

CHƯƠNG 1
PHÂN TÍCH THÀNH PHẦN HOÁ HỌC
CÁC NGUYÊN NHIÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM SILICAT

1. Mục đích - qui định

1.1 Mục đích.

Xác định hàm lượng các ôxit SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , CKT, MKN, SO_3 . . . từ sản phẩm và các nguyên liệu ngành silicat

1.2 Một số qui định chung.

Khi tiến hành phân tích hoá học yêu cầu dùng:

- Hóa chất có độ tinh khiết loại 1 hay loại 2
- Nước cất làm dung môi phẩm. Nước cất tiêu chuẩn không được có các ion Cl^- , Ca^{2+} , Fe^{3+}
- Cân phân tích (cơ hoặc điện tử) để cân có độ chính xác đến 0,0002 gam

Tất cả các phép xác định phải tiến hành song song với 3 mẫu để lấy giá trị trung bình cộng.

1.2.Các khái niệm về phân tích.

1.2.1.Phân tích định tính: là toàn bộ các phương pháp nghiên cứu hoá học, vật lý và hoá lý, các phương đó cho phép xác định bản chất vô cơ hay hữu cơ của chất phân tích, thành phần nguyên tử và nguyên tố của nó, cũng như phát hiện thành phần chủ yếu và các tạp chất có trong mẫu nghiên cứu.

1.2.2 Phân tích định lượng: là xác định thành phần định lượng của các cấu tử có trong đối tượng phân tích (thường là đánh giá lượng tương đối theo %). Các cấu tử ở đây có thể là các nguyên tố, ion, các hợp chất, các pha, các gốc hoặc các nhóm chức (trong phân tích hữu cơ).

1.3 Khái niệm chung về phá mẫu.

Muốn phân tích định lượng một mẫu chất nào đó bằng phương pháp hoá học thì cũng giống như phân tích định tính, ta phải chuyển từ **thể bột rắn sang dạng dung dịch**, quá trình đó được gọi là phá mẫu. *Hiện nay có thể chuyển sang thể khí để phân tích.*

Tuỳ theo bản chất của mẫu phân tích mà ta hoà tan nó ở nhiệt độ thường hay nhiệt độ cao ở trong nước, trong axit, trong kiềm hoặc trong dung dịch muối. *Với những tác nhân trên không hoà tan được mẫu thì phải nung chảy mẫu với chất lỏng(phụ gia) thích hợp để chuyển về dạng hợp chất hoà tan trong nước, trong axit.* Do đó ta có hai phương pháp phá mẫu sau:

1.3.1 Phá mẫu bằng phương pháp ướt.

Tác nhân hay dùng là nước, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HF , HClO_4 , hoặc hỗn hợp các dung dịch axit, các dung dịch hidrôxít kiềm. Quá trình tiến hành trong cốc thuỷ tinh có đáy nắp . Ban đầu ở nhiệt độ thường, để kết thúc quá trình phân giải mẫu thường tiến hành ở nhiệt độ cao hơn(bếp cách thuỷ, cách cát, hoặc lò nung).

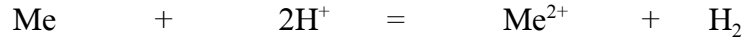
Sau đây là các tác nhân hay sử dụng

Dùng tác nhân axit

Dùng HCl

Đây là axit thường dùng nhất. Nó có *ưu điểm là nó dễ bay hơi khi sấy hoặc nung và các muối clorua phần lớn dễ hoà tan trong nước*. Phản ứng ion xảy ra:

- HCl hoà tan kim loại

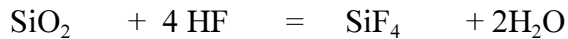


- HCl hoà tan hợp kim kim loại với một lượng nhỏ As, Sb, P

- $\text{M}_3\text{X}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{XH}_3 + 3\text{M}^{2+}$ (ở đây X = As, Sb, P). Những hợp kim của Fe với Cr, Ni, Ti, các khoáng cacbonát và quặng như: đá vôi, đolomit. . . không dùng HCl hoà tan được mà phải nung chảy.

Dùng HF

HF là axit Flohidric với sự có mặt của các axit H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 sẽ *phân huỷ tất cả các silicat và giải phóng SiF_4*

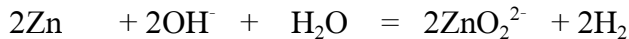
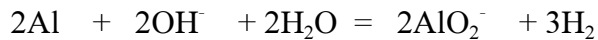


Dùng tác nhân kiềm

Dùng NaOH, KOH dung dịch 35%

Thường dùng để phân giải các hợp kim nhẹ (Al, Zn, Si và Mg). Mục đích chuyển kim loại sang hợp chất dễ tan.

Ví dụ đối với nhôm và kẽm:



1.3.2. Phá mẫu bằng phương pháp khô.

Đây là phương pháp nung chảy mẫu với chất chảy ở thể rắn.

Có 2 loại chất chảy: chất chảy axit và chất chảy kiềm.

- **Chất chảy $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$**

Ngược lại với chất chảy kiềm. Sử dụng trong trường hợp các thành phần có tính kiềm (các oxit kim loại).

- **Chất chảy kiềm (cacbonát kiềm hay các hydrôxyt kiềm hay các hỗn hợp kiềm)**

Sử dụng khi *chuyển các thành phần có tính axit vào dung dịch* (các sunphát, silicat) thường dùng nhất là:

+ Na_2CO_3 (nhiệt độ nóng chảy là 849 °C)

+ K_2CO_3 (nhiệt độ nóng chảy 909 °C)

+ NaOH (nhiệt độ nóng chảy 318 °C)

+ KOH (nhiệt độ nóng chảy 360°C)

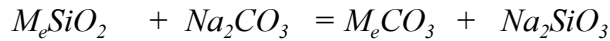
+ Na_2O_2 , Na_2CO_3 + S

Ví dụ:

- **Các chất chảy cacbonát**

Na_2CO_3 , K_2CO_3 , dùng để phá các mẫu silicat, sunphát, thạch anh, thủy tinh, gốm sứ, men sứ . . .).

Khi phân giải các silicat sẽ xuất hiện các silicat và aluminat kiềm, còn các ôxít khác thành cacbonát, ví dụ:



Sau khi hỗn hợp nóng chảy trên nguội, sẽ dùng nước hoặc HCl chuyển về dung dịch, lúc này tách được với các thành phần tan khác.

- **Nung chảy với hiđrôxít kiềm.**

Thường dùng nhất là KOH và NaOH. Các hydrôxít này tác dụng mạnh hơn cacbonát thường ở nhiệt độ từ 500 °C- 800°C thường dùng để phân giải các quặng Sb, Sn, Pt đôi khi phân giải các silicat

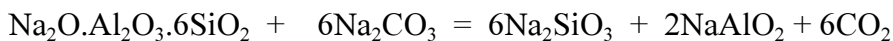
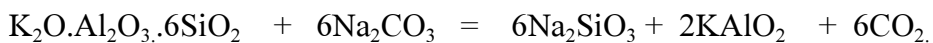
Các phương trình phản ứng hoá học xảy ra khi phá mẫu

phản ứng nung chảy mẫu và soda ở nhiệt độ 800- 900°C

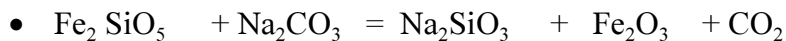
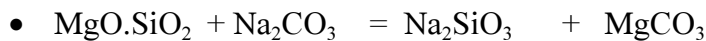
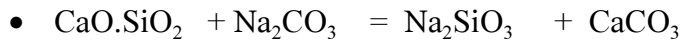
+ Đất sét:



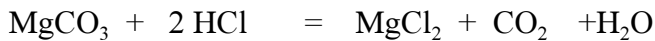
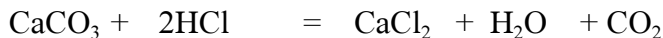
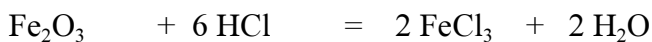
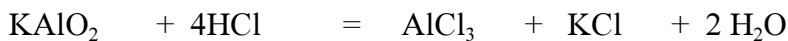
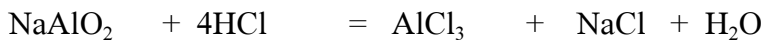
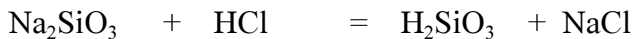
+ Các loại trường thạch



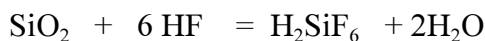
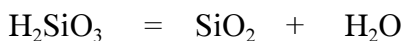
• Các nguyên liệu khác :



Chuyển các silicat về dạng dung dịch bằng HCl



Còn H₂SiO₃ đem nung:



1.4. Tổng quát về các phương pháp phân tích silicat.

Muốn phân tích một mẫu silicat, trước hết xác định độ ẩm và lượng mất khi nung (MKN) của mẫu thử. Sau đó tiếp tục xác định hàm lượng của các ôxít sau: SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, TiO₂, MnO₂ ...

Để xác định hàm lượng của các ôxít có hai phương pháp

1. 4.1 Phương pháp chuẩn độ.

Giáo án phân tích silicat

Dùng komplexon III (EDTA) để xác định nhanh Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO trong phân tích hàng loạt (phương pháp này không được dùng khi phân tích trọng tài vì mức độ chính xác có hạn)

1. 4.2 Phương pháp nung cân.

Thường dùng khi phân tích trọng tài về mức độ chính xác đảm bảo hơn phương pháp komplexon III

CHƯƠNG 2

THỰC NGHIỆM PHÂN TÍCH THÀNH PHẦN HOÁ**2.1 Xác định thành phần hóa học của xi măng.****2.1.1 Xác định độ ẩm.***a) Dụng cụ:*

- Hộp thủy tinh có nắp để cân hoặc chén sứ dung tích 50 ml.
- Bình hút ẩm, tủ sấy.

b) Cách làm: Cân một mẫu xi măng cho vào chén sứ.

Cho chén sứ có chứa mẫu vào tủ sấy và sấy trong khoảng nhiệt độ = 105- 110°C khoảng 2-3 giờ lấy ra cho vào bình hút ẩm, để nguội đến nhiệt độ phòng sau đó đem cân. Làm lại với điều kiện trên trong 30 phút và cân như vậy cho đến khi đạt trọng lượng không đổi

Độ ẩm (%) của xi măng tính bằng công thức :

$$W = \frac{(G - G') \cdot 100}{g}$$

Trong đó :

G - là khối lượng của mẫu và chén sứ trước khi sấy (g)

G' - khối lượng của mẫu và chén sứ sau khi sấy (g)

g - khối lượng mẫu (g)

2.1.2 Xác định lượng mất khi nung (MKN)*a) Dụng cụ:*

- Hộp thủy tinh có nắp để cân hoặc chén sứ dung tích 50 ml.
- Bình hút ẩm, tủ sấy.
- Lò nung.

b) Cách làm :

Cân 1 gam mẫu xi măng, cho vào chén sứ nung trong lò nung 950°C -1000 °C khoảng 1 giờ . Lấy ra cho vào bình hút ẩm, làm nguội ở nhiệt độ phòng và đem cân. Nung lại với nhiệt độ trên trong 15 phút và cân lại như vậy đến khối lượng không đổi.

Hàm lượng % mất khi nung (MKN) tính theo công thức:

$$MKN = \frac{G' - G'' - (C' - C'') \cdot 100}{g}$$

Trong đó: G' - khối lượng mẫu và chén sứ sau khi sấy(g)

G'' - khối lượng mẫu và chén sứ sau khi nung (g)

C'' - khối lượng chén sứ sau khi sấy (g)

C' - khối lượng chén sứ sau khi nung (g)

g - khối lượng mẫu (g).

hoặc MKN có thể tính theo công thức sau:

$$MKN = \left[\frac{(G - G').100}{g} - W \right] \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó : G - khối lượng mẫu và chén trước khi nung (g)

G' - khối lượng mẫu và chén sau khi nung (g)

g: khối lượng mẫu (g)

W độ ẩm tính bằng %

2.1.3 Xác định hàm lượng SiO₂ và cặn không tan

a) Nguyên tắc của phương pháp

Hoà tan ximăng trong HCl đặc có thêm NH₄Cl để phá keo, lọc, nung và cân axit silic và cặn không tan.

b) Hoá chất :

- axit HCl dung dịch d = 1,19
- NH₄Cl tinh thể
- Nước rửa : axit HCl dung dịch 5%
- axit HF 40%
- axit H₂SO₄ dung dịch d = 1,84
- KHSO₄ tinh thể

c) Cách làm :

Cần 1 gam ximăng và cho vào cốc dung tích 100ml. Tắm ướt bằng nước cất và dầm tan hết cục. Đặt cốc bằng mặt kính đồng hồ, cho từ từ 5ml HCl (d=1,19) qua miệng cốc, dùng đũa thuỷ tinh dầm tan hết những hạt đen. Cho vào 0,5gam NH₄Cl khuấy cho thật đều. Để trên bếp cách thuỷ khoảng 30 phút. Trong thời gian đó khuấy nhiều lần, chú ý dầm tan những cục bị vón. Nếu dùng bếp cát phải giữ nhiệt độ không quá 100°C. Sau đó lấy ra cho 50ml nước sôi, trộn đều, để lắng, lọc qua giấy lọc không tàn chảy vừa. Dùng HCl 5% đun sôi rửa hết kết tủa và lọc gạn 3 lần. Sau đó tiếp tục rửa kết tủa bằng nước cất đun sôi đến hết ion Cl⁻ (thử bằng dung dịch AgNO₃ 1%) nước lọc và nước rửa gộp vào cốc 500ml và giữ lại để xác định các thành phần khác

Kết tủa và giấy lọc sấy khô cho vào chén sứ đã nung và cân đến khối lượng không đổi. Đốt từ từ cho cháy hết giấy lọc rồi nung đến nhiệt độ 1000- 1100°C trong khoảng 1 giờ. Lấy ra để nguội đến nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm, cân. Nung lại ở nhiệt độ đó trong 15 phút và cân đến khối lượng không đổi.

Công thức tính :

$$SiO_2 + CKT = \frac{(G - G').100}{g} \cdot \frac{100}{100 - W} \quad (\%)$$

Với G : khối lượng kết tủa và chén (gam)

G' : khối lượng chén không (gam)

g. khối lượng mẫu (gam)

W: độ ẩm của ximăng %

màu tím đỏ đậm, đun dung dịch đến khoảng 60 -70 °C; chuẩn bằng EDTA 0,01M đến mất màu tím đỏ, dung dịch giữ lại để chuẩn Al^{3+}

Công thức tính:

$$(\%) Fe_2O_3 = \frac{n.0,0007985.100}{g} \cdot \frac{100}{100 - w}$$

Trong đó ;

n - lượng dung dịch EDTA 0,01M đã dùng (ml)

g - khối lượng mẫu tương ứng với dung dịch đã lấy (g)

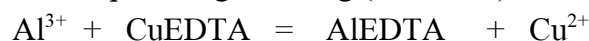
0,0007985 - khối lượng sắt tương ứng với 1ml EDTA 0,01M (g)

w- độ ẩm (%)

2.1.5 Xác định hàm lượng Al_2O_3

a) Nguyên tắc của phương pháp:

Ion Al^{3+} phản ứng với đồng (CuEDTA) tách ra ion Cu^{2+}



Cu^{2+} tạo ra 4, 2 (pyridyl- azo) resorsimol (PAR) thành phức chất màu đỏ. Chuẩn Cu^{2+} bằng EDTA 0,01M, cuối chuẩn độ từ đỏ sang vàng sáng

b) Hoá chất:

- Dung dịch đệm pH= 4,5- 4,7 và 77 gam CH_3COONH_4 + 51,9 ml CH_3COOH

98% pha thành 1000ml

- Chỉ thị PAR d² 0,1%

- EDTA 0,01M

- Dung dịch $CuSO_4$ 0,01M

$CuEDTA$ khoảng 0,05M . Chuẩn độ $CuSO_4$ trong môi trường amoniac bằng EDTA 0,05M theo chỉ thị PAR màu chuyển từ đỏ sang vàng sáng .Theo phép chuẩn độ này ta pha những lượng tương ứng 2 dung dịch với nhau sẽ được dung dịch $CuEDTA$ 0,05M

c) Cách làm : dung dịch sau khi xác định Fe_2O_3 pha loãng bằng nước cất đến khoảng 200-250ml. Cho 2-3 giọt PAR, 2-3 giọt $CuEDTA$ thêm chất đệm để đưa pH về 3,5- 4 . Cho đến khi dung dịch có màu đỏ vững (hết khoảng 20-25 ml).Đun sôi kỹ, chuẩn độ bằng EDTA 0,01M chuyển từ màu đỏ sang màu vàng sáng .Tiếp tục làm như thế đến khi nào đun sôi mà màu đỏ không tái hiện là được.

