



جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran  
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۴۷۳۶

تجدید نظر اول

۱۳۹۳

INSO

4736

1st.Revision

2015

روش‌های آزمون شیمیایی سنگ-  
آهک، آهک‌زنده و آهک‌هیدراته

**Test Methods for Chemical Analysis of  
Limestone, Quicklime and Hydrated Lime**

**ICS: 91.100.10**

## به نام خدا

### آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است. تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادات در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)<sup>۱</sup>، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)<sup>۲</sup> و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)<sup>۳</sup> است و به عنوان تنها رابط<sup>۴</sup> کمیسیون کدکس غذایی (CAC)<sup>۵</sup> در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی بهره گیری می شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز واسنجی (واسنجی) و وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، واسنجی (واسنجی) و وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

## کمیسیون فنی تدوین استاندارد

### روش‌های آزمون شیمیایی سنگ آهک، آهک‌زنده و آهک‌هیدراته

#### رییس:

برنجی، زینب  
(کارشناس ارشد شیمی تجزیه)

#### سمت و/یا نمایندگی

معاون آموزشی، دانشجویی و پژوهشی دانشکده  
فنی و حرفه ای دختران شاهرود

#### دبیر:

حسینی، بهروز  
(کارشناسی مهندسی شیمی)

کارشناس حقیقی استاندارد و رییس کنترل و تضمین  
کیفیت شرکت سیمان شاهرود

#### اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اسماعیلی، محمد  
(کارشناسی مهندسی عمران)

کارشناس آزمایشگاه مصالح ساختمانی و مواد معدنی جهاد  
دانشگاهی استان سمنان

افضلی فر، نجمه  
(کارشناسی مهندسی شیمی)

کارشناس آزمایشگاه مصالح ساختمانی و مواد معدنی جهاد  
دانشگاهی استان سمنان

خواجه، حمیرا  
(کارشناسی مهندسی شیمی)

کارشناس اداره استاندارد شهرستان شاهرود

شهبازی کوچه، مراد  
(کارشناس ارشد مهندسی شیمی)

مدیرکنترل و تضمین کیفیت شرکت آهک آذرشهر

صالحی، حمید  
(کارشناسی مهندسی شیمی)

مدیرکنترل و تضمین کیفیت شرکت آهک البرز

عامری، عین الله  
(کارشناس ارشد مهندسی معدن)

کارشناس اداره صنعت، معدن و تجارت شهرستان شاهرود

گوهری، علی  
(کارشناسی مهندسی عمران)

کارشناس اداره استاندارد شهرستان شاهرود

کارشناس حقیقی استاندارد

محمدی، امید  
(کارشناسی مهندسی شیمی)

کارشناس آزمایشگاه مصالح ساختمانی و مواد معدنی جهاد  
دانشگاهی استان سمنان

مهدوی فر، حمید  
(کارشناسی مهندسی عمران)

رئیس اداره استاندارد شهرستان شاهرود

یاسینی، سیدامیرحسین  
(کارشناسی مهندسی متالوژی)

## فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
ز	پیش گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ تعاریف و اصطلاحات
۲	۴ اهمیت و کاربرد
۳	۵ وسایل و مواد لازم و واکنشگرها
۶	۶ دستور کار عمومی
۷	۷ الزامات روش‌های آزمون
۱۳	۸ تعیین مقدار مواد نامحلول شامل دی اکسید سیلیس (روش استاندارد)
۱۶	۹ تعیین مقدار مواد نامحلول شامل دی اکسید سیلیس (روش اختیاری پرکلریک اسید)
۱۸	۱۰ تعیین مقدار دی اکسید سیلیس
۱۹	۱۱ تعیین مقدار مواد نامحلول
۲۱	۱۲ تعیین مقدار کل اکسیدها (آهن، آلومینیم، فسفر، تیتانیوم، منگنز)
۲۳	۱۳ تعیین مقدار کل آهن (روش استاندارد)
۲۶	۱۴ تعیین مقدار آهن کل به روش فتومتریک ارتو فنانترویلین
۲۹	۱۵ تعیین آلومینیم اکسید ( $Al_2O_3$ )
۳۰	۱۶ تعیین کلسیم اکسید به روش وزن سنجی
۳۲	۱۷ تعیین کلسیم اکسید به روش حجم سنجی
۳۵	۱۸ تعیین منیزیم اکسید
۳۷	۱۹ تعیین کسر وزن در اثر سرخ شدن (افت حرارتی) L.O.I
۴۰	۲۰ تعیین مقدار رطوبت آزاد در سنگ آهک
۴۱	۲۱ تعیین مقدار رطوبت آزاد آهک هیدراته
۴۴	۲۲ تعیین مقدار کربن دی اکسید ( $CO_2$ ) به روش استاندارد
۴۷	۲۳ تعیین مقدار تری اکسید گوگرد ( $SO_3$ )
۴۹	۲۴ تعیین مقدار کل گوگرد (S) با استفاده از ذوب با سدیم کربنات
۵۱	۲۵ تعیین مقدار کل سولفور به روش تیتراسیون مبنی بر احتراق یدات
۵۶	۲۶ تعیین مقدار فسفر با مولیبدوانادات
۶۰	۲۷ تعیین مقدار منگنز با پریدات به روش فتومتریک

۶۳	شاخص آهک (درصد خلوص آهک)	۲۸
۶۷	تعیین مقدار سیلیس آزاد	۲۹
۶۹	تعیین اکسیدهای هیدراته نشده بر اساس اطلاعات حاصل از آزمون‌های انجام یافته	۳۰
۷۱	تعیین مقدار کلسیم اکسید و منیزیم (روش تیتراسیون انتخابی EDTA)	۳۱
۷۶	تعیین مقدار کربن کل با احتراق مستقیم - روش سل رسانایی گرمایی	۳۲
۸۱	معادل کلسیم کربنات	۳۳
۸۵	تعیین PH محلول‌های قلیایی خاکی	۳۴
۹۰	تعیین کربن و سولفور کل به روش احتراق مادون قرمز	۳۵
۹۵	پیوست الف تعیین مقدار آهن کل به روش تیتراسیون با پتاسیم پرمنگنات	
۹۸	پیوست ب تعیین استرانسیم اکسید با سولفات (اتر) به روش وزنی	
۱۰۰	پیوست پ تعیین مقدار فسفر به روش تیتراسیون	
۱۰۵	پیوست ت تعیین مقدار منگنز با بیسموت	
۱۰۸	پیوست ث تیتراسیون آهن با پرمنگنات	
۱۱۱	پیوست ج تعیین مقدار کلسیم اکسید آزاد در آهک هیدراته با کلسیم بالا	
۱۱۳	پیوست چ کتابنامه	

## بنام خدا

### پیش گفتار

استاندارد « روش‌های آزمون شیمیایی سنگ‌آهک، آهک‌زنده و آهک‌هیدراته » نخستین بار در سال ۱۳۷۷ تدوین شد. این استاندارد براساس پیشنهادهای رسیده و بررسی توسط سازمان ملی استاندارد ایران و تایید کمیسیون‌های مربوط برای اولین بار مورد تجدید نظر قرار گرفت و درپانصد و پنجاه و سومین اجلاس کمیته ملی استاندارد مهندسی ساختمان و مصالح و فرآورده‌های ساختمانی مورخ ۹۳/۱۱/۰۵ تصویب شد. اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

این استاندارد جایگزین استاندارد ملی ایران شماره ۴۷۳۶ سال ۱۳۷۷ می‌شود.

منبع و مآخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ASTM C 25:2011, Standard Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime and Hydrated Lime.

# روش‌های آزمون شیمیایی سنگ آهک، آهک‌زنده و آهک‌هیدراته

## ۱ هدف و دامنه کاربرد

۱-۱ هدف از تدوین این استاندارد ارایه روش‌های آزمون شیمیایی سنگ آهک، آهک‌زنده و آهک‌هیدراته می‌باشد. آزمون‌های به‌کار برده شده تجزیه شیمیایی سنگ آهک دولومیتی و سنگ آهک پرکلسیم و آهک‌هیدراته به دو روش ترجیحی و جایگزینی دسته‌بندی می‌شود.

۲-۱ روش‌های آزمون استاندارد به دو صورت وزنی یا حجمی به‌کار می‌رود. چنانچه این ویژگی‌ها در قرارداد بین خریدار و فروشنده باشد این آزمون‌ها معیاری برای داوری در مورد ویژگی‌های شیمیایی محصول مورد معامله است.

۳-۱ روش‌های آزمون اختیاری به مراتب آسان‌تر و کوتاه‌تر از روش‌های استاندارد بوده و در بعضی موارد بر این روش‌ها ارجحیت دارند. اما این آزمون‌ها غالباً به وسایل پیشرفته نیاز داشته و گران‌بودن ابزار آن، قابلیت دسترسی برای هر شخص را ممکن نمی‌سازد. بنابراین استفاده از روش‌های انحصاری برای تمام آزمایشگاه‌ها مقدور نبوده و بهتر است از آزمون‌های روش استاندارد استفاده شود.

**هشدار** - این استاندارد تمام موارد ایمنی مربوط به کاربردهای این روش‌ها را بیان نمی‌کند. بنابراین وظیفه کاربر این استاندارد است که موارد ایمنی و اصول بهداشتی را رعایت کرده و قبل از استفاده، محدودیت‌های اجرایی آن را مشخص کند. برای شرایط حساس به بندهای ۳-۹، ۱۰-۲-۱، ۱۸-۴-۳، ۳۱-۶-۴-۲، ب-۳-۱ و ث-۴-۱-۱ مراجعه کنید.

## ۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن موردنظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها موردنظر است. استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است :

۱-۲ استاندارد ملی ایران ۴۷۳۴، آهک و سنگ آهک - نمونه‌برداری، آماده سازی نمونه، بسته‌بندی و نشانه‌گذاری - آیین کار.

۲-۲ استاندارد ملی ایران ۵۶۹۵، سنگ‌های ساختمانی - سنگ آهک - ویژگی‌ها.

۳-۲ استاندارد ملی ایران ۴۷۳۹، آهک‌زنده، آهک‌هیدراته و سنگ آهک برای مصارف منتخب شیمیایی و صنعتی - ویژگی‌ها.



- ۴-۲ استاندارد ملی ایران ۱۷۴۲، کاغذ - کاغذصافی مورد استفاده در آزمون‌های شیمیایی- ویژگی‌ها و روش‌های آزمون.
- ۵-۲ استاندارد ملی ایران ۵۷۱۳، آهک و سنگ‌آهک مورد مصرف در صنعت - واژه‌نامه.
- ۶-۲ استاندارد ملی ایران ۲۳۴۹، روش تهیه آب‌مقطر با درجه خلوص زیاد برای آزمون‌های آب.
- ۷-۲ استاندارد ملی ایران ۱۷۲۸، آب مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه- ویژگی‌ها و روش‌های آزمون.
- ۸-۲ استاندارد ملی ایران ۱۸۰۶۹، آماده‌سازی، استانداردسازی و نگهداری محلول‌های واکنشگر استاندارد برای تجزیه شیمیایی- آیین کار.
- ۹-۲ استاندارد ملی ایران ۳۰۰۹، قواعد سرراست کردن اعداد.
- ۱۰-۲ استاندارد ملی ایران ۴۷۴۰، ویژگی‌های آهک‌زنده برای صنایع شیمیایی.
- ۱۱-۲ استاندارد ملی ایران ۴۷۴۲، ویژگی‌های آهک‌هیدراته برای صنایع شیمیایی.

- 2-12 ASTM E50, Standard Practices for Apparatus, Reagents, and Safety Considerations for Chemical Analysis of Metals, Ores, and Related Materials
- 2-13 ASTM E70, Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions With the Glass Electrode
- 2-14 ASTM E173, Practice for Conducting Interlaboratory Studies of Methods for Chemical Analysis of Metals (Withdrawn 1997)
- 2-15 ASTM E177, Standard Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods
- 2-16 ASTM E691, Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method

### ۳ تعاریف و اصطلاحات

در این استاندارد اصطلاحات و تعاریف مطابق استاندارد بند ۲-۵ به کار می‌رود.

### ۴ اهمیت و کاربرد

۴-۱ این روش، آزمونی دقیق و قابل اطمینان برای تعیین ترکیبات شیمیایی سنگ‌آهک، آهک‌زنده و آهک-هیدراته ارائه می‌دهد. درصد اجزاء خاصی که بیانگر کیفیت یا قابلیت به کارگیری ماده می‌باشد، به طور قابل ملاحظه‌ای بستگی به هدف و استفاده نهایی از آن ماده دارد. شایان ذکر است که نتایج به دست آمده ممکن است به وسایل تخصصی مورد استفاده، ارتباط داشته باشد.

۴-۲ از آنجا که آهک هیدراته و آهک به سرعت آب و کربن دی اکسید را از هوا جذب می کنند، دقت و اعتبار نتایج آزمون به آماده سازی نمونه، تجزیه و به حداقل رساندن مجاورت در شرایط محیطی بستگی دارد.

یادآوری - این روش آزمون برای سایر ترکیبات آهکی در صورتی که جبران تداخلات شیمیایی نیز در آن در نظر گرفته شود، کاربرد دارد.

## ۵ وسایل، مواد لازم و واکنشگرها

### ۵-۱ وسایل و مواد لازم

#### ۵-۱-۱ ترازو

ترازو باید از نوع آزمایشگاهی با حداکثر ظرفیت ۲۰۰ گرم، از نوع متداول یا نوع بار ثابت یا ترازویی با قرائت مستقیم باشد. این ترازو باید قابلیت تکرار اندازه گیری وزنه ای به جرم ۰٫۰۰۰۲ گرم با دقتی معادل  $\pm 0.0002$  گرم را داشته باشد. دستگاه های اندازه گیری سریع موجود مانند انواع زنجیری و دمپر نباید اریبایی مبنایی بیشتر از ۰٫۰۰۰۱ گرم در هر اندازه گیری و برای هر وزن در محدوده ظرفیت ترازو نمایش دهند.

#### ۵-۱-۲ وزن ها

اوزان مورد استفاده برای سنجش باید مطابق با کلاس S-1 تعریف شده که در بخشنامه ۵۴۷ فنآوری NIST [۱] شناخته می شود، باشد. این اوزان باید حداقل یک بار در سال بررسی شوند و یا هنگامی که مورد ممیزی قرار می گیرند، در محدوده مجاز وزنی کلاس S-1 تنظیم شوند. تمام دستگاه های توزین خریداری شده باید توانایی وزن یک گرم و بیشتر را داشته باشند، از فولاد ضد زنگ یا آلیاژی مقاوم در مقابل خوردگی که نیاز به محافظ نداشته و دانسیته مورد نیاز برای کلاس S را داشته باشند، ساخته شده باشد.

#### ۵-۱-۳ ظروف شیشه ای و آزمایشگاهی

بالنها، بورتها و پیپت های مورد استفاده باید از دقت بالایی برخوردار باشند و در صورت نیاز، جهت تامین الزامات هر اندازه گیری، باید واسنجی شوند. برای همه ظروف شیشه ای که جهت حجم سنجی به کار می روند، استفاده از اتصالات استاندارد قابل تعویض شیشه ای از نوع سمباده ای یا TFE (فلوروکربن) توصیه می گردد. برای کلیه محلول های آبی قلیایی و برای محلول های استاندارد که وجود سیلیس یا قلیایی حل شده حاصل از شیشه در آنها مطلوب نمی باشد، استفاده از ظروف پلی اتیلنی سفارش می شود.

#### ۴-۱-۵ خشکانه‌ها<sup>۱</sup>

خشکانه‌ها باید دارای یک ماده جاذب رطوبت با قدرت جذب مناسب مانند منیزیم پرکلرات بی‌آب، آلومینای فعال، سولفوریک‌اسید یا فسفریک‌اسید بی‌آب باشند. همچنین کلسیم‌سولفات بدون آب را می‌توان با یک معرف‌رنگی آغشته نمود و با تغییر رنگ آن، میزان مؤثر بودن جاذب‌ها را نشان داد. کلسیم کلرید و سیلیکاژل جاذب‌های خوب و مناسبی برای این آزمون‌ها نمی‌باشند و از این مواد نباید استفاده گردد.

#### ۵-۱-۵ کاغذ صافی

ویژگی‌های کاغذ صافی باید مطابق با استاندارد بند ۲-۴ باشد. وقتی کاغذ با باند متوسط لازم است از کاغذ صافی‌های طبقه (F) و وقتی کاغذ صافی ریز و نگه‌دارنده مورد نیاز است از طبقه (G) استفاده شود (جدول ۱ را ببینید).

جدول ۱- مشخصات کاغذ صافی

سرعت صافی	اندازه منافذ صافی (میکرون)	طبقه پیشنهادی
سرعت زیاد	۲۰ تا ۲۵	E
سرعت متوسط	۸	F
سرعت کم	۲٫۵	G

#### ۶-۱-۵ بوته‌های پلاتینی

بوته‌های پلاتینی و درپوش‌های مورد استفاده ترجیحاً از پلاتین خالص با ظرفیت‌های ۲۵ میلی‌لیتری تا ۳۵ میلی‌لیتری باشد. بوته‌های پلاتینی مورد استفاده وقتی که برای مدت یک ساعت در  $1200^{\circ}\text{C}$  حرارت داده می‌شوند، نباید کاهش وزنی بیشتر از ۰٫۲ میلی‌گرم از خود نشان دهند.

#### ۷-۱-۵ کوره‌الکتریکی

کوره‌الکتریکی باید توانایی عملیات مداوم در  $1000^{\circ}\text{C}$  را داشته و همچنین در صورت نیاز قابل تنظیم به دماهای بالاتر و پایین‌تر باشد. این کوره‌ها مجهز به یک پیرومتر با دقت  $\pm 25^{\circ}\text{C}$  می‌باشند.

## ۵-۲- واکنشگرها

### ۵-۲-۱ خلوص واکنشگرها

باید در همه آزمون‌ها از واکنشگرهایی با درجه خلوص آزمایشگاهی استفاده شود. استفاده از واکنشگرهایی با درجات دیگر در صورتی مجاز است که ابتدا تعیین‌شود. واکنشگری که درجه خلوص بالا و مناسب نداشته باشد، باعث کاهش دقت اندازه‌گیری خواهد شد.

### ۵-۲-۲ خلوص آب

در کلیه آزمون‌ها از آب مقطر استفاده می‌شود، مگر در مواقعی که ذکر شده باشد. آب مقطر مصرفی، باید مطابق با استاندارد بند ۲-۶ و ۲-۷ باشد.

### ۵-۲-۳ غلظت واکنشگرها

#### ۵-۲-۳-۱ غلظت اسیدها و آمونیوم هیدروکسید

وقتی که اسیدها و آمونیوم هیدروکسید تنها با نام یا معادله مشخص شده باشند باید استنباط گردد که غلظت معرف‌های غلیظ یا برحسب وزن مخصوص یا درصد غلظت، مطابق جدول ۲ بیان می‌گردند.

جدول ۲- مشخصات اسیدها و هیدروکسید آمونیوم

نام	معادله	مشخصات
استیک اسید	(HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	۹۹٪
کلریدریک اسید	(HCl)	چگالی نسبی=۱٫۱۹
فلوریدریک اسید	(HF)	۴۸٪
نیتریک اسید	(HNO <sub>3</sub> )	چگالی نسبی=۱٫۴۲
فسفریک اسید	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	۸۵٪
پرکلریک اسید	(HClO <sub>4</sub> )	۷۰٪
سولفوریک اسید	(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	چگالی نسبی=۱٫۰۵
آمونیم هیدروکسید	(NH <sub>4</sub> OH)	چگالی نسبی=۰٫۹

#### ۵-۲-۳-۲ محلول‌های رقیق (غیر استاندارد)

غلظت اسیدها و آمونیوم هیدروکسید رقیق وقتی که استاندارد نباشد، به صورت نسبت تعداد حجم‌های محلول غلیظ به تعداد حجم آبی که با آن رقیق می‌شود، بیان می‌گردد. برای راحتی کار به جای استفاده از علامت نسبت (:): از به علاوه (+) برای بیان غلظت محلول‌های فوق استفاده می‌شود. به عنوان مثال (۵+۹۵) بدین معنی است که ۵ حجم از سولفوریک اسید غلیظ (چگالی نسبی=۱٫۸۴) با ۹۵ حجم آب، رقیق گردیده است.

## ۵-۲-۳-۳ محلول‌های استاندارد

غلظت محلول‌های استاندارد بر حسب نرمالیت یا اکی‌والان گرم به ازای هر میلی‌لیتر از ترکیبی که باید تعیین گردد بیان می‌شود. به عنوان مثال  $K_2Cr_2O_7$  ۰/۱ نرمال (یک میلی‌لیتر مساوی ۰/۰۴ گرم  $Fe_2O_3$  است) باید حداقل میانگین سه بار اندازه‌گیری برای همه استانداردها استفاده شود. روش استاندارد کردن محلول‌ها در این استاندارد، بعد از روش تهیه محلول مورد نظر، در زیر آن توضیح داده شده است.

## ۶ دستور کار عمومی

### ۶-۱ نمونه برداری

نمونه برداری از آهک و سنگ‌آهک برای آزمون شیمیایی باید طبق استاندارد بند ۲-۱ انجام شود.

### ۶-۲ تثبیت وزن بوته‌های آزمون

در این روش بوته‌های خالی را تحت شرایط یکسان (از نظر دما و وزن) که برای سوزاندن نهایی باقی‌مانده به کار برده می‌شود، پیش‌گرم نموده، در خشکانه با دوره زمانی یکسان خنک کرده و برای آزمون مورد استفاده قرار دهید.

### ۶-۳ ثبات وزن باقی‌مانده سوخته‌شده

برای حصول وزن ثابت بعد از سوزاندن باقی‌مانده، باید بوته به همراه باقی‌مانده در دمای معین و برای مدت زمان مشخصی سوزانده شود و در خشکانه تا رسیدن به دمای اتاق خنک و وزن گردد. سپس مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه در همان دما حرارت داده و در خشکانه با همان دوره زمانی سرد کرده و وزن شود. اختلاف وزن دو مرحله فوق نباید بیشتر از ۲ میلی‌گرم باشد. اگر اختلاف وزن از عدد مذکور بیشتر گردید باید مجدداً حرارت داده شده تا اختلاف از این مقدار کمتر شود. برای کاهش آریبیلی حاصل از روش آزمون، دوره گرم-شدن باید حداقل ۵ دقیقه باشد.

### ۶-۴ روش محاسبه

۶-۴-۱ گاهی در روش محاسبه مربوط به روش‌های اختصاصی فرض می‌شود، وزن کاملاً مشخصی مورد استفاده قرار گرفته است. نمونه‌های وزن شده دقیق که تقریباً، و نه به صورت کامل معادل وزن تعیین شده می‌باشند را به شرط انجام اصلاحات مناسب در روش محاسبه، مگر در موارد مشخص شده، می‌توان استفاده نمود. وزن همه نمونه‌ها و باقی‌مانده‌ها باید تا نزدیک ۰/۰۰۱ گرم ثبت شود.

۶-۴-۲ در تمامی عملیات ریاضی در این استاندارد باید تا دو رقم اعشار بیشتر از مقادیر به دست آمده فردی بیان شود. برای مثال اگر مقادیر مشاهده شده و یا اندازه گیری شده با تقریب ۰٫۱ میلی گرم باشد، اعداد را با تقریب ۰٫۰۱ میلی گرم ثبت نمایید.

## ۶-۵ گرد کردن ارقام

به منظور جلوگیری از اریبی‌های روش محاسبه‌ی در نتایج نهایی، گرد کردن ارقام با تقریب علمی مورد نیاز در گزارش‌ها، باید بعد از تکمیل روش محاسبه به‌طور کامل انجام شود. گرد کردن باید مطابق استاندارد بند ۲-۹ انجام شود.

## ۷ الزامات روش‌های آزمون

### ۷-۱ آزمون مرجع

در مواردی که انطباق با ویژگی‌های الزامی شیمیایی مدنظر باشد، انجام روش‌های آزمون مرجع که در بندهای ۸ تا ۳۲ ذکر شده. یا هر روش آزمون دیگری که مطابق بند ۳-۷ باشد، الزامی است. در این موارد نباید یک نمونه سنگ‌آهک، آهک‌زنده یا آهک‌هیدراته شده به دلیل عدم انطباق با ویژگی‌های الزامی شیمیایی مردود گردد مگر آنکه آماده‌سازی نمونه و تجزیه هر جزء تشکیل‌دهنده آن کاملاً بر اساس روش‌های آزمون مرجع شرح داده شده در بخش‌های مربوط به این روش آزمون یا سایر روش‌های آزمون مناسب انجام شود. هنگامی که روش‌های آزمون شرح داده شده در مشخصات استاندارد برای سنگ‌آهک، آهک‌زنده یا هیدراته مدنظر باشد، می‌توان استثناً قایل گردید. باید روش‌های آزمون کاربردی برای اندازه‌گیری شناسایی گردد.

۷-۱-۱ اگر در مورد صحت نتایج به دست آمده تردید وجود دارد، آزمون مرجع باید دو بار به صورت همزمان تکرار شود. اگر دو نتیجه به دست آمده با تغییرات مجاز داده شده در جدول ۱ منطبق نباشد، باید اندازه‌گیری که شامل، تکرار نمونه سازی به صورت دو بار همزمان تا هنگامی که نتایج منطبق با رواداری مجاز گردد، تکرار شود. هنگامی که نتایج با رواداری مجاز مطابقت داشت، باید میانگین آنها به عنوان مقدار صحیح، پذیرفته شود. به منظور مقایسه نتایج، باید درصدها با یک رقم اعشار بیشتر نسبت به آنچه در روش‌های آزمون گزارش شده محاسبه گردد.

۷-۱-۲ نتایج آزمون به دست آمده از روش‌های مرجع که به عنوان مبنایی برای رد یا پذیرش یا اعتبارنامه تولیدکننده می باشند، تنها پس از اثبات دقت و صحت تجزیه‌های انجام شده با توجه به الزامات بند ۷-۱-۳ یا عدم اثبات بر اساس بند ۷-۳-۲-۱ قابل تایید خواهند بود. این تایید نتایج می‌تواند به موازات تجزیه سنگ-آهک، آهک‌زنده یا ترکیبات آهک‌هیدراته مورد آزمایش، انجام شود. تاییدیه آزمون به عنوان مبنایی بر پذیرش، رد یا صدور گواهی اعتبار سنگ‌آهک، آهک‌زنده یا هیدراته مورد استفاده قرار می‌گیرند الزامی است. ولی می‌توان برای هر نوع سنگ‌آهک، آهک‌زنده یا آهک‌هیدراته که برای آن استاندارد وجود دارد نیز انجام داد. اعتبار این روش، باید سالیانه مورد تایید قرار گیرد.

۳-۱-۷ تاییدیه‌ها باید بر اساس تجزیه موردنظر درمواد مرجع استاندارد سنگ‌آهک، آهک‌زنده یا آهک-های هیدراته انجام شود (یادآوری را ببینید). آزمون‌های تکراری، باید در روزهای مجزا مورد آزمون قرار گیرد. الزاماً همان روش‌های آزمون مورد استفاده برای تجزیه سنگ‌آهک، آهک‌زنده یا هیدراته برای تجزیه نمونه-های مرجع استاندارد، به کار گرفته شود. در صورتی که نتایج تکراری، مطابق با رواداری مجاز در جدول ۳ باشد، باید اندازه‌گیری با روش‌های اصل عدم قطعیت تا هنگامی که نتایج تکرار آزمون با رواداری مجاز منطبق گردد، تکرار شود.

**یادآوری ۱-** هیچ نوع نمونه مرجع استاندارد در مورد سنگ‌آهک، آهک‌زنده یا آهک‌هیدراته که به صورت طبیعی تهیه شده باشد، وجود ندارد. در تجزیه روش استاندارد مرجع، نیاز به یک نمونه سنگ‌آهک، آهک‌زنده یا آهک‌هیدراته به شکل کربناتی آن است، که حداکثر شباهت با ماتریس ترکیب مورد آزمون را داشته باشد. برای تکمیل این تبدیل بلافاصله قبل از تجزیه، مواد استاندارد مرجع انتخابی را به مدت یک ساعت در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  حرارت دهید و با استفاده از ظروف آب‌بند و خشک نمودن طی مرحله خنک‌سازی، از هیدراته‌شدن یا کربناته‌شدن آن جلوگیری نمایید. در ضمن حرارت دهی، اگر کربن و سولفور خارج شود، مواد استاندارد مرجع تبدیل شده، استاندارد مناسبی برای اندازه‌گیری کربن و سولفور نمی باشد. برای اندازه‌گیری کربن و سولفور از روش استاندارد مرجع متناسب با ماتریس طبیعی آن استفاده نمایید.

جدول ۳- حداکثر تغییرات مجاز در آزمون‌ها<sup>a</sup>

جزء اصلی	حداکثر اختلاف بین تکرار آزمون‌ها	حداکثر اختلاف بین تکرار آزمون‌ها از مقادیر نمونه‌های استاندارد مرجع <sup>b</sup>
آلومینیوم به صورت $\text{Al}_2\text{O}_3$	۰٫۲۰	± ۰٫۳۰
کلسیم به صورت CaO	۰٫۲۰	± ۰٫۳۰
منیزیم به صورت MgO	۰٫۲۰	± ۰٫۳۰
کربن (آهک و آهک‌هیدراته)	۰٫۲۰	± ۰٫۳۰
کربن (سنگ‌آهک)	۰٫۶۰	± ۰٫۶۰
آهن به صورت $\text{Fe}_2\text{O}_3$	۰٫۱۰	± ۰٫۱۵
سیلیس به صورت $\text{SiO}_2$	۰٫۱۵	± ۰٫۳۰
منگنز	۰٫۰۵	± ۰٫۱۰
فسفر	۰٫۰۲	± ۰٫۰۵
استرانسیم به صورت اکسید استرانسیم	۰٫۰۵	<sup>c</sup>
گوگرد	۰٫۰۳	± ۰٫۰۵

a - برای نشان دادن عملکرد روش آزمون سریع نمونه‌های استاندارد مرجع نزدیک‌ترین ترکیب کلی به سنگ‌آهک باید استفاده شود (جدول ۴ را ببینید). در مورد آهک یا آهک‌هیدراته، نمونه‌های استاندارد مرجع نزدیک‌ترین به ترکیب کلی، بعد از حرارت دادن آن در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت به جز در تعیین C و S باید مورد استفاده قرار گیرد. (یادآوری بند ۲-۱-۳ را ببینید).

b - برای هر گونه استاندارد سازی می توان صحت را با تصحیح‌های لازم بهبود داد .

c - مقادیر متداول، در روش استاندارد مرجع در دسترس نمی باشد.

۴-۱-۷ میانگین نتایج تکراری و مورد قبول به دست آمده برای هر یک از اجزاء ترکیب، ممکن است با مقدار تایید شده مواد استاندارد مرجع متفاوت باشد. اما نباید بیشتر از مقدار نشان داده شده در ستون سوم جدول ۳ باشد. هنگامی که مقدار تایید شده مواد استاندارد مرجع داده نشده باشد یا یک استاندارد عمومی برای دقت پذیرش تعریف نشده باشد، تنها اختلاف بین مقادیر تکراری مشخص شده در بند ۱-۷-۳ باید به کار گرفته شده و باید این استثنا در گزارش ذکر شود.

۵-۱-۷ در بررسی پذیرش یا عدم پذیرش سنگ آهک، آهک زنده یا ترکیبات آهک هیدراته اطلاعات درخواستی باید در دسترس تمامی افرادی که در تاییدیه دقت و صحت نتایج به دست آمده با نمونه های مواد استاندارد مرجع توسط همان آزمون گر که پذیرش اندازه گیری ها را انجام می دهد، قرار گیرد.

جدول ۴- فهرست نمونه های مرجع استاندارد مورد تایید

نمونه های استاندارد مرجع	آلومینیوم به صورت Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	کلسیم به صورت CaO	منیزیم به صورت MgO	آهن به صورت Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	سیلیس به صورت SiO <sub>2</sub>	Mn
بر حسب درصد						
ECRM-752-1 <sup>a</sup>	۰٫۱۲	۵۵٫۴	۰٫۱۵	۰٫۴۵	۰٫۷۰	۰٫۰۰۸
IPT 35	۰٫۲۴	۵۳٫۸	۰٫۷۰	۰٫۱۴	۱٫۹۸	۰٫۰۰۹
IPT 44	۰٫۳۳	۵۰٫۵	۲٫۹۳	۰٫۳۰	۲٫۶۹	۰٫۰۱۲
IRSID DO 1-1 <sup>c</sup>	۰٫۵۵	۵۲٫۶۹	۰٫۶۰	۱٫۰۴	۱٫۹۹	۰٫۰۲۲
NIST 1C	۱٫۳۰	۵۰٫۳	۰٫۴۲	۰٫۵۵	۶٫۸۴	۰٫۰۱۹
NIST 88B	۰٫۳۴	۲۹٫۹۵	۲٫۱۰	۰٫۲۷۷	۱٫۱۳	۰٫۰۱۲
BCS 368	۰٫۱۷	۳۰٫۸	۲۰٫۹	۰٫۲۳	۰٫۹۲	۰٫۰۵
IRSID 702-1	۰٫۴۰	۳۰٫۵	۲۰٫۵۱	۰٫۶۲۹	۲٫۲۲	۰٫۰۹۸
GBW 07214	۰٫۱۷	۵۴٫۹۵	۰٫۶۷	۰٫۰۷۱	۰٫۳۸	۰٫۰۰۷
GBW 07215	۰٫۵۰	۵۱٫۵۶	۲٫۶۷	۰٫۲۹۲	۱٫۱۷	۰٫۰۱۴
GBW 07216	۰٫۰۲۷	۳۶٫۵۵	۱۶٫۵۹	۰٫۲۲۶	۰٫۰۹۲	۰٫۰۲۲
GBW 07217	۰٫۲۹۵	۳۰٫۶۰	۲۰٫۷۳	۰٫۳۷۶	۰٫۹۶	۰٫۰۴۸
GBW 03106	۰٫۶۴	۵۰٫۳۸	۲٫۲۸	۰٫۲۹	۴٫۳۸	۰٫۰۰۵۵
GBW 03108	۰٫۸۸	۴۷٫۷۹	۳٫۶۳	۱٫۹۷	۳٫۸۴	۰٫۱۵
IPT 48	۰٫۱۷	۳۱٫۰	۲٫۱۲	۰٫۱۷	۰٫۴۵	۰٫۰۱۱
a روش استاندارد مرجع در دسترس است اما نام آن از BCS 393 به ECRM 752-1 تغییر یافته است.						
b تایید نشده						
c روش آزمون مرجع به صورت تجاری یافت نشده. استفاده از مبنای شخصی به هر حال هنوز مجاز است.						
d تایید نشده، داده ها فقط برای اطلاع می باشد.						



ادامه جدول ۴- فهرست نمونه‌های مرجع استاندارد مورد تایید

نمونه‌های استاندارد مرجع	P	SrO	S	تیتانیوم به صورت TiO <sub>2</sub>	پتاسیم به صورت K <sub>2</sub> O	سدیم به صورت Na <sub>2</sub> O	LOI
بر حسب درصد							
ECRM-752-1 <sup>a</sup>	NC <sup>b</sup>	۰٫۰۱۹	۰٫۰۰۷	۰٫۰۰۹	۰٫۰۲	NC	۴۲٫۴
IPT 35	۰٫۰۰۳	۰٫۰۴	NC	۰٫۰۱۳	۰٫۱۰	۰٫۰۰۴	۴۲٫۰
IPT 44	۰٫۰۰۶	۰٫۰۴	NC	۰٫۰۱۹	۰٫۱۲	۰٫۰۰۲	۴۲٫۹
IRSID DO 1-1 <sup>c</sup>	۰٫۰۲۲	NC	۰٫۰۴۰	۰٫۰۳۰	NC	NC	NC
NIST 1C	۰٫۰۱۷	۰٫۰۳۰	NC	۰٫۰۷	۰٫۲۸	۰٫۰۲۰	۳۹٫۹
NIST 88B	۰٫۰۰۲	۰٫۰۰۷۶	NC	۰٫۰۱۶ <sup>d</sup>	۰٫۱۰۳	۰٫۰۲۹	(۴۶٫۹۸)
BCS 368	NC	۰٫۰۰۸۹	NC	<۰٫۰۱	NC	<۰٫۰۱	۴۶٫۷
IRSID 702-1	۰٫۰۲۴	NC	۰٫۰۲۷	۰٫۰۲۲	NC	NC	NC
GBW 07214	۰٫۰۰۱۱	NC	۰٫۰۲۰	NC	NC	NC	۴۳٫۵۷
GBW 07215	۰٫۰۰۱۳	NC	۰٫۱۹۶	NC	NC	NC	۴۳٫۲۲
GBW 07216	۰٫۰۰۱۸	NC	۰٫۰۱۴	NC	NC	NC	۴۶٫۲۳
GBW 07217	۰٫۰۰۱۲	NC	۰٫۱۷۴	NC	NC	NC	۴۶٫۳۰
GBW 03106	۰٫۰۰۰۶	NC	۰٫۰۰۰۶	۰٫۰۳۴	۰٫۱۴	۰٫۰۷۰	۴۱٫۵۸
GBW 03108	۰٫۰۰۱۷	NC	۰٫۰۳۶	۰٫۱۴	۰٫۲۳	۰٫۰۲۴	۴۱٫۵۲
IPT 48	۰٫۰۰۹۶	۰٫۰۰۰۹	NC	۰٫۰۰۰۶	۰٫۰۲۶	۰٫۰۱۳	۴۶٫۹
a روش استاندارد مرجع در دسترس است اما نام آن از BCS 393 به ECRM 752-1 تغییر یافته است.							
b تایید نشده							
c روش آزمون مرجع به صورت تجاری یافت نشده. استفاده از مبنای شخصی بهر حال هنوز مجاز است.							
d تایید نشده، داده‌ها فقط برای اطلاع می باشد.							

## ۲-۷ آزمون‌های اختیاری

روش‌های آزمون جایگزین برخلاف روش‌های مرجع، در برخی موارد دارای فرایندی کوتاه‌تر یا آسان‌تر برای اندازه‌گیری‌های رایج برخی از ترکیبات می‌باشند (یادآوری را ببینید). در برخی موارد روش‌های طولانی‌تر و پیچیده‌تر جهت پذیرش مقایسه نتایج روش‌های مختلف مورد نیاز است. هنگامی که آزمون مواد نامتعارف یا نمونه‌سازی به روش نامتعارف انجام شود، عنوان روش‌های آزمون جایگزین استفاده می‌شود. نتایج حاصل از روش‌های آزمون جایگزین، ممکن است به عنوان مبنایی جهت رد یا پذیرش، مورد استفاده قرار گیرد.

**یادآوری** - استفاده از روش‌های آزمون مرجع، تنها جهت به‌کارگیری برای تجزیه مرجع نمی‌باشد، بلکه ترجیحاً ممکن است به جای یک روش، آزمون جایگزین مورد استفاده قرار گیرد. هنگامی که روش جایگزینی موجود نباشد باید روش آزمون مرجع استفاده شود.

**۱-۲-۷** استفاده از روش‌های آزمون جایگزین در انجام تجزیه‌های تکراری و اندازه‌گیری‌های شاهد به تشخیص آزمون‌گر بستگی دارد. نتایج نهایی باید شامل اندازه‌گیری‌های انجام شده بدون توجه به تصحیح یا عدم تصحیح آنها برای نمونه‌های شاهد باشد.

### **۳-۷ الزامات روش‌های انجام آزمون جایگزین**

#### **۱-۳-۷ تعریف و دامنه**

وقتی داده‌های اندازه‌گیری به‌دست آمده مطابق با این بخش مورد نیاز باشد، به‌کارگیری هر روش آزمون منطبق با الزامات بند ۲-۳-۷ مجاز است. روش آزمونی که شامل روش‌های خاص، واکنشگرها، لوازم، وسایل، ابزار و غیره باشد، با روشی مناسب در یک آزمایشگاه خاص، انتخاب و مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگر بیشتر از یک دستگاه برای آزمون‌های مشابه استفاده شود، هر دستگاه باید دارای روش آزمون جداگانه‌ای بوده و به‌صورت مجزا آماده شود.

