TCVN **TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

TCVN 14352:2025

Xuất bản lần 1

XỈ ANTIMON – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG VÀNG – PHƯƠNG PHÁP CHIẾT DUNG MÔI KẾT HỢP QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ NGỌN LỬA (F-AAS)

Antimony slag – Determination of gold content – Solvent extraction and flame atomic absorption spectrometric method

HÀ NỘI – 2025

Lời nói đầu

TCVN 14352:2025 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.

Xỉ antimon – Xác định hàm lượng vàng – Phương pháp chiết dung môi kết hợp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS)

Antimony slag – Determination of gold content – Solvent extraction 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 chiết dung môi kết hợp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa, để xác định hàm lượng vàng trong xỉ antimon.

Phương pháp được áp dụng cho xỉ 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, Rơnghen, nhiệt.*

3 Nguyên tắc

Nung mẫu xỉ antimon ở nhiệt độ 450°C và 650°C để loại bỏ asen và lưu huỳnh, tiếp tục phân hủy mẫu bằng nước cường thủy. Chiết vàng trong dung dịch phân hủy bằng dung môi DIBK có chứa 1 % aliquat 336. Xác định hàm lượng Au trong dung môi chiết bằng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa không khí/axetylen tại bước sóng 242,80 nm.

4 Hóa chất và thuốc thử

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 theo TCVN 4851 (ISO 3696)

4.1 Axit nitric (HNO_3), đặc (d = 1,40 g/mL)

4.2 Axit clohydric (HCl), đặc (d=1,18 g/mL)

4.3 Nước cường thủy

Pha hỗn hợp axit nitric (4.1) và axit clohydric (4.2) với tỷ lệ 1:3 theo thể tích *(pha dung dịch trước khi sử dụng)*.

4.4 Dung dịch hỗn hợp axit clohydric 5 % và axit nitric 1 %

Thêm 250 mL axit clohydric (4.2) và thêm 5 mL axit nitric (4.1) vào 5 L nước cất. Khuấy đều.

4.5 Di-iso butyl keton DIBK (d_{20} = 0,81g/ml).

4.6 Aliquat 336 (methyl trioctyl aminonium cloride).

4.7 Dung môi DIBK chứa 1 % aliquat 336

Thêm 1 mL aliquat 336 (4.6) vào 99 mL dung môi DIBK (4.5), lắc đều.

4.8 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.

4.9 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 Ag 1000mg/L

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

Lấy chính xác 10,0 mL dung dịch gốc Au (4.9) vào bình định mức dung tích 100 mL, thêm 10 mL dung dịch axit clohydric tỉ lệ 1+1 (4.8) và pha loãng bằng nước đến vạch và lắc đều.

4.11 Dung dịch tiêu chuẩn Au, nồng độ Au 10 mg/L

Lấy chính xác 10 mL dung dịch chuẩn Au 100 mg/L (4.10) vào bình định mức dung tích 100 mL, thêm 10 mL dung dịch axit clohydric tỉ lệ 1+1 (4.8) và pha loãng bằng nước đến vạch và lắc đều. Pha mới dung dịch mỗi khi sử dụng.

4.12 Dãy dung dịch chuẩn Au, có nồng độ từ 0,5 mg/L đến 8 mg/L

Thêm vào 6 phễu chiết dung tích 125 mL khác nhau 50 mL dung dịch hỗn hợp axit clohyric 5 % và axit nitric 1 % (4.4), đánh số thứ tự từ 1 đến 6. Lấy chính xác 0 mL; 0,50 mL; 1,00 mL; 2,00 mL; 5,00 mL; 8,00 mL dung dịch chuẩn Au 10 mg/L (4.11) thêm vào lần lượt 6 phễu chiết trên. Thêm 10,00 mL dung môi DIBK chứa 1 % aliquat, lắc đều trong 3 phút. Để lắng tách lớp, chiết lấy dung môi hữu cơ vào ống nghiệm thủy tinh 20mL và đậy nắp. Dãy dung dịch chuẩn Au thu được có nồng độ lần lượt là 0 mg/L; 0,50 mg/L; 1,00 mg/L; 2,00 mg/L; 5,00 mg/L; 8,0 mg/L.

Dãy dung dịch chuẩn Au được thực hiện chiết cùng lúc với dung dịch mẫu thử và sử dụng ngay sau khi chiết xong.

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 Tủ sấy, có khả năng điều chỉnh nhiệt độ 105 °C ± 5 °C

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

5.4 Lò nung, có khả năng điều chỉnh và duy trì nhiệt độ 450 °C ± 10 °C và 600°C± 10 °C

5.5 Bếp điện, có điều chỉnh nhiệt độ

5.6 Cốc thủy tinh, dung tích 250 mL

5.7 Bát sứ, dung tích 100 mL

5.8 Phễu chiết, dung tích 125 mL

5.9 Ống nghiệm thủy tinh có nắp, dung tích 20 mL

5.10 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 (5.2) mẫu ở nhiệt độ 105 °C ± 5 °C đến khối lượng không đổi, làm nguội trong bình hút ẩm (5.10) 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 trắng

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 mẫu thử.

7.3 Phân hủy mẫu thử nghiệm

7.3.1 Nung mẫu

Cân 5-15 g mẫu (tùy theo hàm lượng Au có trong mẫu) trên cân phân tích (5.1) vào bát sứ (5.7) và nung trong lò (5.4) ở nhiệt độ nhiệt độ 450°C trong 1 giờ. Sau đó, nâng nhiệt độ lò lên 600°C, nung thêm 1 giờ nữa. Lấy bát sứ ra và để nguội.

7.3.2 Phân hủy bằng nước cường thủy

Chuyển phần mẫu thử đã nung vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml (5.6), tia nước trộn đều cho mẫu thấm ướt hoàn toàn. Thêm 150 ml nước cường thủy (4.3), khuấy đều và đun sôi nhẹ trên bếp điện (5.5) đến khi cạn còn khoảng 30 mL, lấy ra để nguội. Trong quá trình phân hủy, thỉnh thoảng khuấy đều mẫu và không để cháy mẫu. Chuyển vào bình định mức 150 mL, định mức đến vạch bằng hỗn hợp dung dịch axit clohydric 5 % và axit nitric 1 % (4.4), lắc đều. Chuyển vào cốc thủy tinh khô sạch, để lắng qua đêm.

7.3.3 Chiết vàng bằng DIBK chứa 1 % aliquat 336

Lấy chính xác 25,00 mL (V_A) dung dịch mẫu vào phễu chiết 125 mL (5.8), thêm chính xác 5 mL (V_O) dung môi DIBK (4.7). Lắc đều trong 3 min, sau đó để yên để tách lớp. Loại bỏ lớp nước và thu lấy phần dung môi vào ống nghiệm (5.9).

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 1

Bảng 1-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_2H_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	1,80	10

CHÚ THÍCH 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 (5.3), theo thứ tự như sau:

- Đo độ hấp thụ của dãy dung dịch chuẩn Au (4.12) theo thứ tự từ nồng độ thấp đến cao. Dựng biểu đồ đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc giữa 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 7.3.3. Dựa trên đồ thị đường chuẩn 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.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính kết quả

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

$$X = \frac{C_{Au} \times V_1}{m} \times \frac{V_O}{V_A} \quad (1)$$

Trong đó

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

V_1 thể tích định mức dung dịch mẫu sau phân hủy (7.3.2), tính bằng mL;

V_A thể tích dung dịch mẫu lấy đi chiết Au, tính bằng mL

V_o thể tích dung môi DIBK chứa 1 % aliquat 336 dùng để chiết, tính bằng mL;

m khối lượng cân mẫu 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:

Độ lệch chuẩn nội bộ phòng thí nghiệm: $S_r = 0{,}0082\overline{X} + 0{,}0928$ (2)

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

Trong đó:

$\overline{X}$ 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 %

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:

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

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:

Độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm: $S_L = 0{,}0097\overline{X} + 0{,}224$ (5)

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

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

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):

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

9 Báo cáo thử nghiệm

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

a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;

b) Đặc điểm nhận dạng mẫu;

c) Kết quả thử nghiệm;

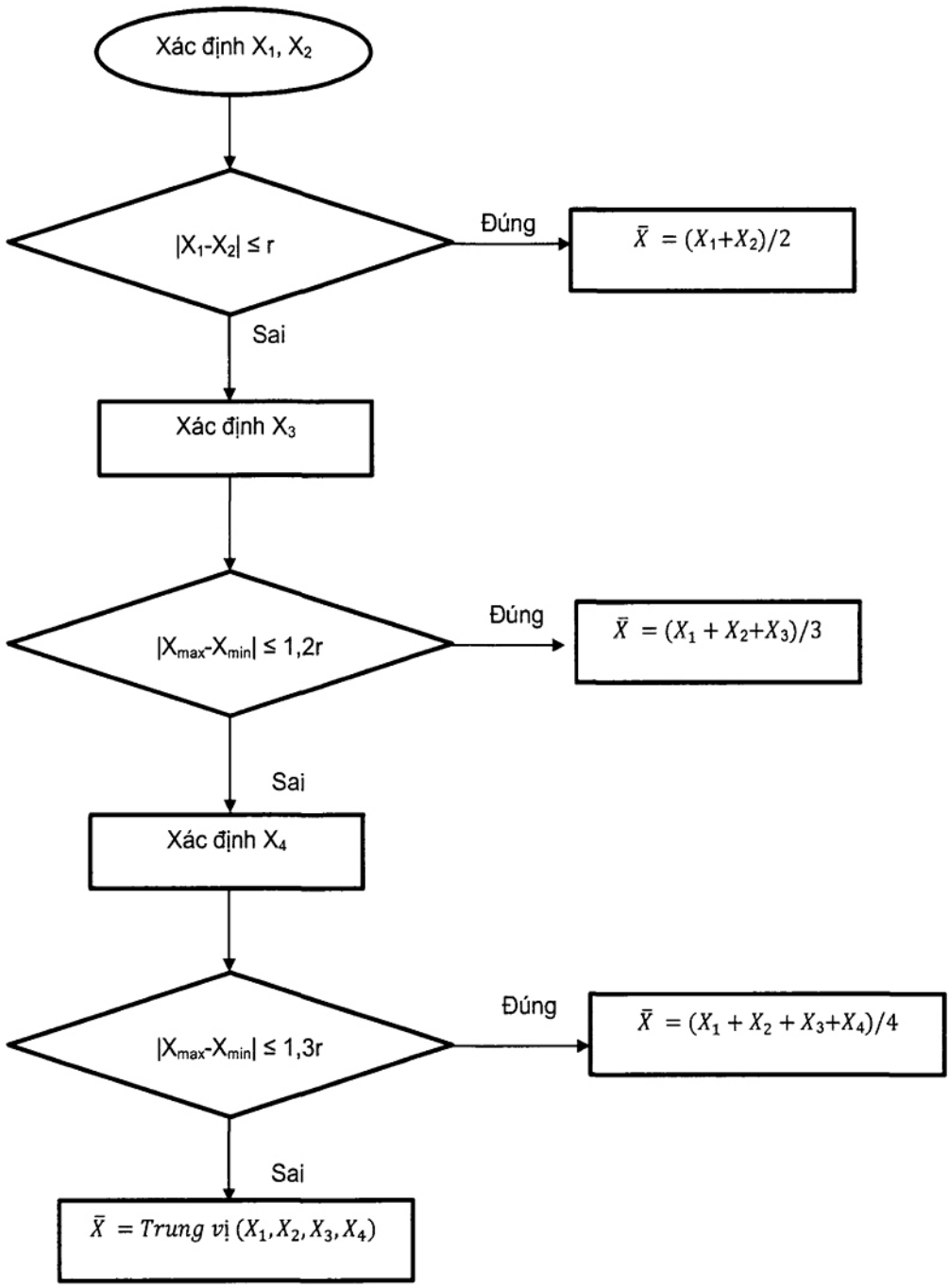
d) Mọi thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là tùy chọn và các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm;

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 quặng tinh antimon và xác định hàm lượng Au, Ag, Sb trong xỉ antimon".

[2] TCNB XỈ ANTIMON 01-2016 – Kí hiệu QT 84, Xỉ antimon- xác định hàm lượng vàng – phương pháp chiết dung môi kết hợp quang phổ hấp thụ nguyên tử.

[3] ISO 15249 Zinc sulfide concentrates - Determination of gold content - Acid dissolution/solvent extraction/flame atomic absorption spectrometric 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.