

DỰ THẢO XIN Ý KIẾN

TCVN xxxx-4:xxxx

Xuất bản lần 1

**PHƯƠNG PHÁP THỬ XI MĂNG -
PHẦN 4: ĐỊNH LƯỢNG CÁC CẤU TỬ**

Methods of testing cement

Part 4: Quantitative determination of constituents

Mục lục	Trang
1 Phạm vi áp dụng	7
2 Tài liệu viện dẫn	9
3 Yêu cầu chung đối với thử nghiệm	9
3.1 Số lần thử nghiệm	9
3.2 Xác định khối lượng không đổi.....	10
3.3 Biểu thị khối lượng và kết quả.....	10
3.4 Độ lặp lại và độ tái lập	10
4 Chuẩn bị mẫu xi măng	11
5 Thuốc thử	11
6 Xác định hàm lượng các cấu tử xi măng	11
6.1 Khái quát	11
6.2 Phương pháp hòa tan chọn lọc.....	12
7 Xác định hàm lượng các cấu tử đối với xi măng có ba cấu tử.....	18
7.1 Khái quát	18
7.2 Xác định hàm lượng xỉ	19
7.3 Xác định hàm lượng tro bay silic.....	28
7.4 Xác định hàm lượng puzolan tự nhiên	30

Lời nói đầu

TCVN xxxx-4:xxxx được xây dựng trên cơ sở CEN/TR 196 – 4: 2007.

TCVN xxxx-4: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 4: Định lượng các cấu tử

Methods of testing cement –

Part 4: Quantitative determination of constituents

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp xác định hàm lượng của hầu hết các cấu tử có trong thành phần các loại xi măng được nêu trong EN 197-1.

Về nguyên tắc, phương pháp mô tả tại Điều 6 áp dụng cho tất cả các loại xi măng, kể cả số lượng và tính chất của các cấu tử. Tuy nhiên, trên thực tế chỉ áp dụng cho các loại xi măng được định nghĩa trong Bảng 1.

Phương pháp tại Điều 6 nên được coi là phương pháp lựa chọn và dựa trên sự hòa tan có chọn lọc tuần tự của các thành phần cấu tử - thường là chưa biết rõ số lượng và không thể tách chúng riêng biệt để phân tích cùng lúc với xi măng.

Phương pháp lựa chọn này có khả năng định lượng (theo khối lượng): clinker xi măng pooc lăng, xỉ lò cao, tro bay silic, puzolan tự nhiên, đá vôi, silica fume và các chất điều chỉnh thời gian đông kết có trong các loại xi măng thuộc các loại được nêu trong Bảng 1. Bảng này được trích một phần từ Bảng 1 của EN 197-1.

Bảng 1: Các loại xi măng thông dụng được quy định trong EN 197-1

Loại xi măng	Tên gọi	Ký hiệu	Không bao gồm
CEM I	Xi măng pooc lăng	CEM I	
CEM II	Xi măng pooc lăng xỉ	CEM II/A-S CEM II/B-S	
	Xi măng pooc lăng silica fume	CEM II/A-D	
	Xi măng pooc lăng puzolan	CEM II/A-P CEM II/B-P	
	Xi măng pooc lăng tro bay	CEM II/A-V CEM II/B-V	
	Xi măng pooc lăng đá vôi	CEM II/A-L hoặc LL*	

Loại xi măng	Tên gọi	Ký hiệu	Không bao gồm
		CEM II/B-L hoặc LL*	
	Xi măng pooc lăng hỗn hợp	CEM II/A-M CEM II/B-M	Đá vôi Đá phiến sét nung
CEM III	Xi măng xỉ lò cao	CEM III/A CEM III/B CEM III/C	
CEM IV	Xi măng puzolan	CEM IV/A CEM IV/B	
CEM V	Xi măng hỗn hợp	CEM V/A CEM V/B	

* Phương pháp này không phân biệt được đá vôi loại L và LL.

CHÚ THÍCH 1: Đối với xi măng chứa tro bay calcium, đá phiến sét hoặc các cấu tử có chứa một phần các khoáng tương tự clinker, cần phải nghiên cứu thêm đặc tính của các cấu tử đó trước khi áp dụng phương pháp này.

Phương pháp lựa chọn có những hạn chế như đã nêu và không được coi là phương pháp để xác định hàm lượng cấu tử clinker tách biệt với các cấu tử khác. Hàm lượng clinker được xác định 'theo dấu hiệu đặc trưng khác biệt' và nếu các cấu tử thành phần có chứa một phần các pha tương tự như các pha có trong clinker có thể gây ảnh hưởng dẫn đến việc khó có thể giải thích kết quả thu được.

Trong trường hợp thu được các kết quả bất thường, cần tiến hành thêm các khảo sát nêu tại (6.2.5.4).

Bất kỳ phương pháp nào khác có cùng mục tiêu và được sử dụng trong điều kiện không có sẵn các cấu tử thành phần để phân tích riêng biệt, có thể được coi là phương pháp thay thế cho phương pháp lựa chọn nếu kết quả thu được là tương đương và các thông số thống kê đưa ra là phù hợp.

Trong một số trường hợp riêng lẻ, khi phòng thí nghiệm thông báo chính thức là:

- Xi măng chỉ chứa hai cấu tử: khi đó, phương pháp này sẽ được đơn giản hóa rất nhiều do chỉ cần xác định hàm lượng chất điều chỉnh thời gian đông kết đã sử dụng (R) là đủ để tính hàm lượng clinker bằng cách tính hiệu số;
- Xi măng chỉ chứa ba cấu tử gồm: chất điều chỉnh thời gian đông kết, clinker và một trong ba thành phần: xỉ, puzolan hoặc tro bay silic. Trong Điều 7 đưa ra một số phương pháp là các dạng của phương pháp lựa chọn, còn các phương pháp khác dựa trên sự phân tách vật lý của các cấu tử và dựa trên các nguyên tắc phân tích khác nhau.

CHÚ THÍCH 2: Tiêu chuẩn này chấp nhận sử dụng thuật ngữ sau đây cho các cấu tử chính:

- Clinker xi măng pooc lăng theo EN 197-1 được gọi là clinker;

- Xi lò cao dạng hạt theo EN 197-1 được gọi là xi;
- Các puzolan tự nhiên theo EN 197-1 được gọi là puzolan;
- Tro bay silic theo EN 197-1 được gọi là tro bay;
- Calcium sulfat theo EN 197-1 được gọi là chất điều chỉnh thời gian đông kết.

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).

EN 196-2, *Phương pháp thử xi măng - Phần 2: Phân tích hóa học của xi măng*

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

TCVN ... (EN 197-1) *Xi măng - Phần 1: Thành phần, yêu cầu kỹ thuật và tiêu chí phù hợp đối với các loại xi măng thông dụng*

TCVN 8244 (ISO 3534), *Thống kê học - Từ vựng và ký hiệu*

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*

3 Yêu cầu chung đối với thử nghiệm

3.1 Số lần thử nghiệm

Để thực hiện tính toán hàm lượng của các cấu tử xi măng, đối với mỗi chỉ tiêu phân tích cần phải tiến hành hai thử nghiệm. Các chỉ tiêu phân tích gồm:

- Đối với phương pháp lựa chọn là hòa tan chọn lọc (Điều 6):

Xác định hàm lượng sulfur trioxide (SO_3), hàm lượng carbon dioxide (CO_2), hàm lượng cặn còn lại sau khi hòa tan mẫu bằng dung dịch EDTA và bằng dung dịch nitric acid, hàm lượng sulfide (S^{2-}) có trong xi măng và trong phần cặn khi hòa tan bằng dung dịch EDTA;

- Đối với các phương pháp phân tích xi măng chứa ba cấu tử (Điều 7):

Xác định hàm lượng sulfur trioxide (SO_3), hàm lượng carbon dioxide (CO_2), hàm lượng mất khi nung, hàm lượng calcium oxide (CaO), magnesium oxide (MgO), manganese oxide (MnO), sulfide (S^{2-}) và hàm lượng cặn không tan. Tùy thuộc vào phương pháp được sử dụng, chỉ tiến hành xác định một số chỉ tiêu nêu trên.

Đối với mỗi chỉ tiêu phân tích, chênh lệch giữa hai giá trị thu được phải nhỏ hơn hai lần độ lệch chuẩn lặp lại của chỉ tiêu này và kết quả được tính bằng trung bình cộng của hai giá trị. Nếu chênh lệch giữa hai giá trị lớn hơn hai lần độ lệch chuẩn lặp lại, phải thực hiện phép thử thứ ba, kết quả được tính bằng trung bình cộng của hai giá trị gần sát nhau nhất.

TCVN xxxx-4:xxxx

Bởi vậy, đối với phương pháp lựa chọn bằng hòa tan chọn lọc, chỉ cần thực hiện một phép tính để xác định định lượng các cấu tử, đặc biệt là đối với clinker.

Tương tự như vậy, đối với các phương pháp phân tích xi măng có ba cấu tử, chỉ cần một phép tính có thể xác định được hàm lượng của cấu tử có tính chất thủy lực hoặc cấu tử có tính chất puzolan.

Độ lệch chuẩn lặp lại của các chỉ tiêu phân tích khác nhau được nêu trong EN 196-2, như sau:

Chỉ tiêu phân tích	Độ lệch chuẩn đối với độ lặp lại (tính bằng % theo khối lượng)
SO ₃	0,07
CO ₂	0,07
a (cặn không tan trong EDTA)	0,50
b (cặn không tan trong HNO ₃)	0,11
S ²⁻	0,02
CaO	0,18
MgO	0,15
MnO	0,003
Cặn không tan	0,10
Mất khi nung	0,04

3.2 Xác định khối lượng không đổi

Khối lượng không đổi đạt được khi lặp lại quá trình nung trong khoảng 15 min, làm nguội, cân mà hiệu số giữa hai lần cân liên tiếp không lớn hơn 0,000 5 g.

3.3 Biểu thị khối lượng và kết quả

Biểu thị khối lượng bằng gam, chính xác đến 0,000 1 g.

Biểu thị kết quả, tính bằng giá trị trung bình của hai phép xác định (xem 3.1) hàm lượng của các cấu tử được tính bằng phần trăm, chính xác đến một chữ số thập phân.

3.4 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 (các) độ lệch chuẩn lặp lại và (các) độ lệch chuẩn tái lập, tính bằng phần trăm tuyệt đối, luôn gắn với hàm lượng clinker trong phương pháp chung xác định hàm lượng các cấu tử bằng cách hòa tan chọn lọc, hàm lượng của cấu tử có tính chất thủy lực và hàm lượng cấu tử có tính chất puzolan trong phương pháp phân tích xi măng ba cấu tử.

