

TCVN 7891 : 2008

Xuất bản lần 1

**VẬT LIỆU CHỊU LỬA KIỀM TÍNH – SPINEL –
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG
SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO**

*Spinel refractories – Test methods for determination of
silicon (IV) oxide, iron (III) oxide, aluminium oxide, calcium oxide*

HÀ NỘI - 2008

Lời nói đầu

TCVN 7891 : 2008 do Viện Vật liệu xây dựng – Bộ Xây dựng biên soạn,
Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Xây dựng đề nghị,
Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Vật liệu chịu lửa Kiềm tính – spinel – Phương pháp xác định hàm lượng SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO

Spinel refractories – Test methods for determination of silicon (IV) oxide, iron (III) oxide, aluminium oxide, calcium oxide

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích hoá học để xác định hàm lượng SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO trong vật liệu chịu lửa spinel và manhedi - spinel theo cách phân loại vật liệu chịu lửa tại TCVN 5441 : 2004.

Tiêu chuẩn này có thể áp dụng để phân tích cho các loại nguyên liệu spinel tổng hợp.

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 5441 : 2004 Vật liệu chịu lửa - Phân loại.

TCVN 7190-1 : 2002 Vật liệu chịu lửa - Phương pháp lấy mẫu. Phần 1 : Lấy mẫu nguyên liệu và sản phẩm không định hình.

TCVN 7190-2 : 2002 Vật liệu chịu lửa - Phương pháp lấy mẫu. Phần 2 : Lấy mẫu và nghiệm thu sản phẩm định hình.

3 Quy định chung

3.1 Hoá chất dùng trong phân tích có độ tinh khiết không thấp hơn “tinh khiết phân tích” (TKPT).

TCVN 7891 : 2008

Nước dùng trong quá trình phân tích theo TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987) hoặc nước có độ tinh khiết tương đương (sau đây gọi là “nước”).

3.2 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.

3.3 Khối lượng riêng (d) của thuốc thử đậm đặc được tính bằng gam trên mililit (g/ml)

3.4 Chỉ tiêu phân tích được tiến hành trên mẫu thử đã được gia công theo mục 6 của bản tiêu chuẩn này.

3.5 Chỉ tiêu phân tích được tiến hành song song trên hai lượng cân của 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.

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không được vượt quá giới hạn cho phép (được quy định riêng cho từng chỉ tiêu thử), nếu vượt giới hạn cho phép phải tiến hành phân tích lại.

3.6 Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của hai kết quả phân tích tiến hành song song, tính bằng phần trăm(%).

4 Hoá chất, thuốc thử

4.1 Hoá chất rắn, thuốc thử

4.1.1 Natri cacbonat (Na_2CO_3) khan.

4.1.2 Kali cacbonat (K_2CO_3) khan.

4.1.3 Hỗn hợp nung chảy: trộn đều Na_2CO_3 (4.1.1) với K_2CO_3 (4.1.2) theo tỷ lệ khối lượng 1:1, bảo quản trong bình nhựa kín.

4.1.4 Kali pyrosunphat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) khan hoặc kali hydrosunphat (KHSO_4) khan.

4.1.5 Chỉ thị màu fluorexon 1%: dùng chày cối sứ hoặc thuỷ tinh nghiền mịn 0,1 g chỉ thị màu fluorexon với 10g kali clorua (KCl), bảo quản trong lọ thuỷ tinh tối màu.

4.1.6 Amoni clorua (NH_4Cl) tinh thể.

4.2 Hoá chất lỏng, thuốc thử

4.2.1 Axit clohydric (HCl) đậm đặc, d=1,19.

4.2.2 Axit clohydric (HCl), pha loãng (1+1).

4.2.3 Axit sunfuric (H_2SO_4) đậm đặc, d=1,84.

4.2.4 Axit sunfuric (H_2SO_4), dung dịch 0,1 %:

Vừa cho từ từ vừa khuấy 3 ml axit sunfuric đậm đặc vào 500 ml nước, để nguội pha loãng thành 1000 ml.

4.2.5 Axit sunfuric (H_2SO_4), pha loãng (1+4).

4.2.6 Axit boric (H_3BO_3), dung dịch bão hoà:

Hoà tan 50 g axit boric (H_3BO_3) vào 500 ml nước nóng, pha loãng thành 1000 ml.

