

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6819 : 2001

**VẬT LIỆU CHỊU LỬA CHỨA CRÔM –
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HOÁ HỌC**

*Chrome contained refractory materials –
Methods of chemical analysis*

HÀ NỘI - 2008

Lời nói đầu

TCVN 6819 : 2001 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC 33 “Vật liệu chịu lửa” hoàn thiện trên cơ sở dự thảo của Viện khoa học công nghệ Vật liệu xây dựng. Bộ xây dựng đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng xét duyệt, Bộ khoa học, Công nghệ và Môi trường (nay là Bộ Khoa học và Công nghệ) ban hành.

Tiêu chuẩn này được chuyển đổi năm 2008 từ Tiêu chuẩn Việt Nam cùng số hiệu thành Tiêu chuẩn Quốc gia theo quy định tại khoản 1 Điều 69 của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật và điểm a khoản 1 Điều 6 Nghị định số 127/2007/NĐ-CP ngày 1/8/2007 của Chính phủ quy định chi tiết thi hành một số điều của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật.

Vật liệu chịu lửa chứa crôm – Phương pháp phân tích hoá học

Chrome contained refractory materials – Methods of chemical analysis

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích hoá học để xác định các thành phần chủ yếu trong vật liệu chịu lửa chứa crôm.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

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

3 Qui định chung

3.1 Hoá chất dùng trong phân tích phải có độ tinh khiết không thấp hơn tinh khiết phân tích.

3.2 Nồng độ của dung dịch tiêu chuẩn lấy bằng giá trị trung bình cộng của ba kết quả xác định song song.

3.3 Các chỉ tiêu phân tích được tiến hành trên mẫu thử đã được gia công theo điều 6 của tiêu chuẩn này.

3.4 Hoá chất pha loãng theo tỷ lệ thể tích được đặt trong ngoặc đơn, ví dụ HCl (1 + 3) là dung dịch gồm 1 thể tích HCl đậm đặc với 3 thể tích nước.

3.5 Mỗi chỉ tiêu phân tích được tiến hành song song trên hai lượng cân mẫu thử và một thí nghiệm trắng (bao gồm các lượng thuốc thử như đã nêu trong tiêu chuẩn nhưng không có mẫu thử) để hiệu chỉnh kết quả.

3.6 Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song phải nằm trong giới hạn cho phép ghi trong tiêu chuẩn. Nếu nằm ngoài giới hạn cho phép thì phải xác định lại.

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

4 Hoá chất, thuốc thử

4.1 Natri cacbonat (Na_2CO_3) khan.

4.2 Kali cacbonat (K_2CO_3) khan.

4.3 Axit boric (H_3BO_3).

4.4 Kali Pyrosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) khan.

4.5 Canxi cacbonat (CaCO_3).

4.6 Natri clorua (NaCl).

4.7 Natri tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) khan.

Cho $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ vào bát bạch kim đun trên bếp điện 45 ÷ 60 phút rồi cho vào lò nung, nâng nhiệt độ lên đến $400\text{ }^\circ\text{C} \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$, giữ ở nhiệt độ này từ 1 ÷ 2 giờ. Lấy ra để nguội, nghiền nhỏ, đựng trong bình nhựa kín.

4.8 Hỗn hợp nung chảy 1

Trộn đều Na_2CO_3 (điều 4.1) với K_2CO_3 (điều 4.2) theo tỷ lệ khối lượng 1 : 1, đựng trong bình nhựa kín.

4.9 Hỗn hợp nung chảy 2

Trộn đều Na_2CO_3 với K_2CO_3 và $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (4.7) theo tỷ lệ 1 : 1 : 1.

4.10 Chỉ thị fluorexon

Dùng cối thuỷ tinh hay mã nã nghiền trộn đều 0,1 g chỉ thị fluorexon với 10 g kali clorua (KCl) đựng trong lọ thuỷ tinh màu.

4.11 Natri florua (NaF).

4.12 Axit ascobic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).

4.13 Axit tartic ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$).

4.14 Amoni molybdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

4.15 Kẽm axetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

4.16 EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

- 4.17 Kali hydroxit (KOH).
- 4.18 Natri hydroxit (NaOH).
- 4.19 Kali permanganat (KMnO_4).
- 4.20 Thuỷ ngân clorua (HgCl_2).
- 4.21 Thiếc kim loại (Sn).
- 4.22 Amoni clorua (NH_4Cl).
- 4.23 Axit clohydric (HCl) đậm đặc $d = 1,19$.
- 4.24 Axit clohydric (HCl), dung dịch (1 + 1) và (1 + 3).
- 4.25 Axit clohydric (HCl), dung dịch 2%.
- 4.26 Axit sunfuric (H_2SO_4) đậm đặc $d = 1,84$.
- 4.27 Axit sunfuric, dung dịch (1 + 1).
- 4.28 Axit sunfuric, dung dịch (1 + 3).
- 4.29 Axit nitric (HNO_3) đậm đặc $d = 1,45$.
- 4.30 Axit flohydric (HF) đậm đặc $d = 1,12$ (38% ÷ 40%).
- 4.31 Axit pecloric (HClO_4) đậm đặc $d = 1,65$.
- 4.32 Axit axetic (CH_3COOH) đậm đặc $d = 1,05 \div 1,06$.
- 4.33 Axit phosphoric (H_3PO_4) đậm đặc $d = 1,71 \div 1,75$.
- 4.34 Amoni hydroxit (NH_4OH) đậm đặc $d = 0,88$.
- 4.35 Amoni hydroxit (NH_4OH), dung dịch (1 + 1).
- 4.36 Urotropin (hexametylen tetramin), dung dịch 10%.
- 4.37 Urotropin (hexametylan tetramin), dung dịch 30%.
- 4.38 Natri hydroxit (NaOH), dung dịch 30%.

