

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 4653-2:2009

ISO 2597-2:2008

Xuất bản lần 1

**QUẶNG SẮT - XÁC ĐỊNH TỔNG HÀM LƯỢNG SẮT -
PHẦN 2: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ SAU KHI KHỬ
BẰNG TITAN (III) CLORUA**

*Iron ores - Determination of total iron content -
Part 2: Titrimetric methods after titanium(III) chloride reduction*

HÀ NỘI - 2009

Lời nói đầu

TCVN 4653-2 : 2009 hoàn toàn tương đương với ISO 2597-2 : 2008.

TCVN 4653-2 : 2009 do Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC102/SC2 Quặng sắt – Phân tích hoá học biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 4653 (ISO 2597) bao gồm các tiêu chuẩn sau:

TCVN 4653-1 : 2008 (ISO 2597-1 : 2006) Quặng sắt – Xác định tổng hàm lượng sắt – Phần 1: Phương pháp chuẩn độ sau khi khử bằng thiếc(II) clorua

TCVN 4653-2 : 2009 (ISO 2597-2 : 2008) Quặng sắt – Xác định tổng hàm lượng sắt – Phần 2: Phương pháp chuẩn độ sau khi khử bằng titan(III) clorua

Quặng sắt – Xác định tổng hàm lượng sắt – Phần 2: Phương pháp chuẩn độ sau khi khử bằng titan(III) clorua

*Iron ores – Determination of total iron content –
Part 2: Titrimetric method after titanium(III) chloride reduction*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định hai phương pháp chuẩn độ, không có thủy ngân để xác định tổng hàm lượng sắt trong quặng sắt, sử dụng kali dicromat sau khi khử sắt(III) bằng thiếc(II) clorua và titan(III) clorua. Sau đó chất khử dư được oxy hóa bằng dung dịch kali dicromat (phương pháp 1) hoặc axit perchloric (phương pháp 2).

Cả hai phương pháp này áp dụng cho dải hàm lượng sắt từ 30 % (khối lượng) đến 72 % (khối lượng) trong quặng sắt nguyên khai, tinh quặng và sắt kết khối, kể cả các sản phẩm thiêu kết.

CẢNH BÁO: Tiêu chuẩn này có thể liên quan đến các vật liệu, thao tác và thiết bị nguy hại. Tiêu chuẩn này không đề cập những vấn đề về an toàn liên quan đến việc sử dụng chúng. Trách nhiệm của người sử dụng tiêu chuẩn này là phải thiết lập các quy tắc phù hợp về sức khỏe, an toàn và xác định các giới hạn cho phép trước khi sử dụng.

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 6398-0 : 1998 (ISO 31-0 : 1992), *Các đại lượng và đơn vị - Phần 0: Nguyên tắc chung.*

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

TCVN 7151 (ISO 648), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh - Pipet một mức.*

TCVN 7153 (ISO 1042), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh - Bình định mức.*

TCVN 8245 (ISO/IEC Guide 35), *Mẫu chuẩn – Nguyên tắc chung và nguyên tắc thống kê trong chứng nhận).*

TCVN 4653-2 : 2009

ISO 2596, *Iron ores - Determination of hygroscopic moisture in analytical sample - Gravimetric, Karl Fischer and mass-loss methods* (Quặng sắt - Xác định độ hút ẩm trong mẫu phân tích - Phương pháp khối lượng, phương pháp Karl Fischer và phương pháp hao hụt khối lượng).

ISO 3082, *Iron ores - Sampling and sample preparation procedures* (Quặng sắt - Quy trình lấy mẫu và chuẩn bị mẫu).

3 Nguyên tắc

3.1 Phân hủy phần mẫu thử

3.1.1 Phân hủy bằng axit

Đối với mẫu chứa không quá 0,05 % (khối lượng) vanadi, phần mẫu thử được xử lý với axit clohydric trong môi trường có thiếc clorua và lọc cạn, nung và xử lý với axit flohydric và axit sulfuric. Nung chảy hỗn hợp với kali disulfat và hòa tan khối chảy trong nước và axit clohydric sau đó trung hòa bằng dung dịch amoniac. Lọc kết tủa, rửa trong nước, hòa tan trong axit clohydric và gộp vào dung dịch sắt chính, xử lý bằng kali permanganat và làm bay hơi.

3.1.2 Nung chảy - lọc

Đối với mẫu chứa hơn 0,05 % (khối lượng) vanadi, phần mẫu thử được nung với hỗn hợp chất trợ cháy, hòa tan khối chảy được trong nước và kết tủa được lọc, rửa bằng dung dịch natri hydroxit, hòa tan trong axit clohydric và làm bay hơi.

3.2 Chuẩn độ sắt

Phần sắt(III) được khử bằng thiếc(II) clorua và phần sắt(III) còn lại được khử bằng titan(III) clorua. Chất khử dư được oxy hóa bằng dung dịch kali dicromat loãng (phương pháp 1) hoặc axit perchloric loãng (phương pháp 2). Sắt đã khử được chuẩn độ bằng dung dịch kali dicromat, sử dụng natri diphenylaminsulfonat làm chất chỉ thị.

