

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 14343:2025

Xuất bản lần 1

**QUẶNG TINH ANTIMON –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG VÀNG –
PHƯƠNG PHÁP NUNG LUYỆN KẾT HỢP QUANG PHỔ
HẤP THỤ NGUYÊN TỬ NGỌN LỬA (F-AAS)**

*Antimony concentrates – Determination of gold content – Fire assay fusion and flame atomic
absorption spectrometric method*

HÀ NỘI – 2025

Lời nói đầu

TCVN 14343:2025 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 vàng – Phương pháp nung luyện kết hợp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS)

Antimony concentrates – Determination of gold content – Fire assay fusion and flame atomic absorption spectrometric method

CẢNH BÁO – Những người sử dụng tiêu chuẩn này phải thành thạo với 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 nung luyện kết hợp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa, để xác định hàm lượng vàng trong quặng tinh antimon.

Phương pháp được áp dụng cho quặng tinh antimon, có hàm lượng Au từ 1 g/t đến 100 g/t.

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 7153 (ISO 1042), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh - Bình định mức*;

TCVN 7151 (ISO 648), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh - Pipet một mức*.

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

Nung chảy mẫu ở nhiệt độ $980\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ với các chất trợ chảy có tỉ lệ khối lượng phù hợp, trong các điều kiện khử, thu được vàng và bạc ở dạng viên chì kim loại. Quá trình cupen hóa viên chì trong chén

cupen magie oxit giúp loại bỏ chì và các tạp chất do bị hấp thụ vào bên trong chén cupen, thu được hạt hợp kim bạc vàng trên bề mặt chén.

Hòa tan bạc trong hợp kim bạc vàng bằng axit nitric tỉ lệ 1+1, sau đó thêm axit clohydric tỉ lệ 1+1 để hòa tan vàng. Xác định hàm lượng vàng trong dung dịch đã phân hủy trên hệ thống quang phổ hấp thụ nguyên tử tại bước sóng 242,80 nm, ngọn lửa axetilen và không khí.

4 Hóa chất và thuốc thử

Trong quá trình phân tích, 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 2 theo TCVN 4851(ISO 3696)

4.1 Natri cacbonat Na_2CO_3 , khan

4.2 Chì oxit PbO , hàm lượng tạp chất vàng nhỏ hơn 0,01 g/t

4.3 Kali nitrat KNO_3 , khan

4.4 Silic dioxit, tinh thể

4.5 Natri tetraborat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, khan

4.6 Bột mỳ, tinh bột

4.7 Axit nitric HNO_3 , đặc ($d = 1,40 \text{ g/mL}$)

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

4.9 Dung dịch axit clohydric, tỉ lệ 1+1

Vừa khuấy vừa thêm từ từ 100 mL axit clohydric (4.8) vào 100 mL nước cất

4.10 Dung dịch axit nitric, tỉ lệ 1+1

Vừa khuấy vừa thêm từ từ 100 mL axit nitric (4.7) vào 100 mL nước cất

4.11 Bạc nitrat AgNO_3 , tinh thể

4.12 Dung dịch bạc nitrat, nồng độ 160 g/L

Hòa tan 1,6 g bạc nitrat (4.11) trong 100 mL nước cất, thêm 1-2 giọt axit nitric 1+1 (4.10). Bảo quản dung dịch trong bình màu nâu.

4.13 Dung dịch chuẩn gốc Au, có nồng độ Au 1000 mg/L

Sử dụng dung dịch chuẩn gốc có bán sẵn hoặc dung dịch tương đương với nồng độ Au 1000mg/L

4.14 Dung dịch tiêu chuẩn Au, nồng độ Au 100 mg/L

Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch gốc Au (4.13) vào bình định mức dung tích 100 mL, thêm 2 mL axit clohydric (4.8), pha loãng đến vạch mức bằng nước cất, lắc đều.

4.15 Dây dung dịch chuẩn Au, có nồng độ từ 0,5 mg/L đến 10 mg/L

Lấy chính xác lần lượt 0 mL, 0,50 mL, 1,00 mL, 2,00 mL, 5,00 mL, 10,00 mL, dung dịch chuẩn Au 100 mg/L (4.14) vào 6 bình định mức dung tích 100 mL. Thêm 10 mL dung dịch axit clohydric tỉ lệ 1+1 (4.9) và pha loãng đến vạch mức bằng nước, lắc đều. Dây dung dịch chuẩn thu được có nồng độ lần

lượt là 0 mg/L; 0,50 mg/L; 1,00 mg/L; 2,00mg/L; 5,00 mg/L; 10,00 mg/L. Bảo quản dung dịch chuẩn trong bình thủy tinh màu nâu và sử dụng trong ngày.

5 Thiết bị và dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ thông thường sử dụng trong phòng thí nghiệm, bao gồm pipet một mức và các bình định mức một vạch phù hợp với các quy định tương ứng của TCVN 7151 (ISO 648) và TCVN 7153 (ISO 1042) và các thiết bị dụng cụ sau

5.1 Cân phân tích, có độ phân giải 0,000 1 g.

5.2 Cân kỹ thuật, có độ phân giải 0,01 g

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

5.4 Lò nung, có khả năng điều chỉnh, duy trì ở khoảng nhiệt độ $900\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ và $980\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$

5.5 Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS), đèn catot rỗng Au

5.6 Bếp điện, có điều chỉnh nhiệt độ

5.7 Cốc nung mẫu, làm bằng vật liệu chịu nhiệt (samot) dung tích 600 mL

5.8 Chén cupen, làm bằng magie oxit, có dung tích mặt khum 5 mL, nặng 40-60 g

5.9 Khuôn đúc hình nón, làm bằng gang, có dung tích chứa 200 mL

5.10 Ống nghiệm chia vạch, dung tích 25 mL

5.11 Bình hút ẩm, chứa silicagel đã sấy khô

6 Chuẩn bị mẫu

Gia công mẫu thử theo TCVN 9924. Mẫu thử được sấy khô trong tủ sấy (5.3) 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 (5.11) 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 phép xác định mẫu trắng thuốc thử để xác định lượng vàng của các hóa chất dùng cho thử nghiệm. Trộn kỹ, đều các chất trợ chảy như Bảng 1 nhưng không có phần mẫu thử và kali nitrat (4.3) và thêm từ 1g lên 3 g bột mỳ như một tác nhân khử để tạo ra viên chì từ 30 g đến 45 g.

Thực hiện phép thử trắng song song với phép phân tích.

7.3 Nung chảy mẫu thử nghiệm

Cân 10 g mẫu trên cân phân tích (5.1) chính xác đến 0,000 1g cho vào cốc nung mẫu (5.7), thêm thành phần chất trợ chảy như Bảng 1.

Bảng 1- Khối lượng điển hình của các thành phần trợ chảy

Các thành phần trợ chảy	Khối lượng (gam)
Natri cacbonat (4.1)	40
Chì oxit (4.2)	60
Natri tetraborac (4.5)	20
Silic đioxit (4.4)	10
Kali nitrat (4.3)	5
Bột mỳ (4.6)	1
Dung dịch bạc nitrat (160g/L) (4.12)	0,2 mL

Trộn kỹ phần mẫu thử với chất trợ chảy. Việc trộn kỹ mẫu thử và thành phần chất trợ chảy rất quan trọng. Tất cả các thành phần trợ chảy phải ở trạng thái mịn với cỡ hạt tốt nhất nhỏ hơn 0,5 mm.

Nung chảy mẫu trong lò ở nhiệt độ 980°C ±10°C trong khoảng 45 min (tính từ lúc lò đạt nhiệt độ).

Đổ hỗn hợp chảy vào khuôn đúc hình nón khô (5.9), chú ý không để bị hao hụt chì hoặc xỉ. Để hỗn hợp nguội và cẩn thận tách viên chì ra khỏi xỉ. Đập búa lên viên chì vừa đủ để loại bỏ các hạt xỉ nhỏ bám vào.

Cân viên chì. Nếu khối lượng viên chì nhỏ hơn 30 g hoặc lớn hơn 45 g, tiến hành nung chảy lại mẫu thử sau khi điều chỉnh tác nhân oxy hóa khử thích hợp theo Phụ lục B.

7.4 Cupen hóa tách vàng bạc

Cho viên chì thu được tại mục 7.3 vào chén cupen (5.8) đã được gia nhiệt trước và đặt vào lò nung (5.4) đã đạt 900°C±10°C . Thao tác thực hiện nhanh chóng để tránh nhiệt độ lò xuống thấp hơn 850°C để gây hiện tượng “đóng băng chì” làm cho quá trình tách không hoàn toàn. Nung trong lò ở nhiệt độ 900°C với dòng không khí ổn định.

Quá trình tách kết thúc khi toàn bộ chì đã được hấp thụ vào trong chén cupen hoặc thăng hoa chỉ còn hạt kim loại vàng bạc trên bề mặt chén. Lấy chén cupen ra khỏi lò và để nguội.

Cẩn thận gắp hạt kim loại thu được cho vào ống nghiệm dung tích 25 mL (5.10).

7.5 Hòa tan hạt kim loại

Thêm 2 mL axit nitric 1+1 (4.10) vào ống nghiệm chứa hạt kim loại, đun cách thủy trên bếp điện ở nhiệt độ 90-100°C trong khoảng 30 min để hòa tan bạc. Bạc tan hoàn toàn với điều kiện tỷ lệ bạc gắp ít nhất 2,5 lần so với vàng trong hạt kim loại và khả năng hòa tan tăng lên cùng với sự tăng hàm lượng bạc trong hạt.

Tiếp tục thêm vào ống nghiệm 3 mL axit clohydric tỉ lệ 1+1 (4.9) và đun cách thủy trên bếp điện ở nhiệt độ 90-100°C trong khoảng 20 min để hòa tan vàng. Lấy ra khỏi bếp và để nguội. Thêm 2 mL axit

clohydric (4.8) và chuyển toàn bộ dung dịch vào bình định mức 20 mL, pha loãng đến vạch bằng nước cất. Lắc đều và lọc lấy dung dịch thử xác định Au.

7.6 Xác định hàm lượng Au trên thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS)

7.6.1 Thiết lập các thông số đo của thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất hoặc theo từng thông số đã khảo sát tối ưu cho từng thiết bị cụ thể. Khuyến nghị cài đặt các thông số xác định Au trên hệ thống F-AAS như Bảng 2

Bảng 2 - Thông số khuyến nghị cài đặt trên hệ thống F-AAS

Nguyên tố	Bước sóng nm	Khe đo (nm)	Cường độ dòng đèn (mA)	Tỉ lệ khí đốt	
				C ₂ H ₂ (L/min)	Air (L/min)
Au	242,80	0,7	Sử dụng cường độ dòng đèn bằng 70 % đến 80 % giá trị dòng đèn cực đại	2,50	12

CHÚ THÍCH 1 Cần tiến hành đánh giá lại các thông số cài đặt trên hệ thống F-AAS để phù hợp với từng hãng sản xuất thiết bị khác nhau.

7.6.2 Tiến hành đo trên thiết bị F-AAS (5.5), theo thứ tự như sau:

- Đo độ hấp thụ của dãy dung dịch chuẩn Au (4.15) theo thứ tự từ nồng độ thấp đến cao. Dựng biểu đồ đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc giữa độ độ hấp thụ vào nồng độ Au trong dung dịch chuẩn dưới dạng $y=ax+b$, chấp nhận đường chuẩn khi $R^2 \geq 0,995$.
- Đo dung dịch mẫu trắng thuốc thử đã chuẩn bị ở bước 7.2.
- Tiến hành đo dung dịch mẫu thử đã chuẩn bị ở bước 7.5. Dựa trên đồ thị đường chuẩn, xác định nồng độ nguyên tố Au (C_{Au}) trong dung dịch mẫu thử tương ứng với độ hấp thụ của mẫu thử trừ độ hấp thụ của mẫu trắng thuốc thử.
- Đo lại 1 điểm chuẩn sau 10 lần đo mẫu để kiểm tra độ lặp lại của thiết bị.

CHÚ THÍCH 2 Thực hiện pha loãng dung dịch thử khi nồng độ chất phân tích không nằm trong khoảng đo đường chuẩn. Ví dụ pha loãng 10 lần (hệ số pha loãng f): Lấy chính xác 5,00 mL dung dịch mẫu thử cho vào bình định mức dung tích 50 mL, thêm 10 mL dung dịch axit clohydric tỉ lệ 1+1 (4.9) và pha loãng bằng nước cất đến vạch mức, lắc đều.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính kết quả

Hàm lượng vàng (X) trong quặng tinh antimon, tính bằng g/t, theo công thức :

$$X = \frac{C_{Au} \times V \times f}{m} \quad (1)$$

Trong đó

C_{Au} nồng độ Au trong dung dịch mẫu, tính bằng mg/L;

f hệ số pha loãng của dung dịch mẫu thử nghiệm;

V thể tích định mức dung dịch mẫu sau phân hủy (7.5), tính bằng mL;

m khối lượng mẫu đem phân tích, tính bằng g;

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:

$$\text{Độ lệch chuẩn nội bộ phòng thí nghiệm: } S_r = 0,0026\bar{X} + 0,134 \quad (2)$$

$$\text{Giới hạn độ lặp lại: } r = 2,8 \times S_r \quad (3)$$

Trong đó:

$\bar{X}$ trung bình hàm lượng Au có trong mẫu, tính bằng g/t

S_r độ lệch chuẩn nội bộ phòng thí nghiệm, tính bằng g/t

r giới hạn độ lặp lại, tính bằng g/t

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 (1), 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:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (4)$$

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:

$$\text{Độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm: } S_L = 0,0057\bar{X} + 0,1771 \quad (5)$$

$$\text{Sai số cho phép giữa các phòng thí nghiệm: } P = 2,8 \sqrt{S_L^2 + \frac{S_r^2}{2}} \quad (6)$$

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:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \quad (7)$$

Trong đó

μ_1 là kết quả cuối cùng do phòng thử nghiệm 1 báo cáo; tính bằng g/t

μ_2 là kết quả cuối cùng do phòng thử nghiệm 2 báo cáo; tính bằng g/t

μ_{12} là giá trị trung bình của tất cả các kết quả cuối cùng, tính bằng g/t

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 chứng nhận/chuẩn 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):

$$C = \sqrt{S_L^2 + \frac{S_r^2}{n} + S^2(A_c)} \quad (8)$$

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):

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

9 Báo cáo thử nghiệm

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

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;

