

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 10553:2014
ISO 619:1981**

Xuất bản lần 1

**QUẶNG MANGAN – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CHROMI –
PHƯƠNG PHÁP ĐO MÀU DIPHENYLCARBAZID VÀ
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ BẠC PERSULFAT**

*Manganese ores – Determination of chromium content –
Diphenylcarbazide photometric method silver persulphate titrimetric method*

HÀ NỘI – 2014

Lời nói đầu

TCVN 10553:2014 hoàn toàn tương đương với ISO 619:1981.

TCVN 10553:2014 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.

Quặng mangan – Xác định hàm lượng chromi – Phương pháp đo màu diphenylcarbазid và phương pháp chuẩn độ bạc persulfat

*Manganese ores – Determination of chromium content –
Diphenylcarbazide photometric method silver persulphate titrimetric method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định hai phương pháp xác định hàm lượng chromi trong quặng mangan.

Phương pháp 1: Phương pháp đo màu diphenylcarbазid áp dụng cho quặng mangan có hàm lượng chromi nhỏ hơn 0,1 % (khối lượng)

Phương pháp 2: Phương pháp chuẩn độ bạc persulfat áp dụng cho quặng mangan có hàm lượng chromi lớn hơn 0,1 % (khối lượng)

Tiêu chuẩn này được sử dụng cùng với ISO 4297

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 10548-1 (ISO 4296-1), *Quặng mangan – Lấy mẫu – Phần 1: Lấy mẫu đơn.*

TCVN 10548-2 (ISO 4296-2), *Quặng mangan – Lấy mẫu – Phần 2: Chuẩn bị mẫu.*

ISO 4297, *Manganese ores and concentrates – Methods of chemical analysis – General instructions (Quặng và tinh quặng mangan – Phương pháp phân tích hóa học – Hướng dẫn chung).*

3 Phương pháp 1: Phương pháp đo màu diphenylcarbазid

3.1 Nguyên tắc

Nung chảy phần mẫu thử với natri carbonat và natri peroxide và chiết tách khối chảy bằng nước.

TCVN 10553:2014

CHÚ THÍCH: Nếu hàm lượng vanadi vượt quá 0,1 % (khối lượng) thì có thể loại trừ ảnh hưởng của nó bằng cách chiết vanadi hydroxyquinolat với clorofom (xem chú thích trong 3.5.2.4).

Dùng ion chromat oxy hóa diphenylcacbazid để tạo phức màu đỏ tím.

Đo màu của phức tại bước sóng từ 520 nm đến 530 nm.

3.2 Hóa chất, thuốc thử

3.2.1 Natri carbonat, khan.

3.2.2 Natri peroxide.

3.2.3 Ethanol.

3.2.4 Clorofom.

3.2.5 Acid sulfuric, dung dịch, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 6 \text{ mol/L}^{1)}$.

3.2.6 Acid sulfuric, dung dịch $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}^{2)}$.

3.2.7 Amoni persulfat, dung dịch $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, 250 g/L.

Chuẩn bị dung dịch ngay khi dùng.

3.2.8 Diphenylcacbazid, dung dịch 1 g/L.

Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi dùng như sau:

Hòa tan 0,1 g diphenylcacbazid trong 10 ml acid acetic 80 % (khối lượng) và pha loãng bằng nước đến 100 ml.

3.2.9 8-hydroxyquinolin, dung dịch 25 g/L pha trong acid acetic, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \text{ mol/L}^{2)}$.

3.2.10 Bạc sulfat (Ag_2SO_4), dung dịch 2,5 g/L

3.2.11 Chromi, dung dịch chuẩn tương ứng 0,1 g Cr/l

Hòa tan 0,2828 g kali dichromat đã được kết tinh lại và sấy khô ở nhiệt độ 180 °C đến 200 °C bằng một ít nước trong bình định mức dung tích 1000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

1 ml dung dịch này chứa 0,000 1 g chromi.

3.2.12 Methyl da cam, dung dịch 1 g/L.

¹⁾ tương đương dung dịch 6 N.

²⁾ tương đương dung dịch 2 N.

3.3 Thiết bị, dụng cụ

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

3.3.1 Chén niken hoặc corindon.

3.3.2 Lò Muffle, có khả năng điều chỉnh nhiệt độ ở 700 °C đến 800 °C.

3.3.3 Máy đo màu, có kính lọc xanh (bước sóng 520 nm đến 530 nm)

3.4 Mẫu thử

Lấy mẫu quặng mangan, xem TCVN 10548-1 (ISO 4296-1). Chuẩn bị mẫu, xem TCVN 10548-2 (ISO 4296-2).

