TCVN TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 12127:2017
ISO 10469:2006

TINH QUẶNG ĐỒNG SULFUA - XÁC ĐỊNH ĐỒNG - PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN

Copper sulfide concentrates - Determination of copper - Electrogravimetric method

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 12127:2017 hoàn toàn tương đương với ISO 10469:2006.

TCVN 12127:2017 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.

Lời giới thiệu

ISO 10469:1994 đã được soát xét định kỳ vào năm 1999. Mặc dù tại thời điểm đó quyết định phê chuẩn tiêu chuẩn này đã được đưa ra, nhưng Nhật bản vẫn đệ trình các ý kiến góp ý quan trọng. Năm 2000 các ý kiến này đã được nghiên cứu xem xét tại cuộc họp của ban kỹ thuật ISO/TC 183, Hội nghị đã nhất trí để Nhật Bản soạn thảo lại ISO 10469 nhằm thể hiện các thay đổi đã kiến nghị.

Sự thay đổi lớn nhất là bỏ đi phần hiệu chính đối với các tạp chất.

ISO/TC 183 nhất trí rằng các thay đổi không thay cho một chương trình thử nghiệm liên phòng mới. Chi tiết về các thay đổi như sau:

a) Bỏ phần xác định các tạp chất trong đồng lắng cặn (7.9 trong ISO 10469:1994);

b) Chỉnh sửa trình bày phần hoà tan phần mẫu thử theo ISO 10258:1994, *Tinh quặng đồng sulfua – Xác định hàm lượng đồng – Phương pháp chuẩn độ;*

c) Chỉnh sửa phần trình bày về phương pháp tách sulfua theo ISO 10258:1994;

d) Trong trường hợp tinh quặng có chứa bismut hoặc telua, cải biên qui trình tách sulfua. Phương pháp mô tả tại tiêu chuẩn ISO 10469:1994 có hàm lượng đồng cao trong kết tủa sắt hydroxit, điều này dẫn đến các kết quả không đúng. Phương pháp nêu tại ISO 13658:2000, *Tinh quặng kẽm sulfua – Xác định hàm lượng kẽm – Phương pháp kết tủa hydroxit và chuẩn độ EDTA* có hàm lượng đồng ít hơn trong kết tủa sắt hydroxit so với phương pháp mô tả tại ISO 10469:1994, vì vậy phương pháp mô tả tại ISO 10469:1994 đã được sửa đổi có tham khảo ISO 13658;

e) Qui trình xử lý kết tủa sắt hydroxit (có chứa đồng) không được nêu trong tiêu chuẩn ISO 10469:1994. Qui trình xử lý đã được bổ sung vào tiêu chuẩn soát xét này.

Dung dịch đường chuẩn A (4.34.1 trong ISO 10469:1994) sẽ sử dụng tại 7.7.1 (Phương pháp FAAS xác định đồng trong dung dịch lọc của kết tủa sulfua). Dung dịch lọc này có chứa ion sắt, vì thế dung dịch đường chuẩn A phải có sắt để đạt được sự phù hợp nền. Phương pháp kết tủa dung dịch đường chuẩn A đã được soát xét để đề cập đến ion sắt trong tiêu chuẩn soát xét này.

Tinh quặng đồng sulfua – Xác định đồng – Phương pháp điện phân

Copper sulfide concentrates – Determination of copper – Electrogravimetric 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 khoẻ, an toàn và xác định khả năng áp dụng các giới hạn theo qui định trước khi sử dụng.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp điện phân để xác định hàm lượng đồng có trong tinh quặng đồng sulfua từ 15 % (khối lượng) đến 50 % (khối lượng).

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (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 12125 (ISO 9599), *Tinh quặng đồng, chì, kẽm và niken sulfat – Xác định hàm lượng ẩm của mẫu phân tích – Phương pháp khối lượng*

3 Nguyên tắc

Phân hủy phần mẫu thử bằng các axit nitric và axit sulfuric, và tách đồng khỏi các nguyên tố cản trở:

– tách bạc bằng kết tủa của bạc clorua;

– tách asen, antimon, selen và thiếc bằng cách cho bốc khói với axit bromhydric;

– tách sắt bằng cách kết tủa đồng sulfua với natri thiosulfat hoặc sắt(III) oxit hydrat (bismut và telua cũng được tách ra theo cách này).

Sự kết tủa của đồng trong quá trình điện phân xuất hiện khi có mặt axit nitric, axit sulfuric và các vết clorua. Ở điều kiện này, không xảy ra hiện tượng cộng kết của molypden.

Các vết đồng trong chất điện phân, phần lọc của kết tủa đồng sulfua, tất cả các kết tủa và cặn được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (FAAS) hoặc quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cặp cảm ứng.

Hàm lượng thông thường của thủy ngân trong tinh quặng đồng không ảnh hưởng đến kết quả hàm lượng đồng. Tại các hàm lượng bằng hoặc lớn hơn 0,005 %, phải tiến hành kiểm tra hàm lượng của thủy ngân trong kết tủa đồng. Tiêu chuẩn này không qui định qui trình kiểm tra này.

4 Hóa chất, thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng các hóa chất cấp phân tích được công nhận và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Axit nitric, đậm đặc (ρ_{20} 1,42 g/ml).

4.2 Axit nitric, pha loãng 1 + 1.

Vừa khuấy vừa cho từ từ 500 ml axit nitric đậm đặc (4.1) vào 500 ml nước.

4.3 Axit sulfuric, đậm đặc (ρ_{20} 1,84 g/ml).

4.4 Axit sulfuric, pha loãng 1 + 1.

Vừa khuấy vừa cho từ từ 500 ml axit sulfuric đậm đặc (4.3) vào 500 ml nước. Làm nguội dung dịch.

4.5 Axit sulfuric, pha loãng 1 + 4.

Vừa khuấy vừa cho từ từ 200 ml axit sulfuric đậm đặc (4.3) vào 800 ml nước. Làm nguội dung dịch.

4.6 Natri thiosulfat pentahydrat, dung dịch (450 g/L).

4.7 Hỗn hợp nitro hóa

Cho từ từ 250 ml axit sulfuric đậm đặc (4.3) vào 250 ml axit nitric đậm đặc (4.1).

4.8 Natri clorua, dung dịch 10 g/L.

4.9 Natri clorua, dung dịch 0,5 g/L.

4.10 2-propanol

4.11 Etanol, độ tinh khiết tối thiểu 95 % (thể tích).

4.12 Metanol, độ tinh khiết tối thiểu 95 % (thể tích).

4.13 Dung dịch amoni sắt(III) sulfat.

Cho 50 ml axit sulfuric pha loãng (4.4) và 43 g amoni sắt(III) sulfat dodecahydrat [$NH_4Fe(SO_4).12H_2O$] vào 950 ml nước.

4.14 Dung dịch sắt(III) nitrat.

Cho 30 g sắt(III) nitrat nonahydrat [$Fe(NO_3)_3.9H_2O$] vào 100 ml nước.

4.15 Dung dịch amoniac, (ρ_{20} 0,91 g/ml).

4.16 Dung dịch amoniac, pha loãng 1 + 99

4.17 Axit bromhydric (ρ_{20} 1,50 g/ml).

4.18 Axit percloric (ρ_{20} 1,53 g/ml).

4.19 Axit flohydric, (ρ_{20} 1,14 g/ml).

4.20 Kim loại đồng, độ tinh khiết tối thiểu 99,999 %.

4.21 Natri sulfat, (Na_2SO_4), khan.

4.22 Axit clohydric, đậm đặc (ρ_{20} 1,16 g/ml đến 1,18 g/ml).

4.23 Axit clohydric, pha loãng 1 + 1.

Vừa khuấy vừa cho 500 ml axit clohydric đậm đặc (4.22) vào 500 ml nước.