4.2.7 Axit oxalic ($H_2C_2O_4$), dung dịch 2%:

Hoà tan 2 g axit oxalic ($H_2C_2O_4$) vào 100 ml nước. Bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

4.2.8 Axit axetic (CH_3COOH) đậm đặc, $d=1,06$.

4.2.9 Dung dịch khử : Hoà tan 15 g axit tartric ($H_2C_4H_4O_6$) và 1 g axit ascorbic ($C_6H_8O_6$) trong 100 ml nước, bảo quản trong bình thuỷ tinh tối màu. Chỉ pha đủ dùng từ 2 ngày đến 3 ngày.

4.2.10 Amoni molipđat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$), dung dịch 5%:

Hoà tan 25 g amoni molipđat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$) vào 200 ml nước đun ấm cho tan, (nếu dung dịch đục thì phải lọc) pha loãng thành 500 ml. Pha đủ dùng trong bốn tuần, bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

4.2.11 Kali florua (KF), dung dịch 5%:

Hoà tan 5 g Kali florua (KF) vào 100 ml nước, bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

4.2.12 Kali hydroxit (KOH), dung dịch 25%, bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

4.2.13 Kali xianua (KCN), dung dịch 5%, bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

4.2.14 Amoni hydroxit (NH_4OH) đậm đặc, $d=0,88$.

4.2.15 Amoni hydroxit (NH_4OH), pha loãng (1+1).

4.2.16 Axit sunfosalixylic ($C_6H_4(OH)SO_2H$), dung dịch 10%.

4.2.17 Natri hydroxit (NaOH), dung dịch 10%.

4.2.18 Natri florua (NaF), dung dịch 3%.

4.2.19 Phenolphtalein, dung dịch 0,1% trong rượu etylic.

4.2.20 Chỉ thị xylenol da cam, dung dịch 0,1%:

Hoà tan 0,1 g thuốc thử trong 100 ml nước.

4.2.21 Urotropin (hexametylen tetramin ($C_6H_{12}N_4$)), dung dịch 10%.

4.2.22 Urotropin (hexametylen tetramin ($C_6H_{12}N_4$)), dung dịch 30%.

4.2.23 EDTA ($Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2.2H_2O$), dung dịch 10%:

Hoà tan 10,0 g muối dinatri etylendiamin tetra acetic axit dihydrat ($Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2.2H_2O$) vào 200 ml - 300 ml nước, đun và khuấy đến tan trong. Để nguội và pha loãng thành 1 lit, khuấy đều. Bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

TCVN 7891 : 2008

4.2.24 Dung dịch đệm pH = 5,5:

Hoà tan 100 ml amoni hydroxit (NH_4OH) đậm đặc vào 200 ml - 300 ml nước, thêm tiếp vào đó 100 ml axit axetic (CH_3COOH) đậm đặc rồi thêm nước thành 1000 ml.

4.2.25 Dung dịch tiêu chuẩn gốc silic dioxit (SiO_2) 0,2 mg/ml:

Nung chảy 0,1 g silic dioxit tinh khiết (đã được nung ở $1000\text{ }^\circ\text{C}$ đến khối lượng không đổi) với 3 g - 4 g hỗn hợp nung chảy (4.1.3) trong chén bạch kim ở nhiệt độ $1000\text{ }^\circ\text{C} \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$ trong thời gian từ 30 min - 40 min. Lấy chén ra đặt nghiêng, để nguội. Chuyển khối nóng chảy vào cốc đã có sẵn 200 ml nước và 10 g NaOH, rửa sạch chén bằng nước vào cốc rồi đun tới tan trong, để nguội, thêm nước tới 500 ml, lắc đều. Bảo quản dung dịch trong bình nhựa kín.

* Dung dịch tiêu chuẩn làm việc silic dioxit (SiO_2) 0,02 mg/ml:

Lấy 25 ml dung dịch tiêu chuẩn gốc vào bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước tới vạch mức, lắc đều. Dung dịch pha dùng trong ngày.

