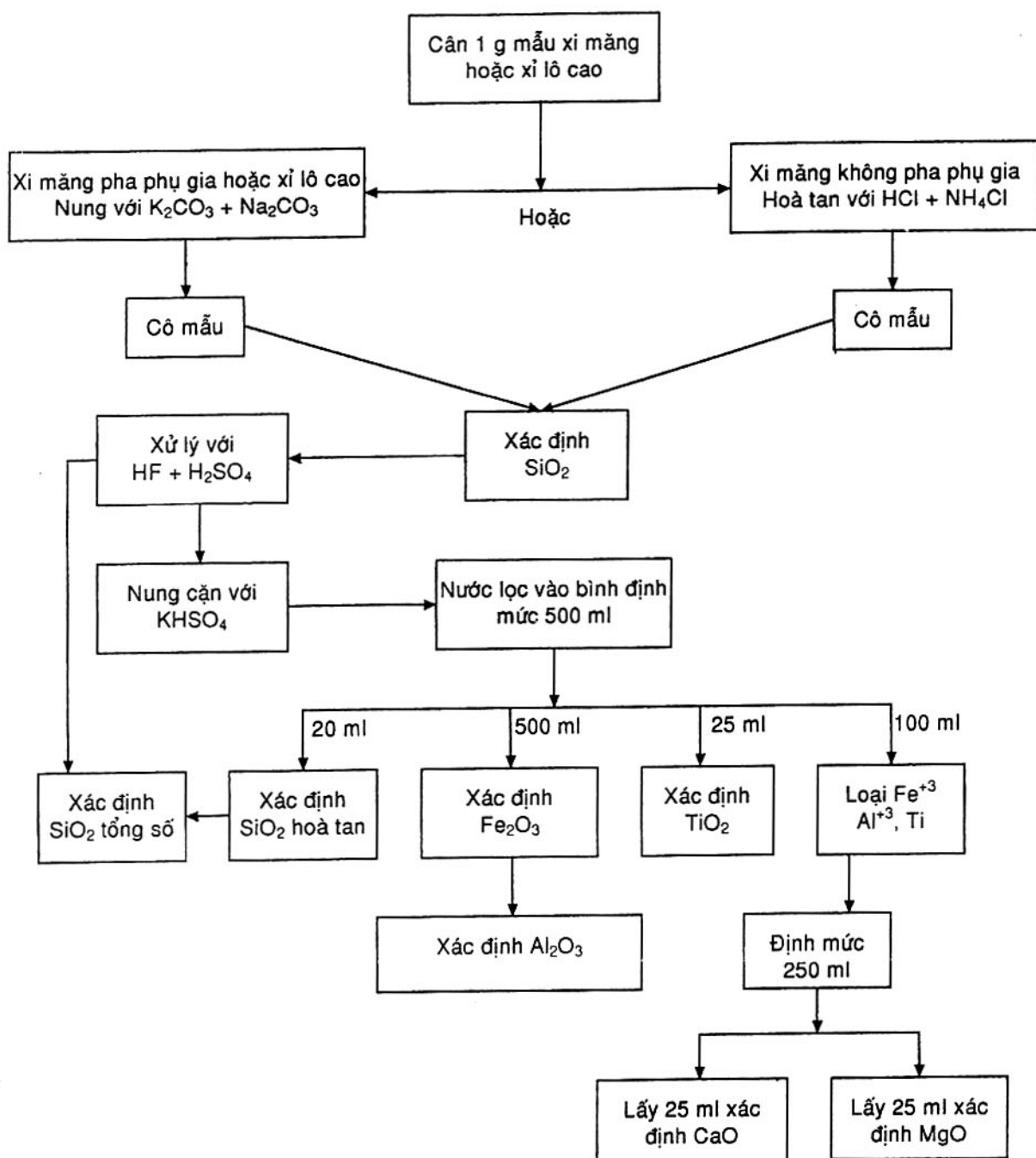
7.1 Xác định lượng mất khi nung

7.1.1 Nguyên tắc

Mẫu thử được nung ở $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi. Từ sự giảm khối lượng tính ra lượng mất khi nung.

7.1.2 Tiến hành thử

Cân $1\text{ g} \pm 0,05\text{ g}$ mẫu xi măng đã được chuẩn bị theo điều 6 chính xác đến $0,000\text{ g}$, cho vào chén sứ đã được nung và cân ở nhiệt độ từ $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$, đến khối lượng không đổi. Cho chén sứ đã đậy nắp vào lò nung. Sau đó nung ở nhiệt độ từ $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 1 giờ, lấy mẫu ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, cân. Nung lại ở nhiệt độ trên 15 phút và cân đến khối lượng không đổi.



Hình 1 - Sơ đồ phân tích thành phần chính của xi măng

7.1.3 Tính kết quả

Lượng mất khi nung (MKN), tính bằng phần trăm, theo công thức:

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

trong đó

g_1 là khối lượng mẫu và chén trước khi nung, tính bằng gam;

g_2 là khối lượng mẫu và chén sau khi nung, tính bằng gam;

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

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,08 %.