Al_2O_3 tính theo công thức:

$$Al_2O_3 = \frac{n.0,000509.100}{g} \cdot \frac{100}{100 - w}$$

Trong đó:

n: số ml dung dịch EDTA chuẩn độ.

g: khối lượng mẫu (g)

w: độ ẩm

2.1.6 Xác định hàm lượng CaO

a) Nguyên tắc của phương pháp:

Chuẩn Ca^{2+} bằng EDTA theo chỉ thị murexid ở pH =12

b) Hoá chất::

- Dung dịch NH_4OH 25%
- Dung dịch NaOH 20%
- Chỉ thị màu: 0,1 gam murexid và 20 gam K_2SO_4 đã nghiền nhỏ trộn đều và nghiền kỹ trong cối sứ .

c) Cách làm :

Lấy 50ml dung dịch ở mục 3 tách Fe^{3+} và Al^{3+} dưới dạng hiđrôxít với sự có mặt của NH_4Cl và H_2O_2 để loại Mn rồi cho nước lọc vào bình định mức 250ml. Lấy 25ml pha loãng đến 100ml thêm 15ml NaOH 20 %. Thêm một lượng EDTA 0,01M dự đoán gần với lượng dùng chuẩn độ (15-18ml) rồi cho chỉ thị murexid, tiếp tục chuẩn độ bằng EDTA 0,01M màu chuyển từ đỏ sang tím. Cần làm mẫu trắng để trừ Ca^{2+} trong nước cất.

$$\text{CaO} = \frac{n.0,00056.100}{g} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó :

n - là lượng EDTA 0,01M đã dùng tính bằng ml

g - lượng mẫu tương ứng với dung dịch đã lấy(g)

0,00056 - lượng CaO tương ứng với 1ml EDTA 0,01M (g)

W - độ ẩm tính bằng %

2.1.7 Xác định hàm lượng MgO

a) Nguyên tắc của phương pháp:

Chuẩn tổng số hàm lượng CaO và MgO bằng EDTA ở pH=10 . Tính bằng cách trừ CaO

b) Hoá chất:

- NH_4OH 25%
- NH_4Cl tinh thể
- CuEDTA , dung dịch 0,05M (pha như ở mục 5)
- Chỉ thị PAR , dung dịch 0,1%
- EDTA dung dịch 0,01M
- Dung dịch đệm pH=10 . Hoà tan 54 g NH_4Cl vào 200ml nước cất, thêm 350 ml NH_4OH 25% pha thành 1000ml

c) Cách làm:

Lấy 50ml dung dịch ở mục 3 , tách Fe^{3+} và Al^{3+} dưới dạng hiđrôxít với sự có mặt của NH_4Cl và H_2O_2 để loại Mn . Nước lọc vào bình định mức dung tích 250ml, trên nước cất đến khoảng 150-200ml. Cho 25ml dung dịch đệm pH=10 . Thêm từ buret 1 lượng EDTA 0,01M gần bằng lượng EDTA 0,01M đã chuẩn CaO, sau đó thêm 5 giọt CuEDTA, 5-10giọt PAR . Chuẩn bằng EDTA 0,01M đến khi màu chuyển từ đỏ sang vàng sáng bền vững. Cần làm thí nghiệm trắng để trừ Ca^{+2} và Mg^{+2} trong nước cất.

$$\text{MgO} = \frac{(b - a).0,0004037.100}{g} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó:

b - lượng EDTA 0.01M đã chuẩn độ tính bằng ml

a - lượng EDTA 0,01M

g - khối lượng mẫu chất tính bằng gam

W - độ ẩm tính bằng phần %

2.1.8 PHƯƠNG PHÁP NUNG CÂN ĐỂ

xác định Fe_2O_3 , Al_2O_3 , setquioxít, TiO_2 , và mangan ôxít

2.1.8.1 Xác định hàm lượng SETQUIOXÍT

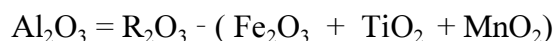
a) Nguyên tắc của phương pháp:

Kết tủa Fe^{+3} và Al^{+3} dưới dạng hiđrôxyt nung và cân ở dạng ôxít. Nếu trong ximăng có TiO_2 và MnO_2 thì chúng cũng kết tủa dưới dạng hiđrôxyt. Do đó kết quả sẽ cao hơn tổng số Fe_2O_3 và Al_2O_3 xác định bằng phương pháp complexon.

Công thức gần đúng:



Chính xác:



b) Hoá chất:

- NH_4NO_3 tinh thể
- NH_4OH dung dịch 10%
- NH_4NO_3 dung dịch 2% làm nước rửa
- Brôm- cresol xanh lá cây dung dịch 0,1% trong rượu hay metyl đỏ, dung dịch 0,1% trong rượu.
- Hyđrôperoxít H_2O_2 dung dịch 30%

c) Cách làm:

Dung dịch thu được sau khi lọc ở mục 3 cho vào cốc 500ml, đun sôi, thêm 5ml H_2O_2 30% và 1,5 gam NH_4NO_3 , tiếp tục đun sôi và khuấy đều cho tan. Thêm 8-9 giọt chỉ thị brôm- cresol xanh lá cây hay metyl đỏ, cho từng giọt NH_4OH 10%, vừa cho vừa khuấy đến khi chuyển màu chỉ thị, sau đó cho đủ khoảng 1ml NH_4OH rồi đun sôi 2 phút. Để lắng yên ở chỗ ẩm (50-70°C) trong 15 phút kiểm tra xem đã có kết tủa hoàn toàn chưa bằng cách cho vài giọt NH_4OH vào phần nước trong nếu không xuất hiện kết tủa là được. Lọc gạn qua giấy lọc không tàn chảy nhanh, rửa 3 lần bằng NH_4NO_3 2% đã đun sôi. Sau đó chuyển kết tủa và giấy lọc trở lại cốc đã kết tủa lúc đầu, hoà tan kết tủa bằng 30ml HCl 10%, đun nóng và dầm cho thật nhuyễn giấy lọc, thêm vừa 100ml nước nóng và đun sôi kỹ, sau đó lại tiến hành kết tủa như trên và lọc qua giấy lọc không tàn chảy nhanh. Rửa bằng dung dịch NH_4NO_3 2% đã đun sôi cho đến hết ion Cl^- (thử bằng dung dịch AgNO_3 1%). Dung dịch lọc 2 lần gộp lại để tiến hành xác định CaO và MgO

Cho kết tủa và giấy lọc vào chén sứ đã nung, và cân đến khối lượng không đổi. Sấy và đốt cháy hết giấy lọc, tiếp tục nung từ 1000- 1100°C trong thời gian 30-45

phút. Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ trong phòng và cân. Nung lại 15 phút cũng ở nhiệt độ trên và cân đến khối lượng không đổi.

Hàm lượng (%) R_2O_3 tính theo công thức:

$$R_2O_3 = \frac{(G - G') \cdot 100}{g} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó:

G - khối lượng chén và kết tủa tính bằng (g)

G' - khối lượng chén không tính bằng (g)

g - khối lượng mẫu tính bằng (g)

W - độ ẩm tính bằng %

2.1.8.2 Xác định hàm lượng Fe_2O_3

a) Nguyên tắc của phương pháp:

Khử Fe^{+3} đến Fe^{+2} chuẩn độ Fe^{+2} bằng Kalibicromát theo chỉ thị của Bari diphenylamin sunfonát

b) Hoá chất:

- Axit HCl, dung dịch d = 1,19
- Dung dịch clorua thiếc II: 2,5 gam $SnCl_2$ hoà tan vào 20ml HCl d = 1,19 đun nóng cho tan rồi pha thành 200ml. Cho thêm một ít lá thiếc để lắng xuống dưới đáy
- $HgCl_2$ 5%
- Hỗn hợp axit H_3PO_4 và H_2SO_4 (150ml H_3PO_4 d = 1,7 và 150ml H_2SO_4 d = 1,84 pha thành 1000ml)
- Bari diphenylamin sunfonát dung dịch 0,2%
- Kali bicromát $K_2Cr_2O_7$ 0,1N

c) Cách làm:

Cân một mẫu ximăng cho vào cốc 600ml, thêm 40ml nước cất, vừa khuấy vừa thêm 10ml HCl d = 1,19. Dùng thìa thuỷ tinh khuấy cho nhuyễn ximăng hãy còn bị vón cục lại. Đun cho sôi vài phút thêm vào dung dịch đang sôi từng giọt $SnCl_2$. Khi mất màu thêm thừa một giọt. Làm lạnh dưới nước đến nhiệt độ phòng. Dùng tia nước rửa sạch thành cốc. Đoạn thêm luôn 10ml $HgCl_2$, khuấy đều, sau một phút thêm 10ml H_3PO_4 + H_2SO_4 và 5 giọt bari difenylamin sunfonát 0,2% thêm nước đến khoảng 150ml. Chuẩn độ bằng $K_2Cr_2O_7$ gần điểm tương đương phải chuẩn bị thật từ từ cho đến khi chuyển từ màu sang tím xanh.

Hàm lượng% Fe_2O_3 tính theo công thức:

$$Fe_2O_3 = \frac{n \cdot 0,007985 \cdot 100}{g} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó: n - là lượng $K_2Cr_2O_7$ 0,1N đã chuẩn độ tính bằng ml

g - khối lượng mẫu tính bằng (g).

0,007985 - khối lượng Fe_2O_3 tương ứng với 1ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1M tính bằng (g)

W - độ ẩm tính %

2.1.8.3 Xác định hàm lượng TiO_2

a) Nguyên tắc:

Môi trường axit- axêtic, axit sunfosalixilic tạo với Ti^{+4} một phức chất màu vàng. Dùng axit thioglycolic che màu Fe^{+3} , xác định Titan bằng phương pháp đo màu.

b) Hoá chất::

- Axit sunfosalixilic dung dịch 20% (với lượng ximăng có hàm lượng Al_2O_3 lớn hơn 20% dùng dung dịch 40%)
- Axit thioglycolic dung dịch 30%
- Dung dịch NH_4Cl 10%
- Dung dịch HCl 0,1N
- Dung dịch NaOH 10%
- Phenolphthalein dung dịch 0,1%
- Dung dịch CH_3COOH : 143ml CH_3COOH 98% pha ra 1000ml
- Natriaxetat CH_3COONa : 205g CH_3COONa pha thành 1000ml
- TiO_2 nguyên chất
- Kali hydrôsunfát KHSO_4 tinh thể
- Dung dịch H_2SO_4 d = 1,84

Cách điều chế dung dịch mẫu:

Nung TiO_2 ở 1000°C đến khối lượng không đổi, cân lấy 1 gam vào chén bạch kim, nung chảy bằng KHSO_4 . Hoà tan khối nóng chảy bằng nước sôi, cho thêm vài giọt H_2SO_4 d = 1,84 dung dịch trong suốt sau đó cho vào bình định mức 1000ml pha nước đến vạch khắc. 1ml dung dịch này tương đương với 0,001g TiO_2

Cách dựng đường cong chuẩn lấy 2 lượng dung dịch mẫu từ nhỏ đến lớn (0,1- 5 mg) chuẩn bị như ở mục cách làm, lấy nước cất làm dung dịch đối chiếu. So màu bằng máy so màu quang điện hay máy so màu. Pulfrich với bước sóng $420 \mu\text{m}$. Ghi lại độ tắt quy về độ dày lớp dung dịch 1cm ứng với mỗi hàm lượng TiO_2 đã lấy.

Trên toạ độ vuông góc trục tung ghi trị số độ tắt, trục hoành ghi trị số hàm lượng TiO_2 và vẽ đường cong chuẩn theo các trị số đã thu được. Sau 1 tuần lễ phải kiểm tra lại một vài điểm trên đường cong.

c) Cách làm:

Lấy phần nước lọc ở mục 3 chứa khoảng 2mg TiO_2 khoảng 50 ml cho vào bình định mức 250ml. Thêm 20ml axit sunfosalixilic, 2ml dung dịch NH_4Cl 10% trung hoà đến khi chuyển màu phenolphthalein. Sau đó thêm HCl 0,1N từng giọt cho đến khi mất màu hồng của phenolphthalein thêm 16,4ml CH_3COOH và 3,6ml dung dịch CH_3COONa pha nước cất đến vạch

Đo độ tắt ở độ dày lớp dung dịch bằng 5cm, dùng nước cất làm dung dịch đối chiếu

Độ tắt được quy về độ dày 1cm lớp dung dịch đối chiếu với đường cong chuẩn để tìm hàm lượng TiO_2

Hàm lượng (%) TiO_2 tính theo công thức:

$$TiO_2 = \frac{C \cdot 100}{g} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó:

C - hàm lượng TiO_2 tìm được theo đường cong chuẩn tính bằng gam

g - khối lượng mẫu tương ứng với dung dịch đã lấy tính bằng gam

W- độ ẩm tính bằng %

Ghi chú : khi đo hàm lượng TiO_2 phải lấy từ dung dịch sau khi đã kiểm tra độ tinh khiết SiO_2 gộp với dung dịch lọc ($SiO_2 + KT$)

2.1.8.4 Xác định hàm lượng mangan ôxyt

a) Nguyên tắc của phương pháp:

Ôxy hoá Mn^{+2} không màu thành MnO_4^- màu tím hồng bằng amonipe sunfat có $AgNO_3$ làm xúc tác. Xác định mangan bằng phương pháp đo màu

b) Hoá phẩm:

- Axít HNO_3 dung dịch 1: 4
- Bạc nitrat $AgNO_3$ dung dịch 3,5g/l
- Amonipesulfat $(NH_4)_2S_2O_8$ dung dịch 15%
- Axít H_3PO_4 dung dịch 1:1
- Thuỷ ngân II nitrat $Hg(NO_3)_2$ dung dịch 1%

Cách dựng đường cong chuẩn

Cân 3,1446g $MnSO_4$ đã sấy trong chân không hoà tan nước cất pha thành 1000ml. Lấy lại 100ml dung dịch này pha thành 1000ml. Lấy lại 1ml dung dịch này tương ứng với 0,1mg MnO .

