

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 14354:2025

Xuất bản lần 1

XỈ ANTIMON –

**XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ANTIMON – PHƯƠNG PHÁP
QUANG PHỔ PHÁT XẠ PLASMA CẢM ỨNG (ICP-OES)**

*Antimony slag – Determination of antimony content – Inductively coupled plasma
optical emission spectrometry*

HÀ NỘI – 2025

Lời nói đầu

TCVN 14354:2025 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 antimon – Phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng (ICP-OES)

Antimony slag – Determination of antimony content – Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

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 quang phổ phát xạ plasma cảm ứng, để xác định hàm lượng antimon trong xỉ antimon.

Phương pháp được áp dụng cho xỉ antimon, có hàm lượng Sb từ 0,5 % đến 5,0 % (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 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

Phân hủy mẫu xỉ antimon bằng axit flohydric, sau đó hòa mẫu chứa Sb bằng nước cường thủy. Xác định hàm lượng Sb trong dung dịch bằng phép đo quang phổ phát xạ plasma cảm ứng tại bước sóng 206,836 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 loại 2 theo TCVN 4851 (ISO 3696)

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

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

4.3 Axi flohydric (HF), đặc ($d = 1,15 \text{ g/mL}$)

4.4 Dung dịch 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*).

4.5 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.

4.6 Sắt (III) clorua hexahydrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tinh khiết ($< 0,0001 \%$ bimum)

4.7 Dung dịch nền sắt, 10 mg/mL

Hòa tan 48,4 g sắt (III) clorua hexahydrat (4.6) vào 200 mL nước, thêm 10 mL axit clohydric (4.2) và pha loãng đến 1000 mL bằng nước.

4.8 Dung dịch chuẩn gốc Sb, có nồng độ Sb 1000 mg/L

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

4.9 Dung dịch tiêu chuẩn Sb, nồng độ Sb 100 mg/L

Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch gốc Sb (4.8) vào bình định mức dung tích 100 mL, thêm 4 mL dung dịch axit clohydric tỉ lệ 1+1 (4.5) và pha loãng bằng nước đến vạch và lắc đều.

4.10 Dây dung dịch chuẩn Sb, có nồng độ từ 0,5 mg/L đến 8 mg/L

Lấy chính xác 0 mL; 0,50 mL; 1,00 mL; 2,00 mL; 5,00 mL; 8,00 mL dung dịch chuẩn Sb 100 mg/L (4.9) vào lần lượt 6 bình định mức dung tích 100 mL khác nhau. Thêm vào mỗi bình 20 mL dung dịch axit clohydric tỉ lệ 1+1 (4.5) và một lượng dung dịch nền sắt (4.7) tương ứng với dung dịch mẫu phân tích; pha loãng bằng nước đến vạch mức, lắc đều. Dây dung dịch chuẩn Sb thu được có nồng độ lần lượt là 0 mg/L; 0,5 mg/L; 1,00 mg/L; 2,00 mg/L; 5,00 mg/L; 8,00 mg/L. Bảo quản dung dịch trong bình nhựa 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 Tủ sấy, có khả năng điều chỉnh nhiệt độ $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

5.3 Thiết bị quang phổ phát xạ plasma cao tần cảm ứng (ICP-OES), có thể cài đặt bước sóng đo Sb là 206,836 nm.

5.4 Bếp điện, có điều chỉnh nhiệt độ

5.5 Cốc teflon, dung tích 100 ml

5.6 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 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi, làm nguội trong bình hút ẩm (5.6) 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 Cân 0,2 gam mẫu trên cân phân tích (5.1), chính xác đến 0,000 1 g cho vào cốc teflon dung tích 100 mL (5.5), tia nước cất để ẩm mẫu.

7.3.2 Thêm 10 mL axit flohydric (4.3) đun nóng trên bếp điện (5.4) đến khi dung dịch vừa cạn. Thêm 10 mL nước cường thủy (4.4) đun trên bếp điện (5.4), đến khi cạn còn khoảng 2 mL, để nguội. Thêm 10 mL axit clohydric (4.2) và 20 mL nước cất.

7.3.3 Chuyển toàn bộ dung dịch vào bình định mức dung tích 100 mL, pha loãng bằng nước cất đến vạch mức, lắc đều. Lọc lấy dung dịch để xác định Sb.

7.4 Xác định hàm lượng Sb trên thiết bị quang phổ phát xạ cảm ứng ICP-OES

7.4.1 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 Sb trên thiết bị ICP-OES như Bảng 1

Bảng 1-Thông số khuyến nghị cài đặt trên thiết bị ICP-OES

Thông số đo trên ICP-OES	Sb
1. Bước sóng	206,836 nm.
2. Công suất RF	1300 W
3. Lưu lượng khí phụ trợ (khí auxiliary)	0,2 L/min
4. Lưu lượng khí nebulizer	0,65 L/min
5. Lưu lượng khí plasma	12 L/min
6. Tốc độ bơm mẫu	1,2 mL/min
7. Chế độ đo	Hướng trực

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

7.4.2 Tiến hành đo trên thiết bị ICP-OES (5.3), theo thứ tự như sau:

- Đo cường độ phát xạ của dãy dung dịch chuẩn Sb (4.10) theo thứ tự từ nồng độ thấp đến cao. Dựng biểu đồ đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc giữa cường độ vạch phổ vào nồng độ Pb 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, xác định nồng độ nguyên tố Sb (C_{Sb}) trong dung dịch mẫu thử tương ứng với cường độ phát xạ của mẫu thử trừ cường độ phát xạ của mẫu trắng thuốc thử.
- Đo lại 1 điểm chuẩn sau 10 lần đo mẫu thử 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): dùng pipet lấy 5 ml dung dịch mẫu thử cho vào bình định mức dung tích 50 ml, thêm 5 ml axit clohydric (4.2) và pha loãng bằng nước cất đến vạch mức, lắc đều.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính kết quả