7.2 Xác định hàm lượng silic dioxit

Phương pháp này không áp dụng đối với xi măng chứa bari.

7.2.1 Nguyên tắc

Phân huỷ mẫu xi măng bằng cách nung chảy với hỗn hợp kali natri cacbonat, hoà tan khối nóng chảy bằng dung dịch axit clohydric loãng, cô cạn dung dịch để tách nước của axit silisic. Nung kết tủa ở $1\ 000\ ^\circ\text{C} \pm 50\ ^\circ\text{C}$, rồi xử lý bằng dung dịch axit flohydric để tách silic ở dạng silic tetra florua.

7.2.2 Tiến hành thử

Cân $1\ \text{g} \pm 0,05\ \text{g}$ mẫu xi măng đã chuẩn bị theo mục 6, vào chén bạch kim đã có sẵn từ 4 g đến 5 g hỗn hợp nung chảy kali natri cacbonat, phủ lên trên mẫu một lớp hỗn hợp nung chảy dày từ 1 cm đến 2 cm.

Nung mẫu ở nhiệt độ từ $900\ ^\circ\text{C}$ đến $950\ ^\circ\text{C}$ trong 30 phút. Lấy chén ra để nguội, chuyển toàn bộ khối nung chảy vào bát sứ, dùng nước đun 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 đun sôi 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 $100\ ^\circ\text{C}$ đến $110\ ^\circ\text{C}$) đến khô, dùng đũa thuỷ tinh dầm 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, để yên 10 phút, thêm tiếp vào bát sứ từ 90 ml đến 100 ml nước đun sôi, khuấy đều cho tan hết muối.

Lọc dung dịch còn nóng qua giấy lọc không tro trung bình. Dùng dung dịch axit clohydric 5 % 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. Tiếp tục rửa kết tủa bằng nước cất đun sôi đến hết

ion clorua (thử bằng dung dịch AgNO_3 0,5 %). Thu nước lọc và nước rửa vào bình định mức 500 ml. Chuyển giấy lọc có kết tủa axit silicic vào chén bạch kim, sấy và đốt giấy lọc trên bếp điện. Nung chén ở nhiệt độ $1\ 000\ ^\circ\text{C} \pm 50\ ^\circ\text{C}$ trong 1 giờ 30 phút, lấy chén ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng. Nung lại ở nhiệt độ trên đến khối lượng không đổi.

Tắm ướt kết tủa trong chén bằng vài giọt nước, thêm vào chén 0,5 ml dung dịch axit sunfuric H_2SO_4 (1 + 1) và 10 ml axit flohydric 40 %, làm bay hơi chất chứa trong chén trên bếp điện đến khô. Thêm tiếp vào chén từ 3 ml đến 4 ml axit flohydric, làm bay hơi trên bếp điện đến ngừng bốc khói trắng. Nung chén bạch kim và cặn ở nhiệt độ $1\ 000\ ^\circ\text{C} \pm 50\ ^\circ\text{C}$ 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 từ 2 g đến 3 g kali hydro sunfat KHSO_4 , hoà tan khối nóng chảy bằng nước sôi, nếu còn vẩn đục, thêm vài giọt axit sunfuric H_2SO_4 ($d = 1,84$) 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, titan (dung dịch A).

7.2.3 Tính kết quả

Hàm lượng silic dioxit (SiO_2) tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\text{SiO}_2 = \frac{g_1 - g_2}{g} \times 100$$

trong đó

g_1 là khối lượng chén bạch kim và kết tủa trước khi xử lý bằng axit flohydric, tính bằng gam;

g_2 là khối lượng chén bạch kim và kết tủa sau khi xử lý bằng axit flohydric, tính bằng gam;

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

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

7.3 Xác định hàm lượng silic dioxit và cặn không tan trong clanhke ximăng poóc lãng và xi măng poóc lãng không pha phụ gia

Phương pháp này không áp dụng đối với xi măng có bari.

7.3.1 Nguyên tắc

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

7.3.2 Tiến hành thử

Cân $1 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ mẫu xi măng đã chuẩn bị theo mục 6 vào cốc dung tích 100 ml, tắm ướt mẫu bằng nước cất, dùng đũa thủy tinh khuấy tan hết cục. Đặt cốc bằng mặt kính đồng hồ, cho từ từ 10 ml axit clohydric HCl (d - 1,19) qua miệng cốc, dùng đũa thủy tinh khuấy tan hết những hạt đen. Cho vào 1 g amoni clorua NH_4Cl , khuấy đều. Để trên bếp cách cát (hoặc bếp cách thủy) khoảng 45 phút, trong thời gian đó khuấy nhiều lần, chú ý khuấy tan những cục vón (bếp cách cát phải giữ nhiệt độ không quá 100°C). Sau đó lấy ra, cho vào 15 ml axit clohydric HCl đậm đặc và 35 ml nước cất đun sôi, khuấy đều, để lắng, lọc gạn qua giấy lọc không tro chảy trung bình. Dùng dung dịch 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 trung bình để lau sạch đũa thủy tinh và cốc. Tiếp tục rửa kết tủa bằng nước cất đun sôi đến hết ion Cl^- (thử bằng dung dịch AgNO_3 0,5 %).

