

QUẶNG SẮT		
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG PHOTPHO		TCVN 4656-88
Руды железные.	Iron ores	
Метод определения содержания фосфора	Method for determination of phosphorus content	Có hiệu lực từ 01/01/1990

Tiêu chuẩn này qui định hai phương pháp trắc quang xác định hàm lượng photpho trong quặng sắt.

Phương pháp chiết trắc quang dạng vàng áp dụng cho hàm lượng photpho từ 0,005 - 2% và phù hợp với STCEB 1226-73.

Phương pháp trắc quang dạng xanh áp dụng cho hàm lượng photpho từ 0,008 - 0,5%.

Phương pháp thứ nhất được dùng làm phương pháp trọng tài.

1. QUI ĐỊNH CHUNG

1.1. Mẫu xác định hàm lượng photpho được chuẩn theo TCVN 1664-86.

1.2. Nước cất theo TCVN 1664-86.

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. PHƯƠNG PHÁP CHIẾT TRẮC QUANG

2.1. Nguyên tắc của phương pháp

Trong môi trường axit nitric, ion photphat tác dụng với amoni vanadat và amoni molipdat tạo thành phức photphovanadat-molipdat màu vàng. Chiết phức này bằng metyl izobutyl xeton và đo mật độ quang ở bước sóng 430nm.

2.2. Thiết bị và hoá chất

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

Máy so màu quang điện;

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

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

Axit clohidric (d = 1,19);

Axit nitric (d = 1,40), dung dịch 1:4;

Axit pecloric (d = 1,67);

Axit flohidric 40%;

Axit bromhidric (d = 1,48);

Axit xitric, dung dịch 50%;

Amoni vanadat, dung dịch 0,25%;

Amoni molipdat, dung dịch 15%;

Natri cacbonat khan;

Metyl izobutyl xeton;

Sắt (III) oxit;

Kali dihidro phot phat;

Dung dịch chuẩn photpho : Hoà tan 0,4394g kali dihidro photphat trong nước cất, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1000ml. Định mức bằng nước cất và lắc đều. 1ml dung dịch chứa 0,1mg photpho.

2.3. Cách tiến hành

2.3.1. Cân 0,2 - 0,5g mẫu quặng (tùy theo hàm lượng photpho) vào bát platin. Thêm ước mẫu bằng 3-4 giọt nước cất. Rót vào bát 15ml axit flohidric, 10ml axit pecloric. Đun nóng cho tan mẫu, rồi cô đến khi xuất hiện hơi axit pecloric. Thêm vào bát 5ml axit flohidric, 5ml axit brohidric, tiếp tục cô đến khi bốc hơi axit pecloric. Để nguội, thêm vào 30ml nước cất, đun sôi và chuyển dung dịch từ bát platin vào cốc dung tích 100ml.

2.3.2. 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 và giấy lọc 5-6 lần bằng nước cất nóng. Nước lọc hứng vào cốc dung tích 250ml (nước lọc chính). Cho cặn và giấy lọc vào chén platin, sấy và nung ở nhiệt độ 700°C. Để nguội chén, cho vào 2g natri cacbonat khan, nung ở nhiệt độ 900 - 950°C trong 10 phút cho tan hoàn toàn. Để nguội chén, lấy khối chảy ra bằng 30-40ml nước nóng. Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy vừa, rửa giấy lọc bằng nước cất nóng 5-6 lần. Nước lọc hứng ngay vào cốc chứa nước lọc chính.

2.3.3. Thêm vào cốc chứa dung dịch đã hợp nhất 5ml axit nitric, cô dung dịch đến bốc hơi axit pecloric. Để nguội rót vào cốc 25ml axit nitric 1:4, đun nóng cho tan muối. Làm nguội đến nhiệt độ $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Thêm chính xác vào cốc 10ml dung dịch amoni vanadat 0,25%, 15ml dung dịch amoni molipdat 15%, khuấy đều và để yên 10 phút.

Chuyển dung dịch vào phễu chiết dung tích 250ml, thêm nước cất vào đến thể tích 100ml, rót vào phễu 10ml dung dịch axit nitric 50%. Chiết phức màu 2 lần bằng 30 và 10ml dung môi mety izobutyl xeton. Lắc đều 1 phút, chờ cho dung môi tách khỏi tương nước, mở khoá phễu bỏ tương nước đi. Chuyển

dung môi vào bình định mức dung tích 50ml, định mức bằng mety izobutyl xeton, lắc đều. Sau 15 phút, đo mật độ quang trên máy so màu quang điện ở bước sóng 430 n.m. Dùng thí nghiệm trắng làm dung dịch so sánh.

