Cộng hòa Xã hội Chủ nghĩa Việt nam Ủy ban Khoa học và kỹ thuật nhà nước Cục Tiêu chuẩn	**TRƯỜNG THẠCH** Phương pháp phân tích hóa học	TCVN 1837 – 76 Nhóm A

Tiêu chuẩn này áp dụng cho trường thạch và quy định phương pháp phân tích các chỉ tiêu sau:

hàm lượng chất bốc khi nung;
hàm lượng silic dioxit;
hàm lượng sắt oxit;
hàm lượng titan dioxit;
hàm lượng nhôm oxit;
hàm lượng canxi oxit;
hàm lượng magie oxit;
tổng hàm lượng kim loại kiềm;
hàm lượng natri oxit và hàm lượng kali oxit.

1. YÊU CẦU CHUNG KHI PHÂN TÍCH

1.1. Trước khi phân tích thành phần hóa học của trường thạch phải trộn và nghiền mẫu lần cuối cùng trong cối mã não (độ nhỏ của hạt có đường kính là 0,04 mm)

1.2. Phải sấy mẫu trong tủ sấy ở nhiệt độ 105 – 110°C đến khối lượng không đổi, cần thận trộn đều trước khi đem cân mẫu để phân tích.

1.3. Lượng cân mẫu và lượng cân của các chất dùng để pha dung dịch chuẩn đều phải cân với độ chính xác đến 0,0002 g.

1.4. Phải dùng thuốc thử với độ tinh khiết không thấp hơn « tinh khiết để phân tích » và dùng giấy lọc không tàn trong quá trình phân tích.

1.5. Mỗi chỉ tiêu phải tiến hành phân tích không ít hơn 2 mẫu và chênh lệch giữa các kết quả phân tích không được vượt quá giới hạn cho phép.

Nhà Máy sát tráng men — nhôm Hải Phòng biên soạn	Ủy ban Khoa học và Kỹ thuật Nhà nước duyệt y ngày 4-12-1976	Có hiệu lực từ 1-7-1977

2. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

2.1. Xác định hàm lượng chất bốc khi nung

2.1.1. Nội dung

Nung mẫu ở nhiệt độ 1 000 — 1 100°C, hàm lượng chất bốc khi nung là hiệu số giữa khối lượng của chén nung và lượng cân mẫu trước và sau khi nung.

2.1.2. Dụng cụ

Lò Mup;

Chén nung bằng sứ.

2.1.3. Tiến hành phân tích

Cân 1 g mẫu, đã được sấy ở 105 — 111°C. Bỏ lượng cân vào chén nung, đã được nung đến khối lượng không đổi, nâng từ từ nhiệt độ lò đến 1 000°C và giữ ở nhiệt độ đó không ít hơn 1 giờ, sau đó, làm nguội trong bình hút ẩm và đem cân.

2.1.4. Tính kết quả

Hàm lượng chất bốc khi nung (X_1), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$X_1 = \frac{(g - g_1) \cdot 100}{G},$$

trong đó:

g — khối lượng chén nung và lượng cân trước khi nung, tính bằng *g*;

g_1 — khối lượng chén nung và lượng cân sau khi nung, tính bằng *g*;

G — lượng cân mẫu, tính bằng g.

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

2.2. Xác định hàm lượng silic dioxit

2.2.1. Nội dung

Dùng natri cacbonat khan để phá hủy mẫu, khử nước của silic dioxit trong môi trường axit clohiđric, nung và xử lý bằng axit flohidric để tách silic ở dạng silic tetraflorua. Silic dioxit được xác định sau hai lần bay hơi.

2.2.2. Thuốc thử và dụng cụ

Axit clohidric, dung dịch 1 : 1 và 5 : 95

Axit sunfuric

Axit flohidric, dung dịch 40%

Bạc nitrat, dung dịch 1%

Kali pirosunfat
Kali cacbonat khan
Natri cacbonat khan
Chén nung bằng platin

2.2.3. Tiến hành phân tích

Bỏ vào chén nung bằng platin 0,5 g mẫu đã được sấy ở 105 — 110°C, 5 — 7 g natri cacbonat khan hoặc hỗn hợp natri cacbonat khan và kali cacbonat khan theo tỷ lệ 1 : 1 và cẩn thận trộn đều lượng chứa. Dùng nắp platin đậy chén nung lại và tăng từ từ nhiệt độ lò nung đến 950 — 1 000°C, làm nóng chảy trong lò Múp trong 30 phút. Sau khi để nguội, chuyển chén nung có nắp vào bát sứ có đường kính 10 — 12 *cm*, dung tích 200 *ml*. Dùng tấm kính đậy chén lại, cẩn thận phân hủy hợp chất nóng chảy bằng 50 *ml* axit clohidric (1 : 1). Sau đó, dùng nước cất nóng có pha vài giọt axit clohidric để rửa chén nung và nắp, thu nước rửa vào bát sứ. Nếu hợp chất nóng chảy còn dính vào thành chén nung, phải đun chén với một lượng nhỏ axit clohidric trên bếp điện cho tan hết rồi chuyển cả vào bát sứ. Làm bay hơi dung dịch trong bát trên bếp cách thủy cho đến khô. Sấy phần còn lại cho đến khi hết hẳn axit clohidric (xác định theo mùi) và cẩn thận dùng dũa thủy tinh có đầu tròn đầm nát những cục tạo thành.

Để bát sứ trên bếp cách thủy 1 giờ, sau khi để nguội, thêm vào bát 30 *ml* axit clohidric đậm đặc, để yên 10 phút và thêm 80 — 100 *ml* nước cất nóng. Trộn đều hỗn hợp trong bát, đem lọc qua giấy lọc định lượng. Dùng nước nóng rửa phần kết tủa trên phễu cho đến khi hết ion clo (không có phản ứng với dung dịch bạc nitrat 1%). Chuyển dịch lọc và nước rửa vào bát sứ đó và lại làm bay hơi trên bếp cách thủy cho đến khô. Đem sấy bát sứ có chứa cặn khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 115 — 117°C trong 1 giờ. Sau khi để nguội, đổ vào bát 10 — 15 *ml* axit clohidric đậm đặc, để yên trong 10 phút, thêm 40 — 50 *ml* nước nóng và lọc kết tủa của axit silicic lên một tờ giấy lọc định lượng khác. Dùng dung dịch axit clohidric loãng (5 : 95) để rửa kết tủa trên phễu vài lần, sau đó dùng nước nóng rửa cho đến hết ion clo trong nước rửa (không có phản ứng với dung dịch bạc nitrat 1%).

