

**TCVN 4653-1 : 2009
ISO 2597-1 : 2006**

Xuất bản lần 1

**QUẶNG SẮT – XÁC ĐỊNH TỔNG HÀM LƯỢNG SẮT –
PHẦN 1: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ SAU KHI KHỬ
BẰNG THIẾC(II) CLORUA**

*Iron ores – Determination of total iron content –
Part 1: Titrimetric method after tin(II) chloride reduction*

Lời nói đầu

TCVN 4653-1 : 2009 thay thế TCVN 4653 : 1988

TCVN 4653-1 : 2009 hoàn toàn tương đương với ISO 2597-1 : 2006.

TCVN 4653-1 : 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) *Quặng sắt – Xác định tổng hàm lượng sắt*, gồm có phần sau:

– Phần 1: Phương pháp chuẩn độ sau khi khử bằng thiếc(II) clorua

Bộ tiêu chuẩn ISO 2597 *Iron ores – Determination of total iron content*, còn có các phần sau:

– Part 2: Titrimetric methods after titanium(III) chloride reduction

– Part 3: Calculation method

Quặng sắt – Xác định tổng hàm lượng sắt –

Phần 1: Phương pháp chuẩn độ sau khi khử bằng thiếc(II) clorua

Iron ores – Determination of total iron content –

Part 1: Titrimetric method after tin(II) chloride reduction

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 đến 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.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ để xác định tổng hàm lượng sắt trong quặng sắt sử dụng kali dicromat sau khi khử sắt(III) bằng thiếc(II) clorua.

Phương pháp này áp dụng cho tổng 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.

CHÚ THÍCH Tiêu chuẩn tương đương không sử dụng thủy ngân(II) clorua là tiêu chuẩn ISO 9507 : 1990 Iron ores – Determination of total iron content – Titanium(III) chloride reduction methods [Quặng sắt – Xác định tổng hàm lượng sắt – Phương pháp khử bằng titan(III) clorua].

Phụ lục C đưa ra một quy trình khuyến dùng để loại bỏ thủy ngân từ dung dịch thải trước khi thải ra mương, cống rãnh.

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 1664 (ISO 7764) Quặng sắt – Chuẩn bị mẫu thử đã sấy sơ bộ để phân tích hóa học

TCVN 4851 (ISO 3696) Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

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

TCVN 4653-1 : 2009

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.

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

Phân hủy phần mẫu thử theo một trong các phương pháp sau:

a) Đối với mẫu có hàm lượng vanadi không lớn hơn 0,05 % (khối lượng), molybden không lớn hơn 0,1 % (khối lượng), hoặc hàm lượng đồng không lớn hơn 0,1 % (khối lượng): xử lý với axit clohydric, lọc cặn và đốt, xử lý với axit flohydric và axit sulfuric để loại bỏ silic oxit và nung với kali pyrosulfat.

Hòa tan phần nung chảy bằng axit clohydric, sắt tạo kết tủa với dung dịch amoniac, sau đó hòa tan kết tủa bằng axit clohydric và dung dịch này được gộp chung với dung dịch chính.

b) Đối với mẫu có hàm lượng vanadi lớn hơn 0,05 % (khối lượng): nung chảy với kiềm, khối chảy được hòa tan bằng nước và lọc, bỏ phần nước lọc. Hòa tan cặn bằng axit clohydric.

Khử sắt(III) trong dung dịch bằng thiếc(II) clorua. Chất khử dư thừa được oxy hóa bằng thủy ngân(II) clorua.

Sắt đã khử được chuẩn độ bằng dung dịch kali dicromat, sử dụng natri diphenylamisulfonat làm chất chỉ thị.

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử loại tinh khiết phân tích và nước phù hợp với loại 2 của TCVN 4851 (ISO 3696).