#### **۲-۳-۷ ارزیابی روش انجام آزمون**

قبل از استفاده از هر روش آزمون (مطابق بند ۱-۳-۷)، باید آزمون مناسب هر ماده خاص انتخاب گردد. ارزیابی داده‌ها یا در صورت امکان بازنگری داده‌ها، باید در دسترس باشد.

**۱-۲-۳-۷** استفاده از روش آزمون انتخاب شده، تنها برای هر نوع سنگ‌آهک که شرایط استاندارد مرجع را داراست و از لحاظ ترکیب، بیشترین مشابهت را با سنگ‌آهک، آهک‌زنده یا آهک‌هیدراته دارد تعیین می‌گردد (یادآوری بند ۱-۳-۷ را ببینید). دو سری از آزمون‌ها را با تکرار تمامی مراحل آماده‌سازی نمونه در روزهای غیرمتوالی انجام داده و تفاوت بین مقادیر اندازه‌گیری شده و مقادیر متوسط اندازه‌گیری‌های انجام شده در هر دوره آزمون را محاسبه نمایید. در صورتی که مشخص شود مقادیر شاهد، بر اعتبار اندازه‌گیری‌ها بی‌تاثیر است، نیازی به آزمون‌های اندازه‌گیری شاهد نمی‌باشد. داده‌های شاهد یا داده‌های تصحیح تداخل‌ها، باید مشخص گردد.

**۲-۲-۳-۷** اختلاف به‌دست آمده بین نمونه‌های تکراری برای هر جزء تشکیل دهنده، نباید از محدوده رواداری مقادیر داده شده در ستون دوم جدول ۳ تجاوز نماید.

۳-۲-۳-۷ برای هر جزء، باید میانگین مقادیر تکراری با مقادیر تایید شده مواد استاندارد مرجع، مقایسه- گردد و اختلاف آن‌ها با مقادیر تایید شده، نباید بیش از مقادیرستون سوم جدول ۳ باشد. ارزیابی روش آزمون باید با نمونه‌های تازه تهیه شده، انجام شود.

۴-۲-۳-۷ در صورت امکان، استانداردسازی مورد استفاده برای آماده‌سازی و تجزیه هر جزء، باید با استفاده از روش‌های معتبر مطابق منحنی (Curve-fitting) مشخص گردد. استانداردسازی مجدد، باید براساس نیاز تکرار گردد تا از دقت و صحت مطابق جدول ۳ اطمینان حاصل شود.

یادآوری - ترسیم شکل واقعی منحنی، هنگامی که منحنی برای روش مورد استفاده لازم نیست، ضروری نمی‌باشد. یک منحنی نقطه به نقطه، دندان‌اره‌ای که به صورت مصنوعی برای گنجاندن یک سری نقاط تهیه شده است، نمی‌تواند شامل یک پروسه تطبیق منحنی معتبر باشد.

### ۳-۳-۷ نتایج جزئی

به‌کارگیری روش‌های آزمونی که برای برخی از اجزاء (و نه سایر اجزاء)، نتایج قابل قبولی ارائه می‌دهند، صرفاً برای اندازه‌گیری همان اجزاء مجاز می‌باشد.

### ۴-۳-۷ گزارش نتایج

تجزیه شیمیایی برای روش آزمون تعیین نسبی کیفیت به‌دست آمد، باید به‌صورتی ارائه گردد که نشان دهد این نتایج از روش‌های انتخابی حاصل‌گردیده و نوع روش آزمون به‌کار رفته نیز باید مشخص باشد.

### ۵-۳-۷ عدم پذیرش مواد

بند های ۷-۱ و ۷-۲ را مشاهده نمایید.

### ۶-۳-۷ بازنگری روش آزمون

بازنگری یک روش آزمون همان‌طور که در بند ۷-۳-۲ مشخص گردید باید به‌صورت سالیانه انجام شود.

۲-۶-۳-۷ همچنین، در صورت مشاهده شواهدی معتبر مبنی بر عدم تطابق نتایج حاصل از روش آزمون با جدول ۳، بازنگری الزامی است. این بازنگری محدود به اجزایی است که در اندازه‌گیری آن‌ها، اریبی وجود دارد و باید قبل از استفاده از روش آزمون مورد استفاده جهت تجزیه اجزاء مذکور، بازنگری انجام شود.

۳-۶-۳-۷ باید مدارک معتبر مبنی بر عدم انطباق نتایج حاصل از یک روش آزمون با مقادیر ستون دوم جدول ۳ هنگامی دریافت شود که، یک آزمایشگاه از اختلاف بیش از دو برابری نتایج به‌دست آمده از آنالیز یک یا چند جزء توسط روش آزمون مورد نظر با نتایج حاصل از آزمون همان نمونه به‌وسیله روش‌های آزمون

مرجع انجام شده مطابق بند ۷-۱-۱ یا مقدار گواهی شده برای مواد مرجع استاندارد تایید شده (جدول ۳ را ببینید) یا مقدار پذیرفته شده حاصل از روش‌های استاندارد ثانویه آگاه شده باشد. هنگامی که روش‌های غیرمستقیم مدنظر باشد، یا وقتی یک مقدار با اختلاف به دست می‌آید، باید اصلاحات روی اجزاء جزئی انجام شود و برای تعیین اختلاف با آزمون اولیه مقایسه گردد. همچنین برای هر جزء اثر-گذار در یک روش آزمون، پس از اصلاح یا جایگزینی یک یا چند جزء اساسی دستگاه مورد نیاز، روش آزمون باید بازرنگری شود.

**یادآوری** - تجزیه‌دستگاهی معمولاً فقط قادر به اندازه‌گیری عنصر مورد جستجو می‌باشد، بنابراین هنگامی که روش مورد استفاده، با روش‌های مرجع متفاوت است، باید روش واقعی به‌کارگرفته شده جهت آنالیز عنصری ذکر شود. به عنوان مثال مجموع اکسیدهای آهن و آلومینیوم با استفاده از روش تر، باید با مجموع  $Al_2O_3$  و  $Fe_2O_3$  به دست آمده با روش دستگاهی مقایسه گردد.

۷-۳-۶-۴ اگر یک دستگاه یا قطعه‌ای از یک دستگاه با یک نمونه همسان یا مشابه جایگزین شود، یا به شکل قابل توجهی اصلاح شود، روش آزمون مناسب قبلی که با استفاده از این دستگاه یا تجهیز جدید یا اصلاح شده انجام می‌گرفت باید به عنوان یک روش جدید در نظر گرفته شود و مطابق بند ۷-۳-۲ ارزیابی گردد.

#### ۷-۴ دقت و اریبی<sup>۱</sup>

روش‌های آزمون مختلف در معرض محدودیت‌های منحصر به فرد دقت و اریبی می‌باشند. این وظیفه کاربر است که ثابت نماید، روش آزمون مورد استفاده حداقل الزامات نشان داده شده در جدول ۳ را رعایت می‌نماید.

### ۸ تعیین مقدار مواد نامحلول شامل دی‌اکسیدسیلیس (روش استاندارد)

#### ۸-۱ دامنه کاربرد

این آزمون برای تبدیل  $SiO_2$  به شکل نامحلول بر مبنای دو مرحله عملیات تبخیر و خشک کردن محلولی از کلریدریک‌اسید که از نمونه‌های آهک و سنگ‌آهک تهیه شده باشد قرار دارد. مواد نامحلول در سنگ‌آهک عبارتند از: سیلیس آزاد و مخلوطی از مواد معدنی از قبیل رس، میکا، فلدسپات، کهربا، باریت، زیرکن، کارنت و غیره.

---

1 - Precision and Bias

## ۲-۸ خلاصه روش آزمون

بعد از حل کردن نمونه در کلریدریک اسید، سیلیس با دو مرحله عملیات تبخیر، آبگیری شده و بعد از هر مرحله آبگیری نمک‌های خشک حاصل در کلریدریک اسید رقیق حل گردیده، محلول حاصل را صاف نموده و باقی مانده سیلیس و مواد نامحلول جدا می‌شود و سپس باقی مانده‌های روی دو کاغذ صافی با هم مخلوط و بعد از سوزاندن، وزن می‌شوند.

## ۳-۸ روش انجام آزمون

۱-۳-۸ مقدار نیم گرم نمونه آهک‌زنده یا آهک‌هیدراته و یا یک گرم پودر سنگ‌آهک که از الک شماره ۵۰ (۲۵۰ میکرون) عبور داده شده باشد را وزن می‌کنیم (یادآوری ۱ را ببینید). اگر نمونه مورد آزمون سنگ‌آهک و یا آهک‌هیدراته باشد، ابتدا نمونه را در یک بوته پلاتینی درپوش دار در کوره الکتریکی (یادآوری ۲ را ببینید) در  $950^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده و نمونه را به ظرف مخصوص تبخیر (ترجیحاً از جنس پلاتین) (یادآوری ۳ را ببینید) که محتوی ۱۰ میلی لیتر آب است منتقل کنید و با همزدن آن را به صورت دوغاب درآورید. سپس به آن ۵ میلی لیتر تا ۱۰ میلی لیتر کلریدریک اسید اضافه نموده، تا کامل شدن انحلال، به آرامی حرارت دهید (یادآوری ۴ را ببینید).

**یادآوری ۱** - آهک و آهک‌هیدراته به سرعت آب و کربن دی‌اکسید را از هوا جذب می‌کنند. باید همیشه نمونه‌ها در ظرف محکم درب‌دار نگهداری و محافظت شوند و برای تجزیه به سرعت توزین شده و پس از باز شدن درب ظروف نمونه، فوراً درب آن‌ها بسته شود.

**یادآوری ۲** - سوزاندن نمونه در کوره الکتریکی نسبت به احتراق با شعله برتری دارد، مگر هنگامی که کوره الکتریکی در دسترس نباشد، از احتراق با شعله استفاده می‌شود.

**یادآوری ۳** - در صورت در دسترس نبودن ظروف پلاتینی، می‌توان از ظروف چینی استفاده کرد. قابل ذکر است نباید از ظرف شیشه‌ای استفاده نمود.

**یادآوری ۴** - در ابتدا باید با استفاده از ۰٫۵ گرم از نمونه متناوباً افت حرارتی تعیین شود، ماده نامحلولی که شامل دی‌اکسید-سیلیس است را می‌توان چندین مرتبه سوزاند، از محصول باقی مانده در بوته افت حرارتی تعیین می‌گردد.

۲-۳-۸ محلول را با حمام بخار تبخیر کرده و بعد از خشک شدن کامل، درپوش ظرف را گذاشته و آن را با جریان هوا یا گرم‌خانه یا یک اجاق خشک کنید. به مدت یک ساعت در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  حرارت دهید، سپس ظرف محتوی نمونه را از روی حرارت برداشته و اجازه دهید تا به‌طور آهسته و آرام خنک گردد.

۳-۳-۸ بعد از خنک شدن ۲۰ میلی لیتر کلریدریک اسید (۱+۱) به نمونه اضافه کرده و به مدت ۱۰ دقیقه درون حمام آب قرار دهید. مخلوط حاصل را با استفاده از کاغذ صافی مناسب صاف کرده و سپس باقی مانده

نامحلول بر روی کاغذ را با کلریدریک اسید (HCL) رقیق (۵+۹۵) و گرم شستشو داده و سپس دو بار با آب داغ عمل شستشو را ادامه دهید. کاغذ صافی و باقی مانده روی آن را در محل مناسب نگه دارید.

۸-۳-۴ محلول زیر صافی به دست آمده از حالت قبلی را تا آبگیری و خشک شدن تبخیر نموده و همانند حالت قبل باقی مانده را با کلریدریک اسید جدا کنید. اما این بار محلول اسیدی را به مدت یک دقیقه تا دو- دقیقه حرارت دهید. محلول حاصل را با کاغذ صافی ریزتر از حالت قبل صاف نموده و مطابق بند (۸-۳-۳) عملیات شستشو را انجام دهید و محلول زیر صافی را برای تعیین مقدار آهن، کلسیم، آلومینیم و منیزیم نگه دارید. سپس هر دو کاغذ صافی را درون بوته پلاتینی که قبلا پس از رسیدن به وزن ثابت به دقت توزین شده، منتقل و درب آن را بپوشانید.

۸-۳-۵ بدون این که اجازه دهید کاغذهای صافی مشتعل شوند آنها را به درون بوته پلاتینی منتقل و سپس نیم سوز و به صورت خاکستر در آورید. سپس در  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه در یک کوره الکتریکی بسوزانید (یادآوری ۲ بند ۸-۳-۱ را ببینید). آن را در خشکانه سرد نموده و وزن کنید. افزایش وزن نشان- دهنده مقدار مواد نامحلول شامل  $\text{SiO}_2$  می باشد.

#### ۸-۴ روش محاسبه

درصد مواد نامحلول شامل  $\text{SiO}_2$  با دقت ۰٫۱ درصد، به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\text{مواد نامحلول شامل سیلیس } (\text{SiO}_2) = (A/B) \times 100 \quad (1)$$

که در آن:

A جرم باقی مانده بعد از سوزاندن بر حسب گرم؛

B جرم اولیه نمونه بر حسب گرم.

#### ۸-۵ دقت و اریبی

این روش آزمون جهت انتشار در ابتدا و قبل از اجباری شدن ذکر بند دقت و اریبی در استانداردها تصویب شده بود. هشدار داده می شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که دقت و اریبی این روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می نماید.

## ۹ تعیین مقدار مواد نامحلول شامل دی‌اکسیدسیلیس (روش اختیاری پرکلریک‌اسید)

### ۹-۱ دامنه کاربرد

در این روش مواد نامحلول شامل دی‌اکسیدسیلیسیم به صورت وزن سنجی، همانند روش استاندارد تعیین می‌شود. به استثنای این که برای آگیری سیلیس از پرکلریک‌اسید استفاده می‌گردد. این روش به علت یک مرحله‌ای بودن آگیری، سریع‌تر از آزمون استاندارد می‌باشد. پرکلریک‌اسید دودکننده عامل آگیری قوی می‌باشد، که معمولاً سیلیسیک اسید در کمتر از ۲۰ دقیقه به طور کامل به دی‌اکسیدسیلیسیم نامحلول تبدیل می‌شود. این روش آزمون توسط انجمن رسمی شیمی<sup>۱</sup> AOAC تعیین شده، که قابل مقایسه با روش استاندارد هیدروکلریک‌اسید می‌باشد.

### ۹-۲ خلاصه روش آزمون

نمونه مورد آزمایش قبل از سوزاندن با مخلوطی از نیتریک‌اسید ( $\text{HNO}_3$ ) و پرکلریک‌اسید ( $\text{HClO}_4$ ) مخلوط شده، تجزیه می‌گردد و بخارات پرکلریک‌اسید خارج می‌شود. در این درجه حرارت بخارات پرکلریک‌اسید در فاصله زمانی کوتاه‌تری تبخیر شده و آگیری سیلیس به طور کامل انجام می‌شود. باقی‌مانده سیلیس و مواد نامحلول صاف شده و اسیدهای آزاد و نمک‌ها شستشو داده می‌شود. کاغذصافی به همراه مواد باقی‌مانده را در درجه حرارت بالا تا تبدیل به خاکستر سفید سوزانده، سپس وزن کنید.

### ۹-۳ روش انجام آزمون

**هشدار** - پرکلریک‌اسید مایعی بسیار واکنش‌پذیر است. باید هنگام استفاده از آن اقدامات احتیاطی رعایت شود و در صورت عدم توجه منجر به انفجار می‌شود. از تماس اسید غلیظ داغ با مواد آلی کاملاً اجتناب شود. هرگونه مواد آلی در نمونه باید ابتدا با اضافه کردن نیتریک‌اسید از بین برود. همه بخارات شامل پرکلریک‌اسید، باید زیر هود ساخته شده از فولاد زنگ نزن (ترجیحاً ۳۱۶L ضد زنگ)، تهویه شوند. وسیله‌ها باید از بالا به پایین شستشو شوند و این کار باید به صورت مرتب و منظم انجام شود. اقدامات احتیاطی در استفاده از پرکلریک‌اسید به طور کامل در استاندارد بند ۲-۱۲ توضیح داده شده است.

۹-۳-۱ مقدار نیم‌گرم آهک‌زنده یا آهک‌هیدراته و یا یک‌گرم پودر سنگ‌آهک که از الک شماره ۵۰ (۲۵۰ میکرون) عبور داده شده را وزن نموده و آن را به یک‌بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری انتقال دهید و به دقت به نمونه چند میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و با احتیاط در ۱۰ میلی‌لیتر نیتریک‌اسید غلیظ حل نمایید. سپس مقدار ۲۰ میلی‌لیتر پرکلریک‌اسید افزوده و محلول حاصل را تا ظاهر شدن دوده‌های غلیظ سفید رنگ بجوشانید. اگر رنگ محلول تیره شد، مقدار چند میلی‌لیتر نیتریک‌اسید به محلول افزوده تا رنگ محلول شفاف شود. مجدداً محلول را تا تولید شدن دوده‌های غلیظ حرارت دهید.

۹-۳-۲ سپس روی بشر را پوشانده، محلول را به‌طور ملایم به‌مدت ۱۵ دقیقه بجوشانید تا سیلیس کاملاً آبگیری شود. توجه کنید که هرگز محتویات داخل بشر به‌صورت جامد یا خشک نشود، به‌علت این‌که جداسازی سیلیس به‌طور کامل انجام نخواهد شد. اگر این عمل اتفاق افتاد، مقداری پرکلریک‌اسید اضافه کرده و آبگیری را تکرار کنید.

۹-۳-۳ بعد از خنک‌کردن محلول، ۵۰ میلی‌لیتر آب به‌آن افزوده و تا جوش آمدن، حرارت دهید و آن را به‌سرعت با کاغذصافی باند متوسط صاف نمایید. باقی‌مانده و کاغذصافی را حداقل ۱۵ مرتبه با آب‌داغ شستشو دهید. محلول شستشو را با کاغذ PH آزمون نموده، تا از اسیدی‌نبودن آن مطمئن شوید. محلول زیرصافی را برای تعیین آهن، آلومینیم، کلسیم و منیزیم نگه‌دارید.

یادآوری - جهت جلوگیری از انفجار کوچک، در بوته‌ای که کاغذصافی سوخته و مشتعل می‌شود، باید کاغذصافی و باقی‌مانده سیلیس را برای عاری‌شدن از نمک‌های پرکلرات شستشو دهید.

۹-۳-۴ کاغذصافی و محتویات آن را داخل بوته‌پلاتینی که از قبل بعد از رسیدن به وزن ثابت به‌دقت توزین شده، منتقل نمایید و به‌آهستگی با شعله ملایم حرارت داده و بدون این‌که کاغذصافی شعله‌ور شود آن را به خاکستر تبدیل کنید یا می‌توان در یک کوره‌الکتریکی در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  تا  $400^{\circ}\text{C}$  بوته را حرارت داده تا کاغذصافی سوخته شود. به آرامی درجه‌حرارت را افزایش دهید تا کربن سوخته و به خاکستر سفید تبدیل گردد. در نهایت به مدت ۳۰ دقیقه آن را در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  بسوزانید. در خشکانه سرد نموده و مواد نامحلول شامل  $\text{SiO}_2$  را وزن نمایید.

#### ۹-۴ روش محاسبه

درصد مواد نامحلول شامل دی‌اکسیدسیلیس با دقت ۰/۰۱ درصد به‌روش زیر، محاسبه می‌شود:

$$\text{SiO}_2 \text{ شامل نامحلول} = (A/B) \times 100 \quad (2)$$

که در آن:

A جرم باقی‌مانده بعد از سوزاندن برحسب گرم؛

B جرم اولیه نمونه برحسب گرم.

#### ۹-۵ دقت و اریبی

۹-۵-۱ چهار آزمایشگاه همکار بر روی چهار نمونه سنگ‌آهک و سه آزمایشگاه همکار روی هشت نمونه سنگ-آهک آزمون انجام داده‌اند که نتایج آن در جدول ۳ به‌طور خلاصه آمده‌است.



۹-۵-۲ هشدار داده می‌شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که آریبی این روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می‌نماید.

## ۱۰ تعیین مقدار دی‌اکسیدسیلیس

### ۱-۱۰ دامنه کاربرد

برای کنترل اهداف و روش محاسبه عادی، تعیین مقدار  $\text{SiO}_2$  به صورت مجزا ضرورتی ندارد. اگرچه برای کاربردهای ویژه در فرآیندهای صنعتی، تعیین مقدار سیلیس موجود در آهک و سنگ‌آهک مهم است. تعیین مقدار دی‌اکسیدسیلیس با تبخیر  $\text{SiO}_2$  از باقی‌مانده نامحلول با استفاده از هیدرو فلوریک اسید انجام می‌شود و درصد  $\text{SiO}_2$  با اختلاف وزن به دست آمده، تعیین می‌گردد.

### ۲-۱۰ روش انجام آزمون

۱-۲-۱۰ بعد از سوزاندن باقی‌مانده در بوته پلاتینی (مطابق بند ۸-۳-۵ یا ۹-۳-۴) مقدار ۵ میلی‌لیتر آب به همراه ۵ میلی‌لیتر فلوریدریک اسید و یک قطره تا دو قطره سولفوریک اسید به آن اضافه کنید.

هشدار- باید در کار با تمام اسیدها احتیاط کرد. خصوصاً فلوریدریک اسید نیاز به احتیاط فوق‌العاده‌ای دارد. این اسید بسیار خطرناک بوده و برای چشم و پوست مضر می‌باشد. در هنگام استفاده از این اسید، از دستکش‌های پلاستیکی و عینکی که اطرافش پوشیده است استفاده کنید. باید در صورت تماس با پوست یا چشم، محل سریعاً با آب شستشو شود. اگر اسید روی چشم‌ها پاشیده شود، یا با پوست تماس طولانی داشته باشد، باید فوراً به پزشک مراجعه شود.

۲-۲-۱۰ محلول را روی حمام بخار تبخیر کنید تا خشک شود و مدت ۲ دقیقه تا ۳ دقیقه در کوره در دمای  $1000^\circ\text{C}$  حرارت دهید (یادآوری ۲ بند ۸-۳-۱ را ببینید). در خشکانه سرد کرده و وزن نمایید. از اختلاف وزن مواد نامحلول شامل دی‌اکسیدسیلیس، وزن  $\text{SiO}_2$  به دست می‌آید.

### ۳-۱۰ روش محاسبه

درصد دی‌اکسیدسیلیس با دقت ۰٫۱ درصد، به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{درصد سیلیس } (\text{SiO}_2) = (A-B)/C \times 100 \quad (۳)$$

که در آن:

A جرم مواد باقی‌مانده بر حسب گرم (مواد نامحلول شامل  $\text{SiO}_2$ )؛

B جرم مواد باقی‌مانده سوخته شده بدون  $\text{SiO}_2$  بر حسب گرم؛

C جرم اولیه نمونه بر حسب گرم.

### ۴-۱۰ دقت واریبی

۴-۱۰-۱ سه آزمایشگاه همکار روی چهار نمونه سنگ آهک و دو آزمایشگاه همکار روی هشت نمونه سنگ آهک آزمون انجام داده‌اند، که نتایج آن در جدول ۵ به طور خلاصه آمده است.

جدول ۵ - خلاصه دقت روش‌های آزمون کلاسیک

بخش	روش آزمون	متوسط <sup>a</sup> %	محدوده <sup>a</sup>	قابلیت تکرارپذیری <sup>b</sup> $R_1$	قابلیت تکثیر ذیری <sup>b</sup> $R_2$
8	نامحلول SiO <sub>2</sub> + (استاندارد)	...	...	...	...
9	نامحلول SiO <sub>2</sub> + (اختیاری)	۱,۴۰۵	۰,۰۹ - ۶,۴۰	۰,۱۸۴	۰,۳۵۱
10	SiO <sub>2</sub>	۱,۱۷۷	۰,۰۳ - ۵,۳۶	۰,۱۲۸	۰,۱۴۶
11	مواد نامحلول	۰,۲۴۲	۰,۰۲ - ۰,۹۳	۰,۱۶۹	۰,۲۰۴
12	اکسیدهای ترکیبی	۰,۴۵۹	۰,۲۲ - ۱,۲۱	۰,۱۸۱	۰,۲۸۲
13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰,۱۸۰	۰,۰۵ - ۰,۳۶	۰,۰۶۴	۰,۱۸۳
15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰,۲۶۸	۰,۱۰ - ۰,۸۸	۰,۱۶۵	۰,۲۲۳
16	CaO (روش وزنی)	۵۴,۴۶	۵۳,۴ - ۵۵,۱	۰,۵۵۸	۱,۰۲۰
17	CaO (روش حجمی)	۳۰,۵۷	۳۰,۴ - ۳۰,۷	۰,۳۷۱	۱,۱۳۲
17	CaO (روش حجمی)	۵۳,۸۲	۴۹,۶ - ۵۵,۳	۰,۱۸۷	۰,۲۹۸
18	MgO (روش وزنی)	۰,۸۱۷	۰,۱۹ - ۲,۲۸	۰,۱۵۸	۰,۲۱۰
18	MgO (روش وزنی)	۲۱,۳۴	۲۱,۱ - ۲۱,۵	۰,۶۵۲	۱,۷۱۶
19	افت حرارتی بر اثر سرخ شدن	۴۳,۷۳	۴۳,۶ - ۴۳,۹	۰,۱۵۸	۰,۴۶۳

a متوسط و محدوده آزمون‌های سنگ آهک

b مطابق با استاندارد بند ۲-۱۴

۴-۱۰-۲ هشدار داده می‌شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که اریبی این روش آزمون، برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می‌نماید.

### ۱۱ تعیین مقدار مواد نامحلول

#### ۱-۱۱ دامنه

مقدار مواد نامحلول به غیر از دی‌اکسیدسیلیس از اختلاف وزن مواد نامحلول شامل دی‌اکسیدسیلیس به دست می‌آید. مواد نامحلول شامل رس و کانی‌های سیلیسی مواد دیرگداز موجود در سنگ آهک می‌باشد.

ترکیبات اصلی به طور عمده آهن و آلومینیوم می‌باشند، که باید جدا شوند و به محلول اصلی صاف‌شده از جداسازی  $\text{SiO}_2$  اضافه شود. اگر مواد نامحلول شامل سیلیکا باشد و در آن فلوریدریک‌اسید وجود نداشته باشد، پس نیازی به بازیافت فلزات نمی‌باشد و ممکن است باقی‌مانده نامحلول هدر برود.

#### ۲-۱۱ روش انجام آزمون

بعد از تبخیر سیلیکا با فلوریدریک‌اسید (HF) مواد نامحلول از بوته جداشده و باید با ۲ گرم تا ۳ گرم کمک-ذوب سدیم کربنات ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )، باقی‌مانده حل‌گردد. آن را سردنموده و در کلریدریک‌اسید رقیق حل نمایید. آن را به محلول زیرصافی حاصل از آگیری بخش قبلی اضافه کرده، سپس مواد نامحلول شامل دی-اکسیدسیلیس را جدا کنید. (بند ۸-۳-۴ یا ۹-۳-۳)

یادآوری - برای جلوگیری از ورود سولفات‌های نامطلوب به داخل محلول، از ذوب با پیروسولفات پرهیز شود.

۳-۱۱ برای ذوب کردن مواد نامحلول می‌توان به جای سدیم کربنات، از لیتیم متابرمت یا لیتیم تترابرمت استفاده نمود.

#### ۴-۱۱ روش محاسبه

درصد مواد نامحلول به غیر از دی‌اکسیدسیلیسیم با دقت ۰٫۱ درصد، به روش زیر محاسبه می‌شود:

$$A-B = \text{درصد مواد نامحلول به غیر از دی‌اکسیدسیلیسیم} \quad (۴)$$

که در آن:

A مواد نامحلول شامل  $\text{SiO}_2$ ؛

B درصد  $\text{SiO}_2$ .

#### ۵-۱۱ دقت واریبی

۱-۵-۱۱ سه آزمایشگاه همکار بر روی چهار نمونه سنگ آهک و دو آزمایشگاه همکار روی هشت نمونه سنگ-آهک آزمون انجام داده‌اند که نتایج آن در جدول ۵ به طور خلاصه آمده است.

۲-۵-۱۱ هشدار داده می‌شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که اریبی این روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می‌نماید.

## ۱۲ تعیین مقدار کل اکسیدها (آهن، آلومینیم، فسفر، تیتانیم، منگنز)

### ۱-۱۲ دامنه کاربرد

$R_2O_3$  به اکسیدگروهی از فلزات اطلاق می‌شود که با آمونیم‌هیدروکسید تولید رسوب می‌کنند. در عمل معمولاً به دلیل این که تعیین جداگانه اکسیدهای فلزات، همیشه آسان و مطلوب نیست، ترکیب اکسیدهای فلزات موجود در نمونه‌های سنگ‌آهک را به صورت گروهی گزارش می‌کنند. عمده‌ترین اکسیدهای تشکیل دهنده گروه اکسید فلزات، آهن و آلومینیم است و سایر اکسیدها شامل تیتانیم‌اکسید ( $TiO_2$ )، منگنزاکسید ( $Mn_2O_3$ ) و فسفرپنتاکسید ( $P_2O_5$ ) به صورت جزئی در نمونه‌ها یافت می‌شوند. در مواقعی که لازم است اکسیدهای فلزات به طور مجزا تعیین شوند، ابتدا مجموع اکسیدها تعیین شده و سپس اکسید آهن جداگانه محاسبه می‌شود و در نهایت آلومینیم‌اکسید با محاسبه اختلاف بین درصد مجموع اکسیدها و اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ ) تعیین می‌گردد. درصد بقیه اکسیدها معمولاً در حد جزئی بوده و اغلب صرفه نظر می‌گردد. و هنگامی که ضرورت داشته باشد این فلزات جداگانه تعیین شوند، تصحیحی مناسب برای تعیین  $Al_2O_3$  انجام می‌گیرد.

### ۲-۱۲ خلاصه روش آزمون

در این روش آزمون بعد از جداکردن  $SiO_2$  از محلول صاف شده، با استفاده از آمونیم‌هیدروکسید، آلومینیم، آهن، تیتانیم و فسفر رسوب داده می‌شوند. قابل توجه است که مقدار ناچیزی از منگنز ممکن است رسوب کند. رسوبات حاصل سوزانده شده، وزن می‌شوند و به این صورت مجموع اکسیدهای فلزات به دست می‌آید.

### ۳-۱۲ محلول‌ها

محلول متیل‌رد<sup>۱</sup> ۰٫۲٪ - دو گرم معرف متیل‌رد را در یک لیتر اتانول ۹۵ درصد حل نمایید.

### ۴-۱۲ روش انجام آزمون

۱-۴-۱۲ به محلول اسیدی حاصل از تعیین  $SiO_2$  (بند ۸-۳-۴ یا ۹-۳-۳) مقدار ۱۰ میلی لیتر تا ۱۵ میلی لیتر کلریدریک‌اسید اضافه کنید.

یادآوری - قبل از این که محلول آمونیاکی از رسوب دادن منیزیم جلوگیری نماید، کلریدریک‌اسید (HCl) باید به حد کافی اضافه شود.

۱۲-۴-۲ اگر برای تبخیر  $\text{SiO}_2$  در ظرف تبخیر پلاتینی یا توسط ذوب با محلول HF در بوتله پلاتینی استفاده شود، آهن به طور جزئی احیا خواهد شد. برای اکسید شدن آهن مقدار یک میلی لیتر آب برم اشباع به محلول زیرصافی اضافه نمایید. برای حذف برمین اضافه، قبل از اضافه کردن معرف متیل رد، محلول را بجوشانید.

۱۲-۴-۳ محلول را تا حجم ۲۰۰ میلی لیتر تا ۲۵۰ میلی لیتر با آب مقطر رقیق کرده و به آن چند قطره معرف متیل رد بیفزایید، محلول را تا جوش آمدن حرارت داده و آن قدر آمونیم هیدروکسید  $\text{NH}_4\text{OH}$  (۱+۱) اضافه کنید (یادآوری ۱ را ببینید) تا رنگ محلول زرد قابل تشخیص شود، سپس یک قطره اضافی نیز بیفزایید (یادآوری ۲ را ببینید). محلول حاوی رسوبات را حرارت دهید و عمل جوشاندن را ۵۰ ثانیه تا ۶۰ ثانیه ادامه داده، آن را از روی حرارت برداشته و اجازه دهید تا رسوبات ته نشین شوند (بیشتر از ۵ دقیقه نباشد). سپس محلول را با کاغذ صافی باندمتوسط صاف نموده و رسوبات را ۲ مرتبه تا ۳ مرتبه بدون تأخیر با محلول گرم ۲ درصد آمونیم کلرید ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) شستشو دهید (یادآوری ۳ را ببینید).

یادآوری ۱ -  $\text{NH}_4\text{OH}$  مورد استفاده برای رسوب گیری هیدروکسیدها باید عاری از  $\text{CO}_2$  محلول باشد.

یادآوری ۲ - در نقطه خنثی معمولاً یک قطره  $\text{NH}_4\text{OH}$  (۱+۱) رنگ محلول را از قرمز به نارنجی و قطره بعدی از نارنجی به زرد تغییر می دهد. اگر در هنگام رسوب کردن یا حرارت دادن رنگ محلول زایل گردد، معرف بیشتری اضافه کنید. به دلیل این- که رسوبات ممکن است لخته شده و صاف کردن محلول مشکل شود، نباید جوشاندن محلول طولانی باشد. رنگ محلول حتماً باید در هنگام صاف کردن زرد باشد. اگر این چنین نبود با اضافه کردن مقدار بیشتری  $\text{NH}_4\text{OH}$  (۱+۱)، رنگ محلول را زرد نمایید.

یادآوری ۳ - باید دو قطره محلول شناساگر متیل رد به محلول  $\text{NH}_4\text{Cl}$  موجود در بطری شستشو اضافه کنید سپس  $\text{NH}_4\text{OH}$  (۱+۱) را قطره قطره تا ظهور رنگ زرد اضافه نمایید. اگر در هر زمانی، رنگ به قرمز برگردد باید آن را حرارت دهید، آن را با اضافه کردن قطره ای از  $\text{NH}_4\text{OH}$  (۱+۱) به رنگ زرد برگردانید.

۱۲-۴-۴ محلول زیرصافی را کنار گذاشته و رسوبات حاصل را در ۴۰ میلی لیتر کلریدریک اسید (۱+۳) گرم حل نمایید، برای این کار اسید گرم را از روی کاغذ صافی حاوی رسوبات در داخل بشری که برای تهیه رسوب استفاده شده، بریزید. بعد کاغذ صافی را با کلریدریک اسید (۱+۱۹) گرم شسته و سپس با آب داغ شستشو داده و آن را نگه دارید. محلول به دست آمده را همانند حالت قبل با آمونیم هیدروکسید بجوشانید و رسوبات حاصل را با استفاده از کاغذ صافی باندمتوسط صاف کرده و چهار مرتبه تا پنج مرتبه (یادآوری را ببینید) با محلول ۲ درصد آمونیم کلرید شستشو دهید. محلول های زیرصافی به دست آمده از دو مرحله قبل را، برای تعیین کلسیم و تعیین کلسیم منیزیم با هم مخلوط کنید.

یادآوری - در صورت استفاده از پرکلریک اسید، رسوب نهایی باید حداقل ۸ مرتبه شستشو شود تا همه نمک های پرکلریک از بین برود. (بند ۹-۳ را ببینید)

۱۲-۴-۵ رسوبات مرطوب و دوکاغذصافی را در بوته پلاتینی توزین شده قرار دهید (یادآوری ۳ بند ۸-۳-۱ را ببینید). به آهستگی حرارت دهید تا کاغذها به خاکستر تبدیل شوند. سپس در دمای  $105^{\circ}\text{C}$  تا  $110^{\circ}\text{C}$  تا وزن ثابت بسوزانید. در خشکانه خنک نموده و وزن کنید.

#### ۱۲-۵ روش محاسبه

درصد گروه آمونیم هیدروکسید (مجموع اکسیدها) تا دقت  $0.1\%$  درصد، به صورت زیر محاسبه می شود:

$$(A/B) = \text{درصد ترکیب اکسیدها} \quad (5)$$

که در آن:

A جرم ترکیب اکسیدها بر حسب گرم؛

B جرم اولیه نمونه بر حسب گرم.

#### ۱۲-۶ دقت و اریبی

۱۲-۶-۱ چهار آزمایشگاه همکار بر روی چهار نمونه سنگ آهک و سه آزمایشگاه همکار روی هفت نمونه سنگ آهک آزمون انجام داده اند که نتایج آن در جدول ۵ به طور خلاصه آمده است.

۱۲-۶-۲ هشدار داده می شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که اریبی این روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می نماید.

#### ۱۳ تعیین مقدار کل آهن (روش استاندارد)

##### ۱-۱۳ دامنه کاربرد

آهن در سنگ آهک معمولاً به صورت پیریت ( $\text{FeS}_2$ ) می باشد. مقدار آن با توجه به موقعیت زمین و محل رسوب متفاوت است. در هنگام کلسینه شدن آهک، بیشتر آهن معدنی (نه همه آن) موجود در سنگ آهک، به اکسید آهن یا سولفات تبدیل می شود.

### ۱۳-۲ خلاصه روش آزمون

در این روش آزمون کل اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ ) موجود در نمونه، از سوزاندن کل اکسیدها به روش ذوب کردن اکسیدها با پتاسیم پیروسولفات و تصفیه نمک با سولفوریک اسید تعیین می شود. آهن توسط قلع کلرید به حالت فرو احیاء شده و با محلول استاندارد پتاسیم دی کرومات ( $K_2Cr_2O_7$ ) تیترا می گردد.

### ۱۳-۳ محلولها

۱۳-۳-۱ محلول قلع کلرید ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) (50gr/L) - مقدار ۵ گرم از  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  را در ۱۰ میلی لیتر کلریدریک اسید حل نموده و تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر با آب رقیق کنید. برای محافظت از محلول تهیه شده  $SnCl_2$ ، چندین تکه فلز قلع را داخل محلول بیاندازید.

۱۳-۳-۲ معرف سدیم دی فنیل آمین سولفونیک اسید (۲ گرم در لیتر) - ۰/۲۰ گرم سدیم دی فنیل آمین سولفونات را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل کرده و در یک بطری تیره رنگ نگهداری کنید.

۱۳-۳-۳ محلول ۵ درصد جیوه کلرید - ۵ گرم  $HgCl_2$  را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل کنید.

۱۳-۳-۴ محلول استاندارد پتاسیم دی کرومات (۰/۵۰۵ نرمال) - بلورهای خالص  $K_2Cr_2O_7$  را در دمای  $110^\circ C$ ، در گرم خانه خشک نموده و بلورها را به صورت پودر در آورید و در دمای  $180^\circ C$  تا حصول وزن ثابت خشک نمایید. مقدار ۲/۴۵۱۸ گرم از پودر پتاسیم دی کرومات خشک شده را در آب حل نموده و تا حجم یک لیتر رقیق کنید. هر میلی لیتر از استاندارد اولیه  $K_2Cr_2O_7$  تهیه شده، هم ارز با ۰/۰۰۴ میلی گرم  $Fe_2O_3$  می باشد.

### ۱۳-۴ روش انجام آزمون

۱۳-۴-۱ بر روی ترکیب اکسیدهای آهن و آلومینیم (یادآوری ۱ را ببینید) در بوته پلاتینی، ۳ گرم تا ۴ گرم پتاسیم پیروسولفات ( $K_2S_2O_7$ ) اضافه کنید. بوته را در دمای پایین حرارت داده تا اکسیدهای داخل آن به صورت مذاب شفاف در آید. سپس به طور آهسته قسمت ته بوته را سوراخ کنید و آن را در یک بشر کوچک با سولفوریک اسید (۵+۹۵) بشویید. ۵ میلی لیتر سولفوریک اسید (چگالی نسبی = ۱/۸۲) به محتویات بشر اضافه کرده و محلول را گرم کنید تا توده مذاب حل شود. سپس محلول را حرارت داده تا بخارات سولفوریک اسید تبخیر شوند. این عمل را حدوداً ۱۰ دقیقه انجام دهید. آن را سرد کنید. به آن مقدار ۲۰ میلی لیتر آب افزوده و گرم کنید تا نمک های آن حل شوند. در این مرحله از آزمایش مقدار سیلیس بسیار جزئی تشکیل می شود که می توان از آن صرفه نظر نمود. در صورت علاقه مند بودن به تعیین مقدار سیلیس، می توان رسوبات حاصله را صاف نموده، شستشو داده و بسوزانید. مقدار سیلیس به دست آمده را به وزن  $SiO_2$  که قبلاً تعیین شده بود، اضافه نمایید و از وزن اکسیدهای آلومینیم و آهن کم کنید (یادآوری ۱ را ببینید).