Chuyển nước lọc và nước rửa vào bình định mức 500 ml, thêm nước cất đến vạch mức lắc đều, dung dịch này để xác định nhôm, sắt, canxi, magiê và titan (dung dịch A).

Cho kết tủa và giấy lọc vào chén bạch kim đã biết khối lượng. Sấy khô và đốt từ từ cho cháy hết giấy lọc trên bếp điện. Nung ở nhiệt độ $1000^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ trong 1 giờ 30 phút. Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, cân. Nung lại ở nhiệt độ đó 15 phút và cân đến khối lượng không đổi.

7.3.3 Tính kết quả

Hàm lượng silic dioxit và cặn không tan ($\text{SiO}_2 + \text{CKT}$) tính bằng % theo công thức:

$$(\text{SiO}_2 + \text{CKT}) = \frac{g_1 - g_2}{g} \times 100$$

trong đó

g_1 là khối lượng kết tủa và chén, tính bằng gam;

g_2 là khối lượng chén không, tính bằng gam;

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

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

7.4 Xác định silic dioxit (SiO_2) hoà tan

Phương pháp này không áp dụng cho xi măng chứa bari.

7.4.1 Nguyên tắc

Độ hoà tan của axit silicic, nước lọc của dung dịch A có một phần SiO_2 hoà tan.

Trong môi trường axit, amoni molipdat tác dụng với silic tạo một phức mẫu. Đo cường độ mẫu bằng máy so màu ở bước sóng 851 nm, tính được hàm lượng silic hoà tan.

7.4.2 Tiến hành thử

Hút 20 ml dung dịch A thu được ở điều 7.2.2 cho vào cốc polyetylen, thêm 20 ml nước, khuấy đều, thêm 5 giọt dung dịch axit flohydric HF 1 + 3, khuấy thêm một phút nữa. Thêm 15 ml axit boric H₃BO₃, dùng dung dịch NaOH 10 % và dung dịch axit clohydric 1 + 2 cho từng giọt, điều chỉnh thêm pH = 1,15, kiểm tra lại trên máy đo pH. Thêm chính xác 5 ml dung dịch amoni molipdat 10 % (thời điểm 0). Điều chỉnh pH của dung dịch đến 1,6 bằng cách thêm từ từ dung dịch NaOH 10 % hoặc dung dịch axit clohydric 1 + 2. Chuyển dung dịch vào bình định mức 100 ml, sau 20 phút thêm chính xác 5 ml dung dịch axit xitric 10 % lắc đều và để yên 5 phút. Sau đó thêm 2 ml dung dịch khử. Thêm dung dịch axit clohydric có pH bằng 1,6 cho đến vạch mức, lắc đều. Sau khoảng thời gian 30 phút tiến hành đo trên máy so màu. Đo độ hấp thụ của dung dịch với bước sóng 815 nm, trong cuvet 10 mm, dùng mẫu trắng làm dung dịch so sánh. Từ đó đối chiếu với đường cong chuẩn để tìm hàm lượng silic dioxit.

7.4.3 Tính kết quả

Hàm lượng silic dioxit (SiO₂) hoà tan tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$(\text{SiO}_2) = \frac{g_1}{g} \times 100$$

trong đó

g_1 là lượng silic dioxit tìm được trên đường cong chuẩn, tính bằng gam;

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

7.5 Xác định hàm lượng cặn không tan (CKT)

Phương pháp này không áp dụng cho xi măng chứa bari.

7.5.1 Nguyên tắc

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

7.5.2 Tiến hành thử

Cân 1 g ± 0,05 g mẫu xi măng đã chuẩn bị theo điều 6 cho vào cốc dung tích 100 ml, thêm 45 ml nước cất, khuấy đều, đặt mặt kính đồng hồ, cho từ từ 5 ml axit clohydric HCl (d = 1,19) dùng đũa thuỷ tinh khuấy cho tan hết mẫu đun sôi nhẹ trên bếp cách cát trong 30 phút. Lọc, gạn qua giấy lọc không tro trung bình. Rửa bằng nước sôi đến hết ion Cl⁻ (thử bằng dung dịch AgNO₃ 0,5 %).

Nước lọc và nước rửa giữ lại để xác định anhydric sulfuric SO_3 . Chuyển giấy lọc và phần cặn trên đó vào cốc cũ. Thêm 50 ml dung dịch natri cacbonat Na_2CO_3 5 %. Đổ 5 phút ở nhiệt độ phòng cho nguội, đun sôi lần nữa 5 phút. Lọc bằng giấy lọc không tro chảy chậm, rửa 5 lần bằng nước sôi, sau đó rửa 5 lần bằng dung dịch axit clohydric HCl 5 % đun sôi. Sau đó lại rửa bằng nước đun sôi đến hết ion Cl^- (thử bằng dung dịch AgNO_3 0,5 %). Giấy lọc và bã cho vào chén sứ đã nung và cân đến khối lượng không đổi. Sấy khô và đốt cháy hết giấy lọc, nung ở nhiệt độ từ 950 °C đến 1 000 °C trong 45 phút. Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng rồi cân, nung lại đến khối lượng không đổi.

