

**BỘ THƯƠNG MẠI
TIÊU CHUẨN NGÀNH**

TCN 91 : 2005

**QUẶNG MANGAN – PHƯƠNG PHÁP
PHÂN TÍCH HOÁ HỌC**

Manganese ore – Methods of chemical analysis

HÀ NỘI – 2005

QUẶNG MANGAN

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC

Manganese ores – Methods of chemical analysis

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích hóa học để xác định các thành phần chủ yếu trong quặng mangan bao gồm các chỉ tiêu: Mn tổng số, mangan dioxit (MnO_2), sắt (III) oxit (Fe_2O_3), silic dioxit (SiO_2), lưu huỳnh (S).

2. Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 4851–1989 (ISO 3696–87). Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm. Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

3. Qui định chung

3.1 Hoá chất dùng trong phân tích phải có độ tinh khiết không thấp hơn tinh khiết phân tích.

3.2 Nước dùng trong các phép thử theo TCVN 4851 – 1989 (ISO 3696 – 1987) hoặc có độ tinh khiết tương đương.

3.3 Nồng độ của dung dịch tiêu chuẩn lấy bằng giá trị trung bình cộng của ba kết quả xác định song song.

3.4 Hoá chất pha loãng theo tỉ lệ thể tích được đặt trong ngoặc đơn, ví dụ HCl (1:2) là dung dịch gồm một thể tích HCl và hai thể tích nước.

3.5 Mỗi chỉ tiêu phân tích được tiến hành song song hai lượng cân mẫu phân tích và một thí nghiệm trắng (bao gồm các

TCN 91 : 2005

lượng thuốc thử như nêu trong tiêu chuẩn nhưng không có mẫu phân tích để hiệu chỉnh kết quả).

3.6 Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song phải nằm trong giới hạn cho phép ghi trong tiêu chuẩn. Nếu nằm ngoài giới hạn cho phép ghi trong tiêu chuẩn thì phải phân tích lại.

3.7 Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của hai kết quả xác định song song.

3.8 Trong tiêu chuẩn này, hàm lượng các oxit được tính từ hàm lượng các nguyên tố kim loại tương ứng.

4. Chuẩn bị mẫu

Mẫu trung bình đưa đến phòng thí nghiệm có khối lượng không nhỏ hơn 200g với kích thước $\leq 3\text{mm}$, trộn đều, dùng phương pháp chia tư lấy 100g nghiền nhỏ qua sàng 0,2mm. Trộn đều, dùng phương pháp chia tư lấy 50g, tiếp tục nghiền nhỏ qua sàng 0,1mm. Bằng phương pháp chia tư lấy 25g làm mẫu phân tích hoá học. Phần còn lại bảo quản làm mẫu lưu.

Nghiền mịn mẫu phân tích đến cỡ hạt 0,064mm. Sấy mẫu ở nhiệt độ $105 \pm 5^\circ\text{C}$ đến khối lượng không đổi.

5. Phân tích hàm lượng mangan tổng số (Phương pháp chuẩn độ muối Morh)

5.1. Nguyên tắc

Hoà tan mẫu bằng hỗn hợp HNO_3 (1:1), H_3PO_4 (1:1) và H_2SO_4 ($d=1,84\text{g/cm}^3$). Oxi hoá Mn^{2+} đến Mn^{7+} trong môi trường axit sulfuric bằng amonipesulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, sau đó chuẩn độ bằng dung dịch muối Morh $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ với chỉ thị natri diphenylamin sulfonat.

5.2. Hoá chất và dụng cụ

5.2.1. Hoá chất

- Axit nitric (HNO_3) (1:1).
- Axit photphoric (H_3PO_4) ($d = 1,69 \text{ g/cm}^3$), dung dịch (1:1).
- Axit sulfuric (H_2SO_4) ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$), dung dịch 2N.
- Natri florua (NaF).
- Amonipesulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), dung dịch 25%.
- Dung dịch tiêu chuẩn kalibicromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,1N.
- Dung dịch bạc nitrat (AgNO_3) 1%.
- Dung dịch chỉ thị natri diphenyl sulfonat 0,2%: Hoà tan 0,2g natri diphenyl sulfonat trong 100 ml nước, thêm vài giọt H_2SO_4 2N.
- Dung dịch muối Morh 0,1N:

Cân 39,21g muối Morh $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong dung dịch H_2SO_4 2N, chuyển vào bình định mức dung tích 1000ml, thêm dung dịch H_2SO_4 2N đến vạch định mức, lắc đều.