4 Chuẩn bị mẫu xi măng

Trước khi phân tích, mẫu phòng thí nghiệm được lấy theo quy định của TCVN xxxx-7 (EN 196-7) và xử lý để thu được mẫu thử.

Chi tiết về cách xử lý mẫu là khác nhau tùy theo phương pháp xác định sử dụng và được chỉ định thực hiện trước khi bắt đầu mỗi quy trình (xem 6.2.4.1; 7.2.1.4.1; 7.2.2.3.1; 7.3.1.4.1; 7.4.1.4.1 và 7.4.2.4.1).

5 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.

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

Khối lượng riêng của chất lỏng và thuốc thử dạng lỏng đậm đặc được biểu thị bằng “ ρ ”, tính bằng g/cm³ ở 20 °C.

Mức độ pha loãng luôn được biểu diễn dưới dạng phép cộng thể tích, ví dụ: hydrochloric acid loãng (1 + 2) có nghĩa là 1 thể tích hydrochloric acid đậm đặc được pha với 2 thể tích nước.

6 Xác định hàm lượng các cấu tử xi măng

6.1 Khái quát

Phương pháp này áp dụng cho xi măng có nhiều cấu tử như:

- Clinker;
- Các cấu tử có tính chất thủy lực, các cấu tử có tính chất puzolan hoặc các cấu tử trợ;
- Chất điều chỉnh thời gian đông kết.

Các cấu tử xác định theo phương pháp này được phân loại như sau:

- Chất điều chỉnh thời gian đông kết;
- Clinker;
- Xi;
- Các cấu tử khác chứa calcium như đá vôi, đá phấn (hỗn hợp đá vôi và thạch cao), hoặc các vật liệu thu được từ quá trình công nghệ sản xuất clinker.
- Các cấu tử khác chứa silic như hỗn hợp đá silic, puzolan tự nhiên, tro bay silic, silica fume.

Như vậy, về nguyên tắc, sẽ có năm loại cấu tử nhưng

TCVN xxxx-4:xxxx

- một vài cấu tử, phần lớn là đá vôi hoặc đá silic có thể chứa một hoặc vài thành phần có cùng bản chất nhưng không thể xác định chúng một cách riêng biệt được.
- những cấu tử khác chứa calcium hoặc silic cũng có thể có đồng thời trong xi măng, ví dụ: đá phấn có lẫn đá silic; một số tro bay silic và puzolan có thành phần tương tự như tro bay calcium. Do đó, phương pháp này không thể xác định chính xác các thành phần cấu tử xi măng vì có thể hàm lượng của mỗi loại đã bị loại khác làm sai lệch đi.

Nếu cần xác định (phân biệt) nguồn gốc của các cấu tử chứa calcium hoặc cấu tử chứa silic một cách chính xác hơn, thì cần có thêm điều tra mở rộng có liên quan đến nhà sản xuất xi măng theo như mô tả tại (6.2.5.4).

Các kết quả thu được khi áp dụng phương pháp này có tính định lượng, bất kể tầm quan trọng tương đối của các cấu tử được xác định.

6.2 Phương pháp hòa tan chọn lọc

6.2.1 Nguyên tắc

Sau khi chuẩn bị, một phần mẫu xi măng được xử lý bằng dung dịch có chứa triethanolamin (TEA), diethylamin (DEA) và muối disodium dihydrate của ethylene-diamine-tetracetic acid (EDTA).

Một phần mẫu khác được xử lý bằng nitric acid loãng (xem Bảng 2).

Từ các kết quả thu được của hai phép hòa tan có chọn lọc này, kết hợp với các kết quả của phép xác định hàm lượng sulfur trioxide (SO_3), hàm lượng carbon dioxide (CO_2), hàm lượng sulfide (S^{2-}) của xi măng và hàm lượng cặn không tan trong dung dịch EDTA của mẫu, tính ra được hàm lượng các cấu tử.

Bảng 2 — Thuốc thử và thực hiện

Thuốc thử	Hoà tan	Không hoà tan
Dung dịch EDTA	Chất điều chỉnh thời gian đông kết Clinker Các cấu tử chứa calcium	Xỉ Puzolan Tro bay Các cấu tử chứa silic Silica fume
Nitric Acide	Chất điều chỉnh thời gian đông kết Clinker Các cấu tử chứa calcium Xỉ	Puzolan Tro bay Các cấu tử chứa silic Silica fume

6.2.2 Thuốc thử

a) Triethanolamine (TEA)	$N(CH_2CH_2OH)_3$ ($\rho = 1,12 \text{ g/cm}^3$)
b) EDTA	Muối disodium dihydrate của ethylene-diamine-tetracetic acid ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)
c) Diethylamine (DEA)	$(C_2H_5)_2NH$
d) Ethanol	C_2H_5OH
e) Nitric acid đậm đặc	HNO_3 (ρ khoảng từ 1,40 đến 1,42 g/cm^3)

6.2.3 Thiết bị, dụng cụ

- a) **Cân**, có thể cân với độ chính xác đến 0,000 1 g.
- b) **Tủ sấy**, có khả năng hoạt động ở nhiệt độ $(105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5)$ $^\circ\text{C}$, có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.
- c) **Nhiệt kế**, có khả năng đo ở nhiệt độ $(20 \pm 0,5)$ $^\circ\text{C}$.
- d) **Máy khuấy điện**, cánh khuấy bằng thủy tinh.
- e) **Giấy lọc làm bằng vi sợi thủy tinh**, kích thước lỗ xốp từ 1 μm đến 2 μm và đường kính tối đa 9 cm phù hợp với phễu của hệ thống lọc. Phía trên và phía dưới giấy lọc được gắn đai làm bằng poly tetra fluoro ethylen (PTFE) - được cấp kèm theo thiết bị - để thu gom các hạt nhỏ trên bộ lọc hiệu quả. Giấy lọc phải kháng cồn, kháng kiềm và được sấy khô đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ 105 $^\circ\text{C}$.
- f) **Giấy lọc**, có khả năng giữ lại các hạt có kích thước nằm trong khoảng từ 4 μm đến 12 μm , sử dụng trong trường hợp lọc tinh. Nếu cần, có thể dùng hai giấy lọc làm bằng vi sợi thủy tinh xếp chồng lên nhau.
- g) **Hệ thống lọc hút chân không**, có khả năng sử dụng với các loại giấy lọc làm bằng vi sợi thủy tinh.
- h) **Bình hút ẩm**, chứa magnesium perchlorate ($Mg(ClO_4)_2$) khan.
- i) **Dụng cụ thủy tinh đo thể tích**, có độ chính xác trong phân tích, nghĩa là loại A theo quy định tại ISO TCVN 7149 (ISO 385) và TCVN 7159 (ISO 835).
- j) **Dụng cụ thủy tinh thông thường**, cốc, bình, kính đồng hồ, v.v.
- k) **Chày, cối mã não**.
- l) **Sàng**, có kích thước lỗ 75 μm .

6.2.4 Cách tiến hành

6.2.4.1 Chuẩn bị mẫu thử

Xử lý mẫu xi măng (xem Điều 4) được lấy theo các quy định tại tiêu chuẩn TCVN xxx (EN 196-7) như sau:

Dùng dụng cụ chia mẫu hoặc bằng phương pháp chia tư lấy một lượng khoảng 20 g mẫu thử.

TCVN xxxx-4:xxxx

Không tách sắt ra khỏi mẫu thử trong quá trình chuẩn bị mẫu thử.

Nghiền mẫu trong cối mã não (6.2.3 k) cho đến khi lọt hết qua sàng có kích thước lỗ 75 μm (6.2.3.i).
Trộn đều để thu được mẫu thử đồng nhất.

Sấy mẫu khoảng 2 h trong tủ sấy (6.2.3 b)) và làm nguội trong bình hút ẩm (6.2.3 h)).

6.2.4.2 Chuẩn bị dung dịch EDTA

Pha 250 mL dung dịch triethanolamin (TEA) (6.2.2 a)) với 500 mL nước trong cốc có dung tích 2 000 mL. Hòa tan (93,00 \pm 0,02) g EDTA (6.2.2 b)) vào trong hỗn hợp này và để nguội đến nhiệt độ phòng. Chuyển hỗn hợp vào bình định mức dung tích 1 000 mL.

Đặt bình trong tủ hút, thêm nhanh 173 mL diethylamin (DEA) (6.2.2 c)), đậy nút và để nguội.

Thêm nước đến vạch định mức, lắc đều.

Dung dịch sử dụng được trong một tháng, bảo quản trong chai thủy tinh tối màu.

CẢNH BÁO: Diethylamine (DEA) là một chất rất dễ bay hơi và có thể gây độc nếu hít phải ở nồng độ đậm đặc. Do đó, cần phải chuẩn bị dung dịch này trong tủ hút, tránh xa mọi nguồn nhiệt hoặc nguồn lửa, đồng thời đeo kính và găng tay bảo hộ, thực hiện mọi thao tác càng nhanh càng tốt.

Ngoài ra, trong quá trình hòa tan xi măng, cần phải đậy kín cốc để tránh mọi nguy cơ hít phải và tránh thất thoát các thành phần dễ bay hơi có thể ảnh hưởng đến tác dụng đệm của dung dịch EDTA. Nếu vẫn xuất hiện mùi khó chịu thoát ra từ cốc đã được đậy kín, thì phải tiến hành thí nghiệm trong tủ hút, bao gồm cả quá trình lọc.

6.2.4.3 Hòa tan bằng dung dịch EDTA

Dùng pipet lấy 50 mL dung dịch đệm EDTA (6.2.4.2) vào cốc dung tích 1 000 mL, pha loãng bằng nước đến thể tích khoảng 800 mL.

Dùng máy khuấy (6.2.3 d) khuấy dung dịch với tốc độ khoảng 300 vòng /min.

Kiểm soát để nhiệt độ của dung dịch nằm trong khoảng (20 \pm 0,5) $^{\circ}\text{C}$ (6.2.3 c)).

Cân (0,5000 \pm 0,0200) g xi măng, chính xác đến \pm 0,000 1 g (m) rồi thêm dần lượng mẫu vừa cân được lên bề mặt dung dịch đã chuẩn bị ở trên. Trong quá trình thêm mẫu, cần khuấy dung dịch liên tục để tránh hình thành các phần bị vón cục, khó tan.

Sau 5 min, dừng khuấy, sử dụng đầu đũa thủy tinh để dầm nát các hạt vón còn sót trong dung dịch.

Đậy nắp cốc.

Tiếp tục khuấy trong (120 \pm 5) min, đồng thời duy trì nhiệt độ của dung dịch trong khoảng (20 \pm 0,5) $^{\circ}\text{C}$.