4.24 Brom.

4.25 Dung dịch đồng chuẩn, 1 ml chứa 0,1 mg Cu

Hòa tan 0,1 000 g kim loại đồng (4.20) trong 10 ml axit nitric loãng ấm (4.2) và gia nhiệt cho bay hơi đến còn 5 ml để đuổi các oxit nitơ. Chuyển vào bình định mức dung tích 1 000 ml, dùng nước làm đầy gần đến vạch mức, lắc đều và để cân bằng tại nhiệt độ phòng, sau đó làm đầy chính xác đến vạch mức và lắc đều lại.

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn tại cùng nhiệt độ môi trường xung quanh như khi tiến hành các phép xác định.

4.26 Các dung dịch đường chuẩn

Chuẩn bị các dung dịch đường chuẩn tại cùng nhiệt độ môi trường xung quanh như khi tiến hành các phép xác định.

Các dung dịch đường chuẩn được chuẩn bị mới ngay trước khi sử dụng.

4.26.1 Các dung dịch đường chuẩn A

Dùng pipet lấy 0,0 ml, 10,00 ml, 20,00 ml, 30,00 ml và 40,00 ml dung dịch đồng chuẩn (4.25) thêm một loạt các bình định mức một vạch dung tích 500 ml. Thêm từng bình 40 ml axit sulfuric loãng (4.4), 13 g natri sulfat (4.21) và 50 ml (xem đoạn thứ ba) amoni sắt(III) sulfat (4.13) (tương ứng

khoảng 250 mg sắt). Dùng nước pha loãng, khuấy làm tan các muối, dùng nước làm đầy đến gần vạch mức, lắc đều và để cân bằng tại nhiệt độ phòng, sau đó làm đầy chính xác đến vạch mức và lắc đều lại.

Các dung dịch này có chứa 0 mg Cu, 1 mg Cu, 2 mg Cu, 3 mg Cu và 4 mg Cu trong thể tích 500 ml.

Nếu dung dịch thử có chứa ít hơn 50 mg sắt, chỉ them 10 ml amoni sắt(III) sulfat (4.13) vào từng bình.

Trong trường hợp khi dung dịch thử chứa nhiều hơn 4 mg Cu, pha loãng bằng dung dịch đường chuẩn có chứa 0,0 mg Cu, cho đến khi nồng độ của đồng trong dung dịch thử đạt dưới 4 mg/500 ml.

4.26.2 Các dung dịch đường chuẩn B

Dùng pipet lấy 0,0 ml, 10,00 ml, 20,00 ml, 30,00 ml và 40,00 ml dung dịch đồng chuẩn (4.25) thêm một loạt các bình định mức một vạch dung tích 500 ml. Thêm từng bình 30 ml axit sulfuric loãng (4.4), 10 ml axit nitric loãng (4.2), 15 ml axit clohydric loãng (4.23) và 25 ml dung dịch amoni sắt(III) sulfat (4.13). Dùng nước làm đầy đến gần vạch mức, lắc đều và để cân bằng tại nhiệt độ phòng, sau đó làm đầy chính xác đến vạch mức và lắc đều lại.

Các dung dịch này có chứa 0 mg Cu, 1 mg Cu, 2 mg Cu, 3 mg Cu và 4 mg Cu trong thể tích 500 ml.

Trong trường hợp khi dung dịch thử chứa nhiều hơn 4 mg Cu, pha loãng bằng dung dịch đường chuẩn có chứa 0,0 mg Cu, cho đến khi nồng độ của đồng trong dung dịch thử đạt dưới 4 mg/500 ml.

4.26.3 Các dung dịch đường chuẩn C

Dùng pipet lấy 0,0 ml, 10,00 ml, 20,00 ml, 30,00 ml và 40,00 ml dung dịch đồng chuẩn (4.25) thêm một loạt các bình định mức một vạch dung tích 500 ml. Thêm từng bình 20 ml axit sulfuric loãng (4.4), 10 ml axit nitric loãng (4.2) và 50 ml (xem đoạn thứ ba) amoni sắt(III) sulfat (4.13) (tương ứng khoảng 250 mg sắt). Dùng nước làm đầy gần đến vạch mức, lắc đều và để cân bằng tại nhiệt độ phòng, sau đó làm đầy chính xác đến vạch mức và lắc đều lại.

Các dung dịch này có chứa 0 mg Cu, 1 mg Cu, 2 mg Cu, 3 mg Cu và 4 mg Cu trong thể tích 500 ml.

Nếu phần mẫu thử có chứa ít hơn 50 mg sắt [< 2,5 % (khối lượng) Fe], mỗi lần chỉ thêm vào 10 ml dung dịch amoni sắt(III) sulfat (4.13).

Trong trường hợp khi dung dịch thử chứa nhiều hơn 4 mg Cu, pha loãng bằng dung dịch đường chuẩn có chứa 0,0 mg Cu, cho đến khi nồng độ của đồng trong dung dịch thử đạt dưới 4 mg/500 ml.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Các thiết bị thông dụng trong phòng thí nghiệm, bao gồm các tủ hút, bếp điện, tủ sấy, cân phân tích và bồn cách thủy có bộ kiểm soát nhiệt độ các dung dịch.

5.2 Các dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm.

5.3 Các dụng cụ thể tích bằng thủy tinh, loại A phù hợp các TCVN 7149 (ISO 385), TCVN 7151 (ISO 648), vàTCVN 7153 (ISO 1042) và sử dụng phù hợp với TCVN 1044 (ISO 4787).

5.4 Bình hút ẩm

5.5 Giấy lọc, có các độ xốp khác nhau (dầy và trung bình).

5.6 Thiết bị dùng cho phép điện phân tĩnh

5.7 Điện cực platin/platin, điện cực dạng lưới làm catot, điện cực dạng xoắn làm anot.

CHÚ THÍCH: Các catốt Winkeler cho thấy là phù hợp.

5.8 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)

Các điều kiện của thiết bị:

- Ngọn lửa: không khí/acetylen;

- Bước sóng: 324,7 nm.

5.9 Máy quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cặp cảm ứng (ICP) (tùy chọn)

5.10 Đĩa platin

5.11 Đĩa polytetrafluoroetylen (PTFE)

6 Mẫu

6.1 Mẫu thử

Chuẩn bị mẫu thử đã cân bằng trong 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, lấy khoảng 2 g mẫu thử và cân chính xác đến 0,1 mg (m). Đồng thời cân các phần mẫu thử dùng cho phép phân tích, cân các phần mẫu thử để xác định hàm lượng ẩm theo TCVN 12125 (ISO 9599).

Ngoài ra, có thể sử dụng phương pháp qui định 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

Đối với từng mẫu thử, thực hiện ít nhất một phép xác định kép dưới các điều kiện càng giống các điều kiện lặp lại càng tốt.

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

Thực hiện phép thử trắng song song với phép phân tích, sử dụng cùng một lượng tất cả các thuốc thử nhưng không có phần mẫu thử. Trong phương pháp này, mục đích của phép thử trắng là kiểm tra chất lượng của các thuốc thử. Nếu trong phép thử trắng nhận được kết quả là giá trị đáng kể, phải kiểm tra tất cả các loại thuốc thử và tiến hành khắc phục các vấn đề này.

7.3 Hòa tan phần mẫu thử

Cho phần mẫu thử vào bình tam giác hoặc bình cao thành có dung tích 400 ml hoặc 500 ml, hoặc bình Erlenmeyer dung tích 500 ml. Làm ẩm bằng 10 ml nước. Thêm 20 ml axit nitric loãng (4.2). Đậy bình bằng nắp kính đồng hồ hoặc sử dụng bình Erlenmeyer có khóa nhỏ giọt và gia nhiệt trong khoảng
10 min tại nhiệt độ từ 60 °C đến 70 °C. Cho thêm 10 ml axit sulfuric loãng (4.4) và gia nhiệt từ từ để phân hủy phần mẫu thử. Sau khi kết thúc phản ứng đầu tiên, rửa mặt dưới của nắp kính đồng hồ hoặc khóa nhỏ giọt bằng một lượng nước tối thiểu, thu lại phần nước rửa này vào bình tam giác hoặc bình Erlenmeyer. Tiếp tục gia nhiệt cho đến khi có khói trắng bốc lên, sau đó để nguội.