Lấy những lượng dung dịch tương ứng từ 1- 5 mg MnO chuẩn bị như ở mục cách làm rồi so màu với nước làm dung dịch đối chiếu với bước sóng 530 μm . Ghi lại độ tắt về độ dày dung dịch là 1cm. Vẽ đường cong chuẩn theo cách đã trình bày ở phần 3.

C) Cách làm:

Cân 1g ximăng, hoà tan trong 30ml HNO_3 1: 4, lọc qua giấy lọc thường rửa 4 -5 lần bằng nước sôi cho vào bình định mức 100ml hay 200ml (tùy theo hàm lượng MnO có trong Ximăng) Thêm 1ml $Hg(NO_3)_2$ 1% 10ml $AgNO_3$ 8,5g/l, đun sôi kỹ trên bếp cách thuỷ 5 phút. Cho từ từ 10ml $(NH_4)_2S_2O_8$ 15%. Lắc kỹ, làm nguội đến nhiệt độ trong phòng. Thêm 1ml H_3PO_4 1:1 và thêm nước đến vạch, so sánh màu với dung dịch nước cần so sánh.

Hàm lượng % MnO tính theo công thức:

$$MnO = \frac{C \cdot 100}{g} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó: C- Hàm lượng MnO bằng cách quy độ tắc đo được về độ dày dung dịch 1 cm và so với đường cong chuẩn để tính (g)

W - độ ẩm %

2.1.8.5 Xác định hàm lượng Al_2O_3

Hàm lượng % Al_2O_3 tính theo công thức:

$$Al_2O_3 = R_2O_3 - (Fe_2O_3 + TiO_2 + Mn_3O_4)$$

Trong đó: R_2O_3 kết quả xác định theo mục 5.1.8.1

Fe_2O_3 " mục 5.1.8.2

TiO_2 " mục 5.1.8.3

Mn_3O_4 quy từ xác định MnO theo mục 5.1.8.4

2.1.8.6 Xác định hàm lượng CaO

a) Nguyên tắc của phương pháp:

Kết tủa Ca^{+2} trong môi trường amoniác dưới dạng canxi oxalat. Hoà tan canxi oxalat bằng pemanganat kali hoặc nung cân dưới dạng canxi ôxyt

b) Hoá chất::

- Axít oxalic $H_2C_2O_4$, dung dịch 4% hay amoni oxalat $(NH_4)_2C_2O_4$ dung dịch 4%
- Amoni hydroxyt NH_4OH , dung dịch 10% và 25%
- Axít HCl dung dịch 20%
- Nước rửa amoni oxalate $(NH_4)_2C_2O_4$ dung dịch 0,1%
- Axít H_2SO_4 dung dịch 5%
- $KMnO_4$ dung dịch 0,1%

c) Cách làm:

Cô phần nước lọc ở mục 3.6.1 để còn khoảng 300ml. Cho vài giọt HCl 20% đến chuyển màu chỉ thị. Đun sôi 2 phút rồi cho vào 50ml $H_2C_2O_4$ 4% hay $(NH_4)_2C_2O_4$ 4%, tiếp tục đun sôi khuấy đều. Trong lúc đang sôi trung hoà bằng từng giọt NH_4OH 10% rồi vừa khuấy đều vừa đun sôi trong 3 phút lọc qua giấy lọc không tàn loại dày bằng cách lắng gạn. Trước khi lọc cần nhúng giấy lọc vào dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$. Rửa 5 lần bằng nước rửa $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1%. Nước lọc và nước rửa giữ lại.

Kết tủa và giấy lọc cho trở lại cốc đã kết tủa. Hoà tan kết tủa bằng 20ml dung dịch HCl 20% pha thành 200ml. Cho vài giọt Brom cresol xanh lá cây, đun gần sôi, cho 50ml $H_2C_2O_4$ 4% hay $(NH_4)_2C_2O_4$ 4%

Đun sôi khuấy đều rồi cho từ từ NH_4OH 25%. Cho đến khi chuyển màu chỉ thị để lắng ở chỗ ấm từ 40 -60°C trong khoảng 2giờ. Lọc vào giấy lọc không tàn loại dày.

Sau đó xác định lượng CaO bằng 1 trong 2 phương pháp sau :

Chuẩn độ bằng $KMnO_4$: Rửa kết tủa bằng cách gạn 3 lần với nước NH_4OH 2% đã đun ấm, sau đó rửa bằng nước nguội có thêm 1 vài giọt NH_4OH cho sạch ion clo (thử bằng $AgNO_3$ 1%). Kết tủa và giấy lọc cho trở lại cốc và hoà tan bằng 150ml H_2SO_4 5% bằng cách đun 60 -70 độ. Sau đó chuẩn độ bằng $KMnO_4$ 0,1N đến hiện màu hồng.

+ **Nung cân dưới dạng CaO:** Rửa kết tủa bằng amoni oxalát 0,1% cho đến sạch Cl_o. Cho kết tủa và giấy lọc vào chén sứ đã nung và cân đến khối lượng không đổi, sấy, đốt cháy hết giấy lọc, rồi nung ở 1000- 1100°C. Để nguội đến nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm. Khi cân phải chuẩn bị chu đáo, lấy chén ra là cân ngay tức khắc để tránh hút ẩm. Nung lại ở nhiệt độ đó 15 phút và cân đến khối lượng không đổi.

Nước lọc và rửa và phần trên để xác định MgO.

Hàm lượng(%) CaO tính theo công thức:

$$CaO = \frac{n.0,002804.100}{g} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó: n - là lượng KMnO₄ 0,1N đã chuẩn độ (ml).

g - khối lượng mẫu(g)

W - độ ẩm %

$$CaO = \frac{(G - G').100}{g''} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó: G - khối lượng chén và kết tủa (g)

G' - khối lượng chén không (g)

g '' - khối lượng mẫu ứng với dung dịch còn lại (g)

2.1.8.7 Xác định hàm lượng MgO

a) Nguyên tắc của phương pháp :

Kết tủa Mg⁺² dưới dạng magiê amoni fôtphát. Sau đó nung thành magie py rofotphát và tính ra magie oxít

b) Hoá chất:

- dung dịch NH₄OH 25%

- điamoni- hidrôfôtphát(NH₄)₂HPO₄ dung dịch 10%

- amonitrát NH₄NO₃ dung dịch 2%

c) Cách làm:

Cô phần nước lọc ở mục 3.6.6 còn khoảng 300ml, để nguội, thêm 10ml dung dịch (NH₄)₂HPO₄ 10% thêm NH₄OH và một lượng bằng 1/3 thể tích dung dịch.

Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ để lắng 18 tiếng, lọc qua giấy lọc không tàn loại dày (hoặc chén lọc bằng sứ đã nung và cân đến khối lượng không đổi). Rửa bằng NH₄NO₃ 2% đến hết ion Cl_o (thử bằng AgNO₃ 1%).

Cho kết tủa và giấy lọc vào một chén sứ đã nung đến khối lượng không đổi. Sấy khô và đốt cháy hết giấy lọc nung ở nhiệt độ 1000-1100°C. Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng. Cẩn nung lại 15 phút ở nhiệt độ trên và cân đến khối lượng không đổi.

Hàm lượng % MgO tính theo công thức:

$$MgO = \frac{(G - G') \cdot 0,3623 \cdot 100}{100} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó:

- G - khối lượng chén và kết tủa (g)
- G' - khối lượng chén không (g)
- 0,3623 - hệ số chuyển từ $Mg_2P_2O_7$ thành MgO
- G - khối lượng mẫu
- W - độ ẩm (%)

2.1.9 XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CÁC HỢP CHẤT CỦA LƯU HUỖNH

2.1.9.1 Xác định hàm lượng sunfat bằng phương pháp khối lượng

a) Nguyên tắc của phương pháp:

Kết tủa sunfat dưới dạng $BaSO_4$. Từ lượng $BaSO_4$ thu được tính được SO_3

b) Hoá chất::

- Dung dịch $BaCl_2$ 10% : hoà tan 100g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 1000 ml nước cất
- Nước rửa : axit HCl dung dịch khoảng 2% ($d = 1,008$)

c) Cách làm:

Lấy dung dịch lọc được khi phá mẫu để xác định hàm lượng chất không tan ở mục 3.5.3. Đun sôi dung dịch này đồng thời cũng đun sôi dung dịch $BaCl_2$ cho vào 10ml dung dịch $BaCl_2$ khuấy đều tiếp tục đun sôi nhẹ trong 5 phút để yên dung dịch trong 3 giờ cho kết tủa lắng xuống. Lọc qua giấy lọc không tàn chảy chậm rửa kết tủa và giấy lọc bằng nước rửa với nước cất đun nóng cho đến khi hết ion clo (thử bằng $AgNO_3$ 1%).

Cho kết tủa và giấy lọc vào một chén sứ đã nung và cân đến khối lượng không đổi. Sấy khô, đốt cho cháy hết giấy lọc. Nung ở nhiệt độ = 1000- 1100 °C. Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng. Cân, nung lại 15 phút ở nhiệt độ trên và cân đến khối lượng không đổi.

Hàm lượng (%) SO_3 , tính theo công thức:

$$SO_3 = \frac{(G - G') \cdot 0,343 \cdot 100}{g} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó: G - Khối lượng chén và kết tủa (g).

G' - Khối lượng chén không (g).

0,343 - hệ số chuyển từ $BaSO_4$ thành SO_3 .

g - khối lượng mẫu (g).

W- Độ ẩm(%).

2.1.9.2 Xác định hàm lượng sunfua bằng phương pháp khối lượng.

a) Nguyên tắc của phương pháp :

Ôxi hoá lưu huỳnh dạng sunfua thành sunfát bằng nước brom và sau đó kết tủa dưới dạng bari sunfát, lọc, cân.

b) Hoá chất:

Giáo án phân tích silicat

- Nước brom, dung dịch bão hoà lạnh có brom thừa lắng dưới đáy. Cho khoảng 35g brom vào 1000ml nước cất.

- Axít clohidric (HCl), dung dịch d = 1,19.

- Bariclorua (BaCl₂) : hoà tan 100g BaCl₂. 2H₂O trong 1000ml nước cất.

c) Cách làm:

Cân 2g mẫu cho vào một cốc 250ml, thấm ướt bằng vài ml nước cất. Thêm vào 70-80ml nước brom. Khuấy đều, để yên 2- 3 giờ. Sau đó thêm vào 20ml HCl (d= 1,19), cho từ từ vừa cho vừa khuấy. Sau khi Xi Măng đã hoà tan hoàn toàn, chuyển tất cả dung dịch từ cốc sang một bát sứ, cho bốc hơi đến khô để tách silic. Lấy lại bằng HCl và nước sôi. Đun sôi, rửa sạch ion cl (thử bằng AgNO₃ 1%).

Trong dung dịch lọc, xác định lưu huỳnh tổng số bằng phương pháp kết tủa dưới dạng BaSO₄ theo mục 3.7.1.

Hàm lượng (%) sunfua, tính theo công thức :

$$S = 0,1373 (A-B) \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó :

A- Khối lượng BaSO₄ tương ứng với lưu huỳnh tổng số theo mục 3.7.2

B- Khối lượng BaSO₄ tương ứng với lưu huỳnh dạng sunfát ở mục 3.7.1.

W- Độ ẩm (tính bằng %).

2.1.9.3 Xác định hàm lượng clorua.

a) Nguyên tắc:

Kết tủa clorua bằng AgNO₃. Chuẩn lượng NO₃⁻ thừa bằng amoni sunfoxyanua.

b) Hoá chất:

- Axít HNO₃ pha loãng, dung dịch có d= 1,18 vào khoảng 29%.

- Dung dịch AgNO₃ 0,1N : Hoà tan 16,989 AgNO₃ trong 1000ml nước cất.

- Amoni sunfoxyanua NH₄CNS dung dịch 0,1N : hòa tan 7,611g NH₄CNS trong 1000ml nước cất.

- Amoni- sắtIII sunfát NH₄Fe(SO₄)₂ dung dịch bão hoà ở nhiệt độ thường

c) Cách làm:

Cân 2g ximăng vào một bình nón 500ml thêm vào 50ml nước cất và 20ml HNO₃ đun nóng để hoà tan. Làm nguội, pha loãng với 200ml nước cất. Thêm chính xác 5ml dung dịch AgNO₃ 0,1N, 2-3ml dung dịch NH₄Fe(SO₄)₂ và chuẩn độ lượng AgNO₃ thừa bằng dung dịch NH₄CNS 0,1N

Hàm lượng (%) Cl, tính theo công thức:

$$Cl = \frac{(a - b) \cdot 0,003546 \cdot 100}{100} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó: a - lượng AgNO₃ 0,1N đã cho vào (ml)

b - lượng NH₄CNS 0,1N đã chuẩn độ (ml)

g - khối lượng mẫu (g)

w - độ ẩm %

2.1.10 XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CHẤT KIỀM

2.1.10.1 Xác định hàm lượng kali ôxít bằng phương pháp khối lượng.

a) Nguyên tắc của phương pháp:

Dùng natritetraphenylborat $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ kết tủa kali dưới dạng hợp chất khó tan trong môi trường axit yếu $\text{pH} = 4-5$

b) Hoá chất:

- Dung dịch Natri tetraphenylborat : 1,2g $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ trộn với 0.5 g Al_2O_3 và 100ml nước cất. Khuấy mạnh dung dịch trong 10 phút lọc dung dịch lọc phải hoàn toàn trong suốt .

Nước rửa : dung dịch nước bão hoà $\text{K}[(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ lọc kết tủa rửa kết tủa bằng nước. Hoà tan kết tủa trong nước cất ở 25°C

- Axit HCl dung dịch d = 1,19

- Dung dịch NaOH 10%

- Metyl da cam dung dịch 0,1 %

c) Cách làm:

Cân 1 g mẫu cho vào cốc thủy tinh 100ml trộn với 5ml HCl d = 1,19 cho bốc hơi đến khô. Dùng 50ml HCl và 20ml nước cất hoà tan bã còn lại và rửa bằng nước cất

Lấy tất cả nước lọc cho vào cốc 250ml, thêm nước với khoảng 60ml. Điều chỉnh pH dung dịch bằng HCl loãng hay NaOH 10 % cho đến khi chuyển màu của metyl da cam từ da cam sang hồng

Vừa khuấy vừa nhỏ từ từ 15 ml dung dịch $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ để yên 1 giờ. Lọc qua chén lọc thủy tinh đã sấy ở 110°C và cân đến khối lượng không đổi. Rửa bằng 35ml nước rửa mỗi lần khoảng 5 ml. Sau cùng rửa bằng 10ml nước cất. Nhiệt độ của nước rửa không được cao quá nhiệt độ phòng.

Sấy chén lọc và kết tủa ở 110°C trong 2 giờ . Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm, cân, sấy lọc 30 phút ở nhiệt độ trên. Và cân đến khối lượng không đổi

Hàm lượng % tính theo công thức:

$$K_2O = \frac{(G - G') \cdot M_2 \cdot 100}{2 \cdot g \cdot M_1} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó:

G - khối lượng chén và kết tủa $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (g)

G' - khối lượng chén không

M_1 - phân tử lượng $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] = 358,344$

M_2 - phân tử lượng K_2O bằng 94,2

g - khối lượng mẫu tính bằng (g)

W - độ ẩm %

Ghi chú: NH_4^+ ảnh hưởng đến sự xác định K^+

2.1.10.2 Xác định lượng Na_2O bằng phương pháp khối lượng

a) Nguyên tắc của phương pháp:

Dùng kẽm uranyl axetat kết tủa natri dưới dạng hợp chất $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{NaZn}(\text{UO}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ khó tan

b) Hoá phẩm:

- Dung dịch kẽm uranylaxetat điều chế như sau:

- Dung dịch I: lấy 10g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và 0,9ml axit axetic 98% hoà tan trong 53ml nước cất.