* Xây dựng đồ thị chuẩn:

Lấy 11 bình định mức dung tích 100 ml (bình nhựa polyetylen), lần lượt cho vào mỗi bình một thể tích dung dịch tiêu chuẩn silic dioxit làm việc ($C_{\text{SiO}_2} = 0,02\text{ mg/ml}$) theo thứ tự sau: 0 ml; 1 ml; 2 ml; 4 ml; 6 ml; 8 ml; 10 ml; 12 ml; 16 ml; 20 ml; 25 ml, thêm dung dịch axit sunfuric 0,1% (4.2.4) đến khoảng 40 ml. Thêm vào 5 ml dung dịch Kali florua 5% (4.2.11), lắc đều sau 1 min thêm tiếp 15 ml dung dịch axit boric bão hoà (4.2.6), thêm tiếp 10 ml dung dịch amoni molipđat 5% (4.2.10) (thời điểm không) và 10 ml dung dịch axit oxalic 2% (4.2.7). Sau 20 min thêm tiếp 5 ml dung dịch khử (4.2.9), thêm dung dịch axit sunfuric 0,1% (4.2.4) đến vạch định mức, lắc đều. Sau 30 min (tính từ thời điểm không) đo mật độ quang (độ hấp thụ quang) của dung dịch mẫu ở bước sóng $\lambda = 800\text{ nm} - 820\text{ nm}$. Dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng (lấy từ thí nghiệm trắng).

Từ lượng silic dioxit có trong mỗi bình và giá trị độ hấp thụ quang tương ứng xây dựng đồ thị chuẩn.

4.2.26 Dung dịch tiêu chuẩn gốc sắt (III) oxit (Fe_2O_3) 0,2 mg/ml:

Hoà tan 0,2 g sắt (III) oxit đã sấy khô ở $100\text{ }^\circ\text{C} - 110\text{ }^\circ\text{C}$ vào cốc đã có sẵn 50 ml dung dịch axit clohydric (1+1) (4.2.2), đun sôi nhẹ tới tan trong. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1000 ml, thêm nước tới vạch mức lắc đều.

* Dung dịch tiêu chuẩn làm việc sắt (III) oxit (Fe_2O_3) 0,02 mg/ml:

Lấy 25 ml dung dịch tiêu chuẩn gốc vào bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước cất tới vạch mức lắc đều.

* Xây dựng đồ thị chuẩn:

Lấy 11 bình định mức dung tích 100 ml, lần lượt cho vào mỗi bình một thể tích dung dịch tiêu chuẩn sắt (III) oxit làm việc ($C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,02\text{ mg/ml}$) theo thứ tự sau: 0 ml; 1 ml; 2 ml; 4 ml; 6 ml; 8 ml; 10 ml;

12 ml; 16 ml; 20 ml; 25 ml, pha loãng đến khoảng 50 ml, thêm tiếp 10 ml dung dịch axit sunfosalixylic 10% (4.2.16), sau đó vừa lắc đều bình vừa nhỏ từng giọt amoni hydroxit đậm đặc (4.2.14) đến khi dung dịch xuất hiện màu vàng, cho dư từ 3 ml đến 4 ml amoni hydroxit nữa, thêm nước tới vạch định mức, lắc đều.

Sau 15 min - 20 min, đo mật độ quang (độ hấp thụ quang) của dung dịch mẫu ở bước sóng $\lambda = 420 \text{ nm} - 430 \text{ nm}$. Dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng (lấy từ thí nghiệm trắng).

Từ lượng sắt (III) oxit có trong mỗi bình và giá trị độ hấp thụ quang tương ứng xây dựng đồ thị chuẩn.

4.2.27 Dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M:

Pha chế từ ống chuẩn (fixanal) EDTA

4.2.28 Dung dịch tiêu chuẩn kẽm axetat 0,01 M:

Hoà tan 2,25 g - 2,35 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào 200 ml nước, thêm 2 ml axit axetic đậm đặc, đun đến tan trong, pha loãng thành 1 lit.

Xác định tỷ số nồng độ K giữa dung dịch EDTA 0,01 M (4.2.28) và dung dịch kẽm axetat 0,01 M (4.2.29).

