

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 8262 : 2009

Xuất bản lần 1

**TRO BAY –
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC**

Fly ash – Methods of chemical analysis

HÀ NỘI - 2009

Lời nói đầu

TCVN 8262 : 2009 do Viện Vật liệu Xây dựng – Bộ Xây dựng biên soạn, Bộ Xây dựng đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Tro bay – Phương pháp phân tích hóa học

Fly ash – Methods of chemical analysis

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp phân tích hoá học cho tro bay.

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 141 : 2008, Xi măng poóc lăng – Phương pháp phân tích hoá học.

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

TCVN 6882 : 2001, Phụ gia khoáng cho xi măng.

3 Quy định chung

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

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 Dung dịch pha loãng tính bằng phần trăm (%) biểu thị bằng số gam chất tan trong 100 ml nước. Ví dụ kali florua (KF), dung dịch 5 % là dung dịch gồm 5 g kali florua hoà tan trong 100 ml nước.

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

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

TCVN 8262 : 2009

3.6 Mỗi 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 giới hạn cho phép (được qui định riêng cho từng chỉ tiêu thử), nếu vượt giới hạn cho phép phải tiến hành phân tích lại.

3.7 Việc xây dựng lại đường chuẩn (cho các chỉ tiêu thử có sử dụng phương pháp trắc quang, quang phổ hấp thụ nguyên tử, quang kế ngọn lửa...) tiến hành định kỳ theo khuyến cáo của nhà sản xuất thiết bị theo cách làm nêu trong tiêu chuẩn này.

3.8 Biểu thị khối lượng, thể tích và kết quả

- Khối lượng tính bằng gam.
- Thể tích tính bằng mililit.
- Kết quả cuối cùng tính bằng phần trăm (%), là trung bình cộng của hai kết quả phân tích tiến hành song song, lấy đến hai chữ số có nghĩa sau dấu phẩy.

4 Hoá chất, Thuốc thử

4.1 Hoá chất rắn

4.1.1 Natri cacbonat (Na_2CO_3) khan.

4.1.2 Kali cacbonat (K_2CO_3) khan.

4.1.3 Amoni clorua (NH_4Cl) tinh thể.

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

4.1.5 Silic dioxit (SiO_2) có độ tinh khiết 99,9 %.

4.1.6 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.

4.2 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 clohydric (HCl), pha loãng (1 + 9).

4.2.4 Axit flohydric (HF) đậm đặc, $d = 1,12$.

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

4.2.6 Axit sunfuric (H_2SO_4), pha loãng (1 + 1).

4.2.7 Axit sunfuric (H_2SO_4), dung dịch 0,1 %: Cho từ từ 3 ml axit sunfuric đậm đặc (4.2.5) vào 500 ml nước, để nguội pha loãng thành 1000 ml.

4.2.8 Axit photphoric (H_3PO_4) đậm đặc, $d = 1,71 \div 1,75$.

4.2.9 Hỗn hợp axit ($H_2SO_4 + H_3PO_4$): Cho từ từ 150 ml axit sunfuric đậm đặc (4.2.5) vào 700 ml nước, để nguội, thêm 150 ml axit photphoric (4.2.8), khuấy đều.

4.2.10 Axit axetic (CH_3COOH) đậm đặc, $d = 1,05 \div 1,06$.

4.2.11 Amoni hydroxit (NH_4OH) đậm đặc, $d = 0,88 \div 0,91$ (25 %).

4.2.12 Natri hydroxit ($NaOH$) dung dịch 10 %, bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

4.2.13 Natri hydroxit ($NaOH$) dung dịch 30 %, bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

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

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

4.2.16 Natri florua (NaF) dung dịch 3 %.

4.2.17 Kali florua (KF) dung dịch 5 %, bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

4.2.18 Bạc nitrat ($AgNO_3$) dung dịch 0,5 %, bảo quản trong bình thủy tinh tối màu.

4.2.19 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.

4.2.20 Axit oxalic ($H_2C_2O_4$) dung dịch 2 %, bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

4.2.21 Dung dịch khử : Hoà tan 15 g axit tartric ($H_2C_4H_4O_6$) và 1 g axit ascobic ($C_6H_8O_6$) trong 100 ml nước, bảo quản trong bình thủy tinh tối màu. Dung dịch sử dụng được trong 2 đến 3 ngày.

4.2.22 Thiếc clorua ($SnCl_2$) : Hoà tan 1 g thiếc hạt kim loại vào 50 ml axit clohydric đậm đặc, đun sôi nhẹ đến còn khoảng 20 ml. Dung dịch sử dụng được trong 2 đến 3 ngày.

