

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 12128:2017
ISO 13291:2006**

**TINH QUẶNG KẼM SULFUA - XÁC ĐỊNH KẼM -
PHƯƠNG PHÁP CHIẾT DUNG MÔI VÀ CHUẨN ĐỘ EDTA**

*Zinc sulfide concentrates - Determination of zinc -
Solvent extraction and EDTA titrimetric method*

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 12128:2017 hoàn toàn tương đương với ISO 13291:2006.

TCVN 12128:2017 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.

Tinh quặng kẽm sulfua – Xác định kẽm – Phương pháp chiết dung môi và chuẩn độ EDTA

Zinc sulfide concentrates – Determination of zinc – Solvent extraction and EDTA titrimetric method

CẢNH BÁO: Tiêu chuẩn này có thể liên quan đến các vật liệu, thao tác và thiết bị nguy hại. Trách nhiệm của người sử dụng tiêu chuẩn này là phải thiết lập các quy tắc thực hành thích hợp đảm bảo sức khỏe, an toàn và xác định khả năng áp dụng các giới hạn của luật định trước khi sử dụng.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp chiết dung môi/chuẩn độ để xác định hàm lượng kẽm trong tinh quặng kẽm sulfua.

Phương pháp này áp dụng cho các tinh quặng kẽm sulfua có hàm lượng kẽm từ 11 % (khối lượng) đến 62 % (khối lượng).

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 1044 (ISO 4787), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Dụng cụ đo thể tích bằng thủy tinh – Phương pháp sử dụng và thử nghiệm dung tích.*

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

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

TCVN 12125 (ISO 9599), *Tinh quặng đồng, chì và kẽm sulfua – Xác định hàm lượng ẩm của mẫu phân tích – Phương pháp khối lượng.*

3 Nguyên tắc

Một phần mẫu thử của tinh quặng kẽm được hoà tan trong brom và axit nitric. Các lượng cần không tan còn lại được hoà tan trong các axit sulfuric, nitric và flohydric. Phức kẽm thiocyanat được chiết chọn lọc trong methyl isobutyl keton, sau khi che một số nguyên tố bằng các ion thiourea và citrat. Cadimi bị chiết một phần được che bằng các ion iodua trước khi chuẩn độ cuối cùng như trình bày tại Phụ lục C. Coban được chiết và xác định riêng rẽ, nếu có mặt tại các mức nồng độ lớn hơn 0,05 %. Kẽm được xác định theo phương pháp chuẩn độ bằng dung dịch EDTA tại pH 5,5.

4 Hóa chất, thuốc thử

Trong quá trình phân tích chỉ sử dụng các thuốc thử cấp tinh khiết phân tích và nước cất phù hợp loại 2 qui định tại TCVN 4851 (ISO 3696).

4.1 Kim loại kẽm, độ tinh khiết tối thiểu 99,99 %, không có oxit trước khi sử dụng.

Trước khi sử dụng, có thể làm sạch bề mặt kim loại bằng cách ngâm kim loại trong axit clohydric (4.2) pha loãng 1 + 9 trong 1 min, sau đó rửa kỹ bằng nước, tiếp theo bằng acetone và sấy khô trong tủ sấy tại nhiệt độ 50 °C.

4.2 Axit clohydric, (ρ_{20} 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml).

4.3 Brom

4.4 Axit nitric, (ρ_{20} 1,42 g/ml).

4.5 Axit flohydric, (ρ_{20} 1,13 g/ml đến 1,15 g/ml).

4.6 Axit clohydric, (ρ_{20} 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml) pha loãng (1 + 4).

Cho 200 ml axit clohydric (4.2) vào 800 ml nước.

4.7 Axit sulfuric, pha loãng 1 + 1.

Vừa khuấy vừa cho cẩn thận, từ từ 500 ml axit sulfuric (ρ_{20} 1,84 g/ml) vào 500 ml nước.

4.8 Amoniac, (ρ_{20} 0,89 g/ml).

4.9 4-metyl-2-pentanone (metyl isobutyl keton).

4.10 Etanol, tinh khiết hoặc biến tính.

4.11 Dung dịch che

Hoà tan 60 g thiourea, 100 g di-amoni citrat và 200 g amoni thiocynat trong nước và pha loãng đến 1 L. Có thể lọc nếu cần.