Lấy 20 ml dung dịch EDTA 0,01 M (4.2.28) vào cốc dung tích 100 ml, thêm 15 ml dung dịch đệm pH = 5,5 (4.2.25) và 2 giọt - 3 giọt chỉ thị xylenol da cam 0,1% (4.2.21), đun nóng dung dịch tới nhiệt độ $70 \text{ }^\circ\text{C} - 80 \text{ }^\circ\text{C}$, chuẩn độ dung dịch khi còn nóng bằng dung dịch kẽm axetat pha được đến khi dung dịch trong cốc chuyển từ màu vàng sang hồng. Ghi thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu thụ (V_{Zn}).

Xác định tỷ số nồng độ (K) giữa hai dung dịch theo công thức sau:

$$K = \frac{V_E}{V_{\text{Zn}}}$$

trong đó:

V_E : Là thể tích dung dịch EDTA 0,01 M (4.2.28) lấy để chuẩn độ, tính bằng mililit.

V_{Zn} : Là thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu thụ khi chuẩn độ, tính bằng mililit.

5 Thiết bị, dụng cụ

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

5.2 Tủ sấy đạt nhiệt độ $300 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.

5.3 Lò nung đạt nhiệt độ tối đa $1000 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.

TCVN 7891 : 2008

5.4 Chén bạch kim dung tích 30 ml hoặc 50 ml.

5.5 Bình hút ẩm Φ 140 mm hoặc Φ 200 mm

5.6 Giấy lọc định lượng không tro chảy nhanh (đường kính lỗ trung bình khoảng 20 μ m).

5.7 Chày, cối bằng kim loại (đồng, sắt...).

5.8 Chày, cối mã não.

5.9 Tủ hút hơi độc.

5.10 Máy so màu quang điện hoặc phổ quang kế UV-VIS, có khả năng đo mật độ quang (độ hấp thụ quang) ở bước sóng từ 380 nm đến 850 nm.

5.11 Bếp điện, bếp cách cát.

5.12 Bình định mức dung tích 100 ml (thủy tinh), 100 ml (nhựa polyetylen), 200 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml.

5.13 Pipet dung tích 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml.

5.14 Ống đong dung tích 10 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml, 500 ml.

5.15 Sàng có kích thước lỗ : 0,063 mm; 0,10 mm; 0,20 mm.

6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

6.1 Lấy mẫu

Theo TCVN 7190 -1 : 2002 và TCVN 7190-2 : 2002.

6.2 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử hoá có khối lượng không ít hơn 500 g, kích thước hạt không lớn hơn 4 mm.

Trộn đều mẫu thử, dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 100 g, nghiền nhỏ đến lọt hết qua sàng 0,20 mm. Dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 50 g, tiếp tục nghiền nhỏ đến lọt hết qua sàng 0,10 mm (khi gia công mẫu thử, nếu sử dụng dụng cụ bằng thép, phải dùng nam châm để loại sắt lẫn vào mẫu). Dùng phương pháp chia tư lấy khoảng từ 15 g đến 20 g nghiền mịn trên cối mã não đến lọt hết qua sàng 0,063 mm làm mẫu phân tích hoá học, phần còn lại bảo quản làm mẫu lưu.

Mẫu để phân tích hoá học được sấy ở nhiệt độ $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, đến khối lượng không đổi.

7 Phân giải mẫu thử

Cân khoảng 0,1 g mẫu thử (chuẩn bị theo mục 6) (khi xác định hàm lượng Al_2O_3), hoặc 0,2 g mẫu thử (khi xác định hàm lượng SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO) chính xác đến 0,0001 g, chuyển mẫu vào chén

bạch kim đã có sẵn 2 g - 3 g kali pyrosunphat (4.1.4). Phủ lên trên thêm một lớp kali pyrosunphat (khoảng 4 g). Cho chén mẫu vào lò nung và nung mẫu ở nhiệt độ khoảng $750\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến tan trong (khoảng từ 10 min đến 15 min). Làm nguội chén bạch kim và hoà tan khối chảy trong cốc thuỷ tinh đã có sẵn 50 ml nước và 5 ml dung dịch axit sunfuric (1+4) (4.2.5) . Đun nhẹ dung dịch trong cốc để làm tan mẫu. Sau khi mẫu tan hết, rửa sạch chén bạch kim bằng nước vào cốc, để nguội. Chuyển dung dịch thu được vào bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước tới vạch định mức, lắc đều. Dung dịch này dùng để xác định thành phần Al_2O_3 có trong mẫu (dung dịch A), hoặc dùng để xác định các thành phần khác như SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO (dung dịch B).