Nếu thấy cặn có màu tối (có carbon), cho từ từ một lượng nhỏ hỗn hợp nitro hóa (4.7) vào dung dịch nóng này cho đến khi dung dịch chuyển thành không màu hoặc màu hơi xanh và gia nhiệt cho đến khi có khói trắng bốc lên mạnh.

Nếu sự phân hủy lưu huỳnh lắng cặn chưa triệt để, cho thêm 5 ml axit nitric (4.1) và 1 ml brom (4.24), và gia nhiệt cho đến khi có khói trắng bốc lên mạnh.

7.4 Tách asen, antimon, thiếc, selen và bạc

Cẩn thận cho 5 ml nước và 10 ml axit bromhydric (4.17), gia nhiệt cho đến khi có khói trắng bốc lên mạnh, sau đó để nguội. Cho thêm 5 ml axit sulfuric loãng (4.4) và 10 ml axit bromhydric (4.17) và gia nhiệt cho đến khi có khói trắng bốc lên mạnh, sau đó để nguội.

CẢNH BÁO – PHẢI rất cẩn thận khi thực hiện bước này.

CHÚ THÍCH: Có thể bỏ qua bước này nếu mẫu thử có hàm lượng của mỗi nguyên tố As, Sb, Sn và Se nhỏ hơn 0,01 % (khối lượng).

Thêm 100 ml nước và làm ấm lên để hòa tan các muối tan được.

Kết tủa bạc hoàn toàn thành bạc clorua bằng cách thêm khoảng 1 ml dung dịch natri clorua (4.8).

CHÚ THÍCH: Có thể bỏ qua bước này nếu mẫu thử có nhỏ hơn 0,01 % (khối lượng) Ag.

Gia nhiệt đến sôi, sau đó để nguội.

Lọc qua giấy lọc dày (5.5), rửa bằng nước nguội, và thu gom dịch lọc vào bình tam giác hoặc bình thành cao dung tích 400 ml hoặc 500 ml hoặc bình Erlenmeyer dung tích 500 ml (chỉ đối với việc tách sulfua). Giữ lại giấy lọc và cặn cho phép xác định đồng bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (FAAS) (như mô tả tại 7.7.3) trừ khi đã chứng minh qua phép thử trước, là đồng có trong mẫu thử này tan hoàn toàn, sử dụng lần hòa tan ban đầu (7.3).

7.5 Tách đồng

Tách đồng ra khỏi các nguyên tố sắt cản trở theo 7.5.1 hoặc 7.5.2.

7.5.1 Tách sulfua

Dùng nước pha loãng dung dịch lọc đến 200 ml và gia nhiệt đến nhiệt độ từ 70 °C đến 90 °C. Vừa khuấy vừa cho từ từ 50 ml dung dịch natri thiosulfat (4.6) vào để tạo thành nhũ tương có màu vàng hoặc nâu vàng. Gia nhiệt từ từ đến sôi nhẹ cho đến khi xuất hiện kết tủa đông đặc.

Lọc tách kết tủa qua giấy lọc trung bình (5.5). Gom phần dung dịch lọc vào bình tam giác 500 ml, và rửa ngay giấy lọc cùng cặn bằng nước nóng. Giữ dịch lọc cho các phép xác định đồng bằng FAAS (như mô tả tại 7.7.1).

Cho giấy lọc và kết tủa đồng sulfua vào lại bình đã dùng cho kết tủa, đậy bằng nắp kính đồng hồ hoặc khóa nhỏ giọt, thêm 30 ml axit nitric (4.1) và 10 ml axit sulfuric (4.3), gia nhiệt để phân hủy kết tủa và giấy lọc, và tiếp tục gia nhiệt cho đến khi có khói mạnh bốc lên.

Nếu thấy cặn có màu tối (có carbon), cho từ từ một lượng nhỏ hỗn hợp nitro hóa (4.7) vào dung dịch nóng này cho đến khi dung dịch chuyển thành không màu hoặc màu hơi xanh.

Nếu lưu huỳnh dạng nguyên tố vẫn còn, tiếp tục gia nhiệt cho đến khi phân hủy hoàn toàn. Cho 10 ml axit nitric (4.1) vào xung quanh phía trên vành cốc thử để rửa hết cặn lưu huỳnh. Sau đó cho 2 ml axit sulfuric loãng (4.5) và gia nhiệt cho đến khi khói bốc lên mạnh. Để nguội.

Dùng nước pha loãng đến 100 ml, làm ấm lên để hòa tan các muối tan được, lọc vào bình thành cao dung tích 400 ml và rửa giấy lọc và bình bằng nước. Giữ lại dung dịch lọc cho phép xác định đồng bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (FAAS) (như mô tả tại 7.7.3)

CHÚ THÍCH: Có thể bỏ qua bước này nếu mẫu thử có chứa Bi và/hoặc Te nhỏ hơn 0,01 % (khối lượng).

Thêm 3 ml dung dịch sắt(III) nitrat (4.14) và vừa khuấy vừa cho từ từ dung dịch amoniac (4.15) cho đến khi muối đồng bazơ kết tủa lúc đầu bị hòa tan lại, sau đó cho tiếp 30 ml dung dịch amoniac (4.15) để tạo thành dung dịch kiềm. Gia nhiệt cho đến khi bắt đầu sôi, lọc kết tủa qua giấy lọc trung bình (5.5) và rửa bằng dung dịch amoniac loãng (4.16). Gom phần dung dịch lọc và rửa vào cốc thành cao dung tích 400 ml.

Dùng nước rửa kết tủa vào cốc ban đầu và hòa tan kết tủa còn bám trên giấy lọc bằng cách cho 15 ml axit sulfuric loãng ấm (4.5) theo các lượng nhỏ. Dùng nước nóng rửa giấy lọc, gom phần nước rửa vào cốc ban đầu. Hòa tan hoàn toàn kết tủa bằng cách cho 10 ml axit sulfuric loãng (4.4), làm ấm lên và pha loãng bằng nước để có thể tích xấp xỉ 100 ml. Vừa khuấy vừa cho dung dịch amoniac

(4.15) vào cho đến khi vừa xuất hiện kết tủa sắt(III) hydroxit, sau đó cho thêm 30 ml dung dịch amoniac. Gia nhiệt cho đến khi bắt đầu sôi, lọc lại bằng giấy lọc cũ, và rửa bằng dung dịch amoniac pha loãng ấm (4.16). Gom phần dung dịch lọc và rửa vào cốc thành cao dung tích 400 ml đã dùng.

Thêm axit sulfuric loãng (4.4) để cho dung dịch hơi có tính axit, sau đó gia nhiệt cho bay hơi phần lọc còn thể tích khoảng 250 ml. Giữ cốc và kết tủa để xác định đồng theo FAAS (như mô tả tại 7.7.2).

Thêm 20 ml axit nitric loãng (4.2) và 10 ml dung dịch natri clorua (4.9), và dùng nước pha loãng đến xấp xỉ 300 ml. Sử dụng dung dịch này để điện phân đồng (như mô tả tại 7.6).

7.5.2 Tách hydroxit

Cho phần dung dịch lọc được giữ lại tại 7.4 đến thể tích 150 ml bằng cách hoặc dùng nước pha loãng hoặc gia nhiệt cho bay hơi.

Vừa khuấy vừa thêm từ từ dung dịch amoniac (4.15), cho đến khi muối đồng bazơ kết tủa lúc đầu bị hòa tan lại. Sau đó thêm 30 ml dung dịch amoniac (4.15). Gia nhiệt cho đến khi bắt đầu sôi, lọc kết tủa qua giấy lọc trung bình (5.5) và rửa bằng dung dịch amoniac ấm pha loãng (4.16) và gom phần dung dịch lọc và rửa vào cốc dung tích 600 ml.

Nếu phần mẫu thử có chứa Fe nhỏ hơn 50 mg [tức là < 2,5 % (khối lượng)], thêm 10 ml dung dịch amoni sắt(III) sulfat (4.13) (xấp xỉ tương đương 50 mg sắt) trước khi kết tủa sắt(III) hydroxit.

