

DỰ THẢO XIN Ý KIẾN

TCVN xxxx-10:xxxx

Xuất bản lần 1

**PHƯƠNG PHÁP THỬ XI MĂNG-
PHẦN 10 : XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CHROMIUM (VI)
HÒA TAN TRONG NƯỚC CỦA XI MĂNG**

Methods of testing cement -

Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement

Mục lục	Trang
Lời nói đầu.....	4
Lời giới thiệu.....	5
1 Phạm vi áp dụng	7
2 Tài liệu viện dẫn	8
3 Yêu cầu chung đối với thử nghiệm	8
3.1 Số lần thử nghiệm	8
3.2 Độ lặp lại và độ tái lập	9
3.3 Biểu thị khối lượng, thể tích, hệ số và kết quả	9
3.4 Các phép xác định mẫu trắng	9
4 Thuốc thử	9
5 Thiết bị, dụng cụ	10
7 Cách tiến hành chiết.....	12
7.1 Nguyên tắc	12
7.2 Chuẩn bị vữa.....	12
7.3 Lọc.....	13
8 Xác định chromium (VI).....	13
8.1 Khái quát	13
8.2 Đo độ hấp thụ quang không sử dụng chất oxi hóa.....	14
8.3 Đo độ hấp thụ có sử dụng chất oxi hóa.....	15
9 Tính toán và biểu thị kết quả	16
9.1 Tính toán	16
9.2 Biểu thị kết quả.....	16
10 Báo cáo kết quả.....	17
11 Độ lặp lại và độ tái lập	17
Phụ lục A (Quy định) Đánh giá sự phù hợp của xi măng theo giới hạn về hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước.....	18
Phụ lục B (Tham khảo) Hướng dẫn áp dụng Tiêu chuẩn để xác định hàm lượng Cr(VI) hòa tan trong nước của các chế phẩm chứa xi măng	29
Phụ lục C (Tham khảo) Hướng dẫn phương pháp kiểm tra sàng lọc sử dụng chiết xuất bột nhão (1)	32
Phụ lục D (Tham khảo) Hướng dẫn phương pháp kiểm tra sàng lọc sử dụng chiết xuất bột nhão (2)	35
Phụ lục E (Tham khảo) Hướng dẫn xác định khả năng khử chromium trong xi măng bằng phương pháp đo quang.....	39
Thư mục tài liệu tham khảo	43

Lời nói đầu

TCVN xxxx-10:xxxx được xây dựng trên cơ sở EN 196 10:2016.

TCVN xxxx-10:xxxx 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.

Lời giới thiệu

Các TCVN về phương pháp thử xi măng được xây dựng trên cơ sở tham khảo các phần tương ứng của bộ tiêu chuẩn châu Âu EN 196 bao gồm các tiêu chuẩn sau:

- TCVN xxxx -1, *Phương pháp thử xi măng – Phần 1: Xác định cường độ* (tham khảo EN 196 -1);
- TCVN 141, *Xi măng poóc lăng – Phương pháp phân tích hóa học* (tham khảo EN 196-2);
- TCVN xxxx-3, *Phương pháp thử xi măng – Phần 3: Xác định thời gian đông kết và độ ổn định thể tích* (tham khảo EN 196-3);
- TCVN xxxx-4, *Phương pháp thử xi măng – Phần 4: Định lượng các cấu tử* (tham khảo CEN/TR EN 196-4) ;
- TCVN xxxx-5, *Phương pháp thử xi măng – Phần 5: Thử nghiệm đặc tính puzolan cho xi măng puzolan* (tham khảo EN 196-5);
- TCVN 13605, *Xi măng – Phương pháp xác định độ mịn* (tham khảo EN 196-6);
- TCVN xxxx-7, *Phương pháp thử xi măng – Phần 7: Phương pháp lấy mẫu và chuẩn bị mẫu xi măng* (tham khảo EN 196 -7);
- TCVN 6070, *Xi măng – Xác định nhiệt thủy hóa theo phương pháp hoàn tan* (tham khảo EN 196 -8);
- TCVN 11970, *Xi măng – Xác định nhiệt thủy hóa của xi măng theo phương pháp bán đoạn nhiệt* (tham khảo EN 196-9);
- TCVN xxxx-10 (EN196-10), *Phương pháp thử xi măng – Phần 10: Xác định hàm lượng chromium (VI) hòa tan trong nước của xi măng* (tham khảo EN 196-10);
- TCVN xxxx-11 (EN 196-11), *Phương pháp thử xi măng – Phần 11: Nhiệt thủy hóa – Phương pháp đo nhiệt lượng dẫn truyền đẳng nhiệt* (tham khảo EN 196-11).

CHÚ THÍCH: TCVN 141 đã được soát xét lại trên cơ sở tham khảo EN 196 -2 tuy nhiên một số nội dung kỹ thuật của nó chưa hoàn toàn tương đồng với EN 196-2.

Phương pháp thử xi măng –

Phần 10: Xác định hàm lượng Chromium (VI) hòa tan trong nước của xi măng

Methods of testing cement –

Part 10: Determination of the water-soluble Chromium (VI) content of cement

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng Chromium (VI) (Cr (VI)) hòa tan trong nước của xi măng.

Phương pháp chuẩn được chia làm hai giai đoạn, gồm: giai đoạn chiết và giai đoạn phân tích phần dịch chiết đã được lọc. Với các thử nghiệm kiểm soát sản xuất tại nhà máy hoặc với các mục đích khác, có thể sử dụng quy trình chiết phù hợp được đưa ra trong tiêu chuẩn này nhưng trong trường hợp có tranh chấp hoặc không đạt mức quy định về giới hạn thì chỉ sử dụng phương pháp chuẩn. Khi thực hiện theo phương pháp chuẩn, có thể lựa chọn tiến hành oxi hóa hoặc không oxi hóa dịch chiết sau khi lọc theo các tiêu chí cho phù hợp. Có thể sử dụng các phương pháp phân tích công cụ khác để phân tích dịch chiết đã lọc với điều kiện chúng được hiệu chuẩn bằng quy trình chuẩn. Khi có tranh chấp, các phương pháp này chỉ sử dụng để tham khảo.

Phụ lục A đưa ra quy trình tiêu chuẩn phải tuân thủ trong trường hợp sử dụng phương pháp thử này làm cơ sở để đánh giá sự phù hợp của xi măng so với mức giới hạn quy định theo Quy định (EC) 1907/2006.

Tiêu chuẩn này áp dụng đối với xi măng và có thể mở rộng áp dụng với nhiều loại sản phẩm khác nhưng cần phải được kiểm chứng bằng các thử nghiệm cụ thể riêng cho từng loại.

Phụ lục B đưa ra cách thức áp dụng tiêu chuẩn này để xác định hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của các chế phẩm xi măng.

Phụ lục C và D cung cấp thông tin về các quy trình thử nghiệm khác, dựa trên việc chiết xuất từ hồ xi măng khác với tính năng của xi măng được sử dụng trong điều kiện bình thường. Các quy trình thử nghiệm này được thực hiện có hoặc không có quá trình oxi hóa.

TCVN xxxx-10:xxxx

Vì vậy, cần lưu ý rằng kết quả sử dụng các phương pháp nêu trong phụ lục có thể khác đáng kể so với kết quả thu được bằng phương pháp chuẩn. Trong trường hợp có tranh chấp hoặc không đạt được mức giới hạn quy định thì chỉ sử dụng phương pháp chuẩn.

Phụ lục E đưa ra phương pháp xác định hàm lượng Cr (VI) khử dư của xi măng, áp dụng trong hệ thống kiểm soát nội bộ nhà máy của một số Quốc gia. Khi sử dụng phương pháp này trong kiểm soát nội bộ, các đơn vị sản xuất phải đảm bảo mức độ tương đương của kết quả so với thử nghiệm bằng phương pháp chuẩn.

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN xxxx-1(EN 196-1), *Phương pháp thử xi măng – Phần 1: Xác định cường độ*

TCVN xxxx-7(EN 196-7), *Phương pháp thử xi măng – Phần 7: Phương pháp lấy mẫu và chuẩn bị mẫu xi măng*

TCVN ISO/IEC 17020, *Đánh giá sự phù hợp – Yêu cầu đối với hoạt động của các loại cơ quan thực hiện kiểm tra*

TCVN ISO/IEC 17025, *Yêu cầu chung về năng lực của các phòng thử nghiệm và hiệu chuẩn*

TCVN ISO/IEC 17065, *Đánh giá sự phù hợp – Yêu cầu đối với các tổ chức chứng nhận sản phẩm, quá trình và dịch vụ*

TCVN 7149 (ISO 385), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Buret*

TCVN 7150 (ISO 835), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Pipet chia độ*

TCVN 7962:2017 (ISO Guide 31:2015) *Mẫu chuẩn – Nội dung của giấy chứng nhận, nhãn và tài liệu kèm theo*

TCVN 8890:2017 (ISO Guide 30:2015) *Mẫu chuẩn – Thuật ngữ và định nghĩa*

3 Yêu cầu chung đối với thử nghiệm

3.1 Số lần thử nghiệm

Trong trường hợp phép xác định hàm lượng chromium (VI) hòa tan trong nước của xi măng không nằm trong chuỗi có kiểm soát thống kê, phải tiến hành hai thử nghiệm.

Trong trường hợp phép xác định là một trong những chuỗi có kiểm soát thống kê, thì chỉ cần tiến hành một phép thử nghiệm duy nhất.

Trong trường hợp có tranh chấp, số lần thử nghiệm phải thực hiện là hai lần (xem thêm 3.3).

3.2 Độ lặp lại và độ tái lập

Độ lặp lại: Độ chụm trong các điều kiện lặp lại (với cùng một phương pháp, trên các mẫu thử (vật liệu) giống hệt nhau, trong cùng một phòng thí nghiệm, bởi cùng một người thực hiện, sử dụng cùng một thiết bị trong khoảng thời gian ngắn).

Độ tái lập: Độ chụm trong các điều kiện tái lập (với cùng một phương pháp, trên các mẫu thử (vật liệu) giống hệt nhau, trong các phòng thí nghiệm khác nhau, với những người thực hiện khác nhau, sử dụng trang thiết bị khác nhau).

Độ lặp lại và độ tái lập trong tiêu chuẩn này được biểu thị bằng độ lệch chuẩn lặp lại và độ lệch chuẩn tái lập tính bằng phần trăm khối lượng.

3.3 Biểu thị khối lượng, thể tích, hệ số và kết quả

Biểu thị khối lượng trong giai đoạn chiết bằng gam, chính xác đến 0,1 g. Trừ khi có quy định khác, biểu thị khối lượng tính bằng gam, chính xác đến 0,000 1 g và thể tích tính bằng mililit, chính xác đến 0,05 mL (từ buret).

Khi thực hiện một thử nghiệm duy nhất, kết quả thu được tính theo phần trăm khối lượng, trên mẫu xi măng nhận được.

Khi thực hiện hai thử nghiệm, kết quả thu được là giá trị trung bình của các kết quả riêng lẻ, tính theo phần trăm khối lượng, trên mẫu xi măng nhận được.

Nếu chênh lệch giữa hai kết quả thử nghiệm lớn hơn hai lần độ lệch chuẩn lặp lại, thì tiến hành lại thử nghiệm và lấy giá trị trung bình của hai kết quả thử nghiệm ít khác biệt nhất.

Biểu thị hàm lượng Chromium (VI) (Cr (VI)) hòa tan trong nước của mẫu xi măng nhận được bằng phần trăm, chính xác đến bốn chữ số thập phân.

Khi so sánh phép xác định có và không có oxi hóa, kết quả sẽ được coi là tương đương nếu chênh lệch không vượt quá hai lần độ lệch chuẩn lặp lại.

Phải ghi lại kết quả của tất cả các thử nghiệm riêng lẻ.

3.4 Các phép xác định mẫu trắng

Tiến hành xác định mẫu trắng không chứa chất phân tích theo cùng một quy trình và sử dụng cùng một lượng thuốc thử. Hiệu chỉnh các kết quả thu được để phù hợp với kết quả phân tích.

4 Thuốc thử

Chỉ sử dụng thuốc thử đạt cấp tinh khiết phân tích. “Nước” được hiểu là nước cất hoặc nước khử ion có độ dẫn điện $\leq 0,5$ mS/m.

TCVN xxxx-10:xxxx

Trừ khi có quy định khác, “phần trăm” được hiểu là phần trăm khối lượng.

Trừ khi có quy định khác, các thuốc thử đậm đặc dạng lỏng được sử dụng trong tiêu chuẩn này có khối lượng riêng (ρ) tính bằng g/cm³ ở 20 °C.

4.1 Hydrochloric acid đậm đặc (HCl), $\rho = 1,18$ đến $1,19$.

4.2 Dung dịch hydrochloric acid, (1,0 mol/L).

4.3 Dung dịch hydrochloric acid, (0,04 mol/L)

4.4 Acetone (CH₃.CO.CH₃), $\rho = 0,79$.

4.5 Dung dịch chỉ thị: Hòa tan 0,125 g s-diphenylcarbazide (C₆H₅NHNH)₂CO, (1,5-diphenylcarbohydrazide) bằng 25 mL acetone (4.4) trong bình định mức dung tích 50 mL. Thêm acetone đến vạch định mức. Dung dịch chỉ thị sử dụng trong một tuần, nếu được bảo quản lạnh.

