

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

Nhóm B

T H I Ế C		TCVN
Phương pháp xác định hàm lượng asen		2176-87
Олово.	Tin	
Метод определения	Methods for the	Có hiệu
содержания мышьяка	determination of	lực từ
	arsenic content .	01/7/1988

Tiêu chuẩn này ban hành thay thế cho TCVN 2176-77 .

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp so màu để xác định hàm lượng asen từ 0,001 đến 0,25% trong thiếc. Khi tiến hành phân tích phải tuân theo những yêu cầu chung trong TCVN 2172-87.

1. Phương pháp tách asen dưới dạng axin .

1.1. Bản chất phương pháp

Phương pháp dựa trên cơ sở mẫu được hoà tan trong axit clohydric, axit nitric và axit sunfuric. Asen được tách ra dưới dạng axin từ dung dịch axit clohydric, sau đó mật độ quang của phức axit giữa asen với molybden trên máy phổ kế ở bước sóng 840 nm hoặc trên máy so màu quang điện ở bước sóng từ 620 - 660 nm .

1.2. Thiết bị hoá chất và dung dịch

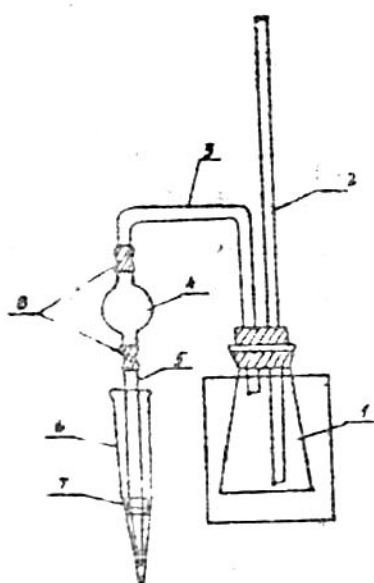
Máy phổ kế hoặc máy so màu quang điện, với các phụ kiện kèm theo .

Dụng cụ để chiết tách xem hình 1

Axit clohydric d 1,19 không có chứa asen và dung dịch (1 + 1) ;

Axit sunfuric d 1,84, dung dịch 6 N (1 + 1) và (1 + 4) ;

Hỗn hợp axit clohydric axit nitric tỷ lệ 3 + 1 , pha dùng ngay .



Hình 1

1. Bình cất hình nón miệng
mài dung tích 100 ml
2. Ống bảo hiểm đường kính
3 mm dài 300 mm
3. Ống nối đường kính 3 mm
(đoạn dài đứng 150 mm ,
đoạn ngắn đứng 25 mm và
đoạn ngang 80 mm)
4. Ống Thủy tinh có bầu dài
50 mm đường kính 3 mm ,
đường kính của phần bầu
20 mm (có chứa bóng tím
axetat chỉ khi bóng đen
thì thay mới).
5. Ống thoát khí có đường kính 3 mm dài 150 mm
phần dưới cùng của ống là ống mao quản có
đường kính 0, 5 mm
6. Bình hấp thụ cao 150 mm, đường kính phần
trên là 15 mm (thể tích phần thất ở giữa
phía dưới là 1,5 ml)
7. Ống thủy tinh cao 8 mm
8. Ống cao su để nối các khớp

Natri hydroxyt, dung dịch 1 N. Trước khi sử dụng cần
phải lọc, dung dịch được giữ trong bình pôlyêtylen ,

Kali iodua dung dịch 15 % ;

Kẽm kim loại ;

Thủy ngân hai clorua dung dịch 1,5 % ;

Kali pemanganat dung dịch 0,1 N ;

Amoni molybdat dung dịch 1 % :

1 g muối hoà tan trong 100 ml dung dịch axit sunfuric
6 N .

Hydrazin sunfat dung dịch 0,25% pha trước khi sử dụng.

Hỗn hợp amoni molybdat và hydrazin sunfat (50 ml dung dịch amoni molybdat 1 % trộn với 10 ml dung dịch hydrazin sunfat 0,25 % sau thêm nước cất đến 100 ml lắc đều (Hỗn hợp dung dịch pha trước khi sử dụng).

Dung dịch chỉ axetat 5% ;

Bông tam dung dịch chỉ axetat, sấy khô ;

Asen ba oxyt (As_2O_3) .

