

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 14342:2025

Xuất bản lần 1

**QUẶNG TINH ANTIMON –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ANTIMON – PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ**

*Antimony concentrates –
Determination of antimony content – Titrimetric method*

HÀ NỘI – 2025

Lời nói đầu

TCVN 14342:2025 do Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim biên soạn, Bộ Công Thương đề nghị, Ủy ban Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Quặng tinh antimon – Xác định hàm lượng antimon – Phương pháp chuẩn độ

Antimony concentrates – Determination of antimony content- Titrimetric method

CẢNH BÁO – Những người sử dụng tiêu chuẩn này phải thông thạo thực hành thông thường trong phòng thí nghiệm. Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề an toàn, nếu có, liên quan đến việc sử dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn cần có trách nhiệm thiết lập các thực hành an toàn và sức khỏe thích hợp đảm bảo tuân thủ các quy định hiện hành.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ để xác định hàm lượng antimon trong quặng tinh antimon.

Phương pháp được áp dụng cho tinh quặng antimon, có hàm lượng antimon từ 30 % đến 70 % (theo khối lượng)

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là 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 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

TCVN 9924, Đất, đá, quặng- Quy trình gia công mẫu sử dụng cho các phương pháp phân tích hoá học, hoá lý, Ronghen, nhiệt

3 Nguyên tắc

Phân hủy mẫu tinh quặng antimon bằng H_2SO_4 và K_2SO_4 , cho giấy lọc định tinh vào dung dịch phân hủy, thành phần xenlulozơ trong giấy lọc phản ứng với H_2SO_4 đặc dư tạo ra cacbon sau đó cacbon khử toàn bộ Sb^{5+} trong dung dịch mẫu về Sb^{3+} . Chuẩn độ Sb^{3+} bằng dung dịch chuẩn xeri (IV) sunfat với chỉ thị metyl da cam.

4 Hóa chất

Chỉ sử dụng hóa chất có cấp tinh khiết phân tích, trừ khi có quy định khác và nước dùng trong tiêu chuẩn là nước cất loại 3 theo TCVN 4851 (ISO 3696).

4.1 Axit sunfuric (H_2SO_4), đặc ($d = 1,84 \text{ g/mL}$)

4.2 Axit clohydric (HCl), đặc ($d = 1,18 \text{ g/mL}$)

4.3 Axit photphoric (H_3PO_4), đặc ($d = 1,70 \text{ g/mL}$)

4.4 Dung dịch axit clohydric, tỉ lệ (1+1)

Vừa khuấy vừa thêm từ từ 100 mL axit clohydric (4.2) vào 100 mL nước cất

4.5 Kali sunfat, tinh thể

4.6 Chỉ thị methyl da cam, dung dịch 0,1 %

Hoà tan 0,1 g thuốc thử trong 100 mL nước

4.7 Antimon kim loại, tinh khiết $\geq 99,99 \%$

4.8 Dung dịch tiêu chuẩn ceri (IV) sunfat ($Ce(SO_4)_2$) 0,1 mol/L.

Cân 40,43 g $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ chính xác đến 0,000 1 g vào cốc thủy tinh dung tích 1000 mL, thêm 30 mL axit H_2SO_4 (4.1), khuấy đều và gia nhiệt trên bếp điện đến khi bốc khói trắng trong 20 min, để nguội. Thêm từ từ 400 mL nước, sau đó thêm 50 mL axit H_2SO_4 (4.1), khuấy cho đến khi dung dịch trong, để nguội. Chuyển vào bình định mức dung tích 1000 mL, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc đều.

*** Xác định nồng độ chuẩn của dung dịch chuẩn $Ce(SO_4)_2$:**

Cân 0,2 g mẫu antimon kim loại chính xác đến 0,000 1 g (4.7) vào bình tam giác dung tích 250 mL, thêm 15 mL axit H_2SO_4 (4.1). Đun nóng đến khi mẫu tan hoàn toàn, để nguội. Thêm 40 mL nước, thêm 30 mL dung dịch axit HCl 1+1 (4.4) và 10 mL axit H_3PO_4 (4.3), lắc đều, đun sôi. Thêm từ 2 giọt đến 3 giọt chỉ thị methyl da cam 0,1 % (4.6), duy trì nhiệt độ dung dịch khoảng 80-90°C, chuẩn độ bằng dung dịch $Ce(SO_4)_2$ 0,1 mol/L (4.8) đến khi dung dịch mất màu đỏ. Lưu ý khi dung dịch gần mất màu chuẩn độ từ từ để nhận biết chính xác điểm cuối. Ghi thể tích dung dịch $Ce(SO_4)_2$ tiêu tốn (V_1).

