

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 11144:2015

ISO 5889:1983

Xuất bản lần 1

**QUẶNG VÀ TINH QUẶNG MANGAN - XÁC ĐỊNH
HÀM LƯỢNG NHÔM, ĐỒNG, CHÌ VÀ KẼM -
PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ
NGỌN LỬA**

*Manganese ores and concentrates - Determination of aluminium, copper, lead and zinc contents
- Flame atomic absorption spectrometric method*

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 11144:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 5889:1983.

TCVN 11144:2015 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC102 *Quặng sắt* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Quặng và tinh quặng mangan - Xác định hàm lượng nhôm, đồng, chì và kẽm - Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

Manganese ores and concentrates - Determination of aluminium, copper, lead and zinc contents - Flame atomic absorption spectrometric method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa để xác định hàm lượng nhôm, đồng, chì và kẽm có trong quặng và tinh quặng mangan.

Phương pháp này áp dụng cho dải hàm lượng của:

- nhôm từ 0,1 % (khối lượng) đến 4,0 % (khối lượng);
- đồng từ 0,005 % (khối lượng) đến 1,0 % (khối lượng);
- chì từ 0,005 % (khối lượng) đến 1,0 % (khối lượng);
- kẽm từ 0,005 % (khối lượng) đến 0,25 % (khối lượng).

Tiêu chuẩn này được sử dụng cùng với TCVN 11142 (ISO 4297).

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 10548-1 (ISO 4296-1), *Quặng mangan – Lấy mẫu – Phần 1: Lấy mẫu đơn*.

TCVN 10548-2 (ISO 4296-2), *Quặng mangan – Lấy mẫu – Phần 2: Chuẩn bị mẫu*.

TCVN 11142 (ISO 4297), *Quặng và tinh quặng mangan – Phương pháp phân tích hóa học – Hướng dẫn chung*.

3 Nguyên tắc

Phân hủy phần mẫu thử bằng cách xử lý với axit clohydric và axit nitric.

Sau khi làm bay hơi dung dịch lọc các cặn không tan, giữ lại dịch lọc làm dung dịch chính. Nung giấy lọc có chứa cặn. Xử lý bằng axit flohydric và axit sulfuric. Cho nung chảy bằng hỗn hợp nung chảy. Hòa tan khối chảy trong axit clohydric và gộp dung dịch thu được với dung dịch chính.

Phun dung dịch vào ngọn lửa của máy đo phổ hấp thụ nguyên tử, sử dụng đèn đốt không khí/axetylen đối với đồng, chì và kẽm và đèn đốt dinitơ oxit/axetylen đối với nhôm.

So sánh các độ hấp thụ thu được với các độ hấp thụ thu được từ các dung dịch đường chuẩn.

4 Thuốc thử

4.1 Hỗn hợp nung chảy: ba phần kali carbonat và một phần axit boric.

4.2 Axit nitric, ρ 1,40 g/ml.

4.3 Axit sulfuric, ρ 1,84 g/ml.

4.4 Axit clohydric, ρ 1,19 g/ml.

4.5 Axit flohydric, dung dịch 40 % (khối lượng), ρ 1,14 g/ml.

4.6 Axit clohydric, pha loãng 1 + 1.

4.7 Axit clohydric, pha loãng 1 + 50.

4.8 Nhôm, dung dịch chuẩn tương ứng 1 g Al/l.

Hòa tan 0,5000 g nhôm có độ tinh khiết cao (độ tinh khiết 99,99 %) bằng cách cho 25 ml axit clohydric (4.4) có gia nhiệt. Khi đã hòa tan, để dung dịch nguội, sau đó chuyển vào bình định mức dung tích 500 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 1 mg Al.

4.9 Chì, dung dịch chuẩn tương ứng 1 g Pb/l.

Hòa tan 1,0000 g chì có độ tinh khiết cao (tinh khiết 99,999 %) bằng cách cho 10 ml axit nitric (4.2) đã pha loãng 1 + 4 có gia nhiệt. Khi đã hòa tan, để dung dịch nguội, sau đó chuyển vào bình định mức dung tích 1000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 1 mg Pb.

