

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13596-2:2022

Xuất bản lần 1

**ĐẤT ĐÁ QUẶNG CHÌ KẼM –
PHẦN 2: XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CHÌ, KẼM
BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ**

*Soils, rocks, ore containing lead zinc –
Part 2: Determination of lead, zinc content by titration method*

HÀ NỘI – 2022

Lời nói đầu

TCVN 13596-2:2022 do Trung tâm Phân tích thí nghiệm địa chất - Tổng Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng Cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Bộ TCVN 13596 Đất, đá quặng chi kèm gồm các phần sau:

- | | | |
|---|-------------------|--|
| 1 | TCVN 13596-1:2022 | Phần 1: Xác định hàm lượng silic dioxit bằng phương pháp trọng lượng. |
| 2 | TCVN 13596-2:2022 | Phần 2: Xác định hàm lượng chì, kẽm bằng phương pháp chuẩn độ. |
| 3 | TCVN 13596-3:2022 | Phần 3: Xác định hàm lượng bạc, bismuth, cadimi, chì, kẽm bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa. |
| 4 | TCVN 13596-4:2022 | Phần 4: Xác định hàm lượng lưu huỳnh bằng phương pháp trọng lượng. |
| 5 | TCVN 13596-5:2022 | Phần 5: Xác định hàm lượng sắt tổng số bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử. |
| 6 | TCVN 13596-6:2022 | Phần 6: Xác định hàm lượng arsen bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa. |

Đất đá quặng chì kẽm – Phần 2: Xác định hàm lượng chì, kẽm bằng phương pháp chuẩn độ

Soils, rocks, ore containing lead zinc - Part 2: Determination of lead, zinc content by titration method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ để xác định hàm lượng chì, kẽm. Giới hạn xác định từ 0,5 % (theo khối lượng) đến 30 % (theo khối lượng) trong mẫu đất, đá quặng chì kẽm.

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 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 4851:1989 (ISO 3696:1987), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*

TCVN 7151:2010 (ISO 648:2008), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Pipet một mức*

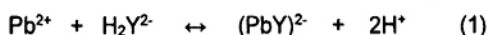
TCVN 7153:2002 (ISO 1042:1998), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Bình định mức*

TCVN 9924:2013, *Đất, đá, quặng – Quy trình gia công mẫu sử dụng cho các phương pháp phân tích hóa học, hóa lý, ronghen, nhiệt.*

3 Nguyên tắc

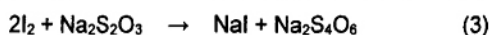
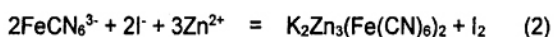
3.1 Phương pháp chuẩn độ xác định chì

Cơ sở của phương pháp dựa trên phương pháp chuẩn độ trực tiếp Pb^{2+} trong mẫu bằng dung dịch chuẩn complexon III (trilon B) ở pH = 5-6 (đệm axetat) với chỉ thị xylen da cam.



3.2 Phương pháp chuẩn độ xác định kẽm

Trong môi trường axit yếu, có mặt kali ferixianua, kali iodua và kẽm sẽ tạo thành тұa của muối kali-kẽm-hexaxianua-feroat và giải phóng một lượng iot tương ứng với lượng kẽm có mặt trong dung dịch. Chuẩn độ lượng iot tách ra bằng dung dịch natri thiosunfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



4 Hóa chất, thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử loại tinh khiết phân tích và nước phù hợp với loại 2 của TCVN 4851:1989 (ISO 3696:1987).

4.1 Axit clohydric HCl ($d = 1,19$).

4.2 Axit nitric HNO_3 ($d = 1,40$).

4.3 Axit sunfuric H_2SO_4 dung dịch (1+1) (v/v), dung dịch 0,5M và dung dịch 2 % (v/v).

4.4 Kali sunfat K_2SO_4 tinh thể.

4.5 Hidroxylamin clohydric $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ tinh thể.

4.6 Dung dịch đệm axetat $\text{pH} = 5-5,5$: Pha từ axit axetic (CH_3COOH) và Natri hidroxit (NaOH), điều chỉnh đến PH mong muốn bằng PH meter.

4.7 Dung dịch chuẩn complexon III (trilon B) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ có nồng độ chính xác 0,01 - 0,02M: Pha từ tinh thể trilon B đã được kết tinh lại, tinh khiết. sấy muối trilon B ở 80°C đến khối lượng không đổi để được $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.8 Xilen da cam hỗn hợp rắn với KCl , tỷ lệ 1/100 (theo trọng lượng).

Nghiền và trộn đều 0,5 g xilen da cam với 50 g kali clorua KCl trong cối sứ. Hỗn hợp được bảo quản trong bình thủy tinh kín.