Xác định nồng độ dung dịch muối Morh: Dùng pipet hút chính xác 25ml dung dịch muối Morh vào bình tam giác thủy

TCN-91 : 2005

tinh dung tích 250ml, thêm vào dung dịch 3ml H_3PO_4 ($d = 1,69 \text{ g/cm}^3$), 2–3 giọt chỉ thị natri diphenyl sulfonat và chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn kalibicromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1N đến khi dung dịch xuất hiện màu tím bền.

Nồng độ đương lượng dung dịch muối Morh tính theo công thức sau:

$$N_{\text{Morh}} = \frac{V_1}{V} \times N_1$$

Trong đó:

V_1 – là thể tích dung dịch kali bicromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1N, tính bằng ml

V – là thể tích dung dịch muối Morh, tính bằng ml.

N_1 – là nồng độ đương lượng của dung dịch kali bicromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

5.2.2. Dụng cụ

Cân phân tích có độ chính xác đến 0,0001g.

Bình tam giác thủy tinh dung tích 500ml.

Pipet thủy tinh dung tích 25ml, 10ml.

Buret thủy tinh dung tích 25ml.

5.3. Tiến hành phân tích

Cân khoảng 0,1gam mẫu (đã được chuẩn bị như ở mục 4) chính xác đến 0,0002g vào bình tam giác thủy tinh dung tích 500ml, thêm 5ml HNO_3 (1:1), 10ml H_3PO_4 (1:1), 5ml H_2SO_4 ($d =$

1,84 g/cm³). Đun sôi dung dịch 5 phút, thêm vào dung dịch 2g NaF và tiếp tục đun đến khi có khói SO₂ bốc lên dày đặc. Lấy bình ra để nguội, thêm vào 120ml nước, 4ml H₃PO₄ (d= 1,69 g/cm³), 3ml bạc nitrat AgNO₃1%, 20ml amonipesulfat 25% và đun nhẹ đến sôi, đun tiếp khoảng 15 phút nữa để phân huỷ hết amoni pesulfat.

Lấy bình ra để nguội và chuẩn độ bằng dung dịch muối Morh 0,1N đến màu hồng nhạt, thêm 3 giọt chỉ thị natri diphenylamin sulfonat và chuẩn độ đến hết màu tím. Ghi thể tích dung dịch muối Morh tiêu tốn để chuẩn độ (V).

Thực hiện đồng thời mẫu trắng. Ghi thể tích dung dịch muối Morh dùng để chuẩn độ mẫu trắng (V₀).

5.4. Tính kết quả

Hàm lượng mangan tổng số tính bằng phần trăm theo công thức sau:

$$Mn(\%) = \frac{(V - V_0) \times N \times 10,99}{G \times 1000} \times 100$$

Trong đó :

V – là thể tích dung dịch muối Morh 0,1N tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu phân tích, tính bằng ml.

V₀ – là thể tích dung dịch muối Morh 0,1N tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng ml.

G – là khối lượng mẫu phân tích, tính bằng g.

TCN 91 : 2005

N – là nồng độ dung dịch muối Morh.

10,99 – là đương lượng gam của mangan.

Chênh lệch kết quả giữa các lần phân tích song song không được lớn hơn 0,3%.

6. Phân tích hàm lượng mangan tổng số (Phương pháp chuẩn độ điện thế)

6.1. Nguyên tắc

Phân huỷ mẫu bằng HCl và HNO₃, hoà tan muối bằng HCl loãng và chuẩn độ điện thế mangan Mn trong môi trường natri pirophotphat.

6.2. Hoá chất và dụng cụ

6.2.1. Hoá chất

- Mangan oxalat (MnC₂O₄.2H₂O).
- Kali pemanganat (KMnO₄).
- Natri piro photphat (Na₄P₂O₇.10H₂O), dung dịch bão hoà.
- Natri cacbonat (Na₂CO₃), dung dịch 20%.
- Axit clohidric (HCl) (d = 1,19g/cm³).
- Axit nitric (HNO₃) (d = 1,39 g/cm³).