4.10 Chì, dung dịch chuẩn tương ứng 0,05 g Pb/l.

Chuyển 25 ml dung dịch chì tiêu chuẩn (4.9) vào bình định mức dung tích 500 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 0,05 mg Pb.

4.11 Đồng, dung dịch chuẩn tương ứng 0,1 g Cu/l.

Hòa tan 0,100 0 g đồng có độ tinh khiết cao (tinh khiết 99,99 %) bằng cách cho thêm 5 ml axit nitric (4.2) có gia nhiệt. Khi đã hòa tan, để dung dịch nguội, sau đó chuyển vào bình định mức dung tích 1 000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 0,1 mg Cu.

4.12 Kẽm, dung dịch chuẩn tương ứng 0,1 g Zn/l.

Hòa tan 0,100 0 g kẽm có độ tinh khiết cao (tinh khiết 99,99 %) bằng cách cho thêm vào 10 ml axit clohydric (4.6) có gia nhiệt. Khi đã hòa tan, để dung dịch nguội, sau đó chuyển vào bình định mức dung tích 1 000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 0,1 mg Zn.

4.13 Dung dịch nền

Cân 12,50 g mangan có độ tinh khiết cao và 1,25 g sắt có độ tinh khiết cao cho vào trong cốc dung tích 1 500 ml và hòa tan trong 625 ml axit clohydric (4.6) và 25 ml axit nitric (4.2) có gia nhiệt. Cho thêm 18,75 g kali carbonat và 6,25 g axit boric và gia nhiệt để hòa tan. Để dung dịch nguội, chuyển vào bình định mức dung tích 1 000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

CHÚ THÍCH: Dung dịch nền phải hoàn toàn không chứa các nguyên tố đang được xác định.

4.14 Các dung dịch đường chuẩn đồng, chì, kẽm và nhôm

Từ các dung dịch chuẩn của đồng (4.11), chì (4.9, 4.10), kẽm (4.12) và nhôm (4.8), chuẩn bị các dung dịch đường chuẩn như sau:

Cho 40 ml dung dịch nền (4.13) vào từng bình trong số các bình định mức dung tích 100 ml. Cho thêm thể tích của các dung dịch chuẩn của đồng (4.11), chì (4.9, 4.10), kẽm (4.12) và nhôm (4.8) như qui định trong Bảng 1, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều (xem chú thích của Bảng 1).

Bảng 1 – Các dung dịch chuẩn cho thêm vào để chuẩn bị các dung dịch đường chuẩn

Al		Cu		Pb				Zn	
Dung dịch chuẩn 1 mg/ml (4.8)	Hàm lượng trong dung dịch đường chuẩn	Dung dịch chuẩn 0,1 mg/ml (4.11)	Hàm lượng trong dung dịch đường chuẩn	Dung dịch chuẩn 1 mg/ml (4.9)	Hàm lượng trong dung dịch đường chuẩn	Dung dịch chuẩn 0,05 mg/ml (4.10)	Hàm lượng trong dung dịch đường chuẩn	Dung dịch chuẩn 0,1 mg/ml (4.12)	Hàm lượng trong dung dịch đường chuẩn
ml	µg/ml	ml	µg/ml	ml	µg/ml	ml	µg/ml	ml	µg/ml
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,0	10	1,0	1,0	1,0	10	1,0	0,5	1,0	1,0
2,5	25	2,5	2,5	2,5	25	2	1	1,5	1,5
5,0	50	5,0	5,0	5,0	50	6	3	2,0	2,0
10,0	100	7,5	7,5	7,5	75	14	7	2,5	2,5
15,0	150	10,0	10,0	10,0	100	20	10	3,0	3,0

CHÚ THÍCH: Dải xác định của các nguyên tố có thể khác nhau đối với từng thiết bị. Chú ý các tiêu chí tối thiểu qui định tại 5.2. Đối với các thiết bị có độ nhạy cao, có thể sử dụng các phần mẫu nhỏ hơn hoặc các dung dịch chuẩn được pha loãng hơn.