- Dung dịch II: lấy 30g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và 0,9ml axit axetic 98% hoà tan trong 34ml nước cất

Trộn lẫn 2 dung dịch I và II với nhau lắc mạnh 15 phút. Để yên 24 giờ. Lọc vào chai polyetylen và đậy kín chai lại để dùng được lâu.

- Nước rửa: rượu etylic 95%, bão hoà natri kẽm uranylaxetat. Lọc, dùng rượu etylic 95% để rửa kết tủa. Hoà tan kết tủa còn ướt bằng rượu etylic 95% để được dung dịch bão hoà, cho vào chai polyetylen có kết tủa lắng dưới đáy chai.

- Etyl ete không ngậm nước.

c) Cách làm:

Pha mẫu như khi xác định Kali. Lấy nước lọc thu được, kết tủa sunfat, bằng BaCl_2 10%, R_2O_3 và CaO bằng NH_4OH 25% với $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Lọc gạn, rửa nước nóng 4-5 lần. Nước lọc này giữ lại. Hoà tan kết tủa bằng HCl 1:3, đun cho tan các hydroxit lại dùng NH_4OH và $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ để kết tủa R_2O_3 và CaO.

Lọc gạn và rửa 3-4 lần bằng nước nóng. Nước lọc thu được gộp với nước lọc ở trên để xác định Na_2O .

Cho tất cả nước lọc vào 1 chén bạch kim cho bốc hơi rất cẩn thận đến khô và nung ở 500°C để đuổi hết muối amoni. Dùng nước cất hoà tan bã còn lại trong chén bạch kim, lọc, rửa sạch bằng nước cất nóng. Cho nước lọc vào 1 cốc thuỷ tinh kiểu cao dung tích 50 ml hay 100ml. Cho bốc hơi đến thể tích còn 1ml. Dung dịch phải trong suốt. Vừa khuấy vừa nhỏ từ từ 15ml dung dịch kẽm uranylaxetat ở nhiệt độ phòng đậy kín. Để yên cho đến khi dung dịch trong khoảng 1-3 giờ. Lọc qua chén lọc thuỷ tinh (G_4)

Rửa kết tủa 5 lần, mỗi lần 3ml kẽm uranylaxetat và 5 lần, mỗi lần 3ml nước rửa. Các dung dịch này phải ở cùng một nhiệt độ.

Sau cùng rửa bằng 15ml etyl ete rồi để hong khô ngoài không khí làm thế nào cho không khí có thể chui qua phía dưới mặt thể tích xếp trong chén lọc. Vì etyl ete bốc hơi làm lạnh nên có nước đọng lại trên chén lọc, dùng giấy lọc thấm cẩn thận cho thật khô. Sau 20 phút. Tiếp tục để khô và cân đến khối lượng không đổi.

Hàm lượng (%) Na_2O tính theo công thức :

$$\text{Na}_2\text{O} = \frac{(G - G') \cdot M \cdot 2 \cdot 100}{2gM1} \cdot \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó :

G - khối lượng chén và kết tủa $(\text{CH}_3\text{COO})_9\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tính (g)

G' - khối lượng chén không (g)

G - khối lượng mẫu (g)

M1 - phân tử lượng $(\text{CH}_3\text{COO})_9\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1538,09$

M2 - phân tử lượng $\text{Na}_2\text{O} = 61,99$

W - độ ẩm (%)

Ghi chú : - 1: cần làm thí nghiệm trắng với các thuốc thử để kiểm tra kết quả (cho cả trường hợp K_2O)

-2: $(\text{CH}_3\text{COO})_9\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tan rất nhiều trong nước nên thể tích dung dịch để kết tủa không được > 1ml

2.1.10.3 Xác định hàm lượng kiềm bằng phương pháp quang kế ngọn lửa (phương pháp này không được dùng khi phân tích trọng tài)

a) Nguyên tắc:

Dựa vào tính chất nhuộm màu ngọn lửa của Na và K và dựa vào cường độ màu của ngọn lửa để định lượng chung

b) Hoá phẩm:

- Axít HCl, dung dịch d= 1,19

- Dung dịch NH_4OH , d = 0,91

- Amoni cacbonát $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, dung dịch bão hoà

c) Cách làm:

Cân 0,5g mẫu ximăng cho vào một bình định mức 500ml khô thêm 20 ml nước cất và 5ml HCl đặc. Đun để hoà tan mẫu, pha loãng đến khoảng 200ml nước cất đun sôi thêm 10 ml NH_4OH d= 0,91 và 5ml $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bão hoà. Đun sôi nhẹ vài phút để nguội và pha thêm nước cho đến vạch lắc đều lọc qua giấy lọc khô . Bỏ phần nước lọc đầu lấy dung dịch lọc đem đo trên máy quang kế ngọn lửa.

2.2 . PHÂN TÍCH THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CỦA ĐẤT SÉT

2.2.1 Độ ẩm xác định giống như phần ximăng

2.2.2 Lượng mất khi nung xác định như phần xi măng

2.2.3 Xác định hàm lượng Silic ôxyt (SiO_2).

a) Nguyên tắc:

Sau khi hoà tan mẫu silic có trong đất sét được chuyển vào dung dịch ở dạng kết tủa keo. Sau đó chuyển nó từ dạng kết tủa keo về dạng kết tủa H_2SiO_3 . Nung kết tủa này ở 1000 - 1100°C để chuyển về SiO_2 . Xử lí kết tủa này bằng HF, sau đó tính hàm lượng SiO_2 có trong mẫu đất sét.

b) Hoá phẩm:

- Hỗn hợp nóng chảy : $\text{K}_2\text{CO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ trộn theo tỉ lệ 1: 1

- Axít clohydric (HCl) dung dịch 1: 1

- Axít H_2SO_4

- Axít HF

c) Cách làm:

Cân 1g mẫu đất đã nghiền mịn và đã sấy ở nhiệt độ 105 - 110⁰C cho vào chén bạch kim có chứa khoảng 3 gam hỗn hợp nung chảy (K₂CO₃ + Na₂CO₃) (sau đó phải lấy trên khoảng 800g nung chảy nữa). Nung chảy mẫu trên ngọn đèn khí, thỉnh thoảng lắc để mẫu hoà tan hoàn toàn. Nung đến khi khối nóng chảy trong suốt, nung tiếp khoảng 15 phút nữa. Lấy chén ra nghiêng về 1 phía để nguội khi khối nóng chảy đã đông lại, lấy nó ra cho vào bát sứ bằng nước cất đun sôi. Tráng chén 2 lần mỗi lần bằng 5ml axit HCl dung dịch 1:1

Lượng nước sôi dùng để lấy ra cần phải ít hơn 100ml. Đậy bát sứ bằng mặt kính cho từ từ từng giọt HCl đặc để trung hoà đến tan hết và không còn sủi bọt, cho thêm 5 ml axit HCl đặc nữa (tất cả 30 ml HCl đậm đặc) cô mẫu trên bếp cách cát khoảng 1 ngày đến khô kiệt (trên mặt kín đồng chỉ còn nước đọng lại cô tiếp 30 phút nữa).

Lấy ra để nguội thêm vào 30ml HCl 1:1. Rửa thành mặt bát và kính đồng hồ bằng nước đun sôi khoảng 60 - 70 ml. Đun sôi trên bếp điện để lắng 15 phút. Lọc kết tủa qua giấy lọc không tro rửa bát sứ và giấy lọc trước hết 2 - 3 lần bằng dung dịch HCl loãng 2%. Sau đó rửa bằng nước cất đun sôi đến hết axit thử bằng giấy pH. Dung dịch lọc và nước rửa hướng vào bình định mức 500ml thể tích của nó khoảng 300 - 400 ml giấy lọc có kết tủa H₂SiO₃ gộp lại cho vào chén bạch kim đốt cháy giấy lọc trên bếp điện, cho chén vào lò ở nhiệt độ nung 1000 - 1100⁰C khoảng 1,5 - 2 giờ lấy chén ra làm nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng. Cân và ghi khối lượng. Nung lại ở nhiệt độ trên 30 phút rồi cân đến khối lượng không đổi chén có kết tủa SiO₂ thấm ướt bằng vài giọt nước cất thêm vài ba giọt H₂SO₄ đặc khoảng 10 ml axit HF làm bay hơi trên bếp điện đến khô, thêm vào 10ml HF nữa và làm bay hơi lần thứ 2

SiO₂ chuyển thành SiF₄ bay hơi. Bã còn lại chứa 1 lượng nhỏ Fe₂(SO₄)₃ và Al₂(SO₄)₃. Lại nung chúng ở nhiệt độ 1000⁰ - 1100⁰C. Cân lại khối lượng chén có bã. Lấy lại bã bằng cách cho vào chén có bã khoảng 2 gam K₂S₂O₇ (Nếu không xác định SO₄²⁻). Khi xác định ion SO₄²⁻ người ta lấy lại bã bằng cách nung chảy với hỗn hợp Na₂CO₃ và K₂CO₃, nung chảy trên ngọn lửa đèn khí. Lấy chỗ đã nung chảy ra bằng nước cất đun sôi. Dung dịch thu được đun sôi cho tan hết và gộp vào phần dung dịch và nước rửa thu được ở trên, thêm nước cất đến vạch (bình dung tích 500ml) lắc đều. Dung dịch chứa trong bình 500ml vừa thu được gọi là dung dịch Axit xác định Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, SO₃.

Cách tính

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{A_1 - A_2}{g} \cdot 100$$

Trong đó : A₁ - Trọng lượng chén có kết tủa SiO₂ trước khi xử lí.

A₂ - Trọng lượng chén có bã nung sau khi xử lí.

g - Lượng mẫu đất lấy để phân tích.

2.2.4 Xác định hàm lượng oxyt sắt (Fe₂O₃).

a) Nguyên tắc:

Trong dung dịch sau khi lọc Silic, sắt tồn tại ở dạng Fe⁺³ ở môi trường pH = 1,5-2 nó tạo với chỉ thị axit sun fosalixilic một phức chất màu tím đỏ kém bền hơn phức chất của nó với EDTA. Trước tiên EDTA tạo phức với Fe⁺³ ngoài dung dịch. Sau đó, nó tạo phức

với Fe^{+3} nằm trong phức của Fe^{+3} với chỉ thị và giải phóng chỉ thị ở dạng tự do. Phép chỉ thị kết thúc khi dung dịch mất màu đỏ tím của phức Fe^{+3} và chỉ thị.

b) *Hoá chất:*

- Dung dịch NaOH 10%
- Dung dịch chỉ thị màu axit sulfoasalic 10%
- Dung dịch EDTA

c) *Cách làm:*

Dùng ống hút định mức 50ml lấy 50ml trong dung dịch A (nói ở phần bài 4-3) tương đương với 0,1 gam mẫu, cho vào cốc 300ml thêm vào 2ml chỉ thị màu axit sulfoasalic. Trung hoà dần dần bằng NaOH 10% đến khi dung dịch có màu tím đỏ (có pH= 1.5-2).

Đun nóng dung dịch trên bếp điện đến nhiệt độ $60^{\circ}C-70^{\circ}C$. chuẩn độ khi nóng bằng EDTA 0,01M đến khi dung dịch mất màu đỏ tím.

Tính hàm lượng Fe_2O_3 theo thể tích dung dịch EDTA 0,01M đã tiêu tốn trong phép chuẩn độ.

Cách tính:

$$\%Fe_2O_3 = \frac{0.0007985.V}{g} .100$$

Trong đó :

0,0007985 là số gam Fe_2O_3 tương đương với 1ml EDTA 0,01M.

V - thể tích EDTA đã tiêu tốn trong phép chuẩn.

g - lượng gam mẫu trong dung dịch lấy để chuẩn độ.

2.2.5 **Xác định oxít nhôm (Al_2O_3).**

a) *Nguyên tắc:*

Trong dung dịch sau khi loại sắt và titan bằng dung dịch NaOH 30%. Nhôm còn lại ở dạng muối aluminat tan ở môi trường pH=5,7 , nhôm phản ứng với 1 lượng dư EDTA tạo thành một phức kém bền vững hơn phức của nó với Natri florua (NaF) lượng dư EDTA được chuẩn bằng dung dịch axetat kẽm với chỉ thị da cam. Sau đó cho NaF vào để phức bền với nhôm và giải phóng EDTA đã tác dụng với nhôm.

- Chuẩn lượng EDTA vừa được giải phóng (tương đương với Al) bằng dung dịch axetat kẽm. Từ thể tích dung dịch axetat kẽm tiêu tốn lần chuẩn thứ hai là tính ra hàm lượng Al_2O_3 có trong mẫu đất.

b) *Hoá chất:*

- Dung dịch NaOH 30%.
- Dung dịch HCl 1:1.
- Dung dịch đệm pH=5,4:100ml CH_3COOH 90%, 100ml NH_4OH 25% + 8% nước cất.
- Chỉ thị xylenol da cam 0,1%.
- Chỉ thị fenolphtalein 0,1%.
- Dung dịch kẽm axetat 0,025M [$Zn(CH_3COO)_2$].

- Dung dịch Natriflorua 3%.

c) *Cách làm:*

Dùng ống hút định mức 50ml lấy 50ml dung dịch A(nói ở phần bài 4-3) tương ứng với 0,1g mẫu cho vào cốc 300ml thêm vào 30ml dung dịch NaOH 30%. Đun sôi dung dịch sau 15-20 phút. Lọc kết tủa bằng giấy lọc thường. Rửa nước lọc trước hết vài lần bằng dung dịch NaOH loãng 2%. Sau đó rửa bằng nước sôi. Đến khi nước lọc hết phản ứng kiềm (thử bằng giấy pH). Nước lọc và nước rửa cho vào cốc 500ml (thể tích của nó không được lớn hơn 200ml) thêm vào đó 20ml dung dịch EDTA 0,025M và 3 giọt chỉ thị fenolphtalein 0,1%.

Trung hoà từ từ bằng dung dịch HCl 1:1 đến khi mất màu hồng. Thêm vào 15ml dung dịch đệm pH = 5,7. Đun nóng đến 50-60°C thêm 4 giọt chỉ thị xylenol da cam 0,1%. Dung dịch có màu vàng. Chuẩn lượng EDTA dư bằng dung dịch axetat kẽm 0,025M. Đến khi dung dịch có màu hồng thêm vào 15ml dung dịch NaF 3%. Đun sôi 2 phút để NaF tạo phức bền với nhôm và giải phóng EDTA. Lượng EDTA được giải phóng ra tương đương với lượng nhôm có trong dung dịch. Dung dịch có màu vàng để nguội đến 50-60 °C. Lượng EDTA vừa được giải phóng bằng axetat kẽm 0,025M đến khi dung dịch có màu hồng thêm vào 15ml dung dịch NaF 3 %. Đun sôi 2 phút để NaF tạo phức bền với nhôm và giải phóng EDTA . Lượng EDTA được giải phóng ra tương đương với lượng muối có trong dung dịch. Dung dịch có màu vàng để nguội đến 50- 60°C lượng EDTA mới được giải phóng bằng axetat kẽm 0,025M đến khi dung dịch có màu hồng.

Cách tính:

$$Al_2O_3 = \frac{0,0012745.V}{g} .100$$

Trong đó:

0,0012745 số gam ô xít nhôm tương với 1ml Zn(CH₃COO)₂ 0,025M.

