

<b>QUẶNG SẮT</b>		<b>TCVN</b> <b>4292 - 86</b>
Phương pháp xác định hàm lượng kẽm và chì		
Руды железные методы определения содержания цинка и свинца	Iron ores Method for determina- tion of zinc and plumb content	<b>Có hiệu lực</b> <b>từ 1-7-1987</b>

Tiêu chuẩn này thay thế cho TCVN 1671 — 75 và TCVN 1672 — 75.

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp để xác định hàm lượng kẽm và chì trong quặng sắt. Đối với hàm lượng kẽm và chì từ 0,1 đến 0,5% sử dụng phương pháp chuẩn độ, còn khi hàm lượng kẽm và chì từ 0,005 đến 0,5% sử dụng phương pháp cực phổ.

## 1. QUY ĐỊNH CHUNG

1.1. Mẫu để xác định hàm lượng kẽm và chì được chuẩn bị theo TCVN 1664 — 86.

1.2. Nước cất dùng trong tiêu chuẩn này phải phù hợp với TCVN 2417 — 77.

1.3. Các thuốc thử dùng trong tiêu chuẩn này phải là loại «TKHH» hoặc «TKPT».

## 2. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ PHỨC CHẤT

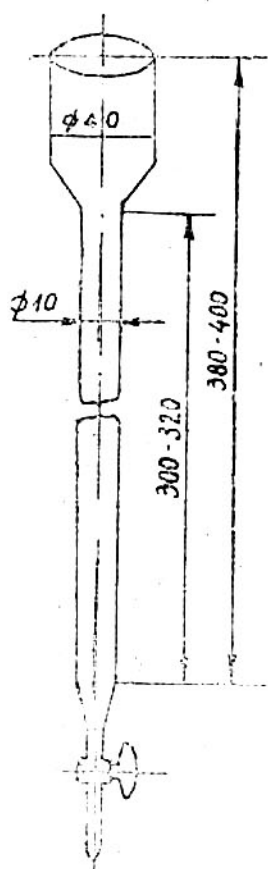
### 2.1. Nguyên tắc của phương pháp

Tách chì và kẽm bằng cách hấp thu chúng trên nhựa trao đổi anionit bazơ yếu trong dung dịch axit clohidric 2N; sau đó giải hấp chúng bằng dung dịch axit clohidric đối với kẽm ở nồng độ 0,05N và chì ở nồng độ 0,02N. Khi có mặt titan thì phải hấp thu chì và kẽm bằng dung dịch axit clohidric 4N. Sắt, nhôm,

mangan, đồng, coban trong dung dịch axit clohidric 2-4N không tạo thành phức mang điện tích âm với axion clo, vì vậy chúng cũng không bị hấp thụ trong điều kiện này.

Sau khi tách kẽm (ở pH = 8 - 10) và chì (ở pH = 10, có mặt kali natri tetrat), chuẩn độ các ion kim loại đó bằng complexon III dùng erimerom T đen làm chất chỉ thị.

## 2.2. Thiết bị và thuốc thử.



Cột trao đổi

Cần phân tích có độ chính xác đến 0,002g;

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

Cột trao đổi bằng thủy tinh có kích thước như hình bên;

Nhựa trao đổi ionit bazơ yếu loại AH-31 hay Volfatit L 150 hay AK 40 được chuẩn bị như sau:

Ngâm 50 - 100g nhựa có kích thước từ 0,2 - 0,4 mm trong nước trong 2 giờ, sau đó gạn hết nước và rải nhựa trên giấy lọc cho ráo nước. Lại ngâm nhựa trong dung dịch natri clorua bão hòa. Rửa gạn nhựa 8 - 10 lần bằng nước, sau lại ngâm nhựa trong dung dịch axit clohidric 1-20 trong thời gian 12 giờ. Chuyển nhựa vào cột trao đổi sao cho chiều cao lớp nhựa trong cột khoảng 10 - 15cm. Rửa nhựa, đầu tiên bằng nước, sau đó bằng dung dịch natri hidroxit 20g/l sao cho không còn ion clorua trong dung dịch rửa (thử bằng bạc nitrat) và cuối

cùng bằng nước đến hết phản ứng kiềm của dung dịch (thử bằng phenolptalein);