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử loại tinh khiết phân tích và chỉ dùng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

	Phương pháp
4.1 Axit clohydric, ρ từ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml.	1 và 2
4.2 Axit clohydric, ρ từ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 1 + 1.	1 và 2
4.3 Axit clohydric, ρ từ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 1 + 12.	1 và 2

	Phương pháp
4.4 Axit clohydric, ρ từ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 2 + 100.	1 và 2
4.5 Axit flohydric, 40 % khối lượng (ρ 1,13 g/ml), hoặc 48 % khối lượng (ρ 1,19 g/ml).	1 và 2
4.6 Axit sulfuric, ρ 1,84 g/ml.	1 và 2
4.7 Axit sulfuric, ρ 1,84 g/ml, pha loãng 1 + 1, cẩn thận rót 1 phần thể tích thuốc thử 4.6 vào 1 phần thể tích nước lạnh.	1 và 2
4.8 Axit octophosphoric, ρ 1,7 g/ml.	1 và 2
4.9 Axit perchloric, 72 % khối lượng (ρ 1,7 g/ml), pha loãng 1 + 1.	2
4.10 Hỗn hợp axit sulfuric và axit octophosphoric, rót 150 ml axit octophosphoric (4.8) vào 400 ml nước và khuấy, thêm 150 ml axit sulfuric (4.6), để nguội trong bể ổn nhiệt, pha loãng bằng nước đến 1 l và lắc đều.	1 và 2
4.11 Dung dịch amoniac, 28 % khối lượng (ρ 0,90 g/ml) đến 30 % khối lượng (ρ 0,96 g/ml).	1
4.12 Natri hydroxit (NaOH), dung dịch 20 g/l.	1 và 2
4.13 Hydro peroxit (H_2O_2), dung dịch 30 % (thể tích).	1 và 2
4.14 Hydro peroxit (H_2O_2), dung dịch 30 % (thể tích), pha loãng 1 + 9.	1
4.15 Dung dịch thiếc(II) axit clohydric, hòa tan 130 g thiếc kim loại trong 500 ml axit clohydric (4.1) và pha loãng bằng axit clohydric đến 1 l. Dung dịch này phải được bảo quản trong chai thủy tinh màu nâu. Nếu cần sử dụng chất lỏng nổi trên bề mặt.	1 và 2
4.16 Thiếc(II) clorua, dung dịch 100 g/l, hoà tan 100 g tinh thể thiếc(II) clorua dihydrat ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) kết tinh trong 200 ml axit clohydric (4.1) bằng cách gia nhiệt dung dịch trong bể ổn nhiệt. Để nguội dung dịch và pha loãng bằng nước đến 1 l. Bảo quản dung dịch trong chai thủy tinh màu nâu và thêm vào một lượng nhỏ hạt thiếc thô.	1 và 2
4.17 Dung dịch kali permanganat ($KMnO_4$), 25 g/l.	1 và 2
4.18 Dung dịch kali dicromat ($K_2Cr_2O_7$), 1 g/l.	1
4.19 Dung dịch titan(III) clorua ($TiCl_3$), dung dịch 20 g/l, pha loãng một phần thể tích dung dịch titan(III) clorua (khoảng 20 % $TiCl_3$) với chín phần thể tích axit clohydric. Cách khác, hòa tan 1,3 g titan trong khoảng 40 ml axit clohydric (4.1) trong cốc có nắp bằng cách gia nhiệt trong bể ổn nhiệt. Để nguội dung dịch và pha loãng bằng nước đến 200 ml. Nếu cần chuẩn bị dung dịch mới.	1 và 2
4.20 Kali disulfat ($K_2S_2O_7$), bột mịn.	1 và 2

	Phương pháp
4.21 Hỗn hợp chất cháy , trộn một phần natri cacbonat khan (Na_2CO_3) và hai phần natri peroxit (Na_2O_2).	1 và 2
4.22 Dung dịch sắt tiêu chuẩn , 0,1 mol/l, lấy 5,58 g sắt tinh khiết [độ tinh khiết lớn hơn 99,9 % (khối lượng)], cho vào bình Erlenmeyer dung tích 500 ml và đặt trên cổ bình một phễu lọc nhỏ. Thêm 75 ml axit clohydric (4.2) theo từng lượng nhỏ và gia nhiệt đến khi sắt tan hết. Để nguội và oxy hóa bằng 5 ml hydro peroxit (4.13) cho vào từng lượng nhỏ. Gia nhiệt đến khi sôi, để sôi đến phân hủy hết hydro peroxit dư và loại bỏ clo. Để nguội, thêm vào bình định mức dung tích 1 000 ml và lắc đều. 1,00 ml dung dịch này tương đương với 1,00 ml dung dịch kali dicromat tiêu chuẩn (4.23).	1 và 2
4.23 Kali dicromat , (độ tinh khiết tối thiểu 99,9 %) dung dịch tiêu chuẩn 0,016 67 mol/l, nghiền nhỏ khoảng 6 g mẫu chuẩn kali dicromat trong cối mã nã, làm khô trong tủ sấy ở nhiệt độ từ 140 °C đến 150 °C trong 2 h, và để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng. Chuyển 4,903 g kali dicromat vào cốc dung tích 300 ml, hòa tan bằng khoảng 100 ml nước, chuyển vào bình dung tích 1 000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức sau đó để nguội đến 20 °C và lắc đều. Ghi lại nhiệt độ đã tiến hành pha loãng (20 °C) trên chai. Đo nhiệt độ mỗi lần hiệu chuẩn thể tích hoặc chuẩn độ. CHÚ THÍCH 1: Có thể hiệu chuẩn bình định mức trước bằng cách cân khối lượng nước chứa ở nhiệt độ 20 °C và chuyển sang thể tích. CHÚ THÍCH 2: Phải chuẩn bị nước để cân bằng với nhiệt độ phòng trước khi sử dụng. CHÚ THÍCH 3: Có thể sử dụng nhiệt kế thủy ngân, có chia vạch 0,1 °C và có vạch nhúng. Lấy một lượng đủ dung dịch tiêu chuẩn để nhúng chìm nhiệt kế và chuyển vào cốc phù hợp. Đo nhiệt độ của dung dịch chính xác đến 0,1 °C, sau đó nhúng hơn 60 s.	1 và 2
4.24 Dung dịch carmin màu chàm [muối dinatri axit disulfonic-5,5 màu chàm ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$)], 0,1 g/100 ml, hòa tan 0,1 g carmin màu chàm bằng hỗn hợp 50 ml axit sulfuric (4.7) và 50 ml nước.	1
4.25 Dung dịch chỉ thị natri diphenylaminsulfonat , 0,2 g/ 100 ml, hòa tan 0,2 g natri diphenylaminsulfonat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$) bằng một ít nước và pha loãng đến 100 ml. Bảo quản dung dịch trong chai thủy tinh màu nâu.	1 và 2