6.2.2. Dụng cụ

- Cân phân tích có độ chính xác đến 0,0001g.
- Bình định mức dung tích 250ml.
- Cốc thuỷ tinh dung tích 250ml.
- Buret thuỷ tinh dung tích 25ml.

- Máy đo pH.
- Máy chuẩn độ điện thế.

6.3. Tiến hành phân tích

Xác định độ chuẩn của dung dịch kali pemanganat $KMnO_4$ bằng $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Cách 1:

Cân 5g MnC_2O_4 chính xác đến 0,0002g vào cốc thủy tinh dung tích 250ml, hoà tan bằng 10ml HCl ($d = 1,19g/cm^3$) và 2ml HNO_3 ($d = 1,39g/cm^3$), đun sôi và cô đến khô. Thêm 10ml HCl ($d = 1,19g/cm^3$) và 2ml HNO_3 ($d = 1,39g/cm^3$) nữa rồi lại cô khô. Hoà tan muối bằng 40ml dung dịch HCl (1:1) rồi chuyển vào bình định mức dung tích 250ml, thêm nước đến vạch định mức, lắc đều.

Dùng pipet hút chính xác 25ml dung dịch thu được trên vào cốc thuỷ tinh dung tích 400ml đã có sẵn 100ml dung dịch natri pirophosphat bão hoà, vừa cho vừa khuấy đều.

Dùng máy đo pH hoặc giấy chỉ thị pH đo pH của dung dịch. Dùng dung dịch HCl loãng hoặc dung dịch natri cacbonat Na_2CO_3 điều chỉnh sao cho pH của dung dịch bằng 7.

Chuẩn độ điện thế bằng dung dịch kali pemanganat $KMnO_4$ 0,1N.

Độ chuẩn của dung dịch kali pemanganat $KMnO_4$ tính theo công thức sau:

$$T = \frac{G \times 0,30694}{V}$$

Trong đó:

G – là khối lượng của mangan oxalat, tính bằng g.

V – là thể tích dung dịch KMnO_4 dùng để chuẩn độ, tính bằng ml.

0,30694 – là hệ số chuyển MnC_2O_4 thành Mn.

Cách 2:

Cân 0,4g KMnO_4 chính xác đến 0,0002g vào cốc thuỷ tinh dung tích 250ml. Thêm 30ml nước, 10ml HCl và cô đến khô. Thêm 10ml axit clohidric nữa và cô đến khô, lặp lại một lần nữa.

Hoà tan muối bằng 40ml dung dịch HCl (1:1) và chuyển vào bình định mức thuỷ tinh dung tích 250ml, thêm nước đến vạch định mức, lắc đều.

Dùng pipet hút chính xác 25ml dung dịch trên vào cốc thuỷ tinh dung tích 400ml đã có sẵn 100ml dung dịch natri pirophotphat và tiến hành tiếp tục như phần trên.

Độ chuẩn của dung dịch KMnO_4 tính theo công thức:

$$T = \frac{G \times 0,3476}{V}$$

Trong đó:

G – là khối lượng của kali pemanganat KMnO_4 , tính bằng g.

V – là thể tích dung dịch KMnO_4 dùng để chuẩn độ, tính bằng ml.

0,3476 – là hệ số chuyển KMnO_4 thành Mn.

6.4. Tiến hành phân tích

Cân 0,5g mẫu (đã được chuẩn bị như ở mục 4) chính xác đến 0,0002g vào cốc thuỷ tinh dung tích 250ml, thêm 0,5g natri florua NaF, 15ml HCl ($d = 1,19\text{g/cm}^3$).

Đun nhẹ đến khi màu của dung dịch chuyển từ màu tối sang màu vàng sáng (Nếu mẫu dễ tan trong axit clohidric thì không cần thêm NaF). Sau khi mẫu tan hết, thêm 5 giọt HNO_3 và đun dung dịch đến dạng keo.

Thêm vào cốc 20ml dung dịch HCl (1:1), 10 – 15 ml nước và đun cho tan mẫu. Làm nguội dung dịch và chuyển vào bình định mức thuỷ tinh dung tích 250ml, thêm nước đến vạch định mức và lắc đều.

