

QUẶNG SẮT		
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG		TCVN 4655-88
MANGAN OXIT		
Rуды железные.	Iron ores	Có hiệu lực
Метод определения содержания закиси марганца.	Method for determination of manganese protoxide content	từ 01/01/ 1990

Tiêu chuẩn này áp dụng cho quặng sắt có hàm lượng mangan oxit từ 0,02 đến 10% và phù hợp với ST.CEB 2848-81.

1. QUI ĐỊNH CHUNG

1.1. Mẫu xác định hàm lượng mangan oxit được chuẩn bị theo TCVN 1664-86.

1.2. Nước cất theo TCVN 2117-77.

1.3. Các loại hoá chất có mức độ tinh khiết theo TCVN 1058-78.

1.4. Nhiệt độ của nước hoặc dung dịch trong tiêu chuẩn qui định như sau : Nước ấm hoặc dung dịch ấm có nhiệt độ từ 40 - 75°C, nước nóng hoặc dung dịch nóng có nhiệt độ trên 75°C, nếu không ghi, hiểu là nước hoặc dung dịch ở nhiệt độ phòng.

1.5. Các thuốc thử ở trạng thái lỏng khi pha loãng được ghi kèm theo các ký hiệu pha loãng 1:1, 1:2, 1:3, 1:100... nếu không ghi, hiểu là thuốc thử ở trạng thái chưa pha loãng.

2. NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP

Oxy hoá mangan (II) đến mangan (VII) bằng kali peiodat, do mật độ quang của dung dịch màu tím ở bước sóng 525-535 mm. Loại trừ ảnh hưởng của sắt bằng cách thêm axit photphoric.

3. THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT

Cân phân tích có độ chính xác đến 0,0002g ;

Tủ sấy có nhiệt độ không thấp hơn 110°C ;

Lò nung có nhiệt độ không thấp hơn 1000°C ;

Máy so màu quang điện ;

Axit clohidric (d = 1,19) ;

Axit nitric (d = 1,40), dung dịch 1:1 ;

Axit pecloric (d = 1,51) ;

Axit sunfuric (d = 1,84), dung dịch 1:1, dung dịch 1:2, dung dịch 1:4, dung dịch 1:100 ;

Axit photphoric (d = 1,70) ;

Hidro proxit 30%, dung dịch 3:100 pha trước khi sử dụng ;

Axit flohidric ;

Kali pemanganat ;

Natri cacbonat khan ;

Amoni florua, dung dịch 40% bảo quản trong bình polie-tylen ;

Natri florua ;

Hỗn hợp axit : Rót vào 100ml axit sunfuric vào cốc 100ml đã chứa sẵn 600ml nước, khuấy đều, để nguội, rót tiếp vào 150ml axit photphoric, thêm nước cất đến 1000ml ;

Kali iodat, dung dịch 5% : 50g kali iodat hoà tan trong 400ml axit nitric 1:1 ; thêm nước cất đến 1000ml ;

Natri nitrit, dung dịch 10% ;

Mangan kim loại TKHH ;

Dung dịch chuẩn mangan ;

Dung dịch A : Chuẩn bị từ mangan kim loại : Cân 10g mangan kim loại vào cốc dung tích 400ml. Thêm vào cốc 50ml nước cất, 5ml axit nitric, khuấy cho đến khi bề mặt kim loại trắng ra. Đổ cạn dung dịch trong cốc ra, rửa hạt kim loại 5-6 lần bằng nước, sau đó bằng exeton, làm khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 105°C trong 10 phút. Lấy ra để nguội, cân chính xác 0,387 g kim loại cho vào cốc dung tích 300ml. Thêm vào cốc 20ml axit nitric, 20ml axit sunfuric 1:1, đun nóng đến khi xuất hiện khói trắng, đun thêm 10 phút nữa. Để nguội, rót vào cốc 100ml nước cất, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 500ml, thêm nước cất đến vạch và lắc đều. 1ml dung dịch chứa 1mg mangan oxit. Nếu chuẩn bị từ kali pemanganat : Cân 2,2280g kali pemanganat TKHH cho vào cốc dung tích 300 - 400ml, rót vào cốc 50ml axit clohidric, có đến muối ẩm. Thêm vào cốc 10ml axit clohidric nữa, lại cô đến khô. Hoà tan muối đã cô bằng 10ml axit clohidric, thêm tiếp vào 50ml axit sunfuric 1:2 và lại cô đến bốc khói trắng. Để nguội, thêm vào 50ml nước cất, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1000ml. Định mức bằng nước cất và lắc đều. 1ml dung dịch A chứa 1mg mangan oxit.

Dung dịch B : Lấy 50ml dung dịch A vào bình định mức dung tích 500ml. Thêm nước cất đến vạch và lắc đều. 1ml dung dịch B chứa 0,10 mg mangan oxit.

4. CÁCH TIẾN HÀNH

4.1. Cân 1g mẫu quặng vào cốc dung tích 250ml. Rót vào cốc 30ml axit clohidric, đẩy cốc bằng mặt kính đồng hồ và đun sôi cho tan mẫu. Lấy cốc ra, thêm vào 5ml axit nitric,

20ml axit pecloric và 0,5ml axit sunfuric 1:4, đun nóng đến bốc khói dày đặc của axit pecloric, tiếp tục đun nóng 10 - 15 phút nữa.

Để nguội, thêm vào 30ml nước cất, 2-3 giọt hidrô peoxit, đun nóng để hoà tan muối, rồi đun sôi để phân hủy lượng dư hidrô peoxit. Làm nguội đến nhiệt độ phòng, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 100ml (khi hàm lượng mangan oxit đến 4%) hoặc bình định mức dung tích 250ml (khi hàm lượng mangan oxit trên 4%). Định mức bằng nước cất và lắc đều.

