



TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6319 : 2007

ISO 7780 : 1998

Xuất bản lần 2

**CAO SU VÀ CÁC LOẠI LATEX CAO SU –  
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MANGAN –  
PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ SỬ DỤNG NATRI PERIODAT**

*Rubber and rubber latices – Determination of manganese content –  
Sodium periodate photometric methods*

HÀ NỘI – 2007

**Lời nói đầu**

**TCVN 6319 : 2007** thay thế TCVN 6319 : 1997.

**TCVN 6319 : 2007** hoàn toàn tương đương với ISO 7780 : 1998.

**TCVN 6319 : 2007** do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC45 Cao su thiên nhiên và Viện nghiên cứu cao su Việt Nam biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## Lời giới thiệu

Mangan ở dạng bất kỳ được biết là chất xúc tác quá trình oxy hoá làm hỏng cao su thiên nhiên mặc dù cơ cấu phá huỷ vẫn chưa được hiểu một cách đầy đủ. Người ta cũng nhận ra các dị tố tại khác của mangan, với lượng tương đối lớn cũng không gây ra sự phá huỷ cao su. Tuy nhiên, luôn luôn có khả năng trong trường hợp cao su đã phối liệu chịu ảnh hưởng của một thành phần của hỗn hợp (nhất là các axit chưa bão hoà), mangan được thừa nhận đóng vai trò mạnh hơn.

Rõ ràng, điều đó sẽ thuận lợi theo phép phân tích để phân biệt giữa các dạng xúc tác hoạt hoá không hoạt hoá, nhưng chưa có phương pháp nào được chấp nhận để thực hiện điều này. Do không có phương pháp khác xác định tổng lượng mangan trong cao su.

Sự ảnh hưởng của mangan đến xúc tác oxy hoá của cao su tổng hợp ít được biết đến, mặc dù người ta chấp nhận rằng ảnh hưởng của nó có thể ít hơn so với cao su thiên nhiên. Về lý do xác định mangan trong cao su tổng hợp và trong các hỗn hợp trên cơ sở cao su tổng hợp thuộc được thực hiện; tuy nhiên, phương pháp được qui định trong tiêu chuẩn được áp dụng cho tất cả các chất đàn hồi thông dụng.

Phương pháp đầu tiên trong hai phương pháp xác định, xem như phương pháp chung, áp dụng đối với tất cả cao su và cao su đã phối liệu ở các dạng. Trong phương pháp này, cao su được lấy từ giai đoạn nung chảy để thu được mangan ở dạng hoà tan; thích hợp nhất là hỗn hợp cao su chứa các chất độn trơ có khối lượng nặng như đất sét hoặc vật liệu ở dạng phosphat không tan, ví dụ titan dioxide. Phương pháp thứ hai, xem như phương pháp hạn chế, và thích hợp hơn cho cao su thô, các latex tương ứng của chúng và hỗn hợp cao su không chứa chất độn nặng như đã đề cập ở trên. Phương pháp thứ hai được sử dụng thường xuyên hơn.

Đối với các phương pháp này phải có thiết bị hấp thụ nguyên tử, tiêu chuẩn ISO 6101-4 : Cao su – Xác định hàm lượng kim loại bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử – Phần 4: Xác định hàm lượng mangan, có thể được sử dụng thay thế cho TCVN 6319 : 2007. Cả hai tiêu chuẩn này được tham khảo vì có một số vật liệu cơ bản trong mỗi tiêu chuẩn có thể hữu ích trước khi chọn phương pháp mong muốn nhất để xác định mangan trong cao su thô, lưu hoá và latex.

## Cao su và các loại latex cao su – Xác định hàm lượng mangan – Phương pháp quang phổ sử dụng natri periodat

*Rubber and rubber latices – Determination of manganese content – Sodium periodate photometric methods*

**CẢNH BÁO** Những người sử dụng tiêu chuẩn này phải có kinh nghiệm làm việc trong phòng thí nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề an toàn liên quan khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn phải có trách nhiệm thiết lập các biện pháp an toàn và bảo vệ sức khỏe phù hợp với các quy định pháp lý hiện hành.