Nồng độ chuẩn (C_M) của dung dịch chuẩn $Ce(SO_4)_2$, tính bằng mol/L theo công thức sau:

$$C_M = \frac{m_0 \times 2 \times 1\,000}{(V_1 - V_0) \times 121,76} \quad (1)$$

Trong đó:

C_M : Nồng độ chuẩn của dung dịch $Ce(SO_4)_2$ (4.7), tính bằng mol/L;

V_1 : Thể tích dung dịch chuẩn $Ce(SO_4)_2$ khi chuẩn độ mẫu antimon kim loại, tính bằng mililit (mL);

V_0 : Thể tích dung dịch chuẩn $Ce(SO_4)_2$ khi chuẩn độ ở phép thử mẫu trắng thuốc thử, tính bằng mililit (mL);

m_0 : khối lượng mẫu antimon kim loại, tính bằng gam (g);

121,76 khối lượng mol của antimon, tính bằng g/mol;

Khi xác định nồng độ chuẩn (C_M) của dung dịch chuẩn $Ce(SO_4)_2$, lấy giá trị trung bình cộng của ba kết quả, tiến hành song song cho từng phép xác định.

5 Thiết bị và dụng cụ

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau:

5.1 Cân phân tích, có độ phân giải 0,0001 g.

5.2 Tủ sấy, có khả năng điều chỉnh nhiệt độ $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$

5.3 Bếp điện, điều được chỉnh nhiệt độ

5.4 Bình tam giác, dung dịch 250 mL

5.5 Bình hút ẩm, chứa silicagel đã sấy khô

5.6 Buret, dung tích 25 mL

5.7 Giấy lọc định tính

6 Chuẩn bị mẫu

Gia công mẫu theo TCVN 9924. Mẫu thử được sấy khô trong tủ sấy (5.2) mẫu ở nhiệt độ $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi, làm nguội trong bình hút ẩm (5.5) đến nhiệt độ phòng trước khi tiến hành cân để thử nghiệm.

7 Cách tiến hành

7.1 Số lượng phép xác định

Thực hiện phân tích ít nhất hai lần trên từng mẫu dưới cùng một điều kiện.

7.2 Phép thử mẫu trắng thuốc thử

Thực hiện mẫu trắng thuốc thử song song với phép phân tích, sử dụng cùng một lượng tất cả các thuốc thử nhưng không có phần mẫu thử.

7.3 Phân hủy mẫu

7.3.1 Cân 0,2 g mẫu trên cân phân tích (5.1), chính xác đến 0,000 1 g cho vào bình tam giác dung tích 250 mL (5.4). Tia nước và lắc đều để phân tán mẫu.

7.3.2 Thêm khoảng 2 gam kali sunfat (4.5) và 20 mL axit sunfuric (4.1), lắc nhẹ đều. Đun sôi trên bếp điện (5.3) cho đến khi bốc khói trắng. Đặt nắp kính đồng hồ, tiếp tục đun trên bếp điện (5.3) ở nhiệt độ khoảng $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong khoảng 60 min, lấy ra khỏi bếp.

7.3.3 Thêm 3 cm² giấy lọc (5.6), tiếp tục đun nóng mẫu đến khi dung dịch mất màu đỏ. Lấy ra để nguội đến nhiệt độ phòng.

7.3.4 Thêm 40 mL nước cất, 30 mL dung dịch axit clohydric tỉ lệ 1+1 (4.4), lắc đều, thêm 10 mL axit photphoric (4.3) lắc đều, đun đến sôi.

7.3.5 Để nguội dung dịch đến khoảng 70 °C đến 80°C, thêm 1 đến 2 giọt dung dịch methyl da cam 0,1 % (4.6), chuẩn độ ngay bằng dung dịch chuẩn Ce(SO₄)₂ 0,1 mol/L (4.8) đến khi dung dịch chuyển từ màu đỏ đến mất màu. Lưu ý khi dung dịch gần mất màu, chuẩn độ từ từ để nhận biết chính xác điểm cuối. Ghi thể tích dung dịch Ce(SO₄)₂ tiêu tốn V₂ (mL).

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính kết quả

Hàm lượng antimon (X_{Sb}) trong tinh quặng antimon, tính bằng % , theo công thức:

$$X_{Sb} = \frac{C_M \times (V_2 - V_0) \times 121,76}{m \times 2 \times 1\,000} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó:

C_M: nồng độ chuẩn của dung dịch chuẩn Ce(SO₄)₂, tính bằng mol/L;

V₂: thể tích dung dịch chuẩn Ce(SO₄)₂ tiêu tốn đối với mẫu thử (mL);

V₀: thể tích dung dịch chuẩn Ce(SO₄)₂ tiêu tốn đối với mẫu trắng thuốc thử, (mL);

m: khối lượng cân của mẫu, tính bằng gam (g);

