

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 9912:2013**

**ĐẤT, ĐÁ, QUẶNG NHÓM SILICAT -  
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CANXI OXIT -  
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ COMPLEXON**

*Soils, rocks and ores of silicate group -  
Determination of calcium oxide content - Titrimetric method*

**HÀ NỘI - 2013**

### **Lời nói đầu**

TCVN 9912: 2013 do Tổng Cục Địa chất và Khoáng sản biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị Tổng Cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## Đất, đá, quặng nhóm silicat -

### Xác định hàm lượng canxi oxit - Phương pháp chuẩn độ complexon

*Soils, rocks and ores of silicate group - Determination of calcium oxide content – Titrimetric method*

#### 1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp chuẩn độ complexon xác định hàm lượng canxi oxit (CaO) từ 0,5 % trở lên trong các đá silicat, phục vụ cho điều tra cơ bản địa chất về khoáng sản, thăm dò khoáng sản.

#### 2. Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

Quy định về đơn vị đo lường.

TCVN 1-1: 2008: Bộ cục TCVN.

TCVN 1-2: 2008: Hình thức thể hiện.

TCVN về hoá chất tinh khiết Hóa chất dùng khi phân tích phải đạt loại tinh khiết phân tích (TKPT).

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

TCVN 9924:2013, Đất, đá, quặng – Quy trình gia công mẫu sử dụng cho các phương pháp phân tích hóa học, hóa lý, rơnghen, nhiệt.

#### 3. Nguyên tắc

Mẫu đem phân tích phải có cỡ hạt không lớn hơn 0,075 mm và được sấy khô trước đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ 105 °C đến 110 °C.

Mẫu sau khi phân huỷ thành dung dịch bằng cách nung chảy với natri cacbonat hoặc kali hidroxit, tách silic, nhôm, sắt, titan...dưới dạng kết tủa hidroxit bằng urotropin rồi xác định hàm lượng canxi bằng phương pháp chuẩn độ complexon ở pH 13 ± 0,5 với chỉ thị fluoresson.

#### 4. Thuật ngữ và ký hiệu

Khối lượng riêng của hóa chất được kí hiệu là (d) ngay sau tên hóa chất, ví dụ: Axit clohidric d=1,19.

## TCVN 9912:2013

Nồng độ của dung dịch pha loãng tương đối được đặt trong ngoặc đơn, ví dụ: (1+1) thì số thứ nhất là phần thể tích hóa chất gốc, số thứ hai là phần thể tích chất dung pha loãng.

$\Delta$  : Sai lệch tuyệt đối.

$\Phi$  : Đường kính.

### 5. Thiết bị - Dụng cụ

- 5.1 Cân phân tích, độ chính xác  $2 \cdot 10^{-4}$  g.
- 5.2 Lò nung, có điều khiển nhiệt độ  $1000^{\circ}\text{C}$
- 5.3 Chén bạch kim, có dung tích 30 ml.
- 5.4 Chén niken, có dung tích 30-50 ml.
- 5.5 Cốc thủy tinh chịu nhiệt, có dung tích 250 ml.
- 5.6 Bình hút ẩm,  $\phi$  25 cm.
- 5.7 Bình định mức, có dung tích 250 ml.
- 5.8 Cốc chịu nhiệt, có dung tích 250 ml.
- 5.9 Bình nón, có dung tích 250 ml.
- 5.10 Bình định mức, có dung tích 250 ml.
- 5.11 Pipet, có dung tích 25ml, 100 ml.