Dùng pipet hút chính xác 25ml dung dịch trên vào cốc thuỷ tinh dung tích 400ml đã có sẵn 100ml dung dịch natri pirophotphat bão hoà, vừa cho vừa khuấy. Điều chỉnh pH của dung dịch đến $\text{pH} = 7$ bằng dung dịch HCl loãng hoặc dung dịch natri cacbonat.

Dùng dung dịch kali pemanganat KMnO_4 chuẩn độ điện thế dung dịch thu được. Ghi thể tích dung dịch KMnO_4 tiêu tốn là Vml.

$$\text{Mn}(\%) = \frac{T \times V \times 100}{G} \times \frac{250}{25}$$

TCN 91 : 2005

Trong đó:

T – là độ chuẩn của dung dịch kali pemanganat, tính bằng g/l.

V – là thể tích dung dịch kali pemanganat KMnO_4 , tính bằng ml.

G – là khối lượng mẫu phân tích, tính bằng g.

Chênh lệch giữa các kết quả phân tích song song không lớn hơn 0,3%.

7. Phân tích hàm lượng mangan dioxit MnO_2

7.1. Nguyên tắc

Phân huỷ mẫu bằng dung dịch axit sulfuric (1:7), thêm natri oxalat $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ và chuẩn độ lượng dư của natri oxalat bằng dung dịch kali pemanganat KMnO_4 .

7.2. Hóa chất, dụng cụ

7.2.1. Hóa chất

- Axit sulfuric (H_2SO_4) ($d = 1,84\text{g/cm}^3$), dung dịch (1 :7).
- Natri florua (NaF).
- Natri oxalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).
- Dung dịch kali pemanganat (KMnO_4) 12g/l.

Xác định độ chuẩn của dung dịch kali pemanganat KMnO_4 12g/l:

Cân khoảng 1g natri oxalat (đã sấy khô ở 105°C đến khối lượng không đổi và làm nguội trong bình hút ẩm) chính xác đến

0,0002g vào bình tam giác dung tích 250ml, thêm 100ml dung dịch axit sulfuric (1:7), 0,5g natri florua NaF, đun tới nhiệt độ 85–90°C và chuẩn độ bằng dung dịch kali pemanganat 12g/l đến màu phớt hồng bền trong 20 giây. Ghi thể tích kali pemanganat tiêu tốn (V).

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

$$T = \frac{g \times 0,6487}{V}$$

Trong đó:

g – là khối lượng natri oxalat $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, tính bằng gam.

V – là thể tích dung dịch KMnO_4 chuẩn độ tiêu tốn, tính bằng ml.

0,6487 – hệ số chuyển $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ra MnO_2 .

7.2.2. Dụng cụ

- Cân phân tích chính xác đến 0,0001 g.
- Tủ sấy điều chỉnh được nhiệt độ ở 105°C.
- Bình tam giác thủy tinh dung tích 250ml.
- Buret dung tích 50ml.

7.3. Tiến hành phân tích

Cân khoảng 0,5g mẫu (đã được chuẩn bị như ở mục 4) chính xác đến 0,0002g

TCN 91 : 2005

vào bình tam giác thủy tinh dung tích 250ml, thêm một lượng khoảng 1g natri oxalat chính xác đến 0,0002g và 0,5g natri florua NaF, 100ml dung dịch axit sulfuric (1:7), đun nóng 60–70°C đến khi tan hết cặn màu đen. Thêm nước cho đủ 100ml, đun đến 70–80°C và dùng dung dịch kali pemanganat KMnO_4 12g/l chuẩn độ đến khi dung dịch xuất hiện màu phớt hồng bền trong 20 giây. Ghi thể tích dung dịch KMnO_4 tiêu tốn (V).

Thực hiện đồng thời thí nghiệm với mẫu trắng. Ghi thể tích KMnO_4 tiêu tốn chuẩn độ mẫu trắng (V_0).

7.4. Tính kết quả

Hàm lượng mangan dioxit tính bằng phần trăm theo công thức sau:

$$\text{MnO}_2 (\%) = \frac{(\frac{m_1}{m_0} \times V_0 - V_1) \times T}{G} \times 100 \approx$$

Trong đó :

T – là độ chuẩn của dung dịch kali pemanganat 12g/l.

m_0 – là lượng natri oxalat dùng trong thí nghiệm mẫu trắng, tính bằng g.

m_1 – là lượng natri oxalat dùng trong thí nghiệm mẫu phân tích, tính bằng g.

V_0 – là thể tích dung dịch KMnO_4 dùng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng ml.

V_1 là thể tích dung dịch $KMnO_4$ dùng để chuẩn độ mẫu, tính bằng ml.

G – là khối lượng mẫu phân tích, tính bằng g.

Chênh lệch giữa các kết quả phân tích song song không lớn hơn 0,3%.

8. Phân tích hàm lượng sắt (III) oxit Fe_2O_3

8.1. Nguyên tắc

Phân huỷ mẫu bằng hỗn hợp HCl và HNO_3 . Tách sắt ở dạng kết tủa sắt (III) hidroxit $Fe(OH)_3$ bằng dung dịch amoni hidroxit NH_4OH . Hoà tan $Fe(OH)_3$ bằng dung dịch axit clohidric loãng, khử $Fe(III)$ xuống $Fe(II)$ và chuẩn độ bằng dung dịch kalibicromat $K_2Cr_2O_7$ 0,1N.

8.2. Hoá chất, dụng cụ

8.2.1. Hoá chất

- Axit clohidric (HCl) ($d = 1,19g/cm^3$), dung dịch (1:1).
- Axit sulfuric (H_2SO_4) ($d = 1,84g/cm^3$), dung dịch (1:1), dung dịch 2N.
- Amoni hidroxit (NH_4OH) ($d = 0,906 g/cm^3$).
- Axit nitric (HNO_3) ($d = 1,39g/cm^3$).
- Amoni clorua (NH_4Cl).
- Amoni florua (NH_4F).
- Thiếc (II) clorua, dung dịch 10%: Hoà tan 100g thiếc (II) clorua ($SnCl_2$) trong cốc thuỷ tinh đã có sẵn 500ml HCl

TCN 91 : 2005

($d=1,19\text{g/cm}^3$) nóng. Khuấy đều rồi thêm $\text{HCl}(d=1,19\text{g/cm}^3)$ đến 1000ml.

- Dung dịch thủy ngân (II) clorua (HgCl_2) bão hoà.
- Dung dịch tiêu chuẩn kali bicromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,1N.
- Chỉ thị natri diphenylamin sulfonat 0,2%: Hoà tan 0,2g chỉ thị natri diphenylamin sulfonat trong 100ml nước, thêm vài ml H_2SO_4 2N.
- Hỗn hợp axit sulfuric và axit photphoric: Cho từ từ 150ml H_2SO_4 ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$) vào 700ml nước, để nguội rồi thêm 100ml H_3PO_4 ($d = 1,69 \text{ g/cm}^3$), thêm nước đến 1000ml, khuấy đều.

8.2.2. Dụng cụ

- Cân phân tích có độ chính xác 0,0001g.
- Cốc thủy tinh các loại dung tích 250 ml, 500 ml.
- Pipet thủy tinh dung tích 5 ml, 10 ml.
- Buret thủy tinh dung tích 25ml.

8.3. Tiến hành phân tích

Cân khoảng 0,3g mẫu (đã được chuẩn bị như ở mục 4) chính xác đến 0,0002g vào cốc thủy tinh dung tích 250ml, thêm vào cốc 0,5g amoni florua (NH_4F), 15ml HCl ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$), đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ, đun sôi 15 phút, thêm 5ml $\text{HNO}_3(d = 1,39\text{g/cm}^3)$, đun tiếp cho tan hết mẫu, cô dung dịch

cho đến gần khô. Thêm 5ml HCl ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$), 100ml nước nóng, đun sôi 2–3 phút, để nguội dung dịch. Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy chậm vào cốc dung tích 250ml, rửa giấy lọc nhiều lần bằng nước nóng cho đến khi hết ion clorua Cl^- (thử bằng dung dịch bạc nitrat AgNO_3 1%).