4.6 Dung dịch tiêu chuẩn chromate.

4.6.1 Dung dịch gốc: Cân 0,1414 g potassium dichromate (K₂Cr₂O₇) đã được làm khô đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ (140 ± 5) °C, hòa tan trong nước rồi chuyển vào bình định mức dung tích 1 000 mL và thêm nước đến vạch, lắc đều. Chỉ sử dụng dung dịch trong một tháng.

Dung dịch gốc chứa 50 mg Cr (VI) trong một lít.

CHÚ THÍCH: Trên thị trường cũng có bán sẵn dung dịch gốc này.

4.6.2 Dung dịch chuẩn: Dùng pipet lấy 50,0 mL dung dịch gốc (4.6.1) vào bình định mức dung tích 500 mL và thêm nước đến vạch, lắc đều. Chỉ sử dụng dung dịch chuẩn trong một tháng.

Dung dịch chuẩn chứa 5 mg Cr (VI) trong một lít.

4.7 Cát tiêu chuẩn CEN, phù hợp với TCVN ...(EN 196-1).

4.8 Sodium peroxodisulfate (Sodium persulfate), Na₂S₂O₈.

4.9 Orthophosphoric acid, H₃PO₄, (85 %).

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Cân, cân phân tích có, thể cân với độ chính xác đến ± 0,000 5 g và cân kỹ thuật, có thể cân chính xác đến ± 1 g.

5.2 Máy trộn, hai tốc độ phù hợp với yêu cầu của TCVN ...(EN 196-1).

5.3 Thiết bị đo độ hấp thụ quang, để đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng 540 nm, hoặc thiết bị đo quang có bộ lọc ánh sáng tại cực đại ở khoảng 540 nm.

5.4 Cuvet, có độ dày 10 mm.

5.5 Dụng cụ thủy tinh, gồm: bình định mức với các dung tích 50 mL; 500 mL và 1 000 mL; pipet dung tích 1,0 mL; 2,0 mL; 5,0 mL; 10,0 mL; 15,0 mL và 50,0 mL.

5.6 Máy đo pH, có khả năng đo pH với độ chính xác đến $\pm 0,05$.

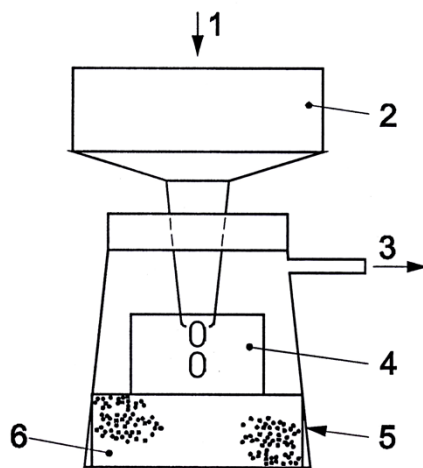
5.7 Hệ thống lọc, bao gồm bơm chân không được nối với bình chân không có gắn cốc lọc, phễu Buchner hoặc dụng cụ phù hợp.

5.8 Giấy lọc, bằng sợi thủy tinh, không chứa chất kết dính hữu cơ, có kích thước lỗ nhỏ hơn $7 \mu\text{m}$, hoặc bộ lọc sợi thủy tinh tương đương.

Có thể sử dụng các thiết bị lọc khác nhau với điều kiện là chúng cho kết quả Cr (VI) không khác với kết quả thu được khi sử dụng thiết bị lọc chuẩn.

Trong quá trình sản xuất, thiết bị lọc có thể bị nhiễm các chất khử Cr (VI). Vì vậy, cần phải tiến hành thử với mẫu trắng để đảm bảo phương pháp lọc đã chọn là phù hợp.

5.9 Thiết bị lọc



CHÚ DẪN:

- 1 Vữa
- 2 Cốc lọc
- 3 Ống hút chân không
- 4 Cốc nhỏ thu phần dịch lỏng chảy xuống
- 5 Bình lọc
- 6 Cát

Hình 1 - Bố trí điển hình của thiết bị lọc

Thiết bị lọc gồm phễu Buchner, (ví dụ: đường kính 205 mm, được lắp vừa khít trên một bình lọc dung tích 2 L), trong đó có chứa một phần cát, phía trên lớp cát, đặt một cốc nhỏ có mở để thu lấy phần dịch lọc. Thiết bị được kết nối với bơm chân không (xem Hình 1).

Ngoài ra, có thể sử dụng các cách bố trí khác để đảm bảo dịch lọc được thu hết vào cốc chứa.

TCVN xxxx-10:xxxx

5.10 Tủ sấy, có khả năng hoạt động ở nhiệt độ $(140 \pm 5) ^\circ\text{C}$, có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.

5.11 Bếp điện, có thể duy trì ở nhiệt độ $(280 \pm 10) ^\circ\text{C}$.

5.12 Đồng hồ bấm giây, có thể đo chính xác đến ± 1 s.

6 Chuẩn bị mẫu thử xi măng

Ngay khi bắt đầu thử nghiệm, xử lý mẫu phòng thí nghiệm, được lấy theo TCVN xxxx-7 (EN 196-7), như sau để thu được một mẫu thử đồng nhất.

Dùng dụng cụ chia mẫu hoặc bằng phương pháp chia tư lấy một lượng khoảng 1 000 g mẫu thử. Chuyển mẫu vào vật chứa sạch, có nắp đậy kín và lắc mạnh để trộn đều.

Tiến hành tất cả các thao tác càng nhanh càng tốt và ngay lập tức gắn kín vật chứa kín khí để đảm bảo rằng mẫu thử chỉ tiếp xúc với không khí xung quanh trong thời gian tối thiểu.

7 Cách tiến hành chiết

7.1 Nguyên tắc

Trộn xi măng, cát tiêu chuẩn CEN và nước để tạo thành vữa. Trộn vữa trong một thời gian xác định, sau đó tiến hành lọc. Lấy ra một phần dịch lọc, xử lý bằng s-diphenylcarbazine, acid hóa và giới hạn pH trong khoảng hẹp. Trong môi trường acid, Cr (VI) tạo thành phức màu tím đỏ. Tiến hành đo độ hấp thụ quang của phức ở bước sóng 540 nm. Sử dụng đường chuẩn để xác định hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước.

7.2 Chuẩn bị vữa

7.2.1 Thành phần của vữa

Trộn vữa theo tỷ lệ gồm: một phần xi măng và ba phần cát tiêu chuẩn CEN (4.7) (tính theo khối lượng) và một nửa phần nước (Điều 4) (tức là tỷ lệ nước/xi măng bằng 0,50).

CHÚ THÍCH: Nước được sử dụng đạt chất lượng phân tích (xem Điều 4)

Mỗi mẻ trộn phải bao gồm (450 ± 2) g xi măng, (M), (1350 ± 5) g cát và (225 ± 1) g nước, (V₁).

Trong trường hợp xi măng cần thử nghiệm là loại xi măng đông kết nhanh, tỷ lệ nước/xi măng bằng 0,50 có thể không tạo ra đủ dịch lọc để phân tích. Khi đó, cho phép tăng lượng nước, nghĩa là tăng tỷ lệ nước/xi măng, cho đến khi thu được đủ dịch lọc (xem 7.3). Chi tiết sai khác này phải được nêu trong báo cáo thử nghiệm.

7.2.2 Trộn vữa

Cân xi măng và nước bằng cân kỹ thuật (5.1). Khi nước được cho vào định lượng theo thể tích thì nó phải được phân phối chính xác đến ± 1 mL. Trộn mỗi mẻ vữa bằng máy, sử dụng máy trộn (5.2). Thời gian của các giai đoạn trộn khác nhau là khoảng thời gian được tính từ thời điểm mở cho đến thời điểm

tắt công tắc nguồn của máy trộn, để bắt đầu và kết thúc quá trình trộn của các giai đoạn trộn đó, và phải được duy trì trong khoảng sai lệch ± 2 s.

Quy trình trộn phải như sau:

- cho nước và xi măng vào cối trộn, chú ý không để hao hụt nước hoặc xi măng;
- ngay sau khi nước và xi măng tiếp xúc với nhau, khởi động máy trộn ở tốc độ thấp (xem EN 196-1, bảng tốc độ máy trộn), trong khi bắt đầu tính thời gian của các giai đoạn trộn. Sau 30 s trộn, thêm cát đều đặn trong 30 s tiếp theo. Chuyển máy trộn sang tốc độ cao (xem TCVN ... (EN 196-1)), bảng tốc độ máy trộn) và tiếp tục trộn thêm 30 s;
- dừng máy trộn trong 90 s. Trong 30 s đầu, dùng bay trộn bằng cao su hoặc bằng nhựa để cạo vữa bám vào thành và phần dưới của cối để vun dồn vữa vào giữa cối;
- tiếp tục trộn ở tốc độ cao trong 60 s.

Thông thường các thao tác trộn này được tiến hành tự động. Việc kiểm soát thủ công các thao tác và đo thời gian trộn này có thể được sử dụng.

7.3 Lọc

Đảm bảo làm khô các phần trong thiết bị lọc (bình lọc, cốc lọc hoặc phễu Buchner và giấy lọc trung bình, cốc nhỏ) trước mỗi lần sử dụng. Lắp cốc lọc hoặc phễu Buchner (5.7) và giấy lọc (5.8). Không làm ướt giấy lọc trước. Bật bơm chân không sau đó rải vữa vào thiết bị lọc. Lọc tối đa trong 10 min để thu được dịch lọc có thể tích khoảng từ 10 mL đến 15 mL.

Nếu trong thời gian trên, lượng dịch lọc thu được nhỏ hơn 10 mL, cần tiếp tục lọc để thu được cho đủ lượng để thực hiện (các) phép xác định. Ghi lại chi tiết sai khác này.

Nếu thời gian bảo quản dịch lọc lớn hơn 30 min, thì phải giữ dịch lọc trong bao bì kín khí để tránh bay hơi. Có thể bảo quản dịch lọc tối đa 8 h trước khi tiến hành xác định hàm lượng Cr (VI).

Nếu dịch lọc bị đục và không thể loại bỏ bằng cách lọc đơn giản, có thể sử dụng máy ly tâm, máy ép lọc hoặc lọc qua màng lọc có lỗ mịn. Báo cáo phương pháp lọc thay thế đã sử dụng. Trong trường hợp này không cần kiểm chứng đối với phương pháp chuẩn. Trường hợp dịch lọc vẫn còn đục thì mẫu trắng được sử dụng với các mẫu này phải là dịch lọc từ mẫu tương ứng nhưng không thêm dung dịch chỉ thị.

8 Xác định chromium (VI)

8.1 Khái quát

Kết quả của các thử nghiệm liên phòng cho thấy cần phải tuân thủ chính xác các thao tác, theo trình tự và thời gian để đạt được các giá trị về độ lặp lại và độ tái lập như trích dẫn.

Ngoại trừ các chất khử Cr (VI) được thêm vào một cách chủ ý, một số thành phần của xi măng có thể chứa các chất khử (ví dụ: sulfide, sulfite). Do vậy khi xác định Cr (VI) hòa tan bằng cách sử dụng diphenylcarbazide trong môi trường acid, lượng Cr (VI) sẽ bị giảm đi. Với môi trường có tính kiềm, nếu

TCVN xxxx-10:xxxx

thêm lượng diphenylcarbazine, tác dụng của sulfide có thể được loại bỏ nhưng không thể ngăn chặn ảnh hưởng của các chất khử khác. Cần phải thực hiện thử nghiệm các quá trình có sử dụng chất oxy hóa hoặc quá trình không sử dụng chất oxy hóa - tương ứng với mô tả trong 8.3 và 8.2 để quan sát sự ảnh hưởng của các kết quả.

Kết quả sẽ được đánh giá như sau:

a) Nếu sự khác biệt giữa các kết quả của hai phép xác định, mỗi phép xác định được thực hiện hai lần, không quá $2 \times S_r$ (tức là $2 \times 0,000\ 015\ %$) (xem 3.3) thì các kết quả được coi là thuộc cùng một tập hợp và có thể sử dụng phương pháp không có quá trình oxy hóa cho các thử nghiệm tiếp theo đối với xi măng;

b) Nếu sự khác biệt giữa các kết quả của hai phép xác định, mỗi phép xác định được thực hiện hai lần, lớn hơn $2 \times S_r$ (tức là $2 \times 0,000\ 015\ %$) thì các kết quả được coi là thuộc về các tập hợp khác nhau và sau đó sẽ sử dụng phương pháp nào (có sử dụng chất oxy hóa/hoặc không sử dụng chất oxy hóa) cho kết quả cao hơn cho các thử nghiệm tiếp theo đối với mẫu xi măng.

8.2 Đo độ hấp thụ quang không sử dụng chất oxy hóa

8.2.1 Xây dựng đường chuẩn

Dùng pipet lấy lần lượt các thể tích 1,0 mL; 2,0 mL; 5,0 mL; 10,0 mL; và 15,0 mL dung dịch chuẩn (4.6.2) vào các bình định mức dung tích 50 mL.

Thêm vào mỗi bình 5,0 mL dung dịch chỉ thị (4.5) và 5 mL hydrochloric acid 0,04 mol/L (4.3). Thêm nước đến vạch, lắc đều.

Các dung dịch chuẩn thu được lần lượt chứa 0,1 mg; 0,2 mg; 0,5 mg; 1,0 mg và 1,5 mg Cr (VI) trong một lít.