Dùng nước rửa kết tủa vào lại cốc ban đầu và hòa tan kết tủa bám vào giấy lọc bằng cách cho 15 ml axit sulfuric loãng ấm (4.5) theo các lượng nhỏ. Dùng nước nóng rửa giấy lọc, gom phần nước rửa vào cốc ban đầu. Hòa tan hoàn toàn kết tủa bằng cách cho 10 ml axit sulfuric loãng (4.4), làm ấm lên và pha loãng bằng nước để có thể tích xấp xỉ 100 ml.

Vừa khuấy vừa cho dung dịch amoniac (4.15) vào cho đến khi vừa xuất hiện kết tủa sắt(III) hydroxit, sau đó cho thêm dư 30 ml dung dịch amoniac (4.15).

Gia nhiệt cho đến khi bắt đầu sôi, lại lọc bằng giấy lọc đã dùng ở trên, và rửa bằng dung dịch amoniac pha loãng ấm (4.16) và gom phần dung dịch lọc và rửa vào cốc thành cao dung tích 600 ml đã dùng. Giữ cốc thử và kết tủa để xác định đồng theo FAAS (như mô tả tại 7.8).

Gia nhiệt cho bay hơi phần dung dịch lọc để còn thể tích xấp xỉ 250 ml.

CHÚ THÍCH: Màu xanh sẫm của sắt phức $[(Cu(NH_3)_4)]^{2+}$ bị biến mất.

Thêm 20 ml axit sulfuric loãng (4.4), 20 ml axit nitric loãng (4.2), và 10 ml dung dịch natri clorua (4.9). Sử dụng dung dịch này để điện phân đồng (như mô tả tại 7.6).

7.6 Điện phân

Trước khi bắt đầu thực hiện, chuẩn bị catốt theo cách như khi kết thúc điện phân đồng (xem dưới đây). Cân catốt chính xác đến 0,1 mg (m_1).

Tiến hành điện phân đồng không cần khuấy và gia nhiệt, tốt nhất để qua đêm, sử dụng các catốt platin (5.7).

CHÚ THÍCH 1: Điện cực dạng lưới "Winkler" làm catot và dạng xoắn làm anot, chạm vào đáy cốc điện phân, các nắp kính (hai nửa của kính đồng hồ), dòng điện xấp xỉ 0,3 A đến 0,5 A (mật độ dòng điện bằng khoảng 5 mA/cm^2 đến 10 mA/cm^2) và điện áp nằm trong khoảng từ 2,5 V đến 4 V được cho là phù hợp.

CHÚ THÍCH 2: Không cần thêm axit sulfamic (NH_2-SO_3H). Không khuyến nghị sử dụng dòng điện cao hơn đáng kể, gia nhiệt và khuấy.

Trong ngày làm việc, tiếp tục điện phân cho đến khi chất điện phân thành không màu, sau đó tăng dòng điện lên đến xấp xỉ 1 A trong ít nhất một giờ nữa.

Sau khi kết thúc quá trình điện phân đồng (nếu thực hiện qua đêm, sáng hôm sau), rửa các nắp kính và thành cốc.

Lấy catốt ra, đầu tiên rửa bằng nước, sau đó rửa bằng 2-propanol (4.10) hoặc metanol (4.12), và làm khô trong tủ sấy tại nhiệt độ xấp xỉ bằng 80 °C trong khoảng từ 5 min đến 10 min. Để nguội trong bình hút ẩm (5.4) và cân catốt chính xác đến 0,1 mg (m_2).

Giữ chất điện phân để xác định đồng bằng FAAS (tương ứng như mô tả tương ứng tại 7.7.2 hoặc 7.8).

Bề mặt lớp kết tủa đồng phải sáng màu, nếu thấy màu sẫm, tiến hành xác định lại, bao gồm cả các bước tách đối với các nguyên tố cộng kết. Có thể phát hiện được các lượng đáng kể của selen và telua như lớp sẫm màu giữa đồng và các bề mặt platin, sau khi hòa tan đồng với axit nitric loãng **lạnh** (4.2).

7.7 Phương pháp FAAS xác định đồng trong chất điện phân, cặn lọc và các kết tủa sulfua

7.7.1 Phương pháp FAAS xác định đồng trong dịch lọc của kết tủa sulfua

Dùng nước pha loãng phần dung dịch lọc (được giữ lại tại 7.5.1) trong bình định mức dung tích 500 ml gần đến vạch mức, lắc và để cân bằng tại nhiệt độ phòng, sau đó làm đầy đến vạch mức và lắc lại.

Hút dung dịch thử và các dung dịch đường chuẩn A (4.26.1) vào máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (5.8) sử dụng ngọn lửa không khí/acetylen và tại bước sóng 324,7 nm. Ghi lại các độ hấp thụ. Để xác định chính xác, sử dụng dung dịch thử và hai dung dịch đường chuẩn gần sát nhất (một kém đậm đặc hơn và một đậm đặc hơn dung dịch thử). Lặp lại các phép đo này hai lần.

Tính khối lượng đồng (m_3) trong dung dịch thử.

CHÚ THÍCH: Ngoài ra, có thể sử dụng máy quang phổ phát xạ nguyên tử ICP (5.9) để xác định đồng tại bước sóng 324,7 mm.

Trong các phép xác định FAAS hoặc ICP-AES, các dung dịch thử và các dung dịch đường chuẩn đều phải có nhiệt độ như nhau, cũng như nồng độ (các) axit cũng phải giống nhau.

7.7.2 Xử lý kết tủa hydroxit khi tách sulfua

Dùng lượng nước tối thiểu để rửa kết tủa từ giấy lọc có chứa chất kết tủa hydroxit từ 7.5.1 vào cốc ban đầu. Có thể rửa giấy lọc bằng axit clohydric ấm và nước. Gom phần nước rửa vào cùng cốc ban đầu. Thêm 15 ml axit clohydric (4.23) và đun sôi để hòa tan kết tủa hydroxit. Để nguội và kết hợp dung dịch này với chất điện phân đã giữ lại tại 7.6 trong bình định mức dung tích 500 ml. Giữ lại giấy lọc.

7.7.3 Phương pháp FAAS Xác định đồng trong chất điện phân, cặn lọc và kết tủa (phương pháp tách sulfua)

Chuyển các giấy lọc đã giữ lại tại 7.4, 7.5.1 và 7.7.2 vào cốc ban đầu (hoặc bình Erlemeyer) và hòa tan giấy lọc bằng cách gia nhiệt với axit nitric đậm đặc (4.1) và 10 ml axit sulfuric đậm đặc (4.3). Thêm 5 ml axit perchloric (4.18) để oxy hóa lưu huỳnh và gia nhiệt cho đến khi có khói trắng của axit sulfuric bốc lên.

Nếu cặn có màu sẫm (có carbon), thêm từ từ một lượng nhỏ hỗn hợp nitro hóa (4.7) cho đến khi dung dịch trở thành không màu hoặc có màu xanh nhạt. Để nguội.

Pha loãng bằng 20 ml nước, chuyển cặn vào đĩa platin (5.10) hoặc đĩa PTFE (5.11), thêm 20 ml axit flohydric (4.19) và tiếp tục gia nhiệt cho đến khi xuất hiện khói axit sulfuric.

Nếu không thể sử dụng được axit percloric, cho giấy lọc vào chén platin và đốt giấy lọc trong lò múp tại 800 °C. Để chén nguội, sau đó thêm 5 ml axit sulfuric đậm đặc (4.3) và 10 ml axit flohydric (4.19), và tiếp tục gia nhiệt cho đến khi xuất hiện khói axit sulfuric.

Hòa tan cặn cùng 20 ml nước và kết hợp dung dịch này với chất điện phân đã giữ lại tại 7.6 trong bình định mức dung tích 500 ml. Lấy nước làm đầy gần đến vạch mức, lắc và để cân bằng đến nhiệt độ phòng; sau đó làm đầy chính xác đến vạch mức và lắc lại.