Dung dịch thu được sau khi lọc, đun nóng đến $60\text{--}70^\circ\text{C}$, thêm 0,5g amoni clorua NH_4Cl , trung hoà dung dịch bằng amoni hidroxit NH_4OH ($d = 0,906\text{g/cm}^3$) đến môi trường kiềm pH8–9, kết tủa hoàn toàn Fe(III) trong dung dịch, đun sôi dung dịch khoảng 2–3 phút, giữ dung dịch ở nhiệt độ $70 - 80^\circ\text{C}$ trong thời gian 15 phút. Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy nhanh, rửa kết tủa 3–4 lần bằng nước nóng đến hết ion clorua Cl^- (thử bằng dung dịch bạc nitrat AgNO_3 1%).

Dùng bình tia nước chuyển phần lớn kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ trên giấy lọc trở lại cốc vừa kết tủa, dùng 25ml HCl (1:1) hoà tan phần kết tủa còn lại trên giấy lọc, sau đó rửa giấy lọc nhiều lần bằng nước nóng đến hết ion clorua Cl^- (thử bằng dung dịch bạc nitrat AgNO_3 1%), toàn bộ dung dịch rửa cho vào cốc chứa kết tủa. Thêm nước đến khoảng 80ml, đun sôi dung dịch, nhỏ từng giọt dung dịch thiếc (II) clorua SnCl_2 đến khi dung dịch hết màu vàng, cho dư 2 giọt nữa. Để nguội dung dịch, thêm 20ml hỗn hợp axit sulfuric và axit photphoric, thêm 10ml dung dịch HgCl_2 bão hoà, khuấy đều, để yên 3–4 phút, thêm 0,5ml chỉ thị natri

TCN 91 : 2005

diphenylamin sulfonat 0,2% và dùng dung dịch kali bicromat $K_2Cr_2O_7$ 0,1N tiêu chuẩn để chuẩn độ đến khi dung dịch có màu tím bền trong khoảng 30 giây. Ghi thể tích dung dịch kali bicromat $K_2Cr_2O_7$ 0,1N tiêu tốn (V).

Thực hiện đồng thời mẫu trắng, ghi thể tích dung dịch tiêu chuẩn kali bicromat $K_2Cr_2O_7$ chuẩn độ mẫu trắng (V_0).

8.4. Tính kết quả

Hàm lượng sắt (III) oxit Fe_2O_3 tính bằng phần trăm theo công thức sau:

$$Fe_2O_3 (\%) = \frac{(V - V_0) \times 79,85 \times N}{G \times 1000} \times 100$$

Trong đó:

V – là thể tích dung dịch $K_2Cr_2O_7$ tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ mẫu phân tích, tính bằng ml.

V_0 – là thể tích dung dịch $K_2Cr_2O_7$ tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng ml.

N – là nồng độ đương lượng của dung dịch kali bicromat $K_2Cr_2O_7$.

G – là khối lượng mẫu phân tích, tính bằng g.

79,85 – là đương lượng gam của Fe_2O_3 .

Chênh lệch giữa các lần phân tích song song không được lớn hơn 0,2 %.

9. Phân tích hàm lượng silic Si

9.1. Nguyên tắc

Phân hủy mẫu bằng HCl ($d = 1,19\text{g/cm}^3$) và HNO_3 ($d = 1,39\text{g/cm}^3$). Nung chảy cạn còn lại với hỗn hợp kali natri cacbonat KNaCO_3 ở 950°C . Hòa tan khối nung chảy bằng HCl . Cô cạn dung dịch hai lần để tách nước của axit silicic, nung kết tủa axit silicic ở 950°C và xử lý bằng HF để tách silic ở dạng silic tetraflorua (SiF_4).

9.2. Hóa chất, dụng cụ

9.2.1. Hoá chất

- Axit clohidric (HCl) ($d = 1,19\text{g/cm}^3$).
- Axit sulfuric (H_2SO_4) ($d = 1,84\text{g/cm}^3$), dung dịch (1:1).
- Axit nitric (HNO_3) ($d = 1,39\text{g/cm}^3$).
- Axit flohidric (HF) ($d = 1,14\text{g/cm}^3$).
- Dung dịch gelatin 1%.
- Kali natri cacbonat (KNaCO_3) khan.

9.2.2. Dụng cụ

- Cân phân tích có độ chính xác 0,0001 g.
- Lò nung điều chỉnh được ở nhiệt độ 950°C .