5 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và

5.1 Chén platin

5.2 Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử, được trang bị đèn đốt không khí/axetylen và đèn đốt dinitơ oxit/axetylen.

Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử được sử dụng trong phương pháp này là đạt yêu cầu nếu phù hợp các tiêu chí sau:

- Độ nhạy tối thiểu* – độ hấp thụ của dung dịch đường chuẩn có nồng độ cao nhất (xem 4.14) ít nhất bằng 0,3;
- Độ tuyến tính* – độ dốc của đường chuẩn bao trùm 20 % dải nồng độ phía trên (biểu thị bằng sự thay đổi độ hấp thụ) không nhỏ hơn 0,7 của các giá trị độ dốc ở 20 % dải nồng độ phía dưới khi xác định theo cùng phương pháp;
- Độ ổn định tối thiểu* – độ lệch chuẩn của độ hấp thụ của dung dịch đường chuẩn có nồng độ cao nhất và độ lệch chuẩn của độ hấp thụ của dung dịch bổ chính đường chuẩn, được tính từ số lượng đủ lớn các phép đo lặp lại, phải nhỏ hơn tương ứng 1,5 % và 0,5 % giá trị trung bình của độ hấp thụ của dung dịch đường chuẩn có nồng độ cao nhất.

Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử phải được nối với máy ghi biểu đồ và/hoặc máy đọc hiện số và có khả năng đo độ hấp thụ tại các bước sóng sau:

Nhôm 309,3 nm

Đồng 324,8 nm

Chì 283,3 nm

Kẽm 213,8 nm

6 Lấy mẫu

Lấy mẫu quặng mangan theo TCVN 10548-1 (ISO 4296-1) và chuẩn bị mẫu theo TCVN 10548-2 (ISO 4296-2).

7 Cách tiến hành

7.1 Chú ý về an toàn

Tuân thủ các hướng dẫn của nhà sản xuất về quá trình đốt và tắt ngọn lửa đinitơ oxit/axetylen để tránh các nguy cơ cháy nổ. Cần đeo kính màu an toàn khi ngọn lửa đang cháy.

7.2 Phần mẫu thử

Cân khoảng 2 g mẫu thử.

7.3 Xác định

7.3.1 Phân hủy phần mẫu thử

Cho phần mẫu thử (7.2) vào trong cốc dung tích 200 ml, làm ẩm bằng nước, hòa tan trong 40 ml axit clohydric (4.6) có gia nhiệt, duy trì thể tích không đổi bằng cách cho thêm nước. Sau khi phân hủy phần mẫu thử, cho thêm 2 ml axit nitric (4.2). Đun sôi dung dịch cho đến khi không còn các oxit nitơ bay ra, sau đó làm bay hơi dung dịch đến khô. Cho thêm 10 ml axit clohydric (4.6) vào cặn khô và lại làm bay hơi đến khô. Hòa tan lại các muối bằng cách gia nhiệt với 10 ml axit clohydric (4.4) và cho thêm 20 ml nước nóng. Lọc phần cặn trên giấy lọc trung bình có chứa ít bột giấy lọc [trước đó đã rửa bằng axit clohydric nóng (4.7) và nước]. Cẩn thận lấy tất cả các hạt bám dính bằng que thủy tinh có đầu bịt cao su, và rửa cốc thử bằng nước. Rửa giấy lọc và cặn bằng axit clohydric nóng (4.7), sau đó bằng nước nóng cho đến khi màu vàng của giấy lọc biến mất. Giữ lại dịch lọc (dung dịch chính).

7.3.2 Xử lý cặn

Cho giấy lọc và cặn vào chén platin (5.1). Đốt giấy lọc và cặn tại nhiệt độ dưới 600 °C. Để nguội chén, làm ẩm cặn bằng hai hoặc ba giọt nước và cho vào 1 ml axit sulfuric (4.3) và cho thêm từ 5 ml đến 7 ml axit flohydric (4.5). Làm bay hơi từ từ để loại bỏ silic oxit và sau đó bốc khói để loại bỏ lượng axit sulfuric dư. Nung tại khoảng 600 °C. Để nguội, cho thêm 2,0 g hỗn hợp nung chảy (4.1) vào chén và nung chảy trong lò múp hoặc trên đèn đốt Mecker, sau đó nung tại 1 000 °C trong 5 min.

Để nguội, chuyển chén có khối chảy vào cốc dung tích 200 ml ban đầu, cho thêm 10 ml axit clohydric (4.6) và hòa tan khối chảy có gia nhiệt. Lấy chén ra và rửa (thể tích dung dịch không lớn hơn 50 ml).

Gộp dung dịch thu được với dung dịch chính (7.3.1), tiến hành lọc, lọc qua giấy lọc trung bình có chứa ít bột giấy lọc [trước đó đã rửa bằng axit clohydric nóng (4.7) và nước] nếu cần.

7.3.3 Chuẩn bị dung dịch thử

Chuyển dung dịch (7.3.2) vào bình định mức dung tích 200 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

Sử dụng dung dịch này đối với các hàm lượng nhôm dưới 1,50 % (khối lượng), các hàm lượng đồng đến 0,1 % (khối lượng), chỉ trong tất cả các dải hàm lượng và các hàm lượng kẽm dưới 0,025 % (khối lượng).

Đối với các hàm lượng nhôm trên 1,50 % (khối lượng), các hàm lượng kẽm trên 0,025 % (khối lượng), và hàm lượng đồng trên 0,1 % (khối lượng), chuyển một phần của dung dịch này (xem Bảng 2) vào bình định mức dung tích 100 ml, cho thêm lượng tương ứng của dung dịch nền (4.13), pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

Để chuẩn bị dung dịch trắng, hòa tan 1 g mangan có độ tinh khiết cao và 0,1 g sắt có độ tinh khiết cao trong 40 ml axit clohydric (4.6) trong cốc dung tích 200 ml. Thực hiện pháp thử trắng qua tất cả các bước phân tích.

Bảng 2 – Hướng dẫn pha loãng dung dịch thử

Nguyên tố	Hàm lượng dự kiến của nguyên tố có trong mẫu	Phần mẫu	Dung dịch nền (4.13) phải cho vào	Hàm lượng nguyên tố trong dung dịch đo
	% (khối lượng)	ml	ml	µg/ml
Al	0,1 đến 1,5	–	–	10 đến 150
	1,5 đến 3,0	50	20	75 đến 150
	3,0 đến 4,0	25	30	75 đến 100
Zn	0,005 đến 0,025	–	–	0,5 đến 2,5
	0,025 đến 0,05	50	20	1,25 đến 2,5
	0,05 đến 0,1	20	32	1,0 đến 2,0
	0,1 đến 0,25	10	36	1,0 đến 2,5
Cu	0,005 đến 0,1	–	–	0,5 đến 10
	0,1 đến 1,0	10	36	1,0 đến 10

7.3.4 Điều chỉnh máy đo phổ hấp thụ nguyên tử

Tối ưu hóa tín hiệu của thiết bị như mô tả tại 5.2. Đặt bước sóng đối với nhôm (309,3 nm), đồng (324,8 nm), chì (283,3 nm) hoặc kẽm (213,8 nm) để thu được độ hấp thụ tối thiểu. Sử dụng hỗn hợp không khí/axetylen (với đèn đốt thích hợp) để xác định đồng, chì và kẽm. Điều chỉnh nhiên liệu và đèn đốt sau 10 min gia nhiệt để thu được độ hấp thụ lớn nhất khi phun dung dịch đường chuẩn có nồng độ cao nhất (xem 4.14).

Phun nước và dung dịch đường chuẩn để chắc chắn là số đọc không bị trôi và sau đó điều chỉnh số đọc ban đầu cho nước về độ hấp thụ zero.

7.3.5 Các phép đo phổ

Phun nước cho đến khi lại thu được số đọc ban đầu. Phun dung dịch đường chuẩn và dung dịch thử cuối cùng theo thứ tự độ hấp thụ tăng dần, bắt đầu tiến hành với dung dịch thử trắng, dung dịch đường chuẩn zero và dung dịch thử cuối cùng đang được phun tại các điểm thích hợp trong các dãy.

Khi đã thu được tín hiệu ổn định đối với từng dung dịch, ghi lại các số đọc. Phun nước giữa các lần phun từng dung dịch đường chuẩn và dung dịch thử. Lặp lại các phép đo ít nhất hai lần nữa.

Nếu cần thiết thì chuyển đổi các giá trị trung bình của các số đọc đối với từng dung dịch đường chuẩn về độ hấp thụ. Thu được độ hấp thụ thực của từng dung dịch đường chuẩn bằng cách trừ đi độ hấp thụ trung bình của dung dịch đường chuẩn zero. Theo cách tương tự, thu được độ hấp thụ thực của dung dịch thử bằng cách trừ đi độ hấp thụ của dung dịch thử trắng.

Dựng đường chuẩn bằng cách vẽ các giá trị độ hấp thụ thực của các dung dịch đường chuẩn theo các nồng độ của Al, Cu, Pb, Zn, tính bằng microgam trên mililit. Chuyển đổi các số đọc độ hấp thụ thực của dung dịch thử về microgam của Al, Cu, Pb, Zn trên mililit bằng phương pháp đường chuẩn.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính kết quả

Hàm lượng nhôm (Al), đồng (Cu), chì (Pb) hoặc kẽm (Zn), biểu thị bằng phần trăm khối lượng, tính theo công thức sau:

$$\frac{C \times V}{m_1 \times 10^4} \times K$$

trong đó

C là nồng độ của nhôm, đồng, chì hoặc kẽm trong dung dịch thử nhận được từ đường chuẩn, tính bằng microgam trên mililit;

V là thể tích cuối cùng của dung dịch thử, tính bằng mililit;

m_1 là khối lượng của phần mẫu thử tương ứng lượng mẫu của dung dịch thử, tính bằng gam;

K là hệ số chuyển đổi để biểu thị hàm lượng nhôm, đồng, chì hoặc kẽm ở trạng thái khô.

8.2 Sai số cho phép của kết quả giữa các phép xác định hai lần

Bảng 3 – Sai số cho phép đối với hàm lượng đồng hoặc chì

Hàm lượng đồng hoặc chì	Sai số cho phép	
	Ba phép xác định hai lần	Hai phép xác định hai lần
% (khối lượng)	% (khối lượng)	% (khối lượng)
Từ 0,005 đến 0,01	0,004	0,003
Từ 0,01 đến 0,02	0,006	0,005
Từ 0,02 đến 0,05	0,008	0,007
Từ 0,05 đến 0,10	0,015	0,010
Từ 0,10 đến 0,20	0,025	0,020
Từ 0,20 đến 0,50	0,040	0,030
Từ 0,50 đến 1,0	0,050	0,040

Bảng 4 – Sai số cho phép đối với hàm lượng kẽm

Hàm lượng kẽm	Sai số cho phép	
	Ba phép xác định hai lần	Hai phép xác định hai lần
% (khối lượng)	% (khối lượng)	% (khối lượng)
Từ 0,005 đến 0,01	0,004	0,003
Từ 0,01 đến 0,02	0,006	0,005
Từ 0,02 đến 0,05	0,008	0,007
Từ 0,05 đến 0,10	0,015	0,010
Từ 0,10 đến 0,25	0,025	0,020

Bảng 5 – Sai số cho phép đối với hàm lượng nhôm

Hàm lượng nhôm	Sai số cho phép	
	Ba phép xác định hai lần	Hai phép xác định hai lần
% (khối lượng)	% (khối lượng)	% (khối lượng)
Từ 0,10 đến 0,20	0,025	0,02
Từ 0,20 đến 0,50	0,04	0,03
Từ 0,50 đến 1,0	0,05	0,04
Từ 1,0 đến 2,0	0,07	0,06
Từ 2,0 đến 4,0	0,15	0,10

8.3 Hệ số oxit

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ [% (khối lượng)]} = 1,889\,5 \times \text{Al [% (khối lượng)]}$$