Sau khi thêm dung dịch chỉ thị từ 15 min đến 20 min, đo giá trị độ hấp thụ quang của các dung dịch ở bước sóng 540 nm, dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng (3.4).

Xây dựng đường chuẩn bằng cách vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang đo được vào nồng độ Cr (VI) tương ứng có trong mỗi bình.

Việc hiệu chuẩn đường chuẩn phải được kiểm tra ít nhất một lần mỗi tháng. Nếu không sử dụng đường chuẩn thường xuyên thì phải đo độ hấp thụ quang của dung dịch chuẩn có nồng độ nằm ở khoảng giữa đường chuẩn trước khi tiến hành đo độ hấp thụ quang mẫu phân tích. Chênh lệch giữa kết quả thu được và giá trị chuẩn không được vượt quá $\pm 2\ %$.

8.2.2 Độ hấp thụ của mẫu

Trong khoảng thời gian tối đa là 8 h sau khi lọc, dùng pipet lấy 5,0 mL (V_2) dịch lọc (7.3) cho vào cốc 100 mL. Thêm 20 mL nước, thêm tiếp 5,0 mL dung dịch chỉ thị (4.5), lắc đều. Thêm khoảng 0,2 mL đến 0,6 mL (tương ứng với 5 đến 15 giọt) dung dịch hydrochloric acid nồng độ 1,0 mol/L để điều chỉnh pH của dung dịch về giá trị từ 2,1 đến 2,5 (kiểm tra bằng máy đo pH (5.6)). Thời gian thực hiện các thao tác từ

thêm dung dịch chỉ thị đến điều chỉnh pH phải được hoàn thành trong vòng 30 s. Ghi lại giá trị pH. Chuyển dung dịch từ cốc vào bình định mức dung tích 50 mL, (V_3). Thêm nước đến vạch và lắc đều.

Sau khi thêm dung dịch chỉ thị từ 15 min đến 20 min, đo giá trị độ hấp thụ quang của dung dịch phân tích ở bước sóng 540 nm, dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng (3.4).

CHÚ THÍCH: Nếu nồng độ Cr (VI) trong mẫu lớn hơn giới hạn của đường chuẩn thì lặp lại phép xác định, sử dụng phần dịch lọc (7.3) với lượng thể tích nhỏ hơn (V_2).

8.2.3 Xác định nồng độ Cr (VI)

Từ đường chuẩn, xác định được hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước, (C), tính bằng mg /L.

8.3 Đo độ hấp thụ có sử dụng chất oxi hóa

8.3.1 Xây dựng đường chuẩn

8.3.1.1 Chuẩn bị dung dịch chuẩn

Với mỗi bình nón cổ rộng dung tích 250 mL, thêm vào một lượng khoảng (500 ± 1) mg sodium peroxodisulfate (4.8) và thêm 5 mL orthophosphoric acid (nồng độ 85%) (4.9). Tiếp tục thêm vào lần lượt mỗi bình các thể tích 2,0 mL; 4,0 mL; 10,0 mL; 20,0 mL; và 30,0 mL dung dịch chuẩn (4.6.2).

8.3.1.2 Quá trình oxi hóa và đo độ hấp thụ quang

Pha loãng dung dịch trong bình bằng 120 mL nước và đặt bình trên bếp điện ở nhiệt độ (280 ± 10) °C trong thời gian khoảng (45 ± 1) min. Để tránh hiện tượng chậm sôi, thêm một thanh khuấy từ. Sau 45 min, thể tích của dung dịch phải còn khoảng 40 mL. Tránh để dung dịch bay hơi quá nhiều dẫn đến phân hủy Cr (VI). Để nguội dung dịch và lấy thanh khuấy từ ra.

Chuyển các dung dịch vào các bình định mức dung tích 100 mL, (V_3) sau đó, thêm vào mỗi bình 5,0 mL dung dịch chỉ thị (4.5) rồi thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

Các dung dịch chuẩn lần lượt chứa 0,1 mg; 0,2 mg; 0,5 mg; 1,0 mg; và 1,50 mg Cr (VI) trong một lít.

Sau khi thêm dung dịch chỉ thị từ 15 min đến 20 min, đo giá trị độ hấp thụ quang của dung dịch chuẩn ở bước sóng 540 nm, dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng (3.4).

8.3.1.3 Xây dựng đường chuẩn

Xây dựng đường chuẩn bằng cách vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang đo được vào nồng độ Cr (VI) tương ứng có trong mỗi bình.

Việc hiệu chuẩn đường chuẩn phải được kiểm tra ít nhất một lần mỗi tháng. Nếu không sử dụng đường chuẩn thường xuyên thì phải đo độ hấp thụ quang của dung dịch chuẩn có nồng độ nằm ở khoảng giữa đường chuẩn trước khi tiến hành đo độ hấp thụ quang của mẫu phân tích. Chênh lệch giữa kết quả thu được và giá trị chuẩn không được vượt quá ± 2 %.

8.3.2 Độ hấp thụ của mẫu với quá trình oxi hóa

TCVN xxxx-10:xxxx

Thêm một lượng khoảng (500 ± 1) mg sodium peroxodisunfat (4.8) vào bình nón cổ rộng dung tích 250 mL, thêm tiếp 5 mL orthophosphoric acid (nồng độ 85 %) (4.9), dùng pipet thêm tiếp vào bình 5,0 mL (V_2) dịch lọc (7.3).

Tiến hành quá trình oxi hóa và đo độ hấp thụ theo 8.3.1.2.

CHÚ THÍCH: Nếu nồng độ Cr (VI) trong mẫu lớn hơn giới hạn của đường chuẩn thì lập lại phép xác định và sử dụng phần dịch lọc (7.3) với lượng thể tích nhỏ hơn (V_2).

8.3.3 Xác định nồng độ Cr (VI)

Từ đường chuẩn, xác định được nồng độ Cr (VI) trong dung dịch lấy để phân tích, (C), tính bằng mg /L.

9 Tính toán và biểu thị kết quả

9.1 Tính toán

Tính hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của xi măng, K, bằng phần trăm (%) theo khối lượng, chính xác đến 0,000 01% theo công thức (1):

$$K = C \times \left(\frac{V_3}{V_2}\right) \times \left(\frac{V_1}{M}\right) \times 10^{-4} \quad (1)$$

Trong đó:

K là hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của xi măng, tính bằng %;

C là nồng độ Cr (VI) thu được từ đường chuẩn, tính bằng mg/L;

V_1 là thể tích nước dùng để ngâm chiết tại 7.2.1, tính bằng mL;

V_2 là thể tích dịch lọc được sử dụng để phân tích tại 8.2.2 hoặc 8.3.2, tính bằng mL;

V_3 là thể tích của bình định mức sử dụng tại 8.2.2 hoặc 8.3.2, tính bằng mL;

M là khối lượng xi măng đã ngâm chiết tại 7.2.1, tính bằng g.

CHÚ THÍCH 1: V_3/V_2 là hệ số pha loãng được sử dụng để pha loãng dịch lọc theo thử nghiệm tại 8.2.3 hoặc 8.3.2 và 8.3.1.2.

CHÚ THÍCH 2: V_1/M là tỷ lệ nước trên xi măng được sử dụng để chuẩn bị vữa, danh nghĩa là 0,50, cụ thể, xem 7.2.1.

CHÚ THÍCH 3: Đối với các chế phẩm có chứa xi măng, M là khối lượng của phần xi măng trong chất lơ lửng chuẩn bị, tính bằng gam.

9.2 Biểu thị kết quả

Hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của mẫu xi măng nhận được, tính bằng phần trăm, là giá trị trung bình của hai kết quả nếu thực hiện hai lần thử nghiệm, hoặc là giá trị có được nếu chỉ tiến hành duy nhất một lần thử.

CHÚ THÍCH: Chuyển đổi kết quả tính từ % theo khối lượng thành 10^6 (ppm) ($\mu\text{g/g}$) bằng cách nhân kết quả thu được với 10 000.

10 Báo cáo kết quả

Báo cáo hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của xi măng nhận được, chính xác đến 0,000 1 % theo khối lượng.

Báo cáo bất kỳ sai khác nào so với phương pháp chuẩn được sử dụng trong quá trình thử.

11 Độ lặp lại và độ tái lập

Đối với xi măng có hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước từ 0,000 1% đến 0,000 5 %:

Độ lệch chuẩn cho độ lặp lại, S_r , là 0,000 015 % theo khối lượng.

Độ lệch chuẩn cho độ tái lập, S_R , là 0,000 040 % theo khối lượng.

Phụ lục A

(Quy định)

Đánh giá sự phù hợp của xi măng theo giới hạn về hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước

A.1 Lời nói đầu

Quy định giới hạn hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của xi măng hoặc các chế phẩm có chứa xi măng có liên quan đến Chromate nhằm giảm thiểu sự xuất hiện chứng viêm da tiếp xúc dị ứng trong quá trình sử dụng.

Cần lưu ý rằng, mức giới hạn hàm lượng của Cr (VI) được đưa ra chỉ với mục đích tăng khả năng bảo vệ, cải thiện và hạn chế bệnh viêm da tiếp xúc dị ứng. Khi xử lý xi măng ướt, để ngăn ngừa bệnh viêm da tiếp xúc kích ứng do tính kiềm cao của xi măng, việc sử dụng thiết bị bảo hộ cá nhân đúng cách vẫn được yêu cầu.

Để tuân thủ mức giới hạn được quy định, thường trong quá trình sản xuất xi măng hoặc chế phẩm cần phải có chất khử, chất này chuyển Cr (VI) hòa tan thành Cr(III) không hòa tan trong quá trình thủy hóa. Trên văn bản điều phối và trên bao bì chứa đựng các sản phẩm này, cần ghi rõ ràng các thông tin về thời hạn sử dụng của chất khử được công bố vẫn còn hiệu lực theo giới hạn quy định.

A.2 Phạm vi áp dụng

Phụ lục này quy định chương trình thực hiện để đánh giá sự tuân thủ với mức giới hạn cho phép hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của xi măng, dựa trên việc tự thực hiện kiểm tra của nhà sản xuất với sự chứng nhận của bên thứ ba.

Phụ lục này cung cấp các yêu cầu kỹ thuật để nhà sản xuất kiểm soát quá trình sản xuất tại nhà máy, bao gồm việc tự kiểm tra đối với các mẫu thử và chứng nhận của bên thứ ba với quá trình này. Phụ lục cung cấp các quy tắc cần thực hiện trong trường hợp có điều không phù hợp, bao gồm: không tuân thủ quy trình do nhà sản xuất đặt ra hoặc hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của xi măng, sau đây được gọi là "Cr (VI) hòa tan trong nước", bị vượt quá giới hạn cho phép.

Tiêu chuẩn này áp dụng cho tất cả các loại xi măng theo nghĩa của thuật ngữ "xi măng" .

A.3 Tài liệu viện dẫn

Xem Điều 2.

A.4 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong phụ lục này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau.

A.4.1 Cr (VI) hòa tan trong nước

Chromium trong xi măng, có thể hòa tan trong nước (ví dụ: trong quá trình trộn), dưới dạng Chromate.

A.4.2 Xi măng "khô"

Mẫu xi măng mà phòng thí nghiệm nhận được.

A.4.3 Cơ quan chứng nhận

Một cơ quan độc lập, có tổ chức, có đủ nhân viên, có đủ năng lực và tính nhất quán cần thiết để thực hiện, theo các tiêu chí được định trước, các nhiệm vụ như đánh giá, khuyến nghị chấp nhận và kiểm tra liên tục các hoạt động do nhà sản xuất thực hiện để đánh giá sự tuân thủ của xi măng so với các ngưỡng kỹ thuật cần thiết vào bất cứ khi nào thích hợp, bao gồm cả thử nghiệm và đánh giá kết quả kiểm tra.

A.4.4 Chất khử

Phụ gia được trộn trong xi măng với mục đích làm giảm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước trong quá trình thủy hóa, có tác dụng làm cho Chromium không hòa tan.

A.4.5 Hạn sử dụng

Thời hạn được nhà sản xuất công bố: nếu xi măng được bảo quản theo các điều kiện được khuyến nghị thì chất khử vẫn còn có tác dụng hạn chế hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước đến giới hạn được yêu cầu.

A.4.6 Giảm hàm lượng

Hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước có khả năng bị khử bởi chất khử có trong xi măng.

CHÚ THÍCH: Khả năng khử có thể được xác định, ví dụ, bằng phương pháp được mô tả trong Phụ lục E.

A.4.7 Phòng thử nghiệm

Phòng thí nghiệm thực hiện phép đo lường, kiểm tra, thử nghiệm, hiệu chuẩn hoặc xác định các đặc tính hay tính năng của vật liệu hoặc sản phẩm (xem thêm A.6.4.7)

A.4.8 Giới hạn quy định

Hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước có trong toàn bộ lượng xi măng khô, bao gồm các yêu cầu liên quan để duy trì hiệu quả của bất kỳ chất khử nào trong thời hạn sử dụng đã công bố.

A.4.9 Sổ tay Chất lượng

Tài liệu cung cấp thông tin về việc kiểm soát sản xuất được nhà sản xuất áp dụng để đảm bảo xi măng phù hợp phải tuân thủ.

A.5 Kiểm soát sản phẩm tại nhà máy sản xuất

A.5.1 Khái quát

Nhà sản xuất thực hiện các quy định mô tả trong phụ lục này để đảm bảo xi măng đáp ứng mức giới hạn cho phép.