Sử dụng mẫu thử đã được nghiền đến kích cỡ không lớn hơn 100 µm (kiểm tra bằng sàng có cỡ lỗ thích hợp) và để khô trong không khí ở điều kiện phòng thí nghiệm.

3.5 Cách tiến hành

3.5.1 Phần mẫu thử

Cân khoảng 1 g mẫu thử cho vào chén niken hoặc corindon (3.3.1).

3.5.2 Phép xác định

3.5.2.1 Thêm vào phần mẫu thử (3.5.1) trong chén niken hoặc corindon 8 g hỗn hợp natri carbonat (3.2.1) và natri peroxide (3.2.2), theo tỷ lệ 1 + 1, trộn đều, đậy nắp chén và nung chảy trong lò Muffle (3.3.2) tại nhiệt độ 700 °C đến 800 °C khoảng 15 min đến 20 min.

3.5.2.2 Sau khi khối chảy nguội, hòa tách khối chảy trong 200 ml nước nóng (60 °C đến 70 °C), đun sôi dung dịch, để sôi 15 min đến 20 min, thêm từng giọt ethanol (3.2.3) vào dung dịch và đun sôi cho đến khi mất màu xanh.

3.5.2.3 Để nguội dung dịch, chuyển dung dịch và kết tủa vào bình định mức dung tích 250 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều. Sau đó để cạn lắng xuống và lọc dung dịch vào cốc khô, bỏ đi 10 ml đến 15 ml dịch lọc ban đầu.

3.5.2.4 Cho 10 ml dịch lọc vào cốc dung tích 100 ml, trung hòa bằng dung dịch acid sulfuric (3.2.6), với chỉ thị methyl da cam (3.2.12) cho đến khi chuyển từ màu vàng sang màu da cam và lắc trong 2 min.

CHÚ THÍCH: Nếu hàm lượng vanadi lớn hơn 0,1 % (khối lượng), lấy một phần nước lọc, sau khi trung hòa cho vào phễu chiết dung tích 100 ml, thêm 0,2 ml đến 0,3 ml dung dịch 8-hydroxyquinolin (3.2.9) và 3 ml đến 5 ml clorofom (3.2.4), lắc mạnh trong 1 min đến 2 min và để phân lớp trong 2 min đến 3 min.

TCVN 10553:2014

Tháo lớp clorofom vào một bình riêng và bỏ đi. Lặp lại quá trình chiết 2 đến 3 lần với clorofom để tách chiết hoàn toàn vanadi hydroxyquinolat. Sau khi chiết xong, lọc dung dịch chứa chromi qua giấy lọc đã tẩm ướt bằng nước. Tia rửa phễu lọc 5 đến 6 lần bằng nước ấm (40 °C đến 50 °C) và tiến hành phép thử theo 3.5.2.5.

3.5.2.5 Thêm vào dung dịch 2 ml dung dịch acid sulfuric (3.2.5) và 4 ml dung dịch bạc sulfat (3.2.10) và đun sôi.

Thêm 2 ml dung dịch amoni persulfat (3.2.7) vào dung dịch đang sôi và đun sôi tiếp 10 min. Để nguội dung dịch, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 50 ml và thêm 5 ml dung dịch diphenylcarbazid (3.2.8). Lắc đều trong 20 s đến 30 s, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều, tiến hành **đo màu** với kính lọc màu xanh. Nếu có vanadi thì nên đo màu trong khoảng thời gian 10 min đến 15 min.

3.5.2.6 Xác định phần trăm chromi trong mẫu thử từ độ hấp thụ của dung dịch thử, có thể dùng một trong hai phương pháp dưới đây.

a) Phương pháp đường chuẩn

Lấy những thể tích thích hợp của dung dịch tiêu chuẩn chromi, bao gồm cả hai giá trị giới hạn (cực tiểu và cực đại) dung dịch chuẩn chromi (3.2.11) và những hàm lượng chromi trung bình của quặng và tiến hành phân tích qua tất cả các bước song song với mẫu phân tích, bao gồm cả phép đo độ hấp thụ. Dụng đường chuẩn theo độ hấp thụ và hàm lượng chromi của thể tích dung dịch chuẩn chromi.

b) Phương pháp so sánh

Lấy một thể tích xác định dung dịch chuẩn chromi (3.2.11) tương ứng gần với hàm lượng chromi của mẫu phân tích và sau đó tiến hành phân tích song song với mẫu phân tích qua tất cả các bước, bao gồm cả phép đo độ hấp thụ.