V - thể tích dung dịch Zn(CH₃COO)₂ 0,025M tiêu tốn ở lần chuẩn thứ 2.

g - số gam mẫu trong dung dịch lấy để xác định Al₂O₃

Chú ý: nhiệt độ và sự nhận màu ở hai lần chuẩn độ phải giống nhau.

2.2.6 Xác định CaO

a) *Nguyên tắc:*

Trong dung dịch sau khi loại ion Fe³⁺ và Ti⁴⁺ , Canxi tồn tại dưới dạng ion Ca²⁺ . Ở môi trường pH = 12 ion Ca²⁺ tạo với chỉ thị fluorexon một phức chất màu xanh quỳnh quang (với chỉ thị murexít một phức kém bền màu đỏ nho) kém bền hơn phức của nó với EDTA. Chuẩn độ trực tiếp ion Ca²⁺ bằng EDTA với chỉ thị fluorexon hay murexit, giải phóng chỉ thị ở dạng tự do có màu hồng nhạt (hay tím hoa cà khi dùng murexit).. Phép chuẩn độ kết thúc hàm lượng CaO trong đất tính theo thể tích EDTA 0,01M tiêu tốn.

b) *Hoá chất:*

- Dung dịch KOH 25%

- dung dịch NaOH 30%
- Dung dịch NH₄OH đậm đặc
- NH₄Cl tinh thể
- Chỉ thị fluorexon: 1 gam chỉ thị + 100gam KCl trộn đều và nghiền mịn
- dung dịch KCN 5%
- dung dịch EDTA 0,01M

c) Cách làm:

Dùng ống hút định mức 100ml dung dịch A (nói ở mục 3 & 4) tương với 0,2 gam mẫu, cho vào cốc 300ml thêm 2g NH₄Cl và nhỏ từ từ từng giọt NH₄OH đậm đặc, vừa nhỏ vừa khuấy đều đến khi kết tủa hết Fe³⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺ (dung dịch trở nên sáng). Đun sôi trên bếp điện để loại hết NH₃ dư. Lọc kết tủa qua giấy lọc thường. Rửa bằng nước cất đun sôi đến hết phản ứng kiểm thử bằng giấy pH. Dung dịch lọc và nước rửa hứng vào bình định mức 250ml thêm nước đến vạch và lắc đều. Dung dịch thu được gọi là dung dịch B. Để xác định Ca²⁺ và Mg²⁺ dùng ống hút 100ml để lấy 100ml dung dịch B tương ứng với 0,04 gam mẫu cho vào cốc 250ml (hay bình tam giác 250ml) thêm vào 15ml KOH 25% , 5ml KCN 5% , một hạt ngô chỉ thị fluorexon (hay murexit thì thay 15ml KOH25% bằng 15ml NaOH30%). Khuấy đều và chuẩn độ bằng EDTA 0,01M đến khi dung dịch mất màu xanh quỳnh quang (nếu dùng murexit thì dung dịch từ màu đỏ nho sang màu tím hoa cà) của phức chất giữa Ca và fluorexon. Ghi thể tích EDTA 0,01M đã tiêu tốn trong phép chuẩn độ.

Tiến hành một thí nghiệm trắng:

Lấy 100ml nước cất cho vào cốc 250ml thêm vào 15ml KOH 25% (hay dùng NaOH30% nếu dùng murexit) 5ml KCN 5%, một hạt ngô chỉ thị fluorexon (hay muối murexit) khuấy đều và chuẩn bằng EDTA 0,01M. Ghi thể tích EDTA đã tiêu tốn khi chuẩn.

Cách tính

$$CaO = \frac{0,00056(V1 - V2)}{g} \cdot 100$$

Trong đó:

0.00056 số gam Cao tương ứng với 1ml EDTA0,01M

V1 số ml EDTA 0,01M đã tiêu tốn để chuẩn độ ion Ca²⁺ trong dung dịch.

V2 số ml EDTA 0,01M tiêu tốn để chuẩn độ mẫu trắng.

g - số gam mẫu trong dung dịch lấy để xác định CaO

2.2.7 Xác định MgO

Ở môi trường pH = 10,6 thì Mg²⁺ và Ca²⁺ cùng tạo phức với chỉ thị Eriô crôm đen T (kí hiệu ETOO) một phức chất màu đỏ tối, phức chất này kém bền hơn phức của chúng với EDTA. Trên cơ sở đó người ta chuẩn độ đồng thời Ca²⁺ và Mg²⁺ tự do ngoài dung dịch, sau đó nó tạo phức bền với ion Ca²⁺, Mg²⁺ trong phức không bền của chúng với chỉ thị giải phóng chỉ thị ở dạng tự do. Dung dịch chuyển từ màu đỏ tối sang màu xanh.

Tiến hành một thí nghiệm trắng:

Lấy 100ml nước cất cho vào cốc 250ml thêm vào 15ml KOH 25% (hay dùng NaOH30% nếu dùng murexit) 5ml KCN 5%, một vài giọt ETOO khuấy đều và chuẩn bằng EDTA 0,01M. Ghi thể tích EDTA đã tiêu tốn khi chuẩn.

Cách tính

$$MgO = \frac{0,00056(V1 - V2)}{g} .100$$

0.00056 số gam Cao tương ứng với 1ml EDTA 0,01M

V1 - số ml EDTA 0,01M đã tiêu tốn để chuẩn độ ion Ca²⁺ trong dung dịch.

V2 - số ml EDTA 0,01M tiêu tốn để chuẩn độ mẫu trắng.

g - số gam mẫu trong dung dịch lấy để xác định CaO.

2.3 PHÂN TÍCH THÀNH PHẦN HOÁ CỦA ĐÁ VÔI

2.3.1 Độ ẩm xác định giống như phần xi măng

2.3.2 Lượng mất khi nung xác định như phần xi măng

2.3.3 Xác định hàm lượng SiO₂:

a) Nguyên tắc:

Hoà tan mẫu bằng dung dịch HCl, cô cạn để tách SiO₂.nH₂O. Lọc kết tủa đem nung rồi cân.

b) Hoá chất:

- Dung dịch HCl đậm đặc.
- Dung dịch HCl 1:1.
- Dung dịch AgNO₃ 1%.

c) Cách tiến hành:

Cân 3 g mẫu vào cốc thuỷ tinh, tẩm ướt mẫu bằng nước cất, đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ. Nhỏ từ từ dung dịch HCl 1:1 đến khi ngừng sủi bọt, thêm vào cốc 15ml HCl đậm đặc, tráng thành cốc và mặt kính đồng hồ bằng nước cất. Đặt cốc lên bếp cách cát, cô đến khô, tán vụn kết tủa , cô thêm 30-60 phút ở nhiệt độ trên (<115⁰C) để kết tủa hoàn toàn SiO₂.

Để nguội cốc, tẩm ướt mẫu bằng 10ml HCl đậm đặc để sau 5 phút thêm vào cốc 100ml nước cất sôi, khuấy đều đun nhẹ (không đun sôi) hoà tan các muối. Lọc dung dịch qua giấy lọc băng vàng, rửa sạch cốc bằng nước cất nóng, tiếp tục rửa kết tủa đến hết ion Cl⁻ (thử bằng AgNO₃ 1%).

Chuyển kết tủa và giấy lọc vào chén sứ (đã nung và cân biết khối lượng) đốt cháy giấy lọc rồi nung ở nhiệt độ 950⁰C khoảng 1-1^h30 để nguội trong bình hút ẩm rồi cân. Dung dịch lọc rửa định mức 250ml để xác định thành phần các ôxit khác (dung dịch 1).

Tính hàm lượng SiO₂ trong mẫu.

Hàm lượng MKN tính bằng công thức.

$$SiO_2 (\%) = \frac{(G_1 - G_0).100}{g}$$

Trong đó:

G_1 : Khối lượng chén và kết tủa (g).

G_0 : Khối lượng chén không (g).

G: Khối lượng mẫu đem phân tích (g)

2.3.4 Xác định hàm lượng Fe_2O_3 .

a) Nguyên tắc:

Chuẩn độ lượng sắt bằng EDTA tiêu chuẩn theo chỉ thị sunfosalisilic ở pH=1,5-2.

b) Hoá chất:

- Axit sunfosalisilic.
- Dung dịch HCl 1:1.
- Dung dịch NaOH 10%
- Dung dịch EDTA 0,02M.

c) Cách tiến hành:

Lấy 50ml dung dịch 1 cho vào cốc thuỷ tinh, thêm nước cất khoảng 100ml, 2ml axit sunfosalisilic 10%. Dùng NaOH 10% và HCl 1:1 điều chỉnh dung dịch đến pH=1,5-2.

Đun nóng dung dịch đến 70°C chuẩn độ dung dịch khi còn nóng bằng EDTA 0,02M đến khi dung dịch chuyển từ màu tím đỏ sang không màu (hay vàng nhạt). Ghi thể tích EDTA 0,02M tiêu thụ (ml).

Tính kết quả.

$$Fe_2O_3 (\%) = \frac{V \cdot 0,0015970 \cdot 100}{a}$$

Trong đó:

V: Thể tích EDTA 0,02M tiêu thụ.

a: Lượng mẫu đem xác định (g).

0,0015970 là số gam sắt tương ứng với 1ml dung dịch EDTA 0,02M.

2.3.5 Xác định hàm lượng Al_2O_3 .

a) Nguyên tắc:

Tách Al khỏi Mg, Ca, Fe bằng NH_4OH và NaOH. Chuẩn độ thay thế Al từ complexonat theo chỉ thị xylenol dacam ở pH=5,5-5,7.

b) Hoá chất:

- Dung dịch EDTA 0,02M.
- Dung dịch đệm pH=5,7.
- Dung dịch $Zn(CH_3COO)_2$ 0,02M.
- Dung dịch NaOH 30%.
- Dung dịch NaF 3%.
- Dung dịch $AgNO_3$ 1%.
- NH_4Cl .

- Dung dịch NH₄OH 1:1.
- Dung dịch HCl 1:1.
- Chất chỉ thị xylenol.
- Chất chỉ thị metyl đỏ.
- Chất chỉ thị phenolphtalein.

c) *Cách tiến hành:*

Hút 100ml dung dịch cho vào cốc thuỷ tinh, thêm 1g NH₄Cl đun nóng dung dịch. Thêm vào cốc 1 giọt chỉ thị metyl đỏ. Dùng NH₄OH 1:1 nhỏ từng giọt vào cốc và khuấy đều cho đến khi chỉ thị chuyển sang màu vàng, cho dư 1 giọt NH₄OH. Đun nóng để đông tụ kết tủa, lọc dung dịch qua giấy lọc băng đỏ, rửa kết tủa từ 1-2 lần bằng nước cất nóng.

Hoà tan kết tủa trên giấy lọc cho trở lại cốc để kết tủa Fe(OH)₃ và Al(OH)₃ bằng HCl 1:1 dùng nước cất nóng rửa sạch kết tủa đến hết ion Cl⁻ (thử bằng AgNO₃ 1%). Thêm vào cốc 30ml NaOH 30% và đun dung dịch tới sôi. Để nguội dung dịch, chuyển vào bình định mức 250ml, định mức đúng 250ml bằng cách thêm nước cất và lắc thật đều. Lọc dung dịch đã định mức qua giấy lọc khô, phễu khô vào một bình nón 250ml (dung dịch 2). Lấy 100ml dung dịch 2 cho vào cốc 250ml, thêm tiếp vào đó 5-7ml EDTA 0,025M khuấy đều, nhỏ một giọt phenolphtalein rồi dùng HCl 1:1 và NaOH 30% điều chỉnh đến mất màu hồng. Thêm tiếp vào cốc 20ml dung dịch đệm pH=5,7. Đun nóng dung dịch đến 70-80⁰C, nhỏ vào đó 1 giọt xylenol da cam. Chuẩn độ dung dịch còn nóng này bằng Zn(CH₃COO)₂ 0,02M đến chuyển màu từ vàng sang hồng. Thêm tiếp vào cốc 15ml NaF 3%, đun dung dịch tới sôi.

Để nguội dung dịch đến 70-80⁰C và chuẩn độ dung dịch này bằng Zn(CH₃COO)₂ 0,02M đến khi chuyển màu từ vàng sang hồng. Ghi thể tích tiêu thụ.

Tính kết quả.

$$\text{Al}_2\text{O}_3 (\%) = \frac{V \cdot 0,0010196 \cdot 100}{a}$$

Trong đó:

V: Thể tích kẽm axetat 0,02M tiêu thụ (ml)

a: Lượng mẫu đem xác định (g).

0,001096 là số gam Al₂O₃ tương ứng với 1ml dung dịch kẽm axetat 0,02M.

Ghi chú: Thể tích EDTA 0,025M cho vào dung dịch 2 phụ thuộc vào hàm lượng Al₂O₃ trong mẫu, nếu mẫu (a) đem phân tích có hàm lượng Al₂O₃ nhỏ hơn 15% thì dùng 10ml là đủ, còn các mẫu có hàm lượng Al₂O₃ cao hơn 15-20% thì dùng 15-20 ml EDTA 0,025M.

2.3.6 Xác định hàm lượng CaO.

a) Nguyên tắc:

Chuẩn độ Canxi bằng dung dịch EDTA theo chỉ thị fluorexol ở pH>12.

b) Hoá chất:

- Dung dịch EDTA 0,02M.
- Dung dịch HCl 1:1.
- Dung dịch KCN 5%.
- Dung dịch KOH 25%.
- Chỉ thị fluorexol.

c) Cách tiến hành:

Hoà tan 0,2 g mẫu trong cốc thuỷ tinh bằng 10ml HCl 1:1 và đun đến tan. Chuyển dung dịch vào bình định mức 250ml. Định mức và lắc đều (dung dịch 3).

Lấy 25ml dung dịch vào cốc thuỷ tinh, thêm nước cất đến 100ml, thêm tiếp 5 ml dung dịch che dấu KCN 5% và 20ml dung dịch KOH 25% và một ít chất chỉ thị fluorexol.

Đặt cốc lên một nền đen, dùng EDTA 0,02M chuẩn độ đến khi mất màu xanh huỳnh quang. Ghi lại thể tích EDTA tiêu thụ.

Tính kết quả.

$$\text{CaO (\%)} = \frac{(V_1 - V_0) \cdot 0,0011216 \cdot 100}{a}$$

Trong đó:

V: Thể tích EDTA tiêu tốn khi chuẩn độ (ml).

V₀: Thể tích EDTA tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu trắng (ml).

0,0011216: số gam CaO tương ứng với 1ml EDTA.

a: Lượng mẫu lấy để đem phân tích (g).

2.3.7 Xác định hàm lượng MgO.

a) Nguyên tắc:

Xác định tổng số hàm lượng CaO + MgO trong mẫu chuẩn bằng EDTA 0,02M theo chỉ thị ETOO đen ở pH =10,5. Từ kết quả xác định CaO suy ra hàm lượng MgO.

b) Hoá chất:

- Dung dịch EDTA 0,02M.
- Dung dịch đệm pH=10,5.
- Dung dịch KCN 5%.
- Chỉ thị ETOO.

c) Cách tiến hành:

Lấy 25ml dung dịch 3 cho vào cốc thuỷ tinh, thêm nước cất đến khoảng 100ml, thêm tiếp vào cốc 5ml KCN 5%, 20ml dung dịch đệm pH=10,5 và 1-2 giọt chỉ thị ETOO. Chuẩn độ dung dịch bằng EDTA 0,02M đến khi chuyển màu từ đỏ nho sang

xanh nước biển. Ghi lại thể tích EDTA tiêu thụ. Làm song song một mẫu thí nghiệm trắng.