یادآوری ۱- هنگامی که مقادیر آهن موجود ناچیز است، معمولاً نمی‌توان از ۰/۵ گرم نمونه استفاده کرد تحت این شرایط، از نمونه‌های وزنی بزرگ‌تر استفاده شود.

یادآوری ۲- معمولاً باز یافت  $\text{SiO}_2$  ناچیز است، اما حتی پس از دوبار تبخیر تا حدود ۱ میلی‌گرم تا ۲ میلی‌گرم باقی می‌ماند.

۱۳-۴-۲ به محلول سولفوریک اسید، ۱۰ میلی‌لیتر کلریدریک اسید (۱+۱) اضافه نمایید و تا جوش آمدن حرارت دهید. به آن چند قطره قلع کلرید افزوده (یادآوری را ببینید)، تا رنگ زرد آهن فریک به‌طور کامل ناپدید شود. سپس ۲ قطره تا ۳ قطره  $\text{SnCl}_2$  دیگر اضافه نمایید.

یادآوری - اگر اثرات  $\text{SnCl}_2$  کم باشد، بیشتر از ۵ میلی‌لیتر تا ۱۰ میلی‌لیتر مورد نیاز است. احتمالاً، به اکسید قلع چهار تبدیل می‌شود و باید دوباره محلول تازه تهیه شود.

۱۳-۴-۳ مخلوط را سرد کرده و حدود ۱۰۰ میلی‌لیتر آب سرد به آن اضافه کنید. ۱۰ میلی‌لیتر محلول جیوه-کلرید اضافه نموده، هم‌زده و اجازه دهید ۳ دقیقه تا ۵ دقیقه به‌حالت ساکن بماند.

یادآوری - باید رسوبی ناچیز، سفید و نرم تشکیل شود. اگر رسوب سیاه و خاکستری باشد نشان‌دهنده این است که مقدار زیادی  $\text{SnCl}_2$  اضافه شده و آزمایش باید دوباره تکرار شود.

۱۳-۴-۴ پنج میلی‌لیتر  $\text{H}_3\text{PO}_4$  و ۳ قطره معرف سدیم‌دی‌فنیل‌آمین سولفانات به محلول اضافه کنید.

۱۳-۴-۵ محلول را به‌طور آهسته و با هم‌زدن، یکنواخت نموده، با محلول استاندارد پتاسیم‌دی‌کرومات ۰/۰۵ نرمال تیترو کنید. نقطه پایانی، با تغییر رنگ از سبز به مخلوط آبی-بنفش نمایان می‌گردد.

### ۱۳-۵ روش محاسبه

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ درصد} = (A/C)B \times 100 \quad (۶)$$

که در آن:

A حجم مصرفی  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  بر حسب میلی‌لیتر؛

B ۰/۰۰۴ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  هم‌ارز با  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )؛

C جرم نمونه بر حسب گرم.



### ۱۳-۶ دقت و اریبی

۱۳-۶-۱ چهار آزمایشگاه همکار بر روی چهار نمونه سنگ آهک و سه آزمایشگاه همکار روی هفت نمونه سنگ-آهک آزمون انجام داده‌اند که نتایج آن در جدول ۵ به‌طور خلاصه آمده‌است.

۱۳-۶-۲ هشدار داده می‌شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که اریبی این روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می‌نماید.

### ۱۴ تعیین مقدار آهن کل به روش فتومتریک با ارتوفنانترولین

#### ۱-۱۴ دامنه کاربرد

هنگامی که درصد اکسید آهن بسیار کم و کم‌تر از ۰/۱ درصد باشد و در این مقدار کم، اندازه‌گیری دقیق مورد نیاز باشد، برای اندازه‌گیری آهن، استفاده از روش‌هایی که حساسیت بالاتری نسبت به روش‌های تیتروسینجی دارند، ترجیح داده می‌شود. ثابت شده که روش ارتوفنانترولین برای اندازه‌گیری دقیق مقادیر بسیار کم آهن، کارایی بسیار بالایی دارد. به‌طور کلی این روش شامل احیاء آهن به شکل آهن دوظرفیتی ( $F^{2+}$ ) و سپس افزودن مقدار کمی از ۱،۰۱ فنانترویلین اضافی می‌باشد، که در ترکیب با آهن دوظرفیتی منجر به تشکیل کمپلکسی به رنگ نارنجی مایل به صورتی می‌گردد. شدت رنگ با میزان آهن موجود در محلول متناسب است.

#### ۱۴-۲ خلاصه روش آزمون

عمده آهن موجود در نمونه توسط HCl حل شده و با سیلیس، آبگیری شده و با فیلتراسیون جدا می‌گردد و مواد نا محلول حاوی  $SiO_2$  در بوته پلاتینی سوزانده شده و با اسید HF و  $H_2SO_4$  جهت آزاد شدن  $SiO_2$  و بازیابی مقدار اندک آهنی که در HCl حل نشده است، انجام می‌شود. محلول اسیدی شده به بالن حجمی منتقل و رقیق می‌شود. آهن توسط هیدروکلرید هیدروکسیل آمین، احیاء شده و با اضافه نمودن ۱،۰۱ فنانترویلین، کمپلکس رنگی آهن دوظرفیتی ایجاد و با رنگ حاصل از مجموعه‌ای از استانداردهای آهن تولید شده به روش مشابه مقایسه می‌گردد.

#### ۱۴-۳ محلول‌ها

۱۴-۳-۱ هیدروکسیل آمین هیدروکلراید (10g/100) - ۱۰ گرم هیدروکسیل آمین هیدروکلراید را در ۱۰۰ میلی-لیتر آب حل نمایید. این محلول را هر هفته به صورت تازه تهیه کنید.

۱۴-۳-۲ آمونیم استات (20g/100) - ۲۰۰ گرم آمونیم استات را در یک لیتر آب حل نمایید.

۱۴-۳-۳ محلول ۱،۰۱ (ارتو) فنانترویلین (0.1g/100) - ۱۰ گرم فنانترویلین را در یک لیتر آب داغ حل نمایید.

۴-۳-۱۴ محلول استاندارد آهن (1ml=1mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - ۰/۷۰۰۰ گرم سیم آهنی خالص را با حرارت‌دهی آهسته، در ۲۰ میلی‌لیتر HCl (۱+۱) حل نموده و در یک‌بالن یک‌لیتری به حجم برسانید.

۱-۴-۳-۱۴ محلول استاندارد آهن موردنیاز آزمون (1ml=0.01mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - ۰/۰۱ میلی‌لیتر از محلول استاندارد آهن بند ۴-۳-۱۴ (1ml=1 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) را به بالن حجمی یک‌لیتری انتقال داده و با استفاده از آب به حجم برسانید.

۵-۳-۱۴ تهیه منحنی واسنجی - به هر یک از بالن حجمی‌های ۵۰ میلی‌لیتری به ترتیب (۱، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰) میلی‌لیتر از محلول استاندارد آهن بند ۱-۴-۳-۱۴ (1ml=0.01mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) اضافه نمایید. پس از به حجم رسانی، هر بالن به ترتیب حاوی (۰/۲، ۰/۴، ۰/۸، ۱/۲، ۱/۶ و ۲) میکروگرم Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> خواهد بود.

۱-۵-۳-۱۴ به ترتیب زیر و همراه با هم‌زدن پس از هر مرحله افزایش، به هر بالن یک‌میلی‌لیتر محلول هیدرواکسیل آمین، ۵ میلی‌لیتر آمونیم‌استات و ۵ میلی‌لیتر ۱۰/۱ فنانترولین اضافه نمایید. یک‌قطعه کوچک از کاغذ قرمزکنگو<sup>۱</sup> را پیچیده و درون بالن قرار دهید. افزودن NH<sub>4</sub>OH (1+1) را تا زمان تغییر رنگ کاغذکنگو به قرمز روشن ادامه دهید، سپس یک‌قطره NH<sub>4</sub>OH (1+1) بیشتر، اضافه نمایید، تا حجم ۵۰ میلی‌لیتر رقیق نموده، محلول را یکنواخت کرده و اجازه دهید به مدت ۱۵ دقیقه تا ۲۰ دقیقه بماند. مقدار جذب محلول را با استفاده از یک دستگاه اسپکتروفتومتر که با استفاده از آب در سل مرجع و در طول موج ۵۱۰ نانومتر تنظیم شده، اندازه‌گیری نمایید. منحنی واسنجی را با رسم مقدار جذب بر حسب غلظت Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> موجود در محلول بر حسب میکروگرم بر میلی‌لیتر به دست آورید.

#### ۴-۱۴ روش انجام آزمون

۱-۴-۱۴ به یک‌گرم نمونه که به صورت صحیح آماده شده، ۱۰ میلی‌لیتر HCl (۱+۱) اضافه نموده و سریعاً تبخیر کرده، تا خشک شود. ۵۰ میلی‌لیتر HCl (۱+۴) اضافه و تا حل شدن نمک‌ها حرارت دهید. با عبور از کاغذ صافی مناسب مواد نامحلول شامل SiO<sub>2</sub> را جدا نموده و چندین مرحله با آب گرم شستشو دهید. باقی‌مانده را نگه‌داشته و محلول زیرصافی را تا زمان جوشیدن حرارت دهید.

۲-۴-۱۴ کاغذ صافی حاوی مواد نامحلول به دست آمده از مرحله قبل را در یک بوته پلاتینی قرار داده و در دمای پایین حرارت دهید به طوری که کاغذ صافی، بدون مشتعل شدن سیاه شود. سپس در دماهای بالاتر و تا سوختن کامل کربن، حرارت دهید. پس از سرد نمودن، یک میلی‌لیتر H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و ۱۰ میلی‌لیتر تا ۱۵ میلی‌لیتر HF اضافه نموده و تا خروج بخارات سولفوریک اسید، تبخیر نمایید. پس از خنک کردن، محتویات بوته را با آب

1 - Congo red paper

رقیق نموده و برای حل نمودن نمک حرارت دهید. محلول اسیدی شده را به محتویات محلول اصلی عمده آهن انتقال دهید.

۱۴-۴-۳ محلول ترکیبی را به بالن ۱۰۰ میلی لیتری انتقال داده و به حجم برسانید. مقداری از محلول که حاوی ۰/۰۲ میلی گرم تا ۰/۱ میلی گرم  $Fe_2O_3$  باشد را به بالن ۵۰ میلی لیتری انتقال دهید. سپس تا ۲۵ میلی لیتر رقیق نموده، به ترتیب زیر و همراه با هم زدن پس از هر مرحله افزایش، یک میلی لیتر هیدرواکسیل آمین، ۵ میلی لیتر آمونیم استات و ۵ میلی لیتر ۱،۱۰ فنانترویلین اضافه نمایید. قطعه کوچکی از کاغذ قرمزکنگو را پیچیده و درون بالن قرار دهید و تا زمان تغییر رنگ کاغذ به رنگ قرمز روشن،  $NH_4OH$  (۱+۱) اضافه نمایید. سپس یک قطره  $NH_4OH$  (۱+۱) بیشتر اضافه نمایید، به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانیده، یکنواخت کنید و اجازه دهید برای ۱۵ دقیقه تا ۲۰ دقیقه بماند. مقدار جذب محلول را با استفاده از یک دستگاه اسپکتروفتومتر که با استفاده از آب در سل مرجع و در طول موج ۵۱۰ نانومتر تنظیم شده است اندازه گیری نمایید و با مقادیر محلول های استاندارد اندازه گیری شده به روش مشابه مقایسه نمایید.

#### ۱۴-۵ روش محاسبه

۱۴-۵-۱ درصد  $Fe_2O_3$  را به صورت زیر محاسبه نمایید:

$$\% Fe_2O_3 = \frac{C \times D}{W \times 10^4} \quad (7)$$

که در آن:

C غلظت  $Fe_2O_3$  در محلول حاصل از نمونه، میکروگرم بر لیتر (محاسبه شده از منحنی واسنجی)؛

D ضریب رقیق سازی؛

W جرم نمونه بر حسب گرم.

#### ۱۴-۶ دقت واریبی

۱۴-۶-۱ تعداد آزمایشگاه ها، مواد و اندازه گیری ها در این زمینه، حداقل الزامات جهت تعیین دقت را فراهم نمی آورند (جدول ۶ را ببینید) (مطابق با استاندارد بند ۲-۱۶).

جدول ۶- حداقل الزامات جهت تعیین دقت

تعداد	مطابق با روش آزمون این استاندارد	مطابق با استاندارد بند ۲-۱۶ (حداقل)
آزمایشگاه ها	۲	۶
مواد	۵	۴
اندازه گیری ها	۴	۲

۱۴-۶-۲ آوردن بند دقت به شکل زیر به صورت موقت می باشد. طی مدت ۵ سال، اطلاعات بیشتری به دست آمده و مورد بررسی قرار خواهد گرفت که الزامات استاندارد بند ۲-۱۶ را برآورده می نماید.

۱۴-۶-۲-۱ دقت که با تکرارپذیری (s,SR) و تجدیدپذیری (S,SR) مشخص می شود برای روش های آزمون و مواد به صورت جدول ۷ می باشد

جدول ۷- دقت روش آزمون

مواد	میانگین	Sr	SR	r	R
S-1143	۰٫۰۳۵۸	۰٫۰۰۵۸	۰٫۰۲۰۱	۰٫۰۱۶۳	۰٫۰۵۶۴
S-1145	۰٫۰۴۸۰	۰٫۰۰۵۳	۰٫۰۲۱۴	۰٫۰۱۴۸	۰٫۰۵۹۹
S-1141	۰٫۱۶۸۸	۰٫۰۴۶۶	۰٫۰۶۴۰	۰٫۱۳۰۶	۰٫۱۷۹۲
S-1142	۰٫۲۰۲۵	۰٫۰۱۴۱	۰٫۰۶۳۱	۰٫۰۳۹۶	۰٫۱۷۶۷
S-1144	۰٫۹۲۵۲	۰٫۰۵۶۲	۰٫۲۰۹۶	۰٫۱۵۷۴	۰٫۵۸۷۰

### ۱۵ تعیین آلومینیم اکسید ( $Al_2O_3$ )

۱۵-۱ آلومینیم اکسید برای اهداف مشخصی از اختلاف بین ترکیب اکسیدها و اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ ) به دست می آید، هنگامی که فسفر و تیتانیوم نیز تعیین می شوند، باید مقادیر این ها نیز از ترکیب اکسیدها کسر گردد.

#### ۱۵-۲ روش انجام آزمون

بعد از تعیین  $Fe_2O_3$  مطابق با بند های ۵-۱-۱ و ۵-۱-۲ و اکسیدهای ترکیبی (بند ۵-۱)، آلومینیم اکسید ( $Al_2O_3$ ) از اختلاف درصد این دو به دست می آید. در حالت های خاصی که نیاز به گزارش کردن اکسیدهای - فسفر ( $P_2O_3$ ) و تیتانیوم ( $TiO_2$ ) باشد، باید تصحیحی برای این اکسیدها انجام شود.

#### ۱۵-۳ روش محاسبه

درصد  $Al_2O_3$  به روش زیر محاسبه می گردد:

$$Al_2O_3 \text{ درصد} = A - B \quad (A)$$

A درصد  $R_2O_3$  ( $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ )؛

B درصد  $Fe_2O_3$ .

#### ۱۵-۴ دقت واریبی

۱۵-۴-۱ چهار آزمایشگاه همکار بر روی چهار نمونه سنگ آهک و سه آزمایشگاه همکار روی هفت نمونه سنگ- آهک آزمون انجام داده اند که نتایج آن در جدول ۳ به طور خلاصه آمده است.

۱۵-۴-۲ هشدار داده می‌شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که آریبی این روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می‌نماید.

## ۱۶ تعیین مقدار کلسیم اکسید به روش وزن سنجی

### ۱-۱۶ دامنه کاربرد

بعد از تعیین گروه آمونیم هیدروکسید، کلسیم با دوبار رسوبگیری، به صورت اکسالات از منیزیم جدا می‌گردد و رسوبات حاصل بعد از سوزاندن به کلسیم اکسید تبدیل شده و وزن می‌شود. روش وزن سنجی باید بعد از تعیین آلومینیم و یا وقتی که بوسیله روش وزن سنجی تعیین استرانسیوم مورد نیاز باشد، استفاده شود.

### ۲-۱۶ خلاصه روش آزمون

کلسیم با آمونیم اکسالات  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  رسوب داده شده و صاف می‌گردد. رسوبات سوزانده شده و بعد از تبدیل شدن به کلسیم اکسید در  $\text{HCl}$  حل می‌شوند. در این مرحله می‌توان با اضافه کردن مقدار کمی آمونیم-هیدروکسید و جوشاندن محلول، ترکیب اکسیدهای فلزات را در صورت باقی ماندن، تعیین نمود. تمامی رسوبات به دست آمده در این مرحله به صورت  $\text{Al}(\text{OH})_3$  بوده که بعد از سوزاندن به آلومینیم اکسید ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) تبدیل می‌شوند. مقدار  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به دست آمده به وزن  $\text{Al}(\text{OH})_3$  حاصل از بند ۱۶-۲ اضافه می‌گردد. سپس کلسیم برای دومین بار توسط اکسالات رسوب داده می‌شود و بعد از صاف کردن و شستشودادن برای تبدیل به  $\text{CaO}$  سوزانده شده و وزن می‌گردد.

### ۳-۱۶ محلول‌ها

۱-۳-۱۶ محلول آمونیم اکسالات اشباع - ۴۵ گرم آمونیم اکسالات را در یک لیتر آب داغ حل نموده و بعد از سرد شدن تا دمای اتاق، محلول فوق اشباع متبلور شده و بلورها خارج می‌گردند و بدین ترتیب محلول به دست آمده، آمونیم اکسالات اشباع می‌باشد.

۲-۳-۱۶ محلول شستشو آمونیم اکسالات (یک گرم بر لیتر) - مقدار یک گرم آمونیم اکسالات را در یک لیتر آب حل کنید.

### ۴-۱۶ روش انجام آزمون

۱-۴-۱۶ مقدار ۳۰ میلی لیتر  $\text{HCl}$  (۱+۱) و ۲۰ میلی لیتر اکسالیکی اسید ۱۰ درصد را به ترکیب محلول‌های زیر- صافی به دست آمده از رسوب آهن و گروه آمونیم هیدروکسید اضافه نمایید و محلول را تا جوش آمدن حرارت دهید. به محلول در حال جوش به آهستگی آمونیم هیدروکسید (۳+۱) اضافه کنید تا رسوبات شروع به تشکیل شدن نمایند. در این لحظه به آهستگی، در حالی که به طور مداوم محلول را هم می‌زنید، (قطره قطره با پیپت

(آمونیم هیدروکسید اضافه نمایید تا متیلرد به رنگ زرد، تغییر رنگ دهد. سپس محلول را از روی اجاق برداشته و اجازه دهید تا رسوبات ته نشین شده و محلول شفافی به دست آید. محلول فوق را سرد نموده و بعد از یک ساعت صاف کنید، کاغذ و رسوبات را پنج مرتبه و هر بار با ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ درصد سرد و خنثی  $(NH_4)_2C_2O_4$  شستشو دهید (یادآوری را ببینید). محلول زیرصافی را برای تعیین منیزیم نگه دارید.

**یادآوری -** از شستشوی رسوبات کلسیم اکسلات با آب گرم پرهیز شود. یک لیتر آب گرم، ۵ میلی گرم از کلسیم اکسید را حل می کند. یک لیتر محلول ۰/۱ درصد از آمونیم اکسلات، ۰/۱ میلی گرم از کلسیم اکسید را حل می کند.

**۱۶-۴-۲** کاغذصافی و رسوبات مربوط را در بوته پلاتینی قرار داده و در حرارت پایین، کاغذصافی را به خاکستر تبدیل کنید و برای مدت ۱۰ دقیقه در  $1000^{\circ}C$  بسوزانید. سپس آن را سرد نموده و در ۵۰ میلی لیتر HCl رقیق (۱+۴) حل کرده و با ۱۰۰ میلی لیتر آب، آن را رقیق نمایید چند قطره متیلرد را به محلول افزوده و تا تغییر رنگ معرف به رنگ زرد، با آمونیم هیدروکسید خنثی کنید. سپس محلول را تا جوش آمدن حرارت دهید. اگر مقدار جزئی  $Al(OH)_3$  تشکیل شد آن را جدا نموده و با محلول داغ ۲ درصد  $NH_4Cl$  شستشو دهید سپس رسوبات را سوزانده، وزن نمایید و این مقدار را به وزن آلومینیم اکسید به دست آمده از بند (۱۵-۲) اضافه کنید.

**۱۶-۴-۳** محلول زیرصافی را حرارت داده و بجوشانید و در حالی که هم می زنید، به آهستگی محلول اشباع شده  $(NH_4)_2C_2O_4$  را اضافه کنید. کاغذصافی را مانند بند ۱۶-۴-۱ شستشو دهید. محلول زیرصافی و محلول شستشوی حاصل از اولین مرحله رسوب گذاری را که قبلاً ذخیره شده بود با هم ترکیب کرده و برای تعیین منیزیم اکسید (MgO) نگهداری نمایید. کاغذصافی را در بوته پلاتینی درپوش دار قرار داده و با حرارت ملایم آن را به خاکستر تبدیل کنید و در  $1000^{\circ}C$ ، کلسیم اکسید را (در بوته پلاتینی درپوش دار) بسوزانید و سپس در خشکانه سرد نموده و (CaO) را وزن کنید. عمل سوزاندن را تا رسیدن به وزن ثابت تکرار کنید و از هیدراسیون و کربناسیون آهک جلوگیری نمایید.

## ۱۶-۵ روش محاسبه

درصد کلسیم اکسید به روش زیر محاسبه می گردد:

$$\text{درصد کلسیم اکسید (CaO)} = (M/W) \times 100 \quad (9)$$

که در آن:

M جرم CaO بر حسب گرم؛

W جرم نمونه بر حسب گرم.

## ۱۶-۶-دقت و اریبی

۱۶-۶-۱ دوازمایشگاه همکار بر روی چهارنمونه سنگ آهک آزمون انجام داده اند که نتایج آن در جدول ۵ به طور خلاصه آمده است.

۱۶-۶-۲ هشدار داده می شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که اریبی این روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می نماید.

## ۱۷ تعیین مقدار کلسیم اکسید به روش حجم سنجی

### ۱-۱۷ دامنه کاربرد

این روش معمولاً برای کنترل روزمره کار در آزمایشگاه مورد استفاده قرار می گیرد و در مورد نمونه هایی که فاقد مزاحم باشند نتایج واقعی به دست می آید. میزان اندک استرانسیم و باریوم و منیزیم یا اکسالات در صورت حضور در محلول مانند کلسیم بر اساس اکی والانی، تیترومتری و محاسبه می شوند.

### ۱۷-۲ خلاصه روش آزمون

رسوب کلسیم اکسالات در سولفوریک اسید حل شده و اکسالیکی اسید به دست آمده با محلول پتاسیم پرمنگنات استاندارد تیترومتری می گردد. کلسیم هم ارز با اکسالیکی اسید تعیین شده و مقدار CaO تعیین می شود.

### ۱۷-۳ محلول ها

۱۷-۳-۱ محلول استاندارد پتاسیم پرمنگنات (۱۷۵/۰ نرمال)

۱۷-۳-۱-۱ ۵/۶۴ گرم پتاسیم پرمنگنات را در یک لیتر آب حل کرده و به آهستگی برای مدت ۲۰ دقیقه تا ۳۰ دقیقه بجوشانید. بعد از جوشاندن و سرد کردن، حجم محلول را دوباره به یک لیتر رسانده و درب آن را ببوشانید و به مدت چندین روز به حال خود بگذارید. سپس محلول را از میان آزبست خالص یا پشم شیشه عبور داده و محلول حاصل را به صورت زیر استاندارد کنید.

۱۷-۳-۱-۲ نیم گرم از سدیم اکسالات استاندارد را در دمای  $105^{\circ}\text{C}$  خشک نموده و به یک بشر ۴۰ میلی لیتری منتقل کنید. ۲۵۰ میلی لیتر سولفوریک اسید رقیق (۹۵+۵) به آن افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه تا ۱۵ دقیقه محلول را بجوشانید و تا دمای  $(27 \pm 3)^{\circ}\text{C}$  سرد کنید. محلول را خوب هم زده تا اکسالات آن حل شود. سپس مقدار ۴۰ میلی لیتر تا ۴۲ میلی لیتر محلول استاندارد  $\text{KMnO}_4$  را با سرعت ۲۵ میلی لیتر در دقیقه تا ۳۵ میلی لیتر

در دقیقه و در حالی که محلول را به آرامی هم می‌زنید، به آن اضافه کرده و اجازه دهید تا رنگ صورتی آن ناپدید گردد (حدود ۶۰ ثانیه) (پیوست ب-۲ را ببینید).

۳-۱-۳-۱۷ محتویات بشر را تا دمای ۶۰°C حرارت داده و در این دما به‌طور کامل با محلول  $KMnO_4$  تا دوام رنگ صورتی خفیف به مدت ۳۰ ثانیه تیتراسیون نمایید. سپس ۰/۵ میلی‌لیتر تا یک میلی‌لیتر به صورت قطره قطره به محلول افزوده و اجازه دهید هر قطره‌ای که ریخته می‌شود، محلول کاملاً بی‌رنگ شود، سپس قطره بعدی اضافه گردد.

۴-۱-۳-۱۷ با محلول  $KMnO_4$  نرمالیتته صحیح به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$N = (W/V) \times 0.06701 \quad (10)$$

که در آن:

N نرمالیتته محلول  $KMnO_4$ ؛

W جرم سدیم اکسالات استاندارد سدیم بر حسب گرم؛

V  $KMnO_4$  مصرفی برای تیتراسیون سدیم اکسالات بر حسب میلی‌لیتر؛

0.06701 سدیم اکسالات هم‌ارز با یک میلی‌لیتر محلول نرمال  $KMnO_4$  بر حسب گرم.

۵-۱-۳-۱۷ کلسیم اکسید (CaO) هم‌ارز با محلول  $KMnO_4$  به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$F = N \times 0.02804 \quad (11)$$

که در آن :

F CaO هم‌ارز با محلول  $KMnO_4$  بر حسب گرم کلسیم اکسید بر میلی‌لیتر؛

N نرمالیتته محلول  $KMnO_4$ ؛

0.02804 CaO هم‌ارز با یک میلی‌لیتر محلول یک‌نرمال  $KMnO_4$  بر حسب گرم.

۴-۱۷ روش انجام آزمون

۱-۴-۱۷ بعد از مخلوط کردن محلول‌های زیر صافی به دست آمده از محاسبه اکسید آهن و رسوب آلومینیم-هیدروکسید، مقدار ۳۰ میلی‌لیتر  $HCl(1+1)$  و ۲۰ میلی‌لیتر اکسالیکی اسید ۱۰ درصد به ترکیب فوق اضافه نموده



و حرارت دهید تا محلول بجوشد. به محلول در حالت جوش، آمونیم هیدروکسید (۳+۱) به آهستگی اضافه کرده تا رسوبات شروع به تشکیل شدن نمایند. در این هنگام آمونیم هیدروکسید را به صورت قطره قطره با پیپت و در حالی که محلول را به طور کامل هم می‌زنید اضافه نمایید تا رنگ متیل‌رد به صورت زرد درآید. سپس در حالی که محلول را به هم می‌زنید ۲۵ میلی‌لیتر محلول اشباع آمونیم‌اکسالات داغ به آن افزوده و محلول را از روی حرارت برداشته و اجازه دهید تا رسوبات حاصله ته‌نشین شده و محلول شفاف و روشنی به- دست آید. سپس محلول را سرد نموده و بعد از یک ساعت صاف کنید. کاغذ صافی را با آب سرد شستشو دهید. دقت کنید آب مصرفی برای شستشو بیشتر از ۱۲۵ میلی‌لیتر نباشد (یادآوری را ببینید). محلول زیر صافی را برای تعیین منیزیم نگه‌دارید.

**یادآوری -** برای صاف کردن کلسیم‌اکسالات به جای کاغذ صافی می‌توان از بوته‌گوجه استفاده نمود.

**۱۷-۴-۲** با استفاده از آب داغ (با فشار) رسوبات را از کاغذ صافی به داخل بشر شستشو دهید. کاغذ صافی را تا نموده و آن را به قسمت بالایی بشر بچسبانید و بر روی محتویات بشر مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر سولفوریک‌اسید رقیق (۱+۱۹) افزوده و تا دمای ۸۰°C تا ۹۰°C حرارت دهید.

**۱۷-۴-۳** محلول حاصل را با محلول ۰/۱۷۵ نرمال  $KMnO_4$  تا ظاهر شدن رنگ صورتی (نقطه پایان) تیترا نمایید. سپس کاغذ صافی تا شده را که حاوی رسوب اولیه است، داخل بشر انداخته و با میله همزن آن را نرم کنید. رنگ صورتی محلول در این حالت ناپدید می‌شود (یادآوری را ببینید). دوباره با اضافه کردن قطره قطره محلول استاندارد  $KMnO_4$ ، محلول را تا ظاهر شدن نقطه پایانی صورتی رنگ تیترا کنید.

**یادآوری -** معمولاً مقداری اجزاء نرم از رسوبات، منافذ کاغذ صافی را مسدود می‌کند که توسط محلول اسیدی حل می‌شوند. کاغذ صافی به علت اثرات مواد آلی در واکنش با سولفوریک‌اسید گرم روی کاغذ صافی و پرمنگنات و به دست آوردن نتایجی بزرگتر برای کلسیم‌اکسید در شروع تیتراسیون، استفاده نمی‌شود.

## ۱۷-۵ روش محاسبه

درصد  $CaO$  موجود در نمونه با استفاده از  $CaO$  هم‌ارز از بند ۱۷-۳-۱-۵ به صورت زیر حساب می‌شود:

$$CaO \text{ درصد} = (V \times F) / W \times 100 \quad (12)$$

که در آن:

V محلول  $KMnO_4$  مصرفی در تیتراسیون بر حسب میلی‌لیتر؛

F مقدار  $CaO$  هم‌ارز با  $KMnO_4$ ؛

W جرم اولیه نمونه بر حسب گرم.

## ۱۷-۶ دقت و اریبی

۱۷-۶-۱ دوآزمایشگاه همکار بر روی ۱۲ نمونه سنگ آهک آزمون انجام داده اند که نتایج آن در جدول ۵ به-  
طور خلاصه آمده است.

۱۷-۶-۲ هشدار داده می شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که اریبی این  
روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می نماید.

## ۱۸ تعیین مقدار منیزیم اکسید

### ۱-۱۸ دامنه کاربرد

مقدار منیزیم اکسید در آهک و سنگ آهک متغیر می باشد. به عنوان مثال برای سنگ آهک با کلسیم بالا از دو-  
درصد تا چنددهم درصد و برای سنگ آهک دولومیتی تا ۲۲ درصد گزارش شده است. روش وزن سنجی با  
استفاده از پیروفسفات در همه صنایع برای تعیین مقدار منیزیم به کار می رود.

### ۱۸-۲ خلاصه روش آزمون

در این آزمون مقدار منیزیم با دو مرحله رسوب گیری، به صورت منیزیم آمونیم فسفات بعد از حذف کلسیم  
از محلول زیر صافی به دست می آید. رسوبات حاصل، سوزانده شده و به صورت منیزیم پیروفسفات ( $Mg_2P_2O_7$ )  
وزن می شوند و سپس  $MgO$  هم ارز، محاسبه می گردد.

### ۱۸-۳ محلول ها

۱۸-۳-۱ محلول دی بازیک آمونیم فسفات- (۲۵۰ گرم بر لیتر)- مقدار ۲۵۰ گرم  $(NH_4)_2HPO_4$  را در یک لیتر آب  
مقطر حل نمایید.

۱۸-۳-۲ محلول شستشوی آمونیم هیدروکسید (۹۵+۵)- ۵۰ میلی لیتر آمونیم هیدروکسید را با ۹۵۰ میلی لیتر  
آب رقیق نموده و مقدار یک میلی لیتر تا دو میلی لیتر نیتریک اسید  $HNO_3$  اضافه نمایید.

### ۱۸-۴ روش انجام آزمون

۱۸-۴-۱ بعد از تعیین کلسیم، به محلول زیر صافی ۲ قطره معرف متیل رد اضافه نموده و با کلریدریک اسید،  
محلول را اسیدی کنید. محلول را تا حجم ۲۵۰ میلی لیتر تغلیظ کرده و ۱۰ میلی لیتر محلول آمونیم-  
فسفات (۲۵۰ گرم بر لیتر) به آن اضافه کنید. محلول حاصل را در دمای اتاق خنک نموده و در حالی که محلول  
را به طور یکنواخت هم می زنید، به آهستگی آمونیم هیدروکسید اضافه کنید تا محلول قلیایی شود و یا بلورهای

منیزیم آمونیم فسفات شروع به تشکیل شدن نمایند. سپس ۱۵ میلی لیتر تا ۲۰ میلی لیتر آمونیم هیدروکسید دیگر به محلول اضافه کرده و آنرا یک شب به حال خود گذاشته و سپس آنرا صاف کنید و با محلول آمونیم-هیدروکسید (۵+۹۵) شستشو دهید.

۱۸-۴-۲ رسوبات به دست آمده را با HCl (۱+۹) گرم و رقیق حل کرده و کاغذ صافی را با HCl (۵+۹۹) گرم شستشو دهید. محلول را تا ۱۰۰ میلی لیتر رقیق کرده و تا رسیدن به دمای اتاق سرد کنید و یک میلی لیتر محلول ۲۰ درصد  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  به آن اضافه نموده و همانند حالت قبل، منیزیم آمونیم فسفات رسوب کرده و اجازه دهید در محل سردی به مدت دو ساعت به حال خود بماند.

۱۸-۴-۳ رسوبات را با استفاده از کاغذ صافی و یا بوته گوجه صاف کنید و با محلول آمونیم هیدروکسید رقیق (۵+۹۵) شستشو دهید. اگر محلول را با استفاده از بوته گوجه صاف نمودید مستقیماً رسوبات را در یک کوره در  $400^\circ\text{C}$  قرار دهید و به آهستگی دما را تا  $1100^\circ\text{C}$  افزایش دهید. اگر صاف کردن با کاغذ صافی انجام شود کاغذ صافی و رسوبات را درون یک بوته پلاتینی یا چینی قرار داده و به آهستگی و با دقت حرارت دهید تا ساعت آنرا در دمای  $1100^\circ\text{C}$  بسوزانید و در خشکانه سرد نموده و مقدار  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  را وزن نمایید (یادآوری را ببینید).

هشدار - در طی احتراق، باید خیلی احتیاط شود. اگر کربن در تماس با درجه حرارت بالا باشد، می تواند احیاء رسوب فسفات انجام شود. همچنین اگر سوختن به سرعت انجام شود خطر حبس کربن در رسوب وجود دارد.

یادآوری - برای به دست آوردن اهداف تحقیقاتی یا بهینه بودن کار، باید منیزیم شامل باقی مانده پیروفسفات تعیین و به  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  احیاء شود.

## ۱۸-۵ روش محاسبه

درصد MgO با تقریب نزدیک ۰٫۱ درصد به صورت زیر محاسبه می گردد:

$$\text{MgO درصد} = (A \times 36.2) / B \quad (13)$$

که در آن :

A جرم  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  به دست آمده بر حسب گرم؛

B جرم نمونه بر حسب گرم؛

۳۶٫۲ نسبت مولکولی  $2\text{MgO}$  به  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ضربدر ۱۰۰.

## ۱۸-۶ دقت و اریبی

۱۸-۶-۱ چهارآزمایشگاه همکار بر روی سه نمونه سنگ آهک و علاوه بر آن سه آزمایشگاه همکار روی سه نمونه سنگ آهک آزمون انجام داده‌اند که نتایج آن در جدول ۵ به طور خلاصه آمده است.

۱۸-۶-۲ هشدار داده می‌شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که اریبی این روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می‌نماید.

## ۱۹ تعیین کسر وزن در اثر سرخ شدن (افت حرارتی) (L.O.I)

### ۱-۱۹ دامنه کاربرد

افت حرارتی (L.O.I) عبارت از کاهش وزنی که نمونه بعد از سوختن در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  پیدا می‌کند. به صورت درصد اختلاف وزن اولیه نمونه به وزن به دست آمده بعد از سوزاندن که (تا رسیدن به وزن ثابت انجام می‌گیرد) بیان می‌شود. کاهش در وزن در نتیجه آزاد شدن رطوبت آزاد و آبی که به صورت هیدروکسید یا شبکه، در ترکیبات شیمیایی پیوند می‌یابد و  $\text{CO}_2$  و  $\text{SO}_2$  و محصولات پیرولیتیک و تمام مواد آلی فراری که در نمونه موجود است، می‌باشد.

### ۲-۱۹ خلاصه روش آزمون

بوته حاوی نمونه تا رسیدن به وزن ثابت در کوره سوزانده شده و نسبت کاهش وزن که همان افت حرارتی در نمونه است، محاسبه می‌گردد.

### ۳-۱۹ روش انجام آزمون

یک گرم نمونه که از الک شماره ۱۰۰ (۱۴۹ میکرون) عبور داده شده را به بوته پلاتینی منتقل کنید. درب آن را پوشانده و به دقت تا  $0.1$  میلی گرم وزن نمایید. در  $400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه در کوره الکتریکی پیش گرم نموده، سپس دمای کوره را به  $(1000 \pm 20)^{\circ}\text{C}$  افزایش دهید و به مدت ۲۰ دقیقه در این دما نگه دارید تا وزن آن ثابت شود. اختلاف بین وزن نمونه و وزن نهایی به صورت (L.O.I) بیان می‌شود.

### ۴-۱۹ روش محاسبه

$$\text{L.O.I درصد} = (A-B) / C \times 100 \quad (14)$$

که در آن:

A جرم بوته + نمونه بر حسب گرم؛

B جرم بوته + وزن نمونه بعد از سوزانده شدن برحسب گرم؛

C جرم نمونه برحسب گرم.

### ۱۹-۵ دقت واریبی

۱۹-۵-۱ پانزده آزمایشگاه همکار بر روی سه نمونه سنگ آهک کلسیم بالا برای به دست آوردن دقت درصد L.O.I داده شده مطابق بند ۱۹-۵-۲ و ۱۹-۵-۳ آزمون انجام دادند.

۱۹-۵-۲ قابلیت تکرارپذیری (مطابق با استاندارد بند ۱۶-۲) ۰٫۱۵۸ درصد برای L.O.I در نظر گرفته شده است.

۱۹-۵-۳ قابلیت تکثیرپذیری (مطابق با استاندارد بند ۱۶-۲) ۰٫۴۶۳ درصد برای L.O.I در نظر گرفته شده است.

۱۹-۵-۴ هشدار داده می شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که اریبی این روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می نماید.

### ۱۹-۶ دقت واریبی (آهک)

۱۹-۶-۱ دقت این روش آزمون بر پایه مطالعه بین آزمایشگاهی انجام شده در سال ۲۰۰۸ می باشد. حدود ۱۰ آزمایشگاه، هر چهار آلیاژ را در سه نوع کروزه، مورد آزمایش قرار دادند. نتیجه هر آزمون بیانگر اندازه گیری مجزا می باشد. هر آزمایشگاه سه بار آزمون را برای هر اندازه گیری تکرار و گزارش نمود. به جز در مورد تعداد آزمایشگاه های گزارش دهنده، در برخی موارد، در طراحی و تحلیل داده ها مطابق با استاندارد بند ۱۶-۲ عمل گردد.

### ۱۹-۶-۲ حدود تکرارپذیری، r

نباید دو نتیجه آزمون به دست آمده در یک آزمایشگاه را در صورتی که بیش از مقدار I برای ماده مورد نظر اختلاف داشته باشند معادل فرض نمود. I عبارت است از مقداری که بیانگر اختلاف بحرانی بین دو نتیجه آزمون به دست آمده برای یک ماده یکسان توسط همان آزمونگر<sup>۱</sup> با استفاده از همان وسایل در همان روز و در همان آزمایشگاه می باشد.

۱۹-۶-۲-۱ حدود تکرارپذیری در جدول ۸ آورده شده است.