### 6. Hoá chất

- 6.1 Axit clohidric,  $d=1,19$ , các dung dịch (1+1) và 2 %.
- 6.2 Axit sunfuric,  $d = 1,84$ . dung dịch (1+1).
- 6.3 Axit flohidric 40 %.
- 6.4 Gelatin, dung dịch 1 % mới pha. Hòa tan 1 gam gelatin trong 100 ml nước khi đun nóng đến  $70^{\circ}\text{C}$ .
- 6.5 Natri cacbonat khan.
- 6.6 Kali hidroxit.
- 6.7 Kali pyrosunfat.
- 6.8 Axit nitric,  $d=1,40$ .
- 6.9 Hidro peoxit 30 %.
- 6.10 Amoni hidroxit 25 %, dung dịch (1+1).
- 6.11 Kali hidroxit, dung dịch 20 % mới pha. Hoà tan 200 gam kali hidroxit trong nước rồi pha loãng đến thể tích 1 lít.
- 6.12 Kali xianua, dung dịch 5 %.
- 6.13 Urotropin, dung dịch 15 %. Hoà tan 75 gam urotropin trong nước, pha loãng đến thể tích 500 ml.
- 6.14 Fluoresson 1 %. Nghiền trộn đều 1 gam thuốc thử với 100 gam muối kali clorua. Bảo quản thuốc thử trong lọ thủy tinh màu nút nhám ở nơi khô mát.
- 6.15 Dung dịch đệm  $\text{pH}=10$ , chuẩn bị như sau: Hoà tan 420 ml amoni clorua bằng nước nóng trong cốc thủy tinh dung tích 1 lít. Lọc qua giấy lọc định tính vào bình 10 lít. Thêm 4,32 lít amoniac  $d=0,9$ ; 100 ml dung dịch magie complexonat 0,4 N và pha thêm nước đến 10 lít, lắc đều.

- 6.16 Chỉ thị hỗn hợp eriocrom T đen.** Trộn 1 gam eriocrom T đen với 100 gam kali clorua và nghiền trong cối sứ đến cỡ hạt 0,1 + 0,2 mm. Bảo quản chỉ thị trong lọ có nút nhám ở nơi khô mát.
- 6.17 Dung dịch chuẩn trilon B 0,02 M (hoặc 0,05 M),** pha từ ống chuẩn (fixanan) hoặc từ thuốc thử thương phẩm. Hoà tan 8 gam (hoặc 20 gam) trilon B trong 100 ml nước, pha thêm nước đến 1 lít trong bình định mức. 1 ml dung dịch trilon B 0,05 M tương ứng với 0,00280 gam canxi oxit, Xác định lại độ chuẩn của dung dịch trilon B bằng dung dịch chuẩn canxi clorua hoặc bằng cách phân tích mẫu tiêu chuẩn thành phần. Cân 5,0045 gam canxi cacbonat đã sấy ở 80 + 100 °C, hoà tan trong 30 ml axit clohidric (1+1). Pha thêm nước trong bình định mức 1 lít đến vạch.
- 6.18 Hút 25 ml dung dịch canxi clorua** cho vào bình nón dung tích 250 ml. Thêm 40 ml dung dịch magie complexonat, 10 ml dung dịch đệm amoni có pH= 10. Thêm nước đến 100 ml, 0,1 + 0,2 gam chỉ thị eriocrom T đen. Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn trilon B đến chuyển màu dung dịch từ đỏ sang xanh nước biển. Ghi thể tích dung dịch trilon B tiêu tốn. Độ chuẩn của dung dịch trilon B theo canxi oxit được tính theo công thức:

$$T_{(CaO)} = \frac{a}{V} \text{ (g/ml)}$$

trong đó:

a: là lượng canxi oxit lấy để chuẩn độ, g;

V: là thể tích dung dịch trilon B tiêu tốn cho chuẩn độ.

## 7. Cách tiến hành

### 7.1. Phân hủy phần mẫu thử và tách silic, nhôm, sắt, titan

#### 7.1.1. Phân hủy bằng cách nung chảy với natri cacbonat

Cân 0,5000 gam mẫu, trộn đều với 3 gam natri cacbonat trong chén bạch kim, phủ thêm lên trên mẫu một lớp natri cacbonat nữa. Tiến hành nung chảy trong lò từ nhiệt độ thấp đến khoảng 900 + 980 °C và giữ ở nhiệt độ này trong 20 + 25 phút. Khi mẫu chuyển thành một khối chảy đồng nhất, lấy chén ra khỏi lò. Rửa thành ngoài và đáy chén bằng nước. Đặt chén vào cốc chịu nhiệt 250 ml, cẩn thận rót vào cốc 30 + 35 ml dung dịch axit clohidric (1+1) để lấy khối chảy ra khỏi chén. Rửa sạch chén bằng axit clohidric (1+1), sau đó rửa bằng nước.

#### 7.1.2. Phân hủy bằng cách nung chảy với kali hidroxit

Cân 0,5000 gam mẫu cho vào chén niken đã có sẵn 4 + 5 gam kali hidroxit đã làm mất nước trên bếp điện hoặc trong lò nung ở nhiệt độ 200 + 300 °C. Tiến hành nung chảy trong lò từ nhiệt độ thấp đến khoảng 600 + 650 °C và giữ ở nhiệt độ này trong 10 + 15 phút.

Khi mẫu chảy thành một khối chảy đồng nhất, lấy chén ra khỏi lò. Rửa thành ngoài và đáy chén bằng dung dịch axit clohidric 2 %. Đặt chén vào cốc chịu nhiệt 250 ml, cẩn thận rót vào cốc 30 + 50 ml nước nóng để lấy khối chảy ra khỏi chén. Rửa sạch chén bằng axit clohidric (1+1), sau đó rửa bằng nước nóng. Hòa tan khối chảy bằng 20 + 25 ml axit clohidric d=1,19.

#### 7.1.3. Tách axit silicic và xác định silic dioxit

## TCVN 9912:2013

Dung dịch thu được bằng một trong hai cách phân hủy mẫu ở trên đem đun nóng và làm bay hơi trên bếp cách thủy hoặc cách cát. Thành thạo dùng đũa thủy tinh khuấy dung dịch và làm tới kết tủa. Cho dung dịch đến dạng muối ẩm. Sau đó thêm 10 ml dung dịch axit clohidric  $d=1,19$ . Tia nước rửa thành cốc rồi đun nóng để hoà tan muối. Cho 10 ml dung dịch gelatin 1 %, khuấy kỹ dung dịch 2 + 3 phút. Thêm 30 ml nước nóng. Để yên trên bếp cách thủy 10 phút.

Lọc dung dịch vào bình định mức 250 ml qua giấy lọc băng xanh ( $\Phi$  11 cm). Rửa kết tủa 3 + 4 lần bằng axit clohidric 2 % và sau đó rửa 8 + 10 lần bằng nước nóng đến sạch ion  $Cl^-$  (thử bằng dung dịch bạc nitrat).

Chuyển kết tủa vào chén bạch kim đã được nung trước ở nhiệt độ  $900^{\circ}C$  đến khối lượng không đổi. Tro hoá giấy lọc và nung kết tủa ở nhiệt độ  $950^{\circ}C$  trong 1,5 + 2 giờ. Lấy chén ra để nguội, trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và đem cân. Nếu cần, tiếp tục nung đến khi khối lượng cân được không thay đổi. Cho vào kết tủa vài giọt axit sunfuric (1+1). 5 + 6 ml axit flohidric 40 %. Đun nóng đến thoát khí anhidrit sunfurơ và bốc khô.

Phần bã còn lại trong chén sau khi xử lý với axit flohidric ở trên đem nung ở  $950^{\circ}C$  trong 10 phút. Lấy ra, để nguội trong bình hút ẩm rồi cân lại khối lượng.

Hiệu số khối lượng trước và sau khi xử lý bằng axit là lượng silic dioxit.

Bã trong chén sau khi cân đem nung chảy với 1 gam kali pyrosunfat ở nhiệt độ  $400 + 450^{\circ}C$  trong 10 phút. Hoà tan khối chảy bằng nước nóng để axit hoá bằng vài giọt axit clohidric. Dung dịch thu được đem nhập với phần nước lọc tách silic trong bình định mức 250 ml ở trên. Định mức đến vạch bằng nước. Lắc đều dung dịch (dung dịch I). Dung dịch này dùng để xác định các nguyên tố tiếp theo (nhôm, sắt, titan, canxi, magie v.v.).