2.3.4. Xây dựng đường chuẩn. Cân 0,5g sắt(III) oxit vào 10 cốc dung tích 250ml. Rót vào 10ml axit clohidric đun nóng đến tan hoàn toàn. Lấy vào cốc lần lượt 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ml dung dịch chuẩn photpho tương ứng với 0,00; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; và 0,50 mg photpho. Thêm vào cốc 5ml axit nitric, 10ml axit pecloric. Đun nóng đến bốc hơi axit pecloric, đun tiếp 5-10 phút nữa. Để nguội, thêm vào 25ml dung dịch axit nitric 1:4, đun nóng cho tan muối. Để nguội đến nhiệt độ $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Thêm chính xác vào cốc 10ml dung dịch amoni vanadat 0,25%; 15ml dung dịch amoni molipdat 15%. Lắc đều và để yên 10 phút. Tiến hành tiếp tục như điều 2.3.3. Từ lượng photpho và mật độ quang tương ứng, vẽ đường chuẩn.

2.4. Tính kết quả

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

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

Trong đó :

- m_1 - Khối lượng photpho tương ứng với mật độ quang trên đường chuẩn, mg ;
- m - Khối lượng mẫu cân, g ;
- K - Hệ số chuyển quang sang quang khô tính theo công thức :

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

Trong đó :

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

2.4.2. 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 1.

		%	Bảng 1
!	Hàm lượng photpho	!	Sai lệch cho phép
!	Từ 0,005 đến 0,02	!	0,003
!	Trên 0,02 đến 0,05	!	0,005
!	" 0,05 " 0,10	!	0,008
!	" 0,10 " 0,20	!	0,012
!	" 0,20 " 0,50	!	0,02
!	" 0,50 " 1,0	!	0,04
!	" 1,0 " 2,0	!	0,08

3. PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG

3.1. Nguyên tắc của phương pháp

Trong môi trường axit clohydric, ion photphat tác dụng với amoni moliphat tạo thành phức axit photphomolipdic. Khử phức này bằng ion sắt (II) sẽ thu được phức dị đa axit photphomolipdic màu xanh, đo mật độ quang ở bước sóng 725-n.m.

3.2. Thiết bị và hoá chất

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

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

Lò nung có nhiệt độ nung nóng không thấp hơn 1000°C ;
Máy so màu quang điện ;
Axit clohidric ($d = 1,19$), dung dịch 1:1, dung dịch 1:20 ;
Axit sunfuric ($d = 1,84$) ;
Axit nitric ($d = 1,40$) ;
Axit pecloric ($d = 1,54$) ;
Axit flohidric 40% ;
Axit bromhidric ($d = 1,48$) ;
Natri cacbonat khan ;
Amoniac 25%, dung dịch 1:1 ;
Hidroxilamin, dung dịch 10% ;
Amoni molipdat, dung dịch 5% ;

Sắt (III) clorua : Cân 29,1g sắt (III) clorua khan hay 48,4g sắt (III) clorua ngậm 6 phân tử nước, hoà tan trong 150ml axit clohidric 1:1 nóng. Lọc và pha loãng bằng nước cất đến 1000ml, lắc đều. 1ml dung dịch chứa 0,01g sắt. Dung dịch chuẩn photpho : Hoà tan 0,4394g kali dihidro photphat trong nước cất, chuyển dung dịch vào bình định mức 1000ml. Định mức bằng nước cất, lắc đều. 1ml dung dịch chứa 0,1mg photpho.

3.3. Cách tiến hành

3.3.1. Cân 0,2 - 0,5g mẫu quặng (tùy theo hàm lượng photpho) vào cốc dung tích 250ml. Rót vào cốc 20ml axit clohidric, đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ, đun nóng 10 - 15 phút. Thêm vào 5ml axit nitric, lắc đều, đun tiếp 2-3 phút nữa. Để nguội rót vào cốc 25ml axit pecloric, 0,3ml axit sunfuric, đun nóng cho đến khi bốc hơi của axit pecloric, tiếp tục đun nóng 5-10 phút nữa. (Nếu mẫu quặng chứa asen, thêm vào 5ml axit bromhidric, đun nóng trong 5 phút). Lấy

cốc ra, rót vào 10 ml axit clohidric, đun nóng cho tan muối. Rửa thành cốc và mặt kính đồng hồ bằng nước cất đến thể tích 40 ± 50ml.