A.5.2 Kiểm soát nội bộ

A.5.2.1 Kiểm soát quá trình

A.5.2.1.1 Khái quát

Sổ tay Chất lượng mô tả cách thức thực hiện về: lập kế hoạch và kiểm soát quá trình nhằm đảm bảo xi măng tuân thủ giới hạn phải tuân thủ, đặc biệt chú ý đến việc sử dụng chất khử; cũng như thử nghiệm, kiểm tra, thực hiện hành động khắc phục, xác nhận, trả kết quả và các hồ sơ liên quan. Sổ tay Chất lượng cũng phải chỉ ra thời hạn sử dụng của xi măng đã qua bốc dỡ.

Trong Sổ tay chất lượng phải có danh sách các loại xi măng có hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước đạt mức giới hạn phải tuân thủ mà không sử dụng chất khử. Đối với mỗi loại xi măng này, trong Sổ tay cũng phải cung cấp các tài liệu tham khảo chứng minh sự phù hợp này và danh sách các thông số sẽ được kiểm soát để đảm bảo sự ổn định hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước trong quá trình sản xuất diễn ra tiếp theo.

CHÚ THÍCH: Xi măng đáp ứng mức giới hạn phải tuân thủ mà không sử dụng chất khử Cr (VI) không phải là đối tượng của các thử nghiệm tự thực hiện kiểm tra được mô tả trong A.5.3, đồng thời cũng không thực hiện lấy mẫu theo mô tả tại A. 6.4 và nhà sản xuất cũng không có nghĩa vụ công bố rõ thời hạn sử dụng trên bao bì hoặc trong hồ sơ giao hàng.

A.5.2.1.2 Chất khử và thành phần của xi măng

Nhà sản xuất phải lập thành hồ sơ để làm bằng chứng chỉ ra rằng chất khử đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật đã được nêu trong các văn bản có liên quan .

Sổ tay Chất lượng phải mô tả các phương pháp được nhà sản xuất sử dụng để đảm bảo đáp ứng mức giới hạn phải tuân thủ cũng như để đảm bảo thành phần cấu tạo của xi măng phù hợp với tiêu chuẩn yêu cầu kỹ thuật liên quan.

CHÚ THÍCH: Phương pháp xác định khả năng khử Chromium trong xi măng (A.4.6) thay thế cho phương pháp xác định trực tiếp Cr (VI) hòa tan trong nước đã được chứng minh là phù hợp. Xem Phụ lục E .

A.5.2.1.3 Kiểm soát sản xuất phi kỹ thuật

Sổ tay Chất lượng phải bao gồm các thủ tục để đảm bảo rằng trong sản xuất, tần suất không đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật nội bộ được quản lý và nằm trong mức giới hạn được quy định.

A.5.2.2 Đo lường và thử nghiệm

A.5.2.2.1 Thiết bị kiểm tra, đo lường và thử nghiệm

Phải kiểm tra và hiệu chuẩn thường xuyên các thiết bị phục vụ công tác giám sát quá trình, các thiết bị đo lường và thử nghiệm theo các quy trình và tần suất quy định trong Sổ tay Chất lượng.

A.5.2.2.2. Giám sát và kiểm tra tình trạng

Quy trình giám sát và kiểm tra tình trạng tại các giai đoạn sản xuất được nêu chi tiết trong Sổ tay Chất lượng.

Phải ghi lại các kết quả thử nghiệm với quá trình sử dụng chất oxi hóa/không sử dụng chất oxi hóa và phương án lựa chọn áp dụng cho mỗi loại xi măng.

Việc đánh giá (liên quan đến quá trình oxi hóa/không oxi hóa) phải được thẩm định định kỳ hàng năm.

Các phương pháp phân loại có thể được sử dụng để kiểm soát quá trình sản xuất tại nhà máy (xem Phụ lục C và Phụ lục D) nhưng nhà sản xuất cần phải biết rằng các thử nghiệm này có thể không liên quan đến phương pháp thử chuẩn và kể cả các thử nghiệm mang tính chất kiểm tra hay tự thực hiện kiểm tra được thực hiện bằng phương pháp chuẩn có thể cung cấp kết quả khác nhau về mặt thống kê.

A.5.2.3 Xử lý, bảo quản, đóng gói và vận chuyển

Sổ tay Chất lượng mô tả các biện pháp phòng ngừa được thực hiện đối với việc xi măng đạt yêu cầu kỹ thuật nội bộ liên quan đến khả năng tuân thủ mức giới hạn theo quy định mà nhà sản xuất phải chịu trách nhiệm. Biện pháp phòng ngừa bao gồm: quy trình trong quá trình vận chuyển và lưu kho. Hồ sơ giao hàng phải cho phép truy xuất nguồn gốc đối với các sản phẩm đang sản xuất.

A.5.3 Thử nghiệm tự thực hiện kiểm tra đối với các mẫu

A.5.3.1 Khái quát

Nhà sản xuất phải vận hành một hệ thống tự thực hiện kiểm tra đối với xi măng đã được bốc dỡ. Hệ thống này sẽ được sử dụng để chứng minh việc tuân thủ mức giới hạn theo quy định.

A.5.3.2 Lấy mẫu, bảo quản và thử nghiệm

A.5.3.2.1 Lấy mẫu

Nhà sản xuất phải lấy mẫu xi măng gửi đi từ nhà máy, phù hợp với TCVN xxxx-7 (EN 196-7). Khi lấy mẫu xi măng rời, mẫu hạn chế tiếp xúc với không khí xung quanh càng ít càng tốt trước khi niêm phong trong thùng kín.

Tần suất lấy mẫu tối thiểu phải là một tháng một lần (12 lần một năm) đối với xi măng được bốc dỡ.

Tần suất và điểm lấy mẫu đối với các loại xi măng không được gửi đi liên tục phải được quy định trong Sổ tay Chất lượng.

A.5.3.2.2 Bảo quản mẫu trước khi thử nghiệm

Xi măng phải được bảo quản liên tục trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm ổn định. Hơn nữa, không được lắc mẫu để tránh tiếp xúc quá nhiều với không khí gây ảnh hưởng đến hiệu quả của chất khử. Đối với mẫu xi măng được lấy từ đống, phải bảo quản mẫu trong bình chứa kín khí, có nắp đậy và mẫu phải

TCVN xxxx-10:xxxx

được lấp đầy toàn bộ bình. Đối với mẫu xi măng được lấy từ bao, phải được bảo quản dưới dạng bao chưa và không hư hại. Các bao được phát hiện là đã mở hoặc bị hư hại không có giá trị cho mục đích kiểm tra. Các điều kiện bảo quản trong thời hạn sử dụng phải càng giống càng tốt so với các điều kiện do nhà sản xuất khuyến nghị.

A.5.3.2.3 Thử nghiệm

Nhà sản xuất phải lưu trữ các mẫu tự thực hiện kiểm tra cho đến khi hết hạn sử dụng của xi măng.

Trong khoảng ± 5 d so với thời hạn sử dụng, đối với tất cả các mẫu được lưu giữ phù hợp với tiêu chuẩn này, nhà sản xuất phải xác định hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước bằng cách sử dụng quy trình oxi hóa/không oxi hóa được nêu trong A.5.2.2.2.

Ghi lại tất cả các dữ liệu thử nghiệm.

A.5.3.3 Hành động khắc phục

Sổ tay Chất lượng xây dựng các thủ tục về xem xét và điều chỉnh kiểm soát sản xuất tại nhà máy trong trường hợp các giới hạn quy định bị vượt ngưỡng. Trong trường hợp này, nhà sản xuất phải xác định được (các) nguyên nhân gây ra sự không phù hợp này, thực hiện các hành động khắc phục và tiến hành xem xét toàn bộ quy trình kiểm soát sản xuất liên quan. Tất cả các hành động khắc phục và điều không phù hợp được phát hiện phải ghi lại một cách cụ thể trong báo cáo và được lãnh đạo xem xét, kiểm tra.

Có thể cơ quan chứng nhận sẽ yêu cầu được thông báo về tất cả các phát hiện và hành động nêu trên.

A.6 Nhiệm vụ đối với cơ quan chứng nhận

A.6.1 Khái quát

Cơ quan chứng nhận (A.4.3) có trách nhiệm thực hiện hai chức năng riêng biệt gồm: kiểm tra và thử nghiệm bất cứ khi nào được yêu cầu. Cơ quan chứng nhận phải tuân thủ các điều khoản liên quan nêu tại TVCN ISO/IEC 17065 và TVCN ISO/IEC 17020 áp dụng cho hệ thống đánh giá. Thử nghiệm phải được thực hiện bởi phòng thí nghiệm tuân thủ các điều khoản nêu trong TCVN ISO/IEC 17025.

A.6.2 Giám sát, đánh giá và chấp nhận kiểm soát sản xuất tại nhà máy

A.6.2.1 Nhiệm vụ kiểm tra

Các nhiệm vụ kiểm tra bao gồm giám sát, đánh giá và chấp nhận việc kiểm soát sản xuất tại chỗ do đơn vị tự vận hành. Cơ quan chứng nhận phải xác nhận rằng việc kiểm soát sản xuất của nhà máy đáp ứng với các yêu cầu nêu tại A.5 và đã được thực hiện đầy đủ theo Sổ tay Chất lượng. Quá trình kiểm tra phải bao gồm việc xem xét đến bất kỳ thay đổi lớn nào trong Sổ tay Chất lượng có liên quan đến việc kiểm soát sản xuất của nhà máy, quy trình sản xuất và thử nghiệm xi măng mà nhà sản xuất đã báo cáo cho cơ quan chứng nhận trong khoảng thời gian một tháng kể từ khi thực hiện.

A.6.2.2 Tần suất kiểm tra

Việc kiểm tra thường được thực hiện mỗi năm một lần và cơ quan chứng nhận phải thông báo cho nhà sản xuất trước khi tiến hành.

A.6.2.3 Báo cáo

Sau mỗi lần kiểm tra, một báo cáo bảo mật chính thức được lập và gửi cho nhà sản xuất. Nếu là xác đáng, nhà sản xuất phải thông báo cho cơ quan chứng nhận về bất kỳ hành động khắc phục nào được thực hiện hoặc dự kiến thực hiện sau khi tiếp nhận báo cáo. Sau đó, cơ quan chứng nhận sẽ đưa ra quyết định về đánh giá cuối cùng của mình.

A.6.3 Đánh giá kết quả thử nghiệm tự thực hiện kiểm tra mẫu

A.6.3.1 Nhiệm vụ đánh giá

Giám sát, đánh giá và chấp nhận kiểm soát sản xuất tại nhà máy bao gồm quá trình xem xét kết quả từ thử nghiệm tự thực hiện của nhà sản xuất có tuân thủ giới hạn hay không.

A.6.3.2 Số lần và thời gian đánh giá

Tiến hành đánh giá các kết quả thử nghiệm tự thực hiện kiểm tra mẫu ít nhất hai lần trong một năm. Thời gian đánh giá cần phải được định trước.

A.6.3.3 Thời gian kiểm soát

Khoảng thời gian kiểm soát là 12 tháng. Trong trường hợp xi măng không được bốc dỡ liên tục, khoảng thời gian kiểm soát có thể được thiết lập theo thỏa thuận giữa nhà sản xuất và cơ quan chứng nhận.

A.6.3.4 Đánh giá các kết quả thử nghiệm

Mỗi đánh giá đối với một loại xi măng nhất định, phải dựa trên kết quả tổng thể thu được từ tất cả các mẫu tự thực hiện kiểm tra tại nhà máy được thực hiện trong khoảng chu kỳ kiểm soát trước ngày đánh giá.

Thông thường, đánh giá có thể được thực hiện bằng cách thức trao đổi qua thư từ.

Khi thực hiện đánh giá các kết quả thử nghiệm, cần loại trừ bất kỳ kết quả kiểm tra nào đã được cơ quan chứng nhận chấp nhận là ngoại lệ.

A.6.3.5 Báo cáo

Sau mỗi lần đánh giá, báo cáo bảo mật chính thức được lập và nhà sản xuất sẽ nhận được bản sao nguyên cáo của báo cáo.

A.6.4 Kiểm tra đánh giá các mẫu được lấy tại nhà máy/kho bãi

A.6.4.1 Khái quát

Việc kiểm tra đánh giá của cơ quan chứng nhận có thể được bắt đầu khi:

- Nhà sản xuất tự nguyện yêu cầu;
- Việc thẩm định chỉ ra rằng có thể mẫu không có khả năng tuân thủ theo quy định.

TCVN xxxx-10:xxxx

Cơ quan chứng nhận sẽ tiến hành theo các thủ tục được mô tả công đoạn này.

A.6.4.2 Lấy mẫu

Các mẫu được đánh giá phải là các mẫu cục bộ được cơ quan chứng nhận chịu trách nhiệm lấy theo TCVN xxxx-7 (EN 196-7), tại (các) điểm xuất xi măng tại nhà máy hoặc các kho chứa xi măng của nhà máy. Khi lấy mẫu xi măng rời, phải thực hiện càng nhanh càng tốt, hạn chế rung lắc làm mẫu tiếp xúc với không khí, và ngay lập tức lấp đầy mẫu vào hộp kín khí.