5 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường, pipet và bình định mức phù hợp với các quy định trong TCVN 7151 (ISO 648) và TCVN 7153 (ISO 1042), và các dụng cụ sau.

5.1 Chén ziricon, cacbon thủy tinh hoặc bằng nhôm, có dung tích từ 25 ml đến 30 ml. chén được làm sạch trước khi sử dụng tránh sự nhiễm bẩn sắt.

5.2 Buret, loại A phù hợp với TCVN 7149 (ISO 385).

5.3 Lọ cân, dung tích khoảng 10 ml và khối lượng khoảng 6 g.

5.4 Chén platin, dung tích từ 25 ml đến 30 ml và có nắp đậy.

5.5 Thìa cân, được làm bằng vật liệu không có từ tính hoặc thép không gỉ đã được khử từ.

5.6 Lò múp, có khả năng duy trì nhiệt độ trong khoảng từ 500 °C đến 800 °C.

6 Lấy mẫu và mẫu thử

6.1 Mẫu phòng thí nghiệm

Để phân tích, sử dụng mẫu phòng thí nghiệm có cỡ hạt nhỏ hơn 100 μm , được lấy và chuẩn bị theo ISO 3082. Trong trường hợp quặng có hàm lượng đáng kể nước liên kết hoặc các hợp chất có thể bị oxy hoá, sử dụng cỡ hạt nhỏ hơn 160 μm .

CHÚ THÍCH1: Hướng dẫn về hàm lượng đáng kể nước liên kết và các hợp chất có thể bị oxy hoá được nêu trong TCVN 1664 (ISO 7764).

CHÚ THÍCH 2: Nếu xác định hàm lượng tổng sắt liên quan đến phép thử xác định tính hoàn nguyên, chuẩn bị mẫu phòng thử nghiệm bằng cách đập và nghiền toàn bộ một trong các phần mẫu xác định tính hoàn nguyên đến 100 μm để phân tích hóa học. Trong trường hợp quặng có hàm lượng đáng kể nước liên kết hoặc các hợp chất có thể bị oxy hóa, sử dụng cỡ hạt nhỏ hơn 160 μm .

6.2 Chuẩn bị mẫu thử

6.2.1 Khái quát

Tùy từng loại quặng, có thể chuẩn bị mẫu thử theo quy trình nêu tại 6.2.2 hoặc 6.2.3.

6.2.2 Quặng sắt có hàm lượng đáng kể nước liên kết và các hợp chất có thể bị oxy hóa

Chuẩn bị mẫu thử theo ISO 2596 đối với các loại quặng sau:

a) quặng đã qua xử lý chứa sắt kim loại;

b) quặng nguyên khai hoặc quặng đã qua xử lý có hàm lượng lưu huỳnh lớn hơn 0,2 % (khối lượng).

c) quặng nguyên khai hoặc quặng đã qua xử lý có hàm lượng nước liên kết lớn hơn 2,5 % (khối lượng);

6.2.3 Các loại quặng ngoài phạm vi 6.2.2

Chuẩn bị mẫu thử đã sấy sơ bộ như sau.

Trộn đều mẫu phòng thí nghiệm và tiến hành lấy các mẫu đơn, từ đó lấy ra các mẫu thử sao cho đảm bảo tính đại diện cho toàn bộ mẫu trong vật chứa. Chuẩn bị phần mẫu thử theo phương pháp cân Nhật bản (xem Phụ lục C).

7 Cách tiến hành

7.1 Số phép xác định

Tiến hành phân tích độc lập ít nhất hai phép xác định trên một mẫu thử (xem 6.2), theo Phụ lục A.

CHÚ THÍCH: Khái niệm "độc lập" có nghĩa là kết quả thử hai và bất kỳ kết quả ngoại suy nào không bị ảnh hưởng bởi các kết quả trước. Đối với phương pháp phân tích cụ thể này, điều kiện này hàm ý là việc lặp lại quy trình được thực hiện do cùng người thao tác tại thời điểm khác hoặc do một người thao tác khác, kể cả việc hiệu chuẩn lại phù hợp trong mỗi trường hợp.

7.2 Phép thử trắng và phép thử kiểm tra

Trong mỗi loạt phép thử, tiến hành song song một phép thử trắng và một phép thử mẫu chuẩn được chứng nhận cùng loại với mẫu quặng trong cùng một điều kiện. Mẫu thử đã sấy sơ bộ của mẫu chuẩn được chứng nhận phải được chuẩn bị theo cách phù hợp với loại quặng liên quan (xem 6.2 và CHÚ THÍCH 1 dưới đây).

Khi thực hiện phân tích một số mẫu cùng lúc, có thể sử dụng giá trị phép thử trắng cho một lần thử, với điều kiện sử dụng cùng quy trình và sử dụng cùng chai thuốc thử.

Khi thực hiện phân tích cùng lúc một số mẫu của cùng loại quặng, có thể dùng chung kết quả phân tích của mẫu chuẩn được chứng nhận.