Chì kim loại;

Kẽm kim loại;

Rượu etylic;

Amoni clorua;

Axit sunfuric ;

Axit nitric đặc và dung dịch 1 : 1 ;

Axit flohidric ;

Axit clohidric, dung dịch 1 : 1 ; 1 : 20 ; 1 : 50 và dung dịch 2 N  
0.65 N ; 0.02 N ;

Natri clorua, dung dịch bão hòa ;

Amoniac, dung dịch 1000g/l ;

Kani-natri tetrat, dung dịch 1M ;

Natri cacbonat khan, dung dịch 50 và 100g/l ;

Bạc nitrat, dung dịch 2g/l ;

Dung dịch đệm : hòa tan 54g amoni clorua trong 200ml nước, thêm 150ml dung dịch amoniac 1 : 1, chuyển dung dịch vào bình định mức 1lit, định mức bằng nước và lắc đều ;

Dung dịch chuẩn complexon III : hòa tan 1.86g complexon III trong nước, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 lit, định mức bằng nước và lắc đều. Độ chuẩn của dung dịch complexon III theo kẽm (hoặc chì) được xác định như sau : lấy 25 ml dung dịch chuẩn kẽm (hoặc chì) vào bình nón dung tích 250 ml và tiến hành tiếp tục như điều 2.3.4.

Dung dịch chuẩn kẽm 0,01N : hòa tan 0,26 g kẽm kim loại trong 20 ml dung dịch axit clohidric 1 : 1, chuyển dung dịch vào bình định mức 1 lit, định mức bằng nước và lắc đều ;

Dung dịch chuẩn chì 0,01N ; hòa tan 1,0360g chì kim loại trong 20ml dung dịch axit nitric 1 : 1, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 lit định mức bằng nước và lắc đều.

Phenolptalein, dung dịch 0,1% trong rượu etylic ;

Thuốc thử eriocrom T. đen, dung dịch 4g/l : hòa tan 0.4g eriocrom T. đen trong 5 - 6ml dung dịch đệm và thêm rượu etylic đến 100ml

## 2.3. Cách tiến hành

2.3.1. Trước khi sử dụng, dội qua cột trao đổi 200ml dung dịch axit clohidric 2N với tốc độ 1-2ml/phút và cuối cùng phải để mức dung dịch axit cao hơn mức anionit từ 0,5 đến 1cm.

2.3.2. Cân 1g mẫu vào cốc dung tích 250ml, làm ướt mẫu bằng nước, thêm 20ml axit clohidric, đậy mặt kính đồng hồ, thêm tiếp 2-3ml axit nitric và đun nhẹ đến khô dung dịch. Để nguội cốc, làm mẫu bằng 10ml axit clohidric, thêm 50ml nước nóng và đun sôi dung dịch. Lọc dung dịch qua giấy lọc có độ mịn trung bình, rửa kết tủa và giấy lọc 3-4 lần bằng dung dịch axit clohidric 1:50, sau đó bằng nước nóng đến mất màu vàng trên giấy lọc. Nước lọc được giữ lại (dung dịch A). Cho kết tủa và giấy lọc vào chén platin, sấy khô và nung chén đến 500-600°C. Thêm vào phần cặn 1-2 giọt nước, 3-4 giọt axit sunfuric, 5-10ml axit flohidric và cô đến khô. Cho vào chén 1g natri-kali cacbonat và nung ở 950-1000°C trong thời gian 10 phút. Sau khi nguội, cho từ từ vào chén 20ml dung dịch axit clohidric 1:50 và hợp nhất với dung dịch A.

Cô dung dịch hợp nhất đến khô, để nguội và hòa tan bằng 20ml dung dịch axit clohidric 2N nóng.

2.3.3. Để nguội dung dịch và dội qua cột trao đổi với tốc độ 1ml/phút. Rửa cốc và cột bằng 100ml dung dịch axit clohidric 2N.

Sau đó giải hấp, đối với kẽm dùng 200ml dung dịch axit clohidric 0,65N và chỉ dùng 200ml dung dịch axit clohidric 0,02N, với tốc độ 1,5ml/phút.