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định các phương pháp quang phổ để xác định mangan sau quá trình oxy hóa với natri periodat trong các loại cao su và latex cao su. Cả hai phương pháp đều chứa các điều khoản cho việc phân tích cao su có chứa clorua.

Điều 3 qui định phương pháp áp dụng cho cao su phối liệu hoặc cao su lưu hóa, phương pháp không bị ảnh hưởng bởi các chất độn trơ có khối lượng nặng chẳng hạn như silicat tự nhiên và tổng hợp hoặc các dạng canxi cacbonat khác nhau, hoặc bởi sự có mặt của các chất phối liệu tạo thành phosphat không hòa tan trong các điều kiện thử nghiệm.

Điều 4 qui định phương pháp áp dụng cho cao su thô, cao su phối liệu và cao su tổng hợp và các latex cao su không chứa các chất độn nặng (lớn hơn khoảng 10 %) của chất độn trơ silicat hay bất kỳ chất nào chẳng hạn như titan dioxide trong các điều kiện thử nghiệm sẽ tạo thành phosphat không tan.

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là rất cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng 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 bản sửa đổi (nếu có).

TCVN 6319 : 2007

TCVN 5598 : 2007 (ISO 123 : 2001) Latex cao su – Lấy mẫu.

TCVN 6315 : 2007 (ISO 124 : 1997) Latex, cao su – Xác định tổng hàm lượng chất rắn.

TCVN 6086 : 2004 (ISO 1795 : 2000) Cao su thiên nhiên – Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử.

ISO 4793 : 1980 Laboratory sintered (fritted) filters – Porosity grading, classification designation [Các lưới lọc thiêu kết (thuỷ tinh nấu chảy) phòng thử nghiệm – Cấp độ phân loại và ký hiệu qui ước].

### 3 Phương pháp chung (dùng cho mẫu không bị ảnh hưởng bởi các chất độc nặng)

#### 3.1 Nguyên tắc

Trường hợp mẫu thử có clo, phân hủy cao su với axit sulfuric, sau đó cho phản ứng với axit. Quá trình này được thực hiện trong bình Kjeldahl. Nếu mẫu thử có silicat, phần mẫu thử đã phân hủy được xử lý bằng axit sulfuric và fluohydric để làm bay hơi silicon như là silicon tetrafluorua. Không có clo, cao su được tro hóa trong một cốc platin và xử lý với natri fluoroborat. Sa phân mẫu, mangan bị oxy hóa thành permanganat bằng cách đun sôi với dung dịch natri periodat. Nồng độ mangan được xác định bằng máy đo quang phổ tại bước sóng 525 nm.

#### 3.2 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ dùng các hóa chất tinh khiết phân tích, phù hợp cho việc dùng phân tích vết kim loại và chỉ dùng nước ổn định (xem 3.2.5).

##### 3.2.1 Natri fluoroborat

Nếu loại phân tích tinh khiết không có sẵn, thuốc thử này sẽ được chuẩn bị như sau: Hòa tan natri fluoroborat loại kỹ thuật trong 100 ml nước ấm ở 35 °C. Sau khi lọc qua một tờ giấy lọc ngậm dung dịch đến nhiệt độ phòng và thêm 100 ml etanol 96% (thể tích) trong khi khuấy. Lọc các tinh thể kết tủa trên tờ giấy lọc trong một cái phễu Buchner và loại nước hoàn toàn chân không yếu, sau đó chuyển qua một chén sứ đáy nông hay đĩa thủy tinh và sấy ở 50 °C trong chân không.

##### 3.2.2 Natri periodat.

3.2.3 Axit sulfuric,  $\rho = 1,84 \text{ Mg/m}^3$

3.2.4 Axit nitric,  $\rho = 1,42 \text{ Mg/m}^3$

##### 3.2.5 Nước ổn định

Cứ 1 lít nước, thêm vào khoảng 0,1 g kali permanganat cùng với một vài giọt axit sulfuric. Chung cất nước, loại bỏ 50 ml phần chung cất đầu và cuối. Phần còn lại cho vào bình thủy tinh nút đậy.