121,76: khối lượng mol của antimon, tính bằng g/mol;

8.2 Độ lặp lại và sai số cho phép

Độ lệch chuẩn nội bộ phòng thí nghiệm được biểu thị theo các công thức:

$$\text{Độ lệch chuẩn nội bộ phòng thí nghiệm: } S_r = 0,0013\bar{X} + 0,0609 \quad (3)$$

$$\text{Giới hạn độ lặp lại: } r = 2,8 \times S_r \quad (4)$$

Trong đó:

$\bar{X}$ trung bình hàm lượng Sb có trong mẫu, tính bằng (%)

S_r độ lệch chuẩn nội bộ phòng thí nghiệm, tính bằng (%)

r giới hạn độ lặp lại, tính bằng %

8.3 Xác định kết quả phân tích cuối cùng

Khi đã tính được các kết quả phân tích lặp lại độc lập theo công thức (2), so sánh với giới hạn độ lặp lại r :

Nếu $|X_1 - X_2| \leq r$, xác định kết quả phân tích cuối cùng theo công thức:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (5)$$

Nếu $|X_1 - X_2| > r$, xác định kết quả phân tích cuối cùng theo quy trình nêu tại phụ lục A.

8.4 Độ chụm giữa các phòng thí nghiệm

Độ chụm cho phép giữa các phòng thí nghiệm được biểu thị theo các công thức sau:

$$\text{Độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm: } S_L = 0,0020\bar{X} + 0,1446 \quad (6)$$

$$\text{Sai số cho phép giữa các phòng thí nghiệm: } P = 2,8 \sqrt{S_L^2 + \frac{s_r^2}{2}} \quad (7)$$

Sử dụng độ chụm giữa các phòng thí nghiệm để xác định sự phù hợp giữa các kết quả do hai (hoặc nhiều) phòng thử nghiệm đã báo cáo. Giả sử tất cả các phòng thử nghiệm này đều áp dụng theo cùng một quy trình nêu tại 7.3

Trung bình của các kết quả cuối cùng được tính theo công thức sau:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \quad (8)$$

Trong đó

μ_1 là kết quả cuối cùng do phòng thử nghiệm 1 báo cáo;

μ_2 là kết quả cuối cùng do phòng thử nghiệm 2 báo cáo;

μ_{12} là giá trị trung bình của tất cả các kết quả cuối cùng.

Nếu $|\mu_1 - \mu_2| \leq P$ thì các kết quả cuối cùng là phù hợp.

8.5 Kiểm tra độ đúng

Độ đúng của phương pháp phân tích có thể kiểm tra bằng cách sử dụng mẫu chuẩn chứng nhận (CRM) hoặc chất chuẩn (RM). Quy trình kiểm tra tương tự như quy trình nêu tại điều 7. Khi độ chụm đã được khẳng định, thì so sánh kết quả cuối cùng của phòng thử nghiệm với giá trị chuẩn hoặc chứng nhận, A_c . Có thể xảy ra hai trường hợp sau:

a) $|X_c - A_c| \leq C$, trong trường hợp này, chênh lệch giữa kết quả báo cáo và giá trị so sánh/chứng nhận là không đáng kể về mặt thống kê.

b) $|X_c - A_c| > C$, trong trường hợp này, chênh lệch giữa kết quả báo cáo và giá trị so sánh/chứng nhận là đáng kể về mặt thống kê.

Trong đó:

X_c là kết quả cuối cùng của chất chuẩn chứng nhận;

A_c là giá trị chuẩn/chứng nhận đối với CRM/RM;

C là đại lượng phụ thuộc vào loại CRM/RM đã sử dụng.

Nếu chất chuẩn được chứng nhận bởi chương trình so sánh liên phòng, đại lượng C được tính theo công thức (8):

$$C = \sqrt{S_L^2 + \frac{S_r^2}{n} + S^2(A_c)} \quad (9)$$

Trong đó:

$S^2(A_c)$ là phương sai của giá trị chứng nhận

n là số lượng các phép xác định lặp lại

Nếu chất chuẩn được chứng nhận bởi một phòng thí nghiệm, đại lượng C được tính theo công thức (9):