2.3.4. Dung dịch giải hấp chứa kẽm được cô đến 100ml và chuyển vào bình nón dung tích 250ml. Dùng dung dịch amoniac 1:1 trung hòa đến môi trường kiềm yếu (xác định theo giấy chỉ thị), thêm 5ml dung dịch đệm và từng giọt chỉ thị eriocrom T đến đến xuất hiện màu đỏ tím. Sau đó dùng dung dịch complexon III chuẩn độ đến chuyển màu dung dịch sang xanh da trời.

2.3.5. Dung dịch giải hấp chứa chì được cô đến 100ml và chuyển vào bình nón dung tích 250ml. Thêm vào dung dịch 5ml dung dịch kali-natri tetrat, sau đó dùng dung dịch amoniac 1:1 trung hòa đến môi trường kiềm yếu (xác định theo giấy chỉ thị), thêm 5ml dung dịch đệm và từng giọt chỉ thị eriocrom T đến đến xuất hiện màu đỏ tím. Sau đó dùng dung dịch complexon III chuẩn độ đến chuyển màu dung dịch sang xanh da trời.

## 2.4. Tính kết quả

2.4.1. Hàm lượng kẽm (hoặc chì) (X) theo phần trăm khối lượng được tính theo công thức sau :

$$X = \frac{V \cdot T \cdot 100 \cdot K}{m}$$

trong đó :

V -- thể tích dung dịch complexon III để chuẩn mẫu, ml ;

T -- độ chuẩn của complexon III theo kẽm (hoặc chì), g/ml ;

m -- Khối lượng mẫu, g.

K -- hệ số chuyển quặng sang quặng khô, tính theo công thức :

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

trong đó :

W -- độ ẩm của mẫu % xác định theo 1666 - 86

2.4.2. Sai lệch cho phép theo điều 3.4.2.

## 3. PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ

### 3.1 Nguyên tắc của phương pháp

Tách chì và kẽm bằng cách hấp thu chúng trên anionit bazơ yếu trong dung dịch axit clohidric, 2N; sau đó giải hấp chúng cũng bằng dung dịch axit clohidric, đối với kẽm ở nồng độ 0,65N và chì ở nồng độ 0,02N. Sau đó xác định đại lượng dòng khuyếch tán của quá trình khử chì trong khoảng thế từ -0,35 đến 0,75V đối với nốt thủy ngân trên nền axit clohidric và photphoric, của quá trình khử kẽm trong khoảng thế từ -0,9 đến -1,3V trong nền amoni clorua trong sự có mặt của galatin.

### 3.2. Thiết bị và thuốc thử.

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

Cột và nhựa trao đổi ion được chuẩn bị như phần 2.2 ;

Máy cực phổ ;

Chì kim loại ;

Kẽm kim loại ;

Rượu etylic;

Natri sunfit;

Amoni clorua;

Amoniac;

Axit pecloric;

Axit flohidric;

Axit sunfuric;

Axit photphoric, dung dịch 1M;

Axit nitric, dung dịch 1:1;

Axit clohidric, dung dịch 1:1, 1:20, 2N, 0,05N và 0,02N;

Amoni sunfoxianua, dung dịch 100g/l;

Natri hidroxit, dung dịch 20 g/l;

Natri clorua, dung dịch bão hòa;

Bạc nitrat, dung dịch 2 g/l;

Gelatin;

Dung dịch nền: hòa tan 54g amoni clorua trong 300ml nước, 40g natri sunfit trong 300ml nước, 1g gelatin trong 50 -- 100ml nước, hợp nhất các dung dịch lại, thêm 70ml amoniac và thêm nước đến 1 lít. Pha trước khi sử dụng.

Dung dịch chuẩn kẽm;

dung dịch A: hòa tan 0,1000g kẽm kim loại trong 20ml dung dịch axit clohidric 1:1, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 lít định mức bằng nước và lắc đều, 1ml dung dịch A chứa 0,1 mg kẽm.

Dung dịch B: lấy 10ml dung dịch tiêu chuẩn A vào bình định mức dung tích 100ml, định mức bằng nước và lắc đều, 1 ml dung dịch B chứa 0,01mg kẽm;

Dung dịch chuẩn chì:

Dung dịch A: hòa tan 0,1000g chì kim loại trong 10ml dung dịch axit nitric 1:1, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 lít, định mức bằng nước và lắc đều, 1ml dung dịch A chứa 0,1 mg chì.