Dung dịch asen chuẩn :

Dung dịch A . Cân 0,0332 g asen baôxit cho vào cốc dung tích 100 ml, hoà tan bằng 2 ml dung dịch natri hydroxit 1N, thêm 20 ml nước, 3 ml dung dịch axit sunfuric 1 N chuyển vào bình định mức dung tích 250 ml thêm nước cất đến vạch, lắc đều .

1 ml dung dịch A này có chứa 0,1 mg asen

Dung dịch B . Lấy 10 ml dung dịch A chuyển vào bình định mức dung tích 100 ml thêm nước đến vạch, lắc đều. (Dung dịch B này chỉ chuẩn bị trước khi sử dụng).

1 ml dung dịch B này có chứa 0,01 mg asen .

1.3. Tiến hành phân tích

Cân một lượng mẫu theo chỉ dẫn ở bảng 1 cho vào cốc dung tích 100 ml, rót vào 10 ml hỗn hợp axit, dây cốc bằng mặt kính đồng hồ và đun nóng đến khi mẫu tan hoàn toàn. Sau khi dung dịch mất màu cho thêm 2 ml hỗn hợp axit, 6ml dung dịch axit sunfuric 1 + 1 mở hé mặt kính đồng hồ đun bốc hơi dung dịch đến khi thoát ra khói trắng của sự phân huỷ axit, lấy xuống để nguội, tráng nhẹ nhàng cốc bằng

nước lắc đều và lại một lần nữa đun nóng cho bốc hơi đến khi lại thoát ra khói trắng của sự phân huỷ axit sunfuric. Muối thiếc dạng keo này được hoà tan bằng 10 ml nước. Sau chuyển dung dịch từ cốc vào bình định mức dung tích 100 ml, tráng rửa cốc và định mức bằng dung dịch axit sunfuric 1 + 4 và lắc đều.

Lấy ra một phần dung dịch theo chỉ dẫn ở bảng 1 chuyển vào bình chưng cất. Lấy cả toàn bộ dung dịch, hoặc một phần là 10 ml thì thêm vào 5 ml nước. Nếu lấy một phần dung dịch là 5 ml thì thêm vào 5 ml dung dịch axit sunfuric 1 + 4 và 5 ml nước. Cho tiếp vào bình chưng cất 15 ml dung dịch axit clohydric, 2 ml kali iodua và để yên 20 phút.

Bảng 1

Hàm lượng asen %	Lượng mẫu cân %	Phần thể tích dung dịch mẫu lấy ra phân tích, ml
Đến 0,005	1	Toàn bộ dung dịch
Lớn hơn 0,005 -		10
0,060	1	
" 0,06 - 0,25	0,5	5

Để chuẩn bị dung dịch hấp thụ, cho vào một ống nghiệm 0,4 ml dung dịch axit sunfuric 6 N, 2 ml dung dịch thủy ngân hai clorua. Sau khi để 20 phút, thêm vào 5 ml kẽm, nhanh chóng đậy nút, nối bình với ống ngang, phần cuối ống ngang là phần ống mao dẫn. Ống mao dẫn này được đặt vào trong một ống nghiệm có dung dịch hấp thụ ở trên. Khí tách ra trong khi cất được hấp thụ tại đây. Khi dung dịch hấp

thụ mất màu lại thêm từng giọt dung dịch kali pemanganát. Phản ứng kết thúc tốt nhất khi dung dịch bắt đầu xuất hiện màu hồng, ở đây cần giữ dung dịch luôn có màu phớt hồng. Dung dịch hấp thụ từ ống nghiệm này chuyển qua bình hình nón dung tích 100 ml. Rửa ống nghiệm và ống mao quản 3 lần bằng 4 ml hỗn hợp dung dịch và 35 ml nước. Bình đựng dung dịch được đặt trong bếp cách thủy đun sôi 15 phút. Để nguội dưới dòng nước chảy. Dung dịch này được chuyển vào bình định mức 50 ml. Thêm nước đến vạch lắc đều. Đo mật độ quang của dung dịch trên máy phổ kế với bước sóng từ 620 đến 660 nm. Dung dịch so sánh là dung dịch hỗn hợp các loại hoá chất trên, song không có chứa asen. Lượng asen trong dung dịch được tính suy ra qua đồ thị chuẩn.