7.5.3 Tính kết quả

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

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

trong đó

- g_1 là khối lượng chén và cặn không tan, tính bằng gam;
- g_2 là khối lượng chén không, tính bằng gam;
- g 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 %.

7.6 Xác định hàm lượng SiO_2 tổng

Hàm lượng SiO_2 tổng là tổng hàm lượng SiO_2 xác định theo 7.2 hoặc 7.3, và hàm lượng SiO_2 hoà tan xác định theo 7.4.

7.7 Xác định hàm lượng sắt (III) oxit (Fe_2O_3)

7.7.1 Nguyên tắc

Chuẩn độ sắt (III) bằng dung dịch EDTA ở môi trường pH 1,5 đến 1,8 với chỉ thị axit sunfosalisilic. Khi kết thúc chuẩn độ màu dung dịch chuyển từ tím đỏ sang màu vàng rơm.

7.7.2 Tiến hành thử

Lấy 50-ml dung dịch A ở 7.2.2 cho vào cốc dung tích 250 ml, thêm vào 1 ml dung dịch hydro peroxit H_2O_2 30 %, đun sôi nhẹ, thêm 2 ml dung dịch axit sunfosalisilic 10 %, thêm nước cất đến khoảng 100 ml. Dùng dung dịch axit clohydric 1 + 1 và dung dịch natri hydroxit 10 % nhỏ từ từ từng giọt để điều chỉnh pH đến 1,5 - 1,8 (dung dịch chuyển sang màu tím sẫm). Đun nóng dung dịch đến 50 °C - 60 °C. chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M đến khi màu chuyển từ tím đỏ sang vàng rơm.

7.7.3 Tính kết quả

Hàm lượng sắt (III) oxit (Fe_2O_3) tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,000\ 798\ 5 \times V \times K}{g} \times 100$$

trong đó

V là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ, tính bằng mililit;

0,000 798 5 là khối lượng Fe_2O_3 tương ứng với 1 ml dung dịch EDTA 0,01 M, tính bằng gam;

K là hệ số chuẩn độ (4.62.b);

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

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,15 %.

7.8 Xác định hàm lượng nhôm oxit (Al_2O_3)

7.8.1 Nguyên tắc

Chuẩn độ nhôm (III) bằng dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M ở môi trường pH = 4 với chỉ thị PAN. Kết thúc chuẩn độ, màu của dung dịch chuyển từ màu hồng sang không màu.

7.8.2 Tiến hành thử

Làm nguội dung dịch sau khi đã xác định hàm lượng sắt (III) oxit ở 7.7 đến nhiệt độ phòng. Thêm 5 ml dung dịch axit axetic, thêm từng giọt dung dịch amoni axetat 25 % đến khi dung dịch đạt pH = 4. Kiểm tra bằng máy đo pH. Đun dung dịch đến sôi, thêm từ 3 giọt đến 5 giọt dung dịch đồng - EDTA 0,05 M, từ 3 giọt đến 5 giọt chỉ thị PAN, chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M cho đến khi mất màu hồng. Đun sôi dung dịch nếu màu hồng lại xuất hiện, dùng dung dịch EDTA 0,01 M tiếp tục chuẩn độ cho đến khi mất màu hồng.

7.8.3 Tính kết quả

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

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,000\ 509\ 8 \times V \times K}{g} \times 100$$

trong đó

V là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ, tính bằng mililit;

0,000 509 8 là khối lượng nhôm oxit Al_2O_3 tương ứng với 1 ml dung dịch EDTA 0,01 M, tính bằng gam;

K là hệ số chuẩn độ (4.62.b);

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

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

7.9 Xác định hàm lượng canxi oxit (CaO)

Phương pháp này không áp dụng cho xi măng chứa bari.

7.9.1 Nguyên tắc

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

7.9.2 Tiến hành thử

Lấy vào cốc 100 ml dung dịch A (7.2.2), thêm vào cốc 1 g amoni clorua, đun dung dịch đến 60 °C - 70 °C, nhỏ từ từ dung dịch amoni hydroxit 25 % và khuấy đến xuất hiện kết tủa hydroxit, cho dư một giọt amoni hydroxit, đun nóng dung dịch 70 °C - 80 °C trong thời gian từ 45 phút đến 60 phút để đông tụ kết tủa và loại amoni hydroxit dư. Lọc dung dịch còn nóng qua giấy lọc vào bình định mức 250 ml. Dùng dung dịch amoni nitrat 2 % đun nóng từ 60 °C đến 70 °C, rửa kết tủa đến hết ion Cl⁻ (thử bằng dung dịch AgNO₃ 0,5 %) cho nước đến vạch lắc đều (dung dịch B). Lấy vào cốc 25 ml dung dịch B, 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 màu từ xanh huỳnh quang sang hồng.