4.9 Amoni clorua NH_4Cl tinh thể; dung dịch 1%.

Hòa tan 10 g amoni clorua NH_4Cl tinh thể vào cốc thủy tinh dung tích 1000 ml, thêm nước cất đến vạch mức và khuấy đều.

4.10 Amoni hidroxit NH_4OH 25% (đậm đặc).

4.11 Amoni persunfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ tinh thể.

4.12 Hồ tinh bột dung dịch 1 %: Cân 1g hồ tinh bột vào cốc 100 ml, thêm vào đó 10 ml nước cất, dùng đũa thủy tinh khuấy đều. Rót vào đó 90 ml nước cất sôi, vừa rót vừa khuấy đều, thêm vào 1 giọt axit clohydric (1+1) và đun sôi tiếp từ 3 min đến 5 min.

4.13 Kali ferixianua, dung dịch 0,05N: Hoà tan 16 g kali ferixianua trong 1 L nước cất, lắc đều.

4.14 Kali iodua KI dung dịch 10 %. Hòa tan 10g KI tinh thể vào cốc thủy tinh dung tích 100 ml, thêm nước cất đến vạch mức, khuấy đều. Bảo quản trong bình thủy tinh tối màu.

4.15 Natri thiosunfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, dung dịch chuẩn độ 0,025N: Pha từ tinh thể natri thiosunfat, sau đó xác định lại nồng độ của dung dịch bằng dung dịch chuẩn kali bicromat.

Lấy chính xác 25 ml dung dịch chuẩn kali bicromat có nồng độ khoảng 0,02 đến 0,025N cho vào bình nón 250 ml, thêm vào bình từ 10-15 ml nước cất, 2 ml dung dịch axit sunfuric H_2SO_4 0,5M, 10 ml dung dịch kali iodua KI 10%, lắc đều. Để yên trong buồng tối 5 min. Chuẩn độ lượng lốt tách ra bằng dung dịch natri thiosunfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025N (4.15) cho đến khi dung dịch còn màu vàng nhạt (vàng rom), thêm 2 ml dung dịch hồ tinh bột 1 % (4.12) và tiếp tục chuẩn độ cho đến khi dung dịch mất màu tím (không màu), ghi thể tích dung dịch chuẩn độ tiêu tốn.

Tiến hành làm đồng thời mẫu trắng, (sử dụng cùng một lượng tất cả các hóa chất, thuốc thử nhưng không có dung dịch chuẩn kali bicromat).

Nồng độ đương lượng (N) của dung dịch natri thiosunfat được tính theo công thức sau:

$$N = \frac{N_1 \cdot 25}{(V - V_0)} \quad (4)$$

trong đó

N_1 : là nồng độ đương lượng của dung dịch kali bicromat;

V: là thể tích dung dịch natri thiosunfat tiêu tốn khi chuẩn độ dung dịch kali bicromat (ml);

V_0 : là thể tích dung dịch natri thiosunfat tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu trắng (ml);

Tiến hành xác định lại nồng độ sau từ 5 – 7 ngày sử dụng.

5 Thiết bị, dụng cụ

Trong tiêu chuẩn này 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 độ chính xác $1 \cdot 10^{-4}$ g.

5.2 Cốc thủy tinh chịu nhiệt, dung tích 100 ml, 250 ml.

5.3 Cân kỹ thuật.

TCVN 13596-2:2022

5.4 Bình nón thủy tinh, dung tích 250 ml, 500 ml.

5.5 Bình hút ẩm.

5.6 Giấy lọc chảy chậm, phễu lọc, nắp kính thủy tinh, đũa thủy tinh, bếp điện.

5.7 Pipet một mức theo TCVN 7151.

5.8 Bình định mức theo TCVN 7153.

6 Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị và gia công mẫu thử theo TCVN 9924:2013

7 Cách tiến hành

7.1 Phương pháp chuẩn độ xác định chi

Dùng cân phân tích (5.1) cân 0,2 g đến 0,5 g mẫu chính xác đến 0,0001 g, (mẫu đã được sấy đến khối lượng không đổi ở 105 °C trong 2 h và làm nguội trong bình hút ẩm (5.5) đến nhiệt độ phòng), cho vào bình nón thủy tinh dung tích 250 ml (5.4). Thêm vào đó 2-3 g kali sunfat K_2SO_4 (4.4), 25 ml axit clohydric HCl ($d=1,19$) (4.1), lắc đều rồi đun đến sôi và tiếp tục đun đến còn khoảng 5ml dung dịch.