Chuyển lượng axit silicic đã rửa sạch, nhận được sau hai lần kết tủa, vào chén nung platin đã được cân trước, sấy,

tro hóa và nung ở nhiệt độ 1 000°C trong 1 giờ. làm nguội trong bình hút ẩm và đem cân. Lặp lại quá trình nung (mỗi lần 10 phút) cho đến khối lượng không đổi.

Dùng vài giọt nước thấm ướt kết tủa vừa nung, thêm 0,5 *ml* axit sunfuric đậm đặc và 8 — 10 *ml* axit flohidric, dung dịch 40%. Làm bay hơi đến khô lượng chứa trong chén nung trên bếp điện kín hay trên bếp cách cát. Sau đó, đem nung chén có kết tủa ở nhiệt độ 1 000 — 1 100°C trong 15 phút để đuổi hết axit sunfuric, để nguội trong bình hút ẩm và cân.

Làm nóng chảy phần còn lại trong chén nung với 2 — 3 g kali pirosunfat. Dùng axit clohidric để hòa tan hợp chất nóng chảy, nhập chung dung dịch nhận được với dịch lọc và nước rửa sau hai lần tách axit silicic (dung dịch 1).

2.2.4. Tính kết quả

Hàm lượng silic dioxit (X_2), tính bằng phần trăm theo công thức:

$$X_2 = \frac{(g - g_1) \cdot 100}{G},$$

trong đó:

g — khối lượng của chén nung và silic dioxit trước khi xử lý bằng axit flohidric, tính bằng g;

g_1 — khối lượng của chén nung và silic dioxit sau khi xử lý bằng axit flohidric, tính bằng g;

G — lượng cân mẫu, tính bằng g.

Chênh lệch giữa hai kết quả phân tích song song không được quá 0,60% tuyệt đối.

2.3. Xác định tổng hàm lượng nhôm oxit, sắt oxit và titan dioxit.

2.3.1. Nội dung

Dùng amoni hidroxit để kết tủa nhôm, sắt và titan ở dạng các hidroxit, sau đó nung và cân ở dạng các oxit.

2.3.2. Thuốc thử và dung dịch

Axit sunfuric loãng 1 : 9

Bạc nitrat, dung dịch 1%

Amoni hidroxit, dung dịch 25%

Kali pirosunfat

Amoni nitrat, dung dịch 2%, thêm amoni hidroxit cho đến khi đổi màu metyla đỏ.

Metyla đỏ, dung dịch 0,1% trong nước — rượu, chuẩn bị bằng cách: hòa tan 0,1 g metyla đỏ vào 60 ml etanola trong bình định mức, dung tích 100 ml, đổ nước đến vạch mức, lắc đều.

2.3.3. Tiến hành phân tích

Đem cô dung dịch 1 (nhận được sau hai lần tách axit silicic) trên bếp cách thủy cho đến khi còn 150 — 200 *ml*, cho vào đó vài mảnh giấy lọc không tàn, đun cho đến gần sôi (80 — 90° C), không để nguội, thêm 2 — 3 giọt metyla đỏ và nhỏ từ từ amoni hydroxit xuống cốc cho đến khi màu của dung dịch chuyển từ đỏ sang vàng và có mùi nhẹ của amoniac. Lặp lại quá trình kết tủa như trên 1 lần nữa. Sau đó, đun dung dịch và kết tủa đến sôi, để yên cho kết tủa lắng xuống và lọc qua giấy lọc định lượng. Dùng dung dịch amoni nitrat nóng, nồng độ 2 % để rửa kết tủa cho đến khi dịch lọc hết ion clo (thử với dung dịch bạc nitrat 1 %).

Dịch lọc giữ lại để xác định hàm lượng canxi oxit và magie oxit (dung dịch 2).

Cho kết tủa (dung dịch 2) và giấy lọc vào chén nung platin, đã được cân trước, sấy, tro hóa và nung ở nhiệt độ 1200° C trong 1 giờ 30 phút.

Lặp lại quá trình nung (mỗi lần 20 phút) cho đến khối lượng không đổi. Làm nguội trong bình hút ẩm và cân.

Dùng 5 — 7 *g* kali pirosunfat để làm nóng chảy kết tủa vừa thu được. Để nguội và hòa tan hỗn hợp nóng chảy vào 150 *ml* axit sunfuric loãng 1 : 9, chuyển vào bình định mức dung tích 250 *ml*, thêm nước đến vạch mức và lắc đều (dung dịch 3). Dung dịch này dùng để xác định hàm lượng sắt oxit và titan dioxit.

2.3.4. Tính kết quả

Tổng hàm lượng nhôm oxit, sắt oxit và titan dioxit (X_3), tính bằng phần trăm theo công thức:

$$X_3 = \frac{g \cdot 100}{G}$$

trong đó:

g — khối lượng kết tủa nhôm, sắt oxit và titan dioxit, tính bằng *g*;

G — lượng cân mẫu, tính bằng *g*.

Chênh lệch giữa kết quả của hai phép xác định song song không được quá 0,20 % tuyệt đối.

2.4. Xác định hàm lượng sắt oxit (phương pháp so màu)

2.4.1. Nội dung

Phương pháp này dựa trên cơ sở đo mật độ quang của phức chất sắt — trisunfoxalixilat, tạo thành trong môi trường amoni hidroxit.

2.4.2. Dụng cụ, thuốc thử và dung dịch

Máy so màu quang điện

Amoni hidroxit, dung dịch 25 %

Axit sunfuric pha loãng 1 : 9

Axit clohidric pha loãng 1 : 1

Axit sunfoxalixilic, dung dịch 30 %

Amoni tactrat trung tính, dung dịch 25 %

Sắt oxit (tinh khiết hóa học).

Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn gốc của sắt oxit như sau: cho 0,1 *g* sắt oxit, đã được sấy khô ở 10 5— 110° C, vào bình nón dung tích 500 *ml*, thêm vào đó 50 *ml* axit clohidric pha loãng 1 : 1, dùng tấm kính tròn đậy lại. đun hỗn hợp trên bếp cách thủy đến khi hòa tan hoàn toàn, để nguội, chuyển vào bình định mức dung tích 1000 *ml*, thêm nước đến vạch mức và lắc đều. 1 *ml* dung dịch tiêu chuẩn gốc chứa 0,0001 *g* sắt oxit.

Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn để phân tích như sau: dùng pipet lấy 20 *ml* dung dịch tiêu chuẩn gốc, cho vào bình định mức dung tích 100 *ml*, thêm 1 *ml* axit sunfuric pha loãng 1 : 9, thêm nước đến vạch mức và lắc đều.

1 *ml* dung dịch này chứa 0,00002 *g* sắt oxit.

2.4.3. Tiến hành phân tích

Dùng pipet lấy 5 — 10 *ml* dung dịch 3, cho vào bình định mức dung tích 100 *ml*, thêm 2 *ml* dung dịch amoni tactrat 25 %, 15 — 20 *ml* dung dịch axit sunfoxalixilic, thêm từ từ dung dịch amoni hidroxit cho đến khi xuất hiện màu vàng bền vững và thêm dư 5 *ml* amoni hidroxit.

Sau đó, làm nguội dung dịch, thêm nước đến vạch mức, lắc đều và đo mật độ quang trên máy so màu quang điện với

kính lọc sáng màu xanh (ở khoảng độ dài sóng 400 — 450μm), trong cuvet dày 30 — 50 mm.

Xác định hàm lượng sắt oxit trên đồ thị chuẩn.

Dựng đồ thị chuẩn

Lấy vào các bình định mức, dung tích 100 ml lần lượt các dung dịch tiêu chuẩn để phân tích : 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 ml, như vậy tương ứng có 0,00002; 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005 g sắt oxit. Cho vào mỗi bình 2 ml dung dịch amoni tactrat 25 %, 15 — 20 ml axit sunfoxalixilic, sau đó, cho từ từ dung dịch amoni hidroxit vào cho đến khi dung dịch có màu vàng và cho dư 5 ml. Thêm nước vào các bình đến vạch mức và lắc đều. Đo mật độ quang của các dung dịch trên máy so màu quang điện với kính lọc ánh sáng màu xanh trong cuvet dày 30 — 50 mm. Dựa vào giá trị mật độ quang đo được và nồng độ sắt oxit tương ứng để dựng đồ thị chuẩn.

2.4.2. Tính kết quả

Hàm lượng sắt oxit (X_4), tính bằng phần trăm, theo công thức :

$$X_4 = \frac{g \cdot 250 \cdot 100}{V \cdot G}$$

trong đó :

g — hàm lượng sắt oxit tìm được trên đồ thị chuẩn, tính bằng g;

250 — tổng thể tích của dung dịch thử, tính bằng ml;

V — phần dung dịch lấy để thử, tính bằng ml;

G — lượng cân mẫu, tính bằng g.

Chênh lệch giữa kết quả của hai phép xác định song song không được vượt quá 0,10 % tuyệt đối.

2.5. Xác định hàm lượng titan dioxit (phương pháp so màu)

2.5.1. Nội dung

Phương pháp này dựa trên cơ sở đo mật độ quang của phức chất màu vàng, tạo thành khi titan tác dụng với hidro peoxit.

2.5.2. Dụng cụ, thuốc thử và dung dịch

Máy so màu quang điện

Axit sunfuric, dung dịch 10 % và 5 %

Hidro peoxit, dung dịch 3 %

Kali pirosunfat

Axit photphoric.

Titan dioxit; chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn titan sunfat như sau: cân 0,5 *g* titan dioxit, đã nung trước ở 1000° *C*, làm nóng chảy lượng cân trong chén nung platin với 6 — 7 *g* kali pirosunfat. Sau đó để nguội, đem hòa tan hỗn hợp nóng chảy vào 150 *ml* dung dịch axit sunfuric 10 % và đun nóng. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1000 *ml*, thêm axit sunfuric 5 % đến vạch mức, lắc đều.

1 *ml* dung dịch này chứa 0,0002 *g* titan dioxit

2.5.3. Tiến hành phân tích

Cho vào chén nung platin 0,2 *g* mẫu, 4 — 5 *g* hỗn hợp natri cacbonat và borac với tỷ lệ 1 : 1, trộn đều, làm nóng chảy trong lò Mup ở nhiệt độ 850 — 900° *C* trong 3 — 5 phút. Dùng dung dịch axit sunfuric 5 % để phân hủy hỗn hợp đó. Sau đó, chuyển vào bình định mức dung tích 100 *ml*, thêm 2 — 3 giọt axit photphoric, 3 *ml* dung dịch hidro peoxit 3 %, thêm dung dịch axit sunfuric 5 % đến vạch mức, lắc đều và đem so màu. Đồng thời phải chuẩn bị một dung dịch so sánh trong bình định mức, dung tích 50 *ml*. Muốn vậy, cho vào đó 25 *ml* dung dịch 3 và tất cả các thuốc thử đã dùng với lượng tương ứng, trừ hidro peoxit. Hàm lượng titan dioxit xác định theo đồ thị chuẩn.

Dựng đồ thị chuẩn

Dùng pipét lấy vào các bình định mức, dung tích 100 *ml*, lần lượt các phần dung dịch tiêu chuẩn của titan: 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 8,0; 10,0 và 15,0 *ml*, như vậy tương ứng với 0,0001; 0,0002; 0,0006; 0,0016; 0,0020 và 0,0030 *g* titan dioxit. Cho vào mỗi bình 2 — 3 giọt axit photphoric, 3 *ml* dung dịch hidro peoxit 3 %, thêm dung dịch axit sunfuric 5 % cho đến vạch mức, lắc đều. Đo mật độ quang của các dung dịch trên máy so màu quang điện với kính lọc ánh sáng màu xanh (độ dài sóng từ 400 — 500 μm) trong cuvet dày 20 *mm*.