Giấy lọc cần được chuẩn bị trước khi lọc để tránh sai số do các vi sợi sợi thủy tinh bị mất đi trong quá trình xử lý tiếp theo. Rửa giấy lọc bằng nước, sấy khô trong tủ sấy, để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng rồi cân chính xác đến \pm 0,000 1 g (m_1).

Trải phẳng giấy lọc lên thiết bị lọc chân không (6.2.3 g)), làm ẩm giấy lọc bằng nước.

Lọc dung dịch qua giấy lọc ẩm hoặc giấy lọc ẩm hình nón (6.2.3 f)) bằng cách hút sao cho áp suất trong bình lọc không nhỏ hơn 33,5 kPa (250 mm Hg).

Rửa sạch que khuấy và cốc bằng nước, dùng đĩa thủy tinh có đầu bằng cao su để tách hết cặn rắn bám dính và chuyển hết chúng sang phễu lọc. Dùng nước để tráng phễu và gom cặn trên giấy lọc, rửa cặn trong phễu 5 lần bằng 10 mL nước, chú ý để nước chảy hết qua phễu giữa mỗi lần rửa. Cuối cùng rửa sạch phễu bằng ethanol (6.2.2 d)).

Cẩn thận lấy giấy lọc ra khỏi phễu và đặt lên đĩa (6.2.3 j)). Làm khô giấy lọc có chứa cặn trong tủ sấy (6.2.3 b)) trong 1 h. Sau đó, làm nguội trong bình hút ẩm (6.2.3 h)) trong 15 min, cân giấy lọc có chứa cặn, chính xác đến $\pm 0,0001$ g (m_2).

Giữ lại giấy lọc có chứa cặn trong hộp kín để có thể xác định được hàm lượng sulfide của cặn nếu có yêu cầu (xem 6.2.4.7).

6.2.4.4 Hòa tan bằng dung dịch nitric acid loãng

Lấy 120 mL nước cất vào cốc dung tích 400 mL. Dùng máy khuấy (6.2.3 d)) khuấy. Trong khi khuấy, thêm từ từ ($1,000 \pm 0,0200$) g xi măng, chính xác đến $\pm 0,0001$ g (m_3). Rải đều mẫu lên bề mặt dung dịch. Khuấy đều liên tục dung dịch để tránh tạo thành cục vón khó tan.

Sau 5 min dừng khuấy, nếu dung dịch còn các hạt vón, dầm nát chúng bằng đầu đĩa thủy tinh.

Tiếp tục vừa khuấy vừa thêm từ từ 80 mL dung dịch nitric acid loãng (1+ 9). Tiếp tục khuấy trong 30 min. Cần thực hiện quá trình hòa tan mẫu trong tủ hút nếu có sự hình thành của hydro sunfua (H_2S)

Lọc hỗn hợp qua giấy lọc làm bằng vi sợi thủy tinh đã được cân trước (m_4) (6.2.3 e)).

Tiến hành chuẩn bị giấy lọc, lọc và rửa giống như mô tả tại 6.2.4.3 để thu được phần cặn sau khi hòa tan.

Làm khô giấy lọc có chứa cặn trong tủ sấy (6.2.3 b)) trong 1 h.

Sau khi làm nguội trong bình hút ẩm (6.2.3 h)) trong 15 min, cân giấy lọc có chứa cặn, chính xác đến $\pm 0,0001$ g (m_5).

6.2.4.5 Hàm lượng sulfur trioxide

Xác định hàm lượng sulfur trioxide của xi măng theo phương pháp mô tả tại Điều 4.4.2 của EN 196-2.

6.2.4.6 Hàm lượng carbon dioxide

Xác định hàm lượng carbon dioxide của xi măng theo phương pháp mô tả tại Điều 4.5.17 của EN 196-2.

6.2.4.7 Hàm lượng sulfide

Xác định hàm lượng sulfide có trong xi măng (S_1) và hàm lượng sulfide có trong phần cặn (S_2) - thu được từ quá trình hòa tan EDTA - theo phương pháp được mô tả tại Điều 4.4.5 của EN 196-2.

CHÚ THÍCH: Để tăng độ chính xác của phương pháp xác định hàm lượng sulfide, cần lưu ý:

- S_1 được xác định trên lượng xi măng có khối lượng khoảng ($0,5000 \pm 0,0200$) g, chính xác đến $\pm 0,0001$ g;

TCVN xxxx-4:xxxx

- S_2 được xác định bằng cách lấy toàn bộ phần cặn từ quá trình hòa tan mẫu bằng EDTA, bao gồm cả phần giấy lọc (xem 6.2.4.3) và cho vào bình phản ứng để xác định. Khối lượng mẫu của phép xác định lúc đó được tính bằng ($m_2 - m_1$);
- Theo khuyến nghị tại chú thích trong mục 11.2 của EN 196-2, khi hàm lượng sulfide thấp thì cần lấy lượng xi măng lớn hơn để thử nghiệm.

6.2.5 Tính toán hàm lượng các cấu tử xi măng

6.2.5.1 Khái quát

Các thử nghiệm đã được thực hiện cho thấy, khi dựa trên mối liên hệ tỷ lệ lượng chính xác của các giá trị sulfur trioxide và carbon dioxide tương ứng để tính toán hàm lượng các chất điều chỉnh thời gian đông kết và hàm lượng các cấu tử chứa calcium, thường sẽ cho kết quả không chính xác khi so sánh với hàm lượng thực của các cấu tử này trong xi măng.

Nguyên nhân là do, chất điều chỉnh thời gian đông kết có thể bị mất nước một phần trong quá trình sản xuất xi măng và các cấu tử khác ngoài clinker vẫn có thể chứa một lượng nhỏ sulfur trioxide. Hơn nữa, các cấu tử chứa calcium thường có chứa các tạp chất khác. Do vậy, cần sử dụng thêm các hệ số được đúc kết từ thử nghiệm trong các phép tính toán.

Các hệ số được nêu cũng đã bao phủ cả trường hợp trong thực tế cấu tử silic hòa tan một phần trong nitric acid và xỉ không hòa tan hoàn toàn trong EDTA.

6.2.5.2 Tính toán hàm lượng cặn không hòa tan

Hàm lượng cặn không tan tính bằng phần trăm của mẫu thử đã được sấy khô;

Hàm lượng cặn không tan (a) thu được khi hòa tan bằng EDTA được tính theo công thức:

$$a = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó:

m là khối lượng của xi măng, tính bằng gam (g);

m_1 là khối lượng của giấy lọc, tính bằng gam (g);

m_2 là khối lượng của giấy lọc có chứa cặn, tính bằng gam (g).

Hàm lượng cặn không tan (b) thu được khi hòa tan mẫu bằng nitric acid được tính theo công thức:

$$b = \frac{m_5 - m_4}{m_3} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó:

m_3 là khối lượng của xi măng, tính bằng gam (g);

m_4 là khối lượng của giấy lọc, tính bằng gam (g);

m_5 là khối lượng của giấy lọc có chứa cặn, tính bằng gam (g).

6.2.5.3 Tính toán hàm lượng các cấu tử

Hàm lượng chất điều chỉnh thời gian đông kết (R) được tính theo công thức:

$$R = 1,6 \times S \quad (3)$$

Trong đó:

S là hàm lượng sulfur trioxide có trong xi măng.

Hàm lượng cấu tử chứa calcium (C) được tính theo công thức:

$$C = 2,0 \times c \quad \text{Nếu } c > 1 \quad (4a)$$

$$C = 0 \quad \text{Nếu } c \leq 1 \quad (4b)$$

Trong đó:

c là hàm lượng carbon dioxide có trong xi măng.

Hàm lượng cấu tử chứa silic (P) được tính theo công thức:

$$P = 1,05 \times b \quad \text{Nếu } b > 2 \quad (5a)$$

$$P = 0 \quad \text{Nếu } b \leq 2 \quad (5b)$$

Trong đó:

b là hàm lượng cặn không tan thu được khi hòa tan bằng nitric acid.

Hàm lượng xỉ (L) được tính theo công thức:

$$L = 0 \quad \text{Nếu } (a - b) \leq 1 \quad (6a)$$

$$L = 1,05 \times (a - b) \quad \text{Nếu } 1 < (a - b) < 30 \quad (6b)$$

$$L = \max (L_1, L_2) \quad \text{Nếu } (a - b) \geq 30 \quad (6c)$$

Trong đó:

$$L_1 = 1,05(a - b) \quad (7)$$

$$L_2 = 100 \times \frac{S_1(a - b)}{S_2 \times a} \quad (8)$$

Áp dụng công thức (8) nếu thỏa mãn điều kiện $100 \times S_1 \geq a \times S_2$

Nếu không thỏa mãn điều kiện $100 \times S_1 \geq a \times S_2$, tiến hành xác định lại giá trị S_1 , S_2 và a.

Trong đó:

S_1 là hàm lượng sulfide có trong xi măng;

S_2 là hàm lượng sulfide có trong phần cặn thu được khi hòa tan bằng EDTA.

Hàm lượng clinker (K) được tính theo công thức:

$$K = 100 - R - C - P - L \quad (9)$$

CHÚ THÍCH 1: Nếu muốn biết hàm lượng của các loại cấu tử trong xi măng trên cơ sở "không có chất điều chỉnh thời gian đông kết", phải nhân các giá trị thu được ở trên với hệ số: $100 / (100-R)$.

CHÚ THÍCH 2: Hàm lượng clinker, là cấu tử chính của tất cả các loại xi măng, được tính bằng hiệu số giữa 100% trừ đi tổng hàm lượng của các cấu tử khác.

6.2.5.4 Điều tra thêm

Kết quả được coi là bất thường, khi:

- Kết quả định lượng của một số cấu tử khác thường so với loại hoặc nhóm do nhà cung cấp đã công bố;
- Kết quả định lượng của một số cấu tử thể hiện tính đặc trưng của xi măng dẫn đến việc nhận dạng sai khác so với loại hoặc nhóm mà nhà cung cấp đã công bố.
- Có sử dụng cấu tử mới mà việc thử nghiệm định lượng theo phương pháp hiện có được coi là chưa đầy đủ;

Trong trường hợp kết quả bất thường thì hoặc tổ chức chứng nhận hoặc bất kỳ một tổ chức độc lập đã được các bên liên quan uỷ quyền thực hiện phân tích sẽ cần phải tiến hành điều tra bổ sung đối với đơn vị sản xuất xi măng trước khi ban hành kết quả.

6.2.6 Độ lặp lại và độ tái lập

Chỉ xác định độ chính xác của độ lặp lại và độ tái lập đối với hàm lượng clinker vì clinker có trong tất cả các chủng loại xi măng.