Để nguội bớt rồi cho thêm vào bình 10 ml axit sunfuric H_2SO_4 (1+1) (4.3), tiếp tục đun đến tách nhiều khói trắng SO_3 , nhấc bình khỏi bếp, để nguội. Thêm từ từ vào bình khoảng 100 ml nước cất nóng, lắc đều, đun sôi cho tan muối. Thêm từng tinh thể hydroxylamin clohydric $NH_2OH.HCl$ (4.5) (vừa thêm vừa lắc) đến hết màu vàng của sắt(III) clorua. Để yên dung dịch trong 4-5 h hoặc để qua đêm.

Lọc lấy tủa qua giấy lọc chảy chậm, hứng nước lọc vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml (5.2). Tráng bình nón và rửa tủa 9-10 lần bằng dung dịch axit sunfuric H_2SO_4 2% (4.34) lạnh, sau đó rửa tiếp 9-10 lần nữa bằng nước cất lạnh.

Chuyển giấy lọc và kết tủa vào bình nón trước đó đã dùng để kết tủa chi sunfat. Thêm vào bình 60 ml dung dịch đệm axetat (4.6), đun nóng đến sôi nhẹ khoảng 5 min và giữ nhiệt độ khoảng 90 °C trong 10-15 min nữa (không đun sôi mạnh). Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy chậm vào bình nón thủy tinh dung tích 250 ml (5.4). Tráng, rửa bình và phần không tan trên giấy lọc 9-10 lần bằng nước cất nóng có pha thêm 10 % (theo thể tích) dung dịch đệm axetat (4.6). Bỏ giấy lọc, tia tráng quanh thành bình và để nguội. Thể tích của dung dịch giữ khoảng 100-120 ml.

Cho vào bình khoảng 0,1 g chỉ thị xilen da cam (4.8), chuẩn độ bằng dung dịch trilon B 0,01 – 0,02M cho đến khi dung dịch chuyển màu từ hồng tím sang vàng sáng. Ghi thể tích dung dịch trilon B (4.7) đã tiêu tốn.

Tiến hành làm đồng thời mẫu trắng với loạt mẫu phân tích (sử dụng cùng một lượng tất cả các hóa chất, thuốc thử nhưng không có mẫu thử).

7.2 Phương pháp chuẩn độ xác định kẽm

Dùng cân phân tích (5.1) cân khoảng 0,2g đến 0,5 g mẫu chính xác đến 0,0001 g, mẫu đã được sấy đến khối lượng không đổi ở 105 °C trong 2 h và làm nguội trong bình hút ẩm (5.5) đến nhiệt độ phòng, cho vào cốc thủy tinh dung tích 100 ml (5.2). Thêm vào đó 10-15 ml axit clohydric HCl ($d = 1,19$) (4.1) đun sôi vài min, thêm 5 ml axit nitric HNO₃ ($d = 1,40$) (4.2), đậy nắp kính, tiếp tục đun sôi cho đến gần cạn (còn khoảng 1 ml - 2 ml), nhắc ra khỏi bếp, để nguội.

Dùng bình tia chứa axit clohydric HCl ($d = 1,19$) (4.1) tia tráng thành cốc và nắp kính (khoảng 5 ml) và lại đun tiếp đến gần cạn (không đậy nắp kính). Lặp lại thao tác này hai lần nữa. Lần cuối cùng, đun đến giai đoạn muối ẩm, nhắc cốc khỏi bếp, để nguội.

Thêm vào cốc khoảng 3 g đến 5 g amoni clorua NH₄Cl tinh thể (4.9), dùng đũa thủy tinh trộn đều. Thêm 15-20 ml amoni hidroxit NH₄OH 25% (4.10), khoảng 0,5g - 1g amoni pesunfat tinh thể (NH₄)₂S₂O₈ (4.11), khuấy đều, đun sôi 5-7 min cho vón kết tủa.

Lọc nóng dung dịch qua giấy lọc chảy chậm. Hứng nước lọc vào bình nón thủy tinh dung tích 500 ml. Rửa cốc và kết tủa 8-10 lần bằng dung dịch amoni clorua NH₄Cl 1% (4.9) nóng. Phần kết tủa bỏ đi.

Phần nước lọc, cô đến khô. Dùng bình tia chứa nước cất tia tráng thành bình (khoảng 10 ml) và lại cô đến khô. Lặp lại thao tác này hai lần nữa, nhắc bình ra khỏi bếp, để nguội.

Bước 1: Thêm vào bình 30-40 ml nước cất, 2 ml dung dịch axit sunfuric H₂SO₄ 0,5M (4.3), 10 ml dung dịch kali iodua KI 10 % (4.14), lắc đều. Để yên trong buồng tối 5 min. Chuẩn độ lượng lot tách ra bằng dung dịch natri thiosunfat Na₂S₂O₃ 0,025N (4.15) cho đến khi dung dịch còn màu vàng nhạt (vàng rom), thêm 2 ml dung dịch hồ tinh bột 1 % (4.12) và tiếp tục chuẩn độ cho đến khi dung dịch mất màu tím (không màu), không ghi thể tích này. (Đây là bước chuẩn độ đưa Cu(II) về Cu(I) để loại bỏ ảnh hưởng của Cu(II) đến việc xác định kẽm).