Dung dịch B: lấy 10ml dung dịch tiêu chuẩn A vào bình định mức dung tích 1 lít, định mức bằng nước và lắc đều, 1 ml dung dịch B chứa 0,01mg chì;



Phenolphthalein, dung dịch 1 g/l trong rượu etylic

### 3.3. Cách tiến hành.

3.3.1. Chuẩn bị cột trao đổi như điều 2.3.1.

3.3.2. Khi khối lượng chì và kẽm trong mẫu đến 0,025% thì cân 1g mẫu, còn khi lớn hơn 0,025% thì cân 0,5g mẫu. Sau đó tiến hành phá mẫu như điều 2.3.2

3.3.3. Tiến hành tách chì và kẽm bằng cột trao đổi ion như điều 2.3.3.

3.3.4. Khi khối lượng kẽm (hoặc chì) trong mẫu đến 0,05% thì sử dụng tất cả dung dịch giải hấp. Còn khi khối lượng kẽm (hoặc chì) lớn hơn 0,05% thì dung dịch được chuyển vào bình định mức dung tích 100ml, thêm nước đến mức, lắc đều và sử dụng 20ml để đo cực phổ khi khối lượng kẽm (hoặc chì) đến 0,25%, còn 10ml khi lớn hơn 0,25%.

3.3.5. Thêm vào dung dịch xác định chì 2ml axit nitric, 2ml axit clohidric, đậy mặt kính đồng hồ, cò dung dịch đến bốc khói axit clohidric và để nguội. Rửa mặt kính đồng hồ bằng nước, tiếp tục cô đến bốc khói axit clohidric và lặp lại quá trình này một vài lần nữa. Để nguội, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 50ml bằng dung dịch axit photphoric 1M và định mức cũng bằng dung dịch axit này. Sau đó đo cực phổ của dung dịch ở điện thế từ  $-0,35$  đến  $-0,75V$  so với anot thủy ngân ( $E_{1/2Pb} = -0,55V$ ).

3.3.6. Cô khô dung dịch dùng để xác định kẽm, sau đó hòa tan các muối kết tinh bằng 5ml dung dịch axit clohidric 1:1, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 100ml và định mức bằng dung dịch nền. Đo cực phổ của dung dịch ở điện thế từ  $-0,9$  đến  $-1,3V$  so với anot thủy ngân ( $E_{1/2Zn} = -1,05V$ ).

Đồng thời thử nghiệm trắng với tất cả các thuốc thử.

3.3.7. Xây dựng đường chuẩn: tùy theo hàm lượng kẽm (hoặc chì), lấy 5, 10, 15, 20 và 25ml dung dịch tiêu chuẩn B, tương ứng 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 và 0,25 mg kẽm (hoặc chì) hoặc lấy 5, 10, 15, 20 và 25ml dung dịch tiêu chuẩn A, tương ứng 0,5; 1; 1,5; 2,0

và 2,5mg kẽm (hoặc chì) vào cốc dung tích 250ml, thêm 20ml axit clohidric và tiến hành như điều 3.3.5 đối với chì hoặc 3.3.6 đối với kẽm.

### 3.4. Tinh kết quả

3.4.1. Hàm lượng kẽm hoặc chì (X) theo phần trăm khối lượng được tính theo công thức sau:

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

Trong đó:

- $m_1$  – Khối lượng kẽm (hoặc chì) trong mẫu tương ứng với đồ thị, mg;
- $m$  – Khối lượng mẫu tương ứng với phần dung dịch đo cực phổ, g;
- $K$  – Hệ số chuyển quặng sang quặng khô, tính theo công thức:

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

Trong đó:

$W$  – 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 vượt quá các giá trị nêu trong bảng sau:

%

Hàm lượng kẽm (hoặc chì)	Sai lệch cho phép
Từ 0,005 đến 0,01	0,03
Trên 0,01 đến 0,02	0,005
Trên 0,02 đến 0,05	0,007
Trên 0,05 đến 0,2	0,01
Trên 0,1 đến 0,5	0,03