4.1 Axit clohydric, ρ từ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml.

4.2 Axit clohydric, ρ từ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 1 + 1.

4.3 Axit clohydric, ρ từ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 1 + 2.

4.4 Axit clohydric, ρ từ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 1 + 10.

4.5 Axit clohydric, ρ từ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 1 + 50.

4.6 Axit sulfuric, ρ 1,84 g/ml.

4.7 Axit sulfuric, ρ 1,84 g/ml, pha loãng 1 + 1.

4.8 Axit flohydric, ρ 1,13 g/ml, [40 % (khối lượng)], hoặc ρ 1,19 g/ml, [48 % (khối lượng)].

4.9 Axit octophosphoric, ρ 1,7 g/ml.

4.10 Dung dịch amoniac, ρ 0,90 g/ml.

4.11 Natri cacbonat (Na_2CO_3), bột khan.

Nung ở nhiệt độ 500 °C trong 30 min, hoặc đảm bảo hàm lượng nước không lớn hơn 1 % (khối lượng) (bằng cách nung ở nhiệt độ 500 °C trong 30 min và xác định phần khối lượng hao hụt).

4.12 Natri peroxit (Na_2O_2), bột khô.

Bảo quản natri peroxit trong môi trường khô và không sử dụng khi bị vón cục.

4.13 Kali pyrosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$), bột mịn.

4.14 Hỗn hợp axit sulfuric-axit octophosphoric

Cẩn thận đổ 150 ml axit sulfuric (4.6) vào khoảng 300 ml nước, vừa đổ vừa khuấy, để nguội trong bể nước hoặc nước đang chảy, cho thêm 150 ml axit octophosphoric (4.9) và pha loãng bằng nước đến một lít.

4.15 Natri hydroxit, dung dịch 20 g/l.

4.16 Thiếc(II) clorua, dung dịch 100 g/l.

Hoà tan 100 g thiếc(II) clorua dihydrat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kết tinh trong 200 ml axit clohydric (4.1) gia nhiệt dung dịch trong bể ổn nhiệt.

Để nguội dung dịch và pha loãng bằng nước đến một lít.

Bảo quản dung dịch trong chai thủy tinh màu nâu và thêm vào một lượng nhỏ hạt thiếc thô.

CHÚ THÍCH Dung dịch thiếc(II) clorua có thể được chuẩn bị theo các mẻ/lô 250 ml.

4.17 Thủy ngân(II) clorua (HgCl_2), dung dịch 50 g/l.

4.18 Kali permanganat (KMnO_4), dung dịch 30 g/l.

4.19 Dung dịch sắt tiêu chuẩn, 0,1 mol/l.

Cân 5,58 g sắt tinh khiết [độ tinh khiết tối thiểu 99,9 % (khối lượng)], chính xác đến 0,002 g, cho vào bình nón 500 ml và đặt trên cổ bình một phễu lọc nhỏ. Cho thêm 75 ml axit clohydric (4.2) theo từng lượng nhỏ và đun đến khi sắt hòa tan hết. Để nguội và oxy hóa với 5 ml hydro peroxit [30 % (thể tích)] cho vào từng lượng nhỏ. Gia nhiệt đến khi sôi và để sôi đến phân hủy hết hydro peroxit dư và loại bỏ clo. Chuyển vào bình định mức 1 000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

1,00 ml dung dịch này tương đương với 1,00 ml dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn kali dicromat.

4.20 Kali dicromat, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(K_2Cr_2O_7) = 0,016\ 67\ \text{mol/l}$.

Nghiền nhỏ khoảng 6 g mẫu chuẩn kali dicromat [độ tinh khiết tối thiểu 99,9 % (khối lượng)] trong cối mã não, làm khô trong tủ sấy ở nhiệt độ từ 140 °C đến 150 °C trong 2 h, và để nguội đến nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm. Hoà tan 4,904 g kali dicromat đã được tán nhỏ và làm khô trong nước, pha loãng dung dịch đến đúng 1 000 ml.

Ghi lại nhiệt độ đã tiến hành pha loãng (t_1) trên chai.

4.21 Natri diphenylamin sulfonat, dung dịch.

Hòa tan 0,2 g bột natri diphenylamin sulfonat ($C_6H_5NHC_6H_4SO_3Na$) trong một ít nước và pha loãng đến 100 ml.

Bảo quản dung dịch trong chai thủy tinh màu nâu.

5 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị phòng thí nghiệm thông thường, bao gồm buret, pipét một mức, bình định mức phù hợp với các quy định trong TCVN 7149 (ISO 385), TCVN 7151 (ISO 648) và TCVN 7153 (ISO 1042), (trừ khi có chỉ định khác), và các thiết bị, dụng cụ sau.