Bước 2: Thêm tiếp vào bình 120 ml nước cất, 10-20 ml dung dịch kali ferixianua 0,05N (4.13), lắc đều. Để yên trong buồng tối 5 min. Chuẩn độ lượng lot tách ra bằng dung dịch natri thiosunfat Na₂S₂O₃ 0,025N (4.15) cho đến khi dung dịch đổi màu từ tím thẫm đến lục sáng. Ghi thể tích dung dịch chuẩn tiêu tốn ở bước 2.

Tiến hành làm đồng thời mẫu trắng với loạt mẫu phân tích (sử dụng cùng một lượng tất cả các hóa chất, thuốc thử nhưng không có mẫu thử).

8 Tính kết quả

8.1 Tính hàm lượng nguyên tố

8.1.1 Đối với phương pháp chuẩn độ xác định chỉ:

Hàm lượng chỉ biểu thị theo phần trăm (%) khối lượng, được tính bằng công thức sau:

TCVN 13596-2:2022

$$\%Pb = \frac{(V - V_0) \cdot M \cdot 207,19}{1000 \cdot m} \times 100 \quad (4)$$

trong đó

V: là thể tích dung dịch trilon B tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu phân tích (ml);

V₀: là thể tích dung dịch trilon B tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu trắng (ml);

M: là nồng độ mol của dung dịch trilon B;

207,19: là nguyên tử khối của chì;

m: là khối lượng mẫu cân (g).

8.1.2 Đối với phương pháp chuẩn độ xác định kẽm

Hàm lượng kẽm biểu thị theo phần trăm (%) khối lượng, được tính bằng công thức sau:

$$\%Zn = \frac{(V - V_0) \cdot N \cdot 98,05}{1000 \cdot m} \times 100 \quad (5)$$

trong đó:

V: là thể tích dung dịch natri thiosunfat Na₂S₂O₃ tiêu tốn khi chuẩn độ kẽm ở mẫu phân tích (ml);

V₀: là thể tích dung dịch natri thiosunfat Na₂S₂O₃ tiêu tốn khi chuẩn độ kẽm ở mẫu trắng (ml);

N: là nồng độ đương lượng gam của dung dịch natri thiosunfat Na₂S₂O₃;

98,05: là đương lượng gam của kẽm;

m: là khối lượng mẫu cân (g).

8.2 Độ chệch phép thử song song

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị D trong Bảng 1, Bảng 2.

Bảng 1 – Độ chệch cho phép trong phương pháp chuẩn độ xác định chì

Cấp hàm lượng Pb (%)	Sai lệch tương đối D (%)
Từ 0,50 đến nhỏ hơn 1,00	25
Từ 1,00 đến nhỏ hơn 2,00	19
Từ 2,00 đến nhỏ hơn 5,00	13
Từ 5,00 đến nhỏ hơn 10,00	7,8
Từ 10,00 đến nhỏ hơn 20,00	5,8
Từ 20,00 đến nhỏ hơn 30,00	4,0

Bảng 2 – Độ chệch cho phép trong phương pháp chuẩn độ xác định kẽm

Cấp hàm lượng Zn (%)	Sai lệch tương đối D (%)
Từ 0,50 đến nhỏ hơn 1,00	25
Từ 1,00 đến nhỏ hơn 2,00	19
Từ 2,00 đến nhỏ hơn 5,00	13
Từ 5,00 đến nhỏ hơn 10,00	7,8
Từ 10,00 đến nhỏ hơn 20,00	5,8
Từ 20,00 đến nhỏ hơn 30,00	3,9

TCVN 13596-2:2022

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm các thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Nhận dạng mẫu thử;
- c) Tên và địa chỉ phòng thử nghiệm;
- d) Ngày tiến hành thử nghiệm;
- e) Kết quả thử nghiệm;
- f) Bất kỳ các đặc điểm đã ghi nhận trong quá trình xác định, các thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này có thể ảnh hưởng đến kết quả của mẫu thử.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Tập III, Quy trình phân tích quặng, mẫu kim loại, Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam, 2006.
- [2] Quặng đồng, chì, kẽm: Phương pháp Complexon xác định chì (ký hiệu tiêu chuẩn **QTNB - Pb, Zn: Pb/2018**).
- [3] Quặng đồng, chì, kẽm: Phương pháp chuẩn độ lot - thiosunfat xác định kẽm và đồng (ký hiệu tiêu chuẩn: T.C.N 06-II PTH/94).
- [4] Hoàng Minh Châu, Cơ sở phân tích hóa học. Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật.
-