$$C = \sqrt{2S_L^2 + \frac{S_r^2}{n}} \quad (10)$$

9 Báo cáo thử nghiệm

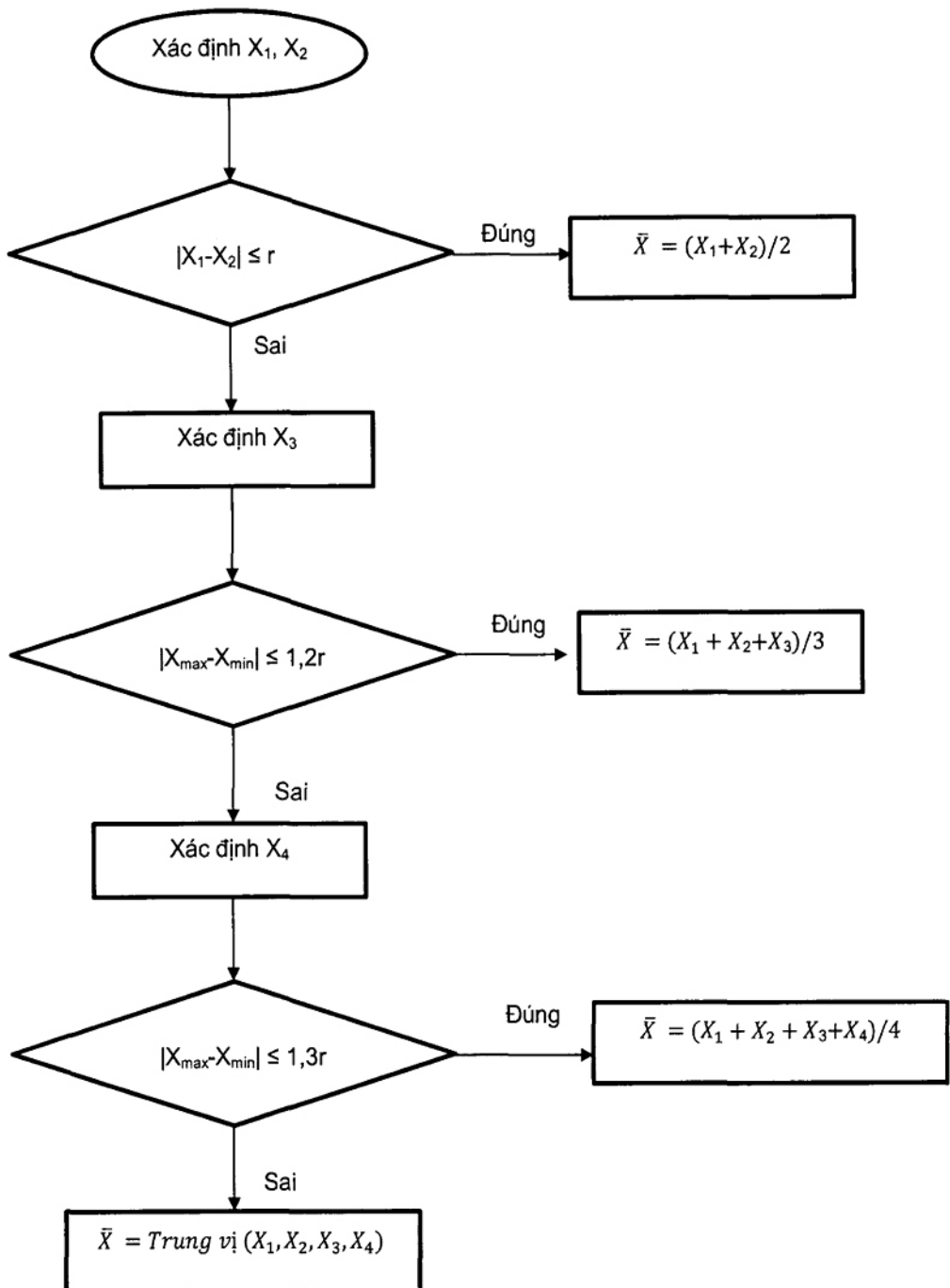
Báo cáo thử nghiệm cần bao gồm những thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Đặc điểm nhận dạng mẫu;
- c) Kết quả thử nghiệm;
- d) Mọi thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là tùy chọn và các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm;
- e) Ngày thử nghiệm.

Phụ lục A

(quy định)

Quy trình chấp nhận các giá trị phân tích đối với các mẫu thử



CHÚ THÍCH: r là giới hạn độ lặp lại, xem tại 8.2.1

Hình A.1-Sơ đồ quy trình chấp nhận các kết quả thử

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Kết quả của nhiệm vụ nghiên cứu khoa học công nghệ cấp Bộ Công Thương: "Nghiên cứu cơ sở khoa học và thực tiễn xây dựng quy trình xác định hàm lượng Sb, Au, Ag, As, Cu, Pb, Bi, Se, Sn, Cd trong tinh quặng antimon và xác định hàm lượng Au, Ag, Sb trong xỉ antimon".
- [2] TCNB ANTIMON 01-2016 – Kí hiệu QT 81, Tinh quặng antimon- xác định hàm lượng antimon – phương pháp chuẩn độ.
- [3] YS/T 556.1-2009 Methods for chemical analysis of antimony concentrates – Part 1: Determination of antimony content-Cerium sunfate titration method.
- [4] TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn.
-