Tính kết quả.

$$\text{MgO (\%)} = \frac{(V_1 - V').0,00806.100}{a}$$

Trong đó:

V_1 : Thể tích EDTA tiêu tốn khi chuẩn độ tổng số CaO và MgO (ml).

V_0 : Thể tích EDTA tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu trắng (ml).

V' : Thể tích EDTA 0,02M tiêu tốn khi chuẩn độ CaO.

a: Lượng mẫu lấy để đem phân tích (g).

2.3.8 Xác định hàm lượng SO_3 .

a) Nguyên tắc:

Kết tủa ion SO_4^{2-} trong môi trường HCl là muối tinh thể. Lọc rửa kết tủa và nung ở nhiệt độ 850°C . Từ BaSO_4 kết tủa ta tính được hàm lượng SO_3 trong mẫu.

b) Cách tiến hành:

Lấy khoảng 20ml dung dịch 1 cho vào cốc thủy tinh, thêm 1-2 giọt metyl đỏ rồi đun nóng đến 70°C , nhỏ dung dịch NH_4OH đến khi dung dịch có màu vàng. Đun nóng dung dịch trong 1-2 phút lọc dung dịch khi còn nóng qua giấy lọc băng đỏ, rửa kết tủa 4-5 lần bằng nước cất nóng. Nước lọc và nước rửa thu được để xác định SO_3 . Cô cạn dung dịch lọc rửa đến khoảng 100ml, nhỏ từ từ từng giọt HCl 1:1 đến khi dung dịch có màu đỏ, cho dư 4-5 ml HCl nữa.

Đun dung dịch đến sôi, đồng thời đun một ít BaCl_2 đến sôi, khuấy đều dung dịch mẫu và nhỏ từ từ từng giọt (10ml) dung dịch BaCl_2 10% vào cốc mẫu. Tiếp tục khuấy và đun sôi 5-10 phút nữa. Để dung dịch nơi chỗ ẩm khoảng 6-8 giờ (nhiệt độ khoảng $40-50^\circ\text{C}$). Lọc kết tủa bằng giấy băng xanh, rửa kết tủa bằng nước cất nóng đến hết ion Cl^- . Chuyển kết tủa và giấy lọc vào chén sứ (chén sứ đã nung và cân đến khối lượng không đổi) đốt cháy giấy lọc. Cho chén sứ có kết tủa vào lò nung và tăng nhiệt độ đến 850°C , lưu mẫu ở nhiệt độ này 1-1^h30. Để nguội chén sứ trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng rồi cân.

Tính kết quả.

$$\text{SiO}_3 (\%) = \frac{(G_1 - G_0).0,343.100}{a}$$

Trong đó:

G_0 : Khối lượng chén không có mẫu (g).

G_1 : Khối lượng chén có mẫu sau khi nung (g).

a: Khối lượng mẫu đem nung (g).

0,343 : Hệ số chuyển đổi BaSO_4 về SO_3 .

2.4 PHÂN TÍCH THÀNH PHẦN HOÁ CỦA THUỶ TINH

2.4.1 Độ ẩm xác định giống như phần xi măng

2.4.2 Lượng mất khi nung xác định như phần xi măng

2.4.3 Xác định hàm lượng Silic.

a) Nguyên tắc:

Trong điều kiện axit mạnh, keo động vật mang điện tích dương tác dụng với axit silic mang điện tích âm làm cho axit silic trong dung dịch bị thoát nước, ngưng tụ và kết tủa hoàn toàn.

b) Hóa chất:

- Keo động vật 1% cân 1 gam keo động vật pha 100ml nước ở nhiệt độ 70°C. Keo động vật pha xong phải dùng ngay. Kết tủa silic phải ở nhiệt độ 70°C vì ở nhiệt độ này hoạt độ và hiệu suất kết tủa silic của nó là cao nhất.

- HCl 1:1; HCl đặc (tỷ trọng 1,19) và nước cất với tỷ lệ thể tích là 1:1.
- KSCN 20%: cân 20 gam KSCN hòa tan trong 80ml nước cất.
- AgNO₃ 0,1N: cân 1,7 gam AgNO₃ hòa tan trong 100ml nước cất.

c) Cách tiến hành:

- Đặt cốc đựng dung dịch HCl của chất nung chảy lên bếp cách thủy, đáy cốc ngập dưới mặt nước, chưng cho tới trạng thái sệt.

- Lấy ra rồi cho vào 20ml HCl đặc (tỷ trọng 1,19) khuấy đều và để yên 10-12 giờ, hoặc đốt nóng 10 phút.

- Đặt cốc chứa dung dịch trên và cốc đựng dung dịch keo động vật 1% mới pha vào bếp cách thủy.

- Khi dung dịch keo đạt tới nhiệt độ 70°C thì cho 10ml keo vào cốc chứa chất nung chảy (mỗi lần cho khoảng 2ml, khuấy đều trong 5 phút).

- Lấy ra để nguội, lọc bằng giấy lọc không tàn, rửa kết tủa bằng nước nóng cho tới khi không còn phản ứng của Fe³⁺ (dùng KSCN 20% để thử). Nếu như đốt SiO₂ trong chén bạch kim thì phải rửa cho đến hết ion Cl⁻ (dùng AgNO₃ 0,1N để thử).

- Dung dịch lọc được định mức tới 100ml, dùng để xác định Fe, Al, Ca, Mg, Ti, Ba... gọi là nước lọc A.

- Dùng giấy lọc gói kỹ kết tủa của silic lại, cho vào chén bạch kim đã biết trọng lượng (m₁), tiến hành tro hóa, tăng dần nhiệt độ tới 900°C trong 1 giờ lấy ra để nguội bớt, rồi cho vào Excotor 15-20 phút, dùng cân phân tích cân trọng lượng (m₂), rồi lại cho vào lò nung đốt 1 lần nữa, rồi lại cân trọng lượng. Sai số hai lần cân không vượt quá 0,3mg là được.

Tính toán kết quả:

$$\%SiO_2 = \frac{(m_2 - m_1)}{\text{Trọng lượng mẫu cân}} \times 100$$

2.4.4 Xác định hàm lượng Fe₂O₃ (Bằng phương pháp chuẩn độ phức chất-trường hợp Fe₂O₃ lớn)

a) Nguyên tắc:

Dung dịch sau khi đã phá mẫu và đã loại bỏ keo H₂SiO₃ có chứa Fe³⁺. Trên cơ sở của phương pháp chuẩn độ phức chất dùng EDTA chuẩn độ trực tiếp Fe³⁺ trong dung dịch mẫu.

Phản ứng thực hiện hoàn toàn ở điều kiện pH = 2-3, với chỉ thị Natrisalisilit (Na₂SSal)

b) Hóa chất:

- Dung dịch EDTA 0,05N-0,1N
- NaOH dung dịch 2N
- HCl dung dịch 2N
- Natri sulfosalisilat 10%
- HNO₃ đặc

c) Quy trình xác định:

Hút một thể tích dung dịch A (đã loại H₂SiO₃) tùy thuộc hàm lượng sắt trong mẫu mà lấy thể tích dung dịch thích hợp, cho vào bình nón 250ml, thêm 5-6 giọt HNO₃ đặc, đun sôi 1-2 phút. Để nguội dung dịch rồi thêm từng giọt NH₄OH hoặc NaOH 2N đến khi vừa xuất hiện vẩn kết tủa màu nâu, thêm HCl 2N để phá kết tủa nâu đỏ, sau đó cho thêm 2ml HCl 2N nữa để có pH 2-3 (dùng giấy pH vạn năng thử). Rồi cho 6-7 giọt chỉ thị H₂SSal 10% đun nóng dung dịch đến 60-70⁰C. Dùng EDTA tiêu chuẩn tiến hành chuẩn độ đến khi màu tím của dung dịch chuyển sang màu vàng rơm là được (dung dịch sau khi chuẩn Fe³⁺ giữ lại xác định Al³⁺).

Tính kết quả

$$\%Fe_2O_3 = \frac{\text{mDg. Fe}_2\text{O}_3}{\text{Trọng lượng mẫu cân}} \times 100$$

Nếu hàm lượng Fe³⁺ nhỏ thì tiến hành xác định bằng phương pháp trắc quang so màu.

QUY TRÌNH XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG SẮT TRONG THỦY TINH BẰNG PHƯƠNG PHÁP THIOXI

* GIỚI THIỆU CHUNG:

Trong môi trường axit ion Fe³⁺ tạo phức màu đỏ với Thioxianat. Phương pháp trắc quang định lượng sắt dựa trên phản ứng này được dùng phổ biến vì rất tiện lợi, độ nhạy cao, hoá chất rẻ. Tuy nhiên có rất nhiều ion khác cũng tạo phức với thioxianat gây cản trở phép xác định sắt như:

- Ag⁺, Hg₂²⁺ tạo muối không tan.
- Các ion Ca²⁺, Bi³⁺, Ti⁴⁺, UO²⁺, Mo³⁺. cho phức màu vàng hoặc da cam.
- Ion Co²⁺ ảnh hưởng mạnh, có thể loại trừ do hấp thụ ở bước sóng khác.
- Các ion Mg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Sb³⁺ cũng tạo phức với thioxianat sắt.

Giáo án phân tích silicat

Vì vậy để xác định sắt cần phải loại trừ được các yếu tố trên.

Ngoài các ion kim loại kể trên một vài anion cũng cản trở đến phép xác định sắt như: F^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ vì chúng cũng tạo phức với Fe^{3+} làm giảm hàm lượng Fe^{3+} trong dung dịch phân tích.

Trong thuỷ tinh các yếu tố kể trên hầu như không có hoặc có với hàm lượng rất nhỏ, không gây ảnh hưởng đến kết quả xác định sắt. Cho nên chọn phương pháp thioxianat định lượng trắc quang sắt trong thuỷ tinh là thuận lợi.

* Một vài điều cần lưu ý:

- Sau khi pha loãng đến thể tích cuối cùng dung dịch phân tích cần chứa đến 10 phần triệu Fe^{3+} nếu sử dụng máy đo quang với kính lọc 1cm. Độ axit của dung dịch có thể trong khoảng 0,05-0,1M (HNO_3 hoặc HCl).

- Các dung dịch chuẩn Fe^{3+} sử dụng để xây dựng đường chuẩn cần chứa cùng loại axit và lượng giống như dung dịch phân tích, để axit hoá thì dùng axit HCl .

- Thêm chính xác lượng SCN^- sao cho nồng độ cuối cùng khoảng 0,3M.

- Nếu trong dung dịch phân tích có mặt axit H_2SO_4 thì cần phải thêm lượng đó vào dung dịch chuẩn.

- Nhiệt độ cần không đổi.

* Dụng cụ và hoá chất:

- Máy so màu, dùng kính lọc xanh lục.

- $KCNS$ hoặc NH_4CNS nồng độ 3M.

- Dung dịch chuẩn phèn amoni: Hoà tan 0,8634g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ trong nước cất, thêm 2ml HCl đặc định mức thành 1l. 1ml dung dịch này chứa 0,1mg sắt (dung dịch 1). Từ dung dịch trên pha thành dung dịch 0,005mg Fe/ml bằng cách lấy 50ml dung dịch trên pha thành 1 lít (dung dịch 2).

+*Tiến hành:

Lấy 1 thể tích dung dịch phân tích thích hợp (tùy thuộc hàm lượng Fe^{3+} trong mẫu) vào bình định mức 50ml, thêm nước cất đến 40ml, thêm 2ml HCl đặc, lắc đều, thêm 5ml $KCNS$ 3M, lắc đều thêm nước đến vạch. Đo mật độ quang.

- Dụng đường chuẩn.

Lấy 10 bình định mức 50ml, lấy lần lượt vào mỗi bình 0; 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 ml dung dịch chuẩn 2. Thêm nước cất đến 40ml, thêm 2ml HCl đặc, lắc đều, thêm 5ml $KCNS$ 3M, lắc đều thêm nước đến vạch. Đo mật độ quang và xây dựng đường chuẩn sự phụ thuộc mật độ quang-lượng sắt.

(Chú ý: phức thioxianat rất kém bền, cần phải đo rất nhanh)

*Tính kết quả:

%Fe	=	V.f
		$V_1 \cdot G \cdot 10$

Trong đó: V là thể tích dung dịch mẫu sau khi phá mẫu (ml)

V_1 là thể tích đem phân tích (ml)

Giáo án phân tích silicat

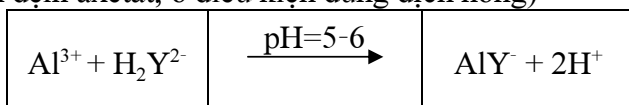
f là lượng sắt tìm được theo đường chuẩn (mg)

G là khối lượng mẫu (g).

2.4.5 Xác định hàm lượng Al_2O_3 .

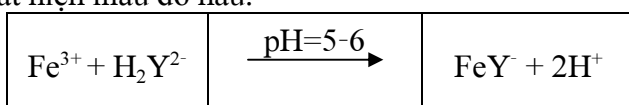
a) Nguyên tắc: Phương pháp chuẩn độ đồng thời Fe^{3+} và Al^{3+}

- Dung dịch sau khi chuẩn Fe^{3+} tiếp tục cho dư chính xác 1 lượng EDTA tiêu chuẩn để phản ứng hoàn toàn với Al^{3+} phản ứng này cũng thực hiện ở pH = 5-6 (dùng dung dịch đệm axetat, ở điều kiện dung dịch nóng)

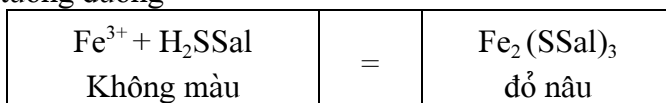


Sau đó chuẩn phần dư của EDTA bằng một trong những hệ sau:

* Chuẩn EDTA dư bằng Fe^{3+} chuẩn với chỉ thị H_2SSal ở pH=5-6 ở điểm tương đương xuất hiện màu đỏ nâu.

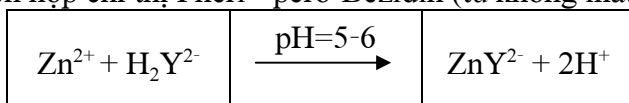


Tại điểm tương đương



* Chuẩn bằng $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ở pH=5-6 dung dịch nguội với những hệ chỉ thị sau:

- Hỗn hợp chỉ thị Pheri - pero-Bezidin (từ không màu sang xanh lục)



- Có thể dùng chỉ thị xylenol da cam để nhận điểm tương đương màu của dung dịch chuyển từ vàng sang hồng nhạt

b) Hoá chất:

- EDTA 0,1N

- NH_4OH 10%

- Đệm axetat pH = 5-6 (pha hỗn hợp 58ml CH_3COOH 1N + 50ml NaOH 1N. Sau đó định mức bằng nước cất đến 500ml)

- Metyl da cam 0,1%: Cân 0,1g Metyl da cam định mức bằng nước cất đến 100ml.

- Xylenol da cam 0,5%. Hoà tan 0,25g trong 50ml etanol

- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1N.

c) Qui trình xác định:

Dung dịch sau khi xác định Fe^{3+} , cho ch xác 1 lượng dư 25ml EDTA 0,1N, cho một giọt metyl da cam 0,1%. Dùng NH_4OH 10% trung hoà tới màu vàng nhạt: thêm 20ml dung dịch đệm axetat, đun sôi 5 phút. Sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng rồi cho 1 lượng nhỏ xylenol da cam. Dùng $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1N chuẩn tới khi dung dịch xuất hiện màu hồng.