5.1 Chén ziricon, cacbon thủy tinh hoặc bằng alumin chịu kết chịu kiềm, có dung tích từ 25 ml đến 30 ml.

5.2 Chén bạch kim, dung tích từ 25 ml đến 30 ml.

5.3 Chén sứ, dung tích từ 25 ml đến 30 ml.

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

5.5 Lò múp, có khả năng duy trì nhiệt độ trong khoảng giữa 500 °C ± 10 °C và 600 °C ± 10 °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 THÍCH 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).

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

Chuẩn bị mẫu thử theo quy trình nêu tại 6.2.1 hoặc 6.2.2, tùy thuộc vào loại quặng.

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

Với các loại quặng sau, chuẩn bị mẫu thử theo ISO 2596:

- a) quặng nguyên khai hoặc quặng đã qua xử lý có hàm lượng nước liên kết lớn hơn 2,5 % (khối lượng);
- b) quặng đã qua xử lý chứa sắt kim loại;
- c) quặng nguyên khai hoặc quặng đã qua xử lý có hàm lượng lưu huỳnh lớn hơn 0,2 % (khối lượng).

6.2.2 Các loại quặng ngoài phạm vi 6.2.1

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 thùng. Sấy mẫu thử ở $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ theo TCVN 1664 (ISO 7764). (Đây là mẫu thử đã sấy sơ bộ).

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 (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 Phân mẫu thử

Sử dụng thìa không từ tính (5.4) để lấy một số mẫu đơn, cân khoảng 0,40 g mẫu thử (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.

Nếu sử dụng mẫu thử đã sấy sơ bộ, thao tác lấy và cân phần mẫu thử phải nhanh, ngay trong ngày sấy để tránh hấp thụ lại độ ẩm.

7.3 Phép xác định độ hút ẩm

Đối với các loại quặng như quy định tại 6.2.1, xác định độ hút ẩm theo ISO 2596, đồng thời với việc lấy phần mẫu thử (7.2) để xác định hàm lượng sắt.

7.4 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).

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 ở cả hai trường hợp.

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

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.

7.5 Phép xác định

7.5.1 Phân hủy phần mẫu thử

7.5.1.1 Phân hủy axit [đối với mẫu có hàm lượng vanadi không lớn hơn 0,05 % (khối lượng), molybden không lớn hơn 0,1 % (khối lượng) hoặc đồng không lớn hơn 0,1 % (khối lượng)].

Đưa phần mẫu thử (7.2) vào trong cốc 300 ml, thêm 30 ml axit clohydric (4.1), đặt bằng nắp kính đồng hồ và gia nhiệt dung dịch trong vùng nhiệt độ thấp (khoảng 80 °C) trong khoảng 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, hoặc cho đến khi sắt bị phân hủy hoàn toàn. (Xem chú thích và hai đoạn cuối).

Rửa nắp kính đồng hồ và pha loãng dung dịch bằng nước ấm đến khoảng 50 ml. Lọc phần cặn không tan trên giấy lọc chảy chậm và rửa bằng axit clohydric ấm (4.5) 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 600 ml và cô còn khoảng 30 ml bằng cách gia nhiệt nhẹ nhưng không sôi (đây là dung dịch chính).

Cho giấy lọc và cặn vào trong chén bạch kim (5.2), làm khô, 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 clohydric (4.8), và đun nhẹ để loại bỏ silic oxit và axit sulfuric.

Thêm 2 g kali pyrosulfat (4.13) vào chén đã để nguội và làm sạch, đầu tiên đun nhẹ sau đó đun mạnh hơn, hạn chế tối đa xu hướng chất trợ chảy chảy trào, cho đến khi thu được phần nóng chảy trong. Sau đó để nguội phần nóng chảy, đặt chén bạch kim vào cốc 300 ml, thêm khoảng 100 ml nước ấm và khoảng 5 ml axit clohydric (4.1), và đun nhẹ để hoà tan phần nóng chảy. Tia rửa và lấy chén bạch kim ra khỏi cốc.

Điều chỉnh dung dịch này về tính kiềm yếu bằng cách cho thêm dung dịch amoni (4.10), đun sôi dung dịch trong ít min và lấy ra khỏi nguồn nhiệt.

