

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 5719-2 : 2009
ASTM E 223 – 08

Xuất bản lần 1

AXIT SULFURIC –
PHẦN 2: PHƯƠNG PHÁP THỬ

Standard test methods for analysis of sulfuric acid

HÀ NỘI – 2009

Lời nói đầu

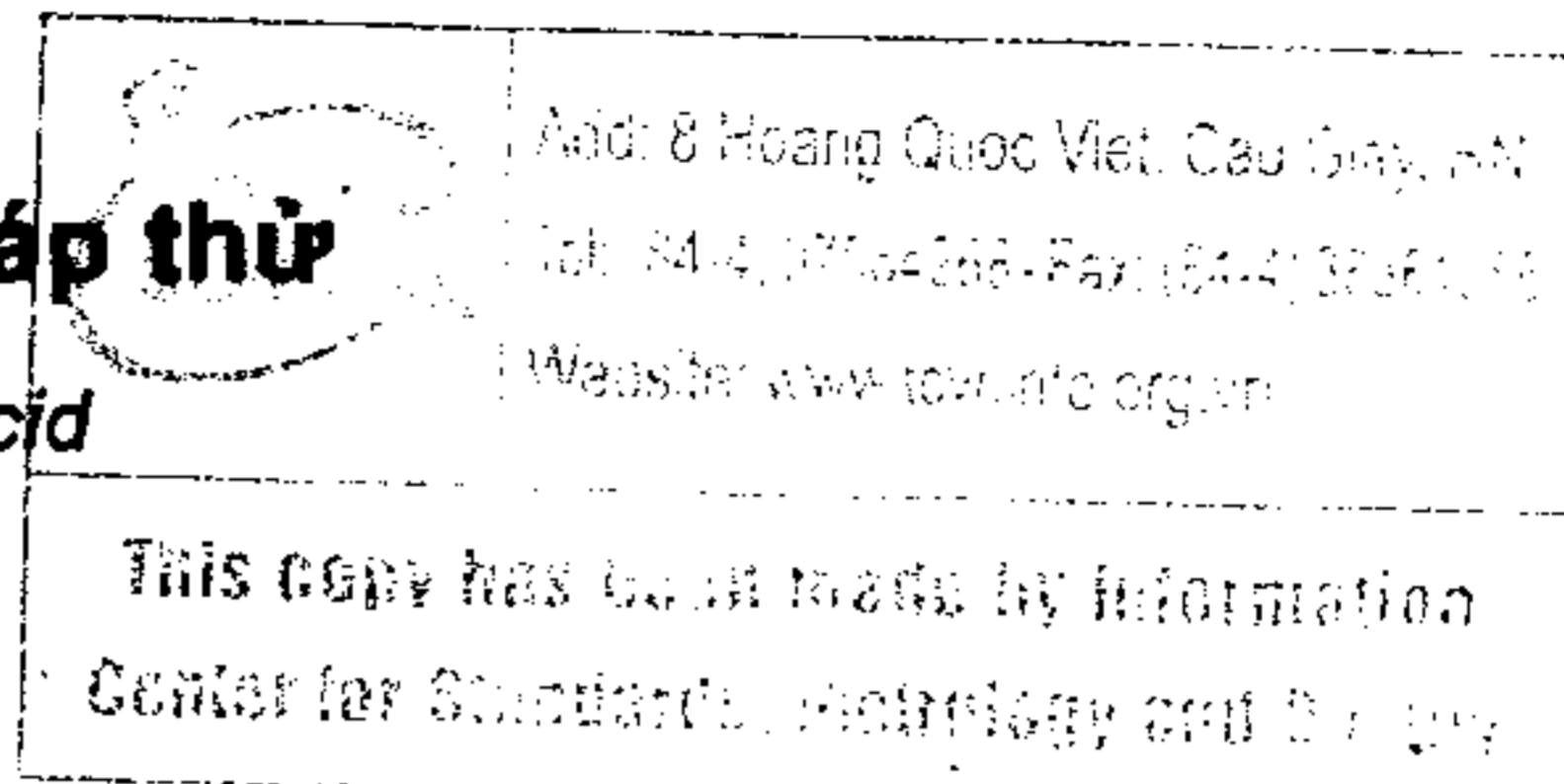
TCVN 5719-2 : 2009 và TCVN 5719-1 : 2009 thay thế cho TCVN 5719 : 1993.

TCVN 5719-2 : 2009 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM E 223-08 *Standard Test Methods for Analysis of Sulfuric Acid* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM E 223-08 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 5719-2 : 2009 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC47 Hóa học biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 5719 : 2009 gồm các tiêu chuẩn sau:

- TCVN 5719-1 : 2009, *Axit sulfuric kỹ thuật – Phần 1: Yêu cầu kỹ thuật.*
- TCVN 5719-2 : 2009, *Axit sulfuric – Phần 2: Phương pháp thử.*

Axit sulfuric – Phần 2: Phương pháp thử*Standard test methods for analysis of sulfuric acid***1 Phạm vi áp dụng**

- 1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp thử đối với axit sulfuric.
- 1.2 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị ghi trong ngoặc đơn dùng để tham khảo.
- 1.3 Các quy trình phân tích theo trật tự sau:

	Điều
Axit tổng	8 đến 16
Khối lượng riêng Baume	17 đến 26
Chất không bay hơi	27 đến 33
Sắt	34 đến 43
Sulfua dioxit	44 đến 51
Asen	52 đến 61

1.4 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này có trách nhiệm thiết lập các nguyên tắc về an toàn và bảo vệ sức khỏe cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng. Những công bố về tính độc hại riêng được quy định trong Điều 5.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu sau đây là cần thiết để 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 bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi.

TCVN 2