Mẫu được lấy chủ yếu để kiểm tra tính chính xác của các kết quả thử nghiệm tự thực hiện kiểm tra của nhà sản xuất. Đại diện của cơ quan chứng nhận sẽ được cấp quyền tiếp cận nhà máy/kho chứa bất kỳ lúc nào mà không cần thông báo trước để lấy mẫu.

Tần suất và điểm lấy mẫu phải được lên kế hoạch trước dựa trên sự thỏa thuận giữa nhà sản xuất và cơ quan chứng nhận.

A.6.4.3 Vận chuyển và bảo quản mẫu trước khi thử nghiệm

Cơ quan chứng nhận có trách nhiệm lưu giữ tất cả các mẫu đánh giá (xem A.5.3.2.2) tại một địa điểm duy nhất trong nhà máy cho đến khi hết thời hạn sử dụng đã công bố (xem A.5.2.1.1). Điều cần thiết nhất là xi măng phải được bảo quản liên tục trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm ổn định.

Trong suốt quá trình vận chuyển đến hoặc đi từ vị trí lưu trữ, các bao xi măng chưa mở sẽ được đóng gói trong túi nhựa được niêm phong cẩn thận.

A.6.4.4 Thử nghiệm

Khi kết thúc thời hạn sử dụng, cơ quan chứng nhận phải bố trí thử nghiệm xác định hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của tất cả các mẫu đã được bảo quản tại nhà máy theo tiêu chuẩn này. Việc phân chia mẫu (nếu cần thiết) và mọi công tác vận chuyển tiếp theo sẽ phải thực hiện không sớm hơn năm ngày trước khi kết thúc thời hạn sử dụng. Thêm vào đó, trong khoảng thời gian năm ngày sau khi kết thúc thời hạn sử dụng, tất cả các thử nghiệm sẽ phải hoàn tất. Các mẫu được chia, hoặc được chuẩn bị sẵn, phải được gửi tới cho nhà sản xuất và phòng thử nghiệm một cách riêng biệt để thử nghiệm cũng trong khoảng thời gian này.

Quy trình thử nghiệm liên quan đến oxi hóa / không có oxi hóa phải được lập thành văn bản theo A.5.2.2.2.

Ghi lại tất cả dữ liệu thử nghiệm.

A.6.4.5 Đánh giá kết quả thử nghiệm

Các kết quả phải được đánh giá bởi cơ quan chứng nhận. Các quy trình được mô tả trong A.8.2 sẽ được sử dụng để đánh giá tính đại diện và độ chính xác của các kết quả tự thực hiện kiểm tra tại nhà máy.

A.6.4.6 Báo cáo

Sau mỗi lần đánh giá, báo cáo bảo mật chính thức được lập và nhà sản xuất sẽ nhận được bản sao nguyên bản của báo cáo.

A.6.4.7 Thử nghiệm thành thạo

Phòng thử nghiệm phải thường xuyên tham gia thử nghiệm thành thạo đối với phép xác định hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của xi măng theo cách được mô tả tại tiêu chuẩn này.

A.7 Tiêu chí phù hợp

A.7.1 Khái quát

Hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của xi măng tại thời điểm hết thời hạn sử dụng phụ thuộc vào các thông số khác nhau như: hàm lượng Cr (VI) trong thành phần xi măng, chất khử (chủng loại và số lượng), nhiệt độ đạt được trong quá trình nghiền, điều kiện bảo quản trước khi lấy mẫu (mức độ lưu thông không khí, nhiệt độ, độ ẩm tương đối), cách thức lấy mẫu, điều kiện bảo quản mẫu và chuẩn bị mẫu trước khi thử nghiệm.

Chỉ một tiêu chí tuân theo chuẩn thống kê là không phù hợp để đánh giá sự tuân thủ về giới hạn quy định, vì cần phải có một tập hợp kết quả đủ lớn, ngoài ra, các kết quả thử nghiệm tự thực hiện kiểm tra tại nhà máy có thể tạo nên một tập hợp không có phân phối chuẩn. Do vậy, chỉ cần xét tiêu chí phù hợp của kết quả đơn lẻ.

A.7.2 Tiêu chí phù hợp của kết quả đơn lẻ

Giới hạn cho phép áp dụng cho tiêu chí phù hợp của kết quả đơn lẻ là giá trị tối đa tính theo phần trăm. Một kết quả thử nghiệm duy nhất sẽ được coi là bằng chứng của sự phù hợp khi không vượt quá tiêu chí tính theo phần trăm tối đa, mỗi mức được biểu thị đến bốn chữ số thập phân và tính đến độ không đảm bảo của phương pháp thử nghiệm.

A.8 Đánh giá sự phù hợp

A.8.1 Khái quát

Liên quan đến “tình trạng kỹ thuật” tại thời điểm được xem xét, việc đánh giá sự phù hợp của xi măng với mức giới hạn quy định sẽ được thực hiện riêng rẽ trên cơ sở các quy trình, lấy mẫu và phân tích được mô tả tại A.5 và A.6. Kết quả của mẫu lấy ở nơi khác không phải tại điểm xuất hoặc kho chứa được liệt kê trong Sổ tay Chất lượng, hoặc, lấy mẫu, bảo quản và thử nghiệm mẫu trong các điều kiện khác với điều kiện được mô tả tại A.5.3 hoặc A.6.4 sẽ không được tính đến trong phép đánh giá sự phù hợp.

Việc đánh giá sự phù hợp không chỉ dựa trên kết quả của một thử nghiệm đơn lẻ. Các dữ liệu thu được cho thấy, kể cả khi đã bổ sung chất khử làm giảm hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước một cách hiệu quả, nhưng đôi khi, giá trị giới hạn vẫn bị vượt ngưỡng khi thử nghiệm phân tích ngay lập tức các mẫu được lấy tại điểm xuất xưởng. Không thể dự báo các kết quả của mẫu ở cuối thời hạn sử dụng, đặc biệt là đối với các mẫu lấy từ kho chứa sau khi vận chuyển, bảo quản trong silo và đôi khi là đóng gói.

TCVN xxxx-10:xxxx

Sự phù hợp của xi măng phải được xem xét bằng cách kiểm chứng và đánh giá kết quả thử nghiệm thực hiện dựa trên Sổ tay Chất lượng của nhà sản xuất, đặc biệt xem xét kỹ lưỡng các hành động khắc phục được thực hiện khi kết quả thử nghiệm vượt quá mức giới hạn.

A.8.2 Đánh giá kết quả thử nghiệm

Trong quá trình kiểm soát, việc đánh giá thử nghiệm tự thực hiện kiểm tra của nhà sản xuất phải tính đến ba nhóm số liệu có thể có sau đây:

A: Toàn bộ các kết quả thử nghiệm tự thực hiện kiểm tra của nhà sản xuất;

B: Các kết quả thử nghiệm của nhà sản xuất thu được từ các mẫu đánh giá do cơ quan chứng nhận lấy;

C: Các kết quả thử nghiệm trong trường hợp thử nghiệm đánh giá do cơ quan chứng nhận nhận được.

Cơ quan chứng nhận sẽ đánh giá kết quả thử nghiệm tự thực hiện kiểm tra ít nhất hai lần một năm bằng cách thực hiện các so sánh ban đầu như sau:

- so sánh B và A để kiểm tra xem hai nhóm có thuộc cùng một tập hợp hay không;
- so sánh B và C để kiểm tra độ chính xác của thử nghiệm tự thực hiện kiểm tra.

Nếu A và B không thuộc cùng một tập hợp, khi đó B sẽ là nhóm duy nhất được đánh giá.

Nếu độ lệch của số liệu trong nhóm B và C không phù hợp với dữ liệu độ chụm đưa ra trong tiêu chuẩn này, thì C sẽ là nhóm duy nhất được đánh giá.

Nếu các so sánh của ba nhóm số liệu chỉ ra rằng thử nghiệm tự thực hiện kiểm tra của nhà sản xuất có tính đại diện và độ chính xác phù hợp, thì chỉ thực hiện đánh giá với các kết quả thuộc nhóm A.

Trong thời gian kiểm soát, đối với một loại xi măng nhất định, nếu không có kết quả thử nghiệm tự thực hiện kiểm tra (hoặc kết quả của thử nghiệm đánh giá), vượt quá tiêu chí phù hợp của kết quả đơn lẻ, thì xi măng được coi là đã tuân thủ giới hạn cho phép.

Nếu kết quả thử nghiệm của tự thực hiện kiểm tra hoặc của thử nghiệm đánh giá vượt quá tiêu chí phù hợp của kết quả đơn lẻ (A.7.2 và xem A.6.3.4), thì áp dụng các quy định trong A.8.3.

A.8.3 Đánh giá việc thực hiện Sổ tay Chất lượng

CHÚ THÍCH: Đánh giá thực hiện Sổ tay Chất lượng là một phần của việc kiểm tra nhà máy hàng năm do cơ quan chứng nhận thực hiện (xem A.6.2). Đánh giá được mô tả trong (A.8.3) là một thủ tục bổ sung và chỉ được thực hiện trong trường hợp (các) kết quả thử nghiệm vượt quá tiêu chí phù hợp của kết quả đơn lẻ được nêu.

Cơ quan chứng nhận sẽ tiến hành đánh giá việc thực hiện Sổ tay Chất lượng. Nhưng đặc biệt là các mục sau:

- Nhà sản xuất đã đặt hàng các thiết bị cần thiết cho việc tiếp nhận, bảo quản, phân bổ và cung cấp chất khử vào quá trình sản xuất trong phạm vi thời gian nhất định đối với loại thiết bị này

chưa? Các lý do và trách nhiệm đối với tất cả các trường hợp không lắp đặt thiết bị thích hợp phải được xác định.

- Nhà sản xuất đã đặt hàng bất kỳ chất khử nào cho loại sản phẩm này trong khoảng thời gian thông dụng chưa? Lý do và trách nhiệm đối với bất kỳ sự thiếu hụt chất khử trong nhà máy xi măng (hoặc tại bất kỳ địa điểm nào khác nơi chất khử được đưa vào quá trình sản xuất) phải được xác định.
- Nhà sản xuất có tuân thủ tất cả các quy định trong Sổ tay Chất lượng có liên quan đến các nghiên cứu sơ bộ, các yêu cầu đối với thiết bị hay các cam kết bằng văn bản từ nhà cung cấp chất khử, nhằm tuân thủ mức giới hạn quy định khi đã hết thời hạn sử dụng không?
- Nhà sản xuất có tuân thủ tất cả các quy định trong Sổ tay Chất lượng cần thực hiện trong trường hợp vượt quá ngưỡng chuẩn mực phù hợp; của kết quả đơn lẻ đối với chỉ tiêu Cr (VI) (xem A.5.3.3) không?

Nếu đánh giá việc nhà sản xuất thực hiện Sổ tay Chất lượng chỉ ra rằng:

- Nhà sản xuất đã bổ sung tất cả các điều khoản để giảm hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước trong các loại xi măng có kết quả riêng lẻ vượt ngưỡng chuẩn mực phù hợp;
- Sau khi vẫn chỉ thu được những kết quả đó, nhà sản xuất đã tìm kiếm nguyên nhân bằng tất cả kinh nghiệm sẵn có;
- Ý nghĩa của những kết quả đó đã được đánh giá

Thì xi măng được coi là đáp ứng tuân thủ với mức giới hạn được nêu tại Quy định (EC) số 1907/2006.

A.8.4 Đánh giá chất lượng của xi măng và báo cáo

Trên cơ sở:

- Đánh giá các kết quả (A.8.2);
- Đánh giá việc nhà sản xuất thực hiện Sổ tay Chất lượng (A.8.3), trong tình huống các kết quả vượt quá ngưỡng chuẩn mực phù hợp của kết quả đơn lẻ.

Cơ quan chứng nhận phải chuẩn bị một báo cáo cho nhà sản xuất. Nếu được yêu cầu, cơ quan chứng nhận cũng phải gửi một bản cho Cơ quan có thẩm quyền.

Việc đánh giá sự phù hợp của tất cả các loại xi măng từ một nhà máy có thể được báo cáo trong một tài liệu duy nhất.

A.9 Hành động trong trường hợp xuất hiện điều không phù hợp

A.9.1 Các hành động được thực hiện bởi nhà sản xuất

TCVN xxxx-10:xxxx

Việc kiểm soát xi măng không phù hợp và các hành động khắc phục cần thực hiện được nêu tại A.5.3.3. Đây là trách nhiệm của nhà sản xuất và nhà sản xuất sẽ phải ghi lại thành các thủ tục chi tiết trong Sổ tay Chất lượng.

Nếu trong thời gian kiểm soát, một số kết quả tự thực hiện kiểm tra của cùng một loại xi măng vượt quá tiêu chí phù hợp của kết quả đơn lẻ, nhà sản xuất sẽ không cần thiết phải chờ hướng dẫn của cơ quan chứng nhận và sẽ tăng gấp đôi tần suất tự thực hiện kiểm tra trong khoảng thời gian là ba tháng, trừ khi muốn chứng minh cho cơ quan chứng nhận rằng các biện pháp thích hợp đã được thực hiện, đặc biệt là các biện pháp liên quan đến kiểm soát quá trình (xem A.5.2.1).