CHÚ THÍCH 1: Mẫu chuẩn được chứng nhận phải cùng loại với mẫu phân tích và tính chất của hai chất phải đủ giống nhau để đảm bảo không cần có thay đổi đáng kể trong quy trình phân tích.

CHÚ THÍCH 2: Chỉ sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận để đánh giá quy trình phân tích và không để chuẩn hóa dung dịch kalidicromat.

7.3 Phép xác định độ hút ẩm

Đối với các loại quặng như quy định tại 6.2.2, xác định độ hút ẩm theo ISO 2596, đồng thời với việc lấy phần mẫu thử (xem 7.4) để xác định hàm lượng sắt.

7.4 Phân mẫu thử

Sử dụng thìa không từ tính (5.5) để lấy một số mẫu đơn, cân khoảng 0,4 g mẫu thử (xem 6.2), chính xác đến 0,000 2 g.

CHÚ THÍCH: Đối với mẫu thử có hàm lượng sắt lớn hơn 68 % (khối lượng), cân khoảng 0,38 g.

Các loại quặng ngoài phạm vi 6.2.2, chuyển phần mẫu thử vào lọ cân và xác định khối lượng phần mẫu thử bằng phương pháp cân Nhật Bản, chính xác đến 0,000 2 g, (xem Phụ lục C).

7.5 Phép xác định

7.5.1 Phân hủy phần mẫu thử

7.5.1.1 Phân hủy bằng axit [đối với mẫu có hàm lượng vanadi không lớn hơn 0,05 % (khối lượng),

Đưa phần mẫu thử (7.4) vào cốc 300 ml hoặc 400 ml khô, cho khoảng 10 ml nước lên thành trong của cốc và ngừng không cho phần mẫu thử vào nước trong khi khuấy.

Thêm 20 ml axit clohydric (4.1) và 10 giọt dung dịch thiếc(II) axit clohydric (4.15) đầy cốc bằng nắp kính đồng hồ và gia nhiệt dung dịch ở nhiệt độ khoảng 80 °C trong 1 h trên tấm gia nhiệt. Sau đó chuyển sang vùng nhiệt độ cao hơn và gia nhiệt gần điểm sôi trong khoảng 10 min, để phân hủy phần mẫu thử.

CHÚ THÍCH: Tránh gia nhiệt đến sôi để ngăn ngừa sự bay hơi làm mất sắt(III) clorua.

Lấy cốc ra khỏi nguồn nhiệt, rửa nắp kính đồng hồ bằng tia nước và pha loãng dung dịch bằng nước ấm đến 50 ml. Lọc phần cặn không tan trên giấy lọc. Cọ rửa cặn còn bám lại trên thành cốc và chuyển phần còn lại lên giấy lọc để lọc với một lượng nhỏ axit clohydric ấm (4.4). Rửa cặn bằng axit clohydric ấm (4.4) cho đến khi không còn màu vàng của sắt(III) clorua. Sau đó rửa tiếp sáu đến tám lần bằng nước ấm. Gom phần lọc và nước rửa vào cốc 500 ml hoặc cốc 600 ml. Làm bay hơi dung dịch chính nhưng không sôi đến khoảng 70 ml (xem CHÚ THÍCH ở trên).

Cho giấy lọc và cặn vào trong chén platin (5.4), làm khô sau đó tro hoá giấy lọc và nung ở nhiệt độ 750 °C đến 800 °C. Để nguội chén. Làm ẩm cặn trong cốc bằng axit sulfuric (4.7), thêm khoảng 5 ml axit fohydric (4.5), và gia nhiệt nhẹ để loại bỏ silic oxit và axit sulfuric (cho đến khi không còn khói trắng bốc lên).

Sau khi để nguội, thêm khoảng 3 g kali disulfat (4.20) vào chén, đầy nắp chén, đầu tiên gia nhiệt nhẹ sau đó gia nhiệt đến đỏ xám cho đến khi thu được phần nóng chảy trong. Sau đó để nguội phần nóng chảy, đặt chén và nắp vào cốc 250 ml hoặc cốc 300 ml, thêm khoảng 100 ml nước ấm và khoảng 5 ml axit clohydric (4.1), và gia nhiệt nhẹ để hoà tan phần nóng chảy. Lấy chén và nắp ra khỏi cốc, rửa bằng một lượng nhỏ nước ấm và thêm nước rửa vào dung dịch. Điều chỉnh dung dịch này về tính kiềm yếu bằng cách thêm dung dịch amoni (4.11), Gia nhiệt để sôi dung dịch, tiếp tục gia nhiệt để sôi trong ít phút và lấy ra khỏi nguồn nhiệt.

Khi kết tủa đã lắng, lọc kết tủa sắt hydroxit bằng giấy lọc chảy nhanh, và rửa sáu đến tám lần bằng nước ấm. Loại bỏ phần nước lọc và nước rửa.

Đặt cốc (không còn phần nước lọc và nước rửa) dưới phễu và hoà tan kết tủa trên giấy lọc bằng cách cho vào kết tủa 10 ml axit clohydric (4.3). Rửa phần lọc, đầu tiên rửa một số lần bằng axit clohydric ấm (4.4), sau đó rửa bằng nước ấm cho đến khi không còn axit. Gom phần nước lọc và nước rửa vào cốc và hòa tan kết tủa thu được trên thành cốc. Kết hợp dung dịch này với dung dịch chính.

Thêm 5 giọt dung dịch kali permanganat (4.17), gia nhiệt dung dịch đến dưới điểm sôi và duy trì ở nhiệt độ này trong 5 min để oxy hóa arsen và chất hữu cơ. Làm bay hơi dung dịch nhưng không sôi đến khoảng 70 ml và thực hiện theo quy trình quy định tại 7.5.2. (xem CHÚ THÍCH ở trên).