3.2.6 Dung dịch kali permanganat, khoảng 30 g/dm<sup>3</sup>.

3.2.7 Mangan, dung dịch tiêu chuẩn, có 10 mg mangan/dm<sup>3</sup>.

Dung dịch được chuẩn bị theo một trong các cách sau đây cũng có thể dùng được:

a) Cân 0,720 g kali permanganat (KMnO<sub>4</sub>) trong một cái cốc nhỏ và hòa tan trong nước có chứa 2 ml axit sulfuric (3.2.3). Thêm nước được bão hòa bằng sulfua dioxit (SO<sub>2</sub>) cho đến khi dung dịch mất màu. Đun sôi dung dịch trong 15 phút, làm nguội, chuyển qua bình định mức dung tích 500 ml và pha loãng bằng nước tới vạch định mức;

b) Cân 0,770 g mangan sulfat (MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) trong một cái cốc nhỏ và hòa tan trong nước có chứa 2 ml axit sulfuric (3.2.3). Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 500 ml và pha loãng tới vạch định mức. Dung dịch này phải được ổn định ít nhất là một tháng.

Đổ 10 ml của dung dịch a) hoặc dung dịch b) cho vào một bình định mức dung tích 500 ml thứ hai và pha loãng bằng nước lại một lần nữa tới vạch định mức.

1 ml của các dung dịch tiêu chuẩn này chứa 0,01 mg mangan.

Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi dùng.

3.2.8 Hydro peroxit, dung dịch 30% (thể tích) trong nước.

3.2.9 Axit flohydric,  $\rho = 1,12 \text{ Mg/m}^3$ .

### 3.3 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và

3.3.1 Quang kế hay quang phổ kế, có thể đo độ hấp thụ ở bước sóng khoảng 525 nm và các ứng số màu.

3.3.2 Chén platin (dung tích danh nghĩa 30 ml).

3.3.3 Tấm cách nhiệt, chịu nhiệt, chiều ngang khoảng 100 mm và chiều dày khoảng 6 mm có một lỗ ở tâm để giữ cho chén sao cho khoảng hai phần ba của chén nằm dưới tấm cách nhiệt.

3.3.4 Lò nung, có khả năng duy trì ở nhiệt độ 550 °C ± 25 °C.

3.3.5 Lọc thủy tinh, loại xốp P40 (xem ISO 4793).

3.3.6 Bếp điện hoặc bếp ga với bề cát.

TCVN 6319 : 2007

3.3.7 Bình Kjeldahl, dung tích 250 ml.

3.3.8 Đũa platin, dùng để khuấy.

### 3.4 Lấy mẫu

Trong mọi giai đoạn lấy mẫu và chuẩn bị mẫu, tránh làm nhiễm bẩn cao su.

#### 3.4.1 Cao su thô

Tiến hành lấy mẫu theo TCVN 6086 : 2004.

#### 3.4.2 Latex

Tiến hành lấy mẫu theo một trong các phương pháp theo TCVN 5598 : 2007.

#### 3.4.3 Cao su phối liệu và lưu hóa

Cắt một mẫu thử 50 g từ mẫu chính, nếu cần cắt nhiều nơi trên mẫu để đạt tính đại diện của toàn

### 3.5 Cách tiến hành

#### 3.5.1 Chuẩn bị mẫu thử

##### 3.5.1.1 Cao su thô

Từ mẫu đã lấy trong 3.4.1, cân 10 g phần mẫu thử chính xác đến 10 mg.

##### 3.5.1.2 Latex

Trộn kỹ latex thu được trong 3.4.2, lấy một phần có chứa khoảng 10 g tổng chất rắn, sấy khối lượng không đổi như đã qui định trong TCVN 6315 : 2007 và cắt thành từng mảnh nhỏ.

##### 3.5.1.3 Cao su phối liệu và lưu hóa

Từ mẫu đã lấy trong 3.4.3, cân 10 g phần mẫu thử chính xác đến 10 mg.

#### 3.5.2 Chuẩn bị dung dịch thử

##### 3.5.2.1 Tro hóa mẫu thử không có clo

Chuyển phần mẫu thử vào một chén platin đã cân trước (3.3.2) để chén vào lỗ trong chịu nhiệt, cách nhiệt (3.3.3).