4.2.23 Thủy ngân (II) clorua ($HgCl_2$), dung dịch 5 %.

4.2.24 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, nếu cần đun ấm cho tan, (nếu dung dịch đục thì phải lọc) pha loãng thành 500 ml. Dung dịch sử dụng được trong bốn tuần, bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

4.2.25 Chỉ thị fluorexon 1 % : Dùng cối chày thủy tinh nghiền mịn và trộn đều 0,1 g chỉ thị màu fluorexon với 10 g kali clorua; bảo quản trong lọ thủy tinh tối màu.

4.2.26 Chỉ thị eriocrom T đen (ETOO) dung dịch 0,1 % : Hoà tan 0,1 g chỉ thị ETOO trong 100 ml cồn 90 %, thêm tiếp vào dung dịch 3 g Hydroxylamin hydroclorua; bảo quản trong chai thủy tinh tối màu.

4.2.27 Chỉ thị xylenol da cam, dung dịch 0,1 %.

TCVN 8262 : 2009

4.2.28 Chỉ thị phenolphtalein, dung dịch 0,1 % trong cồn 90 %.

4.2.29 Chỉ thị metyl đỏ, dung dịch 0,1 % trong cồn 90 %.

4.2.30 Axit sunfosalixylic ($C_6H_4(OH)SO_3H$), dung dịch 10 %.

4.2.31 Chỉ thị bari diphenylamin sunfonat, dung dịch 0,1 %.

4.2.32 EDTA ($Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$), dung dịch 1 %.

4.2.33 Dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M: Pha từ ống chuẩn (fixanal).

4.2.34 Dung dịch tiêu chuẩn kẽm axetat ($Zn(CH_3COO)_2$) 0,02 M: Hoà tan 4,38 g đến 4,39 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ vào 200 ml nước, thêm 1 ml axit axetic đặc, đun đến tan trong, để nguội, pha loãng thành 1 lít.

*** Xác định hệ số K giữa dung dịch EDTA 0,01 M và dung dịch kẽm axetat 0,02 M:**

Lấy 20 ml dung dịch EDTA 0,01 M (4.2.31) vào cốc thuỷ tinh dung tích 250 ml, thêm vào cốc 100 ml nước và 20 ml dung dịch pH = 5,5, thêm 2 đến 3 giọt chỉ thị xylenol da cam 0,1 %. Đun tới nhiệt độ 70 °C đến 80 °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}). Tỷ số nồng độ K giữa hai dung dịch được tính như sau:

$$K = \frac{V_{EDTA}}{2,0 \times V_{Zn}}$$

trong đó:

V_{EDTA} là thể tích dung dịch EDTA lấy để chuẩn độ, tính bằng mililit;

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

4.2.35 Dung dịch tiêu chuẩn kali bicromat ($K_2Cr_2O_7$) 0,05N: Pha từ ống fixanal.

4.2.36 Dung dịch đệm pH = 5,5: Hoà tan khoảng 100 ml amoni hydroxit đậm đặc trong 700 ml nước, thêm khoảng 100 ml axit axetic, khuấy đều. Điều chỉnh pH = 5,5 bằng amoni hydroxit (1 + 1) và axit axetic (1 + 1), thêm nước thành 1 lít, khuấy đều.

4.2.37 Dung dịch đệm pH = 10,5: Hoà tan 54 g amoni clorua vào 500 ml nước, thêm 350 ml amoni hydroxit đậm đặc, khuấy đều. Điều chỉnh pH = 10,5 bằng amoni hydroxit (1 + 1), thêm nước thành 1 lít, khuấy đều.

4.2.38 Dung dịch tiêu chuẩn gốc Si^{4+} ($SiO_2 = 0,2 \text{ mg/ml}$):

Nung chảy 0,1 g silic dioxit tinh khiết (đã được nung ở 1 000 °C đến khối lượng không đổi) với 3 g đến 4 g hỗn hợp nung chảy (4.1.6) trong chén bạch kim ở nhiệt độ 950 °C ± 50 °C trong thời gian từ 30 min đến 40 min. Lấy chén ra đặt nghiêng, để nguội. Chuyển định lượng khối nóng chảy

vào cốc đã có sẵn 200 ml nước và 10 g natri hydroxit, rồi đun tới tan trong. Để nguội, thêm nước tới 500 ml, lắc đều. Bảo quản trong bình nhựa polyetylen.

* **Dung dịch tiêu chuẩn làm việc Si^{4+}** ($\text{SiO}_2 = 0,02 \text{ mg/ml}$):

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 sử dụng được trong 7 ngày.

* **Xây dựng đường 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 làm việc Si^{4+} ($C_{\text{SiO}_2} = 0,02 \text{ mg/ml}$) 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 % (4.2.7) đến khoảng 40 ml. Thêm 5 ml dung dịch kali florua 5 % (4.2.17), lắc đều, sau 1 min thêm 15 ml dung dịch axit boric bão hoà (4.2.19), 10 ml dung dịch amoni molipđat 5 % (4.2.24) (thời điểm không) và 10 ml dung dịch axit oxalic 2 % (4.2.20). Sau 20 min thêm 5 ml dung dịch khử (4.2.21), thêm dung dịch axit sunfuric 0,1 % (4.2.7) đến vạch định mức, lắc đều. Sau 30 min (tính từ thời điểm không) đo độ hấp thụ quang của dung dịch mẫu ở bước sóng $\lambda = 800 \text{ nm} \div 820 \text{ nm}$ với dung dịch so sánh là mẫu trắng.