A.9.2 Các hành động được thực hiện bởi cơ quan chứng nhận

Trong trường hợp có sự không phù hợp sau khi thực hiện các quy định trong A.8.1, A.8.2 và A.8.3, cơ quan chứng nhận sẽ xem xét việc kiểm tra đánh giá các mẫu được lấy tại nhà máy hoặc kho theo A.6.4. Ngoài ra, cơ quan chứng nhận phải gia hạn việc đánh giá và chấp nhận việc kiểm soát sản xuất của nhà máy. Theo quy định, các công việc này được thực hiện bằng cách thức trao đổi qua thư từ cho đến khi cơ quan chứng nhận chấp thuận, sau đó sẽ đưa ra quyết định dựa trên đánh giá mới này. Tuy nhiên, điều này có thể yêu cầu kiểm tra bổ sung theo đề nghị của cơ quan chứng nhận, đặc biệt nếu quy trình xử lý xi măng được sửa đổi.

A.10 Yêu cầu đối với trung tâm phân phối

Giống như bất kỳ nhà sản xuất nào, các trung tâm phân phối có trách nhiệm phân phối xi măng phù hợp với mức giới hạn.

Trong quá trình vận chuyển hoặc bảo quản trước khi xuất xưởng, các trung tâm này phải thực hiện các quy định cần thiết để đảm bảo: duy trì sự phù hợp của xi măng được xử lý bằng tác nhân khử của nhà sản xuất; đảm bảo sự phù hợp của những loại xi măng chưa được xử lý và của cả những loại xi măng đã không thể xử lý.

Trong trường hợp bổ sung chất khử tại trung tâm phân phối, trung tâm này sẽ trở thành trung tâm sản xuất và phải tuân theo các quy trình đầy đủ được mô tả trong phụ lục này.

Phụ lục B

(Tham khảo)

Hướng dẫn áp dụng Tiêu chuẩn để xác định hàm lượng Cr(VI) hòa tan trong nước của các chế phẩm chứa xi măng

B.1 Khái quát

Tiêu chuẩn mô tả phương pháp thử để xác định hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của xi măng nhằm đánh giá sự phù hợp đối với mức giới hạn cho phép.

Hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của các chế phẩm chứa xi măng (sau đây gọi là 'chế phẩm') cũng được quy định giới hạn.

Phần chính của Tiêu chuẩn áp dụng cho xi măng và có khả năng mở rộng phạm vi áp dụng nhưng cần phải được xác nhận lại qua thử nghiệm đối với từng loại sản phẩm. Phụ lục này đưa ra hướng dẫn áp dụng Tiêu chuẩn xác định hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước cho các chế phẩm chứa xi măng được nêu.

Các thử nghiệm đã chứng minh rằng, hoàn toàn có thể áp dụng nguyên tắc xác định Cr (VI) hòa tan trong nước cho các loại các chế phẩm. Trong một số tình huống, có thể áp dụng phương pháp này mà không cần sửa đổi nhưng trong một số tình huống khác, các quy trình chiết hoặc lọc sẽ phải thay đổi cho phù hợp. Trong mọi trường hợp, nguyên tắc cơ bản cần chú ý là Cr (VI) phải được giải phóng ra khỏi chế phẩm trong điều kiện càng giống với các điều kiện sử dụng bình thường của chế phẩm càng tốt, tất nhiên, có tính đến hiệu ứng pha loãng và bất kỳ sự đóng góp hàm lượng Cr (VI) từ các thành phần khác.

Các hướng dẫn sau đây sẽ hỗ trợ việc áp dụng phương pháp thử được nêu tại phần chính của Tiêu chuẩn này cho các chế phẩm. Khi cần thiết phải điều chỉnh phương pháp cho phù hợp với các đặc tính cụ thể của chế phẩm, các kết quả thử nghiệm thu được có thể sẽ bị ảnh hưởng. Phải kiểm tra hiệu quả của các phương pháp đã qua điều chỉnh bằng cách so sánh kết quả thu được khi phân tích mẫu xi măng được chuẩn bị theo phương pháp đã sửa đổi với kết quả thu được khi phân tích mẫu theo phương pháp chuẩn, tất nhiên, có tính đến hiệu ứng pha loãng và sự đóng góp của hàm lượng Cr (VI) từ các thành phần khác.

B.2 Quy trình chiết

Chế phẩm không phải được thử nghiệm trong các điều kiện càng giống càng tốt với điều kiện quy định để chế phẩm được sử dụng theo cách thông dụng theo khuyến cáo của nhà sản xuất, đặc biệt là hàm lượng nước. Đối với một số chế phẩm có chứa chất điều chỉnh, chất tăng tốc hoặc chất làm chậm, chế phẩm kỵ nước, v.v. có thể sẽ phải tăng tỷ lệ (nước/chế phẩm) để thu được đủ dịch lọc.

Đối với các chế phẩm không chứa cốt liệu thô, có thể phải sàng để tách cốt liệu lớn (> 5 mm), và ghi lại khối lượng của phần đã tách.

TCVN xxxx-10:xxxx

Tùy vào mục đích sử dụng, mẫu sẽ được chuẩn bị và thử nghiệm theo các quy trình khác được quy định trong tiêu chuẩn này.

Các chế phẩm (ví dụ: bê tông, vữa, vữa láng nền, bê tông phun, v.v...) được lấy mẫu và thử nghiệm ở trạng thái ướt. Nếu cần, phải điều chỉnh hàm lượng nước của chúng cho đến khi có đủ dịch lọc. Ngoại trừ trường hợp cần thiết, không được trộn bổ sung thêm chất khác để phần dịch chiết thu được là đại diện.

Hàm lượng nước trong mẫu phải được xác định và bất kỳ phép tính toán nào cũng phải dựa trên khối lượng mẫu khô. Nếu trong trường hợp đã tăng thêm nước nhưng vẫn không thu được đủ 10 mL dịch chiết, thì sử dụng thể tích dịch chiết đã có với độ pha loãng cố định là (1:10) và điều chỉnh tỷ lệ thêm vào mỗi lần cho phù hợp lượng với thể tích chiết được.

B.3 Quy trình lọc

Một số cốt liệu, phụ gia bê tông hoặc chất độn trong chế phẩm có thể gây ra nhiều trở ngại đối với mục tiêu thu được dịch lọc trong, không màu, không có bọt.

Nếu dịch lọc bị vẩn đục, có thể sử dụng phương pháp lọc bổ sung, ly tâm, chiết xuất các phần phân tích... bằng cách sử dụng xy lanh siêu nhỏ hoặc bộ lọc màng mỏng hoặc bằng sự kết hợp bất kỳ nào để làm trong dịch thu được.

Bất kỳ hạt vẩn đục hoặc hạt màu nào còn sót lại có thể được bỏ chính bằng cách sử dụng mẫu trắng là một phần dịch lọc không thêm dung dịch chỉ thị s-diphenylcarbazine.

Ngoài ra, khi có thiết bị chuyên dụng, phép xác định Cr (VI) trong dịch lọc bằng sắc ký ion sẽ trở nên dễ dàng ngay cả với dung dịch mờ đục hoặc có màu ngoại lai.

Trong trường hợp các chế phẩm làm cho dịch lọc nổi bọt, có thể thêm vào một hoặc hai giọt tri-n-butyl phosphate.

B.4 Tính toán và báo cáo kết quả

Khi tính toán hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của chế phẩm, cần phải xây dựng đường chuẩn theo các nguyên tắc nêu trong 8.2. Cần phải chọn khoảng tuyến tính cho phù hợp và bất kỳ xử lý đặc biệt hoặc bổ sung nào đối với quy trình lọc trong 7.3 cũng phải được áp dụng trong quá trình lập chuẩn.

Biểu thị hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước theo phần trăm khối lượng (%) của chế phẩm khô.

Báo cáo bất kỳ sự khác biệt nào giữa phương pháp dùng để thử và phương pháp chuẩn đã nêu trong tiêu chuẩn này.

Sự điều chỉnh của phương pháp, đặc biệt là gia tăng hàm lượng nước, mức độ pha loãng của dịch lọc hay sự pha loãng xi măng bằng các thành phần khác có thể ảnh hưởng đến các giá trị độ lặp lại và độ tái lập. Điều này cần được tính đến khi xác định độ không đảm bảo đo liên quan đến phương pháp đã sửa đổi.

Để so sánh hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước với mức giới hạn theo Quy định, cần phải biểu thị kết quả theo phần trăm theo khối lượng (%) trên lượng xi măng khô có trong chế phẩm. Để có được hàm lượng xi măng khô, cần phải liên hệ với nhà sản xuất.

CHÚ THÍCH: Các chế phẩm có thể chứa Cr (VI) hòa tan trong nước từ các nguồn không phải xi măng. Do đó, kết quả được biểu thị theo % khối lượng của xi măng có thể cao hơn hàm lượng Cr (VI) thực tế của xi măng.

B.5 Đánh giá sự phù hợp

Vì Phụ lục A mô tả một quy trình có hiệu lực cho sản xuất xi măng liên tục và hàng loạt, nên việc áp dụng (các) sơ đồ cụ thể cho các chế phẩm chứa xi măng là hoàn toàn thích hợp.

Phụ lục C
(Tham khảo)

Hướng dẫn phương pháp kiểm tra sàng lọc sử dụng chiết xuất bột nhão (1)

C.1 Đối tượng và phạm vi áp dụng

Phương pháp này có thể được sử dụng để xác định trực tiếp hàm lượng Cr(VI) hòa tan trong nước của xi măng, sử dụng hỗn hợp bột nhão ban đầu gồm 25,0 g xi măng và 25,0 g nước.

C.2 Nguyên tắc

Xi măng được chiết xuất bằng nước và lọc. Một phần của dịch lọc được tác dụng với s-diphenylcarbazine, trong môi trường acid tạo thành phức màu tím đỏ với Cr(VI), có cực đại hấp thụ ở bước sóng 540 nm. Đo độ hấp thụ quang của phức từ đường chuẩn, tính toán hàm lượng của chromate hòa tan trong nước.

C.3 Thuốc thử

Tất cả các thuốc thử phải đạt cấp “tinh khiết phân tích”.

Sử dụng nước cất hoặc nước khử ion không chứa chromate, có độ dẫn điện < 0,5 mS/m để chuẩn bị dung dịch và pha loãng.

C.3.1 Hydrochloric acid, nồng độ 1,0 mol/L và 0,04 mol/L.

C.3.2 Ethanol, C₂H₅OH, ρ = 0,79 g/mL.

C.3.3 Chỉ thị, hòa tan 0,125 g s-diphenylcarbazine (C₆H₅NHNH)₂CO, (1,5- diphenylcarbohydrazide) trong 25 mL ethanol, chuyển vào bình định mức dung tích 50 mL. Pha loãng bằng nước đến vạch, lắc đều. Chỉ nên sử dụng dung dịch chỉ thị trong vòng 3 h.

C.3.4 Dung dịch gốc Cr (VI), nồng độ 50 mg Cr (VI)/L.

Hòa tan vào nước 0,1414 g potassium dichromate (K₂Cr₂O₇) đã được làm khô, chuyển vào bình định mức dung tích 1 000 mL và pha loãng bằng nước đến vạch, lắc đều.

C.3.5 Dung dịch chuẩn Cr (VI), nồng độ 5 mg Cr (VI)/L.

Dùng pipet lấy 50,0 mL dung dịch gốc Cr (VI) vào bình định mức dung tích 500 mL và thêm nước đến vạch, lắc đều. Dung dịch chuẩn phải được chuẩn bị trước khi sử dụng.

C.4 Thiết bị, dụng cụ

C.4.1 Máy khuấy Máy khuấy từ có thanh khuấy bọc nhựa.

C.4.2 Phễu lọc bằng sợi thủy tinh: Phễu lọc có dung tích khoảng 60 mL và kích thước lỗ xốp 4.

Không nên sử dụng giấy lọc vì có thể làm giảm hàm lượng Cr (VI).

C.4.3 Bơm chân không Bơm chân không và bình chân không kèm cốc lọc hoặc dụng cụ thích hợp khác.

C.4.4 Máy quang phổ, để đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng 540 nm, hoặc máy đo quang được trang bị bộ lọc có đường truyền cực đại ở bước sóng khoảng 540 nm.

Cuvet có độ dày 10 mm.

C.5 Cách tiến hành

C.5.1 Xây dựng đường chuẩn

C.5.1.1 Dung dịch chuẩn: Dùng pipet lấy lần lượt 1,0 mL; 2,0 mL; 5,0 mL; 10,0 mL và 15,0 mL dung dịch chuẩn Cr (VI) vào các bình định mức dung tích 50 mL.

Thêm 5 mL dung dịch chỉ thị và 5 mL hydrochloric acid nồng độ 0,04 mol/L. Pha loãng bằng nước đến thể tích khoảng 40 mL. Làm nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng, thêm nước đến vạch và lắc đều.

Các dung dịch chuẩn thu được lần lượt chứa: 5; 10; 25; 50 và 75 μg Cr (VI).

C.5.1.2 Đường chuẩn: Xây dựng đường chuẩn bằng cách biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang đo được của dung dịch và hàm lượng Cr (VI) tương ứng.

Đường chuẩn phải là đường thẳng tuyến tính, phải được kiểm tra thường xuyên, nhất là mỗi khi thay đổi thuốc thử.

C.5.2 Phân tích

C.5.2.1 Mẫu trắng: Mẫu trắng sử dụng nước thay cho dịch lọc và được chuẩn bị như mô tả trong 2.4.2.3.

C.5.2.2 Chiết: Cân 25,0 g xi măng, chuyển vào cốc dung tích 100 mL, thêm 25,0 g nước. Trộn hỗn hợp bằng cách sử dụng máy khuấy hoặc máy lắc trong khoảng thời gian (15 ± 1) min. Lọc hút chân không hỗn hợp qua cốc lọc khô vào bình hứng khô.