8 Phương pháp thử

8.1 Xác định hàm lượng silic dioxit (SiO_2)

8.1.1 Nguyên tắc

Trong môi trường axit ($\text{pH}=1,0 - 1,5$) Si^{4+} tác dụng với amoni molipđat 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 $\lambda = 800\text{ nm} - 820\text{ nm}$ hay dùng kính lọc màu đỏ.

8.1.2 Cách tiến hành

Dùng pipet lấy 25 ml dung dịch B (7) vào bình định mức dung tích 100 ml (bình nhựa polyetylen), thêm dung dịch axit sunfuric 0,1% (4.2.4) đến khoảng 40 ml. Thêm vào 5 ml dung dịch Kali florua 5% (4.2.11), lắc đều sau 1 min thêm tiếp 15 ml dung dịch axit boric bão hoà (4.2.6), thêm tiếp 10 ml dung dịch amoni molipđat 5% (4.2.10) (thời điểm không) và 10 ml dung dịch axit oxalic 2% (4.2.7). Sau 20 min thêm tiếp 5 ml dung dịch khử (4.2.9), thêm dung dịch axit sunfuric 0,1% (4.2.4) đến vạch định mức, lắc đều. Sau 30 min (tính từ thời điểm không) đo mật độ quang (độ hấp thụ quang) của dung dịch mẫu ở bước sóng $\lambda = 800\text{ nm} - 820\text{ nm}$ với dung dịch so sánh là mẫu trắng. Từ giá trị độ hấp thụ quang đo được, dựa vào đồ thị chuẩn tìm được hàm lượng silic dioxit có trong bình.

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

8.1.3 Tính kết quả

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

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

trong đó:

m là lượng silic dioxit tìm được từ đồ thị chuẩn, tính bằng gam.

m_x là khối lượng mẫu có trong dung dịch lấy đem xác định silic dioxit, tính bằng gam.

TCVN 7891 : 2008

Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,04%.

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

8.2.1 Nguyên tắc

Trong môi trường kiềm amoniac, ion sắt (III) tạo với thuốc thử axit sunfosalixylic một phức chất màu vàng, cường độ màu tỷ lệ với nồng độ sắt có trong dung dịch. Đo mật độ quang của dung dịch phức màu vàng ở bước sóng $\lambda = 420 \text{ nm} - 430 \text{ nm}$.

8.2.2 Cách tiến hành

Lấy 25 ml dung dịch B (7) vào bình định mức dung tích 100 ml, pha loãng đến khoảng 50 ml, thêm tiếp 10 ml dung dịch axit sunfosalixylic 10% (4.2.16), sau đó vừa lắc đều bình vừa nhỏ từng giọt amoni hydroxit đậm đặc (4.2.14) đến khi dung dịch xuất hiện màu vàng, cho dư từ 3 ml đến 4 ml amoni hydroxit nữa, thêm nước tới vạch định mức, lắc đều.

Sau 15 min - 20 min, đo mật độ quang (độ hấp thụ quang) của dung dịch mẫu ở bước sóng $\lambda = 420 \text{ nm} - 430 \text{ nm}$ với dung dịch so sánh là mẫu trắng. Từ giá trị độ hấp thụ quang đo được, dựa vào đồ thị chuẩn tìm được hàm lượng sắt (III) oxit có trong bình.

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

8.2.3 Tính kết quả

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

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{m}{m_x} \times 100$$

trong đó:

m là lượng sắt (III) oxit tìm được từ đồ thị chuẩn, tính bằng gam.

m_x là khối lượng mẫu có trong dung dịch lấy đem xác định sắt (III) oxit, tính bằng gam.

Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,04%.

8.3 Xác định hàm lượng canxi oxit (CaO)

8.3.1 Nguyên tắc

Loại Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} khỏi dung dịch chứa Ca^{2+} , Mg^{2+} bằng amoni hydroxyt. Chuẩn lượng Ca^{2+} trong dung dịch bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn 0,01 M theo chỉ thị fluorexon trong môi trường kiềm kali hydroxyt ($\text{pH} > 12$). Kết thúc chuẩn độ khi dung dịch chuyển từ màu xanh huỳnh quang sang màu hồng.