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

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 **Cân phân tích** có độ chính xác đến 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 $1200 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.

5.4 **Máy đo màu quang điện hoặc phổ quang kế UV-VIS**, có khả năng đo độ hấp thụ quang ở bước sóng từ 380 nm đến 850 nm.

5.5 **Máy đo pH**, có độ chính xác đến 0,01 độ pH.

5.6 **Máy cất nước**.

5.7 **Tủ hút hơi độc**.

5.8 **Chén sứ, chén bạch kim**, dung tích 30 ml hoặc 50 ml.

5.9 **Bếp điện, bếp cách cát**, kiểm soát được ở $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.10 **Bình hút ẩm** $\phi 140 \text{ mm}$ hoặc $\phi 200 \text{ mm}$.

5.11 **Bình định mức**, dung tích 100 ml, 200 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml.

5.12 **Pipet** dung tích 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml;

TCVN 8262 : 2009

5.13 Buret 10 ml, 20 ml, 25 ml, chính xác đến 0,05 ml.

5.14 Giấy lọc:

Giấy lọc định lượng không tro chảy chậm (đường kính lỗ trung bình khoảng 2 μm).

Giấy lọc định lượng không tro chảy trung bình (đường kính lỗ trung bình khoảng 7 μm).

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

Giấy lọc định tính chảy nhanh (đường kính lỗ trung bình khoảng 20 μm).

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

5.16 Chày, cối mã não.

5.17 Sàng, có kích thước lỗ 0,063 mm.

6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

6.1 Lấy mẫu

Mẫu được lấy theo TCVN 6882 : 2001.

6.2 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử mang về phòng thí nghiệm có khối lượng không nhỏ hơn 400 g. Dùng phương pháp chia tư chia mẫu thành hai phần. Một phần (phần mẫu A) dùng để xác định độ ẩm, phần còn lại (phần mẫu B) sử dụng phương pháp chia tư lấy khoảng 25 g mẫu đem nghiền mịn trên cối mã não đến lọt hết qua sàng 0,063 mm, đem sấy ở nhiệt độ $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi dùng để phân tích hoá, lượng mẫu còn lại được bảo quản trong lọ thủy tinh đậy kín.

7 Phương pháp thử

7.1 Xác định hàm lượng ẩm (W)

7.1.1 Nguyên tắc

Mẫu thử được sấy ở $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi. Từ sự giảm khối lượng tính ra được lượng ẩm có trong mẫu.

7.1.2 Cách tiến hành

Cân khoảng 10 g mẫu chính xác đến 0,0001 g đã được chuẩn bị theo Điều 6 (phần mẫu A), chuyển vào hộp làm ẩm đã được sấy ở nhiệt độ $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi. Sấy hộp có mẫu ở nhiệt độ trên khoảng 1 h đến 1,5 h, để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng rồi cân. Lặp lại quá trình sấy ở nhiệt độ trên trong 15 min, làm nguội và cân đến khối lượng không đổi.

7.1.3 Tính kết quả

Hàm lượng ẩm (W), tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\% W = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

trong đó:

m_1 là khối lượng mẫu và hộp làm ẩm trước khi sấy, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng mẫu và hộp làm ẩm sau khi sấy, tính bằng gam;

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

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

7.2 Xác định hàm lượng mất khi nung (MKN)

7.2.1 Nguyên tắc

Mẫu thử được nung ở $750 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ đến khối lượng không đổi. Từ sự giảm khối lượng tính ra lượng mất khi nung.

7.2.2 Cách tiến hành

Cân khoảng 1 g mẫu chính xác đến 0,0001 g đã được chuẩn bị theo Điều 6 (phần mẫu B), cho vào chén sứ đã được nung ở nhiệt độ $750 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ đến khối lượng không đổi. Nung chén có mẫu ở nhiệt độ trên trong khoảng 1,5 h, lấy mẫu ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân. Nung lại ở nhiệt độ trên 15 min và cân đến khối lượng không đổi.