7.9.3 Tính kết quả

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

$$\text{CaO} = \frac{0,000\ 56 \times V \times K}{g} \times 100$$

trong đó

V là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ, tính bằng mililit;

0,000 56 là khối lượng canxi oxit CaO tương ứng với 1 ml dung dịch EDTA 0,01 M, tính bằng gam;

K là hệ số chuẩn độ (4.62.b);

g là khối lượng mẫu để xác định canxi, tính bằng gam.

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

7.10 Xác định hàm lượng magiê oxit (MgO)

Phương pháp này không áp dụng cho xi măng chứa bari.

7.10.1 Nguyên tắc

Chuẩn độ tổng lượng canxi và magiê trong mẫu bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn theo chỉ thị eriocrom T đen ở pH = 10,5. Xác định hàm lượng magiê oxit theo hiệu số thể tích EDTA tiêu thụ.

7.10.2 Tiến hành thử

Lấy 25 ml dung dịch B (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 rượu nho sang xanh nước biển.

7.10.3 Tính kết quả

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

$$\text{MgO} = \frac{0,000\ 403 \times (V_2 - V_1) \times K}{g} \times 100$$

trong đó

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

V_1 là thể tích dung dịch EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ canxi ở 7.9.3, tính bằng mililit;

0,000 403 là khối lượng magiê oxit tương ứng với 1 ml dung dịch EDTA 0,01 M, tính bằng gam;

K là hệ số chuẩn độ (4.62.b);

g là khối lượng mẫu để xác định magiê oxit, tính bằng gam.

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

7.11 Xác định hàm lượng anhydric sunfuric (SO₃)

Phương pháp này không áp dụng cho xi măng chứa bari.

7.11.1 Nguyên tắc

Kết tủa sunfat dưới dạng bari sunfat. Từ bari sunfat được tính ra khối lượng anhydric sunfuric.

7.11.2 Tiến hành thử

Lấy dung dịch lọc ở 7.5, xác định hàm lượng cặn không tan, đun sôi dung dịch này đồng thời đun sôi dung dịch bari clorua 10 %. Cho từ từ 10 ml dung dịch bari clorua 10 % 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 chảy chậm, rửa kết tủa và giấy lọc 5 lần bằng dung dịch axit clohydric 5 % đã đun nóng. Tiếp tục rửa với nước cất đun sôi cho đến hết ion Cl^- (thử bằng dung dịch 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 từ 800 °C đến 850 °C trong 60 phút.

Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, cân, nung lại ở nhiệt độ trên đến khối lượng không đổi.

7.11.3 Tính kết quả

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

$$\text{SO}_3 = \frac{0,343 \times (g_1 - g_2)}{g} \times 100$$

trong đó

- g_1 là khối lượng chén có kết tủa, tính bằng gam;
- g_2 là khối lượng chén không, tính bằng gam;
- g là khối lượng mẫu để lấy để phân tích, tính bằng gam;
- 0,343 là hệ số chuyển từ BaSO_4 , sang SO_3 .

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

7.12 Xác định hàm lượng sunfua (S)

Phương pháp này không áp dụng cho xi măng chứa bari.

7.12.1 Nguyên tắc

Oxy hoá lưu huỳnh ở dạng sunfua thành sunfat bằng brom và sau đó kết tủa dưới dạng bari sunfat, rửa, nung và cân.

7.12.2 Tiến hành thử

Cân 2 g \pm 0,05 g mẫu xi măng đã chuẩn bị theo điều 6 vào cốc 250 ml, thấm ướt bằng vài mililit nước cất. Thêm vào từ 70 ml đến 80 ml nước brom, khuấy đều, để yên từ 2 giờ đến 3 giờ. Sau đó thêm từ từ 20 ml dung dịch axit clohydric HCl ($d = 1,19$) và khuấy, sau từ 10 phút đến 15 phút, chuyển toàn bộ dung dịch sang bát sứ, cho bốc hơi đến khô để tách silic, lấy lại bằng axit clohydric HCl ($d = 1,19$) và nước, đun sôi lọc, rửa sạch ion Cl^- (thử bằng dung dịch AgNO_3 0,5 %). Dùng dung dịch lọc để xác định lưu huỳnh tổng số bằng phương pháp kết tủa dưới dạng BaSO_4 theo 7.11.

7.12.3 Tính kết quả

Hàm lượng sunfua (S) tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$S = \frac{0,1373 (A - 2B)}{g} \times 100$$

trong đó

- A là khối lượng BaSO₄ tương ứng với lưu huỳnh tổng số xác định theo 7.12, tính bằng gam;
- B là khối lượng BaSO₄ tương ứng với lưu huỳnh dạng sunfua xác định theo 7.11, tính bằng gam;
- 0,1373 là hệ số chuyển từ BaSO₄, sang S;
- g là khối lượng mẫu để lấy để phân tích, tính bằng gam.