Nếu: $(a - b) < 30$ hoặc $(a - b) \geq 30$ và $L = L_1$ thì

Độ lệch chuẩn đối với độ lặp lại là 1%;

Độ lệch chuẩn đối với độ tái lập là 2%.

Nếu: $(a - b) \geq 30$ và $L = L_2$ thì:

Độ lệch chuẩn đối với độ lặp lại là 2%;

Độ lệch chuẩn đối với độ tái lập là 4%.

6.2.7 Định tính loại xi măng

Xác định loại xi măng đang khảo sát bằng cách so sánh các giá trị thu được với các giới hạn được nêu trong bảng 1 của EN 197-1.

7 Xác định hàm lượng các cấu tử đối với xi măng có ba cấu tử

7.1 Khái quát

Các phương pháp khác nhau được mô tả trong điều này chỉ áp dụng cho xi măng có ba cấu tử, là:

- Clinker;

- Duy nhất một cấu tử có tính chất thủy lực hoặc có tính puzolan (xỉ, puzolan, tro bay);
- (Các) Chất điều chỉnh thời gian đông kết.

Do đó, phương pháp này chỉ được sử dụng nếu cơ quan công nhận hoặc tổ chức độc lập được các bên liên quan ủy quyền thực hiện phân tích, có văn bản của nhà sản xuất xi măng xác nhận rằng trong xi măng không có bất kỳ cấu tử nào ngoài những cấu tử đã được liệt kê ở trên.

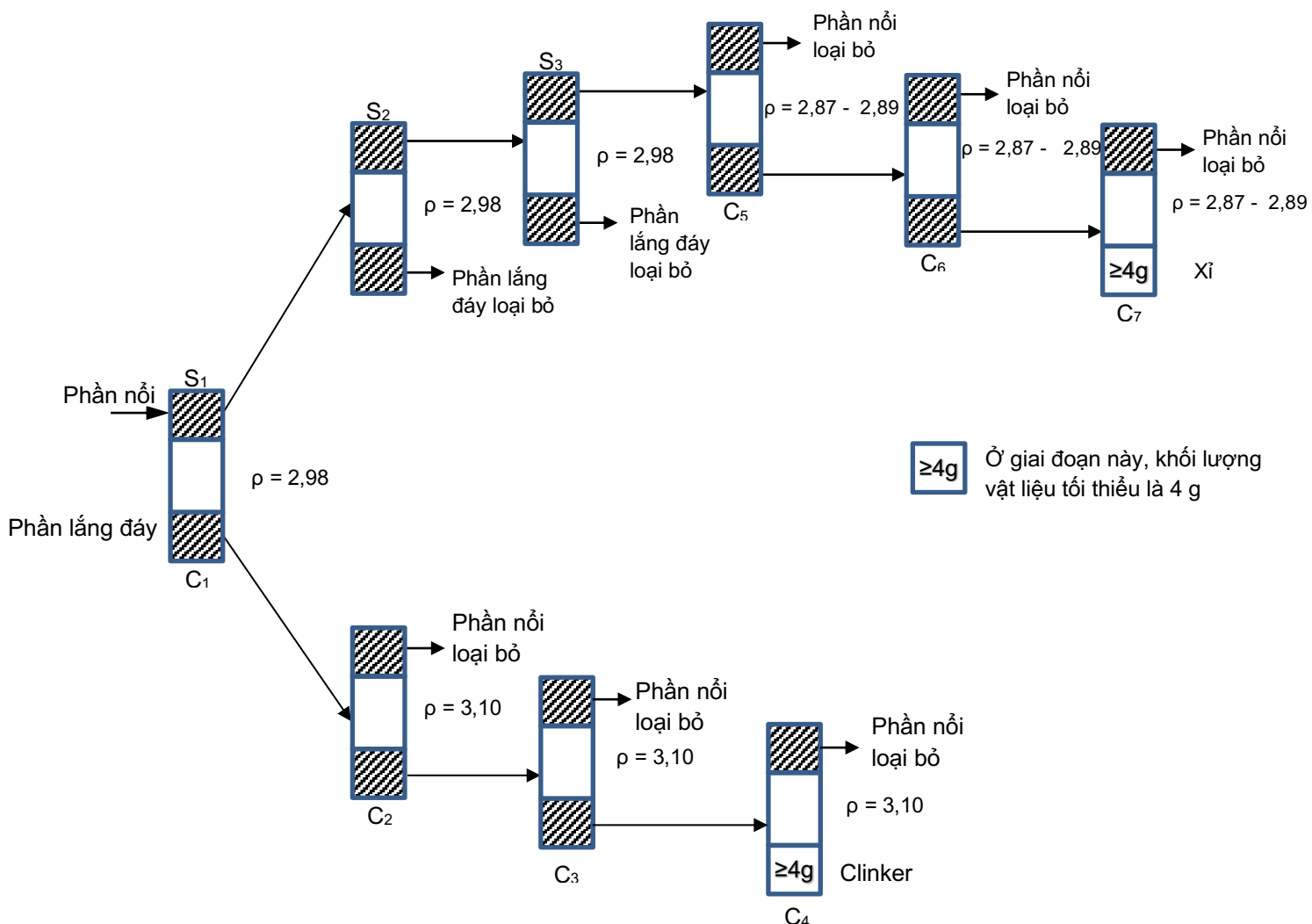
Trong Điều 7, một số phương pháp là các biến thể của phương pháp lựa chọn cùng với một số các phương pháp khác dựa trên sự phân tách vật lý của các cấu tử và các nguyên tắc phân tích khác nhau.

7.2 Xác định hàm lượng xỉ

7.2.1 Phương pháp tách bằng chất lỏng nặng

7.2.1.1 Nguyên tắc

Từ một phần mẫu thử xi măng, clinker và xỉ được tách càng sạch càng tốt bằng các chất lỏng nặng (xem Hình 1). Xác định hàm lượng ở vùng nồng độ nhỏ của một số chất có trong xi măng và trong các phần clinker và xỉ được tách ra. Sau đó, tính ra hàm lượng xỉ có trong xi măng.



Hình 1: Sơ đồ phân tách chất sử dụng chất lỏng nặng

7.2.1.2 Thuốc thử

a) Di-iodomethane ¹⁾ :	CH ₂ I ₂	(p = 3,31 to 3,32 g/cm ³)
b) Dibutyl phthalate:	C ₆ H ₄ (COOC ₄ H ₉) ₂	(p = 1,04 g/cm ³)
c) Bromoform ¹⁾ :	CHBr ₃	(p trong khoảng từ 2,88 đến 2,89 g/cm ³)
d) Ethanol:	C ₂ H ₅ OH	(cần tuyệt đối)
e) Diethyl ether:	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	

CẢNH BÁO Thuốc thử¹⁾ là độc hại và phải được xử lý cẩn trọng nhất bằng cách sử dụng găng tay an toàn trong tủ hút có gắn quạt thông gió.

7.2.1.3 Thiết bị, dụng cụ

- a) **Cân phân tích**, như (6.2.3.a).
- b) **Tủ sấy**, như (6.2.3.b)
- c) **Bộ lọc bằng thủy tinh siêu kết**, có đường kính lỗ trung bình nhỏ hơn 4 µm.
- d) **Máy ly tâm**, công suất ít nhất 1 000 vòng /min.
- e) **Sàng**, có kích thước lỗ nhỏ nhất là 32 µm và lớn nhất là 40 µm.
- f) **Sàng**, có kích thước lỗ 75 µm như (6,2,3 l).
- g) **Kính hiển vi phân cực**, có ánh sáng truyền qua với độ phóng đại tối thiểu là 100.
- h) **Bình hút ẩm**, như (6.2.3 h).
- i) **Dụng cụ thủy tinh đo thể tích**, xem (6.2.3 i).
- j) **Dụng cụ thủy tinh thông thường**, xem (6.2.3 j).

7.2.1.4 Quy trình

7.2.1.4.1 Chuẩn bị mẫu thử

Xử lý mẫu xi măng (khoảng 2kg - xem Điều 4) thu được theo các quy định tại TCVN xxxx-7 (EN 196-7) như sau:

Tiến hành sàng khô một lượng xi măng vừa đủ để thu được ít nhất 15 g mẫu có kích thước hạt nằm trong khoảng từ 32 µm đến 75 µm hoặc 40 µm đến 75 µm.

Sử dụng ethanol để sàng ướt phần thu được với sàng có kích thước lỗ nhỏ (32 µm hoặc 40µm) để loại bỏ các hạt mịn bị bám vào các hạt lớn hơn.

Rửa lại phần sót sàng một lần trong diethyl ether và sấy khoảng 2 h trong tủ sấy (7.2.1.3 b) và để nguội trong bình hút ẩm (7.2.1.3 h).

7.2.1.4.2 Tách các phần clinker và xỉ (xem Hình 1)

Chuyển phần hạt nhỏ của mẫu thành dạng huyền phù bằng cách sử dụng chất lỏng nặng (là hỗn hợp của di-iodomethane và dibutyl phthalate hoặc bromoform), có khối lượng riêng $2,98 \text{ g/cm}^3$, và lượng mẫu với nồng độ không vượt quá 4 g/100 mL chất lỏng.

Loại bỏ các hạt sắt bằng cách khuấy bằng đũa nam châm.

Chuyển phần huyền phù thu được vào ống ly tâm và ly tâm trong 5 min. Tách phần lắng đáy (C_1) ra khỏi phần nổi (S_1) ở phía trên bề mặt bằng cách đổ phần nổi này vào một ống ly tâm khác (sử dụng ống ly tâm cổ hẹp sẽ khiến cho việc thực hiện thao tác này đơn giản hơn). Thu lại phần lắng đáy (C_1) để tiếp tục làm sạch clinker.

Lặp lại thao tác tách hai lần, sau đó chuyển phần nổi phía trên (S_2) thành dạng huyền phù trong chất lỏng nặng có cùng tỷ trọng và ly tâm trong 5 min. Loại bỏ các chất cặn.

Đổ phần nổi mới nhất thu được (S_3) vào bộ lọc bằng thủy tinh thiêu kết (7.2.1.3 c), rửa hai lần bằng diethyl ether, làm khô trong tủ sấy 30 min và để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng.

7.2.1.4.3 Làm sạch thành phần clinker (C_4) (xem Hình 1)

Rửa cặn (C_1) thu được từ công đoạn ly tâm đầu tiên hai lần bằng diethyl ether trên bộ lọc bằng thủy tinh thiêu kết. Làm khô trong tủ sấy 30 min và để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng.

Khuếch tán bột thu được thành huyền phù trong chất lỏng có khối lượng riêng là $3,10 \text{ g/cm}^3$ (hỗn hợp của di-iodomethane và dibutyl phthalate hoặc bromoform) ở nồng độ không quá 4 g/100 mL chất lỏng đậm đặc. Chuyển vào ống ly tâm và ly tâm trong 5 min.

Sử dụng bộ lọc bằng thủy tinh thiêu kết để loại bỏ phần nổi phía ở trên và thu hồi chất lỏng từ các ống ly tâm. Thực hiện thêm ít nhất hai lần nữa quá trình: phân tán cặn trong chất lỏng nặng có khối lượng riêng $3,10 \text{ g/cm}^3$, ly tâm trong 5 min và loại bỏ các phần nổi phía trên. Đổ phần lắng đáy cuối cùng thu được (C_4) vào bộ lọc bằng thủy tinh thiêu kết và rửa hai lần bằng diethyl ether.

Làm khô trong tủ sấy trong thời gian 30 min và để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng. Để thực hiện các phép phân tích hóa học, phần clinker cuối cùng (C_4) phải có khối lượng ít nhất là 4 g.

Nếu chưa thu được lượng này, cần phải tiến hành phân tách đủ để tổng khối lượng của các phần clinker riêng lẻ có được ít nhất 4 g.

7.2.1.4.4 Làm sạch phần xỉ (C_7) (xem Hình 1)

Để thu được phần xỉ, chuyển phần nổi phía trên (S_3) thành dạng huyền phù trong chất lỏng nặng có khối lượng riêng từ $2,87 \text{ g/cm}^3$ đến $2,89 \text{ g/cm}^3$ (hỗn hợp của di-iodomethane và dibutyl phthalate hoặc bromoform) với nồng độ chất rắn không vượt quá 4 g/100 mL chất lỏng.

Tuy nhiên, khi lượng xỉ thu được nhỏ, cho phép sử dụng chất lỏng có khối lượng riêng thấp hơn, nhưng không dưới giá trị $2,84 \text{ g/cm}^3$.

TCVN xxxx-4:xxxx

Chuyển phần huyền phù vào ống ly tâm và ly tâm trong 5 min. Sử dụng bộ lọc bằng thủy tinh thiêu kết để thu hồi chất lỏng từ các ống ly tâm và loại bỏ phần nổi phía trên. Lặp lại ít nhất hai lần quá trình: phân tán cặn trong chất lỏng có cùng tỷ trọng với chất lỏng được sử dụng cho lần tách đầu tiên, ly tâm trong 5 min và loại bỏ các chất nổi phía trên.

Đổ phần lắng đáy cuối cùng thu được (C_7) vào bộ lọc bằng thủy tinh thiêu kết và rửa hai lần bằng diethyl ether.

Làm khô trong tủ sấy 30 min và để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ môi trường. Để thực hiện các phép phân tích hóa học, phần xỉ cuối cùng (C_7) có khối lượng ít nhất 4 g.

Nếu chưa thu được lượng này, cần phải tiến hành phân tách đủ để tổng khối lượng của các phần xỉ riêng lẻ có được ít là nhất 4 g.

7.2.1.4.5 Kiểm tra độ tinh khiết của các phần clinker và xỉ

Kiểm tra độ tinh khiết của các phần clinker và xỉ bằng cách quan sát chúng dưới kính hiển vi (7.2.1.3 g)).

Cụ thể, đặt một vài miligam mẫu thử lên lam kính, phân tán mẫu trong một giọt dầu phù hợp, đậy mẫu bằng một lam kính khác và quan sát bằng kính hiển vi (độ phóng đại 100).

Các hạt xỉ có màu sáng, đồng nhất, có vết rạn thủy tinh và bị mờ nhạt giữa các lăng kính Nicol giao thoa.

Các hạt clinker có màu sẫm, dạng tinh thể, có đường viền không đều nhưng tạo nên các mặt phản xạ dưới ánh sáng phân cực khi xoay bàn kính hiển vi.

Nếu một trong những phần này không đủ tinh khiết, thì tiến hành phân tách tiếp

7.2.1.4.6 Xác định hàm lượng một số chất ở vùng nồng độ nhỏ

Xác định hàm lượng sulfur trioxide (tính bằng phần trăm theo khối lượng - S_s), calcium oxide và xác định cả một số chất (S^{2-} , MgO hoặc MnO) có hàm lượng nhỏ - các chất này không có trong thành phần của chất điều chỉnh thời gian đông kết - trong các phần xỉ măng đã sấy khô và trong các phần xỉ, clinker tương ứng là (C_7) và (C_4).

Tiến hành phân tích theo các phương pháp được mô tả trong EN 196-2.

Nếu phải biểu thị kết quả cuối cùng tính trên vật liệu đã qua nung, thì cần xác định hàm lượng mất khi nung của xi măng, xỉ và clinker theo phương pháp được mô tả tại Điều 4.4.1 của EN 196-2.

7.2.1.5 Tính hàm lượng xỉ của xi măng

Hàm lượng sulfur trioxide (S_s) có trong chất điều chỉnh thời gian đông kết được tính theo công thức:

$$S_s = \frac{S_k \times X + A_k \times Y - C_k \times Z}{X - 0,7 \times Z} \quad (10)$$

Trong đó:

$$X = (C_c - C_i) \times (A_i - A_k) - (A_c - A_i) \times (C_i - C_k)$$

$$Y = S \times (C_i - C_k) + S_k \times (C_c - C_i)$$

$$Z = S \times (A_i - A_k) + S_k \times (A_c - A_i)$$

Với:

S_s là hàm lượng sulfur trioxide trong chất điều chỉnh thời gian đông kết;

S là hàm lượng sulfur trioxide trong xi măng;

S_k là hàm lượng sulfur trioxide trong phần clinker;

C_c là hàm lượng calcium oxide trong xi măng;

C_i là hàm lượng calcium oxide trong phần xỉ;

C_k là hàm lượng calcium oxide trong phần clinker;

A_c là hàm lượng (nhỏ) của một trong số các chất (S^{2-} hoặc MgO, hoặc MnO) có trong xi măng;

A_i là hàm lượng (nhỏ) của một trong số các chất (S^{2-} hoặc MgO, hoặc MnO) trong phần xỉ;

A_k là hàm lượng (nhỏ) của một trong số các chất (S^{2-} hoặc MgO, hoặc MnO) trong phần clinker.

Hàm lượng sulfur trioxide của chất điều chỉnh thời gian đông kết phải nằm trong giới hạn cho phép trong điều kiện công nghiệp. Các giới hạn này tương đương với:

Giá trị lớn nhất : $S_s = 58 \%$ (hàm lượng SO_3 của anhydride ($CaSO_4$));

Giá trị nhỏ nhất: $S_s = 32 \%$ (hàm lượng SO_3 của thạch cao chứa 30% tạp chất)

Nếu giá trị tính toán của S_s không nằm trong phạm vi này thì tiến hành phân tích lại.

Trong quá trình phân tích các chất có hàm lượng nhỏ đáp ứng các điều kiện trên, độ chính xác được coi là lớn nhất nếu hệ số f , tính theo công thức dưới đây, có giá trị nhỏ nhất:

$$f = \frac{S_r}{(A_i - A_k)}$$

Trong đó S_r là độ lệch chuẩn đối với độ lặp lại của phép phân tích tạp chất này (xem 3.1).

Hàm lượng xỉ trong xi măng được tính theo công thức sau:

- Tính theo vật liệu khô:

$$L = 100 \times \frac{(C_c \times a') - (C_k \times b') - (0,7 \times S_s \times c')}{(C_i \times a') - (C_k \times S_s) + (0,7 \times S_s \times S_k)} \quad (11)$$

Trong đó:

$$a' = S_s - S_k$$

$$b' = S_s - S$$

TCVN xxxx-4:xxxx

$$c' = S - S_k$$

- Tính theo vật liệu đã qua nung:

$$L' = L \times \frac{(100 - P_1)}{(100 - P)} \quad (12)$$

Hàm lượng xỉ trong hỗn hợp (xỉ và clinker) được tính theo công thức sau:

- Tính theo vật liệu đã sấy khô:

$$l = \frac{100 \times a' \times L}{(100 \times b') - (S_k \times L)} \quad (13)$$

- Tính theo vật liệu đã qua nung:

$$l' = \frac{100 \times a' \times L \times (100 - P_1)}{100 \times (100 \times b' - S_k \times L) - L \times (a' \times P_1 - S_s \times P_k) - 100 \times b' \times P_k} \quad (14)$$

Trong đó:

L là hàm lượng xỉ trong xi măng;

L' là hàm lượng xỉ trong mẫu xi măng sau nung;

l là hàm lượng xỉ trong hỗn hợp (clinker + xỉ);

l' là hàm lượng xỉ trong hỗn hợp (clinker + xỉ) đã qua nung;

P₁ là hàm lượng mất khi nung của phần xỉ;

P là hàm lượng mất khi nung của xi măng;

P_k là hàm lượng mất khi nung của phần clinker.

7.2.1.6 Độ lặp lại và độ tái lập

Độ lệch chuẩn đối với độ lặp lại là 1 %;

Độ lệch chuẩn đối với độ tái lập là 3 %.

Các giá trị này có thể áp dụng đối với tất cả hàm lượng xỉ có trong xi măng.

7.2.2 Phương pháp kính hiển vi

7.2.2.1 Nguyên tắc

Hàm lượng xỉ hạt lò cao được xác định bằng cách đếm qua kính hiển vi. Lấy một lượng nhỏ mẫu thử ở cấp hạt qui định, kiểm tra dưới ánh sáng truyền qua hoặc phản xạ.

Bỏ qua các chất điều chỉnh đông kết và sau khi đếm đủ số lượng hạt, tỷ lệ (L_v) là hàm lượng tính bằng phần trăm theo công thức:

$$L_v = \frac{\text{Số lượng hạt xỉ}}{\text{Tổng số lượng hạt(xỉ + clinker)}} \times 100 \quad (15)$$

Hàm lượng xỉ hạt lò cao trong xi măng được tính bằng cách sử dụng hai thông số chính là: khối lượng riêng (bằng cách đo) và phân bố thành phần (bằng phân tích hóa học).

7.2.2.2 Thiết bị và vật liệu

- a) **Thiết bị sàng cơ học hoặc sàng khí**, với sàng có kích thước lỗ 32 μm .
- b) **Sàng**, có kích thước lỗ 40 μm .
- c) **Kính hiển vi phân cực**, như (7.2.1.3 g).
- d) **Kính hiển vi**, có nguồn ánh sáng phản xạ với độ phóng đại từ 200 đến 400.
- e) **Nhựa thông**.
- f) **Máy mài**.
- g) **Keo dính tổng hợp**.
- h) **Dụng cụ thủy tinh đo thể tích**, xem 6.2.3 i).
- i) **Dụng cụ thủy tinh thông thường**, xem 6.2.3 j).

7.2.2.3 Cách tiến hành

7.2.2.3.1 Chuẩn bị mẫu thử

Xử lý mẫu xi măng (xem Điều 4) được lấy theo các quy định của TCVN xxxx-7 (EN 196-7) như sau:

Sử dụng thiết bị sàng cơ học hoặc thiết bị sàng khí (7.2.2.2 a)), (7.2.2.2 b)), sàng lấy phần mẫu thử có kích thước hạt lớn hơn 32 μm và nhỏ hơn 40 μm . Loại bỏ các hạt sắt bằng nam châm. Phần mẫu thử sau khi sàng có khối lượng không nhỏ hơn 2 g.

- a) Kiểm tra mẫu dưới ánh sáng truyền qua

Phân tán khoảng 0,02 g mẫu thử (đã được sàng) trong nhựa thông 7.2.2.2.e) - đã được đun chảy trên lam kính ở nhiệt độ từ 130 °C đến 150 °C – và đậy nắp lam kính.

- b) Kiểm tra mẫu dưới ánh sáng phản xạ.

Phân tán khoảng 1 g mẫu thử (đã được sàng) trong keo dính tổng hợp 7.2.2.2.g) và chờ cho đến khi keo đông đặc lại.

Mài, làm bóng và làm phẳng bề mặt của mẫu bằng nước trong khoảng 30 s.

7.2.2.3.2 Đếm qua kính hiển vi

Chú ý đảm bảo rằng mẫu không bị hỏng khi đặt dưới kính hiển vi.

- a) Trong ánh sáng truyền qua

Kiểm tra mẫu trong ánh sáng truyền qua (độ phóng đại 100). Không tính đến hạt chất điều chỉnh thời gian đông kết, đếm ít nhất 1 000 hạt clinker và xỉ.

TCVN xxxx-4:xxxx

Các hạt xỉ có màu sáng, đồng nhất, có vết rạn thủy tinh và bị mờ nhạt giữa các lăng kính Nicol giao thoa.

Các hạt clinker có màu sẫm, dạng tinh thể, có đường viền không đều nhưng tạo nên các mặt phản xạ dưới ánh sáng phân cực khi xoay bàn kính hiển vi.

Các hạt của chất điều chỉnh thời gian đông kết (thạch cao và anhydride) không khác biệt lắm trong ánh sáng tự nhiên, nhưng tạo nên các mặt phản xạ dưới ánh sáng phân cực khi xoay bàn kính hiển vi.

CHÚ THÍCH 1: Việc quan sát được thực hiện dễ dàng hơn bằng cách sử dụng bán phần tư sóng mica.

b) Trong ánh sáng phân xạ

Không tính đến hạt chất điều chỉnh thời gian đông kết, đếm ít nhất 1 000 hạt clinker và xỉ.

Sau khi làm sạch, bóng và phẳng bề mặt mẫu, dễ dàng phân biệt được các hạt xỉ lò cao có màu xám nhạt, trong khi khoáng C_4AF của clinker có màu trắng và các khoáng clinker khác (C_3S , C_2S và C_3A) có màu sẫm.

CHÚ THÍCH 2:

$C_4AF = 4(CaO) \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, tetracalcium aluminoferrite;

$C_3S = 3(CaO) \cdot SiO_2$, tricalcium silicate;

$C_2S = 2(CaO) \cdot SiO_2$, dicalcium silicate;

$C_3A = 3(CaO) \cdot Al_2O_3$, tricalcium aluminat.

7.2.2.3.3 Xác định một số chất có hàm lượng nhỏ

Xác định một số chất có hàm lượng nhỏ, xác định hàm lượng CaO, hàm lượng SO_3 và hàm lượng mất khi nung trong xi măng và trong phần mẫu được kiểm tra bằng kính hiển vi theo các phương pháp được mô tả trong EN 196-2.

Biểu thị hàm lượng CaO và SO_3 trên mẫu thử đã qua nung.

7.2.2.4 Tính hàm lượng xỉ có trong xi măng

Lần lượt tính:

- Kết quả đếm:

$$L_v = 100 \times \frac{n_1}{n_1 + n_k} \quad (16)$$

- Hiệu chỉnh theo khối lượng riêng:

$$L_m = \frac{100 \times d_1 \times L_v}{100 \times d_k - (d_k - d_1) \times L_v} \quad (17)$$

Khối lượng riêng của xỉ và clinker có giá trị lần lượt khoảng $2,87 \text{ g/cm}^3$ và $3,15 \text{ g/cm}^3$ nên công thức 17 được rút gọn là:

$$l_m = \frac{287 \times L_v}{315 - 0,28 \times L_v} \quad (18)$$

Hiệu chỉnh theo phân bố thành phần:

$$C_m = \frac{100 \times (C_c - 0,7 \times S)}{100 - 1,7 \times S - P} \quad (19)$$

$$C_f = \frac{100 \times (C_{f'} - 0,7 \times s_{f'})}{100 - 1,7 \times s_{f'} - p'} \quad (20)$$

Hàm lượng xỉ, l' , trong hỗn hợp (xỉ + clinker) đã qua nung, được tính theo công thức:

$$l' = l_m - 100 \times \frac{(C_m - C_f)}{23} \quad (21)$$

Trong công thức này, giả thiết rằng chênh lệch hàm lượng calcium oxide giữa clinker và xỉ là 23 %.

Hàm lượng xỉ, l , trong hỗn hợp (xỉ + clinker) sấy khô, được tính theo công thức:

$$l = l' \times \frac{(100 - P)}{100} \quad (22)$$

Trong đó:

L_v là hàm lượng xỉ trong phần mẫu được kiểm tra bằng kính hiển vi, tính bằng %;

n_1 là số hạt xỉ;

n_k là số hạt clinker;

d_1 là khối lượng riêng của xỉ (tính bằng g/cm^3);

d_k là khối lượng riêng của clinker (tính bằng g/cm^3);

C_c là hàm lượng calcium oxide trong xỉ măng;

C_m là hàm lượng calcium oxide trong hỗn hợp (xỉ + clinker);

$C_{f'}$ là hàm lượng calcium oxide trong phần được kiểm tra bằng kính hiển vi;

C_f là hàm lượng calcium oxide trong phần kiểm tra bằng kính hiển vi đã qua nung được và không tính đến chất điều chỉnh thời gian đông kết;

S là hàm lượng sulfur trioxide trong xỉ măng;

$s_{f'}$ là hàm lượng sulfur trioxide trong phần mẫu được kiểm tra bằng kính hiển vi;

P là hàm lượng mất khi nung của xỉ măng;

p' là hàm lượng mất khi nung của phần mẫu được kiểm tra bằng kính hiển vi;

l là hàm lượng xỉ trong hỗn hợp (xỉ + clinker);

l' là hàm lượng xỉ trong hỗn hợp (xỉ + clinker) đã qua nung;

l_m là hàm lượng xỉ trong hỗn hợp (xỉ + clinker) được kiểm tra bằng kính hiển vi của phần mẫu thử đã qua sấy khô, tính bằng %.

7.2.2.5 Độ lặp lại và độ tái lập

Độ lệch chuẩn đối với độ lặp lại là 1 %.

Độ lệch chuẩn đối với độ tái lập là 3 %.

Các giá trị này có thể áp dụng đối với tất cả hàm lượng xỉ có trong xi măng.

7.3 Xác định hàm lượng tro bay silic

7.3.1 Phương pháp hòa tan chọn lọc

7.3.1.1 Nguyên tắc

Mẫu xi măng sau khi sấy khô được xử lý bằng dung dịch hydrochloric acid trong methanol có chứa salicylic acid.

Theo nguyên tắc, clinker và một phần của chất điều chỉnh thời gian đông kết được hòa tan, còn tro bay và phần còn lại khác của chất điều chỉnh thời gian đông kết sẽ không tan.

Cân lượng cặn thu được. Xác định hàm lượng sulfur trioxide của cặn và của xi măng, từ đó tính được hàm lượng tro bay silic có trong xi măng.

7.3.1.2 Thuốc thử

a) **Methanol**: CH_3OH (rượu methylic khan) ($\rho = 0,79 \text{ g/cm}^3$)

b) **Hydrochloric acid đậm đặc**: HCl ($\rho = 1,18$ đến $1,19 \text{ g/cm}^3$)

c) **Salicylic acid**: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$

d) **Dung dịch acid**: Cho 800 mL methanol vào bình định mức dung tích 1 000 mL. Thêm 41,7 mL dung dịch hydrochloric acid đậm đặc và $(50,00 \pm 0,02) \text{ g}$ salicylic acid. Lắc đều cho đến khi salicylic acid tan hoàn toàn. Định mức đến thể tích 1 000 mL bằng methanol.

7.3.1.3 Thiết bị, dụng cụ

a) **Cân phân tích**, như 6.2.3 a).

b) **Tủ sấy**, như 6.2.3 b).

c) **Máy khuấy điều khiển bằng điện**, như 6.2.3 d).

d) **Bộ lọc**, có đường kính lỗ lọc trung bình nhỏ hơn $4 \mu\text{m}$.

e) **Bình hút ẩm**, như 6.2.3 h).

f) **Dụng cụ thủy tinh đo thể tích**, như 6.2.3 i).

g) **Dụng cụ thủy tinh thông thường**, như 6.2.3 j).

7.3.1.4 Cách tiến hành

7.3.1.4.1 Chuẩn bị mẫu thử

Xử lý mẫu xi măng (xem Điều 4) thu được theo các quy định của TCVN xxxx-7 (EN 196-7) như sau:

Dùng dụng cụ chia mẫu hoặc bằng phương pháp chia tư lấy một lượng khoảng 20 g mẫu thử. Sấy mẫu khoảng 2 h trong tủ sấy 7.3.1.3 b) và để nguội trong bình hút ẩm 7.3.1.3 e).

7.3.1.4.2 Hòa tan bằng dung dịch acid

Lấy 200 mL dung dịch acid (7.3.1.2 d) vào cốc dung tích 400 mL. Thêm từ từ ($2,0 \pm 0,1$) g xi măng, chính xác đến 0,000 1 g (m). Vừa thêm vừa khuấy dung dịch liên tục bằng máy khuấy (7.3.1.3 c) để tránh tạo thành các cục vón, khó tan. Sau 5 min dừng khuấy, nếu dung dịch còn các hạt vón cục, dùng đầu đũa thủy tinh để dầm nát. Tiếp tục khuấy trong 30 min. Để dung dịch lắng trong 5 min.