7.2.3 Tính kết quả

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

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

trong đó:

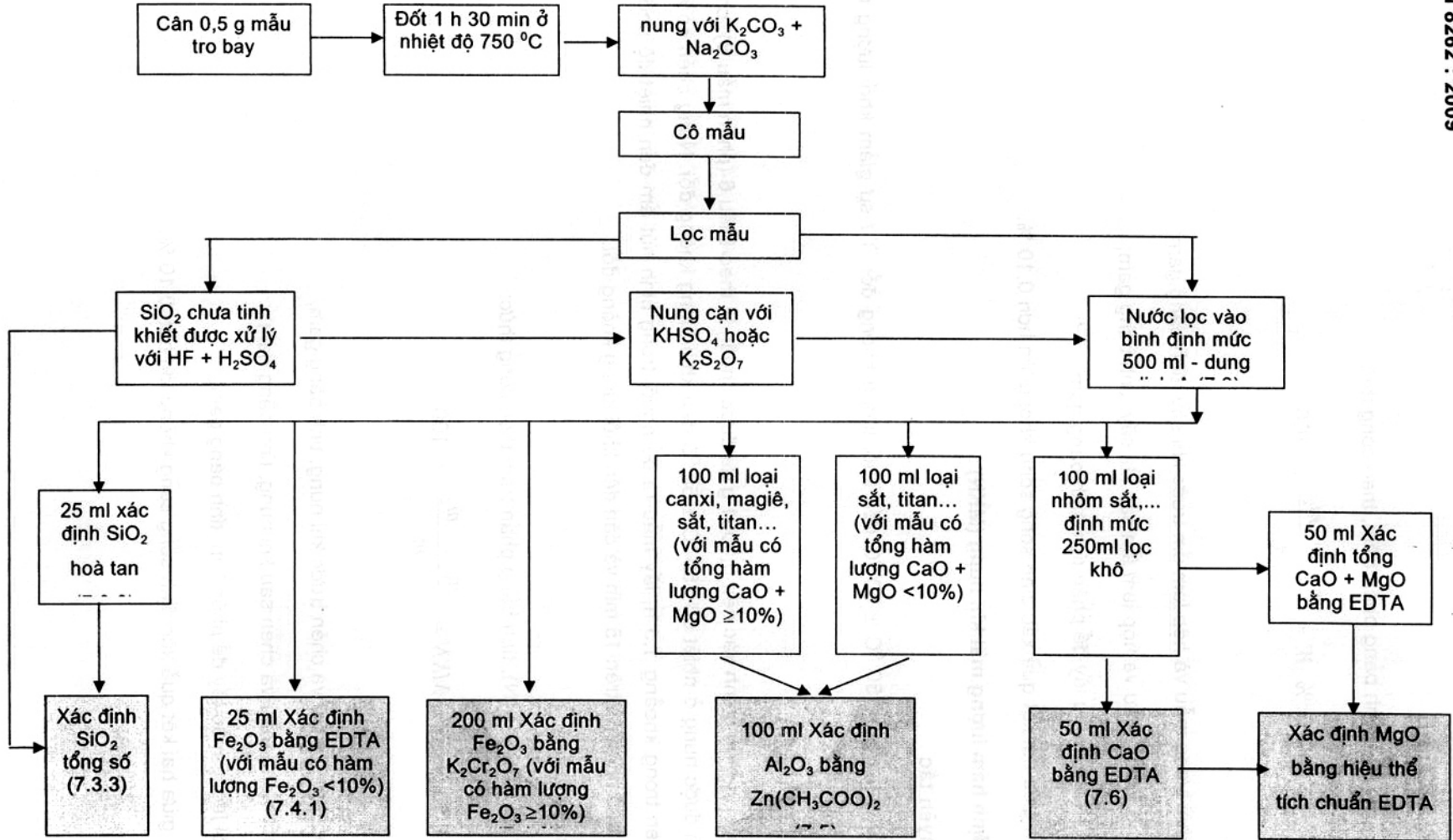
m_1 là khối lượng mẫu và chén trước khi nung, tính bằng gam;

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

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

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

SƠ ĐỒ PHÂN TÍCH THÀNH PHẦN CHÍNH TRONG MẪU TRO BAY



7.3 Xác định hàm lượng silic dioxit (SiO₂)

7.3.1 Xác định hàm lượng silic dioxit ở dạng kết tủa silisic (phương pháp khối lượng)

7.3.1.1 Nguyên tắc

Mẫu tro bay được đốt để loại bỏ than chưa cháy hết. Phân giải mẫu đã loại bỏ hết than bằng cách nung mẫu với hỗn hợp nung chảy, hoà tan khối nóng chảy bằng dung dịch axit clohydric loãng, cô cạn dung dịch để tách nước của axit silisic. Nung kết tủa ở 1000 °C ± 50 °C, dùng dung dịch axit flohydric để tách silic ở dạng silic tetra florua, nung, cân, lượng mất đi tương ứng với hàm lượng silic đioxit.

7.3.1.2 Cách tiến hành

Cân khoảng 0,5 g mẫu chính xác đến 0,0001 g đã được chuẩn bị theo Điều 6 (phần mẫu B) cho vào chén sứ sạch, có bề mặt đáy nhẵn. Nung chén có mẫu ở nhiệt độ 750 °C ± 50 °C trong khoảng 1,5 h để loại bỏ hoàn toàn lượng than chưa cháy hết. Lấy chén ra để nguội đến nhiệt độ phòng, chuyển toàn bộ lượng mẫu trong chén sứ sang chén bạch kim đã có sẵn từ 4 g đến 5 g hỗn hợp nung chảy (4.1.6), phủ lên trên mẫu một lớp hỗn hợp nung chảy dày từ 1 cm đến 2 cm.