جدول ۸ - افت حرارتی نتایج سنگ آهک با استفاده از بوتله‌های پلاتینی، چینی و کوارتزی (%)<sup>A</sup>

مواد	میانگین <sup>B</sup>	انحراف استاندارد تکرارپذیری، $S_r$	انحراف استاندارد تکثیرپذیری، $S_R$	قابلیت تکرارپذیری آهک، r	قابلیت تکثیرپذیری آهک، R
Hi-Cal Lime #1	۰٫۷۹۶	۰٫۰۵۶	۰٫۱۱۳	۰٫۱۵۸	۰٫۳۱۶
Hi-Cal Lime #2	۲٫۲۷۵	۰٫۲۰۴	۰٫۳۱۵	۰٫۵۷۲	۰٫۸۸۳
Do Lime #2	۲٫۴۶۰	۰٫۱۹۰	۰٫۲۷۸	۰٫۵۳۲	۰٫۷۷۹
Do Lime #1	۰٫۷۴۸	۰٫۰۹۶	۰٫۱۵۷	۰٫۲۷۰	۰٫۴۴۰

A نتایج آماری بر اساس ۱۰ آزمایشگاه  
B متوسط میانگین روش محاسبه آزمایشگاهها

### ۱۹-۶-۳ حدود تکثیرپذیری، R

در صورتی که برای ماده مورد نظر بیش از مقدار R اختلاف داشته باشند، نباید دونتیجه آزمون به دست آمده را معادل فرض نمود. R عبارت است از مقداری که بیان کننده اختلاف بحرانی بین دونتیجه آزمون به دست آمده برای یک ماده یکسان توسط آزمونگرها، وسایل و آزمایشگاههای متفاوت می باشد.

### ۱۹-۶-۱-۳ حدود تکثیرپذیری در جدول ۸ آورده شده است.

۱۹-۶-۴ عبارات حدود تکرارپذیری و حدود تکثیرپذیری، همان گونه که در استاندارد بند ۲-۱۵ آورده شده - است مورد استفاده قرار می گیرند.

۱۹-۶-۵ قضاوت‌هایی که بر مبنای بندهای ۱۹-۶-۲ و ۱۹-۶-۳ انجام می شود، به طور طبیعی با احتمال ۹۵ درصد صحیح خواهند بود. با این حال دقت آماری به دست آمده در این تحقیق بین آزمایشگاهی نباید به عنوان مقادیر کامل ریاضی که در همه شرایط و همه موارد قابل استفاده می باشند در نظر گرفته شود. تعداد محدود آزمایشگاه‌هایی که نتایج تکراری با استفاده از بوتله‌های پلاتینی را گزارش می کنند، نشان می دهد که در بعضی مواقع، اختلافاتی بزرگ تر از نتایج پیش بینی شده در تحقیق بین آزمایشگاهی بوجود خواهد آمد، مواردی که دلالت بر نوساناتی به مراتب بزرگ تر یا کوچک تر از محدودیت احتمال ۹۵ درصدی دارند. وقتی که داده‌های بوتله پلاتینی مدنظر است، حد تکرارپذیری و تکثیرپذیری حداقل، باید به صورت راهنمایی عمومی و احتمال ۹۵ درصدی همراه با آن، به عنوان مشخصه‌ای خام از آن چه مورد انتظار است در نظر گرفته شود.

### ۱۹-۷ آریبی

در زمان انجام این تحقیق هیچ گونه ماده مرجع پذیرفته شده مناسبی برای اندازه گیری انحراف این روش آزمون موجود نبود بنابراین نظریه‌ای در خصوص انحراف، تهیه نشده است.

۸-۱۹ دقت با استفاده از بررسی آماری ۲۵۲ نتیجه از ده آزمایشگاه بر روی چهارماده که در جدول ۹ شرح داده می‌شود، مشخص می‌گردد.

جدول ۹- نام مواد جدول ۸

کد	نام
Hi-Cal Lime #1	آهک با کلیسم زیاد
Hi-Cal Lime #2	آهک با کلسیم زیاد
Do Lime #2	آهک دولومیتی
Do Lime #1	آهک دولومیتی

## ۲۰ تعیین مقدار رطوبت آزاد در سنگ آهک

### ۱-۲۰ دامنه کاربرد

منظور این آزمون محاسبه آبی است که به صورت غیرپیوندی و یا به عبارت دیگر به صورت رطوبت آزاد یا رطوبت موجود در نمونه می‌باشد، که این رطوبت به آرامی در دمای بالای نقطه جوش آزاد می‌شود.

### ۲-۲۰ خلاصه روش آزمون

نمونه را در خشک‌کن در دمای ۱۱۵°C تا ۱۲۰°C رسیدن به وزن ثابت حرارت داده، کاهش وزن به دست آمده مقدار رطوبت آزاد را بیان می‌کند.

### ۳-۲۰ وسایل مورد نیاز

بطری- ترازو - در پوش شیشه ای - بوته بزرگ پلاتینی یا چینی

### ۴-۲۰ روش انجام آزمون

مقدار یک گرم از نمونه مورد آزمون را در یک بطری یا بوته چینی در پوش دار قرار دهید. درب آن را برداشته و در خشک‌کن در دمای ۱۱۵°C تا ۲۰°C به مدت ۲ ساعت حرارت دهید. سپس سریعاً درب آن را گذاشته و در خشکانه سرد کرده و وزن نمایید. توجه کنید قبل از توزین، درب بوته را برداشته‌باشید. کاهش وزن به صورت رطوبت آزاد در ۱۲۰°C می‌باشد.

### ۵-۲۰ روش محاسبه

درصد رطوبت آزاد را به صورت زیر حساب کنید:

$$\text{درصد رطوبت آزاد} = (A-B) / C \times 100 \quad (15)$$

که در آن:

A جرم بوتله و نمونه قبل از حرارت دادن برحسب گرم؛

B جرم بوتله و نمونه بعد از حرارت دادن در  $120^{\circ}\text{C}$  برحسب گرم؛

C جرم اولیه نمونه برحسب گرم.

## ۲۰-۶ دقت و اریبی

دقت و اریبی این روش آزمون تعیین نشده است.

## ۲۱ تعیین مقدار رطوبت آزاد در آهک هیدراته

### ۱-۲۱ دامنه کاربرد

رطوبت آزاد در آهک هیدراته، مربوط به آبی است که از نمونه در دمای  $115^{\circ}\text{C}$  تا  $120^{\circ}\text{C}$  آزاد می‌شود. رطوبت آزاد آهک هیدراته، باید از آب هیدروکسیل (آب هیدراته) که به صورت شیمیایی با آهک پیوند می‌دهد، جدا در نظر گرفته شود. این آب در دمای پایین آزاد نشده و در دمای بالا آزاد می‌گردد.

### ۲-۲۱ خلاصه روش آزمون

رطوبت آزاد در آهک هیدراته با عبور دادن جریان آرامی از هوای بدون  $\text{CO}_2$  که از بالای نمونه در یک ظرف در داخل خشک‌کن در دمای  $115^{\circ}\text{C}$  تا  $120^{\circ}\text{C}$  حرارت داده می‌شود، تعیین می‌گردد. کاهش وزن نمونه معادل با رطوبت آزاد در آهک هیدراته می‌باشد.

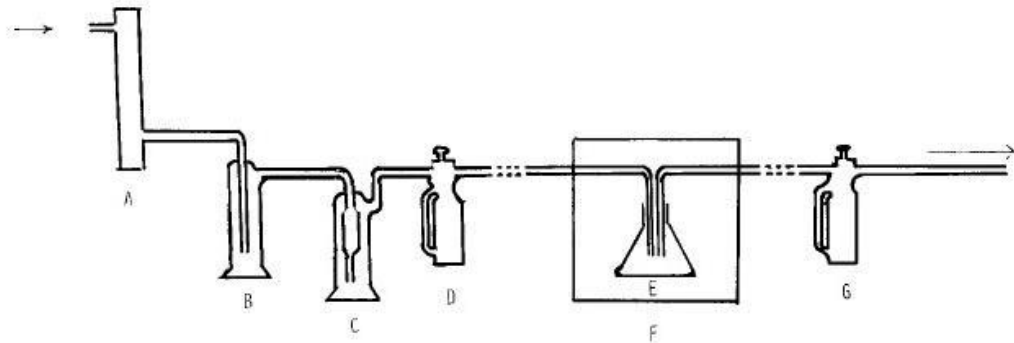
### ۳-۲۱ وسایل

۱-۳-۲۱ ارلن نمونه (E) نشان داده شده در شکل ۱ با ظرفیت ۵۰ میلی‌لیتر و به شکل ته‌صاف با درپوش شیشه‌ای ارلن، اتصالات شیشه‌ای و درپوش شیشه‌ای جامد تجهیز شده است.

۱-۱-۳-۲۱ ارلن باید با درپوش شیشه‌ای توخالی قابل تعویض با دو لوله جانبی شیشه‌ای برای ورود هوای خشک به نمونه جفت شود.



۲۱-۳-۲ مراحل تصفیه‌سازی (شکل ۱)، در قسمت بیرونی گرم‌خانه F برای هدایت هوای خشک روی نمونه-ها باید یک‌سری حباب‌های جاذب و تمیزکننده هوا برای گرفتن CO<sub>2</sub> و رطوبت در نظر گرفته‌شود. وسایل لازم به ترتیب زیر از منبع هوا شروع می‌شوند.



A ستون آهک - سودا در ورودی برای عاری کردن از CO<sub>2</sub>

B محتوی آب آهک که بعد از ستون آهک - سودا وصل می‌شود

C حاوی سولفوریک‌اسید برای جذب آب از هوا

D حباب جذب، این ستون با ماده آبگیر(منیزیم‌پرکلرات) پر شده و برای خشک کردن کامل هوا استفاده می‌شود

E ارلن ۵۰ میلی‌لیتری حاوی نمونه

F گرم‌خانه خشک‌کن در دمای عملیاتی ۱۱۰°C

G حباب جذب که با مواد جاذب رطوبت پر شده که برای جلوگیری کردن از رطوبت برگشتی به نمونه می‌باشد.

شکل ۱- دستگاهی برای تعیین رطوبت آزاد آهک‌هیدراته

۲۱-۳-۲-۱ ستون آهک<sup>۱</sup> - سودا (A) - این ستون در ورودی هوا برای گرفتن CO<sub>2</sub> هوا استفاده می‌گردد.

۲۱-۳-۲-۲ بطری (B): محتوی آب آهک که بعد از ستون آهک - سودا وصل می‌شود.

۲۱-۳-۲-۳ ستون (C): حاوی سولفوریک‌اسید برای جذب آب از هوا.

۲۱-۳-۲-۴ حباب جذب<sup>۲</sup> D، این برج با ماده آبگیر(منیزیم‌پرکلرات) پر شده و برای خشک کردن کامل هوا استفاده می‌شود.

۲۱-۳-۲-۵ ارلن حاوی نمونه (E)

<sup>1</sup> -Soda-Lime Tower

<sup>2</sup> -Absorption Bulb

۲۱-۳-۲-۶ گرم‌خانه خشک‌کن (F)

۲۱-۳-۲-۷ حباب جذب (G)، که از مواد آبرگیر پر شده و در قسمت خروجی اجاق برای محافظت و خشک-کردن هوای مرطوب به کار می‌رود.

#### ۲۱-۴ روش انجام آزمون

مقدار ۲/۵ گرم تا سه گرم از نمونه آهک‌هیدراته تهیه شده را وزن کنید. برای این کار از یک کاغذ قیف مانند که با لعاب شیشه‌ای پوشیده شده باشد، استفاده کنید. آن را سریعاً به بطری که قبلاً توزین شده، منتقل کرده و فوراً درب آن را بگذارید. بطری به همراه نمونه را در داخل گرم‌خانه در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  قرار داده و سریعاً درب بطری را تعویض کرده و همانند شکل ۱ با اتصالات قابل تعویض به مجموعه وسایل موجود متصل نمایید. به آهستگی جریانی از هوای بدون  $\text{CO}_2$  به مدت ۲ ساعت از روی نمونه عبور دهید. بعد از ۲ ساعت، جریان هوا را قطع نموده و سریعاً درپوش آن را برداشته و در خشکانه قرار داده تا سرد شود. وقتی سرد شد، برای از بین رفتن خلاء در بطری، به آهستگی درپوش آن را بردارید و وزن کنید. کاهش وزن نمونه، بیان‌کننده رطوبت آزاد آهک‌هیدراته در  $120^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. از یک بطری مشابه محتوی نمونه با هر وزنی استفاده کنید، مگر هنگامی که از ترازویی با وزن ثابت استفاده می‌کنید.

#### ۲۱-۵ روش محاسبه

$$\text{درصد رطوبت آزاد آهک‌هیدراته} = (A-B)/C \times 100 \quad (16)$$

که در آن:

A جرم ارلن نمونه (E) + نمونه برحسب گرم؛

B جرم ارلن (E) بعد از سرد کردن برحسب گرم؛

C جرم اولیه نمونه برحسب گرم.

#### ۲۱-۶ دقت و اریبی

دقت و اریبی این روش آزمون تعیین نشده است.

## ۲۲ تعیین مقدار کربن دی اکسید به روش استاندارد

### ۱-۲۲ دامنه کاربرد

بعضی اوقات کربن دی اکسید در سنگ آهک در حضور سایر کربنات های کلسیم و منیزیم تعیین می شود. این ها می تواند شامل کربنات های آهن، منگنز و بعضی اوقات مقادیر ناچیزی از مواد دیگر باشد.  $CO_2$  نمونه های آهک و آهک هیدراته برای بررسی حضور کربنات ها تجزیه شده، که بیشتر آن ها به صورت آهک کلسینه نشده هستند.

### ۲-۲۲ خلاصه روش آزمون

نمونه بوسیله HCl تجزیه شده و  $CO_2$  آن آزاد می گردد و با عبور دادن از میان یک سری ستون های جاذب، آب و سولفیدهای موجود در آن گرفته شده و نهایتاً  $CO_2$  با آسکاریت یا جاذب سدیم هیدروکسید مخصوص جذب می شود و افزایش وزن حاصل در تیوپ های جذب، درصد  $CO_2$  را تعیین می کند.

### ۳-۲۲ وسایل

۱-۳-۲۲ وسایل نشان داده شده در شکل ۲ شامل موارد زیر است :

۱-۱-۳-۲۲ تصفیه کننده ارتعاشی A محتوی سولفوریک اسید.

۲-۱-۳-۲۲ لوله یا تیوپ های خشک کن B، به فرم U شکل با درپوش های شیشه ای است. هر کدام از بازوهای U شکل به صورتی است که بازوی سمت چپ با مواد آبگیر و سمت راست با آسکاریت پر شده باشد.

۳-۱-۳-۲۲ ارلن مایر C، ۲۵۰ میلی لیتری، با شماره دهانه ۲۴/۴۰

۴-۱-۳-۲۲ قیف جداکننده D، با درپوش شیشه ای و اتصالات شیشه ای سوراخ دار (قابل تعویض) و یک لوله در داخل ارلن (نمونه) در حدود ۱/۲۷ سانتی متر بالای کفارلن، برای افزودن اسید به داخل ارلن مایر.

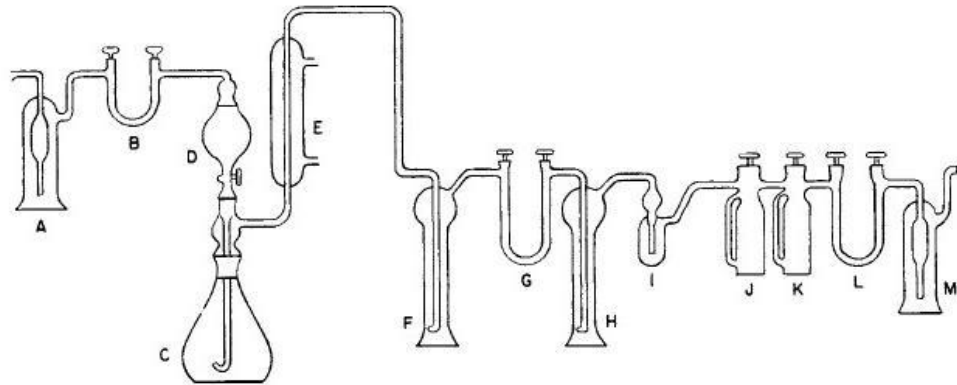
۵-۱-۳-۲۲ چگالنده (E)

۶-۱-۳-۲۲ بطری شستشوی گاز (F)، ۲۵۰ میلی لیتری، با قرص های خرد شده محتوی آب مقطر که بیشترین بخار اسید از قلیاسنج را نگه داری می کند.

۷-۱-۳-۲۲ لوله U شکل (G)، محتوی خرده های روی برای جذب آخرین مقادیر ناچیز HCl.

۲۲-۳-۱-۸ بطری شستشوی گاز (H)، ۲۵۰ میلی لیتری با قرص های خرد شده محتوی سولفوریک اسید غلیظ و تله (I) برای جذب  $SO_3$  که امکان دارد حل شده باشد.

۲۲-۳-۱-۹ بطری جذب (J)، حاوی مواد آبگیر برای گرفتن بخار.



A تصفیه کننده ارتعاشی محتوی سولفوریک اسید غلیظ

B لوله خشک کننده، U شکل، سمت راست آسکاریت، سمت چپ مواد آبگیر

C ارلن مایر، ۲۵۰ میلی لیتری، با شماره دهانه ۲۴/۴۰

D قیف جداکننده

E چکاننده

F بطری شستشوی گاز، ۲۵۰ میلی لیتری، با قرص های خرد شده محتوی آب مقطر که بیشترین بخار اسید از قلیاسنج را نگه داری می کند.

G لوله U شکل، محتوی خرده های روی برای جذب آخرین مقادیر ناچیز HCl

H بطری شستشوی گاز، ۲۵۰ میلی لیتری با قرص های خرد شده محتوی سولفوریک اسید غلیظ

I تله

J بطری جذب، حاوی مواد آبگیر

K بطری جذب  $CO_2$ ، حاوی آسکاریت

L لوله (U) شکل، که بازوی سمت راست با اسکاریت و سمت چپ با مواد آبگیر پر شده باشد.

M خالص کننده ارتعاشی محتوی  $H_2SO_4$  غلیظ

شکل ۲- دستگاهی برای تعیین کربن دی اکسید به روش استاندارد

۲۲-۳-۱-۱۰ بطری جذب CO<sub>2</sub> حاوی آسکاریت که به فرم زیر پرشده باشد. در قسمت پایین (کف) لایه‌ای از پشم‌شیشه قرار دهید و بر روی آن لایه‌ای به ضخامت ۰/۹۵ سانتی‌متر مواد‌آبگیر قرار داده و روی آن را فوراً با پشم‌شیشه بپوشانید. سپس تا پرشدن کامل بطری آسکاریت اضافه نموده و روی آن را با مواد‌آبگیر به ضخامت ۰/۵ سانتی‌متر پوشش دهید. سپس روی مواد‌آبگیر، لایه نازکی از پشم‌شیشه قرار دهید.

۲۲-۳-۱-۱۱ لوله (U) شکل (L)، که بازوی سمت راست با آسکاریت و سمت چپ با مواد‌آبگیر پرشده باشد.

۲۲-۳-۱-۱۲ خالص‌کننده ارتعاشی (M) محتوی H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### ۲۲-۴ روش انجام آزمون

۲۲-۴-۱ مقدار مشخصی از نمونه تهیه‌شده، حدوداً ۰/۵ گرم برای سنگ‌آهک و ۵ گرم برای آهک‌هیدراته را وزن کرده و به ارلن‌مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. ارلن را به‌همراه نمونه مطابق شکل ۲ به وسایل و مجموعه تأسیسات متصل نمایید. سپس سامانه را با عبوردادن هوای عاری از CO<sub>2</sub> از میان وسایل به مدت ۱۰ دقیقه تا ۱۵ دقیقه از وجود کربن‌دی‌اکسید پاک کنید.

۲۲-۴-۲ بطری جذب را وزن نموده و آن را به مجموعه متصل کنید. درب شیشه‌ای قیف جداکننده را برداشته و ۵۰ میلی‌لیتر HCl رقیق (۱+۱) در آن (D) بریزید و درپوش را با اتصال شیشه‌ای سوراخ‌دار تعویض نموده، به‌طوری که مسیری برای عبور هوای خالص ایجاد شود. شیر قیف جداکننده را باز کرده و کلریدریک-اسید با نیروی هوا از قسمت بالای قیف به داخل ارلن (C) وارد می‌شود.

۲۲-۴-۳ چگالنده (E) را به‌کار انداخته و هوای عاری از CO<sub>2</sub> را با (سرعت مناسب) از سامانه جذب عبور دهید و به مدت ۲ دقیقه با قرار دادن مشعل گازی زیر ارلن‌مایر آن را بجوشانید. شعله را برداشته و برای عاری کردن وسایل از CO<sub>2</sub> مدت ۳۰ دقیقه جریان هوای خالص (حدود ۳ حباب در ثانیه) را عبور دهید. درب بطری جذب را بسته و آن را از مجموعه جدا کرده و وزن نمایید. درب بطری را برای متعادل کردن فشار لحظه‌ای باز کنید. از یک بطری جذب ثانویه برای متعادل‌سازی در همه وزن‌ها، به جز وقتی که ترازوی یک‌بار وزن به‌کار می‌برید، استفاده کنید.

#### ۲۲-۵ روش محاسبه

$$\text{CO}_2 \text{ درصد} = (A-B) / C \times 100 \quad (17)$$

که در آن:

A جرم بطری جذب + CO<sub>2</sub> بر حسب گرم؛

B جرم بطری جذب قبل از به کار بردن برحسب گرم؛

C جرم نمونه برحسب گرم.

## ۲۲-۶ دقت و اریبی

دقت و اریبی این روش آزمون تعیین نشده است.

## ۲۳ تعیین مقدار تری اکسید گوگرد

### ۱-۲۳ دامنه کاربرد

این روش برای تعیین ترکیبات سولفور که اغلب به صورت سولفات در آهک و سنگ-آهک وجود دارد و در HCl رقیق حل می شوند، به کار می رود. آهن-پیریت و سایر سولفیدها، به علت این که آن ها یا به صورت  $H_2S$  تبخیر می شوند و یا در همه مواقع با اسید واکنش نمی دهند، شامل این دسته بندی نمی شوند.

### ۲-۲۳ خلاصه روش آزمون

در این آزمون سولفات با استفاده از محلول باریوم کلرید ( $BaCl_2$ ) در محلول اسیدی آهک یا سنگ آهک رسوب داده می شود و  $SO_3$  هم ارز محاسبه می گردد.

### ۳-۲۳ محلول ها

محلول باریوم کلرید ۱۰۰ گرم برلیتر - مقدار ۱۰۰ گرم باریوم کلرید ( $BaCl_2, 2H_2O$ ) را در یک لیتر آب حل کنید.

### ۴-۲۳ روش انجام آزمون

مطابق با جدول ۱۰ از نمونه تهیه شده، مقدار مورد نیاز را وزن نموده و به ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری که حاوی ۵۰ میلی لیتر آب سرد می باشد منتقل نمایید، هم بزنیید تا همه کلوخه ها خرد شوند و به صورت ذرات ریز معلق در آیند. ۵۰ میلی لیتر کلریدریک اسید (۱+۱) به آن اضافه کرده و حرارت دهید تا واکنش متوقف گردد. قبل از جوش آمدن چندین دقیقه عمل هم زدن را انجام دهید. بعد چند قطره معرف متیل رد اضافه نموده و با افزودن محلول  $NH_4OH$  (۱+۱) محلول را قلیایی نمایید (تا ظاهر شدن رنگ زرد). سپس محلول حاصل را تا جوش آمدن حرارت داده و با کاغذ صافی باند متوسط صاف کنید و باقی مانده را با آب داغ شستشو دهید. محلول زیر صافی را تا ۲۵۰ میلی لیتر رقیق کرده و ۵ میلی لیتر  $HCl$  (۱+۱) به آن اضافه نمایید و تا جوشیدن حرارت

دهید. سپس به آهستگی ۱۰ میلی لیتر باریم کلرید گرم به آن اضافه کنید و تا تشکیل شدن رسوبات، جوشاندن را ادامه دهید. محلول را خوب هم بزنید و اجازه دهید یک شب در دمای اتاق بماند. توجه داشته باشید که حجم محلول حتماً بین ۲۲۵ میلی لیتر و ۲۵۰ میلی لیتر نگهداری شود و برای این کار در صورتی که نیاز باشد، می-توان از آب استفاده نمود. محلول حاصل را از کاغذ صافی عبور داده و رسوب را با آب گرم شستشو دهید. کاغذ صافی و محتویات آن را در بوته پلاتینی (که قبلاً بعد از رسیدن به وزن ثابت توزین شده باشد) قرار داده و آن را به آرامی به زغال (بدون مشتعل شدن) تبدیل کنید و سپس بوته پلاتینی را در دمای ۱۰۰۰°C، تا رسیدن به وزن ثابت بسوزانید. سپس آن را در خشکانه سرد نموده و وزن کنید.

جدول ۱۰- مقدار نمونه مورد نیاز

محدوده وزن نمونه (گرم)	محدوده مورد انتظار SO <sub>3</sub> (%)
۱۰/۰۰	۰/۵۰۰ تا ۰/۱۰۰۱
۵/۰۰	۲/۵۰ تا ۰/۵۰۰
۲/۰۰	۱۲/۵ تا ۲/۵۰

### ۲۳-۵ روش محاسبه

درصد SO<sub>3</sub> با دقت ۰/۱۰۰۱ به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\text{درصد SO}_3 = A \times 0,343 / W \times 100 \quad (18)$$

که در آن:

A جرم باریم سولفات حاصل از سوزاندن بر حسب گرم؛

W جرم نمونه بر حسب گرم؛

۰/۳۴۳ نسبت ملکولی SO<sub>3</sub> به BaSO<sub>4</sub>.

### ۲۳-۶ دقت و اریبی

۲۳-۶-۱ شش آزمایشگاه با هم بر روی چهار نمونه سنگ آهک و آهک هیدراته که SO<sub>3</sub> آن‌ها در محدوده ۰/۰۴٪ تا ۵/۱۵٪ بود آزمون انجام دادند تا اریبی‌های داده شده در بند های ۲۳-۶-۲ و ۲۳-۶-۳ به دست آید.

۲۳-۶-۲ قابلیت تکرارپذیری (مطابق استاندارد بند ۲-۱۴، R<sub>1</sub>) به دست آمده است ( ۰/۱۳۵ درصد SO<sub>3</sub> بر وزن، بر حسب گرم نمونه اندازه گیری شده).

۳-۶-۲۳ قابلیت تکثیرپذیری (مطابق استاندارد بند ۲-۱۴، R<sub>2</sub>) به دست آمده است (۰,۲۷۱ درصد SO<sub>3</sub> بر وزن، برحسب گرم نمونه اندازه گیری شده).

۴-۶-۲۳ هشدار داده می شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که آریبی این روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می نماید.

## ۲۴ تعیین مقدار کل گوگرد با استفاده از ذوب با سدیم کربنات

### ۱-۲۴ دامنه کاربرد

گوگرد در سنگ آهن عمدتاً به صورت ترکیب سولفیدها موجود می باشد و گاهی به شکل پیریت نیز یافت می شود. اگر کل گوگردی که از این آزمون به دست می آید بیشتر از آن مقداری که به صورت سولفات محلول به دست آمده است باشد، اختلاف این دو مقدار، سولفید آهن موجود در نمونه را مشخص می کند.

### ۲-۲۴ خلاصه روش آزمون

نمونه را با سدیم کربنات ذوب کرده و سپس در آب و HCl حل کنید. محلول حاصل را آمونیاکی کرده و رسوبات هیدروکسید را صاف کنید. گوگرد با استفاده از محلول باریم کلرید ۱۰ درصد در محلول زیر صافی رسوب داده شده و بعد از سوزاندن به صورت باریم سولفات وزن می گردد و SO<sub>3</sub> هم ارز محاسبه می شود.

### ۳-۲۴ روش انجام آزمون

۱-۳-۲۴ مطابق جدول ۱۱ و با توجه به مقدار مورد انتظار گوگرد، مقدار نمونه مناسب را تهیه و بعد از وزن کردن به بوتله چینی منتقل نمایید.

جدول ۱۱- مقدار نمونه با توجه به محدوده مورد انتظار S

وزن Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (گرم)	وزن نمونه (گرم)	محدوده مورد انتظار S (%)
۵,۰۰	۱۰,۰۰	۰,۲۰ تا ۰,۰۰۱
۲,۵۰	۵,۰۰	۱,۰۰ تا ۰,۲۰۰
۱,۰۰	۲,۰۰	۵,۰۰ تا ۱,۰۰

متناسب با وزن نمونه مقدار سدیم کربنات را از جدول بالا انتخاب، به بوتله اضافه کرده و به خوبی در داخل بوتله هم بزنید. به مدت ۱۵ دقیقه در کوره در دمای ۶۰۰°C حرارت دهید. درجه حرارت کوره را هر ۱۵ دقیقه، ۵۰°C افزایش داده تا دما به ۱۰۰۰°C برسد و در این دما به مدت ۱۵ دقیقه نگاه داری کنید (یادآوری را ببینید). سپس بوتله را سرد کرده و آنرا در یک بشر ۴۰ میلی لیتری قرار دهید و آنقدر آب گرم در آن بریزید تا بوتله



درون آب غوطه‌ور شود. به آن ۱۰ میلی‌لیتر آب برم اضافه نمایید (یادآوری ۲ را ببینید). به اندازه کافی HCl (۱+۱) اضافه نمایید تا محلول اسیدی ملایم به وجود آید (اسیدی بودن آن را با شناساگر متیل‌رد بررسی نمایید). برای خارج کردن برمین و کامل شدن محلول آن را بجوشانید. بوتله را برداشته و با آب گرم شستشو دهید.

**یادآوری ۱-** وقتی سرعت به کار برده شده در روش کافی نباشد، هوا داخل بوتله شده و سپس کربن‌دی‌اکسید آزاد شده و به سرعت در منافذ توده، اکسیداسیون صورت می‌گیرد.

**یادآوری ۲-** مشاهده شده که به جای آب برم می‌توان از ۱۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد استفاده نمود بدون این که بر نتیجه آزمون اثر داشته باشد.

**۲۴-۳-۲** چند قطره معرف متیل‌رد به محلول افزوده و با  $(1+1) \text{NH}_4\text{OH}$  آن را قلیایی نمایید. محلول را تا جوش آمدن حرارت داده، سپس صاف کرده و با آب گرم شستشو دهید. ۵ میلی‌لیتر HCl (۱+۱) به محلول زیر صافی اضافه کرده، حجم آن را به ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانده و محلول را بجوشانید. به محلول در حال جوشیدن، به آهستگی و در حال هم‌زدن ۱۰ میلی‌لیتر باریم کلرید گرم اضافه کنید و اجازه دهید یک‌شب به حال خود بماند. سپس محلول را با استفاده از کاغذ صافی نگه‌دارنده صاف‌نموده و رسوبات را با آب گرم شستشو دهید. کاغذ-صافی به همراه رسوبات را در بوتله پلاتینی قرار داده و بدون مشتعل شدن به آرامی به خاکستر تبدیل نمایید. سپس در کوره الکتریکی به مدت یک ساعت در  $1000^\circ\text{C}$  بسوزانید. در خشکانه خنک‌نموده  $\text{BaSO}_4$  حاصل را وزن کنید.

#### ۲۴-۴ روش محاسبه

درصد سولفور با دقت ۰٫۰۰۱ طبق رابطه زیر به دست می‌آید:

$$S \text{ (گوگرد)} = A \times 13.73 / W \quad (19)$$

A جرم باریم سولفات بر حسب گرم؛

B جرم نمونه بر حسب گرم؛

نسبت جرم مولکولی گوگرد به  $\text{BaSO}_4$  ضربدر 100. ۱۳٫۷۳

#### ۲۴-۵ دقت و اریبی

**۲۴-۵-۱** شش آزمایشگاه با هم بر روی چهار نمونه سنگ آهک و آهک که سولفور آنها در محدوده ۰٫۰۲۱٪ تا ۲٫۱۵٪ بود، آزمون انجام دادند تا اریبی‌های داده شده در بند های ۲۴-۵-۲ و ۲۴-۵-۳ به دست آید.

۲۴-۵-۲ قابلیت تکرارپذیری (مطابق استاندارد بند ۲-۱۴،  $R_1$ ) به دست آمده است (۰٫۰۶۵ درصد S بر وزن، برحسب گرم نمونه اندازه گیری شده).

۲۴-۵-۳ قابلیت تکثیر پذیری (مطابق استاندارد بند ۲-۱۴،  $R_2$ ) به دست آمده است (۰٫۰۹۴ درصد S بر وزن، برحسب گرم نمونه اندازه گیری شده).

۲۴-۵-۴ هشدار داده می شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که آریبی این روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می نماید.

## ۲۵ تعیین مقدار کل سولفور به روش تیتراسیون مبنی بر احتراق یدات

### ۱-۲۵ دامنه کاربرد

این روش آزمون برای تعیین سولفور در محدوده غلظتی از ۰٫۰۰۵ درصد تا یک درصد را پوشش می دهد. و احتراق دردمای تقریبی  $1650^{\circ}\text{C}$  اتفاق می افتد. احتراق کامل سولفور در نمونه بدون توجه به شکل سولفور یا ماتریکس نمونه انجام خواهد شد.

### ۲-۲۵ خلاصه روش آزمون

بخش زیادی از سولفور در انواع متفاوت نمونه های آهکی و سنگ آهک تبدیل به اکسید سولفور می شوند، در ابتدا دی اکسید سولفور ( $\text{SO}_2$ ) با احتراق در جریان اکسیژن و دمای بالاتر از کوره ای با تناوب بالای القایی تشکیل می شود. در طول احتراق ( $\text{SO}_2$ ) در یک محلول اسیدی یدات نشاسته ای جذب و با یدید پتاسیم تیتراسیون می شود. مرحله بعد استاندارد سازی در برابر نمونه استاندارد سنگ آهک شناخته شده از سولفور است که با در نظر گرفتن مشخصات داده شده وسایل و تغییرات روز به روز در درصد سولفور بازیابی شده به عنوان  $\text{SO}_2$  انجام می شود. این آزمون در همان شرایط برای شاهد نیز انجام می شود.

### ۳-۲۵ وسایل

#### ۱-۳-۲۵ کوره القایی

کوره القایی باید مقاومت متغیر داشته باشد که برای کنترل کردن قدرت ورودی به سیم پیچ احیا به کار می رود و مانع گرم شدن برخی از انواع بوته ها به صورت سریع در طول مراحل احتراق می شود. کوره القایی باید دارای تصفیه کننده اکسیژن باشد که در بند ۲۵-۳-۳ شرح داده شده است.

### ۲-۳-۲۵ تیترا تور خودکار<sup>۱</sup>

این وسیله باید حاوی لوله جذب کننده و تیترا ته با حجم مناسب و حاوی لوله حباب ساز ورودی برای گازهای سولفور همراه با سوپاپ شناور باشد، تا از برگشت سیال در زمان شروع مصرف اکسیژن ممانعت کند. این لوله باید به شکلی باشد تا به جذب کامل  $SO_2$  در بخش کوچکی از محلول کمک کند. تیترا تور باید بورتی با ظرفیت ۱۰ میلی لیتر که به ۲۰۰ قسمت تقسیم شده، داشته باشد. تیترا تور خودکار مجهز به سلول فتوالکتریکی است تا سوپاپ ورودی تیترا تور را فعال نگه داشته و تیتراسیون بدون حضور آزمونگر انجام شود.

### ۳-۳-۲۵ تصفیه کننده ی اکسیژن

واکنشگر پایه اکسیژن، یک کپسول تجاری سوپاپ دومرحله ای کاهشی مناسب است که جریانی کافی و مناسب اکسیژن از یک تصفیه کننده که به ترتیب شامل ستون سولفوریک اسید و مخزن جذب حاوی ۲۰ سوراخ تا ۳۰ سوراخ اشباع شده با NaOH و مخزن جذب دیگری حاوی منیزیم پرکلرات بدون آب ( $MgClO_4$ ) عبور می کند، است. یک فلومتر در مسیر کوره ی القایی قرار دارد.

### ۴-۳-۲۵ بوته ی احتراق

بوته های آزمون باید دارای ضخامت کافی حفظ تفاله مذاب باشند و یک شاهد سولفور به اندازه ی کوچک و مناسب داشته باشد. بوته های به کار رفته در کوره القایی باید ظرفیت کافی داشته و با پوششی مناسب تهیه شود.

### ۵-۳-۲۵ پیمانانه اندازه گیری شیشه ای

### ۶-۳-۲۵ توزیع کننده نشاسته

یک بطری پلاستیکی با وسیله ای برای توزیع مقادیر کم محلول نشاسته بر حسب میلی لیتر در واحد زمان

### ۷-۳-۲۵ زمان سنج

محدوده آن، صفر دقیقه تا ۱۵ دقیقه با فواصل زمانی یک چهارم دقیقه می باشد. کوره در پایان زمان تنظیم شده، به صورت خودکار خاموش و دوباره روشن می شود.

### ۸-۳-۲۵ قیف بارگیری

قیف سه پایه روی بوته ثابت شده که اضافه کردن نمونه را آسان می نماید.

### ۴-۲۵ شناساگر

### ۱-۴-۲۵ تسریع کننده حلقوی مس ( سولفور - پایین)

#### ۲۵-۴-۲ تسریع کننده آهنی (سولفور - پایین)

قطعه‌های آهنی (برای مثال حاوی درصد بسیار کمی سولفور است که برای پودر آهن به علت کم بودن نمونه شاهد پیشنهاد می‌شود).

#### ۲۵-۴-۳ تسریع کننده فلز قلع (سولفور - پایین)، دارای دانه های ریز

#### ۲۵-۴-۴ کریستال ( $KIO_3$ ) پتاسیم‌یدات

#### ۲۵-۴-۵ کریستال ( $KI$ ) پتاسیم‌یدید

#### ۲۵-۴-۶ حلال، نشاسته

#### ۲۵-۵ محلول‌ها

#### ۲۵-۵-۱ محلول‌های استاندارد پتاسیم‌یدات

#### ۲۵-۵-۱-۱ محلول استاندارد $KIO_3$ نوع A

۰٫۲۲۲۷ گرم  $KIO_3$  را در ۹۰۰ میلی لیتر آب حاوی یک گرم سدیم‌هیدروکسید ( $NaOH$ ) حل نموده و تا حجم یک لیتر رقیق نمایید. برای یک نمونه ۰٫۵۰۰ گرمی به صورت مستقیم درصد سولفور با بورت خوانده می‌شود.

#### ۲۵-۵-۲ محلول یدید - نشاسته

دو گرم نشاسته را به بشر ۵۰ میلی لیتری انتقال دهید و چند میلی لیتر آب افزوده و سپس به آرامی همراه با هم زدن به آن ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه نمایید. چهار گرم  $NaOH$  افزوده و هم زدن محلول را ادامه دهید، تا این که از حالت ابری به نیمه شفاف تغییر یابد. شش گرم پتاسیم‌یدید ( $KI$ ) اضافه کرده، هم زده تا کاملاً حل شود و تا حجم یک لیتر رقیق کنید.

یادآوری - از هر محلول نشاسته‌ای که در زمان تیتراسیون از رنگ قرمز به آبی تغییر می‌کند صرف نظر نمایید.

#### ۲۵-۶ واسنجی

این روش آزمون و وسایل آن باید با استفاده از یک نمونه سنگ‌آهک سولفور شناخته شده، استاندارد شود و با روش مقدار سولفور کل با استفاده از ذوب با سدیم کربنات تعیین شود (بند ۲۴ را ببینید). وسایل، ممکن است روزانه با مواد مرجع سنگ‌آهک که حاوی سولفور است استاندارد شوند مانند روش مقدار سولفور کل که در محدوده ۰٫۰۲ درصد تا ۰٫۰۵ درصد تعیین می‌شود. استانداردهای سنگ‌آهک، جهت تعیین متغیرها با روش آزمون، روزانه تعیین می‌گردند.

۲۵-۶-۱ در تحقیقات دوره‌ای مشخص شد نمونه‌هایی که قبل از احتراق، در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  باشند بازیابی سولفور دچار نقص می‌شود، این عمل نباید تکرار شود.

### ۲۵-۷ روش انجام آزمون

۲۵-۷-۱ برای گرم‌شدن کوره و تیترا تور ۱۵ دقیقه فرصت دهید.