TCVN 6819: 2001

- 4.39 Natri florua (NaF) , dung dịch 3%.
- 4.40 Kali hydroxit (KOH), dung dịch 25%.
- 4.41 Kali xyanua (KCN), dung dịch 5%.
- 4.42 Phenolphthalein, dung dịch 0,1% trong rượu etylic.
- 4.43 Dung dịch eriocrom T đen (ETOO) 0,1% : Hoà tan 0,1 g ETOO trong 100 ml rượu etylic và 3 g hydroxyamin clohydric $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, bảo quản trong chai thuỷ tinh màu).
- 4.44 Dung dịch xylenol da cam 0,1% trong nước.
- 4.45 Dung dịch bari diphenylamin sunfonat 0,1%.
- 4.46 Dung dịch khử : Hoà tan 15 g axit tartric (điều 4.13) và 1 g axit ascobic (điều 4.12) trong 100 ml nước, bảo quản trong bình thuỷ tinh màu. Chỉ pha đủ dùng trong 2 - 3 ngày.
- 4.47 Dung dịch amoni molipdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 5%: Hoà tan 25 g amoni molipdat (điều 4.14) vào 200 ml nước, đun nóng cho tan (nếu dung dịch đục thì phải lọc), thêm nước đến 500 ml, dung dịch chỉ dùng trong 4 tuần.
- 4.48 Dung dịch đệm pH = 5,5: Hoà tan 100 ml axit axetic đậm đặc (điều 4.32) vào 500 ml nước, khuấy cho tan, thêm vào 100 ml amoni hydroxit (NH_4OH) đậm đặc (điều 4.34), thêm nước thành 1 lít.
- 4.49 Dung dịch đệm pH = 10,5: Hoà tan 54 g amoni clorua NH_4Cl (điều 4.22) vào 500 ml nước, khuấy cho tan, thêm vào 350 ml amoni hydroxit (NH_4OH) đậm đặc (điều 4.34), thêm nước thành 1 lít.
- 4.50 Dung dịch hỗn hợp axit sunfuric và axit phosphoric ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$): Hoà tan từ từ 150 ml axit sunfuric đậm đặc (điều 4.25) vào 700 ml nước, để nguội rồi thêm vào 150 ml axit phosphoric (điều 4.33), khuấy đều.
- 4.51 Thuỷ ngân clorua (HgCl_2), dung dịch 5%.
- 4.52 Dung dịch thiếc clorua (SnCl_2): Hoà tan khoảng 1 g hạt thiếc kim loại vào 50 ml axit clohydric đậm đặc, đun sôi nhẹ cho tan hết. Dung dịch chỉ dùng trong 2 - 3 ngày.
- 4.53 Dung dịch kali permanganat (KMnO_4) 3,2 g/l: Hoà tan 1,60 g kali permanganat (điều 4.19) trong 500 ml nước, nếu dung dịch đục thì lọc, đựng trong bình thuỷ tinh màu. Dung dịch chỉ dùng trong một tuần.
- 4.54 Dung dịch tiêu chuẩn gốc silic dioxit ((SiO_2) 0,2 mg/ml

Nung chảy 0,1 g silic dioxit tinh khiết với 3 - 4 g hỗn hợp nung chảy 1 (điều 4.8) trong chén bạch kim ở nhiệt độ $1\ 000^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ trong thời gian từ 30 đến 40 phút. Lấy chén ra đặt nghiêng, để nguội. Chuyển khối nóng chảy vào cốc đã có sẵn 200 ml nước và 10 g NaOH, rửa chén bằng nước vào cốc rồi đun tới tan trong, để nguội, thêm nước đến 500 ml, lắc đều. Bảo quản dung dịch trong bình nhựa kín.

4.55 Kali dicromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dung dịch tiêu chuẩn 0,05 N pha từ ống chuẩn.

4.56 Dung dịch muối morh (amoni sắt II sulfat $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) 0,1 N: Hoà tan 19,6 g muối morh trong nước, thêm vào 100 ml axit sunfuric (1 + 1), thêm nước đến 500 ml lắc đều. Dung dịch này nồng độ hay thay đổi nên mỗi khi dùng cần phải thiết lập lại nồng độ theo dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ chuẩn.