Lọc qua giấy lọc đã qua sấy, cân và biết trước khối lượng (m_1). Rửa cặn không tan sáu lần với khoảng 100 mL methanol, để ráo phễu hoàn toàn sau mỗi lần rửa.

Làm khô giấy lọc có chứa cặn không tan trong tủ sấy 2 h. Làm nguội giấy lọc có chứa cặn không tan trong bình hút ẩm đến nhiệt độ môi trường và cân (m_2).

7.3.1.4.3 Xác định hàm lượng sulfur trioxide

Xác định hàm lượng sulfur trioxide, s_i , có trong phần không tan (7.3.1.4.2) và hàm lượng sulfur trioxide, s_c , có trong mẫu xi măng theo cách tiến hành được mô tả tại Điều 4.4.2 của EN 196-2.

7.3.1.5 Tính hàm lượng tro bay của xi măng

Hàm lượng tro bay (V) trong mẫu xi măng đã qua sấy khô được tính theo công thức:

$$V = \frac{(m_2 - m_1)}{m} \times (100 - 1,813 \times s_i) \quad (23)$$

Hàm lượng tro bay (v) trong hỗn hợp (clinker + tro bay) theo công thức:

$$v = \frac{100 \times V}{100 - 1,813 \times s_c} \quad (24)$$

Trong đó

V là hàm lượng tro bay trong xi măng;

v là hàm lượng tro bay trong hỗn hợp (clinker + tro bay);

m là khối lượng của xi măng;

m_1 là khối lượng của giấy lọc sau sấy;

m_2 là khối lượng của giấy lọc có chứa cặn không tan sau sấy;

s_i là hàm lượng sulfur trioxide trong phần không tan;

s_c là hàm lượng sulfur trioxide trong xi măng.

7.3.1.6 Độ lặp lại và độ tái lập

Độ lệch chuẩn đối với độ lặp lại là 0,5 %.

TCVN xxxx-4:xxxx

Độ lệch chuẩn đối với độ tái lập là 2 %.

Các giá trị này có thể áp dụng đối với tất cả các loại hàm lượng tro bay có trong xi măng.

7.4 Xác định hàm lượng puzolan tự nhiên

7.4.1 Phương pháp hòa tan chọn lọc

7.4.1.1 Nguyên tắc

Mẫu xi măng sau khi sấy khô được xử lý bằng dung dịch hydrochloric acid trong methanol có chứa salicylic acid.

Về nguyên tắc, khi đó, clinker, một phần của chất điều chỉnh thời gian đông kết và một vài khoáng carbonat của kim loại kiềm thổ của một số puzolan sẽ được hòa tan. Còn các puzolan tự nhiên khác (ngoại trừ các khoáng carbonat của các kim loại kiềm thổ) và phần còn lại của chất điều chỉnh thời gian đông kết sẽ không được hòa tan.

Cân lượng cặn thu được. Xác định hàm lượng sulfur trioxide trong cặn, xác định hàm lượng carbon dioxide và hàm lượng sulfur trioxide trong xi măng, tính ra được hàm lượng puzolan trong xi măng.

7.4.1.2 Thuốc thử

- a) Methanol:** như 7.3.1.2 a).
- b) Hydrochloric acid đậm đặc:** như 7.3.1.2 b).
- c) Salicylic acid:** như 7.3.1.2 c).
- d) Dung dịch acid:** như 7.3.1.2 d).

7.4.1.3 Thiết bị, dụng cụ

- a) Cân phân tích,** như 6.2.3 a).
- b) Tủ sấy,** như 6.2.3 b).
- c) Máy khuấy điều khiển bằng điện,** như 6.2.3 d).
- d) Bộ lọc bằng thủy tinh thiêu kết,** có đường kính lỗ lọc trung bình từ 5 μm đến 15 μm .
- e) Bình hút ẩm,** như 6.2.3 h).
- f) Dụng cụ thủy tinh đo thể tích,** xem 6.2.3 i).
- g) Dụng cụ thủy tinh thông thường,** xem 6.2.3 j).

7.4.1.4 Cách tiến hành

7.4.1.4.1 Chuẩn bị mẫu thử

Xử lý mẫu xi măng được lấy theo các quy định của TCVN 487 (EN 196-7) (xem Điều 4) như sau:

Dùng dụng cụ chia mẫu hoặc bằng phương pháp chia tư lấy một lượng khoảng 20 g mẫu thử. Sấy mẫu khoảng 2 h trong tủ sấy (7.4.1.3 b) và để nguội trong bình hút ẩm (7.4.1.3 e).

7.4.1.4.2 Hòa tan bằng dung dịch acid

Lấy 200 mL dung dịch acid (7.4.1.2 d) cho vào cốc dung tích 400 mL. Thêm từ từ ($2,0 \pm 0,1$) g xi măng, chính xác đến 0,000 1 g (m). Vừa thêm vừa khuấy dung dịch liên tục bằng máy khuấy (7.4.1.3 c) để tránh tạo thành các cục vón, khó tan. Sau 5 min dừng khuấy, nếu dung dịch còn các hạt vón cục, dùng đầu đũa thủy tinh để dầm nát Tiếp tục khuấy trong 30 min. Để dung dịch lắng trong 5 min.

Lọc qua giấy lọc đã qua sấy, cân và biết trước khối lượng (m_1). Rửa cặn không tan sáu lần với khoảng 100 mL methanol, để khô hoàn toàn sau mỗi lần rửa.

Làm khô giấy lọc có chứa cặn không tan trong tủ sấy 2 h. Để nguội giấy lọc có chứa cặn không tan trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân (m_2).

7.4.1.4.3 Xác định hàm lượng sulfur trioxide

Xác định hàm lượng sulfur trioxide, s_i , trong phần không tan thu được và hàm lượng sulfur trioxide, s_c , có trong mẫu xi măng theo cách tiến hành được mô tả tại Điều 4.4.2 của EN 196-2.

7.4.1.4.4 Xác định hàm lượng carbon dioxide

Xác định hàm lượng carbon dioxide, c, có trong xi măng bằng cách tiến hành được mô tả tại Điều 4.5.17 của EN 196-2. Tuy nhiên, sử dụng dịch acid 7.4.1.2 d) để hòa tan xi măng, còn khối lượng xi măng và lượng dung dịch acid sử dụng phải tuân thủ theo đúng quy định của phương pháp.

7.4.1.5 Tính hàm lượng puzolan của xi măng

Hàm lượng calcium carbonate trong xi măng (C') được tính theo công thức:

$$C' = 2,273 \times c \quad (25)$$

Hàm lượng puzolan trong xi măng (P_0) được tính theo công thức:

$$P_0 = \frac{(m_2 - m_1)}{m} \times (100 - 1,813 \times s_i) + C' \quad (26)$$

Hàm lượng puzolan trong hỗn hợp clinker và puzolan, (p_0), theo công thức:

$$p_0 = \frac{100 \times P_0}{100 - 1,813 \times s_c} \quad (27)$$

Trong đó:

P_0 là hàm lượng puzolan trong xi măng;

p_0 là hàm lượng puzolan trong hỗn hợp clinker và puzolan;

C' là hàm lượng calcium carbonate trong xi măng;

TCVN xxxx-4:xxxx

c là hàm lượng carbon dioxide trong xi măng;

m là khối lượng của xi măng;

m_1 là khối lượng của giấy lọc sau sấy;

m_2 là khối lượng của giấy lọc có chứa cặn không tan sau sấy;

s_i là hàm lượng sulfur trioxide trong phần không tan;

s_c là hàm lượng sulfur trioxide trong xi măng.

7.4.1.6 Độ lặp lại và độ tái lập

Độ lệch chuẩn đối với độ lặp lại là 1 %.

Độ lệch chuẩn đối với độ tái lập là 1,5 %.

Các giá trị này có thể áp dụng đối với xi măng có hàm lượng puzolan nằm trong khoảng từ 0% đến 40%.

7.4.2 Phương pháp tách bằng chất lỏng nặng

7.4.2.1 Nguyên tắc

Mẫu xi măng sau khi sấy khô được xử lý bằng dung dịch salicylic acid trong methanol.

Về nguyên tắc, clinker silicat sẽ được hòa tan, còn clinker aluminat, clinker aluminoforit và các puzolan không được hòa tan.

Sử dụng chất lỏng nặng để tách clinker từ một phần xi măng. Làm sạch clinker bằng cách hòa tan nó trong acid loãng. Từ lượng clinker được hòa tan chọn lọc bằng dung dịch salicylic acid trong methanol, tính được hàm lượng clinker và hàm lượng puzolan.

7.4.2.2 Thuốc thử

- a) **Di-iodomethane** ¹⁾: như 7.2.1.2 a).
- b) **Bromoform** ¹⁾: như 7.2.1.2 c).
- c) **Methanol**: như 7.3.1.2 a).
- d) **Ethanol**: như 7.2.1.2 d).
- e) **Salicylic acid**: như 7.3.1.2 c).
- f) **Hydrochloric acid đậm đặc**: như 7.3.1.2 b).
- g) **Hydrochloric acid loãng**: HCl (1 + 100).
- h) **Hydrochloric acid loãng**: HCl (1 + 500).
- i) **Diethyl ether**: $C_2H_5OC_2H_5$ ($\rho = 0,71 \text{ g / cm}^3$).

j) **Dung dịch acid:** Lấy 800 mL methanol vào bình định mức dung tích 1000 mL. Thêm $(170,00 \pm 0,02)$ g salicylic acid. Lắc đều cho đến khi salicylic acid tan hoàn toàn. Định mức đến thể tích 1000 mL bằng methanol.

7.4.2.3 Thiết bị, dụng cụ

- a) **Cân phân tích**, như 6.2.3 a).
- b) **Tủ sấy**, như 6.2.3 b).
- c) **Máy khuấy điều khiển bằng điện**, như 6.2.3 d)
- d) **Máy ly tâm**, như 7.2.1.3 d).
- e) **Sàng**, như 7.2.1.3 e).
- f) **Sàng**, như 7.2.1.3 f).
- g) **Bộ lọc bằng thủy tinh thiêu kết**, có đường kính lỗ lọc trung bình từ 5 μm đến 15 μm .
- h) **Bình hút ẩm**, như 6.2.3 h).
- i) **Dụng cụ thủy tinh đo thể tích**, xem 6.2.3 i).
- j) **Dụng cụ thủy tinh thông thường**, xem 6.2.3 j).