Dựa vào giá trị mật độ quang đo được và nồng độ tương ứng của titan dioxit để dựng đồ thị chuẩn.

2.5.4. Tính kết quả

Hàm lượng titan dioxit (X_5), tính bằng phần trăm theo công thức:

$$X_5 = \frac{g \cdot 100}{G},$$

trong đó:

g — hàm lượng titan dioxit tìm được trên đồ thị chuẩn, tính bằng *g*;

G — lượng cân mẫu, tính bằng *g*.

Chênh lệch giữa kết quả của hai phép xác định song song không được quá 0,05 % tuyệt đối.

2.6. Xác định hàm lượng nhôm oxit bằng phương pháp complexon

2.6.1. Nội dung

Phương pháp này dựa trên cơ sở nhôm tạo thành phức chất với EDTA trong môi trường PH = 5,7, sau đó cho natri florua để tạo thành phức chất bền vững hơn giữa nhôm với flo. Dùng kẽm axêtat để chuẩn lượng EDTA được giải phóng ra với chỉ thị xilenon và tính chuyển ra hàm lượng nhôm oxit.

2.6.2. Thuốc thử và dung dịch

Natri cacbonat khan

Natri tetraborat khan

Axit clohidric, pha loãng 1 : 3 và 1N

Axit sunfoxalixilic, dung dịch 30%.

Chỉ thị xilenon da cam chuẩn bị bằng cách sau: trộn đều 0,1g chỉ thị với 10g natri clorua.

Kẽm axatat, dung dịch 0,05N chuẩn bị bằng cách sau: hòa tan 10,792*g* thuốc thử vào nước, thêm 2*ml* axit axetic và đổ thêm nước đến 1000*ml*, lắc đều.

Natri hidroxit, dung dịch 30% và 50%

Axit axetic, dung dịch 2N

Dung dịch đệm có PH = 5,7

Dung dịch nhôm clorua được chuẩn bị như sau: hòa tan 0,6500 — 0,6600*g* nhôm loại đặc biệt tinh khiết vào 25*ml* natri hidroxit dung dịch 50%, trung hòa bằng axit clohidric và thêm một lượng dư khoảng 150*ml*, đổ nước đến 1000*ml*, lắc đều.

Natri florua, dung dịch 3%

Trilon B, dung dịch 0,05N

Xác định độ chuẩn của dung dịch trilon B theo nhôm oxit

Cho 10*ml* dung dịch tiêu chuẩn nhôm clorua vào bình nón dung tích 300*ml*, thêm 70 — 100*ml* nước, 2 — 3*ml* axit clohidric và 25*ml* dung dịch trilon B. Đun dung dịch trong bình đến 70 — 80°C, trung hòa bằng dung dịch amoni hidroxit cho đến khi có sự đổi màu của giấy công gô, thêm 10 — 15*ml* dung dịch đệm PH = 5,7, 5—7 giọt chỉ thị xilenon da cam và dùng dung dịch kẽm axetat để chuẩn lượng trilon B dư cho đến khi có sự chuyển màu của dung dịch từ vàng sang tím hồng. Cho vào dung dịch vừa chuẩn 30*ml* natri florua, dung dịch 3% và lại dùng kẽm axetat để chuẩn lượng trilon B vừa được giải phóng ra, cho đến khi có sự chuyển màu từ vàng sang tím hồng.

Độ chuẩn của dung dịch trilon B (T), biểu thị bằng gam nhôm oxit, tính theo công thức:

$$T = \frac{10 \cdot T_0}{V \cdot K},$$

trong đó:

T_0 — độ chuẩn của dung dịch tiêu chuẩn nhôm clorua, biểu thị bằng gam nhôm oxit;

10 — thể tích dung dịch tiêu chuẩn nhôm clorua, tính bằng *ml*;

V — thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu tốn trong phép chuẩn độ, tính bằng *ml*;

K — tỉ số giữa dung dịch trilon B và kẽm axetat.

Tỉ số giữa dung dịch trilon B và kẽm axetat được lập bằng cách sau: dùng pipet lấy 10*ml* trilon B, dung dịch 0,05N cho vào bình định mức dung tích 300*ml*, thêm khoảng 100*ml* nước, 10*ml* dung dịch đệm có PH = 5,7, 5 — 7 giọt chỉ thị xilenon da cam và dùng kẽm axetat để chuẩn cho đến khi có sự chuyển màu từ vàng sang tím hồng.

Tiến hành không ít hơn 3 phép chuẩn để xác định tỉ số của các dung dịch và lấy giá trị trung bình cộng các thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu tốn trong các phép chuẩn độ, tính bằng *ml*.

Tỉ số giữa các dung dịch (K), tính theo công thức:

$$K = \frac{V}{V_1},$$

trong đó:

V — thể tích dung dịch trilon B, dùng để lập tỉ số, tính bằng *ml*;

V_1 — thể tích dung dịch kẽm axetat, tiêu tốn trong phép chuẩn độ, tính bằng *ml*,

2.6.3. Tiến hành phân tích

Trộn 0,5*g* lượng cân mẫu với 5 — 6 gam hỗn hợp của natri cacbonat khan và natri tetraborac khan (1 : 1) và cẩn thận làm nóng chảy trong lò Mup ở 900 — 950°C, giữ hỗn hợp nóng chảy 3 — 5 phút ở thời điểm nóng chảy.

Đổ hỗn hợp nóng chảy đã nguội vào cốc, cho vào đó 100*ml* axit clohidric (pha loãng 1 : 3), sau đó, đun hợp chất cho đến hòa tan hoàn toàn, làm nguội dung dịch và chuyển vào bình định mức dung tích 250*ml*, thêm nước đến vạch mức, lắc đều (dung dịch 4).