TCN 91 : 2005

- Bếp điện.
- Bình hút ẩm.
- Chén bạch kim dung tích 30 ml.
- Cốc thuỷ tinh dung tích 250ml, 500ml.

9.3. Tiến hành phân tích

Cân khoảng 1g mẫu (đã được chuẩn bị như ở mục 4) chính xác đến 0,0002g vào cốc thuỷ tinh dung tích 250ml, thêm 20ml HCl ($d = 1,19\text{g/cm}^3$), đun sôi nhẹ trong 15–20 phút. Thêm 10ml HNO₃ ($d = 1,39\text{g/cm}^3$), đun nhẹ, cô khô, thêm 10ml HCl ($d = 1,19\text{g/cm}^3$), cô khô trên bếp điện. Thêm 10ml HCl ($d = 1,19\text{g/cm}^3$), 100ml nước nóng, đun sôi dung dịch khoảng 2 – 3 phút, để nguội và lọc qua giấy lọc định lượng chảy vừa vào cốc thuỷ tinh dung tích 500ml. Rửa sạch kết tủa trên giấy lọc bằng nước nóng đến hết ion clorua Cl⁻ (thử bằng dung dịch AgNO₃ 1%).

Cho giấy lọc và kết tủa vào chén bạch kim, tro hoá trên bếp điện, thêm 4-5g hỗn hợp nung chảy KNaCO₃ rồi cho vào lò nung, nung ở nhiệt độ 950°C trong 45 phút. Lấy chén nung ra để nguội, cho vào cốc dung tích 500ml đã có chứa dung dịch lọc ở trên, hoà tan khối nung chảy, rửa sạch chén bằng nước. Thêm 10ml HCl ($d = 1,19\text{g/cm}^3$) và cô khô mẫu trên bếp điện, thêm 10ml axit clohidric ($d = 1,19\text{g/cm}^3$) tiến hành cô khô thêm một lần nữa. Thêm 15ml axit clohidric ($d = 1,19\text{g/cm}^3$), khoảng 5-7ml gelatin 1%, 100ml nước nóng. Đun sôi dung dịch 5 phút, lấy ra

để nguội và lọc qua giấy lọc định lượng băng xanh. Rửa kết tủa 3 lần bằng axit clohidric 0,5% nóng. Sau đó rửa bằng nước nóng đến hết ion clorua Cl^- (thử bằng dung dịch AgNO_3 1%). Cho giấy lọc và kết tủa vào chén bạch kim, than hóa trên bếp điện rồi nung ở nhiệt độ 950°C trong thời gian 2 giờ, lấy ra để nguội trong bình hút ẩm 30 phút, cân, ghi khối lượng m_1 .

Thêm vào chén vài giọt nước để thấm ướt mẫu, 0,5ml H_2SO_4 (1:1), 5-7 ml HF ($d = 1,14\text{g}/\text{cm}^3$) và cô trên bếp điện đến khi có khói trắng bốc lên. Thêm 5-7ml HF ($d = 1,14\text{g}/\text{cm}^3$) nữa và cô đến hết khói trắng. Sau đó nung trong lò nung ở nhiệt độ 950°C với thời gian 60 phút. Lấy chén ra để nguội trong bình hút ẩm rồi cân. Ghi khối lượng m_2 .

9.4. Tính kết quả

Hàm lượng silic biểu thị theo SiO_2 tính bằng phần trăm theo công thức sau:

$$\text{SiO}_2 (\%) = \frac{m_1 - m_2}{G} \times 100$$

Trong đó :

m_1 – là khối lượng chén và kết tủa trước khi xử lý bằng HF, tính bằng g.

m_2 – là khối lượng chén và cặn sau khi xử lý bằng HF, tính bằng g.

G – là khối lượng mẫu cân để phân tích, tính bằng g.

TCN 91 : 2005

Chênh lệch giữa các lần phân tích song song không lớn hơn 0,2%.

10. Phân tích hàm lượng lưu huỳnh S

10.1. Nguyên tắc

Hoà tan mẫu bằng hỗn hợp HNO_3 và kali bromat (KBrO_3), kết tủa ion sulfat (SO_4^{2-}) bằng dung dịch bari clorua (BaCl_2). Sau khi nung cân lượng bari sulfat BaSO_4 thu được tính ra hàm lượng lưu huỳnh.

10.2. Hóa chất, dụng cụ

10.2.1. Hoá chất

- Axit clohidric (HCl) ($d = 1,19\text{g/cm}^3$).
- Axit sulfuric (H_2SO_4) ($d = 1,84\text{g/cm}^3$), dung dịch (1 : 1).
- Axit nitric (HNO_3) ($d = 1,39\text{g/cm}^3$).
- Natri clorua (NaCl).
- Hydroxylamin hydrocloric ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$)
- Kali bromat (KBrO_3) tinh thể.
- Natri cacbonat (Na_2CO_3), dung dịch 10%.
- Bari clorua (BaCl_2), dung dịch 10%.
- Chỉ thị metyl da cam 1%: 0,1g xylenol da cam nghiền mịn với 10g KCl .

10.2.2. Dụng cụ

- Cân phân tích có độ chính xác 0,0001g.
- Lò nung điều chỉnh được ở 850°C.

- Cốc thủy tinh dung tích 250ml.
- Chén sứ dung tích 30ml.

10.3. Tiến hành phân tích

Cân 0,5 g mẫu (đã được chuẩn bị như ở mục 4) chính xác đến 0,0002 g vào cốc thủy tinh dung tích 250ml, thêm vào cốc khoảng 0,8–1g KBrO_3 , thêm tiếp 20ml HNO_3 ($d = 1,39 \text{ g/cm}^3$), đậy nắp kính đồng hồ và để yên 30 phút ở nhiệt độ phòng.

Lấy nắp kính đồng hồ ra, đun dung dịch đến khi hết bốc khói vàng. Thêm 1g NaCl , tiếp tục cô đến gần khô, thêm tiếp 10ml HCl ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$) rồi cô đến gần khô.

Thêm vào cốc 5ml HCl (1:1), cho tiếp 100ml nước nóng và đun sôi 2 phút, lấy ra để nguội. Lọc dung dịch qua giấy lọc định lượng băng xanh, rửa kết tủa 6–7 lần bằng HCl (1:100), và 2–3 lần bằng nước nóng. Giấy lọc và kết tủa cho vào cốc thủy tinh dung tích 100ml, thêm 20ml Na_2CO_3 10%, đậy nắp kính đồng hồ và đun sôi 20–25 phút, sau đó lọc qua giấy lọc băng vàng, rửa kết tủa 3–4 lần bằng nước nóng. Trung hòa dung dịch bằng HCl ($d=1,19 \text{ g/cm}^3$) và gộp vào dung dịch trên. Pha loãng dung dịch bằng nước đến thể tích 250–300ml, thêm 0,1g hydroxylamin hydrochloric $\text{H}_2\text{NOH.HCl}$, đun đến sôi. Thêm từ từ 10ml dung dịch BaCl_2 10% nóng, khuấy mạnh, đun sôi dung dịch 2 phút nữa.

TCN 91 : 2005

Để yên dung dịch và kết tủa qua đêm, sau đó lọc qua giấy lọc định lượng băng xanh, rửa kết tủa 5–6 lần bằng HCl (1:100), rửa tiếp 5–6 lần bằng nước nóng cho đến khi hết clorua Cl⁻ (thử bằng dung dịch AgNO₃ 1%).

Cho giấy lọc và kết tủa vào chén sứ đã nung đến khối lượng (m_1) không đổi ở 850°C, than hóa trên bếp điện và nung ở nhiệt độ 850°C trong 1 giờ, lấy chén ra làm nguội trong bình hút ẩm 45 phút rồi cân. Ghi khối lượng m_2 .

10.4. Tính kết quả

Hàm lượng lưu huỳnh tính bằng phần trăm theo công thức sau:

$$S(\%) = \frac{(m_2 - m_1) \times 0,1373}{G} \times 100$$

Trong đó:

m_1 – là khối lượng chén, tính bằng g.

m_2 – là khối lượng chén và kết tủa BaSO₄, tính bằng g.

0,1373 – là hệ số chuyển bari sulfat BaSO₄ sang lưu huỳnh S.

G – là khối lượng mẫu phân tích, tính bằng g.

Chênh lệch kết quả giữa các lần phân tích song song không lớn hơn 0,2 %.