Hút dung dịch thử và các dung dịch đường chuẩn B (4.26.2) vào máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (5.8) sử dụng ngọn lửa không khí/acetylen và tại bước sóng 324,7 nm. Ghi lại các độ hấp thụ. Để xác định chính xác, sử dụng dung dịch thử và hai dung dịch đường chuẩn gần sát nhất (một có nồng độ loãng hơn và một có nồng độ đậm đặc hơn nồng độ của dung dịch thử). Lặp lại các phép đo này hai lần.

Tính khối lượng đồng (m_4) trong dung dịch thử.

CHÚ THÍCH: Ngoài ra, có thể sử dụng máy quang phổ phát xạ nguyên tử ICP (5.9) để xác định đồng tại bước sóng 324,7 mm.

Trong các phép xác định FAAS, các dung dịch thử và các dung dịch đường chuẩn đều phải có nhiệt độ như nhau, cũng như nồng độ (các) axit cũng phải giống nhau.

7.8 Phương pháp FAAS Xác định đồng trong chất điện phân, cặn lọc và kết tủa (phương pháp tách hydroxit)

Lấy kết tủa có chứa kết tủa hydroxit từ 7.5.2 và dùng lượng nước nhỏ nhất rửa vào cốc ban đầu. Có thể rửa giấy lọc bằng axit clohydric ấm (4.23) và nước. Gom phần nước rửa giấy lọc vào cùng cốc kết tủa ban đầu. Thêm 15 ml axit clohydric (4.23) và đun sôi để hòa tan kết tủa hydroxit. Để nguội và kết hợp dung dịch này với chất điện phân đã giữ lại tại 7.6 trong bình định mức dung tích 500 ml. Giữ lại giấy lọc và cốc ban đầu.

Chuyển cả hai loại giấy lọc (đã giữ lại tại 7.4 và trên đây) vào cốc ban đầu và hòa tan giấy lọc bằng cách gia nhiệt với axit nitric đậm đặc (4.1) và 10 ml axit sulfuric đậm đặc (4.3). Cho 5 ml axit perchloric (4.18) để oxy hóa lưu huỳnh và gia nhiệt cho đến khi có khói trắng của axit sulfuric bốc lên. Nếu cặn có màu sẫm (có carbon), cho từ từ vào một lượng nhỏ hỗn hợp nitro hóa (4.7) cho đến khi dung dịch trở thành không màu hoặc có màu hơi xanh. Để nguội.

Pha loãng bằng 20 ml nước, chuyển cặn vào đĩa platin (5.10) hoặc đĩa PTFE (5.110, thêm 20 ml axit flohydric (4.19) và tiếp tục gia nhiệt cho đến khi xuất hiện khói axit sulfuric.

Nếu không thể sử dụng được axit percloric, cho giấy lọc vào chén platin và đốt giấy lọc trong lò múp tại 800 °C. Để nguội, sau đó thêm 5 ml axit sulfuric đậm đặc (4.3) và 10 ml axit flohydric (4.19), và tiếp tục gia nhiệt cho đến khi xuất hiện khói axit sulfuric.

Hòa tan cặn cùng 5 ml nước và kết hợp dung dịch này với chất điện phân đã giữ lại tại ở trên trong bình định mức dung tích 500 ml. Lấy nước làm đầy gần đến vạch mức, lắc và để cân bằng đến nhiệt độ phòng; sau đó làm đầy chính xác đến vạch mức và lắc lại.

Hút dung dịch thử và các dung dịch đường chuẩn C (4.26.3) vào máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (5.8) sử dụng ngọn lửa không khí/acetylen và tại bước sóng 324,7 nm. Ghi lại các độ hấp thụ. Để xác định chính xác, sử dụng dung dịch thử và hai dung dịch đường chuẩn gần sát nhất (một có nồng độ loãng hơn và một có nồng độ đậm đặc hơn nồng độ của dung dịch thử). Lặp lại các phép đo này hai lần.

Tính khối lượng đồng (m_3) trong dung dịch thử.

CHÚ THÍCH: Ngoài ra, có thể sử dụng máy quang phổ phát xạ nguyên tử ICP (5.9) để xác định đồng tại bước sóng 324,7 mm.

Trong các phép xác định FAAS, các dung dịch thử và các dung dịch đường chuẩn đều phải có nhiệt độ như nhau, cũng như nồng độ (các) axit cũng phải giống nhau.

8 Biểu thị kết quả

Hàm lượng đồng trong phần mẫu thử, w_{Cu} biểu thị bằng phần trăm khối lượng, được tính theo Phương trình:

$$w_{Cu} = \frac{m_2 - m_1 + m_3 + m_4 - m_5}{m} \times 100 \times \frac{100}{100 - H} \quad (1)$$

trong đó

m_1 là khối lượng của catốt trước khi điện phân đồng, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng của catốt sau khi điện phân đồng, tính bằng gam;

m_3 là khối lượng của đồng trong dung dịch lọc của kết tủa sulfua (trong trường hợp sử dụng tách hydroxit, $m_3 = 0$) , tính bằng gam;

m_4 là khối lượng của đồng trong chất điện phân, cặn và kết tủa hydroxit, tính bằng gam;

m_5 là giá trị trắng, tính bằng gam;

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

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

Tính hàm lượng đồng của phần mẫu thử 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 bằng các Phương trình sau:

Phương pháp tách sulfua		Phương pháp tách hydroxit	
$s_r = 0{,}000\,7\,X + 0{,}037\,0$	(2)	$s_r = 0{,}000\,2\,X + 0{,}043\,9$	(4)
$s_L = 0{,}004\,0\,X + 0{,}010\,5$	(3)	$s_L = 0{,}000\,9\,X + 0{,}051\,4$	(5)

trong đó

X là giá trị trung bình hàm lượng của đồng trong mẫu thử, tính bằng phần trăm;

s_r là độ lệch chuẩn trong cùng phòng thí nghiệm, tính bằng phần trăm khối lượng đồng;

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

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

9.2 Phương pháp tính kết quả cuối cùng (xem Phụ lục B)

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

Trung bình của các kết quả kép: $X = (X_1 + X_2)/2$ (6)

Độ lệch chuẩn trong một phòng thử nghiệm:

Phương pháp tách sulfua $s_r = 0{,}000\ 7\ X + 0{,}037\ 0$ (7)

Phương pháp tách hydroxit $s_r = 0{,}000\ 2\ X + 0{,}043\ 9$ (8)

Giới hạn độ lặp lại: $r = 2{,}8 s_r$ (9)

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 hơn) phòng thử nghiệm 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: $\mu_{1,2} = (\mu_1 + \mu_2)/2$ (10)

Độ lệch chuẩn giữa các phòng thử nghiệm:

Phương pháp tách sulfua $s_L = 0{,}004\ 0\ \mu_{1,2} - 0{,}010\ 5$ (11)

Phương pháp tách hydroxit $s_L = 0{,}000\ 9\ \mu_{1,2} + 0{,}051\ 4$ (12)

Độ lệch chuẩn trong một phòng thử nghiệm:

Phương pháp tách sulfua $s_r = 0{,}000\ 7\ \mu_{1,2} + 0{,}037\ 0$ (13)

Phương pháp tách hydroxit $s_r = 0{,}000\ 2\ \mu_{1,2} + 0{,}043\ 9$ (14)

Chênh lệch cho phép: $P = 2{,}8\sqrt{s_L^2 + s_r^2/2}$ (15)

Khoảng biến thiên: $E = |\mu_1 - \mu_2|$ (16)

trong đó

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

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

Nếu E nhỏ hơn hoặc bằng P 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 chúng vào chất chuẩn được chứng nhận (CRM). Qui trình kiểm tra tương tự như qui trình nêu tại Điều 7. Khi độ chụm đã được khẳng định, so sánh kết quả cuối cùng của phòng thử nghiệm với giá trị đã chứng nhận, A_c.