7.5.1.2 Nung chảy - lọc [đối với mẫu có hàm lượng vanadi lớn hơn 0,05 % (khối lượng) hoặc mẫu không bị phân hủy bằng cách phân hủy axit].

Đặt phần mẫu thử vào chén ziricon, cacbon thủy tinh hoặc bằng alumin (5.1), thêm khoảng 4 g hỗn hợp chất trợ chảy (4.21) và trộn đều. Đặt vào lò múp (5.6) ở nhiệt độ $500\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 30 min (xem CHÚ THÍCH 1). Lấy ra khỏi lò, nung trên mỏ đèn để tan chảy thiêu kết trong 30 s và, tạo xoáy nhẹ, tiếp tục nung sao cho tổng thời gian nung là 2 min.

CHÚ THÍCH 1: Trong trường hợp này có thể sử dụng đầu đốt thay cho lò. Làm nóng chảy phần mẫu thử bằng cách tiến hành như sau: nung chén trên mỏ đèn, đầu tiên nung ở nhiệt độ thấp cho đến khi mẫu thử bị tan chảy, sau đó nung ở nhiệt độ cao (đỏ xám) và lắc cho đến khi thu được phần tan chảy trong.

Để nguội khối chảy, sau đó đặt chén vào cốc 300 ml hoặc cốc 400 ml, thêm khoảng 100 ml nước ấm, và gia nhiệt trong một vài phút để hòa tan khối chảy. Lấy chén ra, rửa và cho nước rửa vào dung dịch. Cát chén lại. Để nguội dung dịch và lọc qua giấy lọc chảy chậm. Rửa và lọc hai lần bằng dung dịch natri hydroxit (4.12) và bỏ phần nước lọc và nước rửa.

CHÚ THÍCH 2: Giấy lọc, sử dụng giấy lọc để lọc kết tủa mịn như bari sulfat, tốt nhất là giấy lọc chảy chậm.

Chuyển kết tủa trên giấy lọc vào cốc ban đầu bằng cách rửa bằng tia nước rửa, thêm 10 ml axit clohydric (4.1), và gia nhiệt ấm để hòa tan kết tủa. Đặt cốc 500 ml hoặc 600 ml dưới phễu, rót dung dịch qua giấy lọc ban đầu để hòa tan kết tủa còn lại. Rửa giấy lọc ba lần bằng axit clohydric ấm (4.3), và một số lần bằng axit clohydric ấm (4.4). Cuối cùng rửa bằng nước ấm cho đến khi không còn axit. Gộp dung dịch và nước rửa vào cốc 500 ml hoặc cốc 600 ml. Đạc chén vào cốc để hòa tan sắt được giữ lại, lấy chén ra, rửa và thêm nước rửa vào dung dịch. Làm bay hơi dung dịch, không để sôi (xem CHÚ THÍCH ở dưới đoạn hai trong 7.5.1.1) đến khoảng 70 ml và tiến hành như quy định trong 7.5.2.

7.5.2 Sự khử

7.5.2.1 Phương pháp 1: Oxy hóa titan(III) clorua dư bằng dung dịch dicromat loãng sử dụng dung dịch chỉ thị màu đỏ chàm.

Duy trì dung dịch thu được tại 7.5.1 ở nhiệt độ 90 °C đến 95 °C và rửa nắp và thành trong của cốc bằng một lượng nhỏ nước nóng. Thêm ngay vài giọt dung dịch thiếc(II) clorua để khử sắt(III), trong khi khuấy tạo xoáy dung dịch trong cốc cho đến khi chỉ còn màu vàng nhạt của dung dịch sắt(III) clorua.

Cần phải để lại một lượng sắt(III) không bị khử. Nếu dung dịch bị mất màu do sự thêm quá mức dung dịch thiếc(II) clorua, thêm vài giọt hydro peroxit (4.14) cho đến khi dung dịch chuyển sang màu vàng nhạt.

CHÚ THÍCH 1: Để thuận tiện, sử dụng dung dịch kali dicromat loãng làm dung dịch so sánh để tạo màu vàng nhạt của dung dịch sắt theo yêu cầu. Dung dịch được chuẩn bị bằng cách pha loãng 5 ml dung dịch kali dicromat tiêu chuẩn (4.23) bằng nước đến 100 ml.

Rửa thành trong của cốc bằng nước nóng. Thêm 3 đến 4 giọt dung dịch carmin màu chàm (4.24) như là chất chỉ thị, sau đó vừa khuấy dung dịch vừa thêm từng giọt dung dịch titan(III) clorua (4.19), cho đến khi chuyển thành màu xanh sau đó mất màu. Cho dư 2 đến 3 giọt. Thêm ngay từng giọt dung dịch kali dicromat loãng (4.18) để oxy hóa titan(III) clorua dư, cuối cùng dung dịch chuyển sang màu xanh để ổn định trong 5 s.

CHÚ THÍCH 2: Nhiệt độ trong thời gian này phải lớn hơn 70 °C; nếu nhiệt độ từ 60 °C đến 70 °C thì màu xanh phải ổn định trong 15 s.

Đặt trong bể là mát khoảng vài phút, sau đó pha loãng dung dịch bằng nước lạnh đến 300 ml. Làm tiếp theo quy trình quy định tại 7.5.2.3.

CHÚ THÍCH 3: Không cần bể làm mát đối với mẫu có hàm lượng đồng nhỏ hơn 0,02 % (khối lượng).