4.2. Trường hợp mẫu không tan phải lọc dung dịch qua giấy lọc không tro chảy nhanh có chứa một ít bột giấy lọc. Rửa cặn 3-4 lần bằng axit sunfuric 1:100, rửa tiếp 3-4 lần bằng nước nóng. Nước lọc tập trung vào cốc dung tích 250ml (nước lọc chính). Cho cặn và giấy lọc vào chén platin, sấy khô và nung chén ở nhiệt độ 650-700°C trong 20 phút. Lấy chén ra, để nguội cho vào 3-4 giọt axit sunfuric, 7ml axit clohidric, cô đến khô. Để nguội chén, thêm vào 2g natri cacbonat, nung chảy ở nhiệt độ 900 - 950°C trong 10 phút cho tan hoàn toàn. Lấy chén ra, để nguội, rửa đáy chén rồi cho vào cốc đã chứa nước lọc chính, đun nóng cho tan khối chảy. Để nguội, rửa chén bằng nước cất rồi bỏ ra.

Cô dung dịch đến thể tích 50ml. Để nguội và chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 100ml (khi hàm lượng mangan oxit đến 4%) hoặc bình định mức dung tích 250ml (khi hàm lượng mangan oxit trên 4%). Định mức bằng nước cất và lắc kỹ.

4.3. Lấy một thể tích dung dịch, tùy theo hàm lượng mangan oxit như đã ghi trong bảng 1, cho vào cốc dung tích 200ml

Bảng 1

Hàm lượng mangan oxit (%)	Thể tích định mức (ml)	Thể tích cần hút (ml)	Khối lượng mangan oxit trong phần dung dịch đã hút (mg)
Từ 0,02 đến 0,1	100	25	Từ 0,05 đến 0,25
Trên 0,1 " 1	100	20	Trên 0,2 - 2
" 1 " 2	100	10	" 1 - 2
" 2 " 4	100	5	" 1 - 2
" 4 " 10	250	5	" 0,8 - 2

Rót vào mỗi cốc 30ml hỗn hợp axit sunfuric và photphoric, thêm nước cất đến thể tích 60ml. Rót tiếp vào cốc 10 ml kali iodat 5%, đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ, đun dung dịch đến bắt đầu sôi và giữ ở nhiệt độ 90 - 95°C trong 30 phút.

Để nguội đến nhiệt độ phòng, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 100ml, định mức bằng nước cất và lắcdầu.

Sau 30 - 40 phút, đo mật độ quang của dung dịch trên máy so màu quang điện ở bước sóng 525 - 535mm.

Chuẩn bị dung dịch so sánh từ dung dịch mẫu tương ứng có thêm vào 3-4 giọt dung dịch natri nitrit 10%. Phải tiến hành đồng thời thí nghiệm trắng.

4.4. Xây dựng đường chuẩn

4.4.1. Với đường chuẩn dùng cho mẫu quặng có hàm lượng mangan oxit lớn hơn 0,1%. Lấy vào các cốc dung tích 200ml lần lượt : 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 và 20,0 ml dung dịch chuẩn

B tương ứng với 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 và 2,0 mg mangan oxit. Thêm vào mỗi cốc 30ml hỗn hợp axit sunfuric và photphoric, pha loãng bằng nước cất đến thể tích 60ml. Thêm vào 10ml kali iodat 5% và sau đó tiếp tục các giai đoạn như đã nêu ở điều 4.3.

4.4.2. Với đường chuẩn dùng cho mẫu quảng có hàm lượng mangan oxit nhỏ hơn 0,1%. Lấy vào các cốc dung tích 200ml lần lượt 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 và 6,0ml dung dịch chuẩn B, tương ứng với 0,05; 0,10; 0,20; 0,40 và 0,60 mg mangan oxit. Thêm vào mỗi cốc 30ml hỗn hợp axit sunfuric và photphoric, pha loãng bằng nước cất đến thể tích 60ml. Thêm vào 10ml dung dịch kali iddua 5% và sau đó tiếp tục các giai đoạn như đã nêu ở điều 4.3 và 4.4. Phải tiến hành đồng thời thí nghiệm trắng.

Từ lượng mangan oxit và mật độ quang tương ứng tiến hành vẽ đường chuẩn.

5. TÍNH KẾT QUẢ

5.1. Hàm lượng mangan oxit (X) tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức :

$$X = \frac{m_1 V_0 \cdot 100 \cdot K}{m \cdot V_1 \cdot 1000} ;$$

Trong đó :

- m_1 - Khối lượng mangan oxit tương ứng với mật độ quang trên đường chuẩn, mg ;
- m - Khối lượng mẫu cân, g ;
- V_1 - Thể tích dung dịch hút để đo màu, ml ;
- V_0 - Thể tích dung dịch đã định mức, ml ;
- K - Hệ số chuyển quảng sang quảng khô tính theo công thức :

$$K = \frac{100}{100-W} ;$$

Trong đó :

W - Độ ẩm của mẫu, %, xác định theo TCVN 1666-86.

5.2. Sai lệch kết quả giữa hai lần xác định song song khi độ tin cậy $P = 0,95$ không được vượt quá các giá trị nêu trong bảng 2 :

Bảng 2

%	
Hàm lượng mangan oxit	Sai lệch cho phép
Từ 0,02 đến 0,05	0,015
Trên 0,05 đến 0,10	0,02
" 0,10 " 0,25	0,03
" 0,25 " 0,50	0,05
" 0,50 " 1,0	0,07
" 1,0 " 2,5	0,10
" 2,5 " 5,0	0,15
" 5,0 " 10,0	0,20