Lấy 100*ml* dung dịch, cho vào cốc có dung tích 250*ml*, thêm vào cốc 30*ml* natri hidroxit, đun trên bếp cho tới sôi, để sôi 1 — 2 phút. Sau khi dung dịch nguội, chuyển tất cả vào bình định mức dung dịch 250*ml*, thêm nước cất tới vạch và lắc đều. Lọc dung dịch qua giấy lọc định lượng vào bình nón đã sấy khô. Dùng pipet lấy 100*ml* dung dịch trong bình nón, cho vào cốc dung tích 250*ml*, thêm vào cốc 25 — 30*ml* dung dịch trilon B 0,05N và vài giọt fenolftalein 0,1%. Nhỏ từ từ từng giọt axit clohidric (1 : 1) cho tới khi mất màu hồng (dùng axit clohidric và natri hidroxit dung dịch 10% để điều chỉnh), thêm vào cốc 15 — 20*ml* dung dịch đệm có PH = 5,7, đun dung dịch cho tới 50 — 60°C, thêm vào cốc 2 — 3 giọt xilenon da cam — dung dịch có màu vàng. Dùng kẽm axetat, dung dịch 0,05N để chuẩn lượng trilon B dư cho tới khi dung dịch có màu tím hồng. Thêm vào cốc 30*ml* natri florua dung dịch 3%, đun sôi dung dịch 1—2 phút, thêm vài giọt xilenon da cam nữa. Để nguội dung dịch tới 50 — 60°C và lại dùng kẽm axetat dung dịch 0,05N để chuẩn lượng trilon B vừa được giải phóng ra cho đến khi có sự chuyển màu của dung dịch từ vàng sang tím hồng.

2.6.4. Tính kết quả

Hàm lượng nhôm oxit (X_6), tính bằng phần trăm theo công thức:

$$X_6 = \frac{X.K.250}{V_1.G} . T. 100,$$

trong đó:

V — thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu tốn trong phép chuẩn lượng trilon B được giải phóng ra, tính bằng *ml*;

K — tỉ số giữa dung dịch trilon B và kẽm axetat;

T — độ chuẩn của dung dịch trilon B, biểu thị bằng gam nhôm oxit;

V_1 — thể tích dung dịch lấy ra để phân tích, tính bằng *ml*;

250 — thể tích ban đầu của dung dịch, tính bằng *ml*;

G — lượng cân mẫu, tính bằng g.

Chênh lệch giữa kết quả của hai phép xác định song song không được vượt quá 0,20% tuyệt đối.

Phương pháp này được coi là phương pháp trọng tài để xác định hàm lượng nhôm oxit.

2.6.5. Cho phép xác định hàm lượng nhôm oxit (X_6), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$X_6 = X_3 - (X_4 + X_5),$$

trong đó:

X_3 — tổng hàm lượng nhôm, sắt oxit và titan dioxit, tính bằng %;

X_4 — hàm lượng sắt oxit, tính bằng %;

X_5 — hàm lượng titan dioxit, tính bằng %.

Chênh lệch giữa kết quả của hai phép xác định song song không được vượt quá 0,20% tuyệt đối.

2.7. Xác định hàm lượng canxi oxit

2.7.1. Nội dung

Kết tủa canxi ở dạng muối oxalat, hòa tan kết tủa vào axit sunfuric và dùng kali pemanganat để chuẩn lượng axit oxalic.

2.7.2. Thuốc thử và dung dịch

Axit oxalic, dung dịch 0,1N, chuẩn bị từ fiexanan

Axit sunfuric, dung dịch 5%

Amoni hidroxit, dung dịch 25%

Amoni oxalat, dung dịch 5%

Metyla da cam, dung dịch 0,1% trong nước

Kali pemanganat, dung dịch 0,1N chuẩn bị như sau: hòa tan 3,16g kali pemanganat vào 1 lít nước và đựng trong lọ thủy tinh tối không ít hơn 5 ngày. Sau đó cẩn thận dùng bông thủy tinh lọc dung dịch vừa nhận được vào một lọ thủy tinh mầu tối khác.

Độ chuẩn của dung dịch kali pemanganat xác định theo dung dịch axit oxalic trong điều kiện tiến hành phân tích.

2.7.3. Tiến hành phân tích

Dùng axit clohidric với chỉ thị metyla da cam để axit hóa dịch lọc nhận được sau khi dùng amoni hidroxit để tách tổng các oxit nhôm, sắt và titan (dung dịch 2). Đem cô dung dịch đến khi còn lại khoảng 150*ml*, đun sôi và vừa khuấy vừa thêm vào đó 20*ml* dung dịch amoni oxalat bão hòa. Sau đó, dùng amoni hidroxit để trung hòa cho đến khi dung dịch có màu vàng, tiếp tục đun sôi 1 – 2 phút, để yên ở chỗ ấm khoảng 2 – 3 giờ. Lọc kết tủa của canxi oxalat trên giấy lọc định lượng và dùng nước có 0,1% amoni oxalat để rửa kết tủa từ 3 – 4 lần. Sau đó, rửa vài lần bằng nước có vài giọt amoni hidroxit. Kiểm tra nết ion oxalat trong nước rửa bằng cách sau: lấy vào ống nghiệm khoảng 2*ml* dịch lọc, thêm 2 – 3 giọt axit sunfuric, 1 giọt dung dịch kali pemanganat 0,1N và đun đến 70 – 80°C. Nếu đã rửa sạch hoàn toàn ion oxalat thì dung dịch phải còn giữ nguyên màu hồng. Dịch lọc sau khi tách canxi phải giữ lại để xác định hàm lượng magie oxit (dung dịch 5).

Cho phễu có chứa kết tủa đã rửa sạch vào cốc đã dùng để làm kết tủa, thêm vào đó 100*ml* axit sunfuric dung dịch 5%, đun dung dịch đến nhiệt độ 80°C và dùng kali pemanganat, dung dịch 0,1N để chuẩn cho đến khi dung dịch không mất màu hồng trong 1 phút.

2.7.4. Tính kết quả

Hàm lượng canxi oxit (X_7), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$X_7 = \frac{V \cdot T \cdot 100}{G},$$

trong đó:

V — thể tích của dung dịch kali pemanganat 0,1N tiêu tốn trong phép chuẩn độ, tính bằng *ml*;

T — độ chuẩn của dung dịch kali pemanganat 0,1N, biểu thị bằng gam canxi oxit;

G — lượng cân mẫu, tính bằng *g*.