4.12 Dung dịch natri florua (20 g/l).

Hoà tan 20 g natri florua trong nước. Pha loãng đến 1 L.

4.13 Dung dịch thioure (100 g/l)

Hoà tan 100 g thioure trong nước và pha loãng đến 1 L.

4.14 Dung dịch đậm

Hoà tan 250 g hexametylenetetramin trong nước. Cho vào 60 ml axit acetic (ρ_{20} 1,05 g/ml) và pha loãng đến 1 L.

4.15 Dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn EDTA (0,05 mol/l)

Hoà tan 18,6 g muối di-natri của axit etylenediamietetraacetic dihydrat (EDTA) trong nước. Pha loãng đến 1 L.

4.16 Dung dịch kali iodua (1000 g/l)

Hoà tan 100 g kali iodua trong nước và pha loãng đến 100 ml.

Pha mới để sử dụng trong ngày.

4.17 Chất chỉ thị xylenol da cam (1 % khối lượng)

Trộn 1 g muối natri của xylenol da cam với 99 g tinh thể kali nitrat, bằng cách nghiền nhẹ trong cối và chày bằng gốm. Quá trình trộn được coi là hoàn thiện khi màu đều và đồng nhất.

4.18 Dung dịch sắt gốc

Hoà tan 45 g sắt (III) nitrat nonahydrat [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] trong nước và pha loãng đến 1 L.

5 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và

5.1 Dụng cụ thủy tinh định mức, loại A, phù hợp TCVN 7149 (ISO 385), TCVN 7151 (ISO 648) và TCVN 7153 (ISO 1042), và sử dụng phù hợp TCVN 1044 (ISO 4787).

5.2 Chén platin, dung tích 25 ml.

5.3 Cân phân tích, chính xác đến 0,1 mg.

5.4 Tủ sấy, kiểm soát được nhiệt độ tại $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$.

5.5 Lò nung, có nhiệt độ vận hành lớn hơn $800\text{ }^\circ\text{C}$.

5.6 Bếp điện dùng cho phòng thử nghiệm.

6 Lấy mẫu**6.1 Mẫu thử**

Chuẩn bị mẫu thử cân bằng không khí theo TCVN 12125 (ISO 9599).

CHÚ THÍCH: Không cần mẫu thử nếu sử dụng các phần mẫu thử đã sấy sơ bộ (xem Phụ lục A).

6.2 Phần mẫu thử

Lấy nhiều mẫu đơn, rút phần mẫu thử từ mẫu thử theo cách sao cho mẫu đại diện cho phần tinh quặng trên đĩa hoặc khay. Cân 2,5 g chính xác đến 0,1 mg. Tại thời điểm khi cân các phần mẫu thử, cân các phần mẫu thử để xác định hàm lượng ẩm theo TCVN 12125 (ISO 9599).

Ngoài ra, có thể sử dụng phương pháp nêu tại Phụ lục A để chuẩn bị các phần mẫu thử đã sấy sơ bộ từ mẫu phòng thử nghiệm.

7 Cách tiến hành

7.1 Số lượng các phép xác định

Thực hiện phép xác định ít nhất hai lần lặp lại, dưới các điều kiện như điều kiện đối với độ lặp lại, trên từng mẫu thử.

CHÚ THÍCH: Các điều kiện lặp lại là điều kiện mà ở đó các kết quả thử độc lập thu được bằng cùng một phương pháp trên cùng một vật liệu thử trong cùng một phòng thử nghiệm do cùng một thí nghiệm viên thực hiện trên cùng một thiết bị, trong các khoảng thời gian ngắn.

7.2 Phép thử trắng

Xác định phép thử trắng cho thuốc thử. Nên tiến hành xác định mẫu trắng hai lần lặp lại mỗi khi thực hiện phân tích mẫu phòng thử nghiệm. Các mẫu trắng được tiến hành qua tất cả các bước của qui trình, ngoài ra không cần phần mẫu thử phòng thử nghiệm. Tuy nhiên, phải cho vào 5 ml dung dịch sắt gốc (4.18) để trợ giúp trong phép xác định độ đục. Thử tích chất chuẩn độ EDTA sử dụng ký hiệu là V_b .