3.3.2. Trường hợp mẫu không tan hết phải lọc dung dịch qua giấy lọc không tro, chày nhanh có chứa một ít bột giấy lọc, rửa cặn và giấy lọc. Trước tiên bằng axit clohidric nóng 1:20 từ 4-5 lần, sau đó bằng nước cất nóng 3-4 lần nữa. Nước lọc hứng vào cốc 250ml (nước lọc chính). Cho cặn và giấy lọc vào chén platin, sấy và nung ở nhiệt độ 700°C. Để nguội, nhỏ vào 5-6 giọt axit sunfuric, 10ml axit flohidric, cô đến cặn khô. Để nguội chén, cho vào 2g natri cacbonat khan, nung ở nhiệt độ 900 - 950°C trong 10 phút cho tan hoàn toàn.

Để nguội, bỏ chén vào cốc dung tích 250ml. Hoà tan khối chày bằng 50ml axit clohidric 1:20 nóng, rửa chén rồi bỏ ra. Nhập chung dung dịch với nước lọc chính.

Để nguội đến nhiệt độ phòng, chuyển tất cả vào bình định mức dung tích 200ml. Định mức bằng nước cất, lắc đều.

3.3.3. Lấy 10-20ml dung dịch (tùy theo hàm lượng photpho) vào cốc dung tích 100ml. Thêm vào mỗi cốc một lượng dung dịch sắt (III) clorua sao cho lượng sắt cần thêm vào cộng với lượng sắt có sẵn của mẫu là 0,1g (lượng thêm lớn nhất không quá 10ml dung dịch sắt (III) clorua chứa 0,01 sắt trong 1ml). Thêm nước cất vào đến thể tích 40ml. Vừa khuấy, vừa cho từng giọt dung dịch amoniắc 1:1 đến khi xuất hiện một vài hạt kết tủa sắt hidroxit. Nhỏ vào 1 giọt axit clohidric 1:1, khuấy cho tan kết tủa, thêm vào cốc 10ml dung dịch hydroxilamin 10%. Đun nóng ở nhiệt độ 80 - 90°C đến khi dung dịch hoàn toàn trong suốt.

Để nguội đến nhiệt độ phòng, thêm vào mỗi cốc 12ml axit clohidric 1:1, khuấy đều. Vừa khuấy, vừa nhỏ từ buret từng giọt dung dịch amoni molipdat 5% cho đến khi dùng 10ml thì dừng lại. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm nước cất đến vạch, lắc đều. Sau 30 phút kể từ lúc cho amoni molipdat, đo mật độ quang của phức màu xanh ở bước sóng 725 n.m. Dùng dung dịch so sánh là nước cất. Đồng thời phải tiến hành thí nghiệm trắng.

3.3.4. Xây dựng đường chuẩn : Lấy vào cốc dung tích 100 ml lần lượt : 0,00; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,0; 2,0 ; 3,0ml dung dịch chuẩn photpho tương ứng với 0,00; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,20; 0,30mg phot pho. Rót vào cốc 10ml dung dịch sắt (III) clorua, thêm nước cất vào đến thể tích 40ml. Tiến hành tiếp tục các giai đoạn như đã nêu ở điều 3.3.3. Đo mật độ quang của phức màu ở bước sóng 725 n.m. Dùng dung dịch so sánh là nước cất, đồng thời làm thí nghiệm trắng. Từ lượng photpho và mật độ quang tương ứng vẽ đường chuẩn.

3.4. Tính kết quả

3.4.1. Hàm lượng photpho (X) tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức :

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

Trong đó :

- m_1 - Khối lượng photpho tương ứng với mật độ quang trên đường chuẩn, mg ;
- m - Khối lượng mẫu cân, g ;
- V_1 - Thể tích dung dịch hút để so màu, ml ;
- V_0 - Thể tích dung dịch đã định mức, ml ;

K. - Độ ẩm của mẫu, xác định theo công

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

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

3.4.2. 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 photpho	!	Sai lệch cho phép
!		!	
!	Từ 0,008 đến 0,02	!	0,004
!	Trên 0,02 đến 0,05	!	0,008
!	" 0,05 " 0,10	!	0,012
!	" 0,10 " 0,20	!	0,020
!	" 0,20 " 0,50	!	0,030
!		!	