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

Đặt cốc chứa dung dịch chính 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 từ sáu đến tám lần bằng axit clohydric ấm (4.5), sau đó rửa hai lần bằng nước nóng và thực hiện theo quy trình quy định tại 7.5.2.

Đối với mẫu khó phân hủy bằng một mình axit clohydric, có thể sử dụng thiếc(II) clorua như sau.

Phân hủy tối đa phần mẫu thử bằng cách xử lý với axit clohydric theo quy trình mô tả trong câu đầu tiên của điều này. Sau đó cho 10 ml dung dịch thiếc(II) clorua (4.16) và gia nhiệt ở vùng nhiệt độ thấp trên tám gia nhiệt cho đến khi dung dịch xuất hiện màu vàng của sắt(III) clorua dư. Lại cho thêm một lượng nhỏ dung dịch thiếc(II) clorua (4.16) và tiếp tục gia nhiệt. Nếu cần lại thêm dung dịch thiếc(II) clorua (4.16) cho đến khi phần mẫu thử bị phân hủy hoàn toàn. Cho từng giọt một dung dịch kali permanganat (4.18), để oxy hóa toàn bộ thiếc(II) clorua dư và tạo lại màu vàng của sắt(III) clorua. Tiến hành như quy định trong câu thứ hai trong 7.5.1.

Đối với mẫu dễ phân hủy bằng cách nung, cần tiến hành như sau.

Đặt phần mẫu thử (7.2) vào chén sứ (5.3), đậy nắp và nung ở nhiệt độ từ 700 °C đến 750 °C trong khoảng 30 min. Để nguội chén và chuyển phần mẫu thử, đã đóng rắn vào cốc 300 ml. Hòa tan phần còn lại trong chén bằng axit clohydric (4.1) và chuyển dung dịch vào cốc. Cho thêm axit clohydric (4.1) với tổng thể tích tối đa là 30 ml, và tiến hành như quy định trong tám đoạn đầu của điều này.

7.5.1.2 Axit hóa phân nóng chảy [đối với mẫu có hàm lượng vanadi lớn hơn 0,05 % (khối lượng)].

Đặt phần mẫu thử (7.2) vào chén chịu kiềm (5.1), cho thêm khoảng 4 g hỗn hợp nóng chảy [1 + 2 hỗn hợp natri cacbonat (4.11) và natri peroxit (4.12)], trộn đều và đặt trong lò múp (5.5) duy trì ở nhiệt độ $500\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong khoảng 30 min. 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. Để nguội khối chảy, sau đó đặt chén vào cốc 300 ml, cho thêm khoảng 100 ml nước ấm, và đun sôi trong một vài min để hòa tan khối chảy. Lấy chén ra, rửa bằng nước ấm và giữ lại. Để nguội dung dịch và lọc qua giấy lọc chảy chậm. Rửa và lọc hai lần bằng dung dịch natri hydroxit (4.15) và bỏ phần nước lọc và nước rửa.

Rửa để chuyển kết tủa trên giấy lọc vào cốc ban đầu, cho thêm 10 ml axit clohydric (4.1), và đun nóng để hòa tan kết tủa. Hòa tan phần kết tủa còn lại trong chén đã giữ lại bằng axit clohydric nóng (4.2) và rửa chén bằng nước nóng, chuyển dung dịch và nước rửa chén vào cốc ban đầu. Đặt cốc 500 ml dưới phễu lọc và rửa phễu lọc ba lần bằng axit clohydric ấm (4.3), và vài lần bằng axit clohydric ấm (4.5), cuối cùng rửa bằng nước nóng cho đến khi nước rửa không còn axit. Gộp dung dịch và nước rửa trong cốc 500 ml, làm bay hơi dung dịch này, không để sôi, đến khi còn khoảng 30 ml và tiến hành như quy định trong 7.5.2.