8.3.2 Cách tiến hành

Lấy 100 ml dung dịch B (7) vào cốc thuỷ tinh dung tích 250 ml, thêm vào cốc khoảng 2 g amoni clorua (4.1.6), đun nóng dung dịch đến 70 °C - 80 °C, nhỏ giọt dung dịch amoni hydroxyt (1+1) (4.2.15) đến khi bắt đầu xuất hiện kết tủa hydroxyt, cho dư từ 1 giọt - 2 giọt nữa.

Đun nóng dung dịch ở nhiệt độ trên khoảng từ 10 min - 15 min, lấy ra để nguội rồi chuyển dung dịch trong cốc vào bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước tới vạch định mức, lắc đều. Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy nhanh (khô), phễu (khô) vào bình nón dung tích 250 ml (khô). Dung dịch lọc dùng để xác định Ca^{2+} (dung dịch 1).

Lấy 100 ml (dung dịch 1) vào cốc thuỷ tinh dung tích 250 ml, thêm 20 ml dung dịch Kali hydroxyt 25% (4.2.12), 2 ml dung dịch kali xianua 5% (4.2.13) và một ít hỗn hợp chỉ thị fluorexon 1% (4.1.4). Đặt cốc lên một nền đen, dung dịch có màu xanh huỳnh quang, dùng dung dịch EDTA 0,01 M (4.2.27) chuẩn độ dung dịch trong cốc đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh huỳnh quang sang màu hồng. Ghi thể tích dung dịch EDTA 0,01 M tiêu thụ (V_1).

Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả. Ghi thể tích dung dịch EDTA 0,01 M tiêu thụ (V_0).

8.3.3 Tính kết quả

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

$$\% \text{CaO} = \frac{0,00056 \times (V_1 - V_0)}{m} \times 100$$

trong đó:

0,00056 là hệ số gam CaO ứng với 1 ml dung dịch EDTA 0,01 M.

V_1 là thể tích dung dịch EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ dung dịch mẫu thử, tính bằng mililit.

V_0 là thể tích dung dịch EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit.

m là khối lượng mẫu có trong dung dịch lấy đem xác định canxi oxit, tính bằng gam.

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

8.4 Xác định hàm lượng nhôm oxit (Al_2O_3)

8.4.1 Nguyên tắc

Loại Ca^{2+} , Mg^{2+} ra khỏi dung dịch chứa Al^{3+} bằng dung dịch urotropin 30%. 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 chất 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. Kết thúc chuẩn độ dung dịch chuyển từ vàng sang hồng.

TCVN 7891 : 2008

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.

8.4.2 Cách tiến hành

Lấy 25 ml dung dịch A (7) (khi hàm lượng $60\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 70\%$) hoặc 50 ml dung dịch A (khi hàm lượng $5\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25\%$) vào cốc thuỷ tinh dung tích 250 ml, thêm vào cốc khoảng 2 g amoni clorua (4.1.6), đun nóng, trung hoà bằng amoni hydroxyt (1+1) (4.2.15) đến khi bắt đầu xuất hiện kết tủa hydroxyt, hoà tan kết tủa trở lại bằng vài giọt dung dịch HCl (1+1) (4.2.2). Cho từ từ dung dịch urotropin 30% (4.2.22) đến kết tủa hoàn toàn. Cho dư 20ml dung dịch urotropin 30% nữa, đun nóng dung dịch trong cốc đến gần sôi trong 10 min. Lọc dung dịch chứa kết tủa khi còn nóng qua giấy lọc chảy nhanh, rửa kết tủa và cốc thuỷ tinh 5 lần đến 7 lần bằng dung dịch urotropin 10% (4.2.21). Hoà tan kết tủa trên giấy lọc bằng dung dịch HCl (1+1) (4.2.2), 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 dung dịch HCl (1+1) (4.2.2), đun sôi 3 min. Để nguội, thêm vào cốc 20 ml dung dịch EDTA 10% (điều 4.2.23), thêm tiếp vào cốc 1 giọt - 2 giọt chỉ thị phenolphthalein 0,1% (4.2.19) dùng dung dịch.

NaOH 10% (4.2.17) và dung dịch axit HCl (1+1) (4.2.2) điều chỉnh dung dịch tới môi trường trung tính (dung dịch mất màu hồng), thêm vào cốc 15 ml dung dịch đệm pH = 5,5.