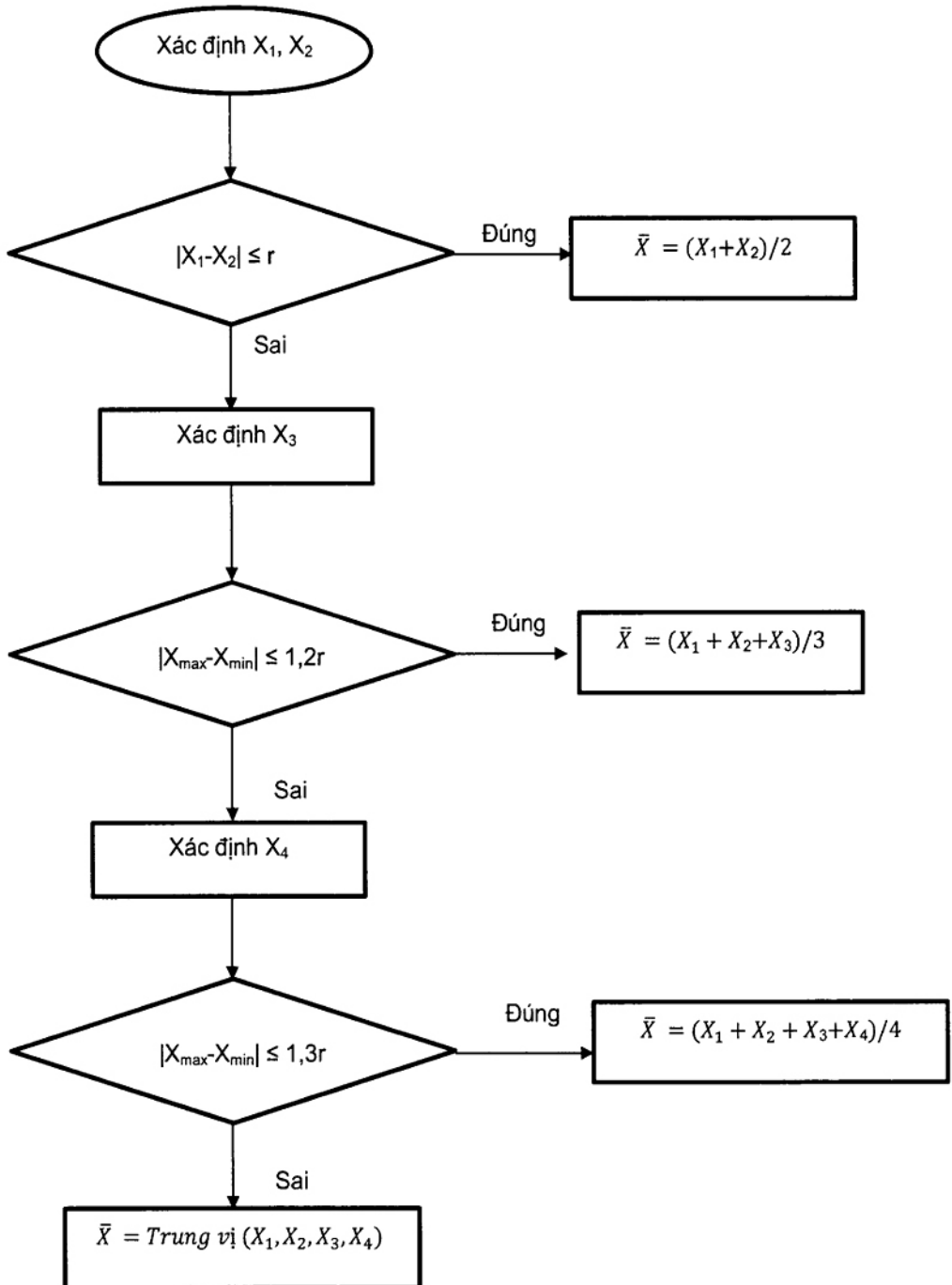
TCVN 14343:2025

- 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)

Sơ đồ 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

Phụ lục B

(quy định)

Nung chảy mẫu thử

B.1 Qui định chung

Khối lượng của các tác nhân oxy hóa khử, kali nitrat (4.3) hay bột mỳ (4.6) trong phần nạp phụ thuộc vào khả năng khử của mẫu thử.

Tiến hành thử nghiệm nung chảy thử để đảm bảo rằng sự nung chảy thử nghiệm tạo ra viên chì có khối lượng từ 30 g đến 45 g.

B.2 Cách tiến hành

Trộn đều phần mẫu thử với khối lượng thích hợp các thành phần chất nung chảy. Các khối lượng điển hình của các chất nung chảy đối với quặng tinh antimon được thể hiện tương ứng trong Bảng 1.

Tiến hành nung chảy như quy định tại 7.3.

Cân viên chì thu được từ quá trình nung chảy. Nếu khối lượng các viên chì không đạt từ 30 g đến 45 g thì có thể thực hiện điều chỉnh các đặc tính oxy hóa/khử của hỗn hợp nung chảy theo các cách tính ước lượng sau:

+ Nếu khối lượng viên chì (m_{pb1}) thu được < 30 g và khối lượng viên chì mong muốn là (m_{pb2}) thì thêm khối lượng bột mỳ (m_1) như sau:

$$m_1 = \frac{m_{pb2} - m_{pb1}}{10}$$

+ Nếu khối lượng viên chì (m_{pb1}) thu được >45 g khối lượng viên chì mong muốn là (m_{pb2}), thì thêm khối lượng KNO_3 (m_2) như sau:

$$m_2 = \frac{m_{pb1} - m_{pb2}}{4}$$

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 03-2016 - Kí hiệu QT 83, Tinh quặng antimon- Xác định hàm lượng vàng – phương pháp nung luyện kết hợp quang phổ hấp thụ nguyên tử.
- [3] YS/T 556.9-2009 Methods for chemical analysis of antimony concentrates. Part 9: Determination of gold content. Fire assaying 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.
-