Nung mẫu ở nhiệt độ 950 °C ± 50 °C trong 30 min. Lấy chén ra để nguội, chuyển toàn bộ khối nung chảy vào bát sứ, dùng nước đun sôi và dung dịch axit clohydric (1 + 1) (4.2.2) rửa sạch chén bạch kim. Đậy bát sứ bằng mặt kính đồng hồ, thêm từ từ 30 ml axit clohydric đậm đặc (d = 1,19) (4.2.1). Sau khi mẫu tan hết, dùng tia nước đun sôi rửa thành bát sứ và mặt kính đồng hồ, dùng đũa thuỷ tinh khuấy đều dung dịch.

Cô cạn dung dịch trên bếp cách cát (ở nhiệt độ từ 100 °C đến 110 °C) đến không còn giọt nước trên mặt kính đồng hồ. Trong quá trình cô mẫu, dùng đũa thuỷ tinh khuấy nhỏ các cục muối tạo thành đến cỡ hạt không lớn hơn 2 mm, tiếp tục cô mẫu ở nhiệt độ trên trong thời gian từ 1 h đến 1,5 h. Để nguội mẫu thử, thêm vào bát sứ 15 ml axit clohydric đậm đặc, để yên 10 min, thêm tiếp từ 90 ml đến 100 ml nước đun sôi, khuấy đều cho tan hết muối.

Lọc dung dịch còn nóng qua giấy lọc không tro chảy trung bình. Dùng dung dịch axit clohydric (1 + 9) (4.2.3) đã đun nóng, rửa kết tủa và thành bát, lọc gạn 3 lần, sau đó chuyển kết tủa vào giấy lọc, dùng giấy lọc không tro chảy trung bình để lau sạch đũa thuỷ tinh và thành bát. Tiếp tục rửa bằng nước cất đun sôi đến hết ion clorua (thử bằng dung dịch bạc nitrat 0,5 % (4.2.18)). Thu nước lọc và nước rửa vào bình định mức dung tích 500 ml. Chuyển giấy lọc có kết tủa cùng giấy lau vào chén bạch kim, sấy và đốt giấy lọc trên bếp điện. Nung chén ở nhiệt độ 1 000 °C ± 50 °C trong 1,5 h. Lấy chén ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng. Nung lại ở nhiệt độ trên đến khối lượng không đổi. Ghi khối lượng chén và kết tủa thu được (m₁).

Tẩm ướt kết tủa trong chén bằng vài giọt nước, thêm vào 0,5 ml dung dịch axit sunfuric (1 + 1) (4.2.6) và 10 ml axit flohydric đậm đặc (4.2.4). Làm bay hơi chất chứa trong chén trên bếp điện đến khô. Thêm tiếp

TCVN 8262 : 2009

từ 3 ml đến 4 ml axit flohydric, làm bay hơi trên bếp điện đến ngừng bốc khói trắng. Nung chén bạch kim và cặn ở nhiệt độ $1\ 000\ ^\circ\text{C} \pm 50\ ^\circ\text{C}$ trong 30 min. Lấy chén ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng. Nung lại ở nhiệt độ trên đến khối lượng không đổi. Ghi khối lượng chén và cặn thu được (m_2).

Nung cặn còn lại trong chén với từ 2 g đến 3 g kali hydrosunfat (hoặc có thể dùng kali pyrosunfat) (4.1.4). Hoà tan khối nóng chảy bằng nước sôi, nếu còn vẩn đục, thêm vài giọt axit sunfuric ($d = 1,84$) (4.2.5) đến tan trong. Gộp vào phần nước lọc ở trên và thêm nước đến vạch mức lắc đều. Dung dịch này để xác định nhôm, sắt, canxi, magiê (dung dịch A).

7.3.1.3 Tính kết quả

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

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

trong đó:

m_1 là khối lượng chén bạch kim và kết tủa trước khi xử lý bằng axit flohydric, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng chén bạch kim và kết tủa sau khi xử lý bằng axit flohydric, tính bằng gam;

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

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,40 %.

7.3.2 Xác định silic dioxit (SiO_2) hoà tan trong dung dịch (phương pháp đo màu)

7.3.2.1 Nguyên tắc

Trong môi trường axit, amoni molipdat tác dụng với silic tạo thành một phức màu. Đo độ hấp thụ quang bằng máy so màu ở bước sóng 800 nm - 820 nm, tính được hàm lượng silic hoà tan.