Chênh lệch giữa kết quả của hai phép xác định song song không được vượt quá 0,20% tuyệt đối.

2.8. Xác định hàm lượng magie oxit (phương pháp complexon)

2.8.1. Nội dung

Kết tủa magie ở dạng muối magiê amoni photphat, hòa tan kết tủa vào axit clohidric và chuẩn độ ngược bằng trilon B với chỉ thị Eriocrom T đen.

2.8.2. Thuốc thử và dung dịch

Amoni photphat kép, dung dịch 10%

Amoni hidroxit, dung dịch 25% và 2,5%

Axit clohidric, dung dịch pha loãng 1 : 1

Axit sunfuric

Amoni clorua

Chỉ thị màu eriocrom T đen

Giấy chỉ thị màu congo

Magiê sunfat, ficxanan

Đồng sunfat, dung dịch 0,1 N được chuẩn bị như sau: hòa tan 12,5 *g* đồng sunfat vào nước, đổ thêm 2 *ml* axit sunfuric đậm đặc và thêm nước đến 1000 *ml*, lắc đều.

Dung dịch đệm amoni hidroxit với PH = 10 được chuẩn bị như sau: hòa tan 67,5 *g* amoni clorua vào nước, thêm 570 *ml* dung dịch amoni hidroxit 25% và thêm nước đến 1000 *ml*, lắc đều.

Trilon B (muối dinatri của etylendiamin tetraxetic), dung dịch 0,05 N chuẩn bị như sau: hòa tan 9,306 *g* trilon B vào 1000 *ml* nước và lắc đều.

Dung dịch tiêu chuẩn của magiê sunfat, chuẩn bị từ ficxanan magie sunfat 0,1 N. Độ chuẩn của dung dịch này theo magie oxit bằng 0,002016 *g/ml*.

2.8.3. Xác định độ chuẩn của dung dịch trilon B theo magie oxit

Dùng pipet lấy 10 *ml* magie sunfat (dung dịch 0,1 N), cho vào bình nón dung tích 300 *ml*, thêm vào đó khoảng 100 *ml* nước, 30 – 50 *ml* dung dịch trilon B, 10 *ml* dung dịch đệm amoni hidroxit và 5 – 7 giọt eriocrom T đen. Dùng dung dịch đồng sunfat 0,1 N để chuẩn lượng dung dịch trilon B dư cho đến khi màu của dung dịch chuyển từ xanh sang tím. Khi xác định độ chuẩn của dung dịch trilon B theo magie oxit phải tiến hành không ít hơn 3 phép chuẩn.

Độ chuẩn của dung dịch trilon B (T), biểu thị bằng *g/ml* magie oxit, tính theo công thức:

$$T = \frac{T_0 \cdot V}{V_1 - KV_2},$$

trong đó:

T_0 – độ chuẩn của dung dịch tiêu chuẩn magie sunfat, biểu thị bằng *g/ml* magie oxit;

V – thể tích dung dịch tiêu chuẩn magie sunfat 0,1 N, dùng để xác định độ chuẩn của dung dịch trilon B, tính bằng *ml*;

V_1 – thể tích dung dịch trilon B, tính bằng *ml*;

V_2 – thể tích của dung dịch đồng sunfat, tiêu tốn trong phép chuẩn lượng dư dung dịch trilon B, tính bằng *ml*;

K – tỉ số giữa dung dịch trilon B và đồng sunfat.

2.8.4. Xác định tỷ số giữa dung dịch trilon B và đồng sunfat

Tỉ số giữa dung dịch trilon B và đồng sunfat xác định như sau: dùng pipet lấy 10 *ml* dung dịch trilon B 0,05 N, cho vào bình nón dung tích 300 *ml*, thêm khoảng 100 *ml* nước, 10 *ml* dung dịch đệm amoni hidroxit, 5 – 7 giọt chỉ thị eriocrom T đen và chuẩn bằng đồng sunfat cho đến khi màu của dung dịch chuyển từ xanh sang tím. Tiến hành không ít hơn 3 phép chuẩn độ và kết quả cuối cùng là trung bình cộng các thể tích dung dịch đồng sunfat, tính bằng *ml*, đã tiêu tốn trong các phép chuẩn độ.

Tỉ số giữa dung dịch trilon B và đồng sunfat (K), tính theo công thức:

$$K = \frac{V}{V_1},$$

trong đó:

V — thể tích của dung dịch trilon B, tính bằng *ml*;

V_1 — thể tích dung dịch đồng sunfat đã tiêu tốn trong phép chuẩn độ, tính bằng *ml*.

2.8.5. Tiến hành phân tích

Dùng axit để axit hóa dịch lọc sau khi tách canxi oxit (dung dịch 5) với chỉ thị metyla đỏ, cô dung dịch này cho đến khi còn lại khoảng 120 — 150 *ml*, thêm 15 — 20 *ml* dung dịch amoni photphat kép 10% và vừa khuấy vừa đổ từ từ dung dịch amoni hidroxit 25% cho đến khi dung dịch có màu vàng. Sau đó, thêm một lượng dư amoni hidroxit, khuấy đều và để yên 12 — 15 giờ.

Lọc kết tủa trên giấy lọc định lượng. Dùng dung dịch amoni hidroxit 25% để rửa cốc và kết tủa.

Cho 10 — 15 *ml* axit clohidric loãng (1:1) vào cốc đã dùng để kết tủa magie, đun cho đến khi sôi và hòa tan kết tủa trên phễu vào dung dịch đó. Chuyển dịch lọc vào bình nón, dung tích 300 *ml*, dùng nước nóng rửa sạch cốc và phễu.

Cho vào dung dịch vừa thu được 15 — 20 *ml* dung dịch trilon B 0,05 N, trung hòa bằng amoni hidroxit với chỉ thị công gô cho đến khi màu của giấy công gô biến thành màu đỏ, thêm 10 — 15 *ml* dung dịch đệm amoni hidroxit với PH = 10 và 5 — 7 giọt chỉ thị màu eriocrom T đen. Dùng dung dịch đồng sunfat 0,1 N để chuẩn lượng dư của trilon B cho đến khi màu của dung dịch chuyển từ xanh sang tím.