Bắt đầu chuẩn bị một dung dịch trắng cùng một lúc bằng cách dùng một cốc tương tự n không có phần mẫu thử và tiếp tục xử lý phần mẫu thử và mẫu trắng trong cùng một phương giống nhau.

Đốt nhiệt chén và mẫu bằng một ngọn lửa ga nhỏ cho đến khi còn lại phần than khô, sau đó chuyển chén vào lò nung (3.3.4) được duy trì ở nhiệt độ  $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  và nung cho đến khi tất cả carbon bị oxy hóa.

Đặt nguội chén trong bình hút ẩm, cân chén để xác định khối lượng tro và dùng pipet sạch thêm vào một lượng axit sulfuric (3.2.3) từng giọt xung quanh thành chén để làm ẩm đều tro. Đun nhẹ cho đến khi hết khói và nung lại ở khoảng  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  trong vài phút.

Lặp lại cách làm ẩm tro bằng axit sulfuric bằng cách thêm axit như trước từ một pipet, đun nhẹ cho đến khi hết khói và nung lại ở  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  trong vài phút. Sau khi làm nguội ở nhiệt độ phòng, thêm vào chén 8 phần khối lượng của natri fluoroborat (3.2.1) ở mức tối đa là 8 g, từ một phần khối lượng tro. Đun nhẹ chén trong một tủ hút cho đến khi hỗn hợp được tan chảy hoàn toàn, rồi giữ yên cho đến khi vật liệu bị nấu chảy trở nên trong suốt, hay cho đến khi không còn phản ứng nữa xảy ra và bất kỳ chất rắn không tan nào được phân tán trong chất lỏng nấu chảy.

### 3.5.2.2 Tro hóa mẫu thử có clo

Đặt mẫu thử trong bình Kjeldahl (3.3.7), thêm 10 ml axit sulfuric (3.2.3) và làm nóng cho đến khi phần mẫu thử phân hủy. Cần thận thêm 5 ml axit nitric (3.2.4). Nếu phản ứng xảy ra quá mạnh, làm nguội bình trong cốc chứa nước lạnh và để ở nhiệt độ phòng ít nhất là 2 giờ trước khi làm nóng lại.

Ngay sau khi phản ứng đầu tiên xảy ra xong, làm nóng nhẹ hỗn hợp cho đến khi phản ứng đứng lại, sau đó làm nóng mạnh hơn cho đến khi hỗn hợp hóa đen. Thêm 1 ml axit nitric và đun nóng cho đến khi đen trở lại. Lặp lại việc thêm axit nitric và đun nóng cho đến khi dung dịch trở nên mất màu hay vàng nhạt và trở lại màu đen khi đun lâu hơn.

Để sự phân hủy kịp dài, cần phải thêm 1 ml axit sulfuric để tránh các chất hóa cứng trong bình.

Để chất phân hủy không có chất không hòa tan, để nguội, thêm 0,5 ml hydro peroxit (3.2.8) và 2 giọt axit nitric và làm nóng cho đến khi bốc khói. Lặp lại việc thêm hydro peroxit cho đến khi không có sự giảm màu trong dung dịch. Làm nguội, pha loãng bằng 10 ml nước và làm nóng cho tới khi bốc khói.

Chuyển dung dịch và bất kỳ chất cặn nào còn lại vào chén, cho bay hơi đến khô và đốt cháy cho đến khi cacbon cháy hết.

Để còn những chất không tan trong việc phân hủy ở giai đoạn này, làm nguội, thêm vào vài giọt axit sulfuric và 5 ml axit flohydric (3.2.9). Cho bốc hơi đến khô trên bếp (3.3.6) đồng thời khuấy bằng đũa platin (3.3.8). Lặp lại qui trình này hai lần.

Để không có chất không hòa tan, làm bay hơi đến khô trên bếp.



### 3.5.2.3 Sự hòa tan

Làm nguội chén ở nhiệt độ phòng, thêm 12 ml nước ổn định (3.2.5) và 4 ml axit sulfuric. Sau đun nhẹ để hòa tan các chất bị đông kết, rót toàn bộ mẫu trong chén vào một bình nón dung tích 100 ml. Lặp lại bước này với 10 ml nước ổn định và 2 ml axit sulfuric, sau đó rót hết vào bình.