۲۵-۷-۲ کلید کنترل جریان را روی میزان کم و متوسط و زیاد قرار دهید موقعیت انجام آزمون را با نمونه و تسریع‌کننده تعیین کنید که تقریباً در  $400\text{mA}$  احتراق کامل دارد که روی صفحه جریان سنج نشان داده می‌شود.

۲۵-۷-۳ زمان سنج را برای تخمین زمان لازم برای واکنش کامل سولفور در نمونه طبق جدول ۱۲ تنظیم نموده و روش زیر را دنبال کنید.

#### جدول ۱۲- تخمین زمان لازم برای واکنش کامل

زمان (دقیقه)	نمونه
۸	آهک زنده
۱۰	آهک هیدراته
۱۲	سنگ آهک

۲۵-۷-۴ نمونه را وزن کرده و به دقت داخل بوتله‌ی احتراق را تمیز نمایید. وزن دقیق نمونه با تخمین نمونه‌ای که حاوی سولفور است طبق جدول ۱۳ محاسبه می‌شود:

#### جدول ۱۳- وزن دقیق نمونه بر اساس درصد سولفور

وزن نمونه بر حسب گرم	درصد سولفور
۰٫۵۰۰	۰٫۰۰۱

۲۵-۷-۵ انتخاب تسریع‌کننده مناسب به‌عهدده کاربر است. به‌طوری که هر کوره به‌صورت متفاوت بر اساس نوع و حجم آن مورد استفاده قرار می‌گیرد. معمولاً بیشتر تسریع‌کننده‌ها در دمای بالای کوره مورد استفاده قرار می‌گیرند. فلز قلع، قطعه آهن، پودر آهن و حلقه مس از مواد مناسب بوده‌اند. برای جلوگیری از پاشیده شدن گدازه‌های داغ و آسیب‌رسیدن به لوله احتراق، باید منافذ پوشیده‌شوند. از پوشش‌ها یا بوتله‌ها نباید دوباره استفاده شود.

۶-۷-۲۵ قبل از هر بار (تعیین سولفور)، اندازه‌گیری شاهد با بوت‌های که محتوی همه تسریع‌کننده‌ها به جز نمونه می‌باشد، الزامی است.

۷-۷-۲۵ نمونه و بوت‌ها را روی پایه گذاشته و در موقعیت لوله احتراق قرار دهید.

۸-۷-۲۵ با جریان اکسیژن یک لیتر بر دقیقه شیر انتهای لوله تیتراسیون را بسته و HCl را از قسمت میانی توپی شکل شیر تیتراژ اضافه کنید. همیشه آن را تا سطح مشخص پر کنید.

مقداری از محلول نشاسته‌ای را به لوله تیتراسیون اضافه کرده و بورت را از ید پر کنید.

۹-۷-۲۵ کلید دوطرفه تیتراژ را روی موقعیت نقطه پایانی قراردادده به آرامی در جهت عقربه‌های ساعت بچرخانید و  $KIO_3$  را تا زمانی که رنگ آبی متوسط ثابتی ظاهر شود، اضافه کنید. بعد از روشن شدن علامت، چراغ چشمک‌زن را متوقف نموده، کلید را در موقعیت خنثی قراردادده و بورت را دوباره از  $KIO_3$  پر کنید. کلید را به حالت شروع تیتراسیون بچرخانید.

۱۰-۷-۲۵ کوره را با فرکانس بالا روشن کرده، دما در بوت‌ها بالا رفته و روی صفحه دماسنج کوره نشان داده می‌شود. باید قبل از تکمیل احتراق سولفور حداقل جریان کوره ۴۰۰mA باشد.

۱۱-۷-۲۵ هنگامی که دی‌اکسید سولفور آزاد شد، تیتراسیون به‌طور اتوماتیک شروع می‌شود. تیتراسیون هنگامی متوقف می‌شود، که چراغ نشانگر از حالت چشمک‌زدن در دوره زمان مشخص خاموش شود، یا ید در بورت تمام شود.

۱۲-۷-۲۵ بوت‌ها را برای اطمینان از احتراق مناسب بررسی کنید. سطح سفت و ناهموار یا مشاهده مواد سوخته نشده، نشان‌دهنده این است که دمای احتراق خیلی پایین بوده است. چسبیده شدن پوشش منافذ بوت‌ها، نشان‌دهنده دمای خیلی بالای کوره است. هر دو حالت نشان‌دهنده بازیابی ضعیف سولفور است که تغییر اندکی در میزان تسریع‌کننده ممکن است موثر باشد.

۸-۲۵ روش محاسبه

۱-۸-۲۵ محاسبه فاکتور احتراق (F):

$$F = \frac{R}{(A - B) / (W \times 2)} \quad (20)$$

که در آن:

A درصد سولفور (S) با خواندن بورت؛

B تعیین شاهد با خواندن بورت؛

R درصد سولفور (با روش ذوب سدیم کربنات) از مواد مرجع؛  
W جرم نمونه بر حسب گرم.

۲۵-۸-۲ درصد سولفور در نمونه با استفاده از فاکتور احتراق F به روش زیر محاسبه می شود:

$$\%S = F \times \frac{A-B}{W \times 2} \quad (21)$$

که در آن:

A درصد سولفور (S) با خواندن بورت؛

B تعیین شاهد با خواندن بورت؛

F فاکتور احتراق؛

W جرم نمونه بر حسب گرم.

## ۲۵-۹ دقت و اریبی

۲۵-۹-۱ نه آزمایشگاه با هم بر روی سه نمونه سنگ آهک با درصد بالای کلسیم آزمون انجام دادند تا اطلاعات دقیقی از درصد سولفور در بند های ۲۵-۹-۲ و ۲۵-۹-۳ به دست آید.

۲۵-۹-۲ قابلیت تکرارپذیری (مطابق با استاندارد بند ۲-۱۶) ۰/۰۰۷ درصد برای سولفور به دست آمده است.

۲۵-۹-۳ قابلیت تکثیرپذیری (مطابق با استاندارد بند ۲-۱۶) ۰/۰۱۲۰ درصد برای سولفور به دست آمده است.

۲۵-۹-۴ هشدار داده می شود تا با استفاده از مواد مرجع در صورت موجود بودن، تحقیق شود که اریبی این روش آزمون برای موارد مورد مطالعه مذکور، کفایت می نماید.

## ۲۶ تعیین مقدار فسفر با مولیبدن وانادات<sup>۱</sup>

### ۱-۲۶ دامنه کاربرد

این روش برای تعیین مقادیر کم فسفر در آهک و نمونه های سنگ آهک مناسب است. مبنای این روش بر اساس این واقعیت است که فسفر در شکل اورتو با آمونیم مولیبدن وانادات ترکیب می شود و رنگ زردی ایجاد می نماید و با اسپکتروفتومتری اندازه گیری می شود. فسفر کل بعد از اکسیداسیون کامل با پرکلریک اسید تعیین می شود.

## ۲-۲۶ خلاصه روش آزمون

نمونه توسط پرکلریک اسید تجزیه شده، سپس محلول را جداسازی نموده،  $\text{SiO}_2$  خارج می‌شود و باقی‌مانده غیرقابل حل با سدیم کربنات ذوب می‌شود. آمونیم مولیبدن وانادات اضافه می‌شود و با محلول فسفر واکنش داده و کمپلکس<sup>۱</sup> فسفرمولیبدن وانادات تشکیل می‌دهد. جذب محلول با فتومتر در  $430\text{ nm}$  اندازه‌گیری می‌شود و با استانداردهایی با عمل کرد مشابه مقایسه می‌گردد.

## ۳-۲۶ محلول‌ها

۱-۳-۲۶ محلول استاندارد فسفر ذخیره‌شده ( $0.5\text{ mg P/ml}$ ) -  $1,0983$  گرم از پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات را توزین نموده و به بشر  $250$  میلی‌لیتری انتقال داده و به آن حدوداً  $5$  میلی‌لیتر آب،  $10$  میلی‌لیتر  $\text{HNO}_3$  و  $25$  میلی‌لیتر  $\text{HClO}_4$  اضافه کنید (یادآوری ۱ بند ۲۶-۵-۱ را ببینید). محلول را حرارت دهید تا گازهای سنگین  $\text{HClO}_4$  تبخیر شود. ظرف را پوشانده و تا ایجاد محلول بی‌رنگ یا زرد کم‌رنگ (به مدت  $10$  دقیقه تا  $15$  دقیقه) بجوشانید. محلول را سرد کرده و به بالن حجمی  $500$  میلی‌لیتری انتقال داده، رقیق نموده و یکنواخت نمایید. آن را در یک بطری پلاستیکی یا بروسلیکاتی با درپوش رزوه‌دار نگاه‌داری کنید.

۲-۳-۲۶ محلول استاندارد کاربردی فسفر ( $0.05\text{ mg P/ml}$ ) -  $50$  میلی‌لیتر از محلول ذخیره شده بند ۲۶-۱-۳ را در بالن حجمی  $500$  میلی‌لیتری با آب مقطر رقیق نمایید و در بطری‌های پلاستیکی یا پیرکس با درپوش رزوه‌ای نگاه‌داری کنید.

## ۳-۳-۲۶ محلول آمونیم مولیبدن وانادات

۱-۳-۳-۲۶  $1,25$  گرم از آمونیم مولیبدن وانادات را در  $400$  میلی‌لیتر از نیتریک اسید ( $1+1$ ) حل نموده و در یک بالن حجمی یک‌لیتری به حجم برسانید.

۲-۳-۳-۲۶  $50$  گرم آمونیم مولیبدن وانادات در  $400$  میلی‌لیتر آب مقطر حل کنید.

۳-۳-۳-۲۶ محلول خالص بند ۲۶-۳-۴-۲ و محلول بند ۲۶-۳-۴-۱ را با هم مخلوط و با آب مقطر رقیق نمایید.



#### ۲۶-۴ تهیه منحنی استاندارد

۲۶-۴-۱ در هفت بالن ۵۰ میلی لیتری به ترتیب با بورت مقادیر (صفر، ۱، ۲، ۴، ۶، ۱۰ و ۱۴) میلی لیتر از محلول استاندارد کاربردی فسفر ریخته تا محلول های استاندارد دی به ترتیب (صفر، ۰٫۰۵، ۰٫۱۰، ۰٫۲۰، ۰٫۳۰، ۰٫۵۰ و ۰٫۷۰) حاوی فسفر بر حسب میلی گرم به دست آید.

۲۶-۴-۲ یک میلی لیتر پرکلریدریک اسید اضافه کرده و آن را با حدود ۲۰ میلی لیتر آب رقیق کنید. در حال هم زدن ۱۰ میلی لیتر از محلول مولیبدن وانادات اضافه کنید. با آب مقطر رقیق کرده، خوب یکنواخت نمایید و به مدت ۱۰ دقیقه اجازه دهید بماند. محلول آماده استاندارد حاوی (صفر (شاهد)، ۱، ۲، ۴، ۶، ۱۰ و ۱۴) میکروگرم فسفر بر میلی لیتر به دست می آید.

۲۶-۴-۳ جذب محلول های استاندارد تهیه شده را با اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۳۰ نانومتر با محلول استاندارد شاهد به عنوان محلول مرجع تعیین نمایید. منحنی واسنجی را با ترسیم جذب بر حسب غلظت فسفر در مقیاس میکروگرم بر میلی لیتر رسم کنید.

#### ۲۶-۵-۵ روش انجام آزمون

۲۶-۵-۱ پنج گرم از نمونه تهیه شده با حدود ۵ میلی لیتر تا ۱۰ میلی لیتر آب را به بشر ۲۵۰ میلی لیتری انتقال دهید. ۱۰ میلی لیتر  $\text{HNO}_3$  و ۲۵ میلی لیتر  $\text{HClO}_4$  اضافه کنید (یادآوری ۱ را ببینید). محلول را حرارت دهید تا گازهای سنگین  $\text{HClO}_4$  تبخیر شود. ظرف را پوشانده و تا ایجاد محلول بی رنگ یا زرد کم رنگ (به مدت ۱۰ دقیقه تا ۱۵ دقیقه) به جوشانید. محلول را به آرامی سرد کرده و ۵۰ میلی لیتر آب اضافه کنید. با کاغذ صافی صاف کرده و با آب گرم بشویید (یادآوری ۲ را ببینید) و محلول زیر صافی را نگه دارید.

یادآوری ۱- اگر هود مخصوص  $\text{HClO}_4$  در دسترس نیست، می توان از استفاده از  $\text{HClO}_4$  صرفه نظر کرد. به جای آن ۱۰ میلی لیتر  $\text{HNO}_3$  اضافه نموده و تا خشک شدن کامل تبخیر کنید. نمک حاصل را با ۵ میلی لیتر کلریدریک اسید مخلوط نموده و باقی مانده ها را خرد کرده و دوباره تا خشک شدن تبخیر کنید. آن را با یک میلی لیتر  $\text{HNO}_3$  و ۲۰ میلی لیتر آب به جوشانید و صاف کنید و ...

یادآوری ۲- کاغذ صافی و باقی مانده سیلیکا باید عاری از نمک های پرکلرات باشد تا از انفجارات کوچک در بوته در هنگام احتراق کاغذ و نیم سوز شدن جلوگیری شود.

۲۶-۵-۲ کاغذ صافی و محتویات آن را در یک بوته پلاتینی قرار داده و به آرامی با شعله کم حرارت دهید تا کاغذ خاکستر شود. دما را افزایش داده تا خاکستر سفید شود. سرد کنید، دو قطره  $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$  و ۱۰ میلی لیتر تا ۱۵ میلی لیتر  $\text{HF}$  اضافه نمایید. با احتیاط کامل عمل تبخیر را تا خشک شدن ادامه داده و در کوره ماfl

به مدت دودقیقه در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  گرم کنید (یادآوری را ببینید). باقی مانده را با نیم گرم سدیم کربنات ذوب کرده، سرد نموده و ۵ میلی لیتر آب و یک میلی لیتر  $\text{HClO}_4$  اضافه کرده و تا حل شدن آن را حرارت دهید. محلول زیر صافی ها را مخلوط کرده و به بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری انتقال دهید. آن را رقیق و یکنواخت کنید.

یادآوری - در صورتی که  $\text{SiO}_2$  نمونه کمتر از ۳ درصد باشد، از ترکیب باقی مانده با  $\text{HF}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  می توان صرفه نظر کرد.

۲۶-۵-۳ با پیپت ۲۵ میلی لیتر از محلول را به بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری انتقال داده و ۱۰ میلی لیتر آمونیم مولیبدن وانادات اضافه کرده و آن را رقیق و به خوبی یکنواخت نمایید و اجازه دهید به مدت ۳۰ دقیقه بماند. جذب آن را در  $430\text{nm}$  با استفاده از محلول استاندارد شاهد در سل مرجع اندازه گیری نمایید. با مجموعه استانداردها با عملکرد مشابه مقایسه کنید.

### ۲۶-۶ روش محاسبه

۲۶-۶-۱ محاسبه درصد  $\text{P}_2\text{O}_5$  به شرح زیر است:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{C \times D \times 2.2913}{W \times 10^4} \quad (22)$$

که در آن:

C غلظت فسفر در محلول نمونه، تعیین میکروگرم بر میلی لیتر از منحنی واسنجی؛

D فاکتور رقیق سازی؛

W جرم نمونه بر حسب گرم.

### ۲۶-۷ دقت واریبی

۲۶-۷-۱ برخی از آزمایشگاه ها، مواد اولیه و اندازه گیری ها در این استاندارد دارای حداقل شرایط برای تعیین میزان دقت، مطابق با استاندارد بند ۲-۱۶ را دارا نبودند (جدول ۱۴ را ببینید).

جدول ۱۴- حداقل الزامات جهت تعیین دقت

تعداد	مطابق با روش آزمون این استاندارد	مطابق با استاندارد بند ۲-۱۶ (حداقل)
آزمایشگاه ها	۳	۶
مواد	۵	۴
اندازه گیری ها	۴	۲

۲۶-۷-۲ شرایط ذکر شده دقت، موقتی هستند. در حدود پنج سال اطلاعات اضافی جمع آوری و مطابق با استاندارد بند ۲-۱۷ عمل خواهد شد.

۲۶-۷-۲-۱ دقت، ویژگی‌ها، با تکثیرپذیری Sr و r و تکرارپذیری SR و R تعیین می‌شوند. روش آزمون و مواد طبق جدول ۱۵ می‌باشد.

جدول ۱۵- دقت روش آزمون

مواد	میانگین	Sr	SR	r	R
S-1145	۰٫۰۰۳۱	۰٫۰۰۱۰	۰٫۰۰۱۷	۰٫۰۰۲۹	۰٫۰۰۴۳
S-1142	۰٫۰۰۹۱	۰٫۰۰۱۹	۰٫۰۰۳۱	۰٫۰۰۵۳	۰٫۰۰۸۷
S-1141	۰٫۰۲۲۱	۰٫۰۰۱۴	۰٫۰۰۴۳	۰٫۰۰۴۰	۰٫۰۱۲۲
S-1144	۰٫۰۶۵۷	۰٫۰۰۶۳	۰٫۰۱۴۴	۰٫۰۱۷۵	۰٫۰۴۰۴
S-1143	۰٫۱۳۵۳	۰٫۰۰۷۷	۰٫۰۱۴۷	۰٫۰۲۱۵	۰٫۰۴۱۳

## ۲۷ تعیین مقدار منگنز با پریدات به روش فتومتریک

### ۱-۲۷ دامنه کاربرد

در این روش، پریدات به عنوان عامل اکسیدکننده منگنز به یون پرمنگنات به کار می‌رود که رنگ آن، در یک فتومتر در طول موج ۵۴۵ نانومتر خوانده می‌شود. این روش قابلیت تعیین مقادیر بسیار کوچک منگنز در حدود ۱۰ ppm را دارا می‌باشد.

### ۲-۲۷ خلاصه روش آزمون

همان محلول نمونه تهیه شده در تعیین فسفر با مولیبدن وانادات (۲۶-۵-۱ تا ۲۶-۵-۲) را برای تعیین منگنز با پریدات می‌توان استفاده کرد. محلول اسیدی با پتاسیم پریدات به پرمنگنات اکسید می‌شود. اندازه‌گیری فتومتریک در ۵۴۵ نانومتر صورت می‌گیرد.

### ۳-۲۷ محلول‌ها

۱-۳-۲۷ محلول استاندارد منگنز (1 mL to 50 µg Mn) - ۰٫۰۵۰۰ گرم منگنز خالص (Mn) را در ۲۰ میلی - لیتر  $H_2SO_4$  (۱+۹) حل کرده و تا حجم یک لیتر با آب-مقطر رقیق کنید.

۲-۳-۲۷ مخلوط فسفریک- نیتریک اسید - ۸۰۰ میلی لیتر نیتریک اسید و ۲۰۰ میلی لیتر فسفریک اسید را به ۴۰۰ میلی لیتر آب اضافه کرده و تا حجم دو لیتر رقیق کنید.

### ۴-۲۷ تهیه‌ی منحنی واسنجی

۱-۴-۲۷ به ترتیب حجم‌های (صفر، ۱، ۲، ۳، ۵ و ۱۰) میلی لیتر از محلول استاندارد منگنز را به شش بشر ۱۵۰ میلی لیتری مجزا انتقال دهید. ۲۵ میلی لیتر از مخلوط اسیدی به هر کدام اضافه کرده و گرم کنید، اما جوشانده نشود. در حال گرم کردن در حد چند میلی گرم کریستال پتاسیم پریدات (حدود ۰٫۳ گرم) را یک باره

اضافه کرده تا زمانی که رنگ پرمنگنات کاملا تغییر کند. محلول را در نزدیکی دمای جوش تا ۱۰ دقیقه بعد از تغییر رنگ، نگه دارید. باید کل زمان گرم کردن حدود ۳۰ دقیقه باشد.

۲۷-۴-۲ اجازه دهید محلول سرد شود، آن را به بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری منتقل کنید و تا حجم مورد نظر رقیق و یکنواخت نمایید. جذب آن در ۵۴۵ نانومتر با استفاده از محلول استاندارد شاهد در سل مرجع خوانده شود و منحنی واسنجی را با رسم جذب بر غلظت منگنز بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر رسم کنید.

#### ۲۷-۵ روش انجام آزمون

۲۷-۵-۱ دو گرم از نمونه آماده را در بشر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته و ۵ میلی لیتر تا ۱۰ میلی لیتر آب در آن بریزید. ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید و ۲۰ میلی لیتر پرکلریک اسید اضافه کرده (یادآوری را ببینید) و سپس محلول را تا تبخیر شدن گازهای سنگین پرکلریک اسید حرارت دهید. محلول را پوشانده و تا ایجاد رنگ زرد کم رنگ یا بی رنگ به جوشانید (۱۰ دقیقه تا ۱۵ دقیقه). به آرامی سرد کنید و ۵۰ میلی لیتر آب اضافه نمایید. محلول را با کاغذ صافی، صاف کرده و رسوبات را با آب گرم شستشو دهید (یادآوری بند ۲۶-۵-۱ را ببینید). محلول زیر صافی را نگه دارید.

یادآوری - اگر هود مخصوص پرکلریک اسید در دسترس نیست، می توان از استفاده از پرکلریک اسید صرفه نظر کرد و به جای آن دو بار با نیتریک اسید تا خشک شدن تبخیر نمایید و سرانجام با ۲۰ میلی لیتر نیتریک اسید و ۵۰ میلی لیتر آب به جوشانید.

۲۷-۵-۲ کاغذ و محتویات آن را به بوته پلاتینی منتقل کرده تا نیم سوز شدن کاغذ حرارت دهید. سوزاندن در دمای بالاتر صورت گیرد تا زمانی که خاکستر سفید شود، سرد کنید.  $\text{SiO}_2$  با  $\text{HF}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  خارج شده، تا خشک شدن محلول را تبخیر کنید (یادآوری بند ۲۶-۵-۲ را ببینید) و باقی مانده را با سدیم کربنات ذوب کنید. سرد کنید و ۱۰ میلی لیتر آب و ۲ میلی لیتر نیتریک اسید اضافه و تا حل شدن کامل گرم کنید. محلول را با محلول زیر صافی بند ۲۷-۵-۱ ترکیب کنید و به بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری انتقال دهید. رقیق و یکنواخت کنید.

۲۷-۵-۳ نصف محلول که شامل کمتر از ۵۰۰ میلی گرم منگنز است را به بشر ۱۵۰ میلی لیتری انتقال دهید. ۲۵ میلی لیتر مخلوط اسیدی به آن اضافه و تا نزدیکی نقطه جوش گرم کرده تا این که رنگ پرمنگنات با افزودن اندکی از  $\text{KIO}_3$  مطابق بند ۲۷-۴-۱ تغییر یابد. محلول را سرد و به بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری انتقال دهید. رقیق و یکنواخت کنید.

۲۷-۵-۴ جذب را در ۵۴۵ نانومتر با استفاده از محلول استاندارد شاهد و در سل مرجع بخوانید و منحنی استاندارد را تهیه کرده و با عملکرد استاندارد مشابه مقایسه کنید.

## ۶-۲۷ روش محاسبه

۱-۶-۲۷ محاسبه درصد Mn به صورت زیر می باشد:

$$\%Mn = \frac{C \times D}{W \times 10^4} \quad (23)$$

که در آن:

C غلظت Mn در محلول نمونه، تعیین میکروگرم بر میلی لیتر از منحنی واسنجی؛

D فاکتور رقیق سازی؛

W جرم نمونه بر حسب گرم.

## ۷-۲۷ دقت و اریبی

۱-۷-۲۷ برخی از آزمایشگاه ها، مواد اولیه و اندازه گیری ها در این مقاله، حداقل شرایط برای تعیین میزان دقت، مطابق با استاندارد بند ۲-۱۶ را نداشتند (جدول ۱۶ را ببینید).

جدول ۱۶- حداقل الزامات جهت تعیین دقت

تعداد	مطابق با روش آزمون این استاندارد	مطابق با استاندارد بند ۲-۱۶ (حداقل)
آزمایشگاه ها	۴	۶
مواد	۵	۴
اندازه گیری ها	۴	۲

۲-۷-۲۷ شرایط ذکر شده دقت، موقتی هستند. در حدود پنج سال اطلاعات اضافی جمع آوری و مطابق با استاندارد بند ۲-۱۷ عمل خواهد شد.

۱-۲-۷-۲۷ دقت ویژگی ها با تکثیرپذیری Sr و r و تکرارپذیری SR و R تعیین می شوند. روش آزمون و مواد طبق جدول ۱۷ می باشد.

جدول ۱۷- دقت روش آزمون

مواد	میانگین	Sr	SR	r	R
S-1145	۰,۰۰۱۱	۰,۰۰۰۴	۰,۰۰۰۵	۰,۰۰۱۱	۰,۰۰۱۴
S-1143	۰,۰۰۲۵	۰,۰۰۰۵	۰,۰۰۰۷	۰,۰۰۱۴	۰,۰۰۲۰
S-1142	۰,۰۱۴۷	۰,۰۰۱۰	۰,۰۰۱۰	۰,۰۰۲۸	۰,۰۰۲۸
S-1141	۰,۰۲۷۱	۰,۰۰۱۲	۰,۰۰۲۴	۰,۰۰۳۴	۰,۰۰۶۶
S-1144	۰,۱۰۹۶	۰,۰۰۷۲	۰,۰۱۰۸	۰,۰۲۰۰	۰,۰۳۰۴

## ۲۸ شاخص آهک (درصد خلوص آهک)

### ۱-۲۸ دامنه کاربرد

شاخص آهک موجود در آهک زنده با کلسیم بالا و آهک هیدراته به عنوان جزئی که در واکنشی تحت شرایط خاص با این روش آزمون شرکت می‌کند، انتخاب شده، که به عنوان روش آزمون سریع شکر معروف است. نتایج این روش آزمون با این تعریف و تفسیر به دست آمده است.

### ۲-۲۸ خلاصه روش آزمون

ابتدا نمونه با آب به طور همگن مخلوط و آبدیده می‌گردد. آهک در اثر واکنش با شکر جهت تشکیل کلسیم- ساکارید حل می‌شود و با تیتراسیون با اسید استاندارد و شناساگر فنل فتالین<sup>۱</sup> اندازه‌گیری می‌شود.

### ۳-۲۸ محلول‌ها

#### ۱-۳-۲۸ کلریدریک اسید استاندارد (۱۰۰۰/نرمال)

محلول با رقیق کردن ۸۳ میلی‌لیتر از HCl تا رسیدن به حجم یک‌لیتر آب عاری از کربن دی‌اکسید تهیه می‌شود. استانداردسازی محلول تهیه شده (ذخیره شده) باید به طور منظم، حداقل ماهی یک‌بار انجام شود. برای دقت و صحت اطلاعات استانداردسازی با سدیم کربنات یا تریس- (هیدروکسی متیل) آمونیوم- متان به استاندارد بند ۲-۸ مراجعه نمایید.

#### ۲-۳-۲۸ استاندارد سازی کلریدریک اسید با سدیم کربنات

۱-۲-۳-۲۸ تقریباً ۲۰ گرم از سدیم کربنات بدون آب استاندارد شده اولیه را به ظرف یا بوته پلاتینی انتقال داده و در  $250^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت خشک کرده و سپس آن را در خشکانه سرد کنید.

۲-۲-۳-۲۸ به دقت ۴٫۴ گرم سدیم کربنات خشک شده را با دقت ۰٫۱ میلی‌گرم وزن کرده و به بالن- حجمی ۵۰۰ میلی‌لیتری انتقال دهید. ۵۰ میلی‌لیتر آب بدون کربن دی‌اکسید را اضافه کرده و تا حل شدن کربنات هم بزنید و دوقطره از محلول ۰٫۱ درصد متیل رد در الکل، اضافه کنید. محلول HCl را تا ظهور اولین رنگ قرمز تیترا کرده و سپس محلول را به جوشانید تا تغییر رنگ دهد (یاد آوری ۱ بند ۲۶-۵-۱ را ببینید). آن را در دمای اتاق سرد کرده و تیتراسیون را ادامه دهید و به صورت متناوب با اضافه کردن محلول HCl و عمل جوشاندن و سرد کردن را، تا زمان ظاهر شدن رنگ قرمز که با حرارت دادن از بین نرود، ادامه دهید.

---

1 -Phenolphthalein

### ۲۸-۳-۳-۲ روش محاسبه

محاسبه نرمالیت به روش زیر است:

$$A = (B \times 18.87) / C \quad (24)$$

که در آن:

A نرمالیت‌های محلول HCl؛

B جرم سدیم کربنات استفاده شده بر حسب گرم؛

C حجم مصرفی محلول HCl بر حسب میلی لیتر.

یادآوری - این تیتراسیون به روش پتانسیومتری با الکترودهای شیشه و کالومل قابل انجام است.

### ۲۸-۳-۳ استانداردسازی HCl با TRIS (THAM) [تریس - (هیدروکسی متیل) - آمینو-متان]

۲۸-۳-۳-۱ حجم مشخصی از ماده استاندارد اولیه تریس - (هیدروکسی متیل) - آمینو-متان را به یک-ظرف یا بوتله مناسب منتقل کرده و در  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک نمایید (به استاندارد بند ۲-۸ مراجعه نمایید). به عنوان جایگزین، می‌توانید تریس را در  $105^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت در آزمایشگاه به طور منظم در گرم-خانه خشک نموده و در خشکانه در دمای اتاق سرد کنید.

۲۸-۳-۳-۲ تهیه مخلوط شناساگر - ۱۰۰ میلی گرم برموکروزل سبز<sup>۱</sup> را با ۲۰۰ میلی لیتر از سود ۰/۱ نرمال ترکیب و با آب بدون کربن دی اکسید تا ۱۰۰ میلی لیتر رقیق کنید. ۱۰۰ میلی گرم از آلیزارین قرمز<sup>۲</sup> S را در ۱۰۰ میلی لیتر آب بدون کربن دی اکسید حل کنید. نسبت های یکسانی از برموکروزل سبز و آلیزارین قرمز را برای تهیه مخلوط شناساگر ترکیب نمایید.

۲۸-۳-۳-۳ به طور تقریبی هشت گرم از TRIS را با دقت ۰/۱ میلی گرم وزن کرده و در ۵۰ میلی لیتر آب بدون کربن دی اکسید حل کنید. ۶ قطره از مخلوط شناساگر را افزوده (یادآوری ۲ بند ۲۶-۵-۱ را ببینید) و تا به-دست آمدن رنگ زرد روشن در نقطه‌ی پایانی با اسید تیترا کنید.

یادآوری - این تیتراسیون به روش پتانسیومتری با PH متر مناسب در PH برابر با ۴/۷۰ قابل انجام است.

### ۲۸-۳-۳-۴ روش محاسبه

نرمالیت به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$A = B / (0.121136 \times C) \quad (25)$$

1 -Bromocresol Green

2 -Alizarin Red

که در آن:

A: نرمالیت هیدروکلریک اسید (HCl)؛

B: جرم تریس- (هیدروکسی متیل)- آمینو- متان بر حسب گرم؛

C: حجم مصرفی محلول HCl بر حسب میلی لیتر.

۲۸-۳-۴ شناساگر فنل فتالین (۴٪) - چهارگرم از فنل فتالین خشک را در ۱۰۰ میلی لیتر الکل ۹۵٪ حل کنید.

۲۸-۳-۵ محلول شکر خنثی<sup>۱</sup> - (۴۰ گرم از شکر خالص) - یک محلول ۴۰٪ (وزنی - حجمی) از شکر خالص و آب بدون کربن دی اکسید را در یک ارلن مایر درپوش دار تهیه کنید و تا حل شدن کامل، آن را هم بزنید. چند قطره از محلول شناساگر فنل فتالین به آن اضافه کنید. با دقت محلول سود ۰٫۱ نرمال را به آن اضافه کنید. این محلول را تا ظاهر شدن رنگ صورتی روشن و ثابت شدن رنگ هم بزنید. شاید محلول شکر برای سهولت بیشتر تهیه شود، ولی نباید بیشتر از دو روز ذخیره شود. اسیدیته هر مقدار شکر، قابل تعیین و پس از اصلاحات، در تیتراسیون قابل استفاده است.

۲۸-۴ روش انجام آزمون

۲۸-۴-۱ روشی برای آهک زنده

۲۸-۴-۱-۱ نمونه به محض رسیدن به آزمایشگاه باید به طور کامل هم زده شود و نمونه مشخصی با حداقل وزن ۱۰۰ گرم به دست آید و با عبور از الک شماره ۵۰ برای تجزیه آماده شود. به سرعت ۲٫۸۰۴ گرم از نمونه کاملاً پودر شده را وزن و با دقت در ارلن مایر ۵۰۰ میلی لیتری که حاوی حدوداً ۴۰ میلی لیتر آب عاری از کربن دی اکسید است انتقال دهید و بلافاصله ارلن را با درپوش ببندید.

یادآوری - آب نباید به نمونه خصوصاً آهک زنده اضافه شود. زیرا به علت خمیری شدن و تشکیل توده های سفت حل شدن به طور کامل در محلول شکر دیرتر انجام می شود. به عبارت دیگر اگر آب کمتری به آهک اضافه شود پراکندگی بهتری از مواد آهکی رخ می دهد و نمونه با سرعت بالاتری حل می شود. ممکن است در مورد آهک زنده، عملیات آبدیده شدن به سهولت باعث حل شدن و پراکندگی سریع شود.

۲۸-۴-۱-۲ درپوش را برداشته و ارلن را روی اجاق قرار دهید. فوراً ۵۰ میلی لیتر آب عاری از کربن دی- اکسید در حال جوش را اضافه کنید و آن را به طور کامل هم بزنید. برای کامل شدن واکنش آن را یک دقیقه به جوشانید. سپس ارلن را از روی اجاق برداشته و درپوش را گذاشته و در حمام آب سرد قرار دهید تا محلول به دمای اتاق برسد.



۲۸-۴-۱-۳ ۱۰۰ میلی لیتر محلول شکرخنی (حدود ۴۰ گرم شکرخالص) را اضافه کنید. درپوش را قرار داده و آن را هم زده و ۱۵ دقیقه اجازه دهید (زمان واکنش از ۱۰ دقیقه کمتر و از ۲۰ دقیقه بیشتر نباشد) تا واکنش انجام شود. در ۵ دقیقه ابتدای واکنش، آن را هم بزنید. درپوش را بردارید و ۴ قطره تا ۵ قطره از محلول شناساگر فنل فتالین چهاردرصد اضافه کرده و انتهای درپوش و کناره‌های ارلن را با آب عاری از کربن‌دی-اکسید شستشو دهید.

۲۸-۴-۱-۴ در شروع تیتراسیون (یاد آوری را ببینید) ابتدا حدود ۹۰ درصد اسید مورد نیاز را از بورت ۱۰۰ میلی لیتری اضافه کنید و تیتراسیون را با دقت در حدود یک قطره در ثانیه تا ظهور اولین رنگ صورتی که به مدت سه ثانیه ثابت باقی می‌ماند ادامه دهید. به نقطه پایانی توجه کنید و از تغییر رنگ صرفه نظر نمایید.

**یادآوری-** در صورت تمایل از یک هم‌زن مکانیکی در طول زمان تیتراسیون استفاده نمایید، یک مگنت تمیز درون ارلن انداخته و روی هم‌زن مکانیکی قرار دهید تا هم‌زن مکانیکی با تمام سرعت ممکن بدون ریختن محتویات، به کار خود ادامه دهد مگر در مواردی که شرایط آزمون با تجزیه‌های قبلی سنگ‌آهک مشابه باشد و در مواردی که محتویات آهک موجود خیلی متفاوت باشد. بهتر است یک پیش‌آزمون با تیتراسیون آهسته برای سنجش میزان اسید مورد نیاز برای خنثی‌سازی نمونه مورد استفاده، انجام شود.

#### ۲۸-۴-۲ روش کاری برای آهک هیدراته

روش تعیین  $\text{Ca(OH)}_2$  به استثنای این مسئله که آب سرد بدون  $\text{CO}_2$  به کاررفته و مراحل سردکردن و جوشاندن حذف شده‌اند، مشابه با  $\text{CaO}$  است.

#### ۲۸-۵ روش محاسبه

۲۸-۵-۱ محاسبه  $\text{CaO}$  به صورت زیر است: معادله محاسبه آهک موثر (آهک زنده) به صورت زیر است:

$$\text{درصد آهک (CaO) در دسترس} = N \times V \times 2.804 / W \quad (۲۶)$$

که در آن:

N نرمالیت‌های محلول اسیدی؛

V حجم مصرفی محلول استاندارد HCl (یک نرمال) بر حسب میلی لیتر؛

W جرم نمونه بر حسب گرم؛

۲٫۸۰۴ مقدار  $\text{CaO}$  بر حسب گرم معادل یک میلی لیتر اسید استاندارد یک نرمال ضربدر ۱۰۰ یا یک میلی-لیتر HCl استاندارد مساوی یک درصد  $\text{CaO}$  اگر دقیقاً ۲٫۸۰۴ گرم از نمونه مصرف شود.

۲۸-۵-۲ محاسبه  $\text{Ca(OH)}_2$  به صورت زیر است: معادله محاسبه درصد آهک هیدراته موثر (درصد خلوص) به صورت زیر است:

$$\text{درصد } [\text{Ca}(\text{OH})_2] \text{ در دسترس} = N \times V \times 3.704 / W \quad (27)$$

که در آن:

N نرمالیتی محلول اسیدی؛

V حجم HCl استاندارد (1,000N) بر حسب میلی لیتر؛

W جرم نمونه بر حسب گرم؛

۳,۷۰۴ مقدار  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  بر حسب گرم معادل یک میلی لیتر اسید استاندارد یک نرمال ضربدر ۱۰۰ یا یک میلی - لیتر از HCl استاندارد برابر ۱,۳۲ درصد  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  هنگامی که دقیقاً ۲,۸۰۴ گرم نمونه استفاده شود.

### ۶-۲۸ دقت و اریبی

۱-۶-۲۸ بیست و چهار آزمایشگاه با همکاری هم بر روی سه سنگ آهک با کلسیم بالا و یک آهک هیدراته با کلسیم بالا آزمون انجام داده اند و در نتیجه تکرارپذیری (r) و تکثیرپذیری (R) (مطابق با استاندارد بند ۲-۱۶) که در جدول ۱۸ وجود دارد را به دست آورده اند.

۲-۶-۲۸ کاربر باید احتیاط کند که تکرارپذیری و تکثیرپذیری برای اهداف روش آزمون در نظر گرفته شود. اگرچه، در سطوح بالاتر MgO و غیرواکنش پذیری CaO مقدار تکرارپذیری (درون آزمایشگاهی) به آرامی افزایش می یابد و مقادیر تکثیرپذیری (بین آزمایشگاه ها) قابل توجه می شود.

۳-۶-۲۸ به علت معلوم نبودن استاندارد صنعتی اریبی این روش آزمون قابل تعیین نیست.

جدول ۱۸- دقت داده ها (نتایج بر حسب درصد CaO موجود)

R	r	میانگین	مواد
۰,۹۶۳	۰,۳۶۷	۷۱,۹۶۷	آهک هیدراته
۱,۷۸۴	۰,۴۷۹	۸۸,۴۹۵	آهک زنده منیزیتی
۱,۴۰۵	۰,۳۹۸	۹۴,۳۹۳	کوره عمودی آهک زنده
۱,۰۹۲	۰,۳۳۷	۹۴,۴۳۸	کوره دوار آهک زنده

### ۲۹ تعیین مقدار سیلیس آزاد

#### ۱-۲۹ دامنه کاربرد

سیلیس آزاد معمولاً در باقی مانده نمونه های آهک و سنگ آهک که غیر قابل حل در اسید می باشد وجود دارد. این روش برای تعیین سیلیکای آزاد هنگامی که مقدار آن بیش از ۰,۰۵ درصد است به کار می رود.

## ۲-۲۹ خلاصه روش آزمون

بعد از حل کردن نمونه‌ی آهک یا سنگ‌آهک، قسمت غیرقابل حل حاوی  $\text{SiO}_2$  جدا می‌شود، خاکستر شده و اکسیدها با پیروسولفات ذوب می‌شوند. سالیسیلیک‌اسید از ماده‌معدنی‌رسی در مواد غیرقابل حل آزاد شده و در محلول گرم از سدیم‌هیدروکسید حل می‌شود. اما سیلیس آزاد بدون تغییر باقی می‌ماند.