7.3 Hòa tan phần mẫu thử

Cho phần mẫu thử vào bình tam giác cổ hẹp dung tích 300 ml. Dùng khoảng 20 ml nước làm ẩm và cho vào 2 ml đến 3 ml brom (4.3). Để phản ứng tại nhiệt độ môi trường trong 15 min, thỉnh thoảng xoay lắc bình. Cho vào 15 ml axit nitric (4.4) và để phản ứng thêm 15 min nữa. Đặt bình lên bếp điện (5.6) và cho sôi từ từ, để đuổi hết các hơi brom. Để nguội, cho thêm 100 ml nước, gia nhiệt đến sôi và để nguội.

Nếu không có cặn không tan, chuyển chất lỏng vào bình định mức một vạch dung tích 500 ml, rửa bình tam giác thật kỹ. Dùng nước pha loãng đến vạch mức.

Nếu có cặn không tan, lọc qua giấy lọc xenlulo trung bình vào bình định mức một vạch 500 ml. Dùng nước rửa kỹ giấy lọc. Đặt giấy lọc và cặn không tan vào chén platin (5.2) và hoá tro từ từ trong lò múp (5.5) đã đặt tại nhiệt độ 800 °C. Cho vào 2 ml axit sulfuric loãng (4.7), 2 ml axit nitric (4.4) và 2 ml axit flohydric (4.5) và cho bay hơi đến gần khô. Để nguội và cho các lượng nước nhỏ vào, để làm tan các muối tan được. Lọc qua giấy lọc xenlulo trung bình và cho nước lọc và nước rửa vào bình định mức một vạch dung tích 500 ml đã sử dụng ở trên. Dùng nước làm đầy đến vạch mức.

Nếu mẫu có chứa chì, thì có thể làm hỏng chén platin. Trong trường hợp này, xử lý tinh quặng không tan theo cách sau:

Rửa cặn không tan vào cốc polytetrafloetylen bằng tia nước. Cho giấy lọc vào chén sứ và hoá tro từ từ trong lò múp (5.5) tại nhiệt độ 600 °C đến 700 °C. Để chén nguội đến nhiệt độ môi trường.

Rửa tinh quặng trong chén bằng lượng nước nhỏ vào cốc polytetrafloetylen đã dùng trước đó. Cho 2 ml axit sulfuric loãng (4.7), 2 ml axit nitric (4.4) và 2 ml axit flohydric (4.5) và cho bay hơi đến gần khô. Để nguội và cho các lượng nước nhỏ vào, để làm tan các muối tan được. Lọc qua giấy lọc xenlulo trung bình và cho phần dung dịch lọc và dung dịch rửa vào bình định mức một vạch 500 ml đã dùng trước đó. Dùng nước làm đầy đến vạch mức.

Nếu khẳng định là giấy lọc không chứa kẽm, thì có thể bỏ qua qui trình tạo tro giấy lọc.

7.4 Chiết

Dùng pipet lấy 50,00 ml dung dịch nhận được tại 7.3 cho vào phễu chiết dung tích 250 ml. Cho vào từng giọt amoniac (4.8) cho đến khi xuất hiện vẩn đục nhẹ. Cho vào 5 ml axit clohydric loãng (4.6) và 50 ml dung dịch che (4.11). Lắc kỹ. Cho vào 80 ml 4-metyl-2-pentanol (4.9) và lắc trong 1 min. Để cho các pha tách riêng và từ từ chuyển pha nước phía dưới sang phễu chiết khác. Thực hiện chiết lần hai với 20 ml 4-metyl-2-pentanol (4.9). Tách riêng các pha và bỏ pha nước đi. Kết hợp hai pha hữu cơ tách riêng vào cốc thành thấp dung tích 400 ml.

Cho 1 ml axit clohydric loãng (4.6) và 70 ml etanol (4.10) vào từng phễu chiết. Lắc kỹ và lấy phần dung dịch của cả hai phễu vào cốc thành thấp dung tích 400 ml.

7.5 Chuẩn độ

Cho vào liên tiếp các dung dịch sau: 10 ml dung dịch natri florua (4.12), 10 ml dung dịch thioure (4.13), 20 ml dung dịch đệm (4.14), 5 ml dung dịch kali iodua (4.16) và 0,1 g chất chỉ thị xylenol da cam (4.17).

Chuẩn độ bằng dung dịch EDTA (4.15) cho đến khi màu chuyển từ đỏ sang vàng. Thực hiện chuẩn độ thật chậm khi đạt đến điểm cân bằng. Ghi lại thể tích chất chuẩn độ đã dùng là V_1 .