C.5.2.3. Phép đo: Dùng pipet lấy 5,0 mL dịch lọc cho vào cốc dung tích 100 mL. Thêm 5,0 mL dung dịch chỉ thị và 20 mL nước, lắc đều. Thêm khoảng 0,2 mL đến 0,6 mL (tương ứng với 5 đến 15 giọt) dung dịch hydrochloric acid nồng độ 1,0 mol/L để điều chỉnh pH của dung dịch về pH từ 2,1 đến 2,5 (kiểm tra bằng máy đo pH (5.6)). Thời gian thực hiện các thao tác từ thêm dung dịch chỉ thị đến điều chỉnh pH phải được hoàn thành trong vòng 30 s. Ghi lại giá trị pH. Chuyển dung dịch thu được vào bình định mức dung tích 50 mL. Làm nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng và thêm nước đến vạch định mức, lắc đều.

Sau khi thêm dung dịch chỉ thị khoảng từ 15 min đến 30 min, tiến hành đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng 540 nm, hiệu chỉnh bằng mẫu trắng,.

CHÚ THÍCH: Thời gian tối ưu để đo độ hấp thụ quang là sau 20 min kể từ khi thêm chỉ thị

C.6 Tính toán kết quả

Tìm hàm lượng Cr (VI) trong dung dịch từ đường chuẩn. Tính hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của xi măng theo công thức sau:

$$x = \frac{y}{5}$$

Trong đó:

x là hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước của xi măng, tính bằng mg Cr (VI)/kg;

y là hàm lượng Cr (VI) tính bằng μg tìm được từ đường chuẩn.

C.7 Báo cáo kết quả

Kết quả là giá trị trung bình của hai phép thử, không được chênh lệch nhau quá 0,4 mg Cr (VI)/kg.

Kết quả được tính bằng mg Cr (VI)/kg với hai chữ số có nghĩa.

Khi thu được kết quả dưới 2 mg Cr (VI)/kg, thì trong báo cáo ghi là < 2 mg Cr (VI)/kg, và khi kết quả lớn hơn 15 mg Cr (VI)/kg, thì ghi trong báo cáo là > 15 mg Cr (VI)/kg.

C.8 Độ chụm và độ chính xác

Phải xác định rõ các giá trị độ lặp lại và độ tái lập.

C.9 Báo cáo

Báo cáo phải bao gồm ít nhất các thông tin sau:

- a) thông tin nhận diện mẫu;
- b) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) kết quả tính bằng mg Cr (VI)/kg;
- d) thời gian từ khi lấy mẫu đến khi phân tích và cách thức bảo quản mẫu;
- e) thông tin về các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục D

(Tham khảo)

Hướng dẫn phương pháp kiểm tra sàng lọc sử dụng chiết xuất bột nhão (2)

D.1 Ý nghĩa và công dụng

Phương pháp này thích hợp để xác định các hợp chất Cr (VI) hòa tan trong nước của xi măng và các sản phẩm có chứa xi măng, sử dụng hỗn hợp bột nhão gồm 10,0 g mẫu xi măng hoặc sản phẩm làm từ xi măng và 40 mL nước.

D.2 Nguyên tắc cơ bản của phương pháp

D.2.1 Cr (VI) oxi hóa 1,5 - diphenylcarbazine thành 1,5-diphenylcarbazon và tạo thành phức màu tím đỏ trong dung dịch nước với cực đại hấp thụ ở bước sóng 540 nm trên máy quang phổ. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch, từ đường chuẩn tính hàm lượng của Cr (VI) hòa tan trong nước.

D.2.2 Để loại bỏ các chất khử hoạt động (ví dụ như sulfide và sulfite), thêm dung dịch nước bromine bão hòa sau đó loại bỏ lượng bromine dư bằng cách đun sôi dung dịch.

D.3 Thiết bị, dụng cụ

D.3.1 Máy quang phổ.

D.3.2 Bếp điện, có thể duy trì ở nhiệt độ $(280 \pm 10) ^\circ\text{C}$.

D.3.3 Pipet, dung tích 10 mL và 20 mL.

D.3.4 Cuvet, dày 1 cm.

D.3.5 Bình định mức, dung tích 100 mL và 1 000 mL.

D.3.6 Pipet chia vạch, dung tích 2 mL và 5 mL.

D.3.7 Bình cổ rộng, dung tích 250 mL.

D.3.8 Máy khuấy từ, có thanh khuấy từ.

D.3.9. Phễu lọc bằng sợi thủy tinh, độ xốp 3 và bình thu.

D.3.10 Các loại cốc và ống đong.

D.3.11 Cân, cân phân tích có thể cân chính xác đến $\pm 0,0005$ g.

D.4 Hóa chất

D.4.1 Hóa chất có độ tinh khiết phân tích; nước cất hoặc nước có cùng độ tinh khiết được sử dụng.

TCVN xxxx-10:xxxx

D.4.2 Dung dịch diphenylcarbazine: hòa tan 1 g 1,5 - diphenylcarbazine (DPC), $(C_6H_5NHNH)_2CO$, trong 100 mL acetone và acid hóa bằng một giọt acetic acid. Đựng dung dịch trong chai thủy tinh tối màu. Ổn định dung dịch ở nhiệt độ 4 °C trong tủ lạnh khoảng 2 tuần và chỉ sử dụng dung dịch khi không bị biến màu.

D.4.3 Dung dịch hydrochloric acid: Pha loãng hydrochloric acid đậm đặc bằng nước theo tỷ lệ 1:1.

D.4.4 Dung dịch bromine bão hòa: Thêm dần bromine vào nước và lắc đều cho đến khi dung dịch bão hòa (xem D.8).

D.4.5 Dung dịch sodium hydroxide 15 %: Dung dịch sodium hydroxide, NaOH, 15% (% theo khối lượng), được chuẩn bị trước.

D.4.6 Dung dịch gốc Cr (VI): Hòa tan 2829 mg potassium dichromate $K_2Cr_2O_7$, trong nước và chuyển vào bình định mức dung tích 1 000 mL, thêm nước đến vạch, lắc đều. Dung dịch này chứa 1 mg Cr (VI) trong 1 mL.

D.4.7 Dung dịch chuẩn Cr (VI): Dùng pipet lấy 5 mL dung dịch gốc Cr (VI) cho vào bình định mức dung tích 1 000 mL và pha loãng bằng nước đến vạch định mức, lắc đều. Dung dịch này chứa 5 µg Cr (VI) trong 1 mL.

D.5 Xây dựng đường chuẩn

D.5.1 Khái quát

Nếu không chắc chắn liệu phép phân tích có nên được tiến hành với định hướng có xét hoặc không xét đến chất khử hay không thì phải áp dụng cả hai quy trình. Nếu các kết quả là tương tự nhau, có thể sử dụng phương pháp không xét đến chất khử.

D.5.2 Xây dựng đường chuẩn có sử dụng chất khử

D.5.2.1 Dùng pipet lấy các thể tích 0,5 mL; 1,0 mL; 1,5 mL; 2,0 mL; 3,0 mL và 4,0 mL dung dịch chuẩn Cr (VI) cho vào lần lượt các bình nón cổ rộng. Các thể tích này tương ứng với lượng Cr (VI) lần lượt là 2,5 µg; 5,0 µg; 7,5 µg; 10,0 µg; 15,0 µg và 20,0 µg. Sử dụng một bình nón khác để làm mẫu trắng.

D.5.2.2 Với mỗi phần dung dịch, pha loãng với khoảng 40 mL nước, rồi thêm vào 5 mL dung dịch bromine. Dung dịch xuất hiện màu vàng rõ rệt. Sau đó, thêm tiếp 2 mL dung dịch sodium hydroxide và lắc kỹ. Đun sôi các dung dịch trong khoảng thời gian 1 min và để nguội trong khoảng 5 min. Thêm 2 mL dung dịch hydrochloric acid đến khi xuất hiện màu vàng rõ rệt. Nếu không xuất hiện màu vàng, thêm tiếp 2 mL dung dịch hydrochloric acid. Loại bỏ bromine khỏi dung dịch bằng cách đun sôi, chú ý dừng đun ngay sau khi dung dịch mất màu. Sau khi đun sôi, độ pH của dung dịch phải nằm trong khoảng từ 1 đến 2. Nếu không đạt được giá trị này, cần phải điều chỉnh lại bằng hydrochloric acid.

CẢNH BÁO - Xem D.8 về đảm bảo sức khỏe và mức độ an toàn.

D.5.2.3 Sau khi làm nguội, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 100 mL, thêm 2 mL dung dịch diphenylcarbazide và thêm nước đến vạch, lắc đều. Sau 15 min, đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 540 nm, dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng.

D.5.2.4 Quy trình xây dựng đường chuẩn được thực hiện bằng cách thử nghiệm ít nhất hai lần với mỗi dung dịch chuẩn. Trong đường chuẩn, độ hấp thụ quang được coi là một hàm số của nồng độ.

D.5.3 Xây dựng đường chuẩn không sử dụng chất khử

D.5.3.1 Dùng pipet lấy các thể tích 0,5 mL; 1,0 mL; 1,5 mL; 2,0 mL; 3,0 mL và 4,0 mL dung dịch chuẩn Cr (VI) cho vào lần lượt các bình nón cổ rộng. Các thể tích này tương ứng với lượng Cr (VI) lần lượt là 2,5 µg; 5,0 µg; 7,5 µg; 10,0 µg; 15,0 µg và 20,0 µg Cr (VI). Sử dụng một bình nón khác để làm mẫu trắng.

D.5.3.2 Với mỗi phần dung dịch, pha loãng với khoảng 40 mL nước, thêm 2 mL dung dịch hydrochloric acid. Độ pH của các dung dịch phải nằm trong khoảng từ 1 đến 2. Nếu không đạt được giá trị này, cần phải điều chỉnh lại bằng hydrochloric acid.

D.5.3.3 Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 100 mL, thêm 2 mL dung dịch diphenylcarbazit và thêm nước đến vạch, lắc đều. Sau 15 min đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 540 nm, dung dịch so sánh là dung dịch mẫu trắng

D.5.3.4 Quy trình xây dựng đường chuẩn được thực hiện bằng cách thử nghiệm ít nhất hai lần với mỗi dung dịch chuẩn. Trong đường chuẩn, độ hấp thụ quang được coi là một hàm số của nồng độ.

D.6 Chuẩn bị và phân tích mẫu

D.6.1 Cân 10,0 g mẫu xi măng hoặc sản phẩm làm từ xi măng (chính xác đến 0,01 g), cho vào cốc thủy tinh dung tích 250 mL, thêm 40 mL nước và khuấy mạnh hỗn hợp trong (15 ± 1) min (cánh khuấy 40 mm, tốc độ khuấy 300 r/min). Lượng nước có thể thay đổi theo yêu cầu. Ngay sau khi kết thúc 15 min, lọc hút huyền phù qua phễu lọc khô (D 3.9), dung tích phễu lọc 125 mL vào bình khô mà không cần tráng rửa. Sau đó, dùng pipet lấy 20 mL dịch lọc thu được và được xử lý theo phần cuối tại mục D.5 "Xây dựng đường chuẩn". Nếu dịch lọc có màu vàng đậm thì nên lấy lượng thể tích nhỏ hơn.

D.6.2 Đối với các chế phẩm gốc xi măng, nếu dịch lọc đục mà không xử lý được bằng cách lọc đơn giản thì phải tiến hành ly tâm, sau đó tiếp tục lọc qua giấy lọc mịn. Mẫu trắng được sử dụng là dịch lọc từ mẫu tương tự nhưng không thêm diphenylcarbazide.

D.6.3 Nếu dung dịch cuối cùng vẫn bị đục, thì phải tiến hành lọc trước khi đo độ hấp thụ quang.

D.7 Đánh giá và diễn giải

D.7.1 Từ đường chuẩn suy ra được các giá trị Cr (VI) tương ứng.

D.7.2 Để đánh giá, có thể sử dụng phương trình sau:

Công thức:

$$\text{Cr(VI)}_{\text{soluble}} = \frac{C \times V_1}{M \times V_2}$$

Trong đó:

Cr (VI)_{soluble} là hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước, tính bằng ppm;

C là hàm lượng Cr (VI) trong bình định mức dung tích 100 mL, tính bằng µg;

V₁ là thể tích nước trong đó mẫu ban đầu được khuấy thành dạng huyền phù, tính bằng mL;

V₂ là thể tích dịch lọc được chuyển vào bình định mức, tính bằng mL;

M là khối lượng của mẫu xi măng, tính bằng g.

CHÚ THÍCH: Đối với các chế phẩm chứa xi măng, M là khối lượng của phần xi măng trong mẫu huyền phù, tính bằng g.

D.8 Sức khỏe và mức độ an toàn

CẢNH BÁO - Bromine có tính ăn mòn, độc hại khi hít phải và gây bỏng nặng. Chỉ sử dụng tại khu vực có hệ thống thông gió hiệu quả, có trang bị bộ phận hấp thụ ngay tại lỗ thông hơi. Ở một số nước Châu Âu, việc sử dụng bromine trong các phòng thí nghiệm nói chung bị hạn chế hoặc bị cấm. Có thể thay thế nước bromine bằng sodium peroxodisulfate (SPDS) làm chất oxi hóa. Việc sử dụng SPDS được mô tả trong 8.3 của phương pháp chuẩn.