7.4.2.4 Cách tiến hành

7.4.2.4.1 Chuẩn bị mẫu thử

Xử lý mẫu xi măng (xem Điều 4) được lấy theo các quy định của TCVN xxxx-7 (EN 196-7) như sau:

- a) Đối với phép xác định cặn không tan trong dung dịch salicylic acid: Dùng dụng cụ chia mẫu hoặc bằng phương pháp chia tư lấy một lượng khoảng 20 g mẫu thử. Sấy mẫu khoảng 2 h trong tủ sấy (7.4.2.3 b)) và để nguội trong bình hút ẩm (7.4.2.3 h)).
- b) Đối với phép tách clinker: Lấy khoảng 2 kg mẫu, tiến hành sàng để có được phần mẫu có kích thước hạt nằm trong khoảng từ 32 μm đến 75 μm hoặc từ 40 μm đến 75 μm với khối lượng không ít hơn 15 g. Sử dụng ethanol sàng ướt lại phần này để loại bỏ các hạt mịn bám vào các hạt lớn hơn. Rửa thêm một lần nữa bằng diethyl ether. Sấy phần mẫu thu được khoảng 2 h trong tủ sấy (7.4.2.3 b)) và để nguội trong bình hút ẩm (7.4.2.3 h)).

7.4.2.4.2 Xác định cặn không tan trong dung dịch salicylic acid của xi măng

Lấy 100 mL dung dịch salicylic acid vào cốc 200 mL. Thêm từ từ $(1,0 \pm 0,1)$ g xi măng, chính xác đến 0,000 1 g (m). Vừa thêm vừa khuấy dung dịch liên tục bằng máy khuấy (7.4.2.3 c)) để tránh tạo thành cục vón, khó tan. Sau 5 min dừng khuấy, nếu dung dịch còn các hạt vón cục, dùng đầu đũa thủy tinh để dầm nát. Tiếp tục khuấy trong 60 min. Để dung dịch lắng trong 5 min.

Lọc hỗn hợp qua bộ lọc bằng thủy tinh thiêu kết đã sấy và cân để biết trước khối lượng (m_1). Rửa cặn không tan sáu lần với khoảng 100 mL methanol, để ráo phễu hoàn toàn sau mỗi lần rửa. Rửa thêm một

TCVN xxxx-4:xxxx

lần nữa bằng diethyl ether. Làm khô bộ lọc có chứa cặn không tan trong tủ sấy 2 h. Để nguội bộ lọc có chứa cặn không tan trong bình hút ẩm đến nhiệt độ môi trường và cân (m_2).

7.4.2.4.3 Xác định hàm lượng sulfur trioxide

Xác định hàm lượng sulfur trioxide trong xi măng theo phương pháp được mô tả tại Điều 4.4.2 của EN 196-2.

7.4.2.4.4 Phép tách clinker

Phần clinker thu được sau khi tách bằng chất lỏng nặng phải có khối lượng không ít hơn 3 g, để sau đó tiếp tục tiến hành xác định phần cặn không tan của clinker trong dung dịch salicylic acid. Phải lặp lại các thao tác tách cho đến khi thu được khối lượng cần thiết.

Chuyển phần mẫu đã được chuẩn bị thành dạng huyền phù trong chất lỏng nặng, có khối lượng riêng là $3,05 \text{ g/cm}^3$ (hỗn hợp của di-iodomethane và bromoform), với nồng độ mẫu không vượt quá 4 g/100 mL .

Dùng nam châm để loại bỏ các hạt sắt. Đổ rót phần huyền phù vào ống ly tâm và ly tâm trong 5 min, với tốc độ không nhỏ hơn 1 000 vòng/min. Tách và loại bỏ phần nổi phía trên khỏi cặn. Lặp lại thao tác tách ít nhất hai lần, đưa cặn trở lại dạng huyền phù trong chất lỏng có cùng khối lượng riêng và ly tâm trong 5 min, tiếp tục tách phần nổi phía trên khỏi cặn, loại bỏ phần nổi phía trên.

Phần lắng đáy cuối cùng thu được rửa hai lần bằng methanol và một lần bằng diethyl ether. Sấy mẫu khoảng 2 h trong tủ sấy và để nguội trong bình hút ẩm.

Chuyển phần mẫu thu được thành dạng huyền phù trong chất lỏng nặng, có khối lượng riêng là $3,25 \text{ g/cm}^3$ (hỗn hợp của di-iodomethane và bromoform), với nồng độ mẫu thu được không vượt quá 4 g/100 mL . Rót đổ phần huyền phù vào ống ly tâm và ly tâm trong 5 min với tốc độ không nhỏ hơn 1 000 vòng/min. Tách phần lắng đáy khỏi phần nổi phía trên bằng cách đổ phần nổi phía trên vào một ống ly tâm mới, loại bỏ cặn.

Lặp lại thao tác tách ít nhất hai lần, chuyển phần nổi phía trên trở lại dạng huyền phù trong chất lỏng có cùng tỷ trọng và ly tâm trong 5 min. Loại bỏ các phần lắng đáy.

Phần nổi cuối cùng được rửa hai lần bằng methanol và một lần bằng diethyl ether. Sấy phần thu được khoảng 2 h trong tủ sấy và để nguội trong bình hút ẩm.

7.4.2.4.5 Xác định cặn không tan trong dung dịch salicylic acid của clinker

Lấy 100 mL dung dịch salicylic acid cho vào cốc dung tích 200 mL. Thêm từ từ ($1,0 \pm 0,1$) g phần mẫu clinker được tách và chuẩn bị theo 7.4.2.4.4, chính xác đến $0,0001 \text{ g}$ (m_3). Vừa thêm vừa khuấy bằng máy khuấy (7.4.2.3 c)) liên tục dung dịch để tránh vón cục, khó tan. Sau 5 min dừng khuấy, nếu dung dịch còn các hạt vón, dầm nát chúng bằng đầu đũa thủy tinh. Tiếp tục khuấy trong 60 min. Để dung dịch lắng trong 5 min.

Lọc qua bộ lọc bằng thủy tinh thiêu kết (7.4.2.3 g)) đã sấy và cân biết trước khối lượng (m_4). Rửa cặn không tan sáu lần với khoảng 100 mL methanol, để khô hoàn toàn sau mỗi lần rửa. Rửa một lần bằng

diethyl ether. Làm khô bộ lọc có chứa cặn không tan trong tủ sấy 2 h (7.4.2.3 b)). Để nguội bộ lọc có chứa cặn không tan trong bình hút ẩm (7.4.2.3 h)) đến nhiệt độ phòng và cân (m_5).

7.4.2.4.6 Xác định cặn không tan trong hydrochloric acid của clinker

Cân ($1,0 \pm 0,1$) g phần clinker đã được phân tách bằng chất lỏng nặng theo (7.4.2.4.4), chính xác đến 0,000 1 g (m_6), vào cốc dung tích 250 mL. Thêm 100 mL nước và khuấy để phân tán mẫu. Thêm tiếp 40 mL dung dịch hydrochloric acid loãng (1 + 100) và 60 mL nước, tiếp tục khuấy trong 30 min nữa.

Lọc hỗn hợp qua bộ lọc bằng thủy tinh thiêu kết (7.4.2.3 g)) đã sấy và cân để biết trước khối lượng (m_7). Rửa cặn không tan bằng 50 mL dung dịch hydrochloric acid loãng (1 + 100) ở nhiệt độ 70 °C. Tráng bằng 10 mL nước, và sau đó bằng methanol và bằng diethyl ether. Làm khô bộ lọc có chứa cặn không tan trong tủ sấy (7.4.2.3 b)) trong khoảng thời gian 2 h. Để nguội bộ lọc có chứa cặn không tan trong bình hút ẩm (7.4.2.3 h)) đến nhiệt độ phòng và cân (m_8).

7.4.2.5 Tính hàm lượng puzolan của xi măng

Lần lượt các giá trị hàm lượng cặn không tan, tính bằng phần trăm, theo các công thức sau:

$$R_c = \frac{100 \times (m_2 - m_1)}{m} \quad (28)$$

$$R_g = \frac{100 \times (m_5 - m_4)}{m_3} \quad (29)$$

$$I_f = \frac{100 \times (m_8 - m_7)}{m_6} \quad (30)$$

$$R_{kp} = \frac{100 \times (R_c - 1,7 \times S)}{100 - 1,7 \times S} \quad (31)$$

$$R_k = \frac{100 \times (R_g - I_f)}{100 - I_f} \quad (32)$$

Hàm lượng puzolan trong hỗn hợp clinker và puzolan (p_0) được tính theo công thức:

$$p_0 = \frac{100 \times (R_{kp} - R_k)}{99 - R_k} \quad (33)$$

CHÚ THÍCH: Trong công thức này, giả thiết rằng cặn không tan của puzolan trong dung dịch salicylic acid là 99%.

Trong đó:

R_c là hàm lượng cặn không tan trong dung dịch salicylic acid của mẫu xi măng;

R_g là hàm lượng cặn không tan trong dung dịch salicylic acid của phần mẫu đã được tách lần lượt bởi chất lỏng nặng với khối lượng riêng 3,05 g/cm³ và chất lỏng nặng với khối lượng riêng 3,25 g/cm³;

I_f là hàm lượng cặn không tan trong dung dịch hydrochloric acid của phần mẫu đã được tách lần lượt bởi chất lỏng nặng với khối lượng riêng $3,05 \text{ g/cm}^3$ và bằng chất lỏng nặng với khối lượng riêng $3,25 \text{ g/cm}^3$;

R_{kp} là hàm lượng cặn không tan trong dung dịch salicylic acid của mẫu xi măng không chứa chất điều chỉnh thời gian đông kết;

R_k là hàm lượng cặn không tan trong dung dịch salicylic acid của phần clinker đã được làm sạch;

S là hàm lượng sulfur trioxide của mẫu xi măng;

m là khối lượng của xi măng lấy để thử nghiệm;

m_1 là khối lượng của bộ lọc;

m_2 là khối lượng của bộ lọc có chứa cặn không tan;

m_3 là khối lượng của clinker lấy để thử nghiệm;

m_4 là khối lượng của bộ lọc;

m_5 là khối lượng của bộ lọc có chứa cặn không tan;

m_6 là khối lượng của clinker lấy để thử nghiệm;

m_7 là khối lượng của bộ lọc;

m_8 là khối lượng của bộ lọc có chứa cặn không tan;

p_0 là hàm lượng puzolan trong hỗn hợp các cấu tử clinker và puzolan của xi măng.

7.4.2.6 Độ lặp lại và độ tái lập

Độ lệch chuẩn đối với độ lặp lại là 1,5 %.

Độ lệch chuẩn đối với độ tái lập là 3 %.

Các giá trị này có thể áp dụng đối với xi măng có hàm lượng puzolan nằm trong khoảng từ 0% đến 40%.