Tính kết quả:

Giáo án phân tích silicat

$$\% Al_2O_3 = \frac{mDg_{(Al_2O_3)} / (N.V)_{EDTA} - (N.V)_{Fe^{3+} hay Zn^{2+}}}{V_{Xd}} \cdot \frac{V_{dm}}{V_{Xd}} \cdot 100$$

$$mDg(Al_2O_3) = 102/4 \cdot 10^{-3} = 0,0255 \text{ (tính theo } N_{EDTA})$$

2.4.6 Xác định hàm lượng CaO.

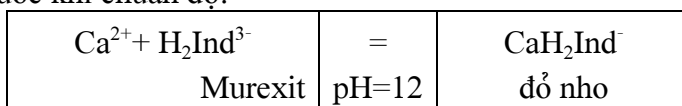
(Áp dụng cho loại mẫu có chứa 0,1-1% CaO)

a) Nguyên tắc:

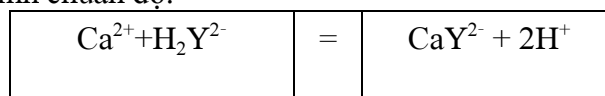
Dung dịch A, sau khi đã loại bỏ RCO_3 bằng kết tủa hydroxit hoặc che dấu RCl_3 - được gọi là dung dịch B chứa Ca, Mg,... đem chuẩn độ trực tiếp dung dịch này bằng EDTA tiêu chuẩn ở pH = 12, tại điểm tương đương được xác định bằng murexit (dung dịch đổi màu từ đỏ nho sang tím hoa cà) hoặc chỉ thị xanh huỳnh quang phluorexin (màu của dung dịch chuyển từ xanh quỳnh quang sang hồng).

Các phản ứng xảy ra trong dung dịch sẽ là:

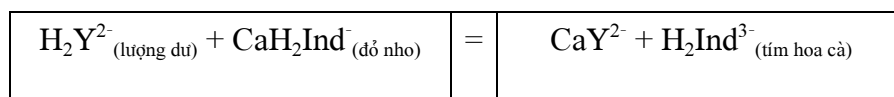
- Trước khi chuẩn độ:



- Trong quá trình chuẩn độ:



- Tại điểm tương đương:



$$K_{CaH_2Ind^-} = 3,9 \cdot 10^{-6}$$

$$K_{CaY^{2-}} = 2,7 \cdot 10^{-11}$$

Từ đó suy ra hàm lượng CaO theo công thức sau:

$$\% CaO = \frac{mDg_{(CaO)} (N.V)_{EDTA}}{G} \cdot \frac{V_{dm}}{V_{Xd}} \cdot 100$$

Trong đó:

$$mDg_{CaO} = 56,08/2 \cdot 10^{-3} = 0,02804 \text{ (tính theo } N_{EDTA})$$

N_{EDTA} : nồng độ đương lượng gam của EDTA (CN)

V_{EDTA} : số ml EDTA tiêu tốn (ml)

V_{dm} : Số ml dung dịch mẫu định mức ban đầu (ml)

V_{Xd} : số ml dung dịch mẫu lấy để phân tích (ml)

G: số gam mẫu phân tích đã sử dụng (g)

b) Hoá chất:

- Dung dịch EDTA 0,05M

- Murexit 4% - cân 1g murexit trộn đều với 100g KCl trộn đều nghiền mịn.

- KOH 20%

Giáo án phân tích silicat

- Hỗn hợp che : 2ml trietanolamin + 15g NaF + 5g KCN + nước cất đến vạch 1000ml.

c) Quy trình xác định:

Lấy cỡ 25ml dung dịch N (đã loại bỏ H_2SiO_3 và $R(OH)_3$) chuyển mẫu vào bình nón 250ml, pha loãng bằng nước cất tới vạch 100ml, cho vào 10ml KOH 20%. Dung dịch không đục, cho một lượng nhỏ murexit 1% trộn với KCl dung dịch có màu đỏ nho. Tiến hành chuẩn độ bằng EDTA 0,05M. Tại điểm tương đương dung dịch chuyển từ màu đỏ nho sang tím hoa cà.

Có thể che dấu rồi xác định Ca^{2+} . Từ dung dịch đầu (A) lấy 25ml dung dịch A (sau khi đã loại H_2SO_3) cho vào bình định mức 250ml. Thêm 10ml KOH hỗn hợp che đều, cho 10ml KOH 20%, cho một lượng nhỏ murexit 1%. Dùng EDTA 0,05N chuẩn Ca^{2+} .

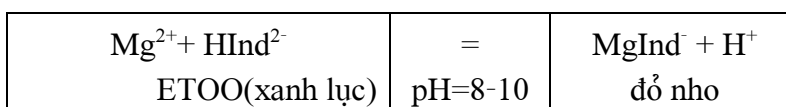
2.4.6 Xác định hàm lượng MgO.

a) Nguyên tắc:

Dung dịch sau khi đã loại bỏ H_2SiO_3 và RCl_3 - dung dịch B được đem đi chuẩn độ tổng lượng Ca và Mg bằng EDTA ở pH = 8-10 với chỉ thị ETOO.

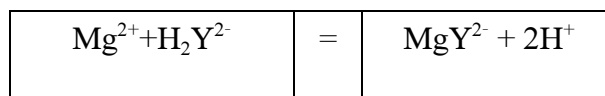
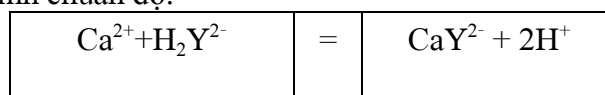
Các phản ứng xảy ra là:

- Trước khi chuẩn độ

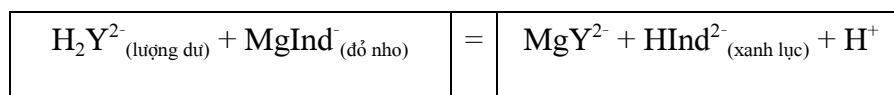


$$K_{MgInd^-} = 10^{-17}$$

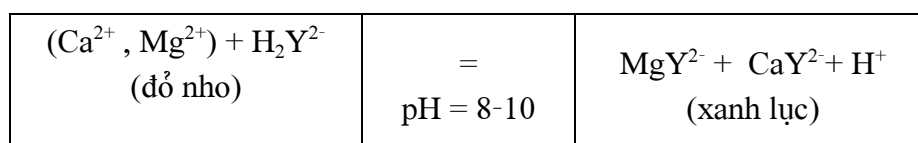
- Trong quá trình chuẩn độ:



- Tại điểm tương đương:



Phương trình tổng quát là:



b) Hoá chất:

- EDTA: dung dịch 0,05-0,1N

Giáo án phân tích silicat

- Đệm amoni có pH = 8-10 (50g NH₄Cl + 250 ml NH₄OH đặc 25% + nước cất định mức đến 1000ml.

- KSCN 5% (hoà tan 5g KSCN trong 100ml nước cất).

c) Quy trình phân tích:

Lấy 25ml dung dịch B (thể tích tùy thuộc hàm lượng Ca, Mg) cho vào bình nón 250ml, pha loãng đến thể tích V=100ml cho thêm 20ml đệm Amoni, cho tiếp 5-6 giọt KSCN 5% (để che các kim loại hoá trị 2 như Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺) thêm một lượng nhỏ ETOO, chuẩn trực tiếp bằng EDTA 0,05-0,1N.

Tính kết quả:

Hàm lượng MgO được tính theo công thức sau:

$$\%MgO = \frac{mDg_{(MgO)} / (N.V)_{ETOO} - (N.V)_{murexit}}{G} \cdot \frac{V_{dm}}{V_{xd}} \cdot 100$$

Trong đó:

$$mDg_{MgO} = 40,40/2 \cdot 10^{-3} = 0,02020 \text{ (tính theo } N_{EDTA})$$

(NV)_{Murexit} : lượng EDTA tiêu tốn khi chuẩn Ca²⁺ bằng murexit

(NV)_{ETOO} : lượng EDTA tiêu tốn khi chuẩn độ tổng Ca, Mg theo chỉ thị ETOO.

V_{dm} : Số ml dung dịch mẫu định mức ban đầu (ml)

V_{xd} : số ml dung dịch mẫu lấy để phân tích (ml)

G : lượng mẫu cân ban đầu (g)

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG Pb BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG DITHIZON

Dithizon là thuốc thử hữu cơ có khả năng tạo phức càng của với hàng loạt ion kim loại trong đó có Pb. Phức chì Dithizonat khó tan trong nước nhưng dễ tan trong các dung môi hữu cơ như: CHCl₃, CCl₄. Do đó người ta dùng phương pháp chiết trắc quang để xác định Pb.

Chì Dithizonat được chiết chọn lọc và định lượng từ các dung dịch nước có pH = 8-9 chứa hàm lượng dư xianua là chất dùng để che nhiều ion kim loại khác có thể cùng bị chiết với Pb. Trong môi trường kể trên cùng bị chiết với Pb có Tali, Bimut và Sn(II). Tali không cản trở việc xác định Pb nhưng Bimut và Sn ngăn cản. Vì vậy đối với các đối tượng mẫu có chứa nhiều Sn, Bi chúng ta cần tách Bi và Sn trước khi xác định Pb bằng cách như sau:

Trong môi trường axit Ph không bị chiết và còn lại trong lượng nước, Sn và Bi được tách ra như sau: Thêm hydrazin vào dung dịch mẫu đang nóng để khử Sn(III)→Sn(II), đồng thời khử một số kim loại khác, để nguội rồi thêm 10ml được dung dịch Natritactrat và điều chỉnh pH dung dịch đến 2-3 bằng axit tactric rồi tiến hành chiết mỗi lần 5ml dung dịch dithizon 0,05% trong CCl₄, và tiến hành cho đến khi pha hữu cơ giữ nguyên màu xanh của Dithizon, cuối cùng lắc lượng nước vài lần với CCl₄ cho đến khi pha hữu cơ không còn màu xanh nữa rồi tiến hành xác định Pb.

Đối với các loại mẫu hàm lượng Sn và Bi không đáng kể so với hàm lượng Pb tiến hành xác định Pb từ dung dịch nước sau khi phân huỷ mẫu. Lấy dung dịch mẫu

thêm vào vài giọt dung dịch phenolphthalein, cho từ từ dung dịch amoniac cho đến khi xuất hiện màu hồng, sau đó thêm vào 10ml dung dịch hydrazin axetat và đun nóng hỗn hợp 90-95⁰C trong 10 phút sau đó chuyển hoàn toàn dung dịch vào phễu chiết thêm 10 phút dung dịch natritactrat, 5 giọt thimon xanh và thêm NH₄OH đến khi xuất hiện màu xanh của chất chỉ thị, thêm 10ml dung dịch KCN và từng giọt dung dịch axittatric cho đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh nước biển sang xanh lá cây. Thêm vào 10ml dung dịch Dithizon/CCl₄ và chiết Pb. Khi chiết thật cẩn thận chuyển hữu cơ vào phễu chiết khác (không để những giọt nước sang phễu chiết này). Ở phễu chiết đã chiết phải còn lại một ít lượng hữu cơ, rồi tiếp tục chiết mỗi lần 5ml dung dịch Dithizon cho đến khi không đổi màu thuốc thử, cuối cùng 5ml CCl₄ và lắc. Tất cả phần chiết thu về phễu chiết thứ 2. Và rửa lượng hữu cơ bằng 20ml dung dịch rửa để loại hết Dithizon tự do trong lượng hữu cơ.

Chuyển dung dịch chì Dithizonat vào bình định mức 25mlốp nước trong phễu chiết được lắc vài lần mỗi lần 1ml CCl₄ lấy phần đó cho vào bình định mức và định mức tới vạch bằng CCl₄. Do mật độ quang của dung dịch ở $\lambda=520\text{mm}$. Đồng thời thí nghiệm không với nước cất và cùng thể tích Dithizon như vậy để làm dung dịch so sánh.

Lập đường chuẩn:

Thêm vào 1 loạt cốc với thể tích 0 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 20 ; 30ml dung dịch chuẩn Pb có chứa 2g Pb/ml và thêm nước cất vào mỗi cốc đến thể tích 50ml, dung dịch chuẩn được tiến hành cùng điều kiện như dung dịch phân tích nhưng có thể bỏ qua giai đoạn khử. Khi chiết tất cả dung dịch chuẩn đều sử dụng lượng như nhau dung dịch Dithizon.

Hàm lượng Pb được tính theo công thức như sau:

$$1. X = C.100/V \text{ (g/ml)}$$

C: nồng độ chì tìm theo đường chuẩn.

V: Thể tích dung dịch mẫu lấy để phân tích. 100 thể tích mẫu được pha loãng.

2. Hoặc dựng đường chuẩn bằng phương pháp bình phương tối thiểu (dạng $y = ax + b$) và dựa vào đường chuẩn để xác định hàm lượng Pb trong mẫu.

Hoá chất:

- Dung dịch phenolphthalein 0,5%
- Hidrazinaxetat dung dịch dùng để khử trộn 15ml dung dịch hidrazinhydrat với 50ml CH₃COOH loại bằng dùng nước cất pha loãng đến 100ml.
- Natritactrat 10% cần nên rửa dung dịch này bằng Dithizon/CCl₄.
- Axittatric 50%
- KCN hoặc NaCN 10 %
- Thimol xanh 0,4 % hoà 0,4 g muối natri của thimol xanh trong vài chục ml nước cất và pha loãng lên 100ml.
- Dung dịch rửa NH₃ + KCN + Na₂SO₃.

Thêm 10ml dung dịch KCN loại 10 % vào 175ml NH_4OH đặc và cho vào 7,5 ml Na_2SO_3 10% pha loãng đến 1000ml. Dung dịch Na_2SO_3 cần được làm sạch chì bằng cách chiết trước bằng Dithizon.

Chì Axetat dung dịch chuẩn:

- Dung dịch gốc: Hoà tan 200mg chì kim loại loại tkpt trong 4 ml HNO_3 1:1 đun nóng để chì tan hoàn toàn để nguội chuyển toàn bộ vào bình định mức 1 lit bằng nước cất.

- Dung dịch làm việc: lấy 10 ml dung dịch gốc (0,2 g/ml) pha loãng bằng nước cất thành 1 lit dung dịch, dung dịch này chứa 0,002mg/ml.

- Dithizon:

Dung dịch gốc hoà tan 50mg dithizon trong 100ml CCl_4 trong phễu chiết có dung tích 500ml. Thêm vào đó 200ml nước cất và 5-10 ml NH_4OH đậm nút và lắc 2 phút. Dithizon chuyển vào tương nước sau khi hai tương đã phân lớp loại bỏ tương hữu cơ, thêm vào 200ml CCl_4 và HCl loãng cho đến khi tương nước có phản ứng axit rõ. Đậm nút lắc hỗn hợp c thận hỗn hợp di chuyển hoàn toàn Dithizon sang tương hữu cơ, chuyển sang tương hữu cơ sang phễu chiết sạch và rửa nó 3 lần mỗi lần 50ml nước cất, chuyển dung dịch dithizon/ CCl_4 vào bình thuỷ tinh màu nâu và để 1 dung dịch đó, dung dịch HCl 0,5 % có chứa $\text{NH}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 % để dung dịch trong tối.

Dung dịch làm việc lấy 1ml dung dịch gốc pha loãng và định mức 500ml bằng dung môi CCl_4 .