7.3.2.2 Cách tiến hành

Dùng pipet lấy 25 ml "dung dịch A" (7.3.1) cho vào bình định mức dung tích 100 ml (bình nhựa polyetylen), thêm dung dịch axit sunfuric 0,10 % (4.2.7) đến khoảng 40 ml. Tiếp tục làm theo các thao tác ở mục (4.2.38) trong phần xây dựng đường chuẩn từ "Thêm vào 5 ml kali florua 5% (4.2.17)..." đến "Dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng".

Từ giá trị độ hấp thụ quang đo được, dựa vào đường chuẩn tìm được hàm lượng silic dioxit có trong bình.

7.3.2.3 Tính kết quả

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

$$\% \text{SiO}_{2(\text{hoà tan})} = \frac{m_1}{m_2} \times 100$$

trong đó :

m_1 là lượng silic dioxit tìm được trên đường chuẩn, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng mẫu tương ứng với thể tích mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam.

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

7.3.3 Xác định hàm lượng SiO_2 tổng

Hàm lượng SiO_2 tổng là tổng hàm lượng SiO_2 xác định theo 7.3.1 và hàm lượng SiO_2 hòa tan trong dung dịch xác định theo 7.3.2.

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

7.4.1 Xác định hàm lượng sắt (III) oxit (Fe_2O_3) bằng phương pháp chuẩn độ complexon

Phương pháp này áp dụng đối với những mẫu tro bay có hàm lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 10\%$

7.4.1.1 Nguyên tắc

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

7.4.1.2 Cách tiến hành

Dùng pipet lấy 25 ml dung dịch A (7.3.1.2) cho vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml, thêm 2 ml dung dịch axit sunfosalixylic 10 % (4.2.30), thêm nước đến khoảng 100 ml. Dùng dung dịch natri hydroxit 10 % (4.2.12) và dung dịch axit clohydric (1 + 1) (4.2.2) nhỏ từ từ từng giọt để điều chỉnh pH đạt 1,5 đến 1,8 (dung dịch chuyển sang màu tím đỏ). Đun nóng dung dịch đến $50\text{ }^\circ\text{C} \div 60\text{ }^\circ\text{C}$, chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M (4.2.33) đến khi dung dịch chuyển từ màu tím đỏ sang vàng rơm.

7.4.1.3 Tính kết quả

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

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,0007985 \times V}{m} \times 100$$

trong đó:

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

0,0007985 là khối lượng Fe_2O_3 tương ứng với 1 ml dung dịch EDTA 0,01 M, tính bằng gam;

m là khối lượng mẫu tương ứng với thể tích mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam.

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,32 %.

TCVN 8262 : 2009

7.4.2 Xác định hàm lượng sắt (III) oxit (Fe_2O_3) bằng phương pháp chuẩn độ oxi hóa - khử

Phương pháp này áp dụng đối với những mẫu tro bay có hàm lượng $Fe_2O_3 \geq 10\%$

7.4.2.1 Nguyên tắc

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

7.4.2.2 Cách tiến hành

Dùng pipet lấy 200 ml dung dịch A (7.3.1.2) cho vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml. Cô cạn dung dịch trên bếp điện hay bếp cách cát đến thể tích khoảng 25 ml đến 30 ml. Nhỏ từ từ từng giọt thiếc clorua (4.2.22) vào dung dịch đang nóng cho đến khi dung dịch hết màu vàng, cho dư thêm 1 giọt. Pha loãng ngay dung dịch bằng nước lạnh đến thể tích khoảng 100 ml, thêm 5 ml thủy ngân (II) clorua 5% (4.2.23), dung dịch có kết tủa trắng vẩn lưa. (Nếu trường hợp dung dịch không có kết tủa trắng vẩn lưa, hoặc kết tủa vón màu xám thì phải tiến hành phân tích lại). Thêm 15 ml hỗn hợp axit ($H_3PO_4 + H_2SO_4$) (4.2.9) và 4 ÷ 5 giọt chỉ thị bari diphenylamin sunfonat (4.2.31).

Chuẩn độ dung dịch trong cốc bằng $K_2Cr_2O_7$ 0,05 N (4.2.35) đến khi dung dịch có màu tím xanh bền trong 30 s. Ghi thể tích dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,05 N tiêu thụ (V).

7.4.2.3 Tính kết quả

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

$$\% Fe_2O_3 = \frac{0,0039925 \times V}{m} \times 100$$

trong đó:

0,0039925 là số gam Fe_2O_3 ứng với 1 ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,05 N;

V là thể tích dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,05 N tiêu thụ, tính bằng mililit;

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 0,30%

7.5 Xác định hàm lượng nhôm oxit (Al_2O_3)

7.5.1 Nguyên tắc

Đối với những mẫu có tổng hàm lượng $\text{CaO} + \text{MgO} \geq 10\%$, loại Ca^{2+} , Mg^{2+} ra khỏi dung dịch chứa Al^{3+} bằng amoni hydroxit 25 % (đối với những mẫu có tổng hàm lượng $\text{CaO} + \text{MgO} < 10\%$, không cần phải thực hiện thao tác trên). Tách nhôm khỏi các nguyên tố ảnh hưởng như sắt, titan ... bằng kiềm mạnh. Tạo phức giữa nhôm và EDTA dư ở $\text{pH} = 5,5$. Chuẩn độ lượng dư EDTA bằng dung dịch kẽm axetat theo chỉ thị xylenol da cam. Dùng natri florua để giải phóng EDTA khỏi phức complexonat nhôm, dùng dung dịch kẽm axetat tiêu chuẩn chuẩn độ lượng EDTA được giải phóng, từ đó tính ra hàm lượng nhôm.

7.5.2 Cách tiến hành

Dùng pipet lấy 100 ml dung dịch A (7.3.1.2) cho vào cốc thuỷ tinh dung tích 250 ml. Thêm 1 g ÷ 2 g amoni clorua (4.1.3), khuấy đều, đun nóng dung dịch, nhỏ vào cốc 1 giọt ÷ 2 giọt chỉ thị metyl đỏ (4.2.29). Thêm từ từ dung dịch amoni hydroxit 25 % (4.2.11) và khuấy đều đến khi dung dịch trong cốc vừa chuyển sang màu vàng, cho dư tiếp 1 giọt amoni hydroxit. Đun sôi nhẹ dung dịch, lọc dung dịch khi còn nóng qua giấy lọc định tính chảy nhanh, rửa kết tủa và cốc thuỷ tinh 2 lần đến 3 lần bằng nước nóng. Dùng axit clohydric (1 + 1) (4.2.2) hoà tan kết tủa trên giấy lọc trở lại cốc, dùng dung dịch axit clohydric (1 + 9) (4.2.3) đã đun nóng để rửa sạch thành phễu, tiếp tục rửa bằng nước nóng đến hết ion Cl^- (thử bằng dung dịch bạc nitrat 0,5 % (4.2.18)).

Thêm vào cốc 30 ml dung dịch natri hydroxit 30 % (4.2.13), khuấy đều, đun sôi dung dịch 1 min ÷ 2 min, lấy ra để nguội, chuyển dung dịch trong cốc vào bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước tới vạch mức, lắc đều. Lọc dung dịch qua giấy lọc thô (khô), phễu (khô) vào bình nón dung tích 250 ml (khô). Dung dịch này dùng để xác định hàm lượng nhôm oxit.

***Chú ý:** Đối với những mẫu có tổng hàm lượng $\text{CaO} + \text{MgO} < 10\%$ không cần phải thực hiện các thao tác tách loại canxi và magiê: từ "Thêm 1 g ÷ 2 g amoni clorua (4.1.3), khuấy đều, ..." đến "tiếp tục rửa bằng nước nóng đến hết ion Cl^- (thử bằng dung dịch bạc nitrat 0,5 % (4.2.18))".

Dùng pipet lấy 100 ml dung dịch lọc ở trên cho vào cốc thuỷ tinh dung tích 250 ml, thêm 15 ml dung dịch EDTA 1 % (4.2.32), thêm 1 ÷ 2 giọt chỉ thị phenolphthalein 0,1 % (4.2.28). Dùng dung dịch axit clohydric (1 + 1) (4.2.2) và dung dịch natri hydroxit 10 % (4.2.12) điều chỉnh dung dịch trong cốc tới trung tính (vừa mất màu hồng), thêm 15 ml dung dịch đệm $\text{pH} = 5,5$ (4.2.36).

Đun nóng dung dịch trong cốc đến khoảng $80\text{ }^\circ\text{C}$, thêm vài giọt chỉ thị xylenol da cam 0,1 % (4.2.27). Dùng dung dịch tiêu chuẩn kẽm axetat 0,02 M (4.2.34) chuẩn độ đến khi dung dịch trong cốc chuyển từ màu vàng sang hồng.

Thêm vào cốc 10 ml dung dịch natri florua 3 % (4.2.16), đun sôi 3 min, dung dịch lúc này có màu vàng, để nguội dung dịch đến $70\text{ }^\circ\text{C} - 80\text{ }^\circ\text{C}$, dùng dung dịch tiêu chuẩn kẽm axetat 0,02 M chuẩn độ lượng EDTA vừa được giải phóng đến khi màu của dung dịch chuyển từ vàng sang hồng, ghi thể tích kẽm axetat 0,02 M tiêu thụ (V_{zn}).

7.5.3 Tính kết quả

TCVN 8262 : 2009

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

$$\% Al_2O_3 = \frac{0,0010196 \times V_{zn} \times K}{m} \times 100$$

trong đó:

V_{zn} là thể tích dung dịch tiêu chuẩn kẽm axetat 0,02 M tiêu thụ khi chuẩn độ, tính bằng mililit;

0,0010196 là khối lượng nhôm oxit tương ứng với 1 ml dung dịch kẽm axetat 0,02 M, tính bằng gam;

K là hệ số nồng độ giữa dung dịch kẽm axetat 0,02 M và dung dịch EDTA tiêu chuẩn 0,01 M;

m là khối lượng mẫu tương ứng với thể tích mẫu lấy để phân tích, tính bằng gam.