Cho thêm 5 ml axit nitric (3.2.4) vào bình và sau đó rót dung dịch qua lưới lọc bông thủy tinh (3.3.5), rửa lưới lọc một lần bằng 5 ml nước ổn định nóng. Chuyển chất lỏng được lọc qua bình nón khác, rửa với nước ổn định, và thêm nước để có thể tích tổng cộng là 40 ml, thêm natri periodat (3.2.2) và đun sôi dung dịch. Tiếp tục đun sôi nhẹ trong 10 phút để đảm bảo đúng màu. Sau khi làm nguội, bất kỳ chất mỡ đục nào như kali periodat bị kết tủa có thể trong suốt bằng cách ly tâm hay lọc qua lưới lọc.

Chuyển dung dịch vào một bình định mức dung tích 50 ml và pha loãng tới vạch định mức nước ổn định ở 20 °C. Sau khi pha, màu sắc phải ổn định trong vài giờ. Bất kỳ tình huống pha nào là do việc loại bỏ không hoàn toàn tạp chất hữu cơ và clorua. Nếu điều này xảy ra, lặp xác định nhưng dùng thêm axit sulfuric để xử lý theo 3.5.2.1.

Qui trình này tiếp tục theo 3.5.4

### 3.5.3 Chuẩn bị đồ thị hiệu chuẩn

#### 3.5.3.1 Chuẩn bị các dung dịch đối chứng tiêu chuẩn

Chuẩn bị một loạt dung dịch đối chứng tiêu chuẩn, mỗi dung dịch chứa 25 ml nước ổn định 6 ml axit sulfuric (3.2.3) và 5 ml axit nitric (3.2.4). Từ các dung dịch này, thêm phần dư mangan tiêu chuẩn (3.2.7) thay đổi từ 0 ml (dung dịch nền) đến 10 ml, cùng với mỗi từ 0,3 g natri periodat (3.2.2). Đun sôi các dung dịch trong 10 phút để đảm bảo lên dư. Cuối cùng, làm nguội và pha loãng bằng nước ổn định tới 50 ml trong bình định mức.

#### 3.5.3.2 Phép đo quang phổ

Rửa ống so màu của quang kế hay quang phổ kế (3.3.1) trước tiên bằng dung dịch permanganat (3.2.6) sau đó với nước ổn định và sau cùng là dung dịch đối chứng tiêu chuẩn thích hợp. Lấy đầy dung dịch đối chứng tiêu chuẩn và đo sự hấp thụ ở bước sóng hấp thụ (hấp thụ sóng khoảng 525 nm).

Hiệu chỉnh số đọc bằng cách trừ đi phần hấp thụ của dung dịch nền.

#### 3.5.3.3 Vẽ đồ thị hiệu chuẩn

Đánh dấu trên đồ thị số đọc được từng nồng độ tương ứng thích hợp của mangan để vẽ đồ thị phải được kiểm tra một cách đều đặn theo các điều kiện tại chỗ và loại của thiết bị được sử dụng.

### 3.5.4 Cách xác định

Rửa ống so màu của quang kế hoặc quang phổ kế (3.3.1) trước tiên bằng dung dịch kali permanganat (3.2.6) sau đó với nước ổn định và sau cùng là dung dịch thử. Sau đó đổ đầy dung dịch thử và đo độ hấp thụ ở bước sóng được dùng trong việc chuẩn bị đồ thị hiệu chuẩn.

Hiệu chỉnh trị số bằng cách trừ đi độ hấp thụ của dung dịch trắng được xử lý tương tự.

Bảng đồ thị hiệu chuẩn, xác định nồng độ của mangan tương ứng với trị số hiệu chỉnh và từ đó tính hàm lượng mangan của phần mẫu thử.

### 3.6 Biểu thị kết quả

Kết quả là giá trị trung bình của kết quả riêng biệt của hai lần thử nghiệm.

Tính kết quả theo miligam của mangan trên kilogam của mẫu.

### 3.7 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các thông tin sau:

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- tất cả các chi tiết để nhận dạng mẫu thử;
- phương pháp sử dụng;
- kết quả được mô tả trong điều 3.6
- bất kỳ các đặc điểm bất thường phải được ghi nhận lại trong quá trình thử;
- bất kỳ thao tác nào không qui định trong tiêu chuẩn này hoặc tùy ý.