7.6 Xác định hệ số chuẩn độ của dung dịch EDTA chuẩn

CHÚ THÍCH: Để thu được độ chính xác tương đối giữa 0,1 % và 0,2 %, cần tiến hành chuẩn hoá dung dịch EDTA với kẽm tại cùng thời điểm và dưới các điều kiện như khi tiến hành phân tích. Vì vậy khuyến cáo hiệu chuẩn đúng toàn bộ các thông số về các điều kiện vận hành đã thiết lập cho phép phân tích. Tương tự, để cải thiện độ lặp lại của phép hiệu chuẩn, tốt nhất nên chuẩn bị một số các dung dịch kẽm chuẩn. Cho sắt vào dung dịch chuẩn sẽ trợ giúp khi xác định độ đục tại 7.4.

Dung dịch EDTA chuẩn được chuẩn hoá như sau:

– Cân vào ba bình tam giác dung tích 300 ml riêng rẽ khoảng từ 0,25 g đến 1,625 g kẽm (4.1), chính xác đến 0,000 1 g, tùy thuộc vào hàm lượng kẽm có trong mẫu thử. Ghi lại ba khối lượng này là m_1 , m_2 và m_3 .

– Cho vào 15 ml nước, 15 ml axit nitric (4.4) và 5 ml dung dịch sắt gốc (4.18). Sau khi hoà tan kẽm, đun sôi nhẹ để đuổi hết các khí oxit nitơ.

– Để nguội và chuyển sang bình định mức một vạch dung tích 500 ml. Rửa bình tam giác đầu tiên kỹ và gom nước rửa vào bình định mức. Pha loãng đến vạch mức. Tiếp tục qui trình như mô tả tại 7.4 và 7.5. Ghi lại các thể tích dung dịch EDTA chuẩn đã dùng trong các lần chuẩn độ là V_1 , V_2 và V_3 .

Tính hệ số trung gian, f_{ix} , cho từng cốc thử theo Phương trình sau:

$$f_{ix} = m_x / V_x \quad x = 1 \text{ đến } 3 \quad (1a)$$

trong đó

f_{ix} là hệ số thu được từ phép chuẩn độ;

m_x là khối lượng của kẽm đã cân, tính bằng gam;

V_x là thể tích của dung dịch chuẩn EDTA, tính bằng mililit;

Nếu dải của các giá trị đối với f_{i1} , f_{i2} và f_{i3} vượt quá 0,000 01 g/ml thì phải tiến hành lại qui trình chuẩn hoá. Nếu không thì tính hệ số trung bình như sau:

$$f = \frac{f_{i1} + f_{i2} + f_{i3}}{3} \quad (1b)$$

8 Biểu thị kết quả

Hàm lượng kẽm của phần mẫu thử, w_{Zn} , biểu thị theo phần trăm, tính bằng phương trình sau:

$$w_{Zn} = \frac{(V_t - V_b) \times f \times 100}{m} \times \frac{100}{100 - H} \quad (2)$$

trong đó

f là hệ số đương lượng kẽm tính được tại 7.6, tính bằng gam trên mililit;

H là hàm lượng ẩm của phần mẫu thử, tính bằng phần trăm, (trong trường hợp sử dụng mẫu đã sấy sơ bộ thì $H \approx 0$);

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

V_b là thể tích của dung dịch EDTA (4.15) đã dùng chuẩn độ dung dịch trắng, tính bằng mililit;

V_t là thể tích của dung dịch EDTA (4.15) đã dùng chuẩn độ dung dịch mẫu thử, tính bằng mililit.

Tính hàm lượng kẽm trong phần mẫu thử chính xác đến hai chữ số sau dấu phẩy.

9 Độ chụm

9.1. Biểu thị độ chụm

Độ chụm của phép phân tích này được biểu thị theo các Phương trình sau:

$$s_r = 0,0008\bar{X} + 0,0382 \quad (3)$$

$$s_L = 0,0016\bar{X} + 0,0539 \quad (4)$$

trong đó

$\bar{X}$ là hàm lượng trung bình của kẽm trong mẫu thử, tính theo phần trăm;

s_r là độ lệch chuẩn trong nội bộ phòng thí nghiệm, tính theo phần trăm khối lượng;

s_L là độ lệch chuẩn giữa các phòng thử nghiệm, tính theo phần trăm khối lượng.