3.6 Biểu thị kết quả

3.6.1 Tính kết quả

Hàm lượng chromi (Cr), biểu thị bằng phần trăm khối lượng trên mẫu khô, tính theo

a) đối với phương pháp đường chuẩn, bằng giá trị đọc trực tiếp từ đường chuẩn nhân với hệ số K, hoặc

b) đối với phương pháp so sánh, tính theo công thức

$$\frac{D_x \times m_1 \times 100}{D_{st} \times m_0} \times K$$

Trong đó

D_x là độ hấp thụ của dung dịch phân tích;

D_{st} là độ hấp thụ của dung dịch chromi chuẩn;

m_0 là khối lượng phần mẫu thử tương ứng với phần dung dịch lấy để xác định, tính bằng gam;

m_1 là khối lượng chromi có trong thể tích dung dịch chuẩn chromi dùng để xác định, tính bằng gam;

K là hệ số tính chuyển hàm lượng chromi trên mẫu khô.

3.6.2 Sai số cho phép của kết quả các lần xác định song song

Hàm lượng chromi, % (khối lượng)		Sai số cho phép, % (khối lượng)
Từ	Đến	
	0,005	0,000 5
0,005	0,010	0,001 0
0,010	0,050	0,002 0
0,050	0,100	0,003 0

4 Phương pháp II: Phương pháp chuẩn độ bạc persulfat

4.1 Nguyên tắc

Oxy hóa ion chromi(II) thành ion chromi(VI) trong môi trường acid bằng amoni persulfat có bạc nitrat làm chất xúc tác.

Khử ion chromi(VI) bằng amoni sắt (II) sulfat và chuẩn độ lượng dư bằng dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn kali pemanganat.

4.2 Hóa chất, thuốc thử

4.2.1 Natri carbonat, khan.

4.2.2 Natri peroxide.

4.2.3 Ethanol.

4.2.4 Acid phosphoric, ρ 1,70 g/ml.

4.2.5 Acid sulfuric, pha loãng 1 + 1.

4.2.6 Amoni persulfat, dung dịch 250 g/L.

4.2.7 Natri clorua, dung dịch 50 g/L.

4.2.8 Amoni sắt(II) sulfat, dung dịch 12 g/L

Hòa tan 12 g amoni sắt(II) sulfat ngậm 6 phân tử nước $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ trong 1 L acid sulfuric loãng 5 + 95.

4.2.9 Bạc nitrat, dung dịch 2,5 g/L.

TCVN 10553:2014

4.2.10 Kali pemanganat, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(1/5 \text{ KMnO}_4)=0,03 \text{ M}^3$.

4.2.10.1 Chuẩn bị dung dịch

Hòa tan 0,95 g kali pemanganat trong 1L nước. Để yên dung dịch 6 ngày và sau đó không làm vẩn đục kết tủa mangan dioxide nếu có, gạn hoặc lọc dung dịch qua một lớp bông thủy tinh và sợi amiang đã được nung vào chai màu tối.

Bảo quản dung dịch trong chai ở nơi mát, tránh bụi và khí.

Không được xác định độ chuẩn của dung dịch trước khi lọc.

4.2.10.2 Chuẩn hóa dung dịch theo natri oxalat (độ chuẩn lý thuyết)

Cân khoảng 0,05 g oxalat khan, đã sấy ở nhiệt độ 110 đến 120 °C đến khối lượng không đổi, cho vào bình định mức dung tích 250 ml và thêm 100 ml acid sulfuric loãng 1 + 9. Đun nóng dung dịch 70 đến 80 °C và chuẩn độ bằng dung dịch kali pemanganat (4.2.10.1) cho đến khi xuất hiện màu hồng nhạt, bền khoảng 1 min.

Tiến hành chuẩn hóa dung dịch ít nhất 3 phần mẫu thử natri oxalat.

Độ chuẩn T của dung dịch kali pemanganat tính theo công thức sau:

$$T = \frac{m \times 0,2587}{V}$$

Trong đó

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

V là thể tích dung dịch kali pemanganat đã sử dụng, tính bằng mililit;

0,258 7 là hệ số tương quan nồng độ dung dịch kali pemanganat với khối lượng chromi xác định bằng phương pháp natri oxalat.

Độ chuẩn T được lấy từ giá trị trung bình của ba lần xác định.

4.2.11 Methyl da cam, dung dịch 1 g/L.

4.3 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường và

4.3.1 Chén niken hoặc corindon.

4.3.2 Lò muffle, có khả năng điều chỉnh nhiệt độ từ 650 °C đến 750 °C.

³ tương đương dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn 0,03 N.