Có hai trường hợp sau:

$|\mu_c - A_c| \leq C$ (17)

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

$$|\mu_c - A_c| > C \quad (18)$$

Nếu điều kiện này xảy ra, 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 (17) và (18), các ký hiệu có nghĩa như sau:

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

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

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

9.4.1 Chất chuẩn được chứng nhận (CRM) hoặc chất chuẩn (RM)

Các chất 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 Chất chuẩn được chứng nhận/đặc trưng bởi chương trình thử nghiệm liên phòng

Tính đại lượng C (xem 9.4) theo công thức sau, biểu thị theo khối lượng của đồng:

$$C = 2\sqrt{s_L^2 + s_r^2/n + s^2\{A_C\}} \quad (19)$$

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

Tính đại lượng C theo công thức sau, biểu thị bằng khối lượng của đồng:

$$C = 2\sqrt{2s_L^2 + s_r^2/n} \quad (20)$$

Khuyến cáo tránh sử dụng chất chuẩn chứng nhận loại này, trừ khi đã biết chất chuẩn chứng nhận (CRM) cụ thể có giá trị độ không chệch được chứng nhận.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm các thông tin sau;

a) nhận dạng mẫu thử;

b) viện dẫn tiêu chuẩn này;

c) hàm lượng đồng của mẫu thử, tính bằng phần trăm khối lượng;

d) ngày thực hiện phép thử;

e) tất cả các sự việc xảy trong quá trình xác định mà có thể gây ảnh hưởng đến các kết quả thử nghiệm.

Phụ lục A
(qui định)

Qui trình chuẩn bị và xác định khối lượng phần mẫu thử đã sấy sơ bộ

A.1 Qui định chung

Phụ lục này qui định phương pháp chuẩn bị và xác định khối lượng của phần mẫu thử đã sấy sơ bộ dùng cho các phép phân tích các loại tinh quặng đồng sulfua

Phương pháp này có thể áp dụng cho các loại tinh quặng đồng sulfua không dễ bị ôxy hóa và có các hàm lượng ẩm từ 0,05 % đến 2 %

A.2 Nguyên tắc

Sấy khô phần mẫu thử sử dụng cho phép phân tích trong tủ sấy duy trì tại nhiệt độ 105 °C ± 5 °C. Cân phần mẫu thử đã sấy khô này và sử dụng cho phép phân tích. Không yêu cầu hiệu chính về hàm lượng ẩm.

A.3 Thuốc thử

A.3.1 Chất hút ẩm, ví dụ như gel silica loại tự hiển thị hoặc magie peclorat khan.

CẢNH BÁO – Phải hết sức cẩn thận khi thải bỏ magie perclorat. Chỉ được đổ magie perclorat xuống bồn khi nước đang chảy.

A.4 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường của phòng thử nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau:

A.4.1 Cân phân tích, chính xác đến 0,1 mg.

A.4.2 Các bình để cân, bằng thủy tinh hoặc silica hoặc kim loại không gỉ, có nắp kín khít ngoài.

Đối với các phần mẫu thử khối lượng nhỏ (nhỏ hơn 3 g), khối lượng của các bình càng nhỏ càng tốt, tức là nhỏ hơn 20 g.

A.4.3 Tủ sấy phòng thử nghiệm, có khả năng duy trì nhiệt độ tại 105 °C ± 5 °C.

A.5 Cách tiến hành

A.5.1 Chuẩn bị bình cân

Làm khô bình cân và nắp của nó (A.4.2) bằng cách sấy trong tủ sấy phòng thử nghiệm (A.4.3) tại nhiệt độ 105 °C ± 5 °C trong 1 h. Cho bình cân này và nắp của nó vào bình hút ẩm có chứa chất hút ẩm mới phù hợp (A.3.1) và để nguội đến nhiệt độ phòng.

A.5.2 Phần mẫu thử

Cân khối lượng bì của bình cân và nắp của nó đã sấy khô (A.5.1). Thêm ngay khối lượng mẫu phòng thử nghiệm đã quy định cho phép phân tích. Tại thời điểm này không yêu cầu chính xác tổng khối lượng của phần mẫu thử và bình cân.

A.5.3 Xác định khối lượng của phần mẫu thử khô

Cho bình cân chưa đậy nắp và phần mẫu thử cùng nắp của bình cân vào tủ sấy phòng thử nghiệm (A.4.3) và sấy tại nhiệt độ 105 °C ± 5 °C trong 2 h. Sau khoảng thời gian 2 h, lấy bình cân và phần mẫu thử khô ra khỏi tủ sấy, đậy nắp bình cân, và để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ môi trường xung quanh. Khi đã nguội, lấy bình cân có chứa phần mẫu thử khô và nắp bình cân từ bình hút ẩm ra và cân chính xác đến 0,1 mg (m_8) sau khi mở hé nắp ra và nhanh chóng đậy lại.

Chuyển phần mẫu thử vào thiết bị phân tích phù hợp và cân lại ngay bình cân rỗng (không chứa phần mẫu thử) và nắp của nó. Ghi lại khối lượng này (m_9) chính xác đến 0,1 mg.

Đối với các tinh quặng mới chưa biết rõ các tính chất, khuyến cáo nên lặp lại quá trình sấy thêm 2 h nữa tại nhiệt độ 105 °C ± 5 °C và tiến hành cân lại bình cân và phần mẫu thử với nắp bình cân chính xác đến 0,1 mg (m'_8). Khối lượng phần mẫu thử có thể coi là không đổi nếu chênh lệch giữa ($m_8 - m'_6$) ≤ 0,5 mg. Nếu không đạt được điều kiện này phải thực hiện lại các bước sấy và cân.

A.6 Tính khối lượng khô của phần mẫu thử

Khối lượng khô của phần mẫu thử (m_{10}), tính bằng gam theo Công thức (A.1):

$$m_{10} = m_8 - m_9 \qquad \text{(A.1)}$$

trong đó

m_8 là khối lượng của phần mẫu thử khô cộng với khối lượng bình cân và nắp của nó, tính bằng gam;

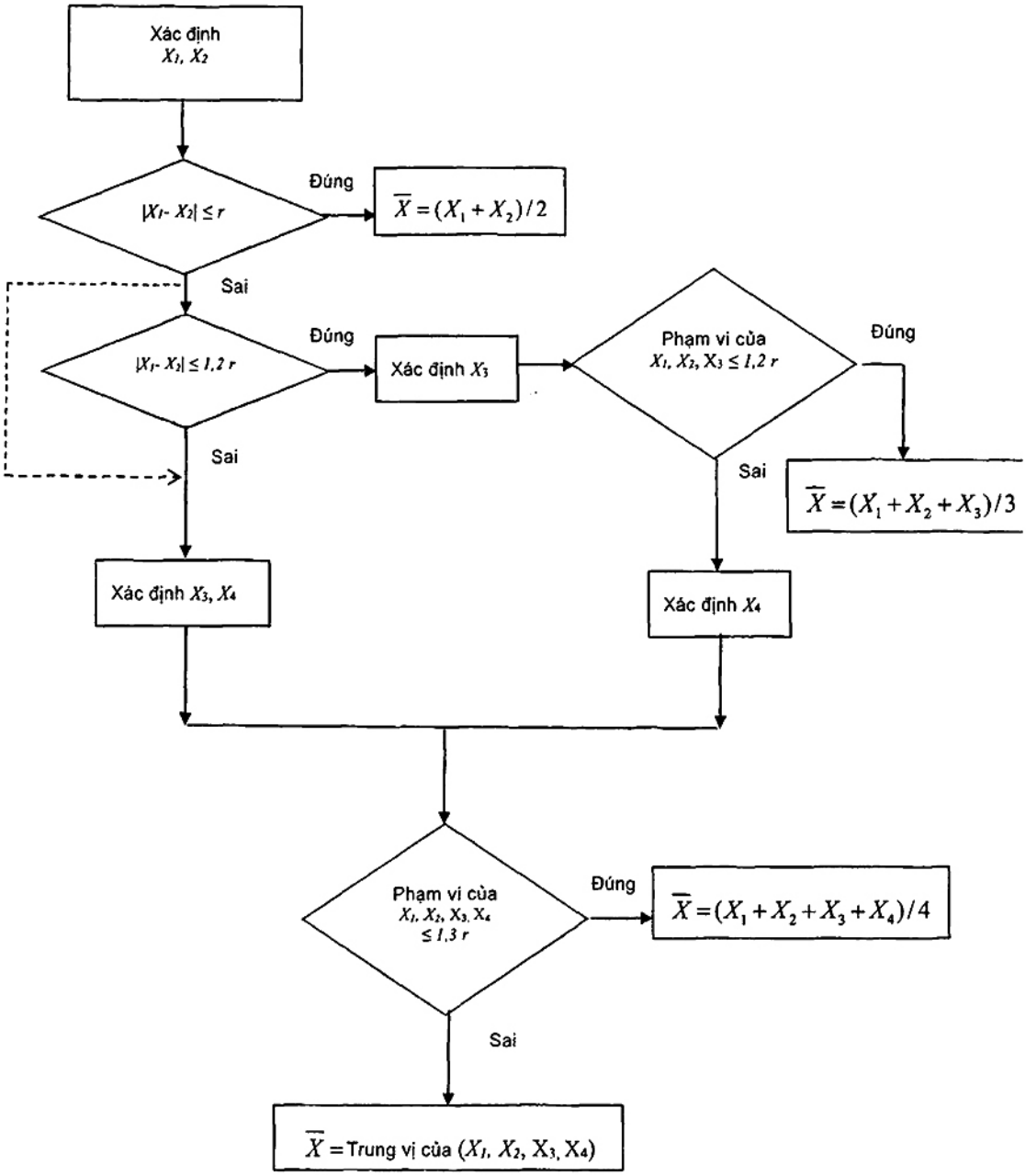
m_9 là khối lượng của bình cân rỗng và nắp của nó, tính bằng gam.