Phụ lục E

(Tham khảo)

Hướng dẫn xác định khả năng khử chromium trong xi măng bằng phương pháp đo quang

E.1 Lời nói đầu

Phương pháp này, lần đầu tiên được phát triển, thừa nhận và công nhận sau nhiều nghiên cứu cơ bản về xi măng. Ngoài ra, thay cho phép đo quang, có thể sử dụng quy trình phân tích sử dụng Plasma cảm ứng.

E.2 Tóm tắt

Thêm dung dịch Cr (VI) tiêu chuẩn, được pha từ potassium dichromate, vào mẫu xi măng để xác định khả năng khử. Lắc mẫu và dung dịch trong khoảng thời gian 15 min, sau đó tiến hành lọc. Thêm acid sulfuric vào dịch lọc. Đo lượng Cr (VI) chưa bị khử và xác định khả năng khử.

E.3 Phạm vi áp dụng

Phương pháp này đã được triển khai thực hiện đối với các loại xi măng khử được bằng sắt (II) sunfate. Hiện chưa đánh giá được tính phù hợp của các chất có tính khử Cr (VI) khác. Phương pháp này cho phép đo khả năng khử Cr (VI) nằm trong khoảng từ 5 đến 50 mg Cr (VI)/ kg xi măng. Phương pháp này không thích hợp đối với xi măng có chứa các chất khử như sunfide.

E.4 Thiết bị, dụng cụ

E.4.1 Bình tam giác, dung tích 250 mL, bằng polyethylene có nắp đậy kín, đã được làm khô.

E.4.2 Phễu, đã được làm khô.

E.4.3 Giấy lọc, đường kính lỗ 6 μ m.

E.4.4 Bình chứa, dung tích 25 mL, bằng polyethylene, đã được làm khô.

E.4.5 Ống đong, dung tích 25 mL và 1 000 mL.

E.4.6 Pipet, dung tích 5 mL và 25 mL.

E.4.7 Máy lắc dạng bàn, ví dụ: Sartorius 500 ks.

E.4.8 Cân, cân phân tích, có thể cân chính xác đến $\pm 0,0005$ g.

E.4.9 Ống đong, dung tích 200 mL.

E.4.10 Máy quang phổ.

E.4.11 Tủ sấy, có khả năng làm việc ổn định ở nhiệt độ $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

E. 5 Thuốc thử

E.5.1 Sulfuric acid, H_2SO_4 , đậm đặc, nồng độ khoảng từ 95 % đến 97 %, khối lượng riêng khoảng $1,84 \text{ g/cm}^3$, khối lượng phân tử $98,08 \text{ g/mol}$.

E.5.2 Sulfuric acid, H_2SO_4 , dung dịch (1 + 9) hoặc nồng độ xấp xỉ 1,8 M: lấy khoảng 850 mL nước đã khử ion vào ống đong dung tích 1 000 mL, thêm tiếp 100 mL H_2SO_4 đậm đặc. Thêm tiếp nước khử ion đến vạch mức, khuấy đều. Chỉ sử dụng dung dịch trong thời gian không quá một năm.

E.5.3 Potassium dichromate, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, loại tinh khiết phân tích, khối lượng phân tử $294,19 \text{ g/mol}$. Làm khô potassium dichromate ở nhiệt độ $105 ^\circ\text{C}$ trong 1 h. Để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng.

E.5.4 Dung dịch Cr (VI) khối lượng phân tử $51,996 \text{ g/mol}$.

Pha chế các dung dịch 1 và dung dịch 2 dưới đây trước khi chúng được sử dụng gần hết để có thể kiểm tra nồng độ trước khi phân tích mẫu.

E.5.5 Dung dịch 1, có chứa 100 mg Cr (VI) trong 1 L

Cân $0,2829 \text{ g}$ potassium dichromate $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ đã được làm khô, hòa tan trong nước và chuyển vào bình định mức dung tích 1 000 mL. Pha loãng bằng nước khử ion đến vạch mức, lắc đều.

$$\text{số mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{0,2829}{294,19 \text{ g/mol}}$$

1 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2 \text{ mol Cr (VI)}$ nên, lượng Cr (VI) trong dung dịch 1 thu được là:

$$\frac{2 \times 0,2829 \times 51,996}{294,19} = 100 \text{ mg Cr (VI)/L}$$

Bảo quản dung dịch trong chai thủy tinh tối màu, có nắp kín. Chỉ sử dụng dung dịch trong thời gian không quá một năm.

E.5.6 Dung dịch 2, có chứa 50 mg Cr (VI) trong 1 lit

Cân $0,1414 \text{ g}$ potassium dichromate $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ đã được làm khô, hòa tan trong nước và chuyển vào bình định mức dung tích 1000 mL. Pha loãng bằng nước khử ion đến vạch mức, lắc đều.

$$\text{số mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{0,1414}{294,19 \text{ g/mol}}$$

Lượng Cr (VI) trong dung dịch 2 thu được là:

$$\frac{2 \times 0,1414 \times 51,996}{294,19} = 50 \text{ mg Cr (VI)/L}$$

Bảo quản dung dịch trong chai thủy tinh tối màu, có nắp kín. Chỉ sử dụng dung dịch trong thời gian không quá một năm.

E.5.7 Chuẩn hóa các dung dịch: Khi chuẩn bị các dung dịch làm việc, phải tuân thủ theo cách pha chế sau:

E.5.7.1 Dùng pipet lấy 5 mL dung dịch 1 và 5 mL dung dịch H_2SO_4 (1 + 9) vào bình định mức dung tích 25 mL, thêm nước khử ion trong đến vạch mức lắc đều.

E.5.7.2 Dùng pipet lấy 5 mL dung dịch 2 và 5 mL dung dịch H_2SO_4 (1 + 9) vào bình định mức dung tích 25 mL, thêm nước khử ion trong đến vạch mức lắc đều.

E.5.7.3 Ngay sau đó, tiến hành đo độ hấp thụ quang của các dung dịch trên máy quang phổ ở bước sóng 350 nm.

E.5.7.4 Tạo mẫu trắng: Pha loãng 5 mL dung dịch H_2SO_4 (1 + 9) bằng nước khử ion trong bình định mức dung tích 25 mL, thêm nước đến vạch mức lắc đều.

E.5.7.5 Tính các nồng độ theo cách “Tính toán” nêu bên dưới.

E.5.7.6 Kết quả đo khả năng khử Chromium của các dung dịch phải nằm trong khoảng từ -3 mg đến +3 mg Cr(VI)/kg. Nếu kết quả đo được nằm ngoài khoảng nêu trên thì cần phải chuẩn bị các dung dịch mới.

E.5.7.7 Ghi lại các kết quả.

E. 6 Quy trình

E.6.1 Cân vào hai bình Erlenmeyer khô, mỗi bình một lượng 25,00 g xi măng.

E.6.2 Dùng pipet lấy 25,00 mL dung dịch 1 cho vào một bình và lấy 25,00 mL dung dịch 2 vào bình còn lại. Đậy kỹ các bình.

E.6.3 Lắc các mẫu trong 15 min trên máy lắc dạng bàn.

E.6.4 Lọc mẫu qua phễu khô có gắn giấy lọc kích thước lỗ 6 μ m.

E.6.5 Dùng pipet lấy 5,00 mL dịch lọc cho vào bình định mức dung tích 25 mL.

E.6.6 Dùng pipet lấy 5,00 mL dung dịch H_2SO_4 (1 + 9) vào bình định mức nêu trên.

E.6.7 Pha loãng bằng nước đã khử ion đến vạch mức.

E.6.8 Lắc đều các dung dịch thu được và ngay lập tức đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng 350 nm bằng máy quang phổ. Tiến hành đo từ vùng nồng độ thấp đến vùng độ cao. Đo mỗi mẫu hai lần và chú ý kiểm tra để không có bọt khí trong cuvet khi đo.

E.6.9 Tạo mẫu trắng: Pha loãng 5 mL dung dịch H_2SO_4 (1 + 9) bằng nước khử ion trong bình định mức dung tích 25 mL, thêm nước đến vạch mức lắc đều.

E.7 Tính toán

TCVN xxxx-10:xxxx

Do không xác định hàm lượng Cr (VI) trong mẫu xi măng, nên đã thực hiện hai lần bổ sung Cr (VI) với hai nồng độ khác nhau. Sự khác biệt giữa các nồng độ này được sử dụng trong các phép tính.

Công thức:
$$RC = 50 - \frac{50 \times A_{50}}{A_{100} - A_{50}}$$

Trong đó:

RC là khả năng khử của chất khử có trong xi măng, tính bằng mg Cr (VI)/kg ;

50 là hiệu giữa 100 mg/L và 50 mg /L ;

A_{50} là độ hấp thụ của mẫu đối với dung dịch 2 ;

A_{100} là độ hấp thụ của mẫu đối với dung dịch 1.

E.8 Kết quả

Kết quả được xác định chính xác đến số nguyên (số không có phần thập phân) gần nhất.

CHÚ THÍCH : Độ chính xác giảm xuống rất đáng kể đối với khả năng khử trong vùng 5 và 50.

Trong trường hợp các mẫu có khả năng khử nhỏ hơn 5, phải sử dụng phương pháp xác định hàm lượng Cr (VI) hòa tan trong nước được quy định trong tiêu chuẩn này.

Nước khử ion được sử dụng trong phân tích và cho tất cả các dung dịch phải được đun sôi để tránh tất cả các bọt khí trong cuvet khi đo trên máy quang phổ. Nếu vẫn phát sinh bọt, phải kiểm tra ống đựng.

Nếu tăng nồng độ của các dung dịch 1 và 2 theo bảng dưới đây, phương pháp này có thể được sử dụng để phân tích khả năng khử của xi măng lên đến trên 50 mg Cr (VI) /kg.

Bảng E.1 Giới hạn tăng nồng độ của các dung dịch

Khoảng đo RC (mg Cr (VI)/kg)	Dung dịch 1 (mg Cr (VI)/L)	Dung dịch 2 (mg Cr (VI)/L)
5 đến 50	100	50
50 đến 100	200	100
100 đến 150	300	150

Các tính toán sau đó sẽ được điều chỉnh cho phù hợp với bảng E.1.

E.9 Kiểm soát thiết bị

Thiết bị phải được kiểm soát bằng "tự kiểm tra" ít nhất một tháng một lần. Tiến hành phân tích mẫu kiểm tra cùng với các mẫu thử.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Khả năng khử xi măng, Aalborg Portland, Đan Mạch
- [2] Xác định khả năng khử chromate của xi măng. *Bestämning av kromatreducerande kapacitet hos cement* - Cementa Research AB (Gun Pettersson och Kerstin (Larsson) Nyberg. 1987-10-22
- [3] Thí nghiệm trong nghiên cứu xi măng, Slite, Gotland, Thụy Điển
- [4] Quy định (EC) số 1907/2006 của Nghị viện Châu Âu và của Hội đồng ngày 18 tháng 12 năm 2006 liên quan đến Đăng ký, Đánh giá, Cấp phép và Hạn chế Hóa chất (REACH), thành lập Cơ quan Hóa chất Châu Âu, sửa đổi Chỉ thị 1999/45 / EC và bãi bỏ Quy định của Hội đồng (EEC) số 793/93 và Quy định của Ủy ban (EC) số 1488/94 cũng như Chỉ thị của Hội đồng 76/769 / EEC và Chỉ thị của Ủy ban 91/155 / EEC, 93/67 / EEC, 93 / 105 / EC và 2000/21 / EC
- [5] Tiêu chuẩn Đan Mạch DS 1020 - xem Phụ lục C
- [6] Phương pháp TRGS 613 do Ủy ban Vật liệu Nguy hiểm của Đức phát triển nhằm hỗ trợ các Quy định Công nghiệp về Vật liệu Nguy hiểm - xem Phụ lục D
- [7] Phương pháp 'màu cố định' của Hiệp hội Xi măng Anh, Nhóm công tác về các yếu tố BCA Trace, Riverside House, 4 Meadows Business Park, Station Approach, Blackwater, Camberley, Surrey GU17 9AB, Vương quốc Anh, tháng 12 năm 1991
- [8] Dự thảo phương pháp sản xuất bởi CEN / TC193 / WG1, tài liệu tham khảo N680, Chất kết dính - Xác định chromate hòa tan trong nước trong chất kết dính gốc xi măng bằng sắc ký ion, tháng 11 năm 2003.
- [9] ID-215, được phát triển bởi Cơ quan Quản lý An toàn và Sức khỏe Nghề nghiệp, Chi nhánh Phát triển Phương pháp Vô cơ, Trung tâm Kỹ thuật Hồ muối OSHA, Thành phố Salt Lake, Utah, Hoa Kỳ, tháng 6 năm 1998.
- [10] HIỆP HỘI XI MĂNG PORTLAND HOA KỲ. Báo cáo Nghiên cứu và Phát triển Số 2554 "Xem xét và đánh giá các phương pháp phân tích để xác định chromium hóa trị sáu trong xi măng thủy lực và clinker" của Waldemar A. Klemm. Hiệp hội xi măng Portland, Skokie: 2003
- [11] CEN / TR 14589, Đặc tính của chất thải - Tài liệu Quốc gia - Đặc điểm kỹ thuật của Chromium (VI) trong ma trận chất rắn