## 4 Phương pháp giới hạn (giới hạn cho mẫu có chất độn nặng < 10 %)

### 4.1 Nguyên tắc

Trường hợp không có clo, cao su được tro hóa trong chén silica. Trường hợp có clo, phân hủy cao su bằng axit sulfuric, sau đó cho phản ứng với axit nitric. Quá trình này được thực hiện trong bình Kjeldahl. Nếu có silicat, phần mẫu thử đã phân hủy được xử lý bằng axit sulfuric và flohydric để làm bay hơi silicon như là silicon tetrafluorua. Sau khi phá mẫu, mangan bị oxy hóa thành permanganat bằng cách đun sôi với dung dịch natri periodat. Nồng độ mangan được xác định bằng máy đo quang phổ tại bước sóng 525 nm .

### 4.2 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ dùng các hóa chất tinh khiết phân tích, phù hợp cho việc dùng trong phân tích vết kim loại và chỉ dùng nước ổn định (xem 4.2.6).

TCVN 6319 : 2007

4.2.1 Kali hydro sulfat.

4.2.2 Natri periodat.

4.2.3 Axit sulfuric,  $\rho = 1,84 \text{ Mg/m}^3$ .

4.2.4 Axit sulfuric, dung dịch 1 + 19

Pha loãng 1 thể tích axit sulfuric đậm đặc (4.2.3) với 19 thể tích nước ổn định (4.2.6)

4.2.5 Axit orthophosphoric,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85 % (thể tích) tới 90 % (thể tích).

4.2.6 Nước ổn định.

Xem 3.2.5.

4.2.7 Dung dịch kali permanganat

Xem 3.2.6.

4.2.8 Mangan, dung dịch tiêu chuẩn, có 10 mg mangan/dm<sup>3</sup>

Xem 3.2.7.

4.2.9 Axit nitric,  $\rho = 1,42 \text{ Mg/m}^3$ .

4.2.10 Hydro peroxit, dung dịch 30 % (thể tích) trong nước.

4.2.11 Axit flohydric,  $\rho = 1,12 \text{ Mg/m}^3$ .

### 4.3 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và

4.3.1 Quang kế hay quang phổ kế, có thể đo độ hấp thụ ở bước sóng khoảng 52 các ống so màu.

4.3.2 Chén silica, dung tích khoảng 50 ml, dùng cho 4.2.5.1 hoặc chén platin có khoảng 80 ml, dùng cho 4.2.5.2.

4.3.3 Tấm chịu nhiệt, cách nhiệt, chiều ngang khoảng 100 mm và chiều dày khoảng có một lỗ ở chính giữa để giữ cho chén sao cho hai phần ba của chén nằm dưới tấm cách

4.3.4 Lò nung, có khả năng duy trì ở nhiệt độ  $550 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

4.3.5 Lọc thủy tinh, loại xốp P 40 (xem ISO 4793).

4.3.6 Bếp điện hoặc bếp ga với bề cát.

4.3.7 Bình Kjeldahl, dung tích 250 ml.

4.3.8 Đũa platin, dùng để khuấy.

#### 4.4 Lấy mẫu

Xem 3.4.

#### 4.5 Cách tiến hành

##### 4.5.1 Chuẩn bị mẫu thử

Xem 3.5.1.

##### 4.5.2 Chuẩn bị dung dịch thử

###### 4.5.2.1 Tro hóa mẫu thử không có clo

Cắt phần mẫu thử thành miếng nhỏ không lớn hơn 0,1 g và đặt phần mẫu thử vào một chén silica 50 ml (xem 4.3.2), để chén lên tấm chịu nhiệt, cách nhiệt (4.3.3).

Bắt đầu chuẩn bị một dung dịch trắng cùng một lúc bằng cách dùng một cốc tương tự nhưng không có phần mẫu thử và tiếp tục xử lý phần mẫu thử và mẫu trắng trong cùng một phương pháp giống nhau.