1.3.2. Dụng đồ thí chuẩn : Lấy 8 bình hình nón dung tích 100 ml lần lượt cho vào 7 bình 1;2; 3;4; 5;6; và 7ml dung dịch B tương đương 0,01; 0,02, 0,03; 0,04; 0,05; 0,06 0,07 mg asen. Cho tiếp vào 8 bình, mỗi bình 0,4 ml axit sunfuric 6 N, 2 ml dung dịch thủy ngân hai clorua, 2 giọt dung dịch kali pemanganát và sau thêm nước đến 40 ml. Tất cả các bình này được đặt trong bếp cách thủy đun sôi trong vòng 5 phút. Lấy ra và làm nguội dưới dòng nước chảy, sau chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 50 ml, sau đó tiếp tục tiến hành theo điều 1.3.1. Dung dịch so sánh là dung dịch không chứa dung dịch asen chuẩn. Các trị số mật độ quang của các dung dịch trên sẽ tương ứng với các hàm lượng asen đã lấy để thí nghiệm. Trên cơ sở các thông số này vẽ đồ thị chuẩn.

1.4. Tính kết quả

1.4.1. Hàm lượng asen (X) tính bằng phần trăm theo công thức :

$$X = \frac{m_1}{m} \times 100$$

Trong đó m_1 - lượng asen tìm được trên đồ thị, g .

m - lượng mẫu cân tương ứng với phần thể tích mẫu lấy ra để thí nghiệm, g .

1.4.2. Sai lệch cho phép giữa các kết quả phân tích song song không được vượt quá các trị số quy định trong bảng 2 .

Bảng 2

		%	
Hàm lượng asen		Sai lệch cho phép (tuyệt đối)	
Từ 0,001 đến 0,003		0,0004	
Lớn hơn 0,003 "	0,005	0,0006	
" 0,005 "	0,010	0,0015	
" 0,010 "	0,020	0,0025	
" 0,020 "	0,030	0,0030	
" 0,030 "	0,060	0,0050	
" 0,06 "	0,10	0,0080	
" 0,10 "	0,25	0,0150	

2. Phương pháp tách asen dưới dạng asen ba clorua

2.1. Bản chất phương pháp

Phương pháp này dựa trên cơ sở mẫu được hoà tan trong hỗn hợp axit clohydric, axit nitric axit sunfuric

Asen ba clorua được chưng cất và tạo phức di đa axit với molybden. Đo mật độ quang của phức này trên máy phổ kế với bước sóng 840nm hoặc trên máy so màu quang điện ở bước sóng từ 620 đến 660 nm .

2.2. Thiết bị hoá chất và các dung dịch .

Máy phổ kế hoặc máy so màu quang điện với phụ kiện kèm theo .

Cung cụ chưng cất asen (hình 1)

Axit clohydric d 1,19

Axit nitric d 1,40

Hỗn hợp axit clohydric, axit nitric với tỷ lệ (3 + 1) pha dùng ngay .

Axit sunfuric d 1,84 dung dịch 6 N (1 + 1).

Hydrazin sunfat dung dịch 0,3 %, pha dùng ngay .

Kali bromua .

Natri hydroxyt dung dịch 10 % dung dịch này được giữ trong bình pôliêtylen .

Dung dịch hydrogenpeccxyt 1 % .

Mảnh sứ không chứa axen và các chất oxy hoá khác.

Cồn êtylic.

Amoni molipdat. Cần thiết phải làm sạch như sau :

Lấy 70 g muối hoà tan trong 400 ml nước nóng. Lọc qua giấy lọc thường, cho vào dung dịch 250 ml cồn êtylic và sau 2 giờ, lọc tinh thể muối này trên phễu buyt-ne. Tinh thể muối này lại hoà tan một lần nữa và kết tinh lại. Tinh thể amoni molybdat này được làm khô trong không khí .

Dung dịch amoni molybdat 1 % : 1 gam hoà tan trong 100 ml dung dịch axit sunfuric 6 N .

Hỗn hợp dung dịch 50 ml dung dịch amoni molybdat 1 % pha loãng với nước thành 450 ml cho vào 5 ml dung dịch hydrazin sunfat 0,3 % thêm nước cho đủ 500 ml và lắc đều. Hỗn hợp này chỉ pha trước khi sử dụng.

Dung dịch asen chuẩn

Dung dịch A : cân 0,332 g asen ba ôxit (As_2O_3) cho vào cốc dung tích 100 ml hoà tan bằng 2 ml dung dịch natri hydroxyt, rót vào 20 ml nước, 3 ml dung dịch axit sunfuric 6 N, chuyển vào bình định mức dung tích 250 ml thêm nước đến vạch lắc đều.

1 cm³ dung dịch A có chứa 0,1 mg asen .