## ۳-۲۹ روش انجام آزمون

۱-۳-۲۹ مقدار ۵/۰ گرم از نمونه آماده‌شده را وزن کرده و در یک بشر ۴۰۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲۵ میلی‌لیتر  $\text{HCl}(1+1)$  اضافه کنید و تا به جوش آمدن، آن را گرم کنید. با استفاده از کاغذهای صافی قسمت حل‌نشده که شامل  $\text{SiO}_2$  است را صاف کرده و چندبار با آب گرم بشویید و محلول زیر صافی را دور بیندازید.

۲-۳-۲۹ کاغذ حاوی مواد حل‌نشده را در بوته‌ی پلاتینی قرار داده و کاغذ را بدون برافروخته شدن در دمای کم نیم‌سوز کنید. دما را تا زغال شدن، بالا ببرید اما از  $(60.0 \pm 5.0)^\circ\text{C}$  بیشتر نشود، آن را سرد کنید. به‌طور تقریبی ۱۰ گرم از ماده ذوب‌شده و پودر  $\text{KHSO}_4$  یا  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  را به بوته‌ی پلاتینی اضافه کرده و به‌طور کامل با یک کاردک کوچک مخلوط کنید. مواد را کاملاً روی یک چراغ‌گازی ذوب کنید. ابتدا به‌صورت تدریجی برای جلوگیری از خروج  $\text{SO}_3$  گرم کنید و سپس عملیات ذوب کردن را در دمای کم‌تر از  $80.0^\circ\text{C}$  تا ذوب شدن کامل، ادامه دهید.

یادآوری - تا نقطه‌ای که نمک‌ها شروع به بسته شدن در بالای ماده مذاب و قسمت کناری بوته می‌کنند، حرارت دادن را ادامه ندهید زیرا محلول به‌سختی جدا می‌شود.

۳-۳-۲۹ بوته و محتویات آن را سرد کنید و ماده‌ی مذاب را با گرم کردن با ۱۵۰ میلی‌لیتر تا ۲۰۰ میلی‌لیتر آب در بشر ۴۰۰ میلی‌لیتری حل کنید. برای گرم کردن محلول، با دقت و به‌صورت تقریبی ۱۲ گرم از گرانول‌های سود را به تدریج و در مدت زمان کم اضافه کنید تا سالیسیلیک‌اسید رسوب شده، حل شود. (یادآوری بند ۲-۳-۲۹ را ببینید) سپس روی اجاق به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $80.0^\circ\text{C}$  تا  $90.0^\circ\text{C}$  نگاه دارید.

یادآوری - سیلیس آزاد شده با ذوب شدن به سالیسیلیک‌اسید تبدیل نمی‌شود و تحت تاثیر سودسوزآور نمی‌باشد.

۴-۳-۲۹ به‌سرعت با استفاده از کاغذصافی عمل صاف کردن را انجام دهید و به‌طور کامل بشر را با آب گرم بشویید. کاغذصافی و محتویات آن را دهمبار با آب گرم شستشو دهید. پنج‌بار با  $\text{HCl}(1+1)$  گرم برای حل شدن آهن و دیگر آلاینده‌های سیلیس‌آزاد و در نهایت پنج‌بار با آب گرم برای آزاد شدن اسید شستشو دهید. کاغذ و باقی‌مانده‌ها را به یک بوته‌پلاتینی منتقل و در دمای  $100.0^\circ\text{C}$  تا وزن ثابت بسوزانید در خشکانه سرد و سیلیکای آزاد را وزن کنید.

۲۹-۳-۵ برای سوزاندن و وزن کردن باقی مانده، دو قطره از  $H_2SO_4(1+1)$  و تقریباً ۱۰ میلی لیتر HF اضافه کنید، تبخیر کنید تا خشک شود، بسوزانید و وزن کنید (یادآوری بند ۲۸-۳-۳ را ببینید). اگر وزن باقی مانده از ۰/۰۱ گرم بیشتر بود، احتمالاً واکنش به طور کامل انجام نشده است. در این صورت باید آزمون جهت اطمینان تکرار گردد یا باقی مانده با اشعه X-ray سنجیده شود تا مواد معدنی غیر قابل حل یا مقاوم مشخص گردد.

یادآوری - گاهی سیلیس آزاد با ترکیبات تجزیه نشده در طی ذوب یا حل شدن در مراحل بعدی، آلوده می شوند در این صورت باقی مانده با HF و سولفوریک و  $SiO_2$  خارج شده واکنش می دهد.

#### ۲۹-۴ روش محاسبه

درصد سیلیس آزاد به صورت زیر محاسبه می شود:

$$(28) \quad \text{درصد سیلیس آزاد} = (A-B)/W \times 100$$

که در آن:

A جرم بوتله + باقی مانده حل نشده بر حسب گرم؛

B جرم بوتله منهای وزن  $SiO_2$  بر حسب گرم؛

W جرم نمونه بر حسب گرم.

۲۹-۵ دقت واریبی این روش آزمون تعیین نشده است.

#### ۳۰ تعیین اکسیدهای هیدراته نشده بر اساس اطلاعات حاصل از آزمون های انجام یافته

##### ۳۰-۱ دامنه کاربرد

با استفاده از روش محاسبه آزمون های انجام شده (مطابق با بندهای قبلی) می توان ترکیب آب،  $CaO$  و  $CaSO_4$  در نمونه های آهک و آهک هیدراته را محاسبه نمود، همچنین اکسیدهای غیر-هیدراته  $MgO$  در آهک آبدیده را نیز می توان محاسبه کرد.

##### ۳۰-۲ خلاصه روش آزمون

بعد از تعیین آب آزاد (رطوبت)، LOI،  $CO_2$ ،  $SO_3$ ،  $CaO$ ،  $MgO$  مطابق با روش های مربوطه که در بندهای قبلی توضیح داده شد، می توانیم از روی نتایج حاصل از آنها ترکیب آب - کلسیم کربنات و منیزیم اکسید غیرهیدراته را با استفاده از روش های گفته شده در زیر محاسبه کنیم.

##### ۳۰-۳ روش انجام آزمون

۳۰-۳-۱ درصد آب ترکیبی در آهک زنده با معلوم بودن LOI و  $CO_2$  به صورت زیر محاسبه می گردد:

$$H_2O, \% = \% LOI - \% (CO_2 + FM) \quad (29)$$

۳-۳-۳۰ درصد آب ترکیبی در آهک هیدراته شده از طریق  $CO_2$ ,  $LOI$  و تعیین رطوبت آزاد (FM) به روش زیر محاسبه می شود:

$$H_2O, \% = \% LOI - \% (CO_2 + FM) \quad (30)$$

۳-۳-۳۰ محاسبه درصد اکسیدهای غیرهیدراته (یادآوری های ۱ تا ۳ را ببینید)

یادآوری ۱- روش محاسبه به دست آمده در تعیین درصد اکسیدهای هیدرات نشده در جدول ۱۹ شرح داده شده است.

جدول ۱۹- مثالی از روش محاسبه اکسیدهای هیدراته نشده

مقادیر محاسبه شده %	فاکتورها	مقادیر باقی مانده	مقدار تعیین شده آنالیز شیمیایی (%)	ترکیب
$CaO = 0.51$ معادل =	$\times 1.275$		0.40	$CO_2$
$CaO = 0.34$ معادل =	$\times 0.700$		0.48	$SO_3$
$H_2O = 13.48$ معادل =	$\times 0.3213$	$= 4.194$	$42.79 - (0.51 + 0.34 = 0.85)$	$CaO$
$MgO = 25.98$ معادل =	$\times 2.238$	$= 11.61$	$25.09 - 13.48$	$H_2O$
$MgO = 4.70$ معادل =			$30.68 - 25.98$	$MgO$

یادآوری ۲ - این روش برای محاسبه درصد اکسیدهای هیدراته ابتدا برای استفاده با آهک هیدراته نوع S به کار می رود.

یادآوری ۳ - مشخص شده که نتایج حاصل از این روش محاسبه، شاید با ترکیبات واقعی مواد مطابقت نداشته باشد. اگر چه تجربیات نشان داده، نتایجی که به صورت پیوست ارائه شده عملکرد مواد به صورت عملی نیز می باشد. مقدار به دست آمده از این روش محاسبه باید با دقت ۰/۵ درصد گزارش شود.

۱-۳-۳-۳۰ محاسبه ی  $CaO$  هم ارز از  $CO_2$  و  $SO_3$  به صورت زیر انجام می شود:

$$CO_2 \times 1.275 = \text{equivalent } CaO(A) \text{ as } CaCO_3 \quad (31)$$

$$SO_3 \times 0.700 = \text{equivalent } CaO(B) \text{ as } CaSO_4 \quad (32)$$

۲-۳-۳-۳۰ مجموع  $CaO$  به دست آمده از بند فوق را از کل  $CaO$  کسر می کنیم و  $CaO$  هیدراته را محاسبه می نماییم.

$$CaO(C) \text{ هیدراته شده} = CaO - (A+B) \text{ (کلی)} \quad (33)$$

۳-۳-۳-۳۰ آب هم ارز با باقی مانده  $CaO$  به صورت زیر تعیین می شود:

$$\text{Hydrated } CaO(C) \times 0.3213 = \text{equivalent } H_2O(D) \text{ as } Ca(OH)_2 \quad (34)$$

۴-۳-۳-۳۰ این مقدار را برای  $H_2O(D)$  به دست آمده از آب ترکیبی بندهای ۲-۳-۳۰ و ۱-۳-۳۰ کسر کنید.  
 $Combined\ water - H_2O(D) = equivalent\ H_2O(E) as\ Mg(OH)_2$  (۳۵)

۵-۳-۳-۳۰  $MgO$  هم‌ارز از باقی مانده آب (E) به صورت زیر محاسبه می‌شود:  
 $H_2O(E) \times 2.238 = equivalent\ MgO(F) as\ Mg(OH)_2$  (۳۶)

۶-۳-۳-۳۰  $MgO(F)$  هم‌ارز را از کل  $MgO$  تعیین شده از بندهای قبلی کسر نمایید تا درصد  $MgO$  غیر-هیدراته محاسبه شود.

$$Total\ MgO - MgO\ equivalent(F) = unhydrated\ MgO \quad (۳۷)$$

### ۳۱ تعیین مقدار کلسیم و منیزیم اکسید (روش تیتراسیون انتخابی EDTA)

#### ۱-۳۱ دامنه کاربرد

این روش آزمون روش کمپلکسومتريک<sup>۱</sup> سریع EDTA برای تعیین کلسیم و منیزیم در آهک و محصولات سنگ آهک می‌باشد. معمولاً روش EDTA، روشی معمولی برای جداسازی‌هایی که تنها هیدراته شدن سیلیس و فقط رسوب‌گیری با  $NH_4OH$  از اکسیدهای ترکیبی آلومینیوم و آهن به کار می‌رود، می‌باشد. به صلاح دید، می‌توان این روش را به طور مستقیم قبل از جداسازی اکسیدهای ترکیبی آهن و آلومینیوم با استفاده از کمپلکس EDTA با PH مناسب به کار برد.

#### ۲-۳۱ خلاصه روش آزمون

۱-۲-۳۱ در این روش آزمون کلسیم و منیزیم با تیتراسیون با EDTA بعد از جداسازی سیلیس و گروه NaOH در طول تجزیه عادی آهک و سنگ آهک تعیین می‌شوند. این روش آزمون همچنین ممکن است بعد از تجزیه مستقیم HCl انجام شود که به دنبال حذف سیلیس و مواد نامحلول است.

۲-۲-۳۱ با روش پوشش دادن یا کمپلکس کردن عواملی مانند تری اتانول آمین یا سیانیدها در تعیین مقادیر، مزاحمت‌های بزرگ عناصر را می‌توان حذف نمود.

۳-۲-۳۱ برای تعیین کلسیم، PH محلول با KOH در محدوده ۱۲ تا ۱۲٫۵ تنظیم شده و توسط EDTA با شناساگر آبی نفتول هیدروکسی تا نقطه پایانی آبی رنگ تیترا می‌گردد منیزیم اکسید و کلسیم اکسید هر دو در

1 - Dihydrogen ethylenediamine tetraacetic acid  
 2 - Complexometric

محلول بافری آمونیاکی ۱۰ با شناساگر کالماجیت<sup>۱</sup> تیترا می‌شوند. منیزیم اکسید از کم کردن EDTA مصرفی معادل کلسیم اکسید، از مجموع EDTA مصرفی کلسیم و منیزیم اکسید به دست می‌آید.

### ۳-۳۱ واکنشگرها

۱-۳-۳۱ محلول EDTA ۰/۴٪

چهار گرم دی‌سدیم دی‌هیدروژن اتیلن دی‌آمین تتراستیک اسید تا حجم یک لیتر با آب رقیق شود.

۲-۳-۳۱ محلول استاندارد پتاسیم هیدرواکسید یک نرمال

۵۶ گرم از KOH را در یک لیتر آب حل نماید.

۳-۳-۳۱ بافر آمونیاکی (PH=۱۰/۵)

۶۷/۵ گرم آمونیم کلرید را در ۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل نموده و ۵۷۰ میلی لیتر آمونیاک اضافه نموده و تا حجم یک لیتر با آب مقطر رقیق نماید.

۴-۳-۳۱ هیدروکسی نفتول آبی<sup>۲</sup> (شناساگر کلسیم)

نمک دی‌سدیم ۱- (۲-نفتول آزو-۳ و ۶ دی سولفونیک اسید) ۲- نفتول - ۴- سولفونیک اسید در حلال مناسب حل شود.

۵-۳-۳۱ کالماجیت (شناساگر مجموع کلسیم و منیزیم)

۱- (هیدروکسیل ۱ - ۴ - متیل - ۲ فنیل آزو) - ۲ نفتول - ۴ سولفونیک اسید<sup>۳</sup> را در حلال مناسب حل کنید.

یادآوری - هر شناساگر یک رنگ ترکیبی رقیق شده به علاوه یک حلال بی اثر است.

۶-۳-۳۱ کلریدریک اسید (۱+۱)

۷-۳-۳۱ کلریدریک اسید (۹+۱)

۸-۳-۳۱ تری اتانول آمین (۲+۱)

۹-۳-۳۱ محلول پتاسیم سیانید (۲۰ گرم در لیتر) - ۲ گرم پتاسیم سیانید در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل کنید.

1 -Calmagite

2 -Hydroxy Naphthol Blue

3 -1-(hydroxyl-4-methyl-2 phenylazo)-2 naphthol-4 sulfonic acid

۳۱-۳-۱۰ محلول استاندارد کلسیم (۱۰۰ میلی گرم کلسیم اکسید در میلی لیتر) - ۱,۷۸۵ گرم کلسیم کربنات خالص در کلریدریک اسید (۹+۱) حل کرده و تا حجم یک لیتر با آب مقطر رقیق کنید.

۳۱-۳-۱۱ محلول استاندارد منیزیم (۱۰۰ میلی گرم منیزیم اکسید در میلی لیتر) - ۰,۶۰۳ گرم فلز منیزیم خالص رادر کلریدریک اسید حل کرده و تا حجم یک لیتر با آب مقطر رقیق نمایید.

#### ۳۱-۴ وسایل

۳۱-۴-۱ همزن مغناطیسی با نور

۳۱-۴-۲ همزن میله‌ای - TFE- با پوشش فلوروکربن

#### ۳۱-۵ استاندارد کردن

##### ۳۱-۵-۱ کلسیم

با پیپت ۱۰ میلی لیتری محلول کلسیم اکسید را داخل ارلن ریخته و آن را با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق کنید. برای جلوگیری از رسوب کلسیم حدود ۱۰ میلی لیتر از محلول تیترا ن EDTA اضافه نمایید. با اضافه کردن ۱۵ میلی لیتر محلول KOH یک نرمال و همزدن PH را بین ۱۲ تا ۱۲,۵ تنظیم نمایید. ۰,۲ گرم تا ۰,۳ گرم شناساگر آبی نفتول هیدروکسی (یادآوری ۱ را ببینید) اضافه کرده و تیتراسیون را تا ظهور رنگ آبی روشن به عنوان نقطه پایانی ادامه دهید (یادآوری ۲ را ببینید). تیتراسیون را سه بار و یا بیشتر تکرار کرده و میانگین آن‌ها را برای محاسبه CaO استفاده کنید.

$$CaO \text{ titer, mg / mL} = 10 \text{mg CaO standard / mL EDTA titration} \quad (38)$$

یادآوری ۱- شناساگر باید به مقدار مشخصی استفاده می‌شود.

یادآوری ۲- استفاده از همزن مغناطیسی با نور برای تعیین تغییرات رنگی در نقطه پایانی بسیار سودمند است. نقطه پایان با ظهور رنگ آبی که به مدت ۳۰ ثانیه حداقل پایدار باشد مشخص می‌گردد.

##### ۳۱-۵-۲ منیزیم

با پیپت ۱۰ میلی لیتری محلول استاندارد منیزیم اکسید ۱۰۰ میلی گرم بر میلی لیتر را داخل ارلن ریخته و ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه کنید. با اضافه کردن محلول بافری هیدروکسید آمین کلراید، PH برابر ۱۰ تنظیم شده و ۰,۳ گرم تا ۰,۴ گرم شناساگر کالماجیت اضافه کنید (یادآوری ۱ بند ۳۱-۵-۱ را ببینید). تیتراسیون



را با EDTA تا تغییر رنگ قرمز به آبی به عنوان نقطه پایانی ادامه دهید (یادآوری ۲ بند ۳۱-۵-۱ را ببینید).  
تیتراسیون را سه بار و یا بیشتر تکرار کرده و میانگین آن‌ها را برای محاسبه منیزیم استفاده کنید.  
$$MgO \text{ titer, mg/mL} = 10mg \text{ MgO standard / mL EDTA titration} \quad (39)$$

### ۳۱-۶ روش انجام آزمون

۳۱-۶-۱ اگر از سنگ آهک استفاده می‌کنید نمونه را تا  $110^{\circ}C$  خشک کنید تا وزن آن ثابت شود و آن را تا دمای محیط سرد نمایید.

۳۱-۶-۲ مقدار  $0.5$  گرم از نمونه خشک را وزن کرده، درون بشر  $250$  میلی لیتری ریخته و به آن  $10$  میلی لیتر کلریدریک اسید ( $1+1$ ) اضافه نمایید و به دقت آن را تا خشک شدن با اجاق تبخیر کنید. باقی مانده را با  $25$  میلی لیتر کلریدریک اسید ( $1+9$ ) حل نموده تا حجم  $100$  میلی لیتر با آب رقیق نمایید و آن را در مدت  $15$  دقیقه روی حرارت کم قرار دهید. آن را سرد کنید و به بالن حجمی  $250$  میلی لیتری انتقال دهید و آن را به حجم برسانید و پس از هم زدن، آن را با کاغذ صافی باند متوسط صاف نمایید.

۳۱-۶-۳ روش دیگر: اگر روش استاندارد برای تعیین سیلیس و آهن و مواد نامحلول و آلومینیوم استفاده شده بود بعد از رسوب دادن آهن و آلومینیوم با آمونیاک، محلول را صاف کنید و برای تعیین کلسیم و منیزیم می‌توانید از EDTA استفاده کنید. ادامه آزمون به این صورت است: محلول صاف شده را با کلریدریک اسید، اسیدی کرده و به بالن حجمی  $250$  میلی لیتری انتقال داده و آن را با آب مقطر رقیق نمایید و سپس یکنواخت کنید.

### ۳۱-۶-۴ کلسیم اکسید

۳۱-۶-۴-۱ حجم  $20$  میلی لیتر از محلول  $250$  میلی لیتری را با پیپت برداشته و به ارلن مایر انتقال دهید. آن را تا  $150$  میلی لیتر رقیق کنید. با حدود  $30$  میلی لیتر KOH یک نرمال PH آن را،  $12$  تنظیم نموده حل کرده و هم بزنید.

یادآوری - اگر لازم باشد می‌توان با اضافه کردن نصف یک سوم حجم تخمینی EDTA مصرفی قبل از افزودن پتاسیم-هیدرواکسید، از رسوب کلسیم هیدروکسید جلوگیری نمود. وجود رسوب بزرگ می‌تواند باعث اشتباه در به دست آوردن نقطه پایانی شود.

۳۱-۶-۴-۲ اگر مشخص است که مقادیر آهن و منگنز و فلزات سنگین در نمونه کمتر از  $1\%$  است (یادآوری را ببینید)، به آن دو قطره تا سه قطره پتاسیم سیانید  $2\%$  یا  $10$  میلی لیتر تری اتانل آمین اضافه نمایید.

یادآوری - اگر سیلیس و فسفات و مقادیر آهن و آلومینیوم بیشتر از  $5\%$  باشد، برای حذف آنها ابتدا باید دو بار با آمونیاک با روش استاندارد رسوب گیری شود.

هشدار- در هنگام استفاده از سیانیدها باید مراقب باشید زیرا ترکیباتی بسیار سمی هستند. برای نگهداری و دفع آنها باید از روش‌های خاصی استفاده شود. زباله سیانیدها نباید در ظرفشویی آزمایشگاه ریخته شود. با ایجاد محیط بازی شدید،  $PH=12$  یا بالاتر با سدیم هیدروکسید اضافه کردن کلسیم هیپوکلریت و نگهداشتن آن تا ۲۴ ساعت نسبتاً بی‌ضرر می‌شوند.

۳۱-۴-۶-۳ مقدار ۰/۲ گرم تا ۳۰ گرم شناساگر هیدروکسی نفتول آبی را اضافه کنید (یادآوری بند ۲۹-۳-۵ را ببینید) و تیتراسیون را طبق بند ۳۶-۵-۱ تا ظهور نقطه پایانی آبی روشن ادامه دهید (یادآوری بند ۳۱-۵-۱ را ببینید).

#### ۳۱-۴-۶-۴ روش محاسبه

$$CaO.\% = CaO \text{ titer} \times mL \text{ EDTA} \times 1.25 / \text{weight of sample, g} \quad (40)$$

#### ۳۱-۶-۵ منیزیم اکسید

۳۱-۵-۶-۱ با پیپت ۲۰ میلی لیتر از محلول اسیدی بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری را برداشته و آن را به یک ارلن مایر انتقال دهید. آن را تا ۱۰۰ میلی لیتر با آب مقطر رقیق نموده و ۲۰ میلی لیتر از بافر آمونیاکی ۱۰ به آن اضافه کرده و هم بزیند.

۳۱-۵-۶-۲ تعداد دو قطره تا سه قطره از محلول پتاسیم سیانید ۲٪ یا ۱۰ میلی لیتر از تری اتانول آمین و یک-قطره از تری اتانول آمین به آن اضافه کنید. (هشدار- بند ۳۶-۴-۲ را ببینید) (یادآوری ۳۱-۴-۲ را ببینید). محلول استاندارد EDTA را به اندازه معادل مصرف تیتراسیون کلسیم اضافه کنید. سپس حدود ۰/۴ گرم شناساگر کالماجیت اضافه نمایید (یادآوری بند ۲۹-۳-۵ را ببینید).

۳۱-۵-۶-۳ با محلول ۰/۴٪ EDTA تا ظهور نقطه پایانی آبی تیتراسیون نمایید (یادآوری بند ۳۱-۵-۱ را ببینید).

۳۱-۵-۶-۴ در این تیتراسیون مقدار کلسیم و منیزیم موجود در محلول تعیین می‌شود. مقدار کلسیم مصرفی از مجموع کل مصرف EDTA منهای EDTA مصرفی منیزیم به دست می‌آید

#### ۳۱-۵-۶-۵ روش محاسبه

mL EDTA solution equivalent to MgO = ~mL EDTA solution used in CaO + MgO titration)-

$$mL - mL \text{ EDTA solution used in CaO titration) } \quad (41)$$

$$MgO, \% = mL \text{ EDTA equivalent to MgO} * MgO \text{ EDTA titer} * 1.25 / \text{weight of sample, g} \quad (42)$$

### ۷-۳۱ دقت واریبی

۱-۷-۳۱ ده آزمایشگاه همکار بر روی سه نمونه سنگ آهک و یک نمونه استاندارد دولومیت آزمون انجام داده- اند که نتایج آن در جدول های ۲۰ و ۲۱ به طور خلاصه آمده است.

جدول ۲۰- دقت اکسید کلسیم

نمونه آزمون	CaO به دست آمده	تکرار پذیری ۱	تکثیر پذیری ۱
A-1a	۵۳٫۴۸	۰٫۳۱	۰٫۲۷
A-2b	۳۰٫۹۸	۰٫۲۸	۰٫۴۱
L-1	۵۳٫۹۲	۰٫۲۹	۰٫۲۶
P-1a	۵۳٫۸۸	۰٫۳۱	۰٫۲۸
مخلوط	۰۰۰۰	۰٫۳۰	۰٫۳۱

جدول ۲۱- دقت منیزیم اکسید

نمونه آزمون	MgO به دست آمده	تکرار پذیری	تکثیر پذیری
		در محدوده آزمایشگاهها	در محدوده آزمایشگاهها
A-1a	۱٫۵۸	۰٫۱۹	۰٫۱۸
A-2b	۲۱٫۵۸	۰٫۲۴	۰٫۴۱
L-1	۰٫۵۸	۰٫۲۱	۰٫۲۲
P-1a	۱٫۴۵	۰٫۲۳	۰٫۲۴
مخلوط	۰۰۰	۰٫۲۲	۰٫۲۸

۱-۱-۷-۳۱ دقت کلی آزمایشگاهها (تکثیر پذیری) برای CaO  $\pm 0.31$  است.

۲-۱-۷-۳۱ دقت کلی آزمایشگاهها (تکثیر پذیری) برای MgO  $\pm 0.28$  است.

۳-۱-۷-۳۱ دقت کلی آزمایشگاهها (تکرار پذیری) برای CaO  $\pm 0.24$  است.

۲-۱-۷-۳۱ دقت کلی آزمایشگاهها (تکرار پذیری) برای MgO  $\pm 0.22$  است.

### ۳۲ تعیین مقدار کربن کل با احتراق مستقیم - روش سل رسانایی گرمایی

#### ۱-۳۲ دامنه کاربرد

این روش آزمون تعیین کربن در نمونه آهک و آهک هیدراته با غلظت کربن در محدوده ۰٫۰۰۵٪ تا ۵٪ را پوشش می دهد.

## ۲-۳۲ خلاصه روش آزمون

کل کربن موجود در نمونه با احتراق با جریان خالص اکسیژن در یک کوره‌ی القایی به  $\text{CO}_2$  تبدیل می‌شود. در برخی شرایط  $\text{CO}$  تشکیل می‌شود و یک کوره‌ی کاتالیزور برای تبدیل آن به  $\text{CO}_2$  استفاده می‌شود. محصولات احتراق توسط تجزیه‌گر کربن جاروب می‌شود. به طوری که  $\text{CO}_2$  به طور انتخابی توسط مولکول‌های غربال‌کننده جذب می‌شود و  $\text{CO}_2$  توسط جریان بخار تازه اکسیژن عبور کرده و از سل گرمایی حساس به میزان  $\text{CO}_2$  آزاد و جاروب می‌شود. سیگنال ایجاد شده از سنسور تقویت می‌شود و به جریان الکتریکی نشان-دهنده درصد C تبدیل شده و روی صفحه‌ی نمایش دیجیتالی نمایش داده می‌شود.

## ۳-۳۲ وسایل

۱-۳-۳۲ کوره احتراق و دستگاه تعیین کربن - این دستگاه به صورت تجاری در دسترس است.

۲-۳-۳۲ بوته‌ها - استفاده از بوته‌های تولید شده توسط سازنده دستگاه پیشنهاد می‌شود.

۳-۳-۳۲ سیلندر اکسیژن با تنظیم‌کننده دو مرحله‌ای<sup>۱</sup>

۴-۳-۳۲ مراحل تصفیه‌سازی، متشکل از یک ستون سولفوریک اسید، لامپ جذب حاوی آسکاریت و لامپ جذب دیگر شامل آن‌هیدرون. یک جریان سنج قبل از کوره‌ی القایی قرار داده شود.

۵-۳-۳۲ کاتالیست کوره، تبدیل  $\text{CO}$  به  $\text{CO}_2$

۶-۳-۳۲ لوله احتراق

## ۴-۳۲ واکنشگرها

۱-۴-۳۲ تسریع‌کننده آهن تراشه، کربن کم

۲-۴-۳۲ تسریع‌کننده مس - قلع اندود شده

## ۳۲-۵ آماده‌سازی دستگاه

۳۲-۵-۱ مونتاز دستگاه- شروع جریان اکسیژن در ۱۵۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه می‌باشد و سرعت جریان گاز حامل توسط تولیدکننده دستگاه پیشنهاد می‌شود.

۳۲-۵-۲ کوره و تجزیه‌گر را برای اطمینان از عدم وجود نشت و برقراری جریان برق در اتصالات بررسی کنید. کوره‌القایی و تجزیه‌گر را برای واسنجی و تجزیه نمونه با توجه به کتابچه راهنمای دستورالعمل کارخانه سازنده آماده کنید.

۳۲-۵-۳ بعد از آماده‌سازی دستگاه برای واسنجی زمان جمع‌شدن CO<sub>2</sub> که باید در محدوده ۸۰ ثانیه تا ۹۰ ثانیه باشد را بررسی کنید. زمان جمع‌آوری می‌تواند با بررسی آزمونگر بدون نمونه انجام شود. اگر این زمان خارج از محدوده ذکر شده باشد جهت تنظیم‌های لازم به کتابچه راهنمای دستورالعمل مراجعه کنید.

## ۳۲-۶- واسنجی

۳۲-۶-۱ استاندارد واسنجی فولاد NIST [۱] که حاوی تقریباً ۰.۲٪ تا ۱٪ کربن است را انتخاب کنید.

**یادآوری** - دقت این روش آزمون به میزان زیادی به دقت روش‌های استفاده شده برای تعیین غلظت کربن در استانداردهای واسنجی و همگنی آن‌ها وابسته است. آزمون‌های به‌کار برده شده در استاندارد فولاد NIST [۱] نشان داده است که آن‌ها به اندازه‌ی کافی همگن هستند و اجازه‌ی استفاده از نمونه‌های کوچک به‌اندازه ۲۰ میلی‌گرم را می‌دهند.

۳۲-۶-۲ اگر از شرایط تجزیه آخرین نمونه و خواندن شاهد بیشتر از دوساعت گذشته باشد به‌شرح زیر ادامه دهید:

۳۲-۶-۲-۱ در یک بوته، ۱/۵ گرم از تراشه‌های آهن تسریع‌کننده و یک گرم قلع-مس اندودشده قرار داده می‌شود.

۳۲-۶-۲-۲ آزمایش را مطابق بند ۳۲-۷-۱ تا ۳۲-۷-۴ انجام دهید

۳۲-۶-۲-۳ بندهای ۳۲-۶-۲-۱ و ۳۲-۶-۲-۲ به تعداد کافی در زمان کوتاه برای یکسان بودن اعداد شاهد در همه‌ی شرایط، به‌دفعات تکرار نمایید.

۳۲-۶-۲-۴ خواندن شاهد باید از ۰.۰۰۷ تا ۰.۰۰۹ باشد. اگر خارج از این محدوده باشد علت را مشخص و آن‌را تصحیح کنید و مراحل بند های ۳۲-۶-۲-۱ تا ۳۲-۶-۲-۲ را تکرار کنید.

### ۳-۶-۳۲ منحنی واسنجی

۳-۶-۳۲-۱ واسنجی تجزیه‌گر باید با استفاده از استانداردهای کربن انجام شود که براکت درصد کربن در نمونه از آزمون‌های قبلی با استفاده از راهنمایی‌های جدول ۲۲ برآورد شود.

جدول ۲۲- استاندارد بر اساس درصد کربن در نمونه

درصد کربن در نمونه	استاندارد کربن - زیاد (%)	استاندارد کربن - کم (%)
۰٫۵ - ۱	۱٫۰	۰٫۴
۰٫۲ - ۰٫۵	۰٫۶	۰٫۲
۰٫۱ - ۰٫۲	۰٫۲	۰٫۱
۰٫۰۲ - ۰٫۱	۰٫۱	۰٫۰۱

۳-۶-۳۲-۲ هر استاندارد مطابق بندهای ۳۲-۷-۱ تا ۳۲-۷-۴ عمل شود.

۳-۶-۳۲-۳ دو استاندارد را، یکی کمی بالاتر و دیگری کمی پایین‌تر از غلظت کربن در نمونه انتخاب کنید.

۳-۶-۳۲-۴ استاندارد اولیه بالا را انجام دهید و اعداد را مشاهده کنید. اعداد کربن باید با  $\pm 1\%$  از مقادیر کربن استاندارد به‌اضافه‌ی شاهد خوانده شود (یادآوری را ببینید). اگر در این محدوده باشد بند ۳۲-۶-۳-۷ را ادامه دهید.

یادآوری - برای مثال با شاهد ۰٫۰۰۹، یک استاندارد کربن دارای مقدار ۰٫۴۲۸٪ کربن استاندارد است که باید در محدوده ۰٫۴۳۳٪ تا ۰٫۴۴۱٪ خوانده شود.

۳-۶-۳۲-۵ اگر اعداد خارج از این محدوده باشد، باید آزمون نمونه دوباره تکرار شود.

۳-۶-۳۲-۶ اگر نمونه دوم به‌طور تقریبی دارای همان مقادیر در نمونه اول باشد، باید تنظیم کنترل شیب انجام شود (یادآوری را ببینید) تا اعداد در محدوده استاندارد قرار گیرد.

یادآوری - امکان‌پذیر نیست که همه سازنده‌ها خصوصیات ویژه دستگاه‌هایشان را داشته باشند، به همین علت دستورالعمل راهنمای هر دستگاه را تهیه و با دستگاه تحویل می‌دهند.

۳-۶-۳۲-۷ استاندارد کربن که مقادیر کربن آن کم‌تر از نمونه است، مطابق بند های ۳۲-۶-۳-۱ تا ۳۲-۶-۳-۳ انجام می‌گردد.

۳-۶-۳۲-۸ اعداد باید از  $+1\%$  مقدار کربن به‌علاوه‌ی شاهد خوانده شود (یادآوری بند ۳۲-۶-۳-۶ را ببینید).

۹-۳-۶-۳۲ اگر اعداد در محدوده رواداری باشند، تجزیه نمونه مطابق بند ۱-۷-۳۲ تا ۴-۷-۳۲ انجام می‌شود.

۱۰-۳-۶-۳۲ اگر اعداد خارج از محدوده رواداری باشند، آزمون نمونه دوباره انجام می‌شود. اگر نمونه‌ی دوم دارای همان اعداد و خارج از محدوده رواداری مانند نمونه اول باشند بندهای ۴-۳-۶-۳۲ تا ۹-۳-۶-۳۲ تکرار می‌شود. کنترل شیب دوباره تنظیم و استاندارد بالا در رواداری استاندارد آورده شود.

۱۱-۳-۶-۳۲ اگر استانداردها هنوز هم خطی نیستند، به کتابچه‌ی آموزشی کارخانه‌ی سازنده مراجعه شود، علت مشخص، اصلاح انجام شود و روش استانداردسازی مطابق بندهای ۲-۳-۶-۳۲ تا ۸-۳-۶-۳۲ تکرار گردد.

### ۷-۳۲ روش انجام آزمون

۱-۷-۳۲ پایداری کوره و روش تجزیه‌گر در بند های ۱-۵-۳۲ تا ۳-۵-۳۲ اشاره شده است.

۲-۷-۳۲ وزن نمونه‌های تکراری با تقریب یک میلی‌گرم با استفاده از دستورالعمل‌های زیر تهیه می‌شود:

#### جدول ۲۳- وزن نمونه‌های تکراری با دقت یک میلی‌گرم

وزن نمونه (گرم)	حاوی کربن (%)
۱,۰۰۰	۰ تا ۰,۱
۰,۵۰۰	۰,۱ تا ۲
۰,۲۵۰	۲ تا ۵

۳-۷-۳۲ نمونه به یک بوته‌ی احتراق انتقال و ۱/۵ گرم تسریع‌کننده تراشه‌ی آهن و یک گرم قلع- مس اندود شده به آن اضافه گردد. بوته را روی پایه‌ی کوره قرار داده و پایه را به داخل موقعیت بالا برده و سیستم را قفل کنید. جریان اکسیژن در ۱۵۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه شروع شده و سیستم را برای ۳۰ ثانیه تنظیم کنید.

۴-۷-۳۲ چرخه‌ی زمان انرژی کوره شروع شده و برنامه‌ریزی شروع و سپس چرخه احتراق یک دقیقه‌ای تنظیم می‌گردد. از یک ترانسفرماتور متغیر با کنترل دستی جریان در محدوده ۳۵۰ میلی‌آمپر تا ۴۵۰ میلی‌آمپر استفاده می‌شود. وقتی چرخه کامل شد، بوته را کنار گذاشته و داده‌ها را بخوانید.

## ۸-۳۲ روش محاسبه

اختلاف مقدار خوانده شده برای شاهد در بند ۳۲-۶-۲-۳ از اعداد موجود در بند ۳۲-۷-۴ به دست می آید و اعداد اصلی خوانده می شود. محاسبه ی درصد کربن به شرح زیر است:

$$\text{Carbon, \%} = A / B \quad (43)$$

که در آن:

A کربن خالص بر حسب درصد؛

B مقدار جرم نمونه بر حسب گرم.

۳۲-۹ دقت و اریبی این روش آزمون مشخص نشده است.

## ۳۳ معادل کلسیم کربنات

### ۱-۳۳ دامنه کاربرد

آزمون معادل کلسیم کربنات (CCE) به منظور تعیین قابلیت خنثی سازی مواد آهکی استفاده می شود و مقدار این بخش ها به صورت درصد کلسیم کربنات معادل گزارش می شود (% CaCO<sub>3</sub>).

### ۲-۳۳ اهمیت و کاربرد

مواد آهکی نظیر سنگ آهک خرد شده، آهک هیدراته و سرباره پودر شده (از تولید فولاد) به شکل گسترده ای به عنوان خاک اصلاح شده یا مواد آهکی کشاورزی استفاده می شود. مقدار قابلیت خنثی سازی با استفاده از این روش آزمون اندازه گیری می شود. برای همه مواد اجزا خنثی از مواد آهکی، ممکن است مفید نباشد، بنابراین تجزیه شیمیایی نیز پیشنهاد شده است.

### ۳-۳۳ وسایل

۳۳-۳-۱ PH متر، مطابق با قسمت ۴ و ۵ استاندارد بند ۲-۱۳

۳۳-۳-۲ همزن مکانیکی



۳-۳-۳۳ الک، شماره ۶۰ (۲۵۰ میکرون)

### ۴-۳۳ واکنشگرها

۳۳-۴-۱ تهیه شناساگر مخلوط - ۱۰۰ میلی گرم از برموکروزول سبز را با دومیلی لیتر سود ۰/۱ نرمال و آب عاری از کربن دی اکسید تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر رقیق کنید. ۱۰۰ میلی گرم از آلزارین قرمز S را در ۱۰۰ میلی - لیتر آب عاری از دی اکسید کربن حل کنید. بخش های مساوی از این دو شناساگر فوق را باهم مخلوط کنید.

۳۳-۴-۲ کلریدریک اسید استاندارد یک نرمال - محلول کلریدریک اسید یک نرمال را تهیه و استاندارد کنید. در بخش پیوست به روش استاندارد کردن HCl اشاره شده است. برای اطلاعات بیشتر در تهیه و استاندارد سازی به استاندارد بند ۲-۸ مراجعه نمایید.

۳۳-۴-۳ محلول شناساگر فنل فتالین (یک گرم در ۱۰۰ میلی لیتر) - یک گرم فنل فتالین در ۱۰۰ میلی لیتر الکل حل کنید.

۳۳-۴-۴ محلول استاندارد سدیم هیدروکسید (N ۰/۵) - ۲۰ گرم از سدیم هیدروکسید را در ۱۵۰ میلی لیتر از آب عاری از کربن دی اکسید حل کنید. محلول را تا دمای ۲۵°C سرد نموده و تا حجم یک لیتر رقیق کنید. محلول عاری از کربنات را در بطری های پلی اتیلنی حاوی درپوش آهک-سودا یا ظرف مناسب دیگر برای جلوگیری از ورود کربن دی اکسید هوا ذخیره نمائید.