Hàm lượng antimon (X) trong xỉ antimon, tính bằng %, theo công thức (1):

$$X = \frac{C_{Sb} \times V \times f}{m \times 10^4} \tag{1}$$

Trong đó

C nồng độ Sb trong dung dịch mẫu, tính bằng mg/L;

f hệ số pha loãng của mẫu thử nghiệm;

V thể tích định mức dung dịch mẫu sau phân hủy (7.3.3), 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:

$$\text{Độ lệch chuẩn nội bộ phòng thí nghiệm: } S_r = 0,0096\bar{X} + 0,0067 \quad (2)$$

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

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 (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:

$$\text{Độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm: } S_L = 0,0656\bar{X} - 0,0136 \quad (5)$$

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

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;

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 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):

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

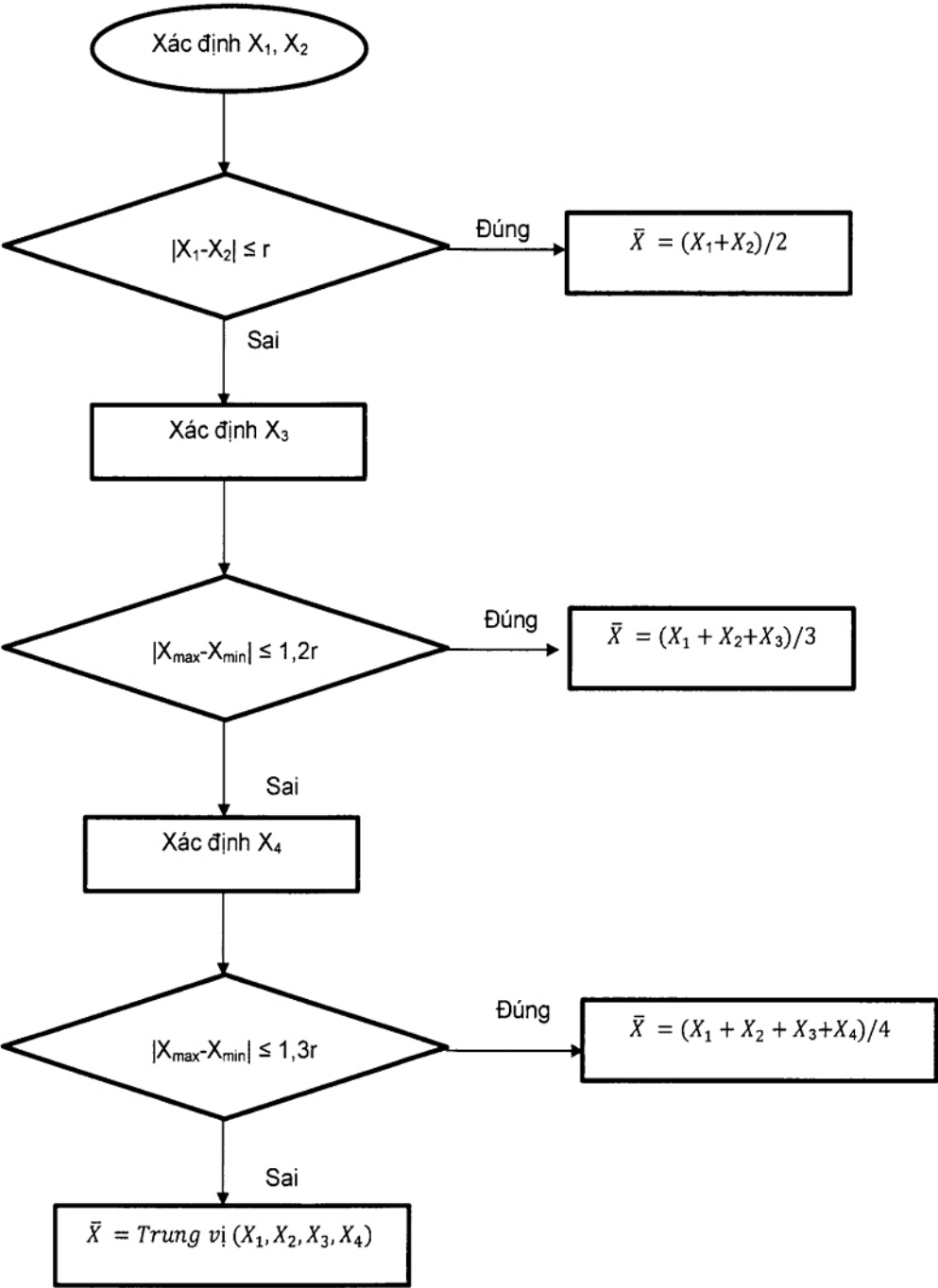
9 Báo cáo thử nghiệm

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 tinh quặng antimon và xác định hàm lượng Au, Ag, Sb trong xỉ antimon”.
- [2] TCNB XỈ ANTIMON 03-2016 – Kí hiệu QT 86, Xỉ antimon- xác định hàm lượng antimon – phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa
- [3] 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.
-