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,26 %.

7.6 Xác định hàm lượng canxi oxit (CaO)

7.6.1 Nguyên tắc

Sắt, nhôm, titan và các ion cản trở khác được tách khỏi canxi và magiê bằng amoni hydroxit. Chuẩn độ canxi bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn ở pH lớn hơn 12 theo chỉ thị fluorexon, ở điểm tương đương, dung dịch chuyển từ màu xanh huỳnh quang sang màu hồng.

7.6.2 Cách tiến hành

Dùng pipet lấy 100 ml dung dịch A (7.3.1.2) cho vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml, thêm 1 g amoni clorua (4.1.3), đun dung dịch đến 60 °C - 70 °C, nhỏ từ từ dung dịch amoni hydroxit 25 % (4.2.11), khuấy đều đến khi xuất hiện kết tủa hydroxit, cho dư 1 giọt amoni hydroxit. Đun nóng dung dịch đến 70 °C - 80 °C trong thời gian từ 45 min đến 60 min để đông tụ kết tủa và loại amoni hydroxit dư. Để nguội dung dịch, chuyển dung dịch trong cốc vào bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước tới vạch mức, lắc đều. Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy nhanh (khô), phễu (khô) vào bình nón dung tích 250 ml (khô) (dung dịch B).

Dùng pipet lấy 50 ml dung dịch B cho vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml, thêm 80 ml nước, 20 ml dung dịch kali hydroxit 25 % (4.2.14), 2 ml dung dịch kali xianua 5 % (4.2.15) và một ít chỉ thị fluorexon 1 % (4.2.25), đặt cốc trên nền màu đen, dùng dung dịch EDTA tiêu chuẩn 0,01 M (4.2.33) chuẩn độ cho đến khi dung dịch trong cốc chuyển từ màu xanh huỳnh quang sang hồng. Ghi thể tích EDTA 0,01 M tiêu thụ (V_1).

Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh lượng canxi có trong dung dịch và thuốc thử. Ghi thể tích EDTA 0,01 M tiêu thụ (V_0).

7.6.3 Tính kết quả

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

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

trong đó

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

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

0,00056 là khối lượng canxi oxit tương ứng với 1 ml dung dịch EDTA 0,01 M, tính bằng gam;

m là khối lượng mẫu tương ứng với thể tích mẫu lấy để xác định canxi oxit, tính bằng gam.

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

7.7 Xác định hàm lượng magiê oxit (MgO)

7.7.1 Nguyên tắc

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

7.7.2 Cách tiến hành

Dùng pipet lấy 50 ml dung dịch B (7.6.2) cho vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml, thêm 80 ml nước, 15 ml dung dịch đệm pH = 10,5 (4.2.37), 2 ml dung dịch kali xyanua 5 % (4.2.15) và vài giọt eriocrom T đen 0,1 % (4.2.26). Dùng dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M chuẩn độ đến khi dung dịch trong cốc chuyển từ màu đỏ rượu nho sang xanh nước biển. Ghi thể tích EDTA 0,01 M tiêu thụ (V_2).

Làm song song một thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh tổng lượng canxi và magiê có trong các thuốc thử. Ghi thể tích EDTA 0,01 M tiêu thụ (V_{02}).

7.7.3 Tính kết quả

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

$$\% \text{ MgO} = \frac{0,000403 \times [(V_2 - V_{02}) - (V_1 - V_{01})]}{m} \times 100$$

trong đó

V_{01} là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ riêng lượng canxi trong mẫu trắng, tính bằng mililit;

V_1 là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ riêng lượng canxi trong dung dịch mẫu thử, tính bằng mililit;

V_{02} là thể tích dung dịch tiêu chuẩn EDTA 0,01 M tiêu thụ khi chuẩn độ tổng lượng canxi và magiê trong mẫu trắng, tính bằng mililit;

TCVN 8262 : 2009

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

0,000403 : là khối lượng magiê oxit MgO tương ứng với 1 ml dung dịch EDTA 0,01 M, tính bằng gam;

m là khối lượng mẫu tương ứng với thể tích mẫu lấy để xác định magiê oxit, tính bằng gam.

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

7.8 Xác định hàm lượng anhydric sunfuric (SO_3)

Theo 7.11 trong TCVN 141 : 2008.

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

Theo 7.15 hoặc 7.16 hoặc Phụ lục A trong TCVN 141 : 2008.

7.10 Xác định hàm lượng kiềm có hại (Na_2O qui đổi)

Theo 5.6 trong TCVN 6882 : 2001.

8 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm ít nhất các thông tin sau:

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
 - 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.
-