CHÚ THÍCH: Các thông tin bổ sung được nêu tại Phụ lục D.

9.2 Phương pháp tính kết quả cuối cùng

Xem Phụ lục B

Tính các đại lượng sau từ các kết quả hai lần lặp lại X_1 và X_2 và tiến hành theo lưu đồ nêu tại Phụ lục B:

Trung bình của các kết quả hai lần lặp lại: $\bar{X} = (X_1 + X_2)/2 \quad (5)$

Độ lệch chuẩn trong một phòng thử nghiệm (độ lặp lại): $s_r = 0,0008\bar{X} + 0,0382 \quad (3)$

Giới hạn độ lặp lại $r = 2,8s_r \quad (6)$

9.3 Độ chụm giữa các phòng thử nghiệm

Sử dụng độ chụm giữa các phòng thử nghiệm để xác định sự nhất quán giữa các kết quả do hai (hoặc nhiều) phòng thử nghiệm đã báo cáo. Giả sử là tất cả các phòng thử nghiệm này đều áp dụng theo cùng một qui trình.

Tính các đại lượng sau:

Trung bình của các kết quả cuối cùng: $\mu_{12} = (\mu_1 + \mu_2)/2 \quad (7)$

Độ lệch chuẩn giữa các phòng thử nghiệm: $s_L = 0,0016\mu_{12} + 0,0539 \quad (8)$

Độ lệch chuẩn trong một phòng thử nghiệm: $s_r = 0,0008\mu_{12} + 0,0382 \quad (9)$

Chênh lệch cho phép: $P = 2,8\sqrt{s_L^2 + \frac{s_r^2}{2}} \quad (10)$

Dải: $E = |\mu_1 - \mu_2| \quad (11)$

trong đó

μ_1 là kết quả cuối cùng do phòng thử nghiệm 1 báo cáo, tính bằng phần trăm khối lượng kẽm;

μ_2 là kết quả cuối cùng do phòng thử nghiệm 2 báo cáo, tính bằng phần trăm khối lượng kẽm.

Nếu E nhỏ hơn hoặc bằng P thì các kết quả cuối cùng là phù hợp.

9.4 Kiểm tra độ đúng

Độ đúng của phương pháp phân tích có thể kiểm tra bằng cách áp dụng vào mẫu chuẩn được chứng nhận (CRM). Khi độ chệch đã được khẳng định, thì so sánh kết quả cuối cùng của phòng thử nghiệm với giá trị đã chứng nhận, A_c . Có hai trường hợp sau:

$$|\mu_c - A_c| \leq C \quad (12)$$

Nếu điều kiện này xảy ra, thì chênh lệch giữa kết quả báo cáo và giá trị đã chứng nhận là không có ý nghĩa về mặt thống kê.

$$|\mu_c - A_c| > C \quad (13)$$

Nếu điều kiện này xảy ra, thì chênh lệch giữa kết quả báo cáo và giá trị đã chứng nhận là có ý nghĩa về mặt thống kê.

Trong các Phương trình (12) và (13) các ký hiệu có nghĩa như sau:

μ_c là kết quả cuối cùng của mẫu chuẩn được chứng nhận, tính bằng phần trăm khối lượng kẽm;

A_c là giá trị chứng nhận của mẫu chuẩn được chứng nhận, tính bằng phần trăm khối lượng kẽm;

C là đại lượng phụ thuộc vào loại mẫu chuẩn chứng nhận đã sử dụng, tính bằng phần trăm khối lượng kẽm, như xác định tại 9.4.1.

9.4.1 Mẫu chuẩn được chứng nhận (CRM) hoặc mẫu chuẩn (RM)

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

9.4.1.1 Mẫu chuẩn được chứng nhận/đặc trưng bởi chương trình thử nghiệm liên phòng

Tính đại lượng C (xem 9.4) theo phần trăm khối lượng kẽm, theo công thức sau:

$$C = 2 \sqrt{S_L^2 + \frac{s_r^2}{n} + s^2 \{A_c\}} \quad (14)$$

trong đó

$s^2 \{A_c\}$ là phương sai của giá trị chứng nhận;

n là số lượng các phép xác định lặp lại.

9.4.1.2 Mẫu chuẩn được chứng nhận/đặc trưng bởi một phòng thử nghiệm

Tính đại lượng C (xem 9.4) theo phần trăm khối lượng kẽm, theo công thức sau: