

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 11148:2015**

**ISO 7953:1985**

Xuất bản lần 1

**QUẶNG VÀ TINH QUẶNG MANGAN - XÁC ĐỊNH  
HÀM LƯỢNG CANXI VÀ MAGIE - PHƯƠNG PHÁP ĐO  
PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ NGỌN LỬA**

*Manganese ores and concentrates -  
Determination of calcium and magnesium contents -  
Flame atomic absorption spectrometric method*

**HÀ NỘI - 2015**

**Lời nói đầu**

**TCVN 11148:2015** hoàn toàn tương đương với ISO 7953:1985.

**TCVN 11148:2015** 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 canxi và magie - Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

*Manganese ores and concentrates - Determination of calcium and magnesium 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 các hàm lượng canxi và/hoặc magie có trong quặng và tinh quặng mangan.

Phương pháp này áp dụng cho các loại quặng có hàm lượng canxi từ 0,01 % (khối lượng) đến 15,0 % (khối lượng) và hàm lượng magie từ 0,01 % (khối lượng) đến 4 % (khối lượng).

Tiêu chuẩn này được sử dụng cùng với 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 11148 (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 và loại nước, lọc các cặn không tan, giữ lại dịch lọc làm dung dịch chính.

Đốt giấy lọc có chứa cặn. Xử lý với axit flohydric và axit sulfuric. Nung chảy cùng hỗn hợp nung chảy. Hòa tan khối chảy trong axit clohydric và gộp dung dịch thu được với dung dịch chính.

Hút dung dịch này vào ngọn lửa của máy đo phổ hấp thụ nguyên tử khi có mặt của lantan, sử dụng đèn đốt dinitơ oxit/axetylen đối với canxi và đèn đốt không khí/axetylen đối với magie.

## TCVN 11148:2015

So sánh các độ hấp thụ thu được của canxi và/hoặc magie với các độ hấp thụ thu được từ các dung dịch đường chuẩn.

CHÚ THÍCH: Nếu sử dụng ngọn lửa dinitơ oxit để xác định magie, thì độ nhạy sẽ giảm theo hệ số khoảng bằng 3.

### 4 Thuốc thử

Các dung dịch chuẩn phải được bảo quản trong các chai polyten.

Trước khi sấy khô và cân, bất kỳ sự oxy hóa nhẹ nào trên bề mặt của mangan và magie đều phải tẩy bỏ bằng cách rửa trong axit clohydric loãng, nước cất và axeton.

4.1 Axit clohydric,  $\rho$  1,19 g/ml.

4.2 Axit clohydric, pha loãng 1 + 1.

4.3 Axit clohydric, pha loãng 1 + 50.

4.4 Axit nitric,  $\rho$  1,40 g/ml.

4.5 Axit sulfuric,  $\rho$  1,84 g/ml.

4.6 Axit flohydric,  $\rho$  1,14 g/ml.

4.7 Hỗn hợp nung chảy: gồm ba phần khối lượng kali carbonat và một phần khối lượng axit boric.

#### 4.8 Dung dịch nền

Hòa tan 12,50 g mangan [độ tinh khiết 99,95 % (khối lượng)] và 1,25 g sắt [độ tinh khiết > 99,9 % (khối lượng)], 18,75 g kali carbonat và 6,25 g axit boric bằng cách cho 625 ml axit clohydric (4.2) và 25 ml axit nitric (4.4) khi đang gia nhiệt. Để nguội, chuyển vào bình định mức dung tích 1000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

4.9 Dung dịch lantan clorua, chứa 100 g La/l.

Hòa tan 26,6 g lantan clorua heptanhydrat ( $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) trong nước, pha loãng đến 100 ml và lắc đều.

1 ml dung dịch này chứa 0,1 g La.

4.10 Canxi, dung dịch chuẩn tương ứng 50 mg Ca/l.

Hòa tan 2,497 5 g canxi carbonat (đã sấy tại 200 °C) trong 50 ml axit clohydric, pha loãng 1 + 4, khi gia nhiệt. Khi đã hòa tan hoàn toàn, để nguội, pha loãng bằng nước đến 1000 ml trong bình định mức và lắc đều.

