

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9914:2013

**ĐẤT, ĐÁ, QUẶNG NHÓM SILICAT -
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG SẮT TỔNG - PHƯƠNG PHÁP
CHUẨN ĐỘ**

Soils, rocks and ores of silicate group - Determination of total iron content - Titrimetric method

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 9914 : 2013 do Tổng Cục Địa chất và Khoáng sản biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị Tổng Cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Đất, đá, quặng Silicat -

Xác định hàm lượng sắt tổng số - Phương pháp chuẩn độ

Soils, rocks and ores of silicate group -

Determination of total iron content - Titrimetric method

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ xác định hàm lượng sắt tổng số (Fe_2O_3) từ 1% trở lên trong các đá silicat trong điều tra cơ bản địa chất về khoáng sản, thăm dò khoáng sản.

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 ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

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

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 9924:2013, *Đất, đá, quặng - Quy trình gia công mẫu sử dụng cho các phương pháp phân tích hóa học, hóa lý, ronghen, nhiệt.*

3. Nguyên tắc

Mẫu sau khi phân hủy thành dung dịch bằng cách nung chảy với natri cacbonat hoặc kali hidroxit tách silic rồi xác định hàm lượng sắt tổng số bằng phương pháp chuẩn độ bicromat.

Cơ sở của phương pháp là chuẩn độ sắt (II) bằng dung dịch chuẩn kali bicromat với chỉ thị natri diphenyl sunfonat sau khi khử sắt (III) về sắt (II) bằng thiếc (II) clorua, ảnh hưởng của sắt (II) tạo thành trong quá trình chuẩn độ được khắc phục bằng axit photphoric

4. Hóa chất, thuốc thử

TCVN 9914:2013

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 clohidric, $d=1,19$, các dung dịch (1+1) và 2%.

4.2 Axil sunfuric, $d = 1,84$. dung dịch (1+1).

4.3 Axit flohidric 40%.

4.4 Gelatin, dung dịch 1% mới pha. Hòa tan 1 gam gelatin trong 100 ml nước khi đun nóng đến 70°C .

4.5 Natri cacbonat khan.

4.6 Kali hidroxit.

4.7 Kali pyrosunfat.

4.8 Axit clohidric, $d=1,19$, dung dịch (1+1).

4.9 Thiếc (II) clorua, dung dịch 10% mới pha: Hoà tan 25 gam $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong 50 ml axit clohidric $d=1,19$. Pha loãng bằng nước đến 250 ml.

4.10 Thuỷ ngân (II) clorua, dung dịch bão hoà trong nước.

4.11 Hỗn hợp axit sunfuric và axit photphoric (hỗn hợp Knốp): Thận trọng thêm 150 ml H_2SO_4 , $d=1,84$ vào 500 ml nước cất, khuấy đều. Để nguội, thêm tiếp 150 ml H_3PO_4 , $d=1,69$, khuấy đều, để nguội. Pha thêm nước đến 1 lít.

4.12 Natri -diphenylsunfonat, dung dịch 0,1%. Hoà tan 0,1 gam natri diphenyl sunfonat trong 100 ml nước, thêm vài giọt axit sunfuric (1=1), lắc đều.

4.13 Dung dịch chuẩn kali bicromat 0.01 N, pha từ ống chuẩn (fixanan), Hoặc hoà tan 4,9032 gam kali bicromat (đã kết tinh lại) trong bình định mức 1 lít. Thêm nước đến vạch, lắc đều. Dung dịch thu được có nồng độ 0,1 N.

Pha loãng 10 lần dung dịch trên thì được dung dịch có nồng độ 0,01 N. 1 ml dung dịch kali bicromat 0,01 N tương ứng với 0,0007985 gam sắt (III) oxit.

Kiểm tra độ chuẩn của dung dịch kali bicromat theo sắt tinh khiết như sau:

Cân 0,2 gam sắt (III) oxit đã sấy đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ $105 + 110^{\circ}\text{C}$ cho vào bình nón dung tích 250 ml. Hoà tan bằng 20 + 25 ml axit clohidric $d=1,19$. Đun dung dịch trên bếp cách thuỷ đến gần sôi. Khử sắt (III) bằng từng giọt dung dịch thiếc (II) clorua 10% đến mất màu vàng. Cho dư 1-2 giọt dung dịch thiếc nữa. Để nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng, thêm 10 ml dung dịch thuỷ ngân (II) clorua bão hoà. Lắc đều. Để yên 5 phút, thêm 20ml dung dịch hỗn hợp Knốp, 50 ml nước, 1-2 giọt chỉ thị natri diphenylamin sunfonat 0,1% và chuẩn độ bằng dung dịch kali bicromat đến xuất hiện màu tím bền trong 30 giây.