Gia nhiệt chén và mẫu bằng một ngọn lửa ga nhỏ cho đến khi còn lại phần than khô và chuyển chén qua lò nung (4.3.4) được duy trì ở nhiệt độ  $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  và nung cho đến khi tất cả cacbon bị oxy hóa.

Lấy chén ra, làm nguội chén và dùng pipet sạch thêm vào một lượng axit sulfuric đậm đặc (4.2.3) nhỏ từng giọt xung quanh thành chén để làm ẩm đều tro. Đun nhẹ cho đến khi hết khói và nung lại ở  $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  để đốt hết cacbon.

Lặp lại cách xử lý tro bằng axit sulfuric đậm đặc bằng cách thêm axit như trước từ một pipet, đun nhẹ cho đến khi hết khói với mục đích giữ tro dưới dạng sulfat. Để chén nguội và thêm vào 2 g đến 3 g kali hydrogen sulfat (4.2.1) và đặt chén trên tấm chịu nhiệt, cách nhiệt và đun mạnh cho đến khi vật nấu chảy trở nên trong suốt. Làm nguội chén và mẫu thử.

###### 4.5.2.2 Tro hóa mẫu thử có clo

Đặt mẫu thử trong bình Kjeldahl (4.3.7) thêm 10 ml axit sulfuric đậm đặc (4.2.3) và làm nóng cho đến khi phần mẫu thử phân hủy. Cẩn thận thêm 5 ml axit nitric (4.2.9). Nếu phản ứng xảy ra quá mạnh, làm nguội bình trong bể chứa nước lạnh và để ở nhiệt độ phòng ít nhất là 2 giờ trước khi gia nhiệt lại.

Hãy sau khi phản ứng đầu tiên xảy ra xong, làm nóng nhẹ hỗn hợp cho đến khi phản ứng đứng lại, sau đó làm nóng mạnh hơn cho đến khi hỗn hợp hóa đen. Thêm 1 ml axit nitric và đun nóng cho đến khi đen trở lại. Lặp lại việc thêm axit nitric và đun nóng cho đến khi dung dịch trở nên mất màu hay vàng nhạt và trở lại màu đen khi đun lâu hơn.

Để sự phân hủy kéo dài, cần phải thêm 1 ml axit sulfuric đậm đặc để tránh các chất hóa cứng trong bình.

Nếu chất phân hủy không có chất không hòa tan, nguội, thêm 0,5 ml hydro peroxit (4.2.10), 2 giọt axit nitric và làm nóng cho đến khi bốc khói. Lặp lại việc thêm hydro peroxit cho đến khi không có sự giảm màu trong dung dịch. Làm nguội, pha loãng bằng 10 ml nước và làm nóng tới khi bốc khói.

Chuyển dung dịch và bất kỳ chất cặn nào còn lại vào chén platin dung tích 80 ml (Xem 4.3.2) và bay hơi đến khô và đốt cháy cho đến khi cacbon cháy hết.

Nếu còn những chất không tan trong việc phân hủy ở giai đoạn này, làm nguội, thêm vào vài giọt axit sulfuric đậm đặc và 5 ml axit flohydric (4.2.11). Làm bay hơi đến khô trên bếp (4.3) đồng thời khuấy bằng đũa platin (4.3.8). Lặp lại qui trình này hai lần.

Nếu không có chất không hòa tan, làm bay hơi đến khô trên bếp.

#### 4.5.2.3 Sự hòa tan

Tro thu được từ 4.5.2.1 hoặc 4.5.2.2, thêm 20 ml axit sulfuric pha loãng (4.2.4) và đun nóng trên bếp cách thủy cho đến khi các chất rắn hòa tan hay biến mất từ thành chén. Rửa các chất trong chén và cho vào cốc thủy tinh nhỏ, dùng đũa thủy tinh để tảo những chất rắn chưa hòa tan nhẹ dung dịch cho đến khi tan hết mức. Rót dung dịch qua lưới lọc bông thủy tinh sạch (4.3) vào một bình nón, rửa lọc và các chất không tan với hai hay ba phần nước. Thêm vào dung dịch trong bình nón 3 ml axit orthophosphoric (4.2.5), sau cùng thêm 1 ml để khử bất kỳ màu vàng do bởi sắt.

Thêm vào dung dịch 0,3 g natri periodat (4.2.2), đun sôi dung dịch và duy trì tại điểm sôi 10 phút. Giữ nhiệt độ trên 90 °C thêm 10 phút để bảo đảm sự lên đúng màu permanganat. Sau khi nguội, bất kỳ sự đục nào do kali periodat ngưng tụ có thể làm trong lại do ly tâm hay lọc qua lưới lọc bông thủy tinh.

Chuyển dung dịch vào một bình định mức dung tích 50 ml và pha loãng tới vạch định mức nước ổn định (4.2.6) ở 20 °C. Sau khi pha, màu sắc phải ổn định trong vài giờ. Bất kỳ tình hình phai màu nào là do việc loại bỏ không hoàn toàn tạp chất hữu cơ và clorua. Nếu điều này xảy ra, lặp lại việc xác định nhưng dùng thêm axit sulfuric để xử lý theo 4.5.2.1.

Qui trình này tiếp tục theo 4.5.4.

#### 4.5.3 Chuẩn bị đồ thị hiệu chuẩn

##### 4.5.3.1 Chuẩn bị các dung dịch pha màu chuẩn

Chuẩn bị một loạt dung dịch đối chứng tiêu chuẩn, mỗi dung dịch chứa 25 ml nước ổn định (4.2.6), 20 ml axit sulfuric pha loãng (4.2.4) và 3 ml axit orthophosphoric (4.2.5). Từ các dung dịch thêm phần dung dịch mangan tiêu chuẩn (4.2.8) thay đổi từ 0 ml (dung dịch nền) đến 10 ml với mỗi trường hợp 0,3 g natri periodat (4.2.2). Đun các dung dịch trong 10 phút để đảm bảo đúng màu. Cuối cùng, làm nguội và pha loãng bằng nước ổn định tới 50 ml trong bình định mức.

#### 4.5.3.2 Phép đo quang phổ

Rửa ống so màu của quang kế hay quang phổ kế (4.3.1) trước tiên bằng dung dịch kali permanganat (4.2.7) sau đó bằng nước ổn định và sau cùng là dung dịch đối chứng tiêu chuẩn thích hợp. Lấy đầy dung dịch đối chứng tiêu chuẩn và đo sự hấp thụ ở bước sóng hấp thụ tối đa (bước sóng khoảng 525 nm).

Hiệu chỉnh số đọc bằng cách trừ đi phần hấp thụ của dung dịch nền.

#### 4.5.3.3 Vẽ đồ thị hiệu chuẩn

Đánh dấu trên đồ thị số đọc được từng nồng độ tương ứng thích hợp của mangan để vẽ đồ thị. Đồ thị phải được kiểm tra một cách đều đặn theo các điều kiện tại chỗ và loại của thiết bị được sử dụng.

#### 4.5.4 Cách xác định

Rửa ống so màu của quang kế hay quang phổ kế (4.3.1) trước tiên bằng dung dịch kali permanganat (4.2.7) sau đó với nước ổn định và sau cùng là dung dịch thử. Sau đó đổ đầy dung dịch thử và đo độ hấp thụ ở bước sóng được dùng trong việc chuẩn bị đồ thị hiệu chuẩn.

Hiệu chỉnh trị số bằng cách trừ đi độ hấp thụ của dung dịch trắng được xử lý tương tự.

Bảng đồ thị hiệu chuẩn, xác định nồng độ của mangan tương ứng với trị số hiệu chỉnh và từ đó tính hàm lượng mangan của mẫu thử.

#### 4.6 Biểu thị kết quả

Kết quả là giá trị trung bình của kết quả riêng biệt của hai lần thử nghiệm.

Tính kết quả theo miligam của mangan trên kilogam của mẫu.

#### 4.7 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các thông tin sau:

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
  - tất cả các chi tiết để nhận dạng mẫu thử;
  - phương pháp sử dụng, tức là phương pháp giới hạn;
  - kết quả được mô tả trong điều 4.6;
  - bất kỳ các đặc điểm bất thường phải được ghi nhận lại trong quá trình thử;
  - bất kỳ thao tác nào không nằm trong tiêu chuẩn này, hoặc coi như tùy ý.
-