Chuyển 25 ml dung dịch này 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 50  $\mu\text{g}$  Ca.

#### 4.11 Magie, dung dịch chuẩn tương ứng 25 mg Mg/l.

Hòa tan 0,1000 g magie (tinh khiết 99,95 %) trong 20 ml axit clohydric (4.2) khi gia nhiệt. Khi đã hòa tan hoàn toàn, để nguội, pha loãng bằng nước đến 1000 ml trong bình định mức và lắc đều.

Chuyển 5 ml dung dịch này vào bình định mức dung tích 200 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 25  $\mu\text{g}$  Mg.

## 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 ngọn lửa, được trang bị đèn đốt không khí/axetylen và đèn đốt dinitơ oxit/axetylen.

Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa 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 7.4) tối thiểu là 0,3;
- Độ tuyến tính* – độ dốc của đường hiệu chuẩn bao trùm 20 % dải nồng độ phía trên (biểu thị bằng sự thay đổi của độ hấp thụ) không nhỏ hơn 0,7 của giá trị độ dốc ở 20 % dải nồng độ phía dưới khi được xác định theo cùng phương pháp;
- Độ ổn định tối thiểu* – độ lệch chuẩn độ hấp thụ của dung dịch đường chuẩn có nồng độ cao nhất và độ lệch chuẩn độ hấp thụ của các dung dịch đường chuẩn zero, mỗi độ lệch được tính từ một số lượng đủ lớn các phép đo lặp lại, phải nhỏ hơn tương ứng 1,5 % và 0,5 % giá trị trung bình độ hấp thụ của dung dịch có nồng độ cao nhất.

Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử nên 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:

Canxi 422,7 nm

Magie 285,2 nm

## 6 Lấy mẫu và các mẫu thử

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

**Cảnh báo - 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.**

### 7.1 Phần mẫu thử

Cân khoảng 2 g mẫu thử.

### 7.2 Xử lý phần mẫu thử

#### 7.2.1 Phân hủy phần mẫu thử

Cho phần mẫu thử (7.1) vào trong cốc dung tích 250 ml, làm ẩm bằng vài giọt nước và hòa tan trong 40 ml axit clohydric (4.2) có gia nhiệt.

Sau khi hòa tan phần mẫu thử, cho thêm 2 ml axit nitric (4.4), đun sôi dung dịch cho đến khi các oxit của nitơ ngừng bay ra, sau đó làm bay hơi dung dịch đến khô.

Cho thêm 10 ml axit clohydric (4.1) vào cặn khô và lại làm bay hơi đến khô. Đun các muối trên bếp điện tại 130 °C trong khoảng từ 40 min đến 60 min. Sau khi nguội, cho thêm 20 ml axit clohydric (4.1), đun để hòa tan các muối, cho thêm 50 ml đến 60 ml nước nóng và lọc qua giấy lọc trung bình có chứa ít bột giấy lọc [trước đó đã rửa bằng axit clohydric nóng (4.3) và nước].

Cẩn thận lấy tất cả các hạt bám dính bằng que thủy tinh có đầu bịt cao su hoặc giấy lọc ẩm. Rửa giấy lọc và cặn ba hoặc bốn lần bằng axit clohydric (4.3), sau đó vài lần bằng nước và giữ lại dịch lọc (dung dịch chính).

#### 7.2.2 Xử lý cặn

Cho giấy lọc và cặn vào chén platin (5.1) và đốt tại nhiệt độ từ 500 °C đến 600 °C. Để chén nguội, làm ẩm bằng vài giọt nước, cho thêm 1 ml axit sulfuric (4.5) và từ 5 ml đến 10 ml axit flohydric (4.6), và làm bay hơi đến khi ngừng bốc khói axit sulfuric. Đốt cặn tại nhiệt độ từ 400 °C đến 500 °C. Để chén nguội, cho thêm 2,0 g hỗn hợp nung chảy (4.7) vào cặn và nung trên đèn Mecker hoặc trong lò múp cho đến khi thu được khối chảy trong (khoảng 1000 °C trong 5 min).