Độ chuẩn của dung dịch kali bicromat theo g/ml sắt (III) oxit bằng:

$$T(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{a}{V}$$

trong đó:

a: Lượng sắt (III) oxit lấy để chuẩn độ, gam;

V: Thể tích dung dịch kali bicromat tiêu tốn cho chuẩn độ, ml.

5. Thiết bị - Dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ phòng thử nghiệm thông thường, bao gồm pipet một mực, bình định mức phù hợp với các quy định trong TCVN 7151 (ISO 648) và TCVN 7153 (ISO 1042), (trừ khi cụ quy định khác), và các thiết bị, dụng cụ sau.

- 5.1 Cân phân tích, có độ chính xác $2 \cdot 10^{-4}$ g.
- 5.2 Lò nung, có điều khiển nhiệt độ 1000°C
- 5.3 Chén bạch kim, có dung tích 30 ml.
- 5.4 Chén niken, có dung tích 30-50 ml.
- 5.5 Cốc thủy tinh chịu nhiệt có, dung tích 250 ml.
- 5.6 Bình hút ẩm, Φ 25 cm.
- 5.7 Bình định mức, có dung tích 250 ml.
- 5.8 Bình nón, có dung tích 250 ml.
- 5.9 Pipet, có dung tích 25 ml.

6. Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị và gia công mẫu thử theo TCVN 9924:2013, Đất, đá, quặng – Quy trình gia công mẫu sử dụng cho các phương pháp phân tích hóa học, hóa lý, ronghen, nhiệt.

7. Cách tiến hành

7.1. Phân hủy mẫu và tách silic

7.1.1. Phân hủy bằng cách nung chảy với natri cacbonat

Cân 0,5000 gam mẫu, trộn đều với 3 gam natri cacbonat trong chén bạch kim, phủ lên trên mẫu một lớp natri cacbonat nữa. Tiến hành nung chảy trong lò từ nhiệt độ thấp đến khoảng $900-980^{\circ}\text{C}$ và giữ ở nhiệt độ này trong 20-25 phút. Khi mẫu chảy thành một khối linh động đồng nhất, lấy chén ra khỏi lò. Rửa thành ngoài và đáy chén bằng nước. Đặt chén vào cốc chịu nhiệt 250 ml, cẩn thận rót vào cốc 30-35 ml dung dịch axit clohidric (1+1) để lấy khối chảy ra khỏi chén. Rửa sạch chén bằng axit clohidric (1+1), sau đó bằng nước.

7.1.2. Phân hủy bằng cách nung chảy với kali hidroxit

Cân 0.5000 gam mẫu cho vào chén niken đã có sẵn 4-5 gam kali hidroxit đã làm mát nước trên bếp điện hoặc trong lò nung ở nhiệt độ $200-300^{\circ}\text{C}$. Tiến hành nung chảy trong lò từ nhiệt độ thấp đến khoảng $600-650^{\circ}\text{C}$ và giữ ở nhiệt độ này trong 10-15 phút.

Khi mẫu chảy thành một khối linh động đồng nhất, lấy chén ra khỏi lò. Rửa thành ngoài và đáy chén bằng dung dịch axit clohidric 2%. Đặt chén vào cốc chịu nhiệt 250 ml, cẩn thận rót vào cốc 30-50 ml nước nóng để lấy khối chảy ra khỏi chén. Rửa sạch chén bằng axit clohidric (1+1), sau đó bằng nước nóng. Hòa tan khối chảy bằng 20-25 ml axit clohidric $d=1,19$.

TCVN 9914:2013

7.1.3 Tách axit silicic và xác định silic dioxit

Dung dịch thu được bằng một trong hai cách phân hủy mẫu ở trên đem đun nóng và làm bay hơi trên bếp cách thủy hoặc cách cát. Thành thạo dùng đĩa thủy tinh khuấy dung dịch và làm toát kết tủa. Cô cho dung dịch đến dạng muối ẩm. Sau đó thêm 10 ml dung dịch axit clohidric $d=1,19$. Tia nước rửa thành cốc rồi đun nóng để hoà tan muối. Cho 10 ml dung dịch gelatin 1%, khuấy kỹ dung dịch 2-3 phút. Thêm 30 ml nước nóng. Để yên trên bếp cách thủy 10 phút.