2.8.6. Tính kết quả

Hàm lượng magie oxit (X_8), tính bằng phần trăm theo công thức:

$$X_8 = \frac{(V - K \cdot V_1) \cdot T \cdot 100}{G},$$

trong đó:

V — thể tích của dung dịch trilon B cho vào dung dịch phân tích, tính bằng *ml*;

V_1 — thể tích dung dịch đồng sunfat, tiêu tốn trong phép chuẩn độ, tính bằng *ml*;

K — tỉ số giữa dung dịch trilon B và đồng sunfat;

T — độ chuẩn của dung dịch trilon B, biểu thị bằng *g/ml* magie oxit;

G — lượng cân mẫu, tính bằng *g*.

Chênh lệch giữa kết quả của hai phép xác định song song không được vượt quá 0,10% tuyệt đối.

2.9. Xác định tổng hàm lượng oxit kim loại kiềm

2.9.1. Nội dung

Chuyển các oxit kim loại kiềm về dạng muối sunfat, tách các oxit silic, nhôm, sắt, titan, canxi và magie ra khỏi mẫu. Đem sấy, nung, cân lượng muối sunfat của kim loại kiềm và từ đó tính chuyển ra oxit kim loại kiềm.

2.9.2. Thuốc thử và dung dịch

Axit flohidric, dung dịch 40%

Axit sunfuric đậm đặc

Amoni hidroxit, dung dịch 25%

Amoni oxalat, dung dịch bão hòa.

8 — Oxiquinoline (C_9H_6OH) dung dịch 1,5% chuẩn bị như sau: hòa tan 1,5 *g* 8 — oxiquinoline vào 3 *ml* axit clohidric pha loãng 1:1 trong bình định mức dung tích 100 *ml*, thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

2.9.3. Tiến hành phân tích

Cho 0,5 *g* mẫu vào chén nung platin, dùng vài giọt nước thấm ướt đều mẫu, thêm 2 *ml* axit sunfuric, 7 — 8 *ml* axit flohidric và làm bay hơi trên bếp điện kín hay bếp cách cát cho đến khô. Nung phần còn lại trong chén ở nhiệt độ 600°C trong 10 phút, để nguội, thêm vào đó 30 — 40 *ml* nước nóng có 4 *ml* dung dịch amoni hidroxit, trộn đều, tiếp tục đun nóng và lọc kết tủa trên giấy lọc định lượng.

Chuyển dịch lọc vào cốc dung tích 200 — 250 *ml* và dùng một lượng nhỏ nước nóng để rửa kết tủa trên phễu. Nhập nước rửa chung với dịch lọc. Đun dịch lọc đến sôi, cho vào đó 3 *ml* amoni oxalat — dung dịch bão hòa và đem cô trên bếp cách thủy cho đến khi còn lại khoảng 10 — 15 *ml*.

Để kết tủa lượng nhôm và magie còn lại trong dung dịch phải thêm vào đó 2 *ml* dung dịch amoni oxalat 25% và 6 — 10 *ml* dung dịch 8—oxiquinoline cho đến khi xuất hiện màu vàng của lớp chất lỏng phía trên kết tủa.

Đun dung dịch ở nhiệt độ 60 — 70°C trong 5 phút, để yên ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ và lọc qua giấy lọc định lượng. Chuyển dịch lọc vào chén nung platin. Dùng nước rửa kết tủa trên phễu vài lần, nhập chung nước rửa vào chén nung có dịch lọc. Làm bay hơi lượng chứa trong chén cho đến khô, đun cẩn thận để đẩy hết các muối amoni. Sau đó, đem nung chén có chứa kết tủa ở nhiệt độ 650 — 700°C trong 10 phút, để nguội trong bình hút ẩm và cân.

Hòa tan muối sunfat của kim loại kiềm vừa thu được vào nước. Trường hợp còn lại cặn không tan phải lọc rửa và nung phễu có cặn trong chén nung platin đã được dùng để cô, nung trong 10 phút, để nguội trong bình hút ẩm và cân.

2.9.4. Tính kết quả

Tổng hàm lượng kim loại kiềm (X_9), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$X_9 = \frac{(G_1 - G_2) \cdot 0{,}488 \cdot 100}{G}$$

trong đó:

G_1 — khối lượng của chén và kết tủa, tính bằng g;

G_2 — khối lượng của chén và cặn không tan trong nước, tính bằng g;

0,488 — hệ số trung bình của phép tính chuyển các muối sunfat kim loại kiềm ra các oxit;

G — lượng cân mẫu, tính bằng g.

Chênh lệch giữa kết quả của hai phép xác định song song không được quá 0,5% tuyệt đối.

2.10. Xác định hàm lượng kali oxit và natri oxit bằng quang kế ngọn lửa

2.10.1. Nội dung

Tách silic dioxit từ mẫu phân tích, sau đó chuyển các hợp chất kali và natri vào dung dịch axit clohidric và xác định các oxit đó trên quang kế ngọn lửa với các tấm kính lọc có độ dài sóng 589 μm (dùng cho natri) và 768 μm (dùng cho kali).

2.10.2. Dụng cụ, thuốc thử và dung dịch

Quang kế ngọn lửa
Natri clorua
Nhôm nitrat
Canxi cacbonat
Axit clohidric
Axit flohidric
Axit sunfuric
Kali clorua
Sắt oxit « tinh khiết hóa học ».

Dung dịch tiêu chuẩn natri clorua — kali clorua được chuẩn bị như sau: cân 0,2829 *g* natri clorua và 1,5335 *g* kali clorua — đã được sấy ở nhiệt độ 110° ± 5°C trong 2 giờ, hòa tan vào nước và chuyển vào bình định mức dung tích 500 *ml*, đổ nước đến vạch mức, lắc đều.

1 *ml* dung dịch đó có 0,3 *mg* natri oxit và 2,0 *mg* kali oxit.

Dung dịch tiêu chuẩn nhôm nitrat chuẩn bị như sau: hòa 37,0 *g* nhôm nitrat vào 100 *ml* nước và 15 *ml* axit clohidric. Chuyển dung dịch vừa thu được vào bình định mức, dung tích 500 *ml*, đổ nước đến vạch mức, lắc đều.