Hòa tan khối chảy trong 10 ml axit clohydric (4.2) trong cốc dung tích 200 ml 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 (7.2.1).

CHÚ THÍCH: Nếu tại bước này thấy dung dịch đục thì tiến hành lọc qua giấy lọc có chứa ít bột giấy, giấy lọc đã rửa bằng axit clohydric nóng (4.3) và nước.

### 7.2.3 Chuẩn bị dung dịch thử

Chuyển dung dịch (7.2.2) vào bình định mức dung tích 200 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều. Chuyển một lượng phù hợp của dung dịch này (xem Bảng 1) vào bình định mức dung tích 100 ml hoặc 200 ml, cho thêm các lượng của dung dịch lantan clorua (4.9) và dung dịch nền như thể hiện trên Bảng 1; pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

### 7.3 Chuẩn bị phép thử trắng

Để chuẩn bị dung dịch trắng, hòa tan 1 g mangan [độ tinh khiết 99,95 % (khối lượng)] và 0,1 g sắt [độ tinh khiết lớn hơn 99,9 % (khối lượng)] trong 40 ml axit clohydric (4.2) trong cốc dung tích 200 ml. Thực hiện phép thử trắng qua tất cả các bước phân tích.

Bảng 1 – Hướng dẫn pha loãng dung dịch thử

Nguyên tố	Hàm lượng dự kiến của nguyên tố trong mẫu	Phần mẫu 1	Pha loãng phần mẫu 1	Phần mẫu 2	Pha loãng phần mẫu 2	Dung dịch lantan clorua (4.9) phải cho vào	Dung dịch nền (4.8) phải cho vào	Hàm lượng nguyên tố trong dung dịch đo
	% (khối lượng)	ml	ml	ml	ml	ml	ml	µg/ml
Ca	0,01 đến 0,1	50	100	–	–	5	0	0,5 đến 5,0
	0,1 đến 0,5	25	100	–	–	5	10	2,5 đến 12,5
	0,5 đến 2,5	10	200	–	–	10	36	2,5 đến 12,5
	2,5 đến 5,0	20	100	10	100	5	19	5,0 đến 10,0
	5,0 đến 15,0	20	200	20	200	10	36	5,0 đến 15,0
Mg	0,01 đến 0,02	50	100	–	–	5	0	0,5 đến 1,0
	0,02 đến 0,05	25	100	–	–	5	10	0,5 đến 1,25
	0,05 đến 0,2	10	100	–	–	5	16	0,5 đến 2,0
	0,2 đến 0,4	5	100	–	–	5	18	1,0 đến 2,0
	0,4 đến 1,0	20	100	10	100	5	19	0,8 đến 2,0
	1,0 đến 2,0	20	200	20	200	10	38	1,0 đến 2,0
	2,0 đến 4,0	20	200	10	200	10	39	1,0 đến 2,0

### 7.4 Chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn

#### 7.4.1 Các dung dịch đường chuẩn canxi và magie

Chuẩn bị các dung dịch đường chuẩn từ dung dịch canxi chuẩn (4.10) và dung dịch magie chuẩn (4.11) như sau:

Chuẩn bị một loạt các bình định mức dung tích 100 ml, cho vào từng bình các lượng dung dịch chuẩn canxi (4.10) và dung dịch chuẩn magie (4.11) phù hợp theo Bảng 2, cho 5ml dung dịch lantan clorua (4.9) và 20 ml dung dịch nền (4.8), pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