7.5.2.2 Phương pháp 2: Oxy hóa dung dịch titan(III) clorua dư bằng axit perchloric

Bảo quản dung dịch thu được tại 7.5.1 ở nhiệt độ 90 °C đến 95 °C và rửa nắp đậy và thành trong của cốc bằng một lượng nhỏ nước nóng. Thêm ngay lập tức vài giọt dung dịch thiếc(II) clorua (4.16) để khử sắt(III), khuấy dung dịch trong cốc cho đến khi dung dịch có màu vàng nhạt (xem 7.5.2.1, CHÚ THÍCH 1).

Khử sắt(III) còn lại bằng cách thêm dung dịch titan(III) clorua (4.19), từng giọt một, cho đến khi dung dịch mất màu vàng, sau đó thêm 3 đến 5 giọt nữa. Rửa thành trong của cốc bằng nước và gia nhiệt lại đến gần sôi. Lấy ra khỏi nguồn nhiệt và thêm ngay 5 ml axit perchloric (4.9). Trộn đều bằng cách khuấy trong 5 s. Pha loãng bằng nước nguội (< 10 °C) đến 300 ml. Làm nguội nhanh đến < 15 °C và làm tiếp theo quy trình quy định tại 7.5.2.3.

7.5.2.3 Chuẩn độ

Chuẩn độ dung dịch thu được theo 7.5.2.1 hoặc 7.5.2.2 đã nguội bằng dung dịch kali dicromat tiêu chuẩn (4.23), khuấy, cho đến khi chuẩn độ được 10 ml. Thêm 30 ml hỗn hợp axit sulfuric/axit phosphoric (4.10) và tiếp tục chuẩn độ bằng dung dịch kali dicromat tiêu chuẩn (4.23) dùng 0,5 ml dung dịch natri diphenilaminsulfonat (4.25) làm chất chỉ thị. Điểm cuối khi dung dịch từ màu xanh lá cây chuyển sang màu xanh nhạt và cho giọt chất chuẩn độ cuối cùng sẽ thu được dung dịch màu tím.

CHÚ THÍCH: Có thể sử dụng bari diphenilaminsulfonat làm chất chỉ thị.

Ghi lại nhiệt độ môi trường của dung dịch kali dicromat. Nếu nhiệt độ này chênh lệch hơn 1 °C so với nhiệt độ tại khi chuẩn bị (20 °C), tiến hành hiệu chỉnh thể tích: 0,02 % tương ứng với 1 °C (ví dụ, độ chuẩn bị giảm nếu nhiệt độ môi trường tiến hành chuẩn độ cao hơn nhiệt độ tiến hành chuẩn bị dung dịch chuẩn độ). Sự hiệu chỉnh do chênh lệch nhiệt độ là rất cần thiết.

7.5.2.4 Phép thử trắng

Khi xác định giá trị phép thử trắng (xem 7.2) sử dụng cùng một lượng thuốc thử và thực hiện toàn bộ các bước của quy trình. Ngay trước khi khử (7.5.2) với dung dịch thiếc(II) clorua (4.16), dùng pipet một mức thêm 1,00 ml dung dịch sắt tiêu chuẩn (4.22) và chuẩn độ dung dịch như mô tả trong 7.5.2.3. Không cần thêm 10 ml dung dịch kali dicromat tiêu chuẩn. Ghi lại thể tích chuẩn độ (V_0). Giá trị phép thử trắng của phép chuẩn độ này (V_2) được tính như sau $V_2 = V_0 - 1,00$.

CHÚ THÍCH 1: Trong trường hợp không có sắt sẽ không có phản ứng giữa chất chỉ thị diphenylaminsulfonat với dung dịch kali dicromat. Vì vậy cần thêm dung dịch sắt để tăng độ nhạy chỉ thị trong dung dịch trắng và như vậy cho phép hiệu chỉnh phù hợp đối với dung dịch trắng, tương đương với vài mililit dung dịch kali dicromat tiêu chuẩn.

CHÚ THÍCH 2: Pipet một mức 1 ml cần được hiệu chuẩn trước khi dùng bằng cách cân khối lượng nước đã dùng và chuyển đổi sang thể tích.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính tổng hàm lượng sắt

Tổng hàm lượng sắt, w_{Fe} , tính bằng phần trăm khối lượng, được tính theo công thức sau:

$$w_{Fe} = \frac{V_1 - V_2}{m} \times 0,0055847 \times 100 \times K \quad (1)$$

trong đó

V_1 là thể tích dung dịch kali dicromat tiêu chuẩn (4.23) dùng cho phép xác định, tính bằng mililit;

V_2 là thể tích của dung dịch kali dicromat tiêu chuẩn, dùng cho phép thử trắng, đã hiệu chỉnh khi thêm dung dịch sắt tại 7.5.2.4, tính bằng mililit;

m là khối lượng phần mẫu thử, tính bằng gam;

0,005 584 7 là khối lượng nguyên tử của sắt;

K bằng 1,00 đối với mẫu thử đã sấy sơ bộ (6.2.3), và đối với mẫu thử đã cân bằng không khí (6.2.2) là hệ số chuyển đổi tính theo công thức:

$$K = \frac{100}{100 - A} \quad (2)$$

Trong đó A là độ hút ẩm, xác định theo ISO 2596, tính bằng phần trăm khối lượng.

8.2 Xử lý chung các kết quả

8.2.1 Độ lặp lại và sai số cho phép

Độ chụm của phương pháp phân tích này, biểu thị bằng các phương trình hồi quy sau (xem Phụ lục B):

$$R_d = 0,003 4 X - 0,018 7 \quad (3)$$

$$P = 0,37 \quad (4)$$

$$\sigma_d = 0,001 2 X - 0,006 6 \quad (5)$$

$$\sigma_L = 0,12 \quad (6)$$

8.2.2 Xác định kết quả phân tích

Tính các kết quả song song độc lập theo công thức (1), so sánh với kết quả giới hạn song song độc lập (R_d), sử dụng quy trình mô tả tại Phụ lục A, và thu được kết quả phòng thử nghiệm cuối cùng μ (xem 8.2.5).