Dung dịch B : lấy 10 ml dung dịch A chuyển vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm nước đến vạch lắc đều.
Dung dịch B chỉ pha trước khi dùng.

1 ml dung dịch B có chứa 0,01 mg asen .

2.3. Tiến hành phân tích

2.3.1. Cân 1 g mẫu cho vào cốc dung tích 100 ml, hoà tan bằng 10 ml hỗn hợp axit, dây mặt kính đồng hồ, sau khi mẫu đã tan hết, thêm vào 2 ml hỗn hợp axit, 10 ml dung dịch axit sunfuric 1 + 1, mở hé mặt đồng hồ đun đến bốc khói trắng của sự phân huỷ axit sunfuric . Sau đó lấy ra để nguội, muối sunfat này được hoà tan bằng 10ml nước và sau đó chuyển vào bình chưng cất. Tráng cốc bằng nước (thể tích toàn bộ dung dịch chừng 50 ml). Thêm vào bình mẫu sứ xốp, 5 g hydrazin sunfat, 1 g kali bromua. Nối liền bình chưng cất với ống ngưng. Cho vào bình chưng qua phễu 75 ml axit clohydric và chưng cất đến khi còn 2/3 thể tích ban đầu. Dung dịch chưng cất được chuyển đến 1 cốc cao

thành đã có 25 ml dung dịch hydrogen peoxyt 1 %, sau lại chuyển dung dịch chung cất từ cốc vào bình định mức dung tích 250 ml thêm 15 ml axit nitric, thêm tiếp nước đến vạch lắc đều.

Lấy một phần dung dịch cho vào cốc cao thành dung tích 150 ml phần dung dịch lần này phụ thuộc vào hàm lượngasen theo chỉ dẫn ở bảng 3

Bảng 3

Hàm lượng asen, %	Thể tích phần dung dịch lấy để phân tích, ml
Từ 0,001 đến 0,03	100
Lớn hơn 0,03 " 0,10	25
" 0,10 " 0,25	10

Đun dung dịch trong cốc đến khi bay hơi đến khô trên bếp cách thủy, chuyển cốc vào tủ sấy và sấy khô ở nhiệt độ 130°C trong thời gian 1 h. Lấy ra để nguội, thêm vào 30 ml hỗn hợp dung dịch và đun nóng trong bếp cách thủy 10 phút. Dung dịch lấy ra để nguội chuyển vào bình định mức 50 ml, thêm vào hỗn hợp dung dịch đến vạch và lắcdều. Đo mật độ quang của dung dịch trên máy so màu quang điện ở bước sóng từ 620 đến 660 nm, hoặc trên máy phổ kế ở bước sóng là 840 nm. Dung dịch so sánh là dung dịch hỗn hợp của các lượng thuốc thử trên, song không có chứa dung dịch tiêu chuẩn asen. Hàm lượng asen được tính suy ra từ đồ thị chuẩn qua trị số của mật độ quang đo được.

2.3.2. Dụng đồ thí chuẩn : lấy 9 cốc có dung tích 50ml cho vào từng cốc 0,4; 1,0; 2,0; 4,0 ; 6,0; 8,0; 10,0; và 12 ml dung dịch B, tương đương : 0,004; 0,01; 0,02; 0,04

0,06 ; 0,08 ; 0,10 và 0,12 mg asen. Cho tiếp vào 9 cốc, mỗi cốc 5 ml axit nitric và đun bốc hơi trong bếp cách thủy đến khô. Sau chuyển vào tủ sấy giữ ở nhiệt độ 130°C trong vòng 1 h. Sau đó tiếp tục tiến hành theo điều 2.3.1. Cốc so sánh là cốc không chứa dung dịch asen chuẩn .

Từ các trị số mật độ quang và các hàm lượng asen trong ứng đã biết vẽ đồ thị chuẩn .

2.4. Tính kết quả .

2.4.1. Hàm lượng asen (X) tính bằng phần trăm theo công thức :

$$X = \frac{m_1}{m} \times 100$$

Trong đó :

- m_1 - khối lượng asen trong phần dung dịch lấy để thí nghiệm, xác định được qua đồ thị, g .
- m - khối lượng mẫu cân trong ứng với phần dung dịch mẫu lấy ra để thí nghiệm ở trên , g .

2.4.2. Sai lệch cho phép giữa các kết quả phân tích trong song không được vượt quá các trị số quy định trong bảng 2 .