Lọc dung dịch vào bình định mức 250 ml qua giấy lọc băng xanh (Φ 11 cm). Rửa kết tủa 3-4 lần bằng axit clohidric 2% và sau đó rửa 8-10 lần bằng nước nóng đến sạch ion Cl^- (thử bằng dung dịch bạc nitrat).

Chuyển kết tủa vào chén bạch kim đã được nung trước ở $900^\circ C$ đến khối lượng không đổi. Tro hoá giấy lọc và nung kết tủa ở nhiệt độ $950^\circ C$ trong 1,5-2 giờ. Lấy chén ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và đem cân. Nếu cần, tiếp tục nung đến khi khối lượng cân được không thay đổi. Cho vào kết tủa vài giọt axit sunfuric (1+1). 5-6 ml axit flohidric 40%. Đun nóng đến thoát khí anhidrit sunfurơ và bốc khô.

Phần bã còn lại trong chén sau khi xử lý với axit flohidric ở trên đem nung ở $950^\circ C$ trong 10 phút. Lấy ra, để nguội trong bình hút ẩm rồi cân lại khối lượng.

Hiệu số khối lượng trước và sau khi xử lý bằng axit là lượng silic dioxit.

Bã trong chén sau khi cân đem nung chảy với 1 gam kali pyrosuntat ở nhiệt độ $400 - 450^\circ C$ trong 10 phút. Hoà tan khối chảy bằng nước nóng để axit hoá bằng vài giọt axit clohidric. Dung dịch thu được đem nhập với phần nước lọc tách silic trong bình định mức 250 ml ở trên. Định mức đến vạch bằng nước. Lắc đều dung dịch (dung dịch I) Dung dịch này dùng để xác định các nguyên tố tiếp theo (nhôm, sắt, titan, canxi, magie v.v.).

7.2. Xác định sắt

Lấy chính xác 25 ml dung dịch I cho vào bình nón 250 ml. Thêm 5 ml dung dịch axit clohidric (1+1). Đun nóng đến gần sôi rồi vừa nhỏ từng giọt dung dịch thiếc (II) clorua 10% vừa lắc cho tới khi dung dịch mất màu vàng. Cho dư 1-2 giọt dung dịch thiếc nữa. Làm nguội nhanh dung dịch đến nhiệt độ phòng bằng cách ngâm trong nước lạnh. Cho 5 ml dung dịch thủy ngân (II) clorua bão hoà, lắc đều. Để yên dung dịch 3-5 phút, thêm 15 ml dung dịch hỗn hợp Knopp, 50 ml nước, 2-3 giọt chỉ thị natri diphenylamin sunfonat 0.1% và chuẩn độ bằng dung dịch kali bicromat đến xuất hiện màu tím bền trong 30 giây. Ghi thể tích dung dịch kali bicromat tiêu tốn cho chuẩn độ.

8. Biểu thị kết quả

8.1 Tính hàm lượng sắt (III) oxit tổng số

Hàm lượng sắt (III) oxit tổng số được tính theo công thức:

$$\%Fe_2O_3(ts) = \frac{T.V.V_{dm}.100}{V_n.G.1000}$$

trong đó:

- T: Độ chuẩn của dung dịch kali bicromat theo sắt (III) oxit (g/ml);
 V: Thể tích dung dịch chuẩn kali bicromat tiêu tốn cho chuẩn độ, ml;
 V_{dm} : Thể tích định mức dung dịch mẫu, ml;
 V_n : Thể tích dung dịch mẫu lấy để phân tích, ml;
 G: Khối lượng phần mẫu thử (g).

8.2 Sai số phân tích

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau:

Số TT	Cấp hàm lượng (% Fe ₂ O ₃)	Sai lệch tuyệt đối (%) (Δ)
1	1,0 + <2,00	0,15
2	2,0 + <5,0	0,2
3	5,0 + <10,0	0,3
4	10,0 + <20,0	0,4
5	$\geq 20,0$	0,5

9. Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm các thông tin sau:

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Nhận dạng mẫu thử;
- Tên và địa chỉ phòng thử nghiệm;
- Ngày tiến hành thử nghiệm;
- Ngày báo cáo kết quả thử;
- 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.

Thư mục tài liệu tham khảo

(T.C.N.01-IVPTH/94) - Phương pháp (chuẩn độ bicromat) xác định hàm lượng sắt tổng số.