4.4 Mẫu thử

Lấy mẫu quặng mangan theo TCVN 10548-1 (ISO 4296-1). Chuẩn bị mẫu theo TCVN 10548-2 (ISO 4296-2)

Sử dụng mẫu thử đã được nghiền đến kích cỡ không lớn hơn 100 µm (kiểm tra bằng sàng có cỡ lỗ thích hợp) và để khô trong không khí ở điều kiện phòng thí nghiệm.

4.5 Cách tiến hành

4.5.1 Phần mẫu thử

Cân khoảng 1 g mẫu thử cho vào chén niken hoặc corindon (4.3.1)

4.5.2 Phép xác định

4.5.2.1 Thêm vào phần mẫu thử (4.5.1) trong chén niken hoặc corindon 8 g hỗn hợp natri carbonat (4.2.1) và natri peroxide (4.2.2), theo tỷ lệ 1 + 1, trộn đều, đậy nắp chén và nung chảy trong lò muffle (4.3.2) ở nhiệt độ từ 650 °C đến 750 °C khoảng từ 15 min đến 20 min.

4.5.2.2 Sau khi khối chảy nguội, chiết tách khối chảy trong 200 ml nước nóng (60 °C đến 70 °C), đun sôi dung dịch, thêm từng giọt ethanol (3.2.3) vào dung dịch và đun sôi trong 15 min đến 20 min cho đến khi mất màu xanh.

Để nguội dung dịch, chuyển dung dịch và kết tủa vào bình định mức dung tích 500 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều. Sau đó để yên cho dung dịch phần chất lỏng nổi lên phía trên trở nên trong.

4.5.2.3 Lọc dung dịch qua giấy lọc khô vào cốc khô, bỏ phần dịch lọc ban đầu. Lấy 250 ml nước lọc (tương ứng với 0,5 g đến 1,0 g quặng) cho vào bình nón dung tích 500 ml, thêm 2 hoặc 3 giọt dung dịch methyl da cam (4.2.11) và trung hòa bằng dung dịch acid sulfuric (4.2.5) cho đến khi chuyển màu. Thêm dư 10 ml dung dịch acid sulfuric và 10 ml acid phosphoric (4.2.4)

4.5.2.4 Đun sôi dung dịch, thêm 10 ml dung dịch bạc nitrat (4.2.9) và 30 ml dung dịch amoni persulfat (4.2.6) mới pha và đun sôi 8 min đến 10 min. Thêm vào dung dịch đang sôi 5 ml dung dịch natri clorua (4.2.7) và để sôi cho đến khi dung dịch trong.

4.5.2.5 Để nguội dung dịch đến nhiệt độ khoảng từ 15 °C đến 20 °C và sử dụng buret thêm 15 ml dung dịch amoni sắt(II) sulfat (4.2.8), lắc đều và chuẩn lượng dư amoni sắt(II) sulfat bằng dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn kali pemanganat (4.2.10) cho đến khi xuất hiện màu hồng nhạt bền trong 1 min.

4.5.2.6 Đồng thời xác định mối tương quan giữa dung dịch amoni sắt(II) sulfat và dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn kali pemanganat bằng cách sử dụng cùng một thể tích mililit dung dịch amoni sắt(II) sulfat như đã thêm vào dung dịch quặng để khử chromi. Tiến hành ít nhất ba lần xác định và lấy giá trị trung bình.

4.6 Biểu thị kết quả

4.6.1 Tính kết quả

Hàm lượng chromi (Cr), biểu thị bằng phần trăm khối lượng trên mẫu khô, tính theo công thức:

$$\frac{T(V_1 - V_2) \times 100}{m_0} \times K$$

Trong đó

T là độ chuẩn dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn kali pemanganat đã tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ (xem 4.2.10.2);

V₁ là thể tích dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn kali pemanganat tiêu tốn cho phép chuẩn độ dung dịch amoni sắt(II) sulfat (xem 4.5.2.6), tính bằng mililit;

V₂ là thể tích dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn kali pemanganat tiêu tốn cho phép chuẩn độ ngược (xem 4.5.2.5), tính bằng mililit;

m₀ là khối lượng phần mẫu thử tương ứng với phần dung dịch dùng cho phép thử, tính bằng gam;

K là hệ số chuyển đổi hàm lượng chromi trên mẫu khô.

4.6.2 Sai số cho phép của kết quả các lần xác định song song

Hàm lượng chromi, % (khối lượng)		Sai số cho phép, % (khối lượng)
Từ	Đến	
0,10	0,20	0,015
0,20	0,50	0,020
0,50	-	0,025