4.57 Dung dịch canxi tiêu chuẩn 0,02 M: Cân 2,0018 g canxi cacbonat (4.5) tinh khiết đã sấy khô ở 130°C trong 2 đến 3 giờ, làm ướt bằng nước cất, đặt mặt kính đồng hồ, nhỏ từ từ từng giọt axit clohydric (1 + 1) theo thành cốc đến khi hết sủi bọt, cho dư 20 ml nữa và đun sôi trên bếp điện 1 ÷ 2 phút. Để nguội, chuyển dung dịch vào bình định mức 1 000 ml, thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

4.58 Dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,02 M: Hoà tan 7,6 ÷ 7,7 g EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_{14}\text{C}_{10}\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vào 500 ml nước, đun nóng và khuấy đến tan trong, để nguội, thêm nước đến 1 000 ml và lắc đều, bảo quản trong bình nhựa kín.

Xác định hệ số nồng độ K_1 của dung dịch EDTA 0,02 M pha được:

Lấy 20 ml dung dịch canxi 0,02 M (điều 4.57) vào cốc 250 ml thêm nước đến khoảng 100 ml. Thêm vào 200 ml dung dịch KOH 25% (điều 4.40), 2 ml dung dịch KCN 5% (điều 4.41) và một ít bột chỉ thị fluorexon 0,1% (điều 4.10). Đặt cốc lên một nền màu đen, dùng dung dịch EDTA pha được (điều 4.58) chuẩn độ dung dịch trong cốc đến khi màu dung dịch chuyển từ xanh huỳnh quang sang màu hồng. Ghi thể tích dung dịch EDTA tiêu thụ (V_1).

Hệ số K_1 được tính theo công thức:

$$K_1 = \frac{V_{\text{Ca}}}{V_1}$$

trong đó :

V_{Ca} là thể tích dung dịch chuẩn canxi 0,02 M đã lấy, tính bằng mililit;

V_1 là thể tích dung dịch EDTA tiêu thụ khi chuẩn độ, tính bằng mililit.

Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả.

4.59 Dung dịch tiêu chuẩn kẽm axetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 0,2 M

Hoà tan 4,5 ÷ 4,7 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (điều 4.15) vào 200 ml nước, thêm vào 2 ml axit axetic đậm đặc đun đến tan, để nguội, thêm nước đến 1 lít.

TCVN 6819: 2001

Xác định hệ số nồng độ K_2 giữa dung dịch EDTA 0,02 M và dung dịch kẽm axetat 0,02 M: Lấy 20 ml dung dịch EDTA 0,02 M (điều 4.58) vào cốc 100 ml, thêm vào 10 ml dung dịch đệm pH = 5,5 (điều 4.48) và 1 giọt chỉ thị xylenol da cam (điều 4.44), đun nóng dung dịch đến 70°C. Dùng dung dịch kẽm axetat pha được chuẩn độ dung dịch trong cốc đến khi màu của dung dịch chuyển từ vàng sang hồng. Ghi thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu thụ (V_{Zn}).

Hệ số K_2 được tính theo công thức:

$$K_2 = \frac{20 \cdot K_1}{V_{Zn}}$$

trong đó :

20 là thể tích dung dịch EDTA 0,02 M lấy để chuẩn độ, tính bằng milimét;

K_1 là hệ số nồng độ của dung dịch EDTA 0,02 M;

V_{Zn} là thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu thụ, tính bằng mililit.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Cân phân tích, có độ chính xác 0,0001 g.

5.2 Lò nung đạt nhiệt độ 1000°C ± 50°C, có bộ phận điều khiển nhiệt độ tự động.

5.3 Tủ sấy đạt nhiệt độ 300°C, có bộ phận điều khiển nhiệt độ tự động.

5.4 Cối, chày mã não.

5.5 Chén bạch kim dung tích 30 ml và 50 ml.

5.6 Máy so màu quang điện.

5.7 Máy cất nước.

5.8 Tủ hút hơi độc.

5.9 Bếp cách thủy hay cách cát, kiểm soát được ở nhiệt độ 400°C.

5.10 Bình hút ẩm

5.11 Bình định mức 100 ml, 250 ml, 500 ml và 1000 ml.

5.12 Pipet 2 ml, 5 ml, 10 ml, 25 ml, 50 ml và 100 ml.

5.13 Buret 10 ml và 25 ml, có vạch chia 0,05 ml hoặc 0,1 ml.

- 5.14 Cốc, bình tam giác, ống đong bằng thủy tinh các loại.
- 5.15 Giấy lọc không tro các loại:
- loại chảy nhanh đường kính lỗ trung bình khoảng 20 μm ;
 - loại chảy trung bình đường kính lỗ trung bình khoảng 7 μm ;
 - loại chảy chậm đường kính lỗ trung bình khoảng 2 μm .
- 5.16 Sàng, có đường kính lỗ: 0,063 mm; 0,1 mm; 0,2 mm.

6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử dùng cho phân tích hóa học được lấy theo các qui định về lấy mẫu thí nghiệm trong các tiêu chuẩn tương ứng về vật liệu và sản phẩm chịu lửa.

Mẫu trung bình đưa tới phòng thí nghiệm có khối lượng không ít hơn 200 g với kích thước ≤ 4 mm, trộn đều mẫu thử dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 100 g, nghiền nhỏ lọt qua sàng 0,2 mm. Dùng phương pháp chia tư lấy 50 g tiếp tục nghiền nhỏ qua sàng 0,1 mm. Dùng phương pháp chia tư lấy 20 ÷ 25 g làm mẫu phân tích hoá học, phần còn lại bảo quản làm mẫu lưu.

Nếu mẫu bị nhiễm bẩn sắt do dụng cụ gia công thì dùng nam châm để hút loại sắt ra.

Nghiền mịn mẫu phân tích hoá học trong cối mã não đến lọt qua sàng 0,063 mm.

Sấy mẫu phân tích ở nhiệt độ 105°C ÷ 110°C đến khối lượng không đổi (2 đến 3 giờ).

7 Phương pháp thử

7.1 Xác định hàm lượng mất khi nung

7.1.1 Nguyên tắc

Nung mẫu thử ở nhiệt độ 1000°C \pm 50 °C đến khối lượng không đổi, từ sự giảm khối lượng sau khi nung tính ra hàm lượng mất khi nung.

7.1.2 Cách tiến hành

Cân khoảng 1 g mẫu (chuẩn bị theo điều 6), chính xác đến 0,001 g, cho vào chén sứ đã nung ở nhiệt độ 1000°C \pm 50°C đến khối lượng không đổi và cân khối lượng chén. Cho chén có mẫu vào lò nung, nung ở nhiệt độ trên từ 1 ÷ 1,5 giờ, lấy chén ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân. Lặp lại quá trình trên đến khi thu được khối lượng không đổi.

7.1.3 Tính kết quả

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

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

trong đó :

m_1 là khối lượng chén và mẫu trước khi nung, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng chén và mẫu sau khi nung, tính bằng gam;

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

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

7.2 Phân giải mẫu thử

Để tạo thành dung dịch phân tích các thành phần trong mẫu, mẫu thử được phân giải theo một trong các phương pháp sau đây:

7.2.1 Phân giải mẫu bằng hỗn hợp axit perchloric và axit sunfuric ($\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Áp dụng sơ đồ hình 1 để phân tích mẫu vật liệu chịu lửa chứa crôm, có hàm lượng silicdioxit không nhỏ hơn 2%, để xác định SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO .

- Đối với mẫu ở dạng nguyên liệu, phối liệu chưa nung: cân khoảng 1 g mẫu chính xác đến 0,001 g (chuẩn bị theo điều 6) cho vào cốc chịu nhiệt, thêm vào 5 ml axit nitric, đun sôi;
- Đối với mẫu là sản phẩm đã nung ở nhiệt độ cao: cân khoảng 1 g mẫu chính xác đến 0,0001 g (chuẩn bị theo điều 6) cho vào chén bạch kim thiêu kết với 1 g Na_2CO_3 khan (điều 4.1) ở $1000^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ trong 1 ÷ 1,5 giờ, chuyển khối thiêu kết vào cốc chịu nhiệt, rửa chén bằng nước.

Sau đó tiếp tục thực hiện phân giải giống nhau cho cả hai nhóm vật liệu. Thêm vào cốc 40 ÷ 50 ml axit perchloric đậm đặc (điều 4.31) và 5 ml axit sunfuric đậm đặc (điều 4.26). Đậy mặt kính đồng hồ và đun trên bếp điện đến khi tạo thành khói trắng dày đặc. Duy trì nhiệt độ này đến khi mẫu được phân giải hoàn toàn (khi phân giải mẫu cần phải cho dư axit perchloric để giữ crôm ở dạng crôm (VI)). Nếu dung dịch chuyển sang màu xanh thì phải cho thêm 10 ml axit perchloric đậm đặc (điều 4.31) và đun tiếp đến khi quan sát thấy mẫu được phân giải hết thì tiến hành loại crôm ở dạng crôm clorua. Cho tiếp vào dung dịch đang nóng 1 g natri clorua hay 10 ml HCl (1 + 1) (dung dịch chuyển sang màu xanh), đun tiếp 5 đến 10 phút, nếu dung dịch trở lại màu da cam thì lại cho thêm HCl (1 + 1) và đun. Tiếp tục qui trình này đến khi dung dịch không trở lại màu da cam, đun tiếp 15 phút.

7.2.2 Phân giải mẫu bằng kali natri cacbonat và natri borat

Áp dụng sơ đồ theo hình 2 để xác định crôm và xác định silic dioxit theo phương pháp so màu khi mẫu có hàm lượng $\text{SiO}_2 < 2\%$.

Cân 0,2 g mẫu chính xác đến 0,0001 g cho vào chén bạch kim, trộn đều với 3 đến 4 g hỗn hợp nung chảy 2 (điều 4.9). Phủ lên trên thêm một lớp hỗn hợp nung chảy (khoảng 1 g). Cho chén mẫu vào lò

nung, nung mẫu ở nhiệt độ $1000^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ khoảng 20 đến 25 phút rồi lấy chén ra, lắc khối chảy trong chén chừng 1 phút, sau đó lại cho chén vào nung tiếp 15 phút nữa, lấy chén ra, để nguội, làm nguội.

7.3 Xác định hàm lượng silic dioxit (SiO_2)

7.3.1 Xác định hàm lượng silic dioxit bằng phương pháp khối lượng

Phương pháp này áp dụng cho mẫu có hàm lượng SiO_2 không nhỏ hơn 2%.

7.3.1.1 Nguyên tắc

Phân giải mẫu thử bằng hỗn hợp axit perchloric và axit sunfuric. Lọc kết tủa silic tách ra, nung, cân, sau đó xử lý bằng hỗn hợp axit flohydric và axit sunfuric. Từ độ giảm khối lượng của kết tủa trước và sau khi xử lý bằng HF tính ra hàm lượng silic dioxit có trong mẫu.

7.3.1.2 Cách tiến hành

Cho 10 ml HCl đặc (điều 4.23) vào dung dịch sau khi phân giải mẫu theo điều 7.2.1 và 100 ml nước nóng, đun sôi, lọc kết tủa qua giấy lọc dày (bằng xanh) vào bình định mức 500 ml, rửa kết tủa bằng dung dịch HCl nóng 2% (điều 4.25) hai đến ba lần, rồi rửa lại bằng nước cất nóng đến hết phản ứng axit trên giấy lọc (thử bằng giấy đo pH).

Chuyển kết tủa vào chén bạch kim đốt trên bếp điện đến đen giấy lọc. Chuyển chén vào lò nung, nâng dần nhiệt độ lò đến $1000^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$, nung ở nhiệt độ này từ 1 đến 1,5 giờ. Lấy chén ra, để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân. Lặp lại quá trình nung trong lò ở nhiệt độ trên 15 đến 20 phút, lấy chén ra để nguội và cân đến khi thu được khối lượng không đổi (m_1).

Tẩm ướt kết tủa trong chén bạch kim bằng vài giọt nước cất, thêm tiếp 1 ÷ 2 giọt axit sunfuric (1 + 1) và 10 ml axit flohydric (điều 4.30) rồi làm bay hơi trên bếp điện đến khô, cho thêm 10 ml axit flohydric nữa, làm bay hơi trên bếp điện đến khô kiệt (không còn khói trắng bốc ra).

Cho chén vào lò nung, nung ở nhiệt độ $1000^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ trong 20 ÷ 30 phút, lấy ra, để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân. Lặp lại quá trình trên đến khi thu được khối lượng không đổi (m_2).

Nung cặn còn lại trong chén bạch kim với 2 đến 3 g kali pyrosulfat (điều 4.4) ở nhiệt độ $750^{\circ}\text{C} \div 800^{\circ}\text{C}$ khoảng 10 ÷ 15 phút, lấy ra để nguội. Cho cả chén có mẫu vào cốc 250 ml, cho vào khoảng 100 ml nước cất và 10 ml axit sunfuric (1 + 1), đun tới tan trong. Gộp dung dịch này với dung dịch trong bình định mức 500 ml. Thêm nước đến vạch mức lắc đều. Dung dịch này dùng để xác định các thành phần khác trong mẫu (dung dịch A).

7.3.1.3 Tính kết quả

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

$$m_1 - m_2$$

TCVN 6819: 2001

$$\text{SiO}_2 = \frac{\quad}{m} \times 100$$

trong đó :

m_1 là khối lượng chén và kết tủa trước khi xử lý bằng axit flohydric (HF), tính bằng gam;

m_2 là khối lượng chén và cặn còn lại sau khi xử lý bằng HF, tính bằng gam;

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

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

7.3.2 Xác định hàm lượng silic dioxit bằng phương pháp so màu

Phương pháp này áp dụng cho mẫu có hàm lượng SiO_2 không lớn hơn 2%.

7.3.2.1 Nguyên tắc

Cho silic tác dụng với amoni molipdat trong môi trường axit tạo thành phức màu vàng, khử phức này sang dạng màu xanh bằng axit ascorbic. Đo mật độ quang của dung dịch phức màu xanh ở bước sóng $\lambda = 800 \div 820$ nm hay dùng kính lọc màu đỏ.

7.3.2.2 Cách tiến hành

Chuyển chén có chứa khối chảy sau khi phân giải mẫu theo điều 7.2.2 vào cốc 250 ml, hoà tan bằng 60 ml HCl (1 + 3). Sau khi hoà tan xong rửa chén bằng nước. Chuyển dung dịch vào bình định mức 250 ml, thêm nước đến vạch mức, lắc đều (dung dịch B). Dùng pipet lấy 25 ml dung dịch B vào bình định mức 100 ml, pha loãng đến khoảng 50 ml, thêm vào 10 ml dung dịch amoni molipdat 5%, lắc đều, sau 20 phút thêm vào bình 15 ml HCl (1 + 1), sau 10 phút thêm tiếp 5 ml dung dịch khử (điều 4.46), thêm nước đến vạch mức, lắc đều. Sau 30 phút đo mật độ quang (độ hấp thụ) của dung dịch mẫu ở bước sóng $\lambda = 800 \div 820$ nm dung dịch so sánh là mẫu trắng. Ghi giá trị mật độ quang đo được, tra theo đường chuẩn tìm số gam SiO_2 tương ứng (a).

Lập đường chuẩn

Lấy 25 ml dung dịch tiêu chuẩn gốc silic dioxit (điều 4.54) cho vào bình định mức 250 ml. Thêm nước đến vạch mức, lắc đều (dung dịch B').

Dùng bình định mức 100 ml, cho vào mỗi bình lần lượt theo thứ tự 0; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; 25,0 ml dung dịch B', thêm nước đến khoảng 50 ml. Cho vào 1 giọt chỉ thị phenolphtalein (điều 4.42), dùng HCl (1 + 1) nhỏ giọt đến khi mất màu hồng, cho dư 2 ml nữa. thêm vào bình 10 ml dung dịch amoni molipdat 5% (điều 4.47). Sau 20 phút thêm vào 15 ml dung dịch HCl (1 + 1), sau 10 phút thêm 5 ml dung dịch khử (điều 4.46). Thêm nước đến vạch mức, lắc đều. Sau 30 phút đem đo mật độ quang (độ hấp thụ) của dung dịch ở bước sóng 800 ÷ 820 nm.

Từ hàm lượng SiO_2 trong thứ tự từng bình và giá trị mật độ quang tương ứng lập đường chuẩn.

7.3.2.3 Tính kết quả

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

$$\text{SiO}_2 = \frac{a \times 100}{m}$$

trong đó :

- a là khối lượng SiO_2 tìm được trên đường chuẩn, tính bằng gam;
- m là khối lượng mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam.

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

7.4 Xác định hàm lượng sắt oxit (Fe_2O_3)

7.4.1 Nguyên tắc

Khử sắt Fe^{+3} trong dung dịch đến sắt Fe^{+2} bằng Sn^{+2} . Sau đó chuẩn độ sắt Fe^{+2} bằng dung dịch kali dicromat tiêu chuẩn với chỉ thị bari diphenylamin sunfonat, kết thúc chuẩn độ khi dung dịch chuyển sang màu tím xanh.

7.4.2 Cách tiến hành

Lấy 100 ml dung dịch A (điều 7.3.1) vào cốc. Cô cạn dung dịch trên bếp điện hay bếp cách cát đến thể tích khoảng 25 ÷ 30 ml. Nhỏ từ từ từng giọt SnCl_2 (điều 4.52) vào dung dịch đang nóng đến khi dung dịch hết màu vàng, cho dư 1 giọt nữa. Pha loãng ngay dung dịch bằng nước cất đến thể tích 100 ml, làm nguội nhanh, thêm vào 5 ml dung dịch HgCl_2 5% (dung dịch có kết tủa trắng vẩn lưa). Cho tiếp vào dung dịch 15 ml hỗn hợp axit ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) và 4 ÷ 5 giọt chỉ thị bari diphenylamin sunfonat.

Chuẩn độ dung dịch bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05N đến khi dung dịch có màu tím xanh bền trong 30 giây. Ghi thể tích dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tiêu thụ (V).

7.4.3 Tính kết quả

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

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,0039925 \times V}{m} \times 100$$

trong đó :

- 0,0039925 là số gam Fe_2O_3 ứng với 1 ml dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05 N;
- V là thể tích dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05 N tiêu thụ, tính bằng mililít;
- m là khối lượng mẫu lấy để xác định sắt, tính bằng gam.

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

7.5 Xác định hàm lượng nhôm oxit (Al₂O₃)**7.5.1 Nguyên tắc**

Tách nhôm ra khỏi các nguyên tố cản trở.

Tạo phức giữa nhôm với EDTA dư ở pH = 5,5. Chuẩn độ lượng dư EDTA bằng dung dịch kẽm axetat với chỉ thị xylenol da cam. Cho natri florua (NaF) tác dụng với phức của nhôm để đẩy ra một lượng EDTA tương ứng với nhôm. Chuẩn độ lượng EDTA đẩy ra bằng dung dịch kẽm axetat tiêu chuẩn [Zn(CH₃COO)₂]. Kết thúc chuẩn độ dung dịch chuyển từ vàng sang hồng.

Từ nồng độ và thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu thụ khi chuẩn độ lượng EDTA đẩy ra, tính ra hàm lượng nhôm oxit có trong mẫu.

7.5.2 Cách tiến hành

Lấy 100 ml dung dịch A (điều 7.3.1) vào cốc, đun nóng, trung hoà bằng NH₄OH (1 + 1) đến xuất hiện kết tủa, hoà tan kết tủa trở lại bằng vài giọt HCl (1 + 1) cho từ từ dung dịch urotropin 30% (điều 4.37) đến kết tủa hoàn toàn. Cho dư 20 ml nữa, đun nóng (gần sôi) 10 phút. Lọc kết tủa qua giấy lọc chảy nhanh vào bình định mức 250 ml. Rửa kết tủa bằng dung dịch urotropin 10% (5 ÷ 7 lần). Nước lọc được giữ lại để xác định canxi và magiê.

Hoà tan kết tủa trên giấy lọc bằng HCl (1 + 1), hứng dung dịch vào cốc đã tiến hành kết tủa. Rửa giấy lọc bằng nước nóng đến hết phản ứng axit (thử bằng giấy đo pH). Thêm vào nước lọc 5 ml axit HCl (1 + 1), đun sôi 3 phút, cho tiếp vào 50 ml dung dịch NaOH 30% (điều 4.38), đun sôi dung dịch 3 phút, để nguội, chuyển dung dịch vào bình định mức 250 ml, cho nước đến vạch mức và lắc đều. Lọc dung dịch qua giấy lọc khô, phểu khô vào bình tam giác khô.

Lấy 100 ml dung dịch lọc vào cốc 250 ml, thêm vào 20 ml dung dịch EDTA 0,02 M và từ 1 đến 2 giọt chỉ thị phenolphthalein, trung hoà bằng dung dịch HCl (1 + 1) đến mất màu hồng, cho tiếp 15 ml dung dịch đệm axetat pH = 5,5. Đun sôi dung dịch 3 phút, để nguội tới 60 ÷ 70°C, cho vào 2 ÷ 3 giọt chỉ thị xylenol da cam 0,1%. Chuẩn độ dung dịch trong cốc bằng dung dịch kẽm axetat 0,02 M đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu hồng, cho vào 15 ml dung dịch NaF 3%, đun sôi trong 3 phút, để nguội tới 60°C - 70°C rồi chuẩn độ bằng dung dịch kẽm axetat tiêu chuẩn 0,02 M đến khi dung dịch chuyển từ vàng sang hồng. Ghi thể tích kẽm axetat tiêu thụ khi chuẩn độ lần thứ hai (V_{Zn}).

7.5.3 Tính kết quả

Hàm lượng nhôm oxit (Al₂O₃), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,00102 \times V_{\text{Zn}} \times K_2}{m} \times 100$$

trong đó :

0,00102 là số gam Al₂O₃ tương ứng với 1 ml dung dịch kẽm axetat 0,02 M;

K_2 là hệ số nồng độ dung dịch kẽm axetat 0,02 M;

V_{Zn} là thể tích dung dịch kẽm axetat 0,02 M tiêu thụ, tính bằng mililít;

m là khối lượng mẫu lấy để xác định nhôm, tính bằng gam.

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

7.6 Xác định hàm lượng canxi oxit (CaO)

7.6.1 Nguyên tắc

Tách sắt, nhôm, crôm... khỏi dung dịch chứa canxi và magiê. Chuẩn lượng canxi trong dung dịch bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn theo chỉ thị fluorexon trong môi trường kali hydroxit.

Kết thúc chuẩn độ khi dung dịch chuyển từ màu xanh huỳnh quang sang màu hồng. Từ thể tích dung dịch EDTA tiêu thụ tính ra hàm lượng canxi oxit trong mẫu.

7.6.2 Cách tiến hành

Dung dịch trong bình định mức 250 ml sau khi lọc tách nhôm (điều 7.5) thêm nước đến vạch mức, lắc đều (dung dịch C). Lấy 25 ml dung dịch C cho vào cốc pha loãng bằng nước đến thể tích khoảng 200 ml, thêm vào 20 ml dung dịch KOH 25%, 2 ml dung dịch KCN 5%, một ít bột chỉ thị fluorexon, đặt cốc lên một nền đen. Chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0,02 M đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh huỳnh quang sang màu hồng. Ghi thể tích dung dịch EDTA tiêu thụ (V_1).

Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả. Ghi thể tích dung dịch EDTA tiêu thụ (V_0).

7.6.3 Tính kết quả

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

$$\text{CaO} = \frac{0,00112 \times K_1 \times (V_1 - V_0)}{m} \times 100$$

trong đó :

0,00112 là số gam CaO ứng với 1 ml dung dịch EDTA 0,02 M;

K_1 là hệ số nồng độ dung dịch EDTA 0,02 M;

V_1 là thể tích dung dịch EDTA 0,02 M tiêu thụ khi chuẩn độ dung dịch mẫu, tính bằng mililít;

V_0 là thể tích dung dịch EDTA 0,02 M tiêu thụ khi chuẩn mẫu trắng, tính bằng mililít;

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

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

7.7 Xác định hàm lượng magie oxit (MgO)

7.7.1 Nguyên tắc

Chuẩn độ trực tiếp tổng hàm lượng canxi và magie bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn trong môi trường đệm amoniac pH = 10,5 theo chỉ thị eriocrom T đen. Kết thúc chuẩn độ khi dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang màu xanh nước biển. Từ thể tích dung dịch EDTA tiêu thụ khi chuẩn riêng canxi tính ra hàm lượng magie oxit có trong mẫu.

7.7.2 Cách tiến hành

Lấy 25 ml dung dịch C vào cốc, pha loãng bằng nước đến 100 ml, thêm vào 25 ml dung dịch đệm amoniac pH = 10,5 (điều 4.49), 2 ml KCN 5%, và vài giọt eriocrom T đen (điều 4.43).

Chuẩn độ dung dịch bằng dung dịch EDTA 0,02 M đến khi màu dung dịch chuyển từ đỏ nho sang màu xanh nước biển. Ghi thể tích EDTA tiêu thụ (V_2).

Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả. Ghi thể tích EDTA tiêu thụ (V_3).

7.7.3 Tính kết quả

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

$$\text{MgO} = \frac{0,0008062 \times K_1 \times [(V_2 - V_3) - (V_1 - V_0)]}{m} \times 100$$

trong đó :

0,0008062 là số gam MgO ứng với 1 ml dung dịch EDTA 0,02 M;

K_1 là hệ số nồng độ dung dịch EDTA 0,02 M;

V_2 là thể tích dung dịch EDTA 0,02 M tiêu thụ khi chuẩn độ tổng canxi và magie trong dung dịch mẫu, tính bằng mililít;

V_3 là thể tích dung dịch EDTA 0,02 M tiêu thụ khi chuẩn độ tổng canxi và magie trong mẫu trắng, tính bằng mililít;

V_1 là thể tích dung dịch EDTA 0,02 M tiêu thụ khi chuẩn độ riêng canxi trong dung dịch mẫu, tính bằng mililít;

V_0 là thể tích dung dịch EDTA 0,02 M tiêu thụ khi chuẩn độ riêng canxi trong mẫu trắng, tính bằng mililít;

m là khối lượng mẫu lấy để xác định magie, tính bằng gam.

Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,45%.

7.8 Xác định hàm lượng crôm oxit (Cr_2O_3)

7.8.1 Nguyên tắc

Nung chảy mẫu bằng hỗn hợp kali, natri cacborat và borac, hoà tan trong axit sunfuric, oxy hoá lượng nhỏ crôm còn lại thành Cr^{+6} bằng kali permanganat, loại kali permanganat dư bằng axit HCl. Cho cromat được tạo thành tác dụng với lượng dư muối Fe^{+2} , chuẩn độ lượng dư Fe^{+2} bằng dung dịch kali dicromat theo chỉ thị bari diphenylamin sunfonat.

Kết thúc chuẩn độ dung dịch chuyển sang màu tím xanh.

7.8.2 Cách tiến hành

Cho chén và khối nóng chảy sau khi phân phải mẫu (theo điều 7.2.2) vào cốc đã có sẵn 60 ml axit sunfuric (1 + 3), đậy mặt kính đồng hồ. Chờ cho khối chảy trong chén tan hết. Rửa chén bằng nước nóng, đun nóng dung dịch, cho vào từng giọt kali pemanganat 3,2 g/l (điều 4.53) mới pha đến khi dung dịch chuyển sang màu hồng, cho dư 2 ml nữa đun sôi 5 phút, cho vào 20 ml axit HCl (1 + 3) để khử KMnO_4 dư, đun sôi 15 phút để đuổi cho hết clo.

Để nguội dung dịch tới nhiệt độ phòng. Tùy thuộc hàm lượng crôm có trong mẫu cho vào một lượng chính xác 25 ml, 50 ml hoặc 100 ml dung dịch muối Fe^{+2} 0,1 N (điều 4.56), cho vào 5 ml axit H_3PO_4 đậm đặc (điều 4.33) và 4 ÷ 5 giọt chỉ thị bari diphenylamin sunfonat 0,1 % (điều 4.45). Chuẩn độ bằng dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05 N (điều 4.55) đến khi dung dịch có màu tím xanh bền trong 30 giây. Ghi thể tích dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05 N tiêu thụ (V).

Làm song song một thí nghiệm trắng nhưng không nung (tránh ăn mòn chén) để tính kết quả. Ghi thể tích dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05 N tiêu thụ (V_0).

7.8.3 Tính kết quả

Hàm lượng crôm oxit (Cr_2O_3), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = \frac{0,001267 \times (V_0 - V)}{m} \times 100$$

trong đó :

0,001267 là số gam Cr_2O_3 ứng với 1 ml dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05 N;

V_0 là thể tích $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05 N tiêu thụ khi chuẩn dung dịch trắng, tính bằng mililít;

V là thể tích $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05 N tiêu thụ khi chuẩn dung dịch mẫu, tính bằng mililít;

m là khối lượng mẫu lấy để xác định crôm, tính bằng gam.

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