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

7.13 Xác định hàm lượng clorua (Cl⁻)

7.13.1 Nguyên tắc

Kết tủa clorua bằng bạc nitrat, chuẩn độ lượng bạc nitrat dư bằng amoni sunfoxianua.

7.13.2 Tiến hành thử

Cân 1 g ± 0,05 g mẫu xi măng đã chuẩn bị theo điều 6 vào bình tam giác 500 ml, thêm vào 50 ml nước cất và 20 ml dung dịch axit nitric (HNO₃) 1 = 4, đun nóng để hoà tan. Làm nguội, pha loãng với 200 ml nước. Thêm chính xác 5 ml dung dịch bạc nitrat AgNO₃ 0,1 N và 2 ml đến 3 ml dung dịch amoni sắt (III) sunfat NH₄Fe(SO₄)₂ và chuẩn độ lượng bạc nitrat AgNO₃ dư bằng amoni sunfoxianua NH₄SCN chuẩn 0,1 N cho đến khi kết tủa bạc clorua xuất hiện màu nâu gạch.

7.13.3 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

- V₁ là thể tích dung dịch chuẩn bạc nitrat 0,1 N đã dùng, tính bằng mililit;
- V₂ là thể tích dung dịch chuẩn amoni sunfoxianua 0,1 N đã chuẩn độ, tính bằng mililit;
- 0,003546 là khối lượng clorua Cl⁻ tương ứng với 1 ml dung dịch bạc nitrat chuẩn 0,1 N, tính bằng gam;
- g là khối lượng mẫu để lấy để phân tích, tính bằng gam.

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

7.14 Xác định hàm lượng canxi oxit tự do

7.14.1 Nguyên tắc

Hoà tan vôi tự do trong xi măng bằng glycerin tạo thành canxi glyxerat. Chuẩn độ canxi glyxerat này bằng axit benzoic 0,1 N.

7.14.2 Tiến hành thử

Cân 1 g \pm 0,05 g mẫu xi măng đã chuẩn bị theo điều 6 vào bình tam giác 250 ml đã được sấy khô, thêm vào 30 ml dung dịch rượu glycerin 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 độ ngay dung dịch nóng bằng dung dịch axit benzoic 0,1 N trong rượu cho đến khi mất màu hồng. Lại lắp vào ống làm lạnh hồi lưu, đun sôi và sau đó chuẩn độ đến khi màu hồng không xuất hiện lại sau từ 15 phút đến 20 phút đun sôi.

7.14.3 Tính kết quả

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

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

trong đó

V là thể tích dung dịch axit benzoic 0,1 N đã chuẩn độ, tính bằng mililit;

T là khối lượng CaO tương ứng với 1 ml dung dịch axit benzoic 0,1 N, tính bằng gam;

g 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 %.

7.15 Xác định hàm lượng kali oxit (K_2O) và natri oxit (Na_2O)

7.15.1 Nguyên tắc

Mẫu sau khi phân huỷ thành dung dịch bằng hỗn hợp axit flohydric - axit sunfuric được phun vào ngọn lửa axetylen - không khí. Lần lượt đo cường độ vạch phổ hấp thụ nguyên tử tự do của nguyên tử kali ở bước sóng 768 nm và natri ở bước sóng 589 nm để từ đó tính ra hàm lượng nguyên tố theo phương pháp đồ thị chuẩn.

7.15.2 Tiến hành thử

Cân 0,2 g mẫu xi măng đã chuẩn bị theo điều 6 cho vào chén bạch kim. Thấm ướt mẫu bằng một ít nước, sau đó thêm lần lượt 2 ml dung dịch axit sunfuric (1 +1), 10 ml dung dịch axit flohydric 40 %. Đun trên bếp điện đến thoát khí SO_3 , lại thêm 5 ml dung dịch axit flohydric 40 %. lập lại quá trình đun cho đến khi ngừng thoát khí SO_3 .

Hoà tan mẫu vào trong cốc 100 ml bằng dung dịch axit clohydric (1+1) và nước nóng, đun cho tan trong. Khuấy đều dung dịch và nhỏ từ từ dung dịch amoni hydroxit 25 % đến khi bốc mùi amoniác, đun đến 70 °C để đông tụ kết tủa hydroxit. Chuyển kết tủa vào bình định mức 250 ml, thêm nước cất đến vạch mức lắc đều.

Lọc dung dịch qua giấy lọc không tro chảy trung bình, phểu khô vào bình tam giác khô.

Lấy 10 ml dung dịch lọc cho vào bình định mức 100 ml thêm nước cất đến vạch lắc đều. Đem đo mật độ quang trên máy hấp thụ nguyên tử với nguồn bức xạ đơn sắc ở bước sóng 768 nm (cho kali) và 589 nm (cho natri). Tiến hành đồng thời với mẫu trắng.