8.2.3 Độ chụm giữa các phòng thí nghiệm

Độ chụm giữa các phòng thí nghiệm được sử dụng để xác định sự phù hợp của kết quả cuối cùng do hai phòng thí nghiệm báo cáo. Giả thiết rằng cả hai phòng thí nghiệm cùng thực hiện quy trình mô tả trong 8.2.2.

Tính giá trị sau

$$\mu_{1,2} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \quad (7)$$

trong đó

μ_1 là báo cáo kết quả cuối cùng của phòng thí nghiệm 1;

TCVN 4653-2 : 2009

μ_2 là báo cáo kết quả cuối cùng của phòng thí nghiệm 2;

$\mu_{1,2}$ là giá trị trung bình của các kết quả cuối cùng.

Nếu $|\mu_1 - \mu_2| \leq P$, kết quả cuối cùng được chấp nhận.

8.2.4 Kiểm tra độ đúng

Độ đúng của phương pháp phân tích được kiểm tra bằng cách sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận (CRM) hoặc mẫu chuẩn (RM) (xem CHÚ THÍCH 1 tại 7.2). Tính kết quả phân tích, μ , đối với CRM/RM sử dụng quy trình tại 8.1 và 8.2, và so sánh với giá trị chuẩn hoặc giá trị được chứng nhận A_c . Có hai khả năng:

a) $|\mu_c - A_c| \leq C$

trong trường hợp này chênh lệch giữa kết quả phân tích và giá trị chuẩn/chứng nhận là không đáng kể về mặt thống kê;

b) $|\mu_c - A_c| > C$

trong trường hợp này chênh lệch giữa kết quả phân tích và giá trị chuẩn/chứng nhận là đáng kể về mặt thống kê;

trong đó

μ_c là kết quả phân tích trên mẫu chuẩn được chứng nhận;

A_c là giá trị chứng nhận/chuẩn đối với CRM/RM;

C là giá trị phụ thuộc vào loại CRM/RM đã sử dụng.

Các mẫu chuẩn được chứng nhận sử dụng cho mục đích này phải được chuẩn bị và chứng nhận theo TCVN 8245 (ISO/IEC Guide 35).

Đối với CRM được chứng nhận bởi chương trình thử nghiệm liên phòng.

$$C = 2\sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}}$$

trong đó

n là số phép thử lặp lại đã tiến hành trên CRM/RM.

Tránh sử dụng loại CRM này trừ khi biết được giá trị chứng nhận không có độ chệch.

8.2.5 Tính kết quả cuối cùng

Kết quả cuối cùng là trung bình số học của các giá trị phân tích được chấp nhận cho mẫu thử, hoặc được xác định theo quy định trong Phụ lục A, tính đến bốn số thập phân và làm tròn đến số thập phân thứ hai như sau:

a) nếu số thập phân thứ ba nhỏ hơn 5 thì bỏ đi và giữ nguyên số thập phân thứ hai;

- b) nếu số thập phân thứ ba bằng 5 và số thập phân thứ tư khác 0, hoặc số thập phân thứ ba lớn hơn 5 thì tăng số thập phân hai lên một đơn vị;
- c) nếu số thập phân thứ ba bằng 5 và số thập phân thứ tư bằng 0 thì bỏ số 5 và giữ nguyên số thập phân thứ hai khi nó là 0, 2, 4, 6 hoặc 8 và tăng lên một đơn vị khi nó là 1, 3, 5, 7 hoặc 9.

8.3 Tính hàm lượng sắt oxit theo phần trăm khối lượng

$$W_{Fe_2O_3} = 1,430 W_{Fe}$$

$$W_{FeO} = 1,286 W_{Fe}$$

$$W_{Fe_3O_4} = 1,382 W_{Fe}$$

9 Báo cáo thử nghiệm

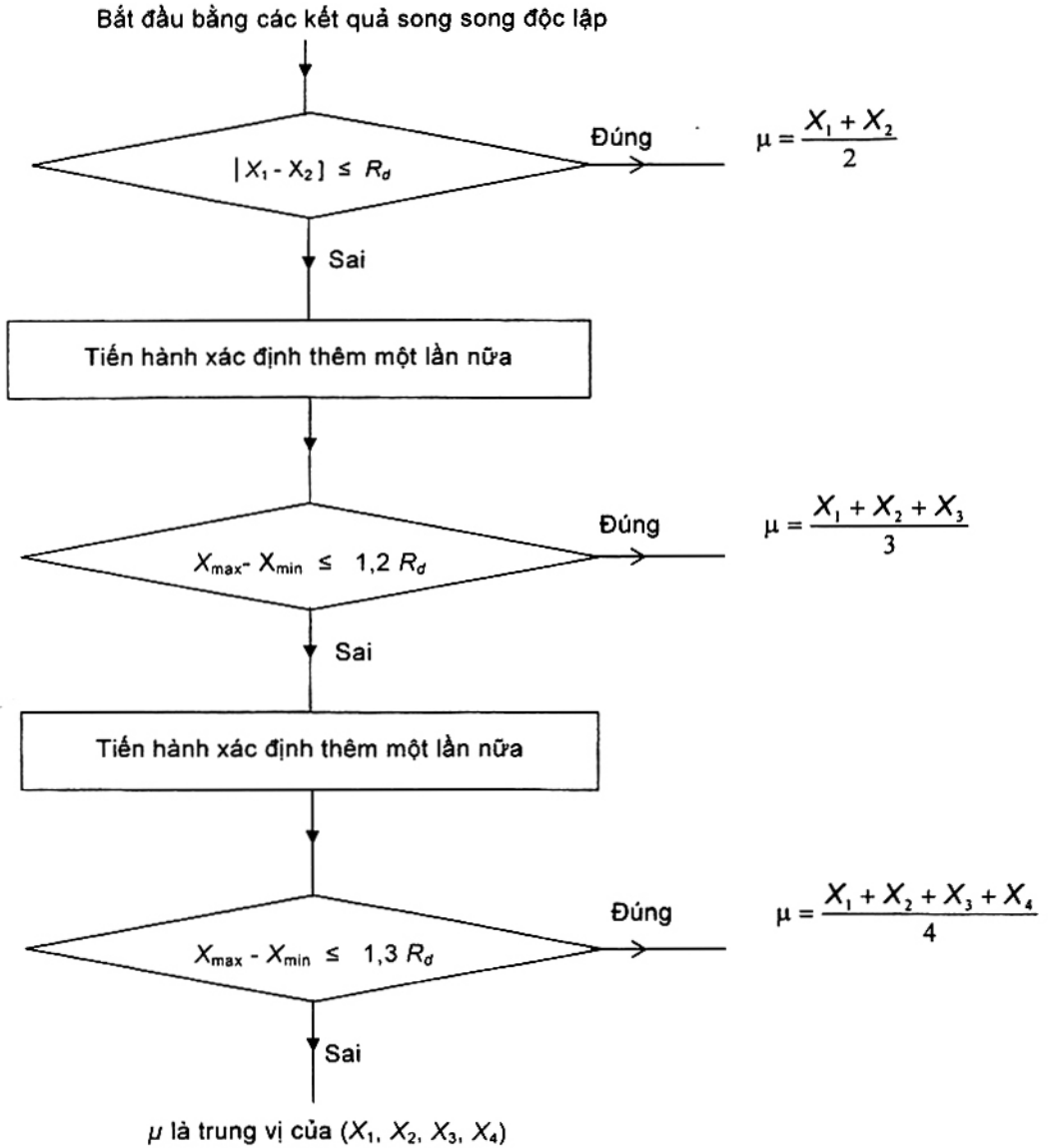
Báo cáo thử nghiệm gồm các thông tin sau:

- tên và địa chỉ phòng thử nghiệm;
- ngày tháng báo cáo kết quả;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- các chi tiết cần thiết để nhận biết mẫu;
- kết quả phân tích;
- số tham chiếu của phiếu kết quả;
- bất kỳ các đặc điểm đã ghi nhận trong quá trình xác định, các thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này có thể ảnh hưởng đến kết quả của mẫu thử hoặc mẫu chuẩn được chứng nhận.

Phụ lục A

(quy định)

Sơ đồ quy trình chấp nhận giá trị phân tích đối với mẫu thử



Phụ lục B

(tham khảo)

Nguồn gốc của các công bố về độ chụm

Biểu thị độ chụm thu được trong 8.2.1 bằng đánh giá các kết quả thử của chương trình phân tích quốc tế tiến hành trong năm 1999/2000 thực hiện trên tám mẫu quặng (xem Bảng 1) do 19 phòng thí nghiệm của 10 quốc gia thực hiện.

Bảng B.1 – Tổng hàm lượng sắt trong các mẫu thử

Mẫu	Hàm lượng sắt, % (khối lượng)
JSS 009-2	69,63
JSS 805-1	68,04
JSS 831-1	57,03 ^a
JSS 851-4	56,16
ASCRM 004	62,50
ECRM 676-1	39,76 ^a
ECRM 680-1	59,98
JK 29	71,09 ^a

^a Sử dụng cho phương pháp nung chảy.

CHÚ THÍCH 1: Báo cáo của chương trình thử nghiệm quốc tế và phân tích thống kê các kết quả (tài liệu ISO/TC102/SC2 N 1424 và ISO/TC 102/SC2 N 1421) được lưu tại Ban thư ký ISO/TC 102/SC2.

CHÚ THÍCH 2: Phân tích thống kê được trình bày phù hợp với các nguyên tắc của TCVN 6910-2 (ISO 5725-2)

Phụ lục C

(tham khảo)

Quy trình của phương pháp cân Nhật Bản

Sấy lọ cân (5.3) và nắp đậy ở nhiệt độ $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ và để nguội trong bình hút ẩm. Lấy một phần mẫu thử 0,4 g và cho vào lọ cân đã sấy khô (xem CHÚ THÍCH). Rải đều mẫu thử trong lọ cân.

CHÚ THÍCH: Lấy các mẫu đơn, từ đó lấy ra các mẫu thử sao cho đảm bảo tính đại diện cho toàn bộ mẫu trong vật chứa.

Sấy lọ cân mở với phần mẫu thử và nắp trong lò thí nghiệm khoảng 2 h ở nhiệt độ $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Đậy nắp lọ cân, cho vào bình hút ẩm và để nguội đến nhiệt độ phòng (20 min đến 30 min). Mở hé nắp thật nhanh rồi đậy lại, sau đó cân lọ cân và nắp chính xác đến 0,000 1 g (m_1).

Chuyển nhanh phần mẫu thử vào cốc hoặc chén như mô tả trong 7.5.1 và cân lọ cân và nắp (m_2).

Khối lượng phần mẫu thử, m , là chênh lệch giữa hai lần cân, m_1 và m_2 .

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*
- [2] TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn.*
- [3] TCVN 1664 (ISO 7764), *Quặng sắt – Chuẩn bị mẫu thử đã sấy sơ bộ để phân tích hóa học.*
-