2.4.7 PHÂN TÍCH BORO TRONG THUỶ TINH

a) Nguyên tắc của phương pháp:

Chuẩn độ lượng axit boric giải phóng ra bằng NaOH với chỉ thị là phenolphtalein. Để tăng bước nhảy trong quá trình chuẩn độ thêm vào poliaxit như là Menitol hoặc glixerol với Menitol cho kết quả chính xác hơn.

b) Quá trình tiến hành:

Cân 0,5 g thuỷ tinh đã được nghiền nhỏ trộn đều với 3 g Na_2CO_3 cho vào chén Platin nung nóng chảy ở $600-700^\circ\text{C}$ trong khoảng 2-3 phút. Hỗn hợp nóng chảy được làm nguội, cho vào 20-30ml nước nóng. Dùng đũa platin nghiền mịn hỗn hợp. lọc và rửa kết tủa bằng 3-5ml nước nóng, cho dung dịch lọc và nước rửa vào cốc 250ml thêm và 7ml HCl đặc và đun cho đến gần sôi. Thêm CaCO_3 khan vào dung dịch (cho đến khi phản ứng có kiềm yếu) đun sôi dung dịch trong khoảng 10 phút (chú ý: mẫu đun trong thiết bị có ống sinh hàn hồi lưu) lọc rửa kết tủa bằng nước nóng, giữ thể tích khoảng 100ml, cho dung dịch vào bình 250ml thêm vào một ít Na_2CO_3 , lắp ống sinh hàn vào đầu trên của ống nối với đầu hút của máy hút chân không đun sôi dung dịch khoảng 3-4 phút ngừng đun, nhưng dung dịch tiếp tục sôi. Sau khi dung dịch ngừng sôi làm lạnh tới nhiệt độ phòng thêm vào 4-5 giọt phenolphtalein và từ buret cho từng giọt NaOH 0,1N cho đến khi dung dịch có màu hồng. Thêm vào 1g Manitol lắc tiếp tục chuẩn tới màu hồng, tiếp tục như vậy khi màu hồng bền thu được.

1ml NaOH tương đương với 0,00348 B_2O_3

Chú ý: Các dụng cụ thủy tinh đều phải không chứa Bo.

2.5.SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG HÓA HỌC

Giá trị của một phép phân tích định lượng được đánh giá ở độ đúng và độ lặp của kết quả thu được.

2.5.1. Độ đúng và độ lặp

Độ đúng phản ánh sự phù hợp giữa kết quả thực nghiệm thu được với giá trị thực của đại lượng đo.

Độ lặp phản ánh sự phù hợp giữa kết quả thu được trong các thí nghiệm lặp lại trong cùng điều kiện thực nghiệm qui định của phép phân tích. Kết quả phân tích có thể có độ lặp cao (chính xác) nhưng không đúng.

Ví dụ: khi kiểm tra dung dịch HCl có nồng độ chính xác 0,1000M, hai sinh viên A và B thu được kết quả trong các thí nghiệm độc lập như sau:

A: 0,1002 ; 0,0999 ; 0,1004 ; 0,0996 ; 0,1003

B: 0,1014 ; 0,1017 ; 0,1016 ; 0,1015 ; 0,1014

Qua kết quả trên chúng ta nhận thấy rằng kết quả của sinh viên A đúng nhưng kém chính xác, kết quả của sinh viên B có độ lặp tốt nhưng độ đúng thì kém.

Độ đúng và độ lặp có liên quan chặt chẽ với sai số phân tích. Người ta phân biệt sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên.

2.5..2. Sai số hệ thống.

Sai số hệ thống làm cho kết quả phân tích không đúng. Nguyên nhân của sai số hệ thống là xác định và về nguyên tắc có thể biết được. Mỗi loại sai số hệ thống làm cho kết quả phân tích dịch chuyển theo một chiều nhất định (tăng hoặc giảm). Sai số hệ thống có thể không đổi, cũng có thể thay đổi theo điều kiện. Ví dụ, khi cân CaCl_2 trong một chén cân không đậy nắp thì kết quả cân sẽ tăng dần theo thời gian vì CaCl_2 là chất hút ẩm mạnh. Sai số này tăng theo thời gian cân và bề mặt tiếp xúc của hóa chất với khí quyển... ..

Tuy vậy sai số hệ thống do việc pha hóa chất trong bình định mức được chuẩn hóa sai là đại lượng không đổi, không phụ thuộc vào các điều kiện phân tích khác.

Trong phân tích hóa học có thể phân chia thành các loại sai số hệ thống sau đây:

a) Sai số do sử dụng máy, hóa chất và thuốc thử, ví dụ sử dụng cân và quả cân không đúng, sử dụng các dụng cụ đo thể tích không chính xác. Sai số có thể xảy ra do các chất lạ từ bình thủy tinh, đồ gốm....xâm nhập vào dung dịch hoặc thuốc thử có lẫn tạp chất.

b) Sai số thao tác do chủ quan người phân tích gây ra, không phụ thuộc máy và dụng cụ và không liên qua với phương pháp phân tích. Sai số này có thể rất nghiêm trọng với người phân tích thiếu kinh nghiệm, hoặc làm việc thiếu suy nghĩ, không cẩn thận.

Người mới làm phân tích thường phạm sai lầm nghiêm trọng do không biết làm việc. Tuy vậy khi đã quen công việc và nếu làm việc cẩn thận, nghiêm túc thì sai số thao tác thường là không đáng kể.

c) *Sai số cá nhân* do khả năng của người phân tích không thể thực hiện chính xác một số thao tác phân tích. Ví dụ, không thể nhận biết chính xác sự chuyển màu của chất chỉ thị tại điểm cuối chuẩn độ.

Thuộc loại này phải kể đến sai số tâm lý, tức là khuynh hướng của người phân tích khi lặp lại thí nghiệm muốn chọn giá trị phù hợp với giá trị đã đo trước hoặc gần với giá trị của bạn. Sai số này khá phổ biến.

d) *Sai số phương pháp* có liên quan với tính chất hóa học hoặc tính chất hóa lý của hệ đo, ít liên quan với thao tác phân tích. Ví dụ, phản ứng phân tích xảy ra không hoàn toàn hoặc phản ứng phụ xảy ra làm sai lệch tính hợp thức của phản ứng chính....

2.5.3. Sai số ngẫu nhiên.

Sai số ngẫu nhiên ảnh hưởng đến độ lặp của kết quả đo và làm giảm độ chính xác phân tích.

Sai số ngẫu nhiên do những nguyên nhân ngẫu nhiên, không nhìn thấy trước được và làm cho kết quả phân tích dao động theo các chiều khác nhau (lúc tăng, lúc giảm). Sai số ngẫu nhiên luôn luôn xuất hiện dù phép phân tích được thực hiện hết sức cẩn thận và điều kiện thực nghiệm được giữ cố định nghiêm ngặt. Do đặc tính của nó như vậy mà việc xử lý và đánh giá sai số ngẫu nhiên của phép phân tích là rất quan trọng. Nó cho phép xác định giá trị của phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng làm việc của người phân tích, đánh giá so sánh công việc phân tích của các phòng thí nghiệm phân tích khác nhau....Do bản chất của nó mà sai số ngẫu nhiên phải được xử lý bằng toán học thống kê.

2.6. ĐÁNH GIÁ SAI SỐ

2.6.1. Sai số trong phép đo trực tiếp

Phép đo trực tiếp là so sánh vật đo với vật chuẩn, như cân, đo thể tích... Mỗi phép đo trực tiếp đo trực tiếp đều mắc sai số ngẫu nhiên và các sai số này cùng với các sai số mắc phải trong các giai đoạn phân tích khác nhau sẽ quyết định độ chính xác của phép phân tích.

Thông thường, khi tiến hành thí nghiệm chúng ta thường thực hiện một số thí nghiệm độc lập trong cùng điều kiện giống nhau, và từ các kết quả riêng rẽ thu được, ta tiến hành xử lý thống kê để đánh giá độ chính xác của phép đo. Các đại lượng đặc trưng thống kê quan trọng nhất là giá trị trung bình cộng và phương sai.

2.6.2. Giá trị trung bình cộng.

Giả sử ta tiến hành n phép đo độc lập đại lượng X với các kết quả X_1, X_2, \dots, X_n

Giá trị trung bình cộng $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$ là giá trị gần với giá trị thực của đại lượng cần

đo với xác suất cao nhất trong số các giá trị đo được.

7.1.2. Phương sai.

Phương sai của phép đo phản ánh độ phân tán của kết quả đo, được đánh giá bằng:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{k}$$

k: số bậc tự do. Nếu chỉ có 1 đại lượng cần đo X thì k = n-1.

Giá trị $s = \sqrt{s^2}$ thường được gọi là độ lệch chuẩn của phép đo.

Độ lệch chuẩn của đại lượng trung bình cộng $s_{\bar{X}}$ được tính theo.

$$s_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{s^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}$$

Trong thực tế để tiện tính toán các đại lượng $\bar{X}, s^2, s_{\bar{X}}$, người ta thường chọn trong dãy n giá trị đo được X_1, \dots, X_n một giá trị C sao cho $C \approx \bar{X}$. Sau đó tính \bar{X} và s^2 theo các công thức sau:

$$\bar{X} = C + \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$$

$$\text{và } s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n-1}$$

$$\text{ở đây } \sum x_i^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} \quad y_i = X_i - C$$

2.6.3. Độ chính xác của phép đo trực tiếp.

Độ chính xác ε là giá trị tuyệt đối của hiệu giữa giá trị trung bình cộng \bar{X} và giá trị thực μ của đại lượng phải đo:

$$\varepsilon = |\bar{X} - \mu|$$

Trong thực tế ε được đánh giá ứng với độ tin cậy α đã cho

$$\varepsilon \text{ được tính theo } \varepsilon_{\alpha} = s_{\bar{X}} t_{\alpha, k}$$

$t_{\alpha, k}$ = hệ số Student ứng với bậc tự do k của phép đo và độ tin cậy α đã cho.

2.7 Sai số trong phép đo gián tiếp.

Trong phân tích, chúng ta thường sử dụng các kết quả đo trực tiếp để đánh giá một đại lượng nào đó theo một công thức liên hệ nhất định. Trong trường hợp này đại lượng cần xác định thuộc phạm vi các phép đo gián tiếp. Sai số của phép đo gián tiếp được đánh giá từ phương sai của đại lượng đo trực tiếp, dựa vào liên hệ hàm số giữa đại lượng đo gián tiếp(y) với các đại lượng đo trực tiếp (x_i). Các biểu thức đánh giá phương sai của một số đại lượng đo gián tiếp (y).

Hàm liên hệ	Phương sai
$y = x_1 \pm x_2$	$s_y^2 = s_{x_1}^2 + s_{x_2}^2$
$y = a_1 x_1 \pm a_2 x_2$	$s_y^2 = a_1^2 s_{x_1}^2 + a_2^2 s_{x_2}^2$

$\left. \begin{aligned} y &= x_1 x_2 \\ y &= \frac{x_1}{x_2} \end{aligned} \right\}$ $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots)$	$s_y^2 = y^2 \left[\frac{s_{x_1}^2}{x_1^2} + \frac{s_{x_2}^2}{x_2^2} \right]$ $s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \right)^2 s_{x_1}^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \right)^2 s_{x_2}^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_3} \right)^2 s_{x_3}^2 + \dots$
--	---

2.8. QUY TẮC TÍNH VÀ LÀM TRÒN SỐ

Trong các phép tính chỉ được làm tròn ở kết quả cuối cùng (nhằm tránh việc giảm độ chính xác của kết quả do do việc làm tròn ở các giai đoạn tính trung gian).

2.8.1. Cộng và trừ.

Khi cộng và trừ chỉ giữ lại ở kết quả cuối cùng một số chữ số thập phân bằng đúng chữ số thập phân của số hạng có số chữ số thập phân ít nhất.

Ví dụ: $y = 6,145 + 13,24 + 34,7$

$$y = 54,085$$

Kết quả làm tròn: $y = 54,1$ (giữ lại 1 chữ số thập phân)

2.8.2 Nhân và chia.

Khi nhân và chia cần giữ lại ở kết quả cuối cùng một số chữ số có nghĩa bằng đúng số chữ số có nghĩa của thừa số có số chữ số có nghĩa ít nhất.

Ví dụ: $y = (3,084 \times 0,275) / 41,256 = 0,020557$

y được làm tròn: $y = 0,0206$

2.8.3 Logarit.

Ví dụ tính logarit của $y = 3,34 \cdot 10^{-5}$

$$\text{Lgy} = -5 + 0,5237 = -4,476.$$

Đối với các phép đo pH thì các số liệu đo được trên máy được coi là các số liệu đo trực tiếp và được áp dụng theo phương pháp thông thường về tính chữ số có nghĩa

Ví dụ: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 6,47$. Tính $[\text{H}^+]$

$[\text{H}^+] = 10^{-6,47} = 3,39 \cdot 10^{-7} \rightarrow$ Làm tròn $[\text{H}^+] = 3,4 \cdot 10^{-7}$ (2 chữ số có nghĩa tương tự ở giá trị pH có 2 chữ số có nghĩa)

Chú ý: Nếu pH là giá trị đo trực tiếp trên máy đo thì chữ số có nghĩa là chữ số cuối cùng của giá trị đo. Ví dụ: pH đo được bằng 2,18 có 2 chữ số có nghĩa!

2.8.4 Trong một số trường hợp khi giữ lại các chữ số có nghĩa cần cân nhắc sao cho độ bất định tương đối ở kết quả cuối cùng phù hợp với độ bất định tương đối của các số liệu được dùng để tính toán.

Ví dụ: $\frac{1,01}{0,98} = 1,03$ mà không viết 1,0 vì độ bất định của cả 2 số đều bằng $\pm 1\%$

$$\left(\frac{0,01}{1,01} \approx \frac{0,01}{0,98} \approx 1\% \right)$$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Phương pháp phân tích hóa học TCVN 141 - 1986 - Bộ xây dựng
- [2] Các tài liệu phân tích cơ sở của nhà máy sản xuất vật liệu xây dựng: nhà máy xi măng, gốm sứ, gạch chịu lửa, thủy tinh.
- [3] Nguyễn Thị Mùi - Giáo trình hóa học phân tích định tính và định lượng-ĐHSP Đà Nẵng.
- [4] Nguyễn Tinh Dung - Hóa học phân tích - tập3 - NXB GD.
- [5] Bùi Văn Chén - Kỹ thuật sản xuất xi măng portlang - ĐHBK Hà Nội 1992
- [6] Huỳnh Đức Minh, Phạm Xuân Yên, Nguyễn Thu Thủy - Kỹ thuật sản xuất gốm sứ - NXB KH&KT Hà Nội 1995.
- [7] Bộ môn silicat ĐHBK Hà Nội - Giáo trình công nghệ sản xuất thủy tinh.
- [8] Nguyễn Thị Huyền - Công nghệ sản xuất thủy tinh - ĐHBK Đà Nẵng 2005.

MỤC LỤC

1.Mục đích-qui định	1
2.Các khái niệm chung	1
3.Các phương pháp phá mẫu	1
4.Các phương pháp thường dùng trong phân tích Silicat	1
5.Thực nghiệm	4
5.1.Phân tích thành phần hóa học của Xi măng	4
5.2. Phân tích thành phần hóa học của đất sét.....	21
5.3.Phân tích thành phần hóa học của đá vôi	26
5.4.Phân tích thành phần hóa học của thủy tinh.....	31
6.Sai số trong phân tích định lượng hóa học	41
7.Đánh giá sai số.....	42
8.Qui tắc tính và làm tròn số	44