7.15.3 Tính kết quả

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

$$K_2O \text{ (hoặc } Na_2O) = Ct/c \times \frac{D_x \cdot V_{dm} \cdot K}{Dt/c \cdot g} \times 10^{-4}$$

trong đó

Ct/c là nồng độ nguyên tố phân tích tính theo oxit trong dung dịch chuẩn theo điều 4.64 và 4.65, tính bằng $\mu g/ml$;

Dt/c là mật độ quang của dung dịch chuẩn tương ứng;

D_x là độ hấp thụ của dung dịch mẫu;

V_{dm} là thể tích định mức của dung dịch mẫu, tính bằng mililit;

K là hệ số pha loãng của dung dịch mẫu;

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

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

7.16 Xác định hàm lượng kali oxit (K_2O), natri oxit (Na_2O) hoà tan

7.16.1 Nguyên tắc

Hoà tan mẫu bằng axit clohydric loãng (chỉ có kali và natri có trong thành phần khoáng của xi măng hoà tan trong axit clohydric loãng. Kali, natri có trong phụ gia không hoà tan trong axit clohydric loãng). Dung dịch được phun vào ngọn lửa axetylen - không khí lần lượt đo cường độ vạch phổ hấp thụ của nguyên tử tự do của nguyên tử kali ở bước sóng 768 nm và natri ở bước sóng 589 nm ở trạng thái hơi để từ đó tính ra hàm lượng nguyên tố theo phương pháp đồ thị chuẩn.

7.16.2 Tiến hành thử

Cân 0,2 g mẫu xi măng đã chuẩn bị theo điều 6 cho vào cốc dung tích 100 ml, thêm 40 ml axit clohydric 10 %, khuấy đều, đậy mặt kính đồng hồ, đun sôi nhẹ trên bếp cách cát trong 30 phút. Khuấy đều dung

dịch và nhỏ từ từ dung dịch amoni hydroxit. Chuyển kết tủa vào bình định mức 250 ml, thêm nước cất đến vạch mức lắc đều.

Lọc dung dịch qua giấy lọc không tro chảy trung bình, phểu khô vào bình tam giác khô.

Lấy 10 ml dung dịch lọc cho vào bình định mức 100 ml thêm nước cất đến vạch mức lắc đều. Đem đo độ hấp thụ trên máy hấp thụ nguyên tử ở bước sóng 768 nm (cho kali) và 589 nm (cho natri).

7.16.3 Tính kết quả

Theo điều 7.15.3.

Nếu không có máy hấp thụ nguyên tử có thể dùng máy quang phổ ngọn lửa theo phụ lục A.

7.17 Xác định hàm lượng titan dioxit (TiO₂)

7.17.1 Nguyên tắc

Trong môi trường axit mạnh, titan IV tạo phức với diantipyrinmetan một chất phức màu vàng. Xác định hàm lượng titan dioxit bằng phương pháp so màu ở bước sóng khoảng 400 nm.

7.17.2 Tiến hành thử

Lấy 25 ml dung dịch 7.2.2 hoặc 7.3.2 cho vào bình định mức 100 ml trung hoà axit bằng dung dịch natri axetat 5 %, axit hoá lại bằng dung dịch axit clohydric (1 + 1) (pH = 6), thêm vào bình định mức từ 1 giọt đến 2 giọt dung dịch đồng sunfat 5 % thêm 5 ml dung dịch axit ascobic 5 % lắc đều, để yên từ 10 phút đến 15 phút. Thêm vào 10 ml dung dịch axit clohydric (1 + 1) thêm nước đến 70 ml, thêm tiếp 15 ml dung dịch diantipyrinmetan 2 %, thêm nước đến vạch mức lắc đều.

Sau 60 phút đo mật độ quang của dung dịch ở bước sóng 400 nm trong cuvet 10 mm dùng nước cất làm dung dịch so sánh, từ đó đối chiếu với đường chuẩn để tìm lượng titan dioxit.

7.17.3 Tính kết quả

Hàm lượng titan dioxit (TiO₂) tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\text{TiO}_2 = \frac{g_1}{g} \times 100$$

trong đó

g_1 là lượng titan dioxit tìm được trên đường chuẩn, tính bằng gam;

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

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

7.18 Xác định hàm lượng mangan oxit (MnO)

7.18.1 Nguyên tắc

Oxi hoá Mn^{2+} không màu thành MnO_4^- màu tím hồng bằng amonipersulfat có bạc nitrat làm xúc tác. Xác định mangan bằng phương pháp so màu.

7.18.2 Tiến hành thử

Cân $1\text{ g} \pm 0,05\text{ g}$ xi măng, hoà tan bằng 30 ml dung dịch axit nitric HNO_3 (1 + 4), lọc qua giấy lọc không tro thô: rửa từ 4 lần đến 5 lần bằng nước sôi, cho vào bình định mức 100 ml. Thêm 10 ml dung dịch bạc nitrat $AgNO_3$ 8,5 g/l; đun sôi kỹ trên bếp cách thuỷ 5 phút. Cho từ từ tinh thể amonipersulfat, lắc kỹ, để nguội đến nhiệt độ phòng. Thêm 1 ml dung dịch axit photphoric H_3PO_4 (1 + 1) và thêm nước đến vạch mức. Đo mật độ quang của dung dịch ở bước sóng 530 nm trong cuvet 10 mm, dùng nước cất làm dung dịch so sánh. Từ đó đối chiếu với đường chuẩn để tìm ra lượng mangan oxit (MnO).