۳۳-۴-۴-۱ ۵۰ میلی لیتر محلول سود را با استفاده از محلول کلریدریک اسید ۰/۱ نرمال و شناساگر فنل - فتالین سه بار استاندارد کنید. میانگین سه بار استاندارد سازی را به عنوان نرمالیتته محلول استاندارد سدیم - هیدروکسید به دست آورید.

$$(NaOH) \text{ نرمالیتته} = \frac{V_2 N_2}{V_1} \quad (44)$$

که در آن:

$V_1$  حجم محلول استاندارد سود؛

$V_2$  حجم کلریدریک اسید استفاده شده در خنثی سازی محلول استاندارد سود؛

$N_2$  نرمالیتته محلول استاندارد کلریدریک اسید

### ۳۳-۵ تهیه نمونه

۳۳-۵-۱ سنگ آهک و وزن‌های ثابتی از نمونه‌های خاکسترشده را وزن کرده و در دمای  $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$  خشک کنید. به منظور محاسبه‌ی درصد رطوبت اجزا وزن‌های اولیه و خشک شده را ثبت کنید. از نمونه‌های آهکی استفاده نمایید. نمونه‌های خردشده را از الک شماره ۶۰ (۲۵۰ میکرون) عبور دهید. به‌طور کامل مخلوط کنید و در ظرف‌های غیرقابل نفوذ در برابر هوا نگهداری نمایید.

جدول ۲۴ - پیشنهاد وزن نمونه‌ها<sup>a</sup>

وزن نمونه (گرم)	C.C.E تئوری	درصد خلوص	معادله	نوع نمونه
۱٫۹	۲۴۸٫۳۳	۹۷	MgO	منیزیم اکسید
۲٫۳	۲۰۷٫۶۹	۹۷	CaO MgO	آهک دولومیتی
۲٫۶	۱۷۸٫۴۸	۹۷	CaO	کلسیم اکسید
۲٫۶	۱۷۵٫۰۱	۹۸	Ca(OH) <sub>2</sub> MgO	دولومیت نوع N هیدراته
۳٫۰	۱۵۱٫۲۱	۹۸	Ca(OH) <sub>2</sub> Mg(OH) <sub>2</sub>	دولومیت نوع S هیدراته
۳٫۴	۱۳۵٫۱۱	۹۸	Ca(OH) <sub>2</sub>	کلسیم هیدروکسید
۴٫۳	۱۰۸٫۵۶	۹۷	CaCO <sub>3</sub> MgCO <sub>3</sub>	سنگ آهک دولومیتی
۴٫۶	۱۰۰٫۰۰	۹۷	CaCO <sub>3</sub>	کلسیم کربنات

a در مورد موادی که در این جدول قرار ندارند: برای تعیین مقدار کلریدریک اسید ۱٫۰ نرمال مورد نیاز، ابتدا دو گرم از نمونه را (با دقت ۰٫۱ میلی گرم) وزن نموده، با استفاده از شناساگر تا ظهور رنگ زرد تیتراژ کنید. با استفاده از معادله زیر، وزن نمونه مورد نیاز برای آزمون به دست آمده و طبق بند ۳۳-۶-۱ ادامه دهید.

$$Wr = \frac{Wu \times 100}{Vu + 10}$$

بر حسب گرم

که در آن:

Wr جرم نمونه مورد نیاز برای آزمون بر حسب گرم؛

Wu جرم نمونه مورد نیاز برای تیتراسیون اولیه بر حسب گرم؛

Vu حجم کلریدریک اسید ۱٫۰ نرمال که در تیتراسیون اولیه استفاده می‌شود بر حسب میلی لیتر.

### ۳۳-۶ روش انجام آزمون

#### ۳۳-۶-۱ روش تیتراسیون شناساگر

از جدول ۲۴ به عنوان راهنما استفاده کنید (یادآوری بند ۳۴-۳-۱ را ببینید). مواد را با دقت ۰٫۱ میلی گرم وزن نموده و به ارلن مایر ۵۰۰ میلی لیتری انتقال دهید، ۱۰۰ میلی لیتر کلریدریک اسید یک نرمال اضافه و برای پنج-

دقیقه به جوشانید. سرد کنید، اضافه‌ی اسید را با سود نیم‌نرمال و شناساگر فنل‌فتالین تیترا کنید. CCE را مطابق بند ۳-۶-۳۳ محاسبه کنید.

### ۳-۶-۳۳ روش تیتراسیون پتانسیومتری

(برای مواد آهکی کشاورزی که مقدار زیادی یون‌های آهن یا موادرنگی کاربرد دارد. اما مواد سیلیکایی خیر) – این روش مطابق بند ۱-۶-۳۳ تا سرد شدن می‌باشد. سپس به بشر ۴۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده و الکترودهای کالومل و شیشه‌ای PH متر را داخل بشر گذاشته و آن را روی هم‌زن مغناطیسی قرار دهید. هم‌زن را در یک سرعت ثابت و بدون حباب تنظیم نمایید و با یک بورت محلول سود نیم‌نرمال با سرعت مناسب به داخل بشر بریزید (PH=۵) و قطره قطره محلول سود را تا رسیدن به PH=۷ ادامه دهید، به طوری که به مدت یک دقیقه PH ثابت بماند. کلسیم کربنات معادل را مطابق بند ۳-۶-۳۳ گزارش کنید.

### ۳-۶-۳۳ روش محاسبه کربنات کلسیم معادل

#### ۱-۳-۶-۳۳ بر اساس خشک

$$\%CaCO_{3(dry)} = \frac{5.0045(V_1N_1 - V_2N_2)}{W} \quad (45)$$

که در آن:

$V_1$  محلول کلریدریک اسید استفاده شده بر حسب میلی‌لیتر؛

$N_1$  نرمالیت محلول کلریدریک اسید؛

$V_2$  محلول سود مصرف شده برای تیتراسیون اسید اضافی بر حسب میلی‌لیتر؛

$N_2$  نرمالیت سود؛

$W$  جرم نمونه بر حسب گرم.

#### ۲-۳-۶-۳۳ بر اساس نمونه گرفته شده (فقط سنگ آهک)

$$\%CaCO_{3(dry)} = [1 - (A - B / A)] \times \%CaCO_{3(dry)} \quad (46)$$

که در آن:

$A$  جرم نمونه به دست آمده از بند ۱-۵-۳۳؛

$B$  جرم نمونه خشک به دست آمده از بند ۱-۵-۳۳.

## ۳۴ تعیین PH محلول‌های قلیایی خاکی

### ۱-۳۴ دامنه کاربرد

این روش در بردارنده اندازه‌گیری الکترومتریک PH محلول‌های ساخته‌شده از انواع مواد آهکی، هیدراته و موادی که رفتار سنگ‌آهک را داشته باشند، می‌باشد.

### ۲-۳۴ خلاصه روش آزمون

در این روش، نمونه‌ی مواد با آب‌دی‌یونیزه شده‌ی عاری از  $\text{CO}_2$  مخلوط می‌شود، به طوری که PH آن به روش الکترومتریک قابل اندازه‌گیری باشد. جهت اطمینان از دقت PH اندازه‌گیری شده برای نمونه‌هایی با PH بزرگتر از ۱۱/۵، ضروری است که همه‌ی نمونه‌ها و محلول‌های بافر، در دمای  $25^\circ\text{C}$  اندازه‌گیری شوند.

### ۳-۳۴ وسایل

۱-۳-۳۴ PH متر (یا دستگاه اندازه‌گیری PH) - یک PH متر تجاری رایج با قابلیت واسنجی با حداقل دو بافر.

یادآوری - ضروری است که دستگاه PH متر مجهز به ترکیبی از الکتروود PH و میله‌ی تصحیح دما باشد. قویاً توصیه می‌گردد که از میله‌ی ترکیبی PH و تصحیح دما استفاده شود.

۲-۳-۳۴ حمام آب‌گرم با دمای ثابت - حمام آب باید به اندازه‌ی کافی بزرگ باشد به طوری که گنجایش قرار دادن تمامی نمونه‌ها و محلول‌های بافر مورد نیاز انجام آزمون را دارا باشد.

### ۴-۳۴ محلول‌ها

۱-۴-۳۴ محلول پتاسیم کلرید (۰/۲M) - کریستال‌های KCl با درجه خلوص آزمایشگاهی را در دمای  $110^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت خشک نمایید. ۱۴/۹۱ گرم کلسیم کلرید خشک شده را در آب‌دی‌یونیزکننده‌ی عاری از  $\text{CO}_2$  حل نموده و به حجم یک‌لیتر برسانید.

۲-۴-۳۴ محلول سدیم هیدروکسید (۰/۲M) - مقدار ۸/۰۰ گرم NaOH را با آب مقطر دی‌یونیزه شده عاری از  $\text{CO}_2$  حل نموده و به حجم یک‌لیتر برسانید. این محلول را با استفاده از پتاسیم فتالات اسید به همراه فنل-فتالین به عنوان شناساگر استانداردسازی نمایید.

۳-۴-۳۴ محلول بافر هیدروکسید-کلراید (PH = ۱۳/۰) در  $25^\circ\text{C}$  - مقدار ۲۵ میلی‌لیتر محلول KCl و ۶۶/۰ میلی‌لیتر محلول NaOH را با آب‌دی‌یونیزه شده عاری از  $\text{CO}_2$  تا حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق نمایید.

#### ۴-۴-۳۴ شناساگر فنل فتالیین

چهار گرم فنل فتالیین خشک را در ۱۰۰ میلی لیتر الکل ۹۵٪ حل نمایید.

۵-۴-۳۴ محلول های بافر PH که به صورت تجاری موجود می باشند PH=۷, و PH=۱۰.

#### ۵-۳۴ استانداردسازی محلول سدیم هیدروکسید

#### ۱-۵-۳۴ استانداردسازی اولیه

۵۰ میلی لیتر از محلول سدیم هیدروکسید را برای استانداردسازی به بورت ۵۰ میلی لیتری (کلاس A) انتقال دهید. با دقت مقدار (۰.۱±۰.۸) گرم پتاسیم هیدروژن فتالات را که در آن مدت یک ساعت در دمای ۱۱۰°C خشک شده را وزن نمایید. وزن را با دقت ۰.۱ میلی گرم ثبت نموده و سپس مواد وزن شده را به بشر ۴۰۰ میلی لیتری انتقال دهید. ۱۸۵ میلی لیتر آبدی یونیز شده فاقد CO<sub>2</sub> را که دمای (۲۶۰±۲۱۰)°C دارد را اضافه نمایید. این مخلوط را تا زمانی که همه کریستال ها حل شوند به آرامی هم بزنید و پنج قطره محلول شناساگر فنل فتالیین اضافه نموده و محلول آماده شده را با محلول سدیم هیدروکسید، تا ظهور رنگ صورتی روشن که حداقل به مدت شش ثانیه ثابت باشد، تیترا نمایید.

#### ۲-۵-۳۴ محاسبه نرمالیت سدیم هیدروکسید

نرمالیت محلول سدیم هیدروکسید از رابطه زیر قابل محاسبه می باشد:

$$(۴۷) \quad (0.204228 \times \text{میلی لیتر NaOH}) / (\text{وزن پتاسیم هیدروژن فتالات}) = \text{NaOH نرمالیت}$$

این استانداردسازی اولیه می تواند ضرورت رقیق سازی با آبدی یونیزه شده عاری از CO<sub>2</sub> یا محلول ۰.۲ مولار مشخص شده را تعیین نماید.

#### ۳-۵-۳۴ تصحیح در صورتی که باز بسیار ضعیف باشد

در صورتی که مشخص شود مولاریته (نرمالیت) بسیار ضعیف است، می توان با افزودن سدیم هیدروکسید اضافی آن را تنظیم نمود. در ادامه مثالی از این محاسبه آورده شده است. اگر یک لیتر محلول ۰.۱۹۷۹ نرمال نیاز باشد، باید نرمالیت تا قدرت ۰.۲۰۰۰ نرمال افزایش یابد. محاسبه وزن (بر حسب گرم) سدیم هیدروکسید مورد نیاز، به صورت زیر می باشد:

$$\text{لیتر } ۱.۰ \times ۰.۱۹۷۹ \text{ مولار} = \text{مول } ۰.۱۹۷۹$$

$$\text{مول } ۰.۱۹۷۹ - \text{مول } ۰.۲ = \text{مول } ۰.۰۰۲۱$$

$$\text{گرم بر مول } ۳۹.۹۹۷ = \text{NaOH}$$

$$\text{گرم مورد نیاز } ۰.۰۸۳۰ = \text{مول } ۰.۰۰۲۱ \times \text{گرم بر مول } ۳۹.۹۹۷ \quad (۴۸)$$

پس از افزودن سدیم هیدرواکسید اضافی، مطابق بند ۳۴-۴، استانداردسازی را مجدداً بررسی نمایید.

#### ۳۴-۵-۴ تصحیح در صورتی که باز بسیار قوی باشد

در صورتی که مولاریته (نرمالیت) به دست آمده بسیار قوی باشد، می توان آن را با اضافه نمودن آبدی یونیزه عاری از  $CO_2$  تنظیم نمود. در ادامه مثالی از این محاسبه آورده شده است. اگر یک لیتر محلول  $0.2019$  نرمال نیاز باشد، باید نرمالیت به  $0.2000$  نرمال کاهش یابد، محاسبه مولاریته حجم های آبدی یونیزه بدون  $CO_2$  افزوده شده به صورت زیر می باشد:

$$\text{مول } 0.2019 = \text{مولار } 0.2019 \times \text{لیتر } 1.0$$

$$(49) \quad 1.9 \text{ میلی لیتر از آبدی یونیزه شده عاری از } CO_2 \text{ یا لیتر } 0.10019 = 0.2000 - 0.2019$$

پس از افزودن آبدی یونیزه بدون  $CO_2$  مطابق بند ۳۴-۵، استانداردسازی را مجدداً بررسی کنید.

#### ۳۴-۶-۶ واسنجی PH متر

با توجه به دامنه وسیع وسایل تجاری موجود در زمینه اندازه گیری PH، گنجاندن فرآیند واسنجی مربوطه در این روش آزمون امکان پذیر نمی باشد. در این خصوص از دستورالعمل سازنده دستگاه مربوطه برای واسنجی پیروی نمایید.

۳۴-۶-۱- با بکارگیری ترکیبی مناسب از بافرهای تجاری  $PH=7$  و  $PH=10$  موجود و بافر کلراید هیدرواکسید ( $PH=13$ )، دو بافری که بهترین نتیجه را در دامنه نمونه حاصل نموده اند انتخاب نمایید. PH متر خود را مطابق دستورالعمل سازنده برای نمونه هایی با PH کمتر از  $11.5$  استاندارد نمایید. دمای نمونه ها و بافرها باید در محدوده  $(25 \pm 3)^\circ C$  حفظ شود (یادآوری ۲ را ببینید).

یادآوری ۱ - برای محلول های قلیایی در این محدوده PH، برای نمونه هایی با PH بیشتر از  $11.5$  دما باعث ایجاد اریبی نمی شود. لذا دما، بحرانی نمی باشد.

برای نمونه هایی با PH بیشتر از  $11.5$  ضروری است که همه ی محلول ها در هنگام اندازه گیری در دمای  $(25 \pm 0.1)^\circ C$  باشند. در صورتی که همه ی بافرها و محلول های نمونه با توجه به PH بالای مورد اندازه گیری در این محدوده دمایی نباشد، در اندازه گیری PH، اریبی های بزرگی اتفاق خواهد افتاد. این مورد به راحتی با استفاده از حمام آب با دمای ثابت قابل دستیابی است (یادآوری بند ۳۵-۳-۲ را ببینید).

یادآوری ۲ - در محلول های قلیایی قوی، به خصوص با PH بیشتر از  $12$ ، غلظت یون های هیدروکسید به قدری بالا است که مقدار اندکی از یون های هیدروژن تولید شده در اثر یونیزاسیون آب برای تغییر قابل ملاحظه PH بر اثر دما کفایت می نماید.

#### ۷-۳۴ روش انجام آزمون - مواد با PH کم تر از ۱۱/۵

۱-۷-۳۴ ۱۰/۱ گرم نمونه تهیه شده را وزن و با دقت ۰/۱ میلی گرم وزن نمایید. مواد وزن شده را با دقت به ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری حاوی ۲۰۰ میلی لیتر آب دی یونیزه شده عاری از CO<sub>2</sub> انتقال دهید. مگنت را داخل ارلن انداخته و بلافاصله درب ارلن را با درپوش استیکی بسته و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم بزنید.

۲-۷-۳۴ حداقل به مدت ۳۰ دقیقه اجازه دهید محلول جهت ته نشینی مواد معلق و نیز تثبیت دمای نمونه در محدوده ی C° (۲۵±۳/۰) باقی بماند. جهت دستیابی به دمای مورد نظر، حمام آب با دمای ثابت لازم است.

۳-۷-۳۴ هنگامی که دمای نمونه در محدوده ی C° (۲۵±۳/۰) تثبیت گردید، با استفاده از پیپت ۵۰ میلی لیتری، ۵۰ میلی لیتر از محلول ته نشین شده را به بشر ۱۰۰ میلی لیتر حاوی مگنت انتقال دهید.

۴-۷-۳۴ محلول نمونه را با استفاده از همزن مغناطیسی به آرامی هم بزنید. با استفاده از PH متری که از قبل استاندارد شده، محلول را مطابق بند ۳۴-۶ استاندارد نموده و به سرعت PH نمونه را اندازه گیری نمایید. PH را با ۴ رقم اعشار گزارش نمایید.

#### ۸-۳۴ روش انجام آزمون - مواد با PH برابر ۱۱/۵ و بیشتر

۱-۸-۳۴ مقدار ۱۰ گرم نمونه ی تهیه شده را با دقت ۰/۱ میلی گرم وزن نمایید. مواد وزن شده را با دقت به ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری حاوی ۲۰۰ میلی لیتر آب دی یونیزه شده عاری از CO<sub>2</sub> انتقال دهید. مگنت را به داخل آن انداخته و بلافاصله درب ارلن را با درپوش پلاستیکی بسته و به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی هم بزنید.

۲-۸-۳۴ محلول نمونه را درون حمام آب تنظیم شده در دمای C° ۲۵ قرار دهید. اجازه دهید محلول حداقل به مدت ۳۰ دقیقه برای رسوب دهی مواد معلق و تثبیت دمای نمونه در محدوده ی C° (۲۵±۰/۱) باقی ماند.

۳-۸-۳۴ هنگامی که دمای نمونه در محدوده ی C° (۲۵±۰/۱) تثبیت گردید، با استفاده از پیپت ۵۰ میلی لیتری، ۵۰ میلی لیتر از محلول ته نشین شده را به بشر ۱۰۰ میلی لیتر حاوی مگنت انتقال دهید.

۴-۸-۳۴ محلول نمونه را با استفاده از همزن مغناطیسی به آرامی هم بزنید. با استفاده از PH متری که از قبل استاندارد شده، محلول را مطابق بند ۳۴-۶ استاندارد نموده و به سرعت PH نمونه را اندازه گیری نمایید (یادآوری ۲ بند ۳۴-۶-۱ را ببینید). حفظ دمای محلول مورد اندازه گیری در هنگام اندازه گیری PH در محدوده

PH در صورت لزوم باید اندازه‌گیری PH در حمام آب با دمای ثابت انجام شود. PH (۰.۱±۲۵)°C ضروری است. در صورت لزوم باید اندازه‌گیری PH در حمام آب با دمای ثابت انجام شود. PH اندازه‌گیری شده را تا ۴ رقم اعشار ثبت نمایید.

#### ۹-۳۴ دقت و اریبی

۱-۹-۳۴ تعداد آزمایشگاه‌ها، مواد و اندازه‌گیری‌ها، در این مطالعه با حداقل الزامات برای تعیین دقت مطابق با استاندارد بند ۲-۱۶ در نظر گرفته شده است (جدول ۲۵ را ببینید).

جدول ۲۵- حداقل الزامات جهت تعیین دقت

تعداد	مطابق با روش آزمون این استاندارد	مطابق با استاندارد بند ۲-۱۶ (حداقل)
آزمایشگاه‌ها	۷	۶
مواد	۱۲	۴
اندازه‌گیری‌ها	۳	۲

#### ۲-۹-۳۴ دقت برای روش آزمون PH

دقت، با ویژگی‌هایی نظیر تکثیرپذیری، sr و r و تکرارپذیری SR، R مشخص می‌شوند. برای مواد طبق جدول ۲۶ تعیین شده است.

جدول ۲۶- ویژگی‌های دقت مواد مختلف

مواد	میانگین	Sr	SR	r	R
نمونه A غبار کوره	۱۲,۳۸۱۷	۰,۰۰۶۹	۰,۲۷۹۱	۰,۰۱۹۴	۰,۷۸۱۴
نمونه B آهک پسماند (دور ریز)	۱۲,۲۹۹۸	۰,۰۲۹۷	۰,۴۰۰۴	۰,۰۸۳۱	۱,۱۲۱۰
نمونه C دولومیتی هیدراته	۱۲,۴۰۷۳	۰,۰۱۲۳	۰,۲۴۰۸	۰,۰۳۴۵	۰,۶۷۴۱
نمونه D آهک دولومیتی	۱۲,۳۹۴۲	۰,۰۱۷۷	۰,۲۷۸۵	۰,۰۴۹۵	۰,۷۷۹۹
نمونه E ۳۲۵ سنگ	۱۱,۲۱۹۹	۰,۰۲۷۴	۰,۳۳۵۵	۰,۰۷۶۶	۰,۹۳۹۳
نمونه F غبار سیکلون	۱۲,۴۰۹۰	۰,۰۱۶۴	۰,۲۳۳۶	۰,۰۴۵۹	۰,۶۵۴۱
نمونه G خاکستر کف	۱۲,۱۹۴۸	۰,۰۱۲۰	۰,۴۰۴۹	۰,۰۳۳۶	۱,۱۳۳۸
نمونه H خاکستر بادی	۹,۶۷۷۶	۰,۰۵۵۷	۰,۳۸۲۱	۰,۱۵۵۹	۰,۰۶۹۹
نمونه I خاکستر بادی	۱۱,۳۱۹۳	۰,۰۱۴۳	۰,۲۱۹۱	۰,۰۴۰۲	۰,۶۱۳۶
نمونه J هیدراته	۱۲,۴۱۱۱	۰,۰۲۴۴	۰,۲۹۹۴	۰,۰۶۸۴	۰,۸۳۸۴
نمونه K آهک هیدراته	۱۲,۵۴۷۷	۰,۰۰۶۹	۰,۱۸۷۵	۰,۰۱۹۳	۰,۵۲۴۹
نمونه L آهک زنده	۱۲,۴۳۳۱	۰,۰۲۶۰	۰,۱۷۶۷	۰,۰۷۲۸	۰,۴۹۴۹



## ۳۵ تعیین کربن و سولفور کل به روش احتراق مادون قرمز

### ۱-۳۵ دامنه کاربرد

۱-۱-۳۵ این روش آزمون برای اندازه‌گیری کربن یا سولفور یا هردو در آهک و سنگ آهک می‌باشد. همچنین برای اندازه‌گیری غبار گازهای خروجی کوره نیز پذیرفته شده است. این روش آزمون شامل اندازه‌گیری کربن و سولفور در محدوده غلظت مورد قبول ۰٫۱٪ تا ۱۳٪ کربن و ۰٫۰۵٪ تا ۳٪ سولفور می‌باشد.

۲-۱-۳۵ مقدار سولفور آهک‌هیدراته، هیدروکسیدها و نمونه‌هایی با رطوبت بالا را نمی‌توان با استفاده از کوره‌های القایی به شکل صحیح اندازه‌گیری نمود. مقدار قابل ملاحظه‌ای از  $SO_2$  که به دلیل آزاد شدن آب یا تولید آب در اثر احتراق، مرطوب شده‌اند با فیلتر غباری جدا می‌شود. این نمونه‌ها باید در یک کوره از نوع مقاومتی اندازه‌گیری شوند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری کربن، به‌طور مشابه، موثر نمی‌باشد. به دلیل مقدار رطوبت بالا در گازهای حاصل از احتراق، فیلترهای رطوبت باید اغلب بررسی شوند و در صورت لزوم تعویض گردند.

### ۲-۳۵ خلاصه روش آزمون

۱-۲-۳۵ نمونه‌ای از آهک، سنگ آهک یا غبار حاصل از دودکش کوره درون بوته‌سرامیکی وزن شده و ذرات تسریع‌کننده اضافه می‌گردد و بوته در کوره قرار داده می‌شود. در محیطی با اکسیژن خالص و در دمای بالای ایجادشده توسط کوره، نمونه ذوب شده و کربن به  $CO/CO_2$  و گوگرد به  $SO_2$  تبدیل می‌شود. گازهای حاصل از احتراق درون یک لوله خشک‌کننده جهت حذف رطوبت عبور داده شده و سپس به سمت تجزیه‌گر هدایت می‌شود. در تجزیه‌گر جریان‌گاز از سل‌های تشخیصی مادون قرمز گوگرد و کربن که در آن‌جا اندازه‌گیری انجام می‌شود عبور می‌نماید.

۲-۲-۳۵ هم کربن و هم گوگرد، بر اساس ماده‌ی مرجع یا ماده‌ی استاندارد حاوی کربن و گوگرد مشخص و اسنجی شده‌اند. این کار به دلیل تصحیح مشخصه‌های دستگاه داده شده و برای نمونه‌ی شاهد با توجه به تسریع‌کننده‌ها و بوته‌ها می‌باشد.

### ۳-۳۵ وسایل

### ۱-۳-۳۵ کوره

### ۱-۱-۳-۳۵ القایی

کوره‌القایی از طریق تامین انرژی سیم‌پیچ القاکننده‌ای که با نمونه و تسریع‌کننده‌ها در بوته‌ی سرامیکی واکنش نشان می‌دهد، کار می‌کند. توان موردنظر با استفاده از ولتاژ سیم‌پیچ و تسریع‌کننده‌های مورد استفاده در احتراق نمونه قابل کنترل می‌باشد. برخی وسایل، مجهز به ریوستا می‌باشند که برای کنترل توان ورودی

به سیم‌پیچ‌القایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این وسیله برای جلوگیری از گرم‌شدن بسیار سریع برخی نمونه‌ها در مراحل ابتدایی احتراق استفاده می‌شود. احتراق در جریانی از اکسیژن اتفاق می‌افتد که محصولات احتراق را از درون تله‌های مختلف غبار و رطوبت به سمت آشکارساز انتقال می‌دهد.

### ۲-۱-۳-۳۵ مقاومتی

کوره مقاومتی سیستم احتراق بازی است، که محیط اکسیژن را در دو ناحیه جداگانه میسر می‌سازد.

### ۲-۳-۳۵ آشکارساز

آشکارسازها، باید شامل یک یا چند آشکارکننده جذبی حالت جامد برای کربن و سولفور یا هردو آنها باشد. همراه بودن آشکارساز با کوره تا زمانی که تداخلی در اندازه‌گیری اتفاق نیفتاده امکان‌پذیر است.

**یادآوری** – هالوژن‌ها می‌توانند منشا مشکلات باشند، در این صورت یا در صورت احتمال حضور هالوژن‌ها توصیه می‌گردد که از تله هالوژن استفاده شود.

### ۳-۳-۳۵ بوته‌های احتراق

بوته‌ها باید دارای ضخامت و ظرفیت کافی برای نگهداری سرباره ذوب‌شده و تا حد ممکن دارای سولفور شاهد کم و مناسب باشند.

**هشدار ۱**– اندازه‌گیری زغال سنگ و آهک در کوره‌ی القایی همراه با خطر انفجار می‌باشد. گازهای قابل احتراق ممکن است در سیستم بسته‌ی درون سل IR<sup>۱</sup> جمع شوند. این نوع مواد باید در یک کوره‌ی مقاومتی اندازه‌گیری شوند. قبل از اندازه‌گیری هر نمونه دستورالعمل و احتیاط‌های سازنده را مطالعه نمایید.

**هشدار ۲**– تعویض لوله نوسانگر در محفظه الکتریکی کوره‌ی القایی فوق‌العاده خطرناک می‌باشد. این کار باید توسط اشخاص آموزش‌دیده انجام شود. احتمال بروز جراحت یا مرگ وجود دارد. قبل از اقدام جهت تعویض لوله، حتماً دستورالعمل و احتیاط‌های مربوطه را مشاهده نمایید.

### ۴-۳۵ واکنشگرها

از مواد شیمیایی توصیه‌شده توسط سازنده‌ی دستگاه یا معادل آنها استفاده نمایید.

## ۳۵-۵ واسنجی

### ۳۵-۵-۱ استانداردهای واسنجی

این روش آزمون و دستگاه باید به صورت روزانه یا بر اساس استانداردهای تعیین شده و با استفاده از استانداردهای مشخص سولفور و کربن واسنجی شوند.

### ۳۵-۵-۲ استاندارد تعیین شده

واسنجی دستگاه باید به صورت منظم (مطابق بند ۳۵-۶-۳) و با استفاده از یک استاندارد مشخص، مورد تایید قرار گیرد. استاندارد مشخص برای تشخیص تغییرات روش آزمون در هر زمان و برای تعیین عملکرد صحیح وسایل الکترونیکی مورد استفاده قرار می گیرد. استاندارد مشخص و واسنجی نمی توانند مشابه هم باشند. استانداردها باید با مقدار مشخصی از کربن یا سولفور یا هر دو آنها بوده، که با استفاده از یک روش آزمون مرجع مانند روش تعیین وزنی سولفور کل (مطابق بند ۲۴) و یا براساس تایید استاندارد ملی شناخته شده، تعیین شوند.

### ۳۵-۶ روش انجام آزمون

#### ۳۵-۶-۱ تنظیم دستگاهی

تمیزکاری و نگهداری های عمومی بر روی کوره و قطعات آشکارساز را مطابق دستورالعمل انجام دهید. توصیه می شود قبل از واسنجی دستگاه، حداقل تجزیه سه نمونه انجام شود.

#### ۳۵-۶-۲ فرایند واسنجی

۳۵-۶-۲-۱ نمونه های شاهد را تهیه و تجزیه نموده و مقادیر شاهد دستگاه را مجدداً تنظیم و نتایج را ثبت نمایید. با مقادیر شاهد قبلی مقایسه نموده و در صورت لزوم تکرار نمایید. نمونه های واسنجی را تهیه و تجزیه نموده و مقادیر دستگاه را مجدداً تنظیم نموده و نتایج را ثبت نمایید.

۳۵-۶-۲-۲ توصیه می گردد که یک استاندارد مشخص تهیه و به روش رایج تجزیه شود (بند ۳۵-۶-۳) را ببینید). این کار برای تعیین دقت نمونه های رایج تست شده طی فاصله های زمانی مشخص بر اساس آخرین واسنجی انجام شده می باشد.

۳۵-۶-۲-۳ برای نمونه های آزمایشگاهی مطابق بند ۳۵-۶-۳ عمل نمایید.

### ۳۵-۶-۳- روش کار برای نمونه

۳۵-۶-۳-۱ نمونه ها را با دقت ۰/۱ میلی گرم مطابق دستورالعمل سازنده برای دستگاه خاص وزن نمایید.

یادآوری- براساس یافته‌های مطالعاتی مشخص شده که پیش‌سوزاندن نمونه‌ها در دمای °C ۱۰۰۰ منجر به بازیافت غیرعادی سولفور می‌شود.

۳۵-۶-۳-۲ نمونه‌ها را درون دستگاه قرار داده و اندازه‌گیری را انجام دهید.

۳۵-۶-۳-۳ زمان اندازه‌گیری معمولاً ۶۵ ثانیه می‌باشد. این زمان با مشاهده یکپارچگی مواد و یافتن زمان مناسب برای نوع نمونه تحت آزمایش تعیین می‌گردد. در صورتی که اندازه‌گیری سولفور از زمان مورد انتظار تجاوز نماید، تعویض لوله رطوبت‌زدایی به علت احتمال رخ دادن جذب/دفع رطوبت، توسط SO<sub>2</sub> پیشنهاد می‌شود. به تنوع دستگاه‌ها و مواد توجه داشته باشید. ممکن است منحنی‌های دوتایی، وجود داشته باشد که بیانگر تاخیر در آزادسازی سولفور می‌باشد. در موارد مشکوک، دستگاه را با موادی با غلظت‌های شناخته شده کنترل نمایید.

یادآوری - لوله رطوبت‌زدایی که رطوبت یا ذرات را جمع‌آوری نموده، ممکن است تشکیل یک داده و زمان اندازه‌گیری را افزایش دهد. هنگام کار دستگاه می‌توان انتظار داشت زمان اندازه‌گیری به دلیل غبار و رطوبت حاصل از احتراق نمونه بیشتر شود. لوله بایستی در فواصل زمانی منظم تمیز یا جایگزین شود.

۳۵-۶-۳-۴ برای احتراق صحیح، بوته‌ی مربوطه را بررسی نمایید. سطح‌ناصاف یا ناهموار یا وجود باقی‌مانده‌هایی که نسوخته‌اند، بیانگر پایین بودن زیاد دمای کوره است.

۳۵-۶-۳-۵ بعد از هر اندازه‌گیری نتایج را یادداشت نموده و ادامه دهید. توصیه می‌شود نمونه‌ها تا تایید نتایج با استانداردهای تعیین شده نگه‌داشته شوند.

۳۵-۶-۳-۶ استاندارد تعیین شده را بعد از حداقل ۱۰ نمونه برای ارزیابی عملکرد دستگاه، تجزیه نمایید. در صورتی که اندازه‌گیری استاندارد تعیین شده مطابق رواداری مورد نظر نمی‌باشد (یادآوری را ببینید)، دلایل را پیدا نموده و مجدداً واسنجی نمایید.

یادآوری- برای اهداف این روش، رواداری بر مبنای نتایجی که منطبق با مقادیر گواهی شده و منتشر شده می‌باشد، انحراف استاندارد مقادیر گواهی شده‌ی استاندارد تعریف می‌گردد. استفاده از استانداردهای NIST [۱] یا قابل مقایسه توصیه می‌گردد.

۷-۳۵ دقت واریبی

دقت واریبی این آزمون مشخص نشده است.

## پیوست الف

### (اطلاعاتی)

#### تعیین مقدار آهن کل به روش تیتراسیون با پتاسیم پرمنگنات

##### الف - ۱ مقدمه

روش‌های آزمون زیر تنها اطلاعات منتشر شده هستند و مجموعه‌ای از روش‌های کلاسیک می‌باشند که در طول تاریخ به‌طور گسترده‌ای در صنعت استفاده می‌شدند. از آن‌جا که این روش‌ها به‌صورت محدود استفاده می‌شوند، از بدنه اصلی روش آزمون مرجع حذف شده‌اند. به این دلیل برخی از آزمایشگاه‌ها ممکن است هنوز هم مایل به انجام این آزمون‌های تجزیه‌ای باشند، که در این پیوست قرار داده شده‌است. دقت و اریبی برای این روش‌ها به‌دست نیامده‌است. بنابراین به کاربران توصیه می‌شود دقت آزمایشگاه‌های خود را توسعه داده و با مواد استاندارد مرجع بررسی نمایند.

##### الف - ۲ دامنه

به دلیل این که مقدار آزمون در این روش بیشتر است، تعیین مقادیر کم آهن را بادقت بیشتر امکان‌پذیر می‌سازد.

##### الف - ۳ خلاصه روش آزمون

نمونه در HCl حل شده و  $\text{SiO}_2$  آب از دست داده و با فیلتراسیون از نمک‌های محلول جدا می‌شود. مقدار کمی از آهن در باقی‌مانده نامحلول که در سولفوریک اسید حل شده از بین می‌رود، بعد از این که  $\text{SiO}_2$  با HF جدا می‌شود و آهن بازیابی با توده‌ای از آهن در پالایش اصلی ترکیب می‌شود. آهن با  $\text{SnCl}_2$  احیا شده و با محلول پتاسیم پرمنگنات تیترو می‌شود.

##### الف - ۴ محلول‌ها

##### الف - ۴-۱ محلول منگنز سولفات (۷۰ گرم در لیتر)

۷۰ گرم از کریستال منگنز سولفات را در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب حل کنید. ۱۴۰ میلی‌لیتر  $\text{H}_3\text{PO}_4$  و ۱۳۰ میلی‌لیتر  $\text{H}_2\text{SO}_4$  اضافه نمایید و آن را با آب تا حجم یک‌لیتر رقیق کنید.

##### الف - ۴-۲ محلول استاندارد پتاسیم پرمنگنات (۰/۰۵ نرمال)

الف - ۴-۲-۱ مقدار ۱/۶۰ گرم از پتاسیم پرمنگنات را در یک‌لیتر آب حل کرده و به آرامی در یک بشر به مدت ۲۰ دقیقه تا ۳۰ دقیقه بجوشانید، سرد کنید و تا یک‌لیتر رقیق نمایید. درب آن را بسته و اجازه دهید برای چند روز در تاریکی بماند. با آزیست خالص یا یک لایه پشم شیشه صاف کنید و با محلول سدیم اکسالات استاندارد، استاندارد کنید یا مطابق با بند های الف - ۴ - ۲ - ۲ تا الف - ۴ - ۲ - ۴ انجام دهید.

یادآوری - از پتاسیم‌دی‌کرومات به جای پتاسیم‌پرمنگنات در روش ۱۳-۴ می‌توان استفاده کرد.

الف-۴-۲-۲ مقدار ۰/۱۵ گرم سدیم‌اکسالات استاندارد را در دمای  $105^{\circ}\text{C}$  خشک کرده و به یک بشر ۴۰۰ میلی-لیتری انتقال دهید. ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول رقیق (5+95)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  که قبلاً به مدت ۱۰ دقیقه جوشیده است، اضافه کنید، تا دمای  $(27 \pm 3)^{\circ}\text{C}$  سرد کنید و آن را هم زده تا اکسالات حل شود. ۴۰ میلی‌لیتر تا ۴۲ میلی‌لیتر از محلول استاندارد پتاسیم‌پرمنگنات با سرعت ۲۵ میلی‌لیتر تا ۳۰ میلی‌لیتر در دقیقه اضافه کنید. به آرامی هم‌زده و اجازه دهید تا رنگ‌صورتی از بین برود (حدود ۶۰ ثانیه).

یادآوری - اگر رنگ‌صورتی ثابت بماند، نشان‌دهنده مصرف بیش از حد محلول پرمنگنات می‌باشد، محلول را دور ریخته و دوباره انجام دهید و از ابتدا مقدار کمتری از محلول پرمنگنات اضافه کنید.

الف-۴-۲-۲ محتویات بشر را تا  $60^{\circ}\text{C}$  حرارت دهید و تیتراسیون را در این دما با اضافه کردن محلول پرمنگنات کامل کنید تا رنگ‌صورتی کم‌رنگ برای ۳۰ ثانیه ثابت بماند. حداقل ۰/۵ میلی‌لیتر تا یک میلی‌لیتر قطره قطره به آن اضافه کنید تا زمانی که بی‌رنگ شود.

الف-۴-۲-۴ تقریباً یک میلی‌لیتر از محلول استاندارد پتاسیم‌پرمنگنات معادل ۰/۰۰۴ گرم از اکسیدفیریک می‌باشد. تعیین دقیق معادل  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به شرح زیر است:

$$N = (W/V) \times 14.925 \quad (\text{الف} - 1)$$

که در آن:

N نرمالیه محلول  $\text{KMnO}_4$ ؛

W جرم سدیم‌اکسالات بر حسب گرم؛

V حجم مصرفی پتاسیم‌پرمنگنات بر حسب میلی‌لیتر؛

۱۴/۹۲۵ گرم سدیم‌اکسالات معادل یک میلی‌لیتر از محلول پتاسیم‌پرمنگنات یک‌نرمال؛

$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{KMnO}_4 = N * 0.07984$ ، که ۰.۰۷۹۸۴ گرم  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  معادل یک میلی‌لیتر از محلول  $\text{KMnO}_4$  یک‌نرمال.