Khối lượng của phần mẫu thử khô là khối lượng sử dụng để tính hàm lượng nguyên tố có trong mẫu của phòng thử nghiệm trên trạng thái khô. Không yêu cầu hiệu chỉnh đối với hàm lượng ẩm.

Phụ lục B

(qui định)

Lưu đồ về qui trình chấp nhận các giá trị phân tích đối với các mẫu thử



Phụ lục C

(tham khảo)

Nguồn gốc của các công thức độ chụm

C.1 Giới thiệu

Tiêu chuẩn này đã được đưa vào chương trình thử nghiệm liên phòng bao gồm bảy quốc gia thành viên và 20 phòng thử nghiệm tham gia. Năm mẫu tinh quặng đồng bao gồm dải từ 20 % (khối lượng) đến 54 % (khối lượng) đã được phân tích để xác định hàm lượng đồng. Chương trình thử nghiệm được thiết kế nhằm xác định độ lặp lại của một phòng thử nghiệm và độ tái lập giữa các phòng thử nghiệm nói chung, sử dụng các nguyên tắc của TCVN 6910-2 (ISO 5725-2).

C.2 Thiết kế chương trình thử nghiệm

Chương trình phân tích thử nghiệm được thiết kế với mục đích cung cấp các thông tin được nhiều nhất. Mỗi phòng thử nghiệm sử dụng hai mẫu (hai túi) của từng loại tinh quặngvà mỗi mẫu được tiến hành phân tích hai lần độc lập.

C.3 Các mẫu thử

Chương trình này sử dụng năm mẫu thử tinh quặng đồng. Thành phần của các mẫu này được nêu tại Bảng C.1.

C.4 Đánh giá mang tính thống kê

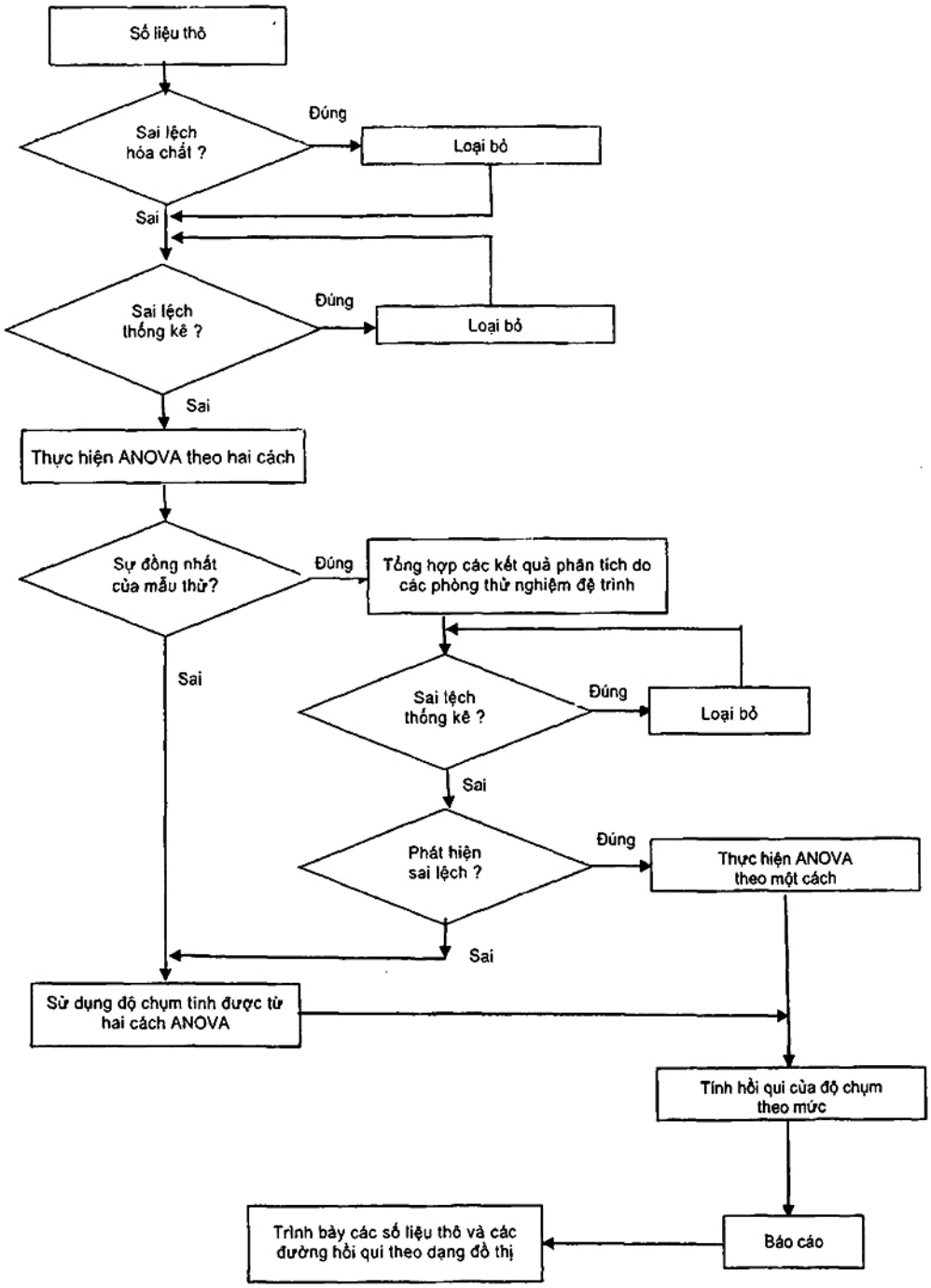
Qui trình đánh giá mang tính thống kê được mô phỏng theo lưu đồ tại Hình C.1. Các kết quả đánh giá thống kê được tổng hợp tại Bảng C.2.