7.18.3 Tính kết quả

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

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

trong đó

g_1 là lượng MnO tìm được trên đường chuẩn, tính bằng gam;

g 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 %.

Phụ lục A

(Tham khảo)

**Xác định hàm lượng kali oxit (K_2O), natri oxit (Na_2O)
bằng máy quang phổ ngọn lửa****A.1 Nguyên tắc**

Phân huỷ mẫu xi măng bằng hỗn hợp axit flohydric và axit sunfuric. Loại sắt, nhôm, titan, canxi, magiê bằng amoni hydroxit và amoni oxalat. Xác định kali và natri bằng máy quang phổ ngọn lửa: ở bước sóng 598 nm (cho natri) và 758 nm (cho kali).

A.2 Thiết bị thử

Máy quang phổ ngọn lửa

A.3 Chuẩn bị thử

a) Dung dịch natri chuẩn (dung dịch A)

Hoà tan vào nước 1,885 8 g muối natri clorua đã sấy ở nhiệt độ $110^{\circ}C$, chuyển dung dịch vào bình định mức 1 000 ml, thêm nước đến vạch, lắc đều. 1 ml dung dịch A chứa 1 mg Na_2O .

b) Dung dịch chuẩn để phân tích

Lấy vào một loạt bình định mức 100 ml lần lượt các thể tích 2 ml; 4 ml; 6 ml; 8 ml; 10 ml; 12 ml; 14 ml và 16 ml của dung dịch A. Thêm nước đến vạch, lắc đều, thu được dung dịch chuẩn để làm việc có nồng độ 0,002 mg/ml; 0,004 mg/ml; 0,006 mg/ml; 0,008 mg/ml; 0,010 mg/ml; 0,012 mg/ml; 0,014 mg/ml; 0,016 mg/ml của natri oxit tương ứng.

c) Dung dịch kali chuẩn (dung dịch B)

Hoà tan vào nước 1,583 5 g muối kaliclorua đã sấy ở $110^{\circ}C$, chuyển dung dịch vào bình định mức 1 000 ml, thêm nước đến vạch lắc đều. 1 ml dung dịch B chứa 1 mg K_2O .

d) Dung dịch chuẩn để làm việc 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 để làm việc trong bình bằng polietylen.

A.4 Tiến hành thử

Cân 0,25 g mẫu xi măng (điều 6) vào chén bạch kim. Tẩm ướt mẫu bằng nước cất, thêm vào chén 1 ml axit sunfuric (1 + 1) và 10 ml axit flohydric 40 %, đặt chén lên bếp điện cho bay hơi đến khô. Thêm tiếp vào chén 5 ml axit flohydric 40 % vào cho bay hơi đến ngừng bốc khói trắng.

Chuyển cặn còn lại trong chén bạch kim vào cốc thủy tinh bằng axit clohydric (1 + 1) và nước nóng, đun cho tan trong, khuấy đều dung dịch và nhỏ từ từ amoni hydroxit 25 % đến có mùi amoniác, đun đến 70°C để đông tụ kết tủa hydroxit. Lọc kết tủa hydroxit qua giấy lọc thô, rửa kết tủa từ 8 lần đến 10 lần bằng nước đun sôi, thu lấy nước lọc và nước rửa. Đun nước lọc, nước rửa rồi thêm vào đó từ 15 ml đến 20 ml dung dịch amoni oxalat bão hòa và từ 2 giọt đến 3 giọt amoni hydroxit 25 %. Để ấm dung dịch từ 3 giờ đến 4 giờ, để nguội dung dịch, chuyển vào bình định mức 250 ml, thêm nước đến vạch lắc đều. Lọc dung dịch qua giấy lọc không tro chảy trung bình, phơi khô và bình tam giác khô.

Tiến hành xác định hàm lượng oxit kim loại 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 chỉ số điện kế lớn hơn, một dung dịch có chỉ số điện kế nhỏ hơn chỉ số điện kế của dung dịch mẫu (của từng oxit kim loại, kiểm riêng biệt).

Khi 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 chuẩn phân tích.

Tiến hành hai lần cho xác định.

A.5 Tính kết quả

Hàm lượng kali oxit (K_2O) hoặc natri oxit (Na_2O), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$K_2O \text{ hoặc } (Na_2O) = \frac{C \times V}{g} \times 100$$

trong đó

V là thể tích của bình định mức dùng để định mức dung dịch mẫu đem đo trên máy, tính bằng mililit;

C là nồng độ kali oxit (hoặc natri oxit) trong dung dịch mẫu đem đo trên máy, tính bằng mg/ml;

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

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 là chỉ số điện kế, trục hoành là nồng độ dung dịch. Từ chỉ số 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 %.