**Bảng 2 – Chuẩn bị dung dịch đường chuẩn canxi và magie**

Ca				Mg	
Phần trăm dự kiến có trong mẫu [% (khối lượng)]				Phần trăm dự kiến có trong mẫu [% (khối lượng)]	
0,01 đến 0,1		0,1 đến 15		0,01 đến 4	
Dung dịch chuẩn 50 mg/l (4.10)	Hàm lượng trong dung dịch đường chuẩn	Dung dịch chuẩn 50 mg/l (4.10)	Hàm lượng trong dung dịch đường chuẩn	Dung dịch chuẩn 25 mg/l (4.11)	Hàm lượng trong dung dịch đường chuẩn
ml	µg/ml	ml	µg/ml	ml	µg/ml
1	0,5	2	1,0	2	0,5
2	1,0	4	2,0	3	0,75
3	1,5	6	3,0	4	1,0
6	3,0	10	5,0	6	1,5
10	5,0	20	10,0	8	2,0
		30	15,0		

CHÚ THÍCH: Dải xác định của canxi và magie 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.

#### 7.4.2 Dung dịch đường chuẩn zero

Chuyển 20 ml dung dịch nền (4.8) vào bình định mức dung tích 100 ml, cho thêm 5 ml dung dịch lantan clorua (4.9), pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

#### 7.5 Đường chuẩn và xác định

##### 7.5.1 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 canxi (422,7 nm), hoặc magie (285,2 nm) để thu được độ hấp thụ nhỏ nhất. Sau 10 min gia nhiệt, điều chỉnh nhiên liệu và đèn đốt để thu được độ hấp thụ lớn nhất trong khi vẫn phun dung dịch đường chuẩn có nồng độ cao nhất (xem 7.4.1).

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.

##### 7.5.2 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 hiệu



chuẩn zero (7.4.2) và dung dịch thử cuối cùng 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 dung dịch đường chuẩn và dung dịch thử. Lặp lại các phép đo ít nhất hai lần nữa.

Nếu cần 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. Dụng cụ đường chuẩn bằng cách vẽ các giá trị độ hấp thụ thực của các dung dịch đường chuẩn theo khối lượng của canxi hoặc magie, tính bằng microgam trên mililit.

Chuyển đổi các số đọc độ hấp thụ thực của dung dịch thử về microgam của canxi hoặc magie trên mililit bằng phương pháp đường chuẩn.

## 8 Biểu thị kết quả

### 8.1 Tính kết quả

Hàm lượng của canxi hoặc magie, biểu thị bằng phần trăm khối lượng, tính theo công thức sau:

$$\frac{\rho V}{m \times 10^4} \times K$$

trong đó

- $\rho$  là nồng độ của của canxi hoặc magie trong dung dịch thử, tính bằng microgam trên mililit;
- $V$  là thể tích cuối cùng của dung dịch thử, tính bằng mililit;
- $m$  là khối lượng của mẫu thử có trong thể tích của dung dịch thử, tính bằng gam;
- $K$  là hệ số chuyển đổi để biểu thị hàm lượng canxi hoặc magie 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 canxi

Hàm lượng canxi	Sai số cho phép	
	Ba phép xác định hai lần	Hai phép xác định hai lần
% (khối lượng)	% (khối lượng)	% (khối lượng)
Từ 0,01 đến 0,10	0,007	0,006
Từ 0,10 đến 0,25	0,03	0,025
Từ 0,25 đến 0,50	0,08	0,07
Từ 0,50 đến 1,0	0,12	0,10
Từ 1,0 đến 2,0	0,17	0,15
Từ 2,0 đến 5,0	0,25	0,20
Từ 5,0 đến 8,0	0,35	0,30
Từ 8,0 đến 15,0	0,45	0,40

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

Hàm lượng magie	Sai số cho phép	
	Ba phép xác định hai lần	Hai phép xác định hai lần
% (khối lượng)	% (khối lượng)	% (khối lượng)
Từ 0,01 đến 0,05	0,006	0,005
Từ 0,05 đến 0,25	0,012	0,01
Từ 0,25 đến 0,5	0,06	0,05
Từ 0,5 đến 1,0	0,09	0,07
Từ 1,0 đến 2,0	0,12	0,10
Từ 2,0 đến 4,0	0,15	0,12