Đun nóng dung dịch trong cốc đến khoảng 80 °C, thêm vào cốc vài giọt chỉ thị xyleneol da cam 0,1% (4.2.20) và dùng dung dịch kẽm axetat tiêu chuẩn 0,01 M (4.2.28) chuẩn độ đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang hồng. Thêm vào cốc 15 ml dung dịch NaF 3% (4.2.18), đun sôi trong 3 min, dung dịch lúc này có màu vàng, để nguội dung dịch đến 70 °C - 80 °C rồi chuẩn độ bằng dung dịch kẽm axetat tiêu chuẩn 0,01 M (4.2.28) đến khi dung dịch chuyển từ vàng sang hồng. Ghi thể tích kẽm axetat tiêu thụ khi chuẩn độ lần thứ hai (V_{Zn}).

8.4.3 Tính kết quả

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

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,0005098 \times V_{\text{Zn}} \times K}{m} \times 100$$

trong đó:

0,0005098 là hệ số gam Al_2O_3 ứng với 1 ml dung dịch kẽm axetat 0,01 M.

V_{Zn} là thể tích dung dịch kẽm axetat 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ lượng EDTA được giải phóng ra khỏi phức, tính bằng ml.

K là hệ số nồng độ dung dịch kẽm axetat 0,01 M (4.2.29).

m là khối lượng mẫu có trong dung dịch lấy đem xác định nhôm oxit, tính bằng gam.

Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,51% (Đối với hàm lượng $60\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 70\%$)

Chênh lệch cho phép giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,25% (Đối với hàm lượng $5\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25\%$).

9 Báo cáo thử nghiệm

- Báo cáo kết quả thử nghiệm bao gồm ít nhất các thông tin sau:
- Các thông tin cần thiết để nhận biết mẫu thử một cách đầy đủ.
- Các bước tiến hành thử khác với quy định của tiêu chuẩn này (ghi rõ tài liệu viện dẫn)
- Các kết quả thử.
- Các tình huống có ảnh hưởng đến kết quả thử.
- Ngày, tháng, năm tiến hành thử nghiệm.

Tài liệu tham khảo

1. TCVN 6533 – 1999: Vật liệu Alumosilicat – Phương pháp phân tích hoá học.
 2. TCVN 6819 - 2001: Vật liệu chịu lửa chứa crôm – Phương pháp phân tích hoá học.
 3. Trần Tứ Hiếu, Từ Vọng Nghi, Nguyễn Văn Ri, Nguyễn Xuân Trung – Hoá học phân tích các phương pháp phân tích công cụ – Nhà xuất bản Đại học và Giáo dục chuyên nghiệp, năm 1999.
 4. Hoàng Nhâm - Hoá học vô cơ - Nhà xuất bản Giáo Dục, năm 1999 .
 5. Giáo trình thực tập hoá phân tích - Khoa Hoá học - Trường ĐHKHTN, năm 1998.
 6. Trần Tứ Hiếu, Lâm Ngọc Thiềm - Phân tích định tính - Nhà xuất bản đại học và giáo dục chuyên nghiệp, năm 1990.
 7. Hồ Viết Quý - Các phương pháp phân tích hiện đại và ứng dụng trong hoá học - Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà nội, năm 1998).
 8. Lê Thị Minh - Báo cáo tổng kết đề tài "Nghiên cứu chế tạo nguyên liệu spinel ($MgAl_2O_4$) dùng cho sản xuất vật liệu kiểm tính" - Viện vật liệu xây dựng.
 9. ISO 1975 - 1973 (E) Magnesium and magnesium alloys - Determination of silicon - Spectrophotometric method with the reduced silicomolybdic complex.
 10. ISO 680: 1990(E) Cement - Test methods - Chemical analysis.
 11. ISO 2642.3-97 Refractories and refractory raw materials. Methods for determination of silicon (IV) oxide.
 12. ISO 2642.4-97 Refractories and refractory raw materials. Methods for determination of aluminium oxide.
 13. ISO 2642.5-97 Refractories and refractory raw materials. Methods for determination of iron (III) oxide.
 14. ISO 2642.7-97 Refractories and refractory raw materials. Methods for determination of calcium oxide.
-