## الف-۵ روش انجام آزمون

الف-۵-۱ مقدار دو گرم تا پنج گرم (به مقدار آهن بستگی دارد) از نمونه آماده‌شده را داخل بشر بریزید و به آن ۲۵ میلی‌لیتر  $\text{HCl}(1+1)$  اضافه نمایید. پس از انحلال کامل محلول را تبخیر کنید تا خشک شود. به آن ۵۰ میلی‌لیتر  $\text{HCl}(1+4)$  اضافه نمایید، حرارت دهید تا نمک‌ها حل شود، رسوب باقی‌مانده که شامل  $\text{SiO}_2$  است را با کاغذصافی باندمتوسط (بدون خاکستر) صاف نمایید. سپس با آب گرم رسوب را چند مرتبه بشوید. کاغذصافی را نگه‌دارید. محلول صاف‌شده را گرم کنید تا بجوش آید، به آن چند قطره معرف متیل‌رد اضافه

نمایید، به سرعت آن قدر  $\text{NH}_4\text{OH}$  اضافه کنید تا رنگ محلول از قرمز به زرد تغییر کند. اجازه دهید رسوب ته- نشین شود، محلول را صاف کنید و رسوب را با آب گرم شستشو دهید. محتویات کاغذ صافی با  $\text{HCl}(1+3)$  گرم شستشو دهید. محلول صاف شده را نگاه دارید.

**الف-۵-۲** محتویات غیر قابل حل روی کاغذ صافی حاصل از مرحله قبل را که شامل  $\text{SiO}_2$  است را در یک بوته پلاتینی که در آن محلول  $\text{HCl}$  وجود دارد تبخیر نمایید. بدون برافروخته شدن، کاغذ صافی را به زغال تبدیل کنید. با حرارت کم، دمای خاکستر کاغذ را تا  $1000^\circ\text{C}$  در مدت ۱۵ دقیقه افزایش دهید. آن را سرد کنید و به آن یک میلی لیتر  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و ۱۰ میلی لیتر تا ۱۵ میلی لیتر  $\text{HF}$  اضافه نمایید و بخارات تری اکسید سولفور را تبخیر نموده، سرد کنید. محتویات بوته را با آب رقیق کنید و تا حل شدن نمک گرم کنید. محلول اسیدی را به توده محتویات محلول اصلی آهن اضافه نمایید.

**الف-۵-۳** محلول را تا نزدیکی نقطه جوش گرم کنید. با افزودن قطره قطره  $\text{SnCl}_2$  از یک پیپت آهن احیا می شود. به طور مداوم بشر را تکان دهید تا رنگ زرد یون فریک کاملاً ناپدید شود (یادآوری بند ۴-۳-۱۳ را ببینید). به آن دو قطره یا سه قطره از  $\text{SnCl}_2$  بیافزایید. اما نه بیشتر. بشر را با جریان آب سرد کنید. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول  $\text{HgCl}_2$  را به یکباره اضافه نمایید. محلول را هم زده و اجازه دهید سه دقیقه تا پنج دقیقه بماند (یادآوری بند ۴-۱۶-۱ را ببینید). محتویات ظرف را به یک بشر ۶۰۰ میلی لیتری تا یک لیتری انتقال دهید و باقی مانده را با ۳۰۰ میلی لیتر آب سرد و ۲۵ میلی لیتر محلول منگنز سولفات شستشو داده و به محلول اصلی اضافه کنید و با محلول پتاسیم پرمنگنات ۰/۰۵ نرمال تیترو کنید. تیترو کردن را با هم زدن مداوم به آرامی ادامه دهید، تا نقطه پایانی به رنگ صورتی دائمی به دست آید. همچنین این مراحل برای نمونه شاهد باید انجام شود.

#### الف-۶ روش محاسبه

درصد اکسید آهن را با تقریب ۰/۰۱ درصد با روش زیر محاسبه می شود:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = (A \times B) / C \times 100 \quad (\text{الف} - ۲)$$

که در آن:

A محلول مصرف شده پتاسیم پرمنگنات ۰/۰۵ نرمال بر حسب میلی لیتر؛

B جرم  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  معادل پتاسیم پرمنگنات بر حسب گرم؛

C جرم نمونه بر حسب گرم.

**الف-۷** دقت و اریبی - دقت و اریبی این روش به دست نیامده است.



## پیوست ب (اطلاعاتی)

### تعیین استرانسیم اکسید با سولفات (اتر) به روش وزنی

#### ب-۱ دامنه

در اینجا ممکن است روش‌های خاصی را برای تعیین مقدار استرانسیم یا تعیین کل کلسیم بیان کنیم. این روش آزمون برای تعیین SrO طرحی را ارائه می‌دهد که اجازه خواهد داد اصلاحی را برای درصد CaO به صورت آن چه که در بخش‌های قبلی به دست آمده بود انجام دهیم.

#### ب-۲ اصول کار روش آزمون

اکسیدهای قلیایی خاکی به نیترات تبدیل می‌شوند. اختلاف قابلیت انحلال کلسیم و استرانسیم نیترات برای جداسازی این دو فلز استفاده می‌شود. بعد از صاف کردن، استرانسیم نیترات ته‌نشین شده در آب حل شده، و رسوب استرانسیم با  $H_2SO_4$  جدا شده، سوزانده شده و به صورت استرانسیم سولفات ( $SrSO_4$ ) وزن می‌شود.

#### ب-۳ روش انجام آزمون

ب-۳-۱ اکسیدهای به دست آمده در روش وزن‌سنجی کلسیم اکسید را (بند ۵-۱-۴ را ببینید) به بشری با ظرفیت ۲۰ میلی‌لیتر انتقال دهید و آن را در  $HNO_3$  حل نمایید. آن را تبخیر کنید تا خشک شود و در دمای  $150^{\circ}C$  تا  $160^{\circ}C$  حرارت دهید. نیترات به طور کامل خشک شده را با مقدار مورد نیاز (تقریباً ۲ میلی‌لیتر) از مخلوط مساوی الکل خالص و اتر تا حل شدن نمک کلسیم مخلوط نمایید. محلول را در محلی ثابت به مدت یک شب نگه‌داشته و جهت جداسازی مواد نامحلول با ریزترین فیلتر ممکن صاف و با مخلوط الکل و اتر شستشو دهید.

**هشدار** - اترها با اکسید شدن در هوا تمایل زیادی به تشکیل پراکسید دارند که به شدت قابل انفجار است. اتر حاوی پراکسید نباید تقطیر شود، مگر این که پراکسید در ابتدا با عاملی مناسب مانند سدیم سولفات یا سولفات آهن از بین برود و نباید اجازه داده شود که مدت زیادی در آزمایشگاه بماند.

ب-۳-۲ اجازه دهید محتویات صافی در دمای محیط خشک شود، سپس چند میلی‌لیتر آب گرم از آن عبور دهید تا استرانسیم نیترات حل شود. چنددهم گرم از مقدار ته‌نشین شده ممکن است باقی بماند که متشکل از موادی غیر از آهک یا قلیایی خاکی است، که باید جرم این توده از جرم تعیین شده آهک به روش وزن‌سنجی کسر گردد (مطابق بند ۱۶).

**یادآوری** - اگر بتوانیم نشان دهیم که ناخالصی ها از شیشه بشر کوچکی که کلسیم و استرانسیم نیترات در آن تبخیر شده اند به دست آمده است این تصحیح لازم نیست.

**ب-۳-۳** محلول استرانسیم نیترات را در یک بشر کوچک ریخته و به آن چند قطره  $H_2SO_4$  اضافه نمایید و مقداری برابر با حجم محلول نیترات به آن الکل اضافه کنید. اجازه دهید رسوب استرانسیم سولفات در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت رسوب نماید.

**ب-۳-۴**  $SrSO_4$  را با کاغذ صافی کوچک صاف نموده و آن را با الکل ۵۰٪ بشویید. آن را در دمای پایین بسوزانید، سرد کنید، با  $H_2SO_4(1+1)$  مرطوب نمایید، تبخیر کنید تا خشک شود، دوباره بسوزانید و  $SrSO_4$  را وزن نمایید. در صورت نیاز سولفات با روش اسپکتروسکوپی برای تعیین مقادیر کم کلسیم و باریم آزمون شود.

#### **ب-۴ روش محاسبه**

**ب-۴-۱** وزن استرانسیم اکسید را به روش زیر محاسبه نمایید:

$$\%SrO = (A / B) \times 56.41 \quad (\text{ب-۱})$$

که در آن:

A جرم  $SrSO_4$  بر حسب گرم؛

B جرم نمونه اصلی بر حسب گرم؛

۵۶٫۴۱ نسبت مولکولی  $SrO$  به  $SrSO_4$  ضربدر صد.

**ب-۴-۲** درصد  $SrO$  را از درصد  $CaO$  به دست آمده از بند ۱۷ کسر کنید.

#### **ب-۵ دقت و اریبی**

این روش آزمون قبل از مطالعه روی دقت آن در استانداردها اجباری شد. به کاربر هشدار داده می شود اگر می خواهد دقت و اریبی این روش را بررسی نماید، از مواد مرجع استفاده نماید.

## پیوست پ

### (اطلاعاتی)

#### تعیین مقدار فسفر به روش تیتراسیون

##### پ-۱ دامنه

این روش آزمون تیتراسیون برای تعیین فسفر در نمونه های سنگ آهک، آهک زنده و آهک هیدراته می باشد. در این روش، وزن نمونه باید نسبتاً زیاد باشد زیرا این روش آزمون به مقدار کم فسفر حساس نیست.

##### پ-۲ اصول کار روش آزمون

نمونه را در نیتریک اسید رقیق حل کرده، محلول را صاف، باقی مانده را با سدیم کربنات ذوب نموده و محلول نیتریک اسید به آن اضافه نمایید. اگر سنگ حاوی بیش از ۳٪  $\text{SiO}_2$  باشد این کار را با  $\text{HF-HNO}_3$  انجام دهید. آمونیم مولیبدات به نیتریک اسید اضافه نمایید تا فسفر به صورت فسفومولیبدات رسوب نماید. فسفومولیبدات در مقدار اضافه تر از محلول استاندارد سدیم هیدروکسید حل می شود. این مقدار اضافی با اسید استاندارد و شناساگر فنل فتالین با روش تیتراسیون معکوس تیترا می شود.

##### پ-۳ محلول ها

##### پ-۳-۱ محلول آمونیم مولیبدات

##### پ-۳-۱-۱ محلول A

۴۰۰ میلی لیتر نیتریک اسید را با ۶۰۰ میلی لیتر آب مخلوط کرده سرد نمایید.

##### پ-۳-۱-۲ محلول B

۱۱۸ گرم مولیبدیک اسید ۸۵٪ را در ۴۰۰ میلی لیتر آب حل کرده و ۸۰ میلی لیتر  $\text{NH}_4\text{OH}$  اضافه نموده و سرد نمایید.

پ-۳-۱-۳ محلول B را به محلول A اضافه نموده، به طور کامل مخلوط نمایید و اجازه دهید ۲۴ ساعت بماند. قبل از استفاده به سرعت صاف نمایید.

##### پ-۳-۲ محلول پتاسیم نترات (۱۰ گرم بر لیتر)

ده گرم پتاسیم نترات را در آب جوشیده تازه که  $\text{CO}_2$  آن خارج شده حل کنید، سرد نموده آن را تا یک لیتر رقیق نمایید.

پ-۳-۳ محلول استاندارد سدیم هیدروکسید (۳،۰ نرمال)

۱۲ گرم سدیم هیدروکسید را در یک لیتر آب جوشیده‌ی تازه که CO<sub>2</sub> آن خارج شده حل کنید و سرد نمایید. ۱۰ میلی لیتر محلول اشباع شده باریم کلرید به آن بیافزایید (یادآوری را ببینید). محلول را چند ساعت تکان داده و صاف کنید. آن را در یک ظرف درپوش دار نگهداری نمایید تا از CO<sub>2</sub> موجود در هوا محافظت شود. در مجاورت فتالات اسید استاندارد مانند نمونه شماره ۸۴ استاندارد NIST [۱] یا بنزویک اسید، استانداردسازی نمایید.

یادآوری - Ba(OH)<sub>2</sub> به صورت BaCO<sub>3</sub> نامحلول رسوب می کند.

پ-۳-۳-۱ مقدار ۵ گرم یا ۶ گرم از تکه های کوچک پتاسیم هیدروژن فتالات اسید را تا نرمی ۱۰ امش نرم کرده و در دمای ۱۰۰°C خشک نمایید. آن را در ظرف شیشه‌ای درپوش دار قرار داده و بگذارید در خشکانه سرد شود.

پ-۳-۳-۲ یک گرم از آن را دقیق وزن نموده و به ارلن مایر ۵۰۰ میلی لیتری انتقال دهید.

پ-۳-۳-۳ ۵۰ میلی لیتر آب مقطر عاری از CO<sub>2</sub> را به آن افزوده تا به تدریج حل شود. ۳ قطره شناساگر فنل-فتالین به آن افزوده و با سدیم هیدروکسید تا ظهور رنگ صورتی تیترا نمایید.

پ-۳-۳-۴ نرمالیت سدیم هیدروکسید به صورت زیر محاسبه می شود:

$$N = W/V \times 204.228 \quad (\text{پ-۱})$$

که در آن:

N نرمالیت محلول سدیم هیدروکسید؛

W جرم پتاسیم فتالات اسید بر حسب گرم؛

V حجم سدیم هیدروکسید مصرفی بر حسب میلی لیتر؛

۲۰۴٫۲۲۸ وزن اکی‌والان گرم پتاسیم فتالات اسید.

پ-۳-۳-۵ معادل پنتوکسید فسفر محلول سدیم هیدروکسید بر حسب گرم بر لیتر به صورت زیر محاسبه می شود:

$$E = N \times 0.003086 \quad (\text{پ-۲})$$

که در آن:

E معادل P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> محلول NaOH؛

N نرمالیت محلول NaOH؛

۰٫۰۰۳۰۸۶ معادل P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> محلول NaOH یک نرمال g/mL.

**یادآوری -** فسفر به شکل آمونیم فسفومولیدات  $2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 12\text{MoO}_3$  واکنش می‌دهد. رسوبات با محلول NaOH به صورت زیر واکنش می‌دهد:



وزن معادل  $\text{P}_2\text{O}_5(0.003086)$  از تقسیم وزن مولکولی  $\text{P}_2\text{O}_5(141.96)$  بر ۴۶ (۴۶ مول سود در معادله) بر ۱۰۰۰ (تعداد میلی‌لیتر در یک لیتر). چون ترکیب واقعی رسوب تحت تاثیر شرایط تشکیل رسوب است، ضروری است که تمام جزییات روش به طور کامل شرح داده شود.

### پ-۳-۴ سولفوریک اسید استاندارد (۰/۱۵ نرمال)

حجم ۴۰ میلی لیتر  $\text{H}_2\text{SO}_4$  را با آب تازه جوشیده سرد تا یک لیتر رقیق کنید. در مقابل محلول سود استاندارد، استاندارد کنید. مشخص کردن نسبت قدرت محلول استاندارد سولفوریک اسید به محلول استاندارد سود با تقسیم حجم محلول سود به حجم محلول سولفوریک اسید مورد استفاده در تیتراسیون به دست می‌آید.

### پ-۴-۴ روش انجام آزمون

پ-۴-۱ ده گرم از نمونه آماده شده را با اضافه کردن ۸۰ میلی لیتر محلول رقیق  $\text{HNO}_3(1+1)$  و با حرارت دادن روی اجاق حل کنید. ۳۵۰ میلی لیتر نمک نیترات فریک  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O})$  (یادآوری را ببینید) و ۱۵ گرم آمونیم کلراید  $(\text{NH}_4\text{Cl})$  آمونیاکی اضافه کنید. مقدار ۵ میلی لیتر  $\text{NH}_4\text{OH}(1+1)$  هم بیشتر اضافه نمایید و تا جوش آمدن حرارت دهید، با کاغذ صافی باند متوسط صاف و با محلول رقیق  $\text{NH}_4\text{OH}(5+95)$  شستشو دهید. محلول زیر صافی را دور بریزید.

**یادآوری -** غلظت مقادیر کم فسفر در نمونه به آسانی با این روش تعیین می‌شود. ترکیبات آهن با فسفر  $\text{FePO}_4$  تشکیل می‌دهند که در  $\text{NH}_4\text{OH}$  نامحلول هستند و موجب می‌شود که نمونه مورد ارزیابی دقیقاً از بافت عناصر اصلی جدا شود.

پ-۴-۲ بشر حاوی رسوب را زیر قیف قرار دهید و در نوک مخروط کاغذ صافی با یک سیم پلاتینی سوراخی کوچک ایجاد کنید. ۲۵ میلی لیتر  $\text{HNO}_3(1+4)$  گرم روی کاغذ بریزید و با نیتریک اسید ۵٪ آهن آزاد شسته می‌شود. کاغذ را دور بیاندازید.

پ-۴-۳ محلول نیتریک اسید را تا خشک شدن تبخیر کنید و به نمک‌های خشک ۳۰ میلی لیتر آب حاوی مخلوط ۱۶۰ میلی لیتر  $\text{HNO}_3$  و ۴۰ میلی لیتر  $\text{HCl}(1+1)$  اضافه کرده و با اجاق تا خروج گازهای قهوه‌ای حرارت دهید و چند دقیقه حرارت را ادامه دهید. ۱۰۰ میلی لیتر آب اضافه کنید و بجوشانید.

پ-۴-۴ در یکارلن مایر ۵۰۰ میلی لیتری صاف کنید و با آب گرم شستشو دهید. باقی مانده را بسوزانید و سرد کنید، یک میلی لیتر از  $\text{HNO}_3$  و ۱۰ میلی لیتر از  $\text{HF}$  اضافه کنید و تا خشک شدن تبخیر کنید (یادآوری را ببینید). دوبار با نیتریک اسید تبخیر کنید تا همه  $\text{HF}$  خارج شود. باقی مانده را با مقدار اندکی سدیم-کربنات (۰/۵ گرم) ذوب کنید. در نیتریک اسید رقیق حل نمایید و به محلول صاف شده در ارلن مایر اضافه کنید.

یادآوری- اگر در نمونه  $\text{SiO}_2$  کمتر از ۳٪ باشد ترکیب باقی مانده با  $\text{HNO}_3$  و  $\text{HF}$  می تواند حذف شود.

پ-۴-۵ محلول نیتریک اسید را با  $\text{NH}_4\text{OH}$  خنثی کنید تا هیدروکسید آهن شروع به تشکیل شدن نماید. واکنش با نیتریک اسید به آرامی تا انحلال کامل رسوب انجام می شود. سپس یک میلی لیتر نیتریک اسید به ازای هر ۱۰۰ میلی لیتر محلول اضافه کنید. محلول را تا  $40^\circ\text{C}$  گرم نموده و ۴۰ میلی لیتر آمونیم مولیبدات (فیلتر شده) اضافه نمایید. درپوش ظرف را برداشته برای چند دقیقه تکان دهید و اجازه دهید به مدت ۱۲ ساعت بماند.

پ-۴-۶ با کاغذ صافی محلول را صاف کنید، ظرف را شسته و رسوب را پنج مرتبه با ۱۵ میلی لیتر از محلول پتاسیم نیترات بشوئید. سپس کاغذ را ۱۰ مرتبه با ۱۰ میلی لیتر از همان محلول شستشو دهید. کاغذ باید هر بار به دقت از لبه تا پایین شسته شود و اجازه دهید قبل از شستشو با بخش بعدی از محلول شستشو، محلول قبلی کاملاً تخلیه شود (محلول شستشو باید عاری از  $\text{CO}_2$  باشد).

پ-۴-۷ کاغذ و رسوب را به ظرف برگردانید. حدود ۱۵ میلی لیتر آب عاری از  $\text{CO}_2$  اضافه کنید و به اندازه-کافی محلول سدیم هیدروکسید استاندارد برای تجزیه رسوب اضافه کنید و حدود ۲ میلی لیتر بیشتر اضافه نمایید. میلی لیترهای محلول سود اضافه شده را ثبت کنید.

پ-۴-۸ درپوش ظرف را گذاشته و تکان دهید تا کاغذ متلاشی شود. درپوش و کناره های ظرف را با آب عاری از  $\text{CO}_2$  شستشو دهید، شش قطره از شناساگر فنل فتالین اضافه کنید و سدیم هیدروکسید اضافه شده را با سولفوریک اسید استاندارد تا ناپدید شدن رنگ صورتی، تیترا کنید. میلی لیتر اسید استاندارد را ثبت کنید.

#### پ-۵ روش محاسبه

یادآوری - وانادیم و تیتانیم در این روش مزاحمت ایجاد می کنند. اما مقدارشان در این دسته از مواد قابل توجه نیست.

پ-۵-۱ درصد  $\text{P}_2\text{O}_5$  به روش زیر تعیین می شود:

$$\%P_2O_5 = \{E(V_1 - V_2R)\} / W \times 100 \quad (\text{پ-۳})$$

که در آن:

- E معادل  $P_2O_5$  از محلول اسید (گرم بر میلی لیتر)؛  
V<sub>1</sub> محلول سود مصرفی بر حسب میلی لیتر؛  
V<sub>2</sub> محلول سولفوریک اسید مصرفی بر حسب میلی لیتر؛  
R نسبت قدرت محلول سود به محلول سولفوریک اسید؛  
W جرم نمونه بر حسب گرم.

#### پ-۶ دقت و اریبی

دقت و اریبی این روش آزمون تعیین نشده است.

**پیوست ت**  
**(اطلاعاتی)**  
**تعیین مقدار منگنز با بیسموت**

**ت-۱ دامنه**

این روش آزمون تیتراسیون، برای تعیین منگنز با حداقل غلظت  $0.05\%$  در آهک و نمونه‌های سنگ آهک به کار می‌رود.

**ت-۲ اصول کار روش آزمون**

بعد از انحلال نمونه، منگنز دوظرفیتی با سدیم بیسموتات در محلول نیتریک اسید به پرمنگنیک اسید، اکسید می‌شود، محلول را صاف کرده، با نیتریک اسید شستشو داده و مازاد آن را با محلول استاندارد پرمنگنات تیتراسیون کنید.

**ت-۳ وسایل**

ت-۳-۱ بوتله صافی - یک بوتله آزبست گوج یا یک صافی کراسیبل<sup>۱</sup> با تخلخل مناسب لازم است.

**ت-۴ واکنشگرها**

ت-۴-۱ سدیم بیسموتات - سدیم بیسموتات باید به اندازه کافی اکسیژن فعال معادل  $75\%$  سدیم بیسموتات داشته باشد.

ت-۴-۲ محلول آمونیم فروسولفات ( $12$  گرم در لیتر) -  $12$  گرم از محلول  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  را در یک لیتر از  $H_2SO_4 (5+95)$  سرد، حل کنید.

ت-۴-۳ استاندارد کردن محلول آمونیم فروسولفات - اندازه‌گیری در یک ارلن‌مایر  $250$  میلی‌لیتری، با  $50$  میلی‌لیتر از نیتریک اسید سرد ( $3+97$ ) انجام می‌شود. حدود نیم گرم سدیم بیسموتات، با  $50$  میلی‌لیتر از نیتریک اسید سرد ( $3+97$ ) رقیق کنید و با آزبست یا یک صافی کراسیبل با تخلخل مناسب، صاف کنید. به محلول صاف شده  $50$  میلی‌لیتر از محلول آمونیم فروسولفات اضافه نمایید و با محلول استاندارد پتاسیم پرمنگنات تا ظهور رنگ صورتی تیتراسیون کنید. نسبت (R) محلول استاندارد پرمنگنات به محلول استاندارد آمونیم فروسولفات را با تقسیم کردن حجم مصرفی پتاسیم پرمنگنات به حجم مصرفی محلول آمونیم فروسولفات تیتراسیون به دست آورید.

---

1 - Crucible



ت-۴-۴ نیتریک اسید (۳+۹۷)

ت-۴-۵ محلول استاندارد پتاسیم پرمنگنات (۰/۰۵ نرمال) - مطابق روش استاندارد محلول تهیه شده در تعیین آهن کل (بند ۱۳ را ببینید) عمل نمایید.

### ت-۵ روش انجام آزمون

ت-۵-۱ ده گرم از نمونه را در ۱۰۰ میلی لیتر نیتریک اسید (۱+۱) حل کرده، صاف کنید، باقی مانده را با آب-گرم بشویید. باقی مانده را در بوته پلاتینی بسوزانید، با کمی سدیم کربنات ذوب کنید و محلول نیتریک اسید مذاب را به محلول صاف شده اضافه کنید.

ت-۵-۲ محلول را تا ۱۵۰ میلی لیتر رقیق کنید و ۰/۵ گرم سدیم بیسموتات اضافه کرده، چند دقیقه حرارت دهید تا رنگ صورتی ناپدید شود و  $MnO_2$  رسوب کند. اگر  $MnO_2$  رسوب نکرد بیسموتات بیشتری اضافه نمایید.

ت-۵-۳ به آرامی به محلول شفاف محلول آمونیم فروسولفات (۱۲ گرم در لیتر) اضافه کنید تا  $MnO_2$  حل شود. محلول را بجوشانید تا دود قهوه‌ای خارج شود. آن را  $10^{\circ}C$  تا  $15^{\circ}C$  سرد کنید و ۰/۵ گرم تا ۱/۵ گرم سدیم بیسموتات (یا میزان ۲۶ برابر وزن منگنز موجود) اضافه و به مدت یک دقیقه آن را تکان دهید. ۵۰ میلی-لیتر نیتریک اسید سرد (۳+۹۷) اضافه کنید و با آزیست یا یک صافی کراسیبل با تخلخل مناسب صاف نمایید. با ۵۰ میلی لیتر از نیتریک اسید سرد (۳+۹۷) تا بی‌رنگ شدن شستشو دهید.

ت-۵-۴ به اندازه کافی محلول آمونیم فروسولفات (۱۲ گرم در لیتر) را با استفاده از بورت اضافه کنید تا به طور کامل رنگ پرمنگنات از بین برود و سپس ۱/۰ میلی لیتر تا ۲/۰ میلی لیتر بیشتر اضافه کنید. بورت را بخوانید. آهن اضافه را با پرمنگنات ۰/۰۵ نرمال تا ظهور رنگ صورتی کم رنگ تیترا کنید.

### ت-۶ روش محاسبه

درصد منگنز به روش زیر تعیین می‌شود:

$$\%Mn = (V_1R - V_2)N / W \times 1.0988 \quad (\text{ت-۱})$$

که در آن:

$V_1$	حجم مصرفی محلول آمونیم فروسولفات بر حسب میلی لیتر؛
$R$	نسبت قدرت محلول پتاسیم پرمنگنات به محلول آمونیم فروسولفات؛
$V_2$	حجم مصرفی محلول پتاسیم پرمنگنات بر حسب میلی لیتر؛
$N$	نرمالیه محلول پتاسیم پرمنگنات؛

W جرم نمونه برحسب گرم؛  
۱,۰۹۸۸ منگنز معادل پرمنگنات  $\times ۰.۱۰۰$ .

ت-۷ دقت و اریبی

دقت و اریبی این روش تعیین نشده است.

**پیوست ث**  
**(اطلاعاتی)**  
**تیتراسیون آهن با پرمنگنات**

**ث-۱ دامنه**

به علت وجود انواع دیگر کانی‌های کربنی، تعیین مقدار یون آهن در سنگ‌های کربنات، اگر غیرممکن نباشد، مشکل است. اگر میزان این مواد زیاد نباشد، یا محلول رنگی با اسید ایجاد نشود، بعضی اوقات علی‌رغم این موضوع نتایج قابل قبولی به دست می‌آید. اگر هم چنین باشد نتایج حاصل فقط نشانگر آهن محلول است نه آهن کل.

**ث-۲ اصول کار روش آزمون**

نمونه سنگ آهک با سولفوریک اسید رقیق در بخار یا اتمسفر  $CO_2$  تجزیه شده و یون آهن محلول با پتاسیم-پرمنگنات تیتر می‌شود. در صورت عدم وجود مواد کربن دار، تعیین آهن در باقی مانده نامحلول امکان پذیر است. آهن فلزی، اگر به صورت کوبیده داده شود به صورت آهن فرو تعیین می‌شود و باید اقدامات احتیاطی برای جلوگیری از آلودگی انجام شود.

**ث-۳ محلول‌ها**

**ث-۳-۱ محلول استاندارد پتاسیم پرمنگنات (۰/۰۵ نرمال)**

به روش استاندارد تعیین یون آهن تهیه می‌شود (مطابق بند ۱۳).

**ث-۳-۲ محلول شناساگر دی فنیل آمین سولفونات**

۰/۲ گرم از دی فنیل آمین سولفونات را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل کنید.

**ث-۳-۳ محلول استاندارد پتاسیم دی کرومات (۰/۰۲۸ نرمال)**

۲/۷۲۸ گرم از پتاسیم دی کرومات خشک استاندارد یا نوع خالص دیگر آن را توزین و تا حجم دولیتر در بالن-حجمی رقیق کنید. این محلول معادل ۰/۰۲ گرم  $FeO$  در میلی لیتر است.

**ث-۴ روش انجام آزمون**

**ث-۴-۱ در غیاب ماده کربن دار**

ث-۴-۱-۱ چند گرم از نمونه آماده شده را در ارلن ۲۵۰ میلی لیتری وزن کنید. ۲۵ میلی لیتر آب اضافه کرده و تا زمانی که هوا از آن خارج شود بجوشانید. در حالی که هنوز می جوشد کمی  $H_2SO_4(1+1)$  یک باره اضافه

کنید تا جوشش متوقف شود. دوباره کمی (چند میلی لیتر) سولفوریک اسید اضافه کنید (یادآوری را ببینید) کلسیم سولفات رسوب کرده، اما آهن هنوز در محلول باقی مانده است. سپس شعله را کنار گذاشته درب ارلن را با یک چوب پنبه محکم که وسط آن قیف شیردار تعبیه شده، کاملاً ببندید. هنگامی که ارلن سرد شد، یا تقریباً سرد، آب سرد را با احتیاط وارد قیف نمائید. شیر قیف را باز نموده و تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر تا ۱۵۰ میلی لیتر آب وارد ارلن کنید. (یادآوری ۲ را ببینید) فوراً محلول یون آهن در ارلن را با پتاسیم پرمنگنات ۰/۰۵ نرمال تیتر کنید (یادآوری ۳ را ببینید). یون فرو به بیشترین میزان تولید می شود. در غیر این صورت تماماً، به کربنات تبدیل می شود.

**هشدار-** اگر در اضافه کردن سولفوریک اسید دقت نشود، ممکن است محتویات ارلن فوران نماید.

**یادآوری ۱-** با کربنات و بدون کمک گرما، محلول به طور کامل تجزیه می شود. ممکن است محلول در ارلن پر شده از CO<sub>2</sub> تجزیه شود، از اسید سرد استفاده کنید. تا تجزیه و خطر حمله سیلیکات در صورت حضور کاهش یابد.

**یادآوری ۲-** احتیاط در حذف هوا ضرورتی ندارد. در اکثر موارد در حضور H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> اکسیداسیون یون آهن به کندی صورت می گیرد. با باز کردن شیر، برداشتن چوب پنبه و ریختن آب سرد، به طور معمول فشار داخلی با فشار خارجی کاملاً یکسان می شود.

**یادآوری ۳-** در غیاب MnO<sub>2</sub> روش تیتر با پتاسیم دی کرومات جایگزین شده و HCl به جای H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> استفاده می شود. به همین علت، جداسازی نمک کلسیم نامحلول لازم نیست و روش مناسبی برای تعیین مقدار آهن در باقی مانده نامحلول می باشد.

#### ث-۴-۲ یون فرو در باقی مانده نامحلول در غیاب ماده کربن دار

ث-۴-۲-۱ محلول تیتراسیون را با کاغذ صافی با باند متوسط صاف کنید (ث-۴-۱-۱). باقی مانده را به طور کامل به کاغذ انتقال داده و با آب گرم بشویید. محتویات کاغذ را به بوتله پلاتینی بزرگی (ظرفیت ۸۰ میلی لیتری تا ۱۰۰ میلی لیتری) با پوششی جفت شده با اتصالات پلی پروپیلین شفاف و داشتن یک لوله پلاستیکی برای ورود CO<sub>2</sub> و قیف پلاستیکی کوچک برای افزودن اسید و خروج بخارات و گازها، انتقال دهید.

ث-۴-۲-۲ حجم ۱۸ میلی لیتر H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(۱+۱) و آب عاری از هوا اضافه کنید تا زمانی که بوتله حداقل نیمه پر شود. یکسیم کوچک پلاتینی برای جلوگیری از انفجار بگذارید. پوشاننده داخل بوتله را محکم جفت کنید، و CO<sub>2</sub> را به مدت حداقل ۱۰ دقیقه از مخلوط عبور دهید تا به تدریج جوش بیاید. به محض جوش آمدن و خروج بخار جریان گاز CO<sub>2</sub> را متوقف کنید و فوراً ۷ میلی لیتر HF با قیف اضافه کنید و به آرامی به مدت ۱۰ دقیقه تا ۱۵ دقیقه بجوشانید تا تجزیه کامل شود.

ث-۴-۲-۳ یک بشر ۸۰۰ میلی لیتری با محتویات ۵۰۰ میلی لیتر آب عاری از هوا، ۱۲ گرم بوریک اسید و ۲۰ میلی لیتر  $H_2SO_4(1+3)$  آماده کنید. به سرعت درپوش را برداشته و محتویات را به بشر ۸۰۰ میلی لیتری انتقال دهید. با کمک میله همزن بوته و درپوش را از ظرف بیرون آورده و با آب شستشو دهید. سه قطره تا پنج قطره شناساگر سدیم دی فنیل آمین سولفونات اضافه کنید و با محلول استاندارد پتاسیم دی کرومات تا ایجاد رنگ بنفش به مدت ۲۰ ثانیه تا ۳۰ ثانیه تیترا کنید.

یاد آوری - پتاسیم دی کرومات به علت سرعت واکنش پایین تر با مواد آلی نسبت به پتاسیم پرمنگنات، ترجیح داده می شود.

#### ث-۴-۳ یون فرو در حضور مواد نامحلول کربن دار

ث-۴-۳-۱ مقدار دو گرم تا پنج گرم از نمونه تهیه شده را، در یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری بریزید. با یک لوله، بخار  $CO_2$  را در آن دمیده و محلول رقیق  $H_2SO_4(1+1)$  را اضافه نموده، تا محلول از جوشش بیفتد. سپس چند میلی لیتر دیگر اضافه کنید. برای تجزیه سنگ آهک در صورت نیاز محلول را حرارت دهید (یاد آوری ۱ را ببینید) و به سرعت (یاد آوری ۲ را ببینید) با آبست یا پشم شیشه صاف نمایید (در فضای حاوی کربن دی-اکسید، اگر مقدار آهن زیاد باشد). چندبار باقی مانده را با آب شستشو داده و فوراً با پتاسیم پرمنگنات ۰/۰۵ نرمال تیترا کنید باقی مانده را دور بیندازید (یاد آوری ۳ را ببینید).

یاد آوری ۱- در صورت استفاده از عوامل تحریک کننده فعال برای سنگ آهک حرارت دادن ضروری نیست اما حرارت دادن برای دولومیت ضروری است.

یاد آوری ۲- نکته مهم این است که اسید بیشتر از مقدار مورد نیاز بکار نرود و سریعاً صاف شود.

یاد آوری ۳- تعیین یون فرو در مواد نامحلول به دلیل مخلوط شدن با مواد آلی، معمولاً ارزشی ندارد.

#### ث-۵ روش محاسبه

درصد  $FeO$  را به روش زیر محاسبه کنید:

$$\%FeO = V \times N \times 7.184 / W \quad (\text{ث} - ۱)$$

که در آن:

V حجم تیترا کننده (پتاسیم دی کرومات - پتاسیم پرمنگنات) بر حسب میلی لیتر؛

N نرمالیه محلول پتاسیم پرمنگنات یا پتاسیم دی کرومات؛

W جرم نمونه بر حسب گرم؛

۷/۱۸۴ معادل وزن  $FeO \times 1.00$ .

#### ث-۶ دقت و اریبی

دقت و اریبی این روش آزمون تعیین نشده است.

## پیوست ج (اطلاعاتی)

### تعیین مقدار کلسیم اکسید آزاد در آهک هیدراته با کلسیم بالا

#### ج-۱ دامنه

این روش آزمون جهت تعیین میزان کلسیم اکسید آزاد در آهک هیدراته با کلسیم بالا می‌باشد که این مقدار قادر است با بخار در فشار اتمسفر هیدراته شود.

#### ج-۲ خلاصه روش آزمون

ج-۲-۱ این روش آزمون بر اساس تعیین افزایش وزن کلسیم اکسید است که با بخار در فشار اتمسفر هیدراته شده و به کلسیم هیدرکسید تبدیل می‌گردد.

ج-۲-۲ نمونه خشک شده، تحت بخار در فشار اتمسفر قرار داده می‌شود و بعد از خشک کردن مجدد، از روی افزایش وزن نمونه، مقدار کلسیم اکسید آزاد به دست می‌آید.

#### ج-۳ وسایل

ج-۳-۱ گرم‌خانه خشک کننده مجهز به ترموستات کنترلی، دارای هوای داخلی عاری از  $CO_2$ .

ج-۳-۲ ترازوی آزمایشگاهی بادقت چهاررقم اعشار.

ج-۳-۳ حمام بخار مطابق شکل ج ۱.

#### ج-۴ روش انجام آزمون

ج-۴-۱ یک ارلن مایر خشک و تمیز ۱۰۰ میلی لیتری را با ترازو وزن کرده و وزن آن را یادداشت نمایید.

یادآوری - از آغاز تا انتهای آزمایش را بدون مکث و تاخیر انجام دهید.

ج-۴-۲ به ارلن سه گرم تا پنج گرم آهک را با یک قیف اضافه نموده، به طوری که تمام آهک به داخل ارلن منتقل شود و روی قیف چیزی باقی نماند. نمونه را مجدداً جهت تعیین دقیق وزن آن، توزین نمایید.

یادآوری - در تمام مدت آزمایش به جز عملیات توزین، خشک کردن و یا تبخیر کردن درب ارلن باید کاملاً بسته باشد.

ج-۴-۳ ارلن را در گرمخانه قرار داده، دما را به مدت ۳۰ دقیقه در  $120^{\circ}\text{C}$  به طور ثابت تنظیم کنید. درب ظرف را برداشته و در خشکانه سرد نموده و وزن کنید.

یادآوری - هوای داخل گرمخانه با قراردادن ظرف محتوی آهک سودا، آهک نده و یا جاذب مناسب  $\text{CO}_2$  دیگر، عاری از  $\text{CO}_2$  می شود.

ج-۴-۴ ظرف نمونه را به مدت ۳۰ دقیقه در حمام-بخار قرار دهید. ظرف را در طی بخاردهی با درپوش سوراخدار محافظت کنید. ارلن را به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  داخل گرمخانه قرار دهید، سپس در خشکانه خنک نموده و توزین نمایید.

ج-۴-۵ تمام وزن ها را تا چهار رقم اعشار ثبت کنید.

ج-۵ روش محاسبه

ج-۵-۱ درصد آب آزاد و کلسیم اکسید آزاد را به روش زیر محاسبه کنید:

$$\text{درصد آب آزاد} = [(W_1 - W_2) / S] \times 100 \quad (\text{ج-۱})$$

$$\text{درصد CaO آزاد} = \frac{(W_3 - W_2) \times 3.114}{S} \times 100$$

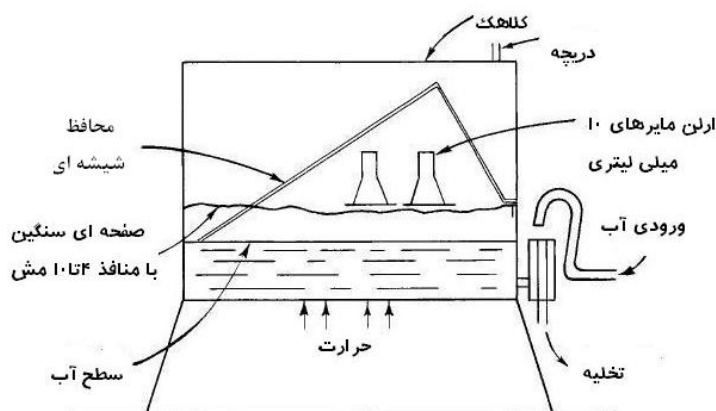
که در آن:

$W_1$  جرم نمونه و ظرف قبل از خشک شدن؛

$W_2$  جرم نمونه و ظرف بعد از خشک شدن؛

$W_3$  جرم نمونه و ظرف بعد از بخاردهی و خشک شدن؛

$S$  جرم نمونه.



شکل ج ۱- حمام بخار

پیوست چ  
(اطلاعاتی)  
کتابنامه

[1] National Institute of Standards and Technology (NIST), 100Bureau Dr., Stop 3460, Gaithersburg, MD 20899-3460