### 7.1.4. Chuẩn bị dung dịch II

Lấy chính xác 100 ml dung dịch I cho vào cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 250 ml, thêm vài giọt axit nitric  $d=1,40$  hoặc hidro peoxit 30 %. Đun sôi dung dịch trong 3 + 5 phút. Trung hoà dung dịch bằng amoniac (1+1) đến chuyển màu giấy chỉ thị công-gô sang màu nâu và xuất hiện kết tủa vẩn đục. Hoà tan kết tủa bằng vài giọt axit clohidric (1 + 1). Thêm 15 + 20 ml dung dịch urotropin 15 %, đun dung dịch đến bắt đầu sôi. Để yên trên bếp ấm 15 + 20 phút cho đông tụ kết tủa.

Lọc nóng dung dịch qua giấy lọc băng đỏ ( $\Phi$  11 cm) vào bình định mức dung tích 250 ml. Rửa kết tủa bằng dung dịch urotropin 0,5 %. Pha thêm nước đến vạch, lắc đều dung dịch. Dung dịch này (dung dịch II) dùng để xác định canxi.

### 7.2. Xác định canxi

Lấy chính xác 50 ml dung dịch II cho vào bình nón dung tích 250 ml. Thêm 20 ml dung dịch kali hidroxit 20 %, 10 giọt dung dịch kali xyanua 5 %, 30 + 50 mg chỉ thị fluoresson. Chuẩn bằng dung dịch trilon B đến mất huỳnh quang màu vàng xanh và dung dịch chuyển sang màu hồng sáng. Ghi thể tích dung dịch trilon B tiêu tốn.

## 8. Tính kết quả

### 8.1. Tính hàm lượng canxi oxit

Hàm lượng canxi oxit được tính theo công thức:

$$\%CaO = \frac{T \cdot V \cdot V_{dm1} \cdot V_{dm2}}{V_{h1} \cdot V_{h2} \cdot G} 100$$

Trong đó:

- T: Độ chuẩn của dung dịch trilon B theo canxi oxit (g/ml);
- V: Thể tích dung dịch chuẩn trilon B tiêu tốn cho chuẩn độ đã trừ cho mẫu trắng, ml;
- $V_{dm1}$ : Thể tích dung dịch mẫu định mức sau khi loại silic (dung dịch I), ml;
- $V_{h1}$ : Thể tích dung dịch mẫu lấy ra để loại nhôm, sắt, titan, ml;
- $V_{dm2}$ : Thể tích dung dịch mẫu định mức sau khi loại nhôm, sắt, titan (dung dịch II), ml;
- $V_{h2}$ : Thể tích dung dịch mẫu lấy để xác định canxi, ml;
- G: Khối lượng phần mẫu thử (g).

### 8.2 Sai số phân tích

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị  $\Delta$  trong bảng sau:

Số TT	Cấp hàm lượng (% CaO)	Sai lệch tuyệt đối ( $\Delta$ %)
1	0,5 + <1,0	0,15
2	1,0 + <2,0	0,2
3	2,0 + < 5,0	0,25
4	5,0 + < 10,0	0,30
5	$\geq 10,0$	0,40

## 9. Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm các thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Nhận dạng mẫu thử;
- c) Tên và địa chỉ phòng thử nghiệm;
- d) Ngày tiến hành thử nghiệm;
- e) Ngày báo cáo kết quả thử;
- f) Bất kỳ các đặc điểm đã ghi nhận trong quá trình xác định, các thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này có thể ảnh hưởng đến kết quả của mẫu thử.

**Thư mục tài liệu tham khảo**

TCN.01-VIIPTH/94. Phương pháp chuẩn độ complexon xác định hàm lượng canxi

---