7.5.2 Sự khử

Gia nhiệt dung dịch chứa toàn bộ sắt, vừa đến dưới điểm sôi và thêm ba đến năm giọt dung dịch kali permananat (4.18). Duy trì ở nhiệt độ này trong 5 min để oxy hóa asen và các chất hữu cơ, và làm bay hơi để còn 30 ml. Rửa nắp đáy và thành trong của cốc bằng một lượng nhỏ axit clohydric nóng (4.4). Thêm ngay lập tức dung dịch thiếc(II) clorua (4.16), từng giọt một, trong khi khuấy tạo xoáy dung dịch trong cốc. Khi màu vàng của sắt(III) clorua biến mất, cho thêm một giọt dung dịch thiếc(II) clorua (4.16) và để nguội dung dịch trong thiết bị, dụng cụ làm nguội bằng nước. Cho thêm cùng lúc 8 ml dung dịch thủy ngân(II) clorua (4.17), lắc nhẹ và để dung dịch yên trong 5 min.

7.5.3 Chuẩn độ

Pha loãng dung dịch bằng nước lạnh đến khoảng 300 ml, cho thêm 30 ml hỗn hợp axit sulfuric và axit octophosphoric (4.14), và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn độ kali dicromat (4.20), dùng 5 giọt dung dịch natri diphenylaminsulfonat (4.21) 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.

Ghi lại nhiệt độ môi trường (t_2) của dung dịch kali dicromat. Nếu nhiệt độ này chênh lệch hơn $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ so với nhiệt độ tại khi chuẩn bị (t_1), tiến hành hiệu chỉnh thể tích theo ISO 4787 : 1984 *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Dụng cụ thủy tinh đo thể tích – Phương pháp để sử dụng và kiểm tra*

dung tích. 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.

7.5.4 Phép thử trắng

Khi xác định giá trị phép thử trắng (7.4) 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), cho thêm 1,00 ml dung dịch sắt tiêu chuẩn (4.19) bằng pipet một mức và chuẩn độ dung dịch như mô tả trong 7.5.3. Ghi lại thể tích chuẩn độ (V_0). Giá trị phép thử trắng của phép chuẩn độ này (V_2) được tính như sau $V_2 = V_0 - 1,00$.

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.

CHÚ THÍCH Trong trường hợp không có sắt sẽ không có phản ứng giữa chất chỉ thị diphenylaminsulfonat với dung dịch kali dicromat. Vì vậy cần cho 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 một mililit dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn kali dicromat.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính tổng hàm lượng sắt

Tổng hàm lượng sắt, w_{Fe} , tính bằng phần trăm khối lượng, (xem hai đoạn cuối và công thức 3) được tính theo công thức sau

$$w_{Fe} = \frac{(V_1 - V_2)[1 - (t_2 - t_1) \times 0,0002]}{m} \times 0,0055847 \times 100 \times K \quad (1)$$

trong đó

- V_1 là thể tích dung dịch chuẩn độ kali dicromat (4.20) dùng cho phép xác định, tính bằng mililit;
- V_2 là thể tích của dung dịch chuẩn độ kali dicromat (4.20), dùng cho phép thử trắng, đã hiệu chỉnh khi thêm dung dịch sắt, tính bằng mililit;
- t_1 là nhiệt độ khi chuẩn bị kali dicromat, tính bằng độ Celsius;
- t_2 là nhiệt độ khi sử dụng kali dicromat, tính bằng độ Celsius;
- m là khối lượng phần mẫu thử (7.2), tính bằng gam;
- K bằng 1,00 đối với mẫu thử đã sấy sơ bộ (6.2.2), và đối với mẫu thử đã cân bằng không khí (6.2.1) 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.

TCVN 4653-1 : 2009

Khối lượng nguyên tử sắt $A_r(Fe)$ cần được kiểm tra bằng cách thay kết quả thử cuối cùng vào công thức sau:

$$A_r(Fe) = \frac{w_{Fe} \times 100m}{K(V_1 - V_2)[1 - (t_2 - t_1) \times 0,0002]} \quad (3)$$

Nếu chênh lệch giữa khối lượng nguyên tử sắt (55,847) và giá trị tính toán lớn hơn 0,01, cần kiểm tra các nguyên nhân sai lệch và kết quả thử có thể điều chỉnh phù hợp. Nếu nguyên nhân sai lệch không xác định được, kết quả thử bị loại bỏ và thực hiện xác định lại.