1 *ml* dung dịch đó chứa 10 *mg* nhôm oxit.

Dung dịch tiêu chuẩn canxi clorua chuẩn bị như sau: hòa 0,893 *g* canxi cacbonat — đã được sấy trước ở nhiệt độ 110 ± 5°C trong 2 giờ, vào 200 *ml* nước và 10 *ml* axit clohidric, đun sôi cho đến khi đẩy hết khí cacbonic, sau khi nguội, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 500 *ml* và lắc đều.

1 *ml* dung dịch đó chứa 1 *mg* canxi oxit.

Dung dịch tiêu chuẩn sắt clorua chuẩn bị như sau: hòa 1,25 g sắt oxit — đã được sấy ở nhiệt độ 110 ± 5°C trong 2 giờ, vào 100 *ml* nước và 20 *ml* axit clohidric. Sau khi nguội, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 500 *ml*, đổ nước đến vạch mức và lắc đều.

1 *ml* dung dịch đó chứa 2,5 mg sắt oxit.

2.10.3. Tiến hành phân tích

Cho 0,5 g mẫu vào chén platin, dùng nước thấm ướt, thêm 0,5 *ml* axit sunfuric, 10—15 *ml* axit flohidric và để bay

hơi trên bếp cách cát cho đến khi ngừng đẩy ra khói trắng của axit sunfuric. Để đuổi hết hoàn toàn axit sunfuric phải đốt nhanh chén trên ngọn lửa của đèn khí (đưa chén lên phía trên ngọn lửa), chú ý sao cho nhiệt độ không nâng lên cao quá vì như thế có thể tạo thành muối khó tan.

Sau khi nguội, hòa tan phần còn lại vào 2 *ml* axit clohidric và khoảng 20 *ml* nước, đun trên bếp cách cát. Tiếp tục đun như vậy cho đến khi nhận được dung dịch trong suốt (nếu trong quá trình đun mà vẫn đục không mất đi thì phải lọc dung dịch). Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 100 *ml*, thêm nước đến vạch mức và lắc đều.

Đo dung dịch vừa thu được trên quang kế ngọn lửa và đồng thời dựng đồ thị chuẩn. Hàm lượng natri oxit hoặc kali oxit trong 100 *ml* được xác định trên đồ thị chuẩn.

Cho phép tiến hành đo theo phương pháp « các dung dịch giới hạn ». Trong trường hợp này trước tiên phải xác định độ chỉ trên thang chia độ của điện kế, sau đó độ chỉ của hai dung dịch quy định mà trong đó : một dung dịch có chứa ít hơn một dung dịch khác chứa nhiều hơn — lượng natri oxit hoặc kali oxit so với dung dịch thử. Dựng đồ thị theo các điểm tương ứng với độ chỉ của hai dung dịch quy định. Đặt lên trục tung độ chỉ trên thang chia độ của điện kế và trên trục hoành — nồng độ của các dung dịch quy định.

Dựng đồ thị chuẩn

Để dựng đồ thị chuẩn phải chuẩn bị hỗn hợp các dung dịch đã quy định và một dung dịch kiểm tra mà dung dịch đó ngoài natri clorua, kali clorua và axit clohidric còn chứa thêm các oxit ở dạng hòa tan của nhôm, sắt, canxi với một lượng tương ứng với thành phần trung bình trong nguyên liệu đem phân tích.

Chuẩn bị 7 dung dịch quy định và 1 dung dịch kiểm tra. Cho các dung dịch tiêu chuẩn vào bình định mức dung tích 100 *ml* với lượng như chỉ dẫn trong bảng sau, thêm nước đến vạch mức và lắc đều.

Số hiệu của dung dịch quy định	Dung dịch tiêu chuẩn, ml				Axit clohidric (ml)	Lượng chứa trong 100 ml dung dịch quy định	
	Natri clorua. Kali clorua	Nhôm nitrat	Canxi clorua	Sắt clorua		Natri oxit (mg)	Kali oxit (mg)
Dung dịch kiểm tra	10,00	15	10	10	1	3,000	20,000
1	1,25	15	10	10	1	0,375	2,500
2	2,50	15	10	10	1	0,750	5,000
3	3,75	15	10	10	1	1,125	7,500
4	5,00	15	10	10	1	1,500	10,000
5	6,25	15	10	10	1	1,875	12,500
6	7,50	15	10	10	1	2,250	15,000
7	8,75	15	10	10	1	2,625	17,500

Bảo quản các dung dịch tiêu chuẩn trong bao bì làm bằng polietylen.

Trước hết phải hiệu chỉnh quang kế ngọn lửa và khi đó phải điều chỉnh quang kế sao cho độ chỉ của điện kế tương ứng với toàn bộ thang chia độ hoặc chỉ một phần cần xác định của nó. Khi kiểm tra bằng nước, điện kế phải chỉ ở độ chia 0. Sau đó, phun từ từ dung dịch quy định và đặt kính lọc sáng của natri và kali vào máy, điều chỉnh độ chỉ tương ứng của điện kế.

Tiến hành ba phép đo cho mỗi dung dịch và mỗi kính lọc.

Dựng đồ thị theo giá trị trung bình của các giá trị đo được, đặt trên trục tung chỉ số trên thang chia độ của điện kế và trên trục hoành — hàm lượng natri oxit và kali oxit chứa trong 100 *ml* dung dịch, tính bằng *mg*.

Trước khi xác định trên đồ thị chuẩn phải kiểm tra trước bằng một vài dung dịch đã biết nồng độ.

2.10.4. Tính kết quả

Hàm lượng natri oxit hoặc kali oxit (X_{10}), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$X_{10} = \frac{g \cdot 100}{G \cdot 1000},$$

trong đó:

g — lượng natri oxit hoặc kali oxit tìm được trên đồ thị chuẩn, tính bằng *mg*;

G — lượng cân mẫu, tính bằng *mg*;

Chênh lệch giữa kết quả của hai phép xác định song song không được vượt quá 0,3% tuyệt đối.