Vẽ các độ chụm đã tính (S_r, S_L, r và P) theo các giá trị trung bình tương ứng của mẫu trên đồ thị như thể hiện trên Hình C.2 (phương pháp tách sulfua) và Hình C.3 (phương pháp tách hydroxit), và các công thức hồi qui của các độ chụm này theo các giá trị trung bình của mẫu tính bằng máy tính được trình bày trong Bảng C.2

Bảng C.1 – Thành phần của các mẫu tinh quặng đồng

Nguyên tố	Số lượng mẫu				
	85-6	85-7	85-8	87-12	87-18
Cu % (khối lượng)	≈ 20	≈ 25	≈ 35	≈ 50	≈ 30
Ag g/t	1 250	35	170	100	≈ 70
Au g/t	1	1	1	< 1	≈ 25
Zn % (khối lượng)	13	< 1	1	0,1	< 1
MgO % (khối lượng)	≈ 0,1	≈ 5	0,1	< 1	≈ 0,5
Bi % (khối lượng)	≈ 0,01	< 0,001	≈ 0,005	< 0,001	≈0,005
Se g/t	≈ 50	≈ 50	≈ 50	≈ 10	≈ 150
Te g/t	≈ 10	< 5	< 5	≈ 5	≈ 5
SiO_2 % (khối lượng)	< 1	17	6	15	≈ 6
Fe % (khối lượng)	23	2	22	1	≈ 25
S % (khối lượng)	33	9	34	15	≈ 30
As % (khối lượng)	0,1	0,1	0,2	0,1	≈ 0,02
Sb % (khối lượng)	1,1	0,01	0,1	< 0,1	≈ 0,03
Sn % (khối lượng)	≈ 0,05	≈ 0,05	< 0,01	< 0,1	≈ 0,01
Cd % (khối lượng)	≈ 0,03	≈ 0,002	≈ 0,002	< 0,01	≈ 0,001
Ni % (khối lượng)	< 0,01	≈ 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01
CaO % (khối lượng)	< 1	≈ 12	≈ 0,1	1	≈ 0,5
Al_2O_3 % (khối lượng)	< 1	≈ 6	≈ 2	1	≈ 2
Pb % (khối lượng)	6	1	0,03	≈ 5	≈ 0,02
Mo % (khối lượng)	-	0,2	≈ 1	< 0,01	≈ 0,2

85-6: Tinh quặng Rammelsberg (Đức)
85-7: Tinh quặng Ba lan (Ba lan)
85-8: Tinh quặng Cardidad (Mexico)
87-12: Tinh quặng Coro-oro (Bolivia)
87-18: Tinh quặng Bougainville (Papua New Guinea)
- Không xác định



Hình C.1– Lưu đồ qui trình đánh giá thống kê các số liệu phân tích từ các phép thử quốc tế

Bảng C.2–Tổng hợp độ chụm đối với tất cả các mẫu

Số mẫu (xem Bảng C.1)	k_O	k	n_O	n	$\bar{\bar{X}}$	r	P	s_r	s_L	s_L/s_r
Phương pháp tách sulfua										
85-6	19	17	73	68	19,857	0,149	0,237	0,053	0,075	1,43
85-7	19	17	73	68	24,256	0,191	0,250	0,067	0,075	1,11
85-8	20	19	68	64	33,357	0,177	0,371	0,062	0,124	1,98
87-12	19	17	74	66	53,469	0,226	0,592	0,080	0,201	2,53
87-18	17	16	68	64	30,755	0,113	0,333	0,040	0,114	2,87
Phương pháp tách hydroxit										
85-6	17	16	68	64	19,888	0,091	0,188	0,032	0,062	1,95
85-7	17	16	68	64	24,326	0,222	0,280	0,078	0,082	1,04
85-8	18	13	72	52	33,444	0,107	0,130	0,038	0,037	1,99
87-12	17	16	68	64	53,497	0,164	0,312	0,058	0,103	1,77
87-18	16	16	64	64	30,793	0,142	0,337	0,050	0,114	2,27

Các phương trình hồi qui là:

Phương pháp tách sulfua	**Hệ số tương quan**	**Phương pháp tách hydroxit**	**Hệ số tương quan**
$r = 0,002\,0\,X + 0,104\,6$	0,620 0	$r = 0,000\,6\,X + 0,124\,4$	0,158 7
$P = 0,011\,0\,X + 0,001\,3$	0,995 8	$P = 0,002\,4\,X + 0,172\,5$	0,351 4
$s_r = 0,000\,7\,X + 0,037\,0$	0,619 9	$s_r = 0,000\,2\,X + 0,043\,9$	0,158 5
$s_L = 0,004\,0\,X - 0,010\,5$	0,991 5	$s_L = 0,000\,9\,X + 0,051\,4$	0,366 9

k_O là tổng số các phòng thử nghiệm tham gia

k là số các phòng thử nghiệm tham gia sử dụng để tính độ chụm

n_O là tổng số các kết quả phân tích

n là số các kết quả phân tích sử dụng để tính độ chụm

$\bar{\bar{X}}$ là trung bình tổng của hàm lượng đồng trong mẫu, tính bằng phần trăm

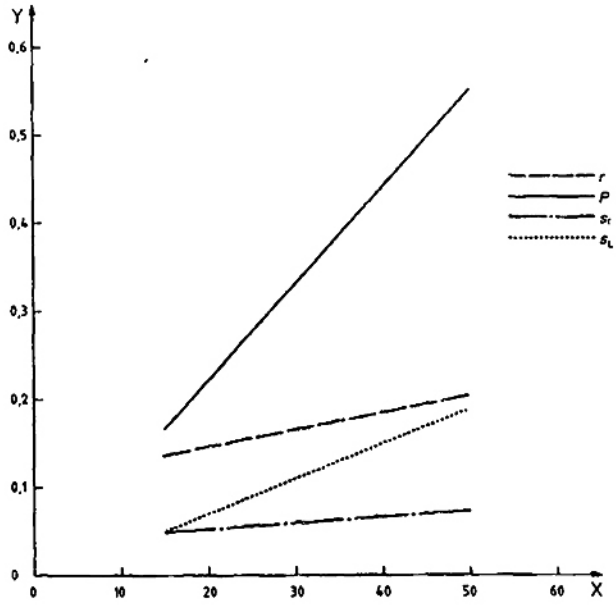
r là độ lặp lại, tính bằng % Cu

P là dung sai cho phép, tính bằng % Cu

s_r là độ lệch chuẩn của độ lặp lại, tính bằng % Cu

s_L là độ lệch chuẩn giữa các phòng thử nghiệm, tính bằng % Cu

X là hàm lượng đồng trong mẫu, tính bằng phần trăm.

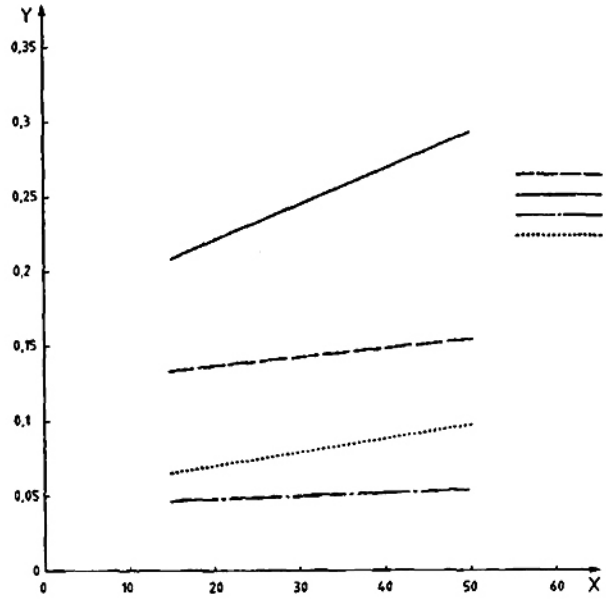


CHÚ DẪN

Y độ chụm, % (khối lượng)

X hàm lượng đồng trung bình, %

Hình C.2– Bình phương tối thiểu phù hợp của độ chụm theo hàm lượng đồng trung bình (phương pháp tách sulfua)



CHÚ DẪN

Y độ chụm, % (khối lượng)

X hàm lượng đồng trung bình, %

Hình C.3 – Bình phương tối thiểu phù hợp của độ chụm theo hàm lượng đồng trung bình (phương pháp tách hydroxit)