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 sau¹:

$$\sigma_d = 0,084 \quad (4)$$

$$\sigma_L = 0,178 \quad (5)$$

$$R_d = 0,235 \quad (6)$$

$$P = 0,53 \quad (7)$$

trong đó

σ_d là độ lệch chuẩn của kết quả song song độc lập;

σ_L là độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm;

R_d là giới hạn kết quả song song độc lập;

P là sai số cho phép giữa các phòng thí nghiệm.

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.

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

¹ Các thông tin bổ sung được nêu trong Phụ lục B và C.

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \quad (8)$$

trong đó

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

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

μ_{12} 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). Tiến hành giống như quy trình ở trên. Sau khi khẳng định độ chụm, kết quả phòng thí nghiệm cuối cùng được 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 đã được chứng nhận;

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

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

- Các mẫu chuẩn đã được chứng nhận sử dụng cho mục đích này phải được chuẩn bị và chứng nhận theo ISO Guide 35:2006 *Mẫu chuẩn – Nguyên tắc chung và nguyên tắc thống kê để chứng nhận*.

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

$$C = 2 \left[\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} + V(A_c) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

trong đó

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

$V(A_c)$ là phương sai của giá trị đã được chứng nhận A_c .

Đối với CRM được chứng nhận bởi một phòng thí nghiệm

$$C = 2 \left[\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} \right]^{1/2} \quad (10)$$

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:

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

$$w_{Fe_2O_3} = 1,430 w_{Fe} \quad (11)$$

$$w_{FeO} = 1,286 w_{Fe} \quad (12)$$

$$w_{Fe_3O_4} = 1,382 w_{Fe} \quad (13)$$

9 Báo cáo thử nghiệm

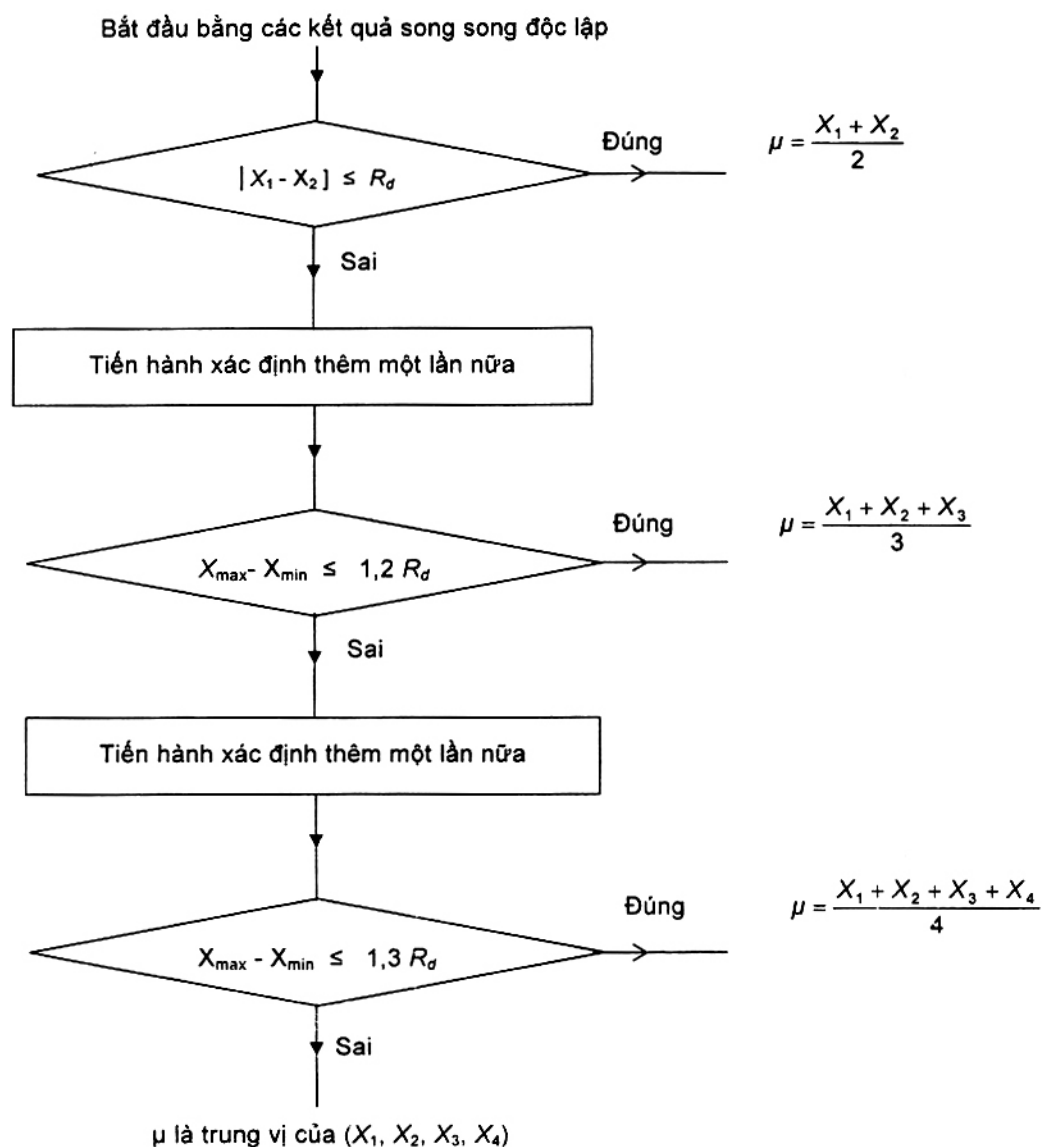
Báo cáo thử nghiệm gồm các thông tin sau:

- 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

Các phương trình hồi quy trong 8.2.1 được rút ra từ những kết quả thử của chương trình phân tích quốc tế tiến hành trong năm 1966 và 1967 thực hiện trên tám mẫu quặng do 30 phòng thí nghiệm của các quốc gia khác nhau thực hiện.

Các mẫu thử đã sử dụng được liệt kê trong Bảng B.1.

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

Mẫu	Hàm lượng sắt, % (khối lượng)
Quặng Thụy Điển -2	64,8
Quặng Thụy Điển -7	61,7
Quặng thiêu kết Anh	35,9
Quặng Canada	65,3
Quặng Minette	31,8
Cát chứa sắt Philipin	60,6
Quặng Krivoj rog	47,4
Quặng Marcona	62,7

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 147E, tháng 11/1968) được lưu tại Ban thư ký ISO/TC102/SC2.

CHÚ THÍCH 2 Phân tích thống kê được trình bày phù hợp với các nguyên tắc của 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.*

Phụ lục C

(tham khảo)

Xử lý dung dịch thải sau khi phân tích

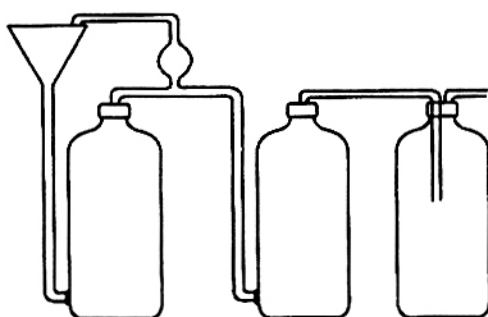
Để tránh việc thải ra môi trường dung dịch thải có chứa thủy ngân từ quá trình xác định sắt, phải thu gom và xử lý các dung dịch này để loại bỏ hàm lượng thủy ngân.

Hệ thống xử lý phù hợp có thể có cấu tạo như sau:

Ba chai nhựa 10 lít được nối với nhau như Hình C.1. (Kết hợp các khoang bằng cách nối ống để giảm thiểu nguy hiểm khi áp suất tăng trong trường hợp phản ứng mạnh). Chai thứ nhất và chai thứ hai mỗi chai chứa 3 kg thanh nhôm hoặc thanh sắt để kết tủa thủy ngân bằng điện hoá.

Dung dịch loại bỏ từ chai thứ ba được chuyển vào bình trung hoà trước khi loại bỏ. Thành thạo lấy bùn chứa thủy ngân ra và cô đặc bằng cách chắt gạn trước khi chuyển đến xưởng thu hồi. Thay thanh nhôm hoặc thanh sắt nếu cần.

[Tham khảo: ANSMANN, W. Arch. Eisenschuttenw. 53 (10) 1982: trang 390)].



Hình C.1 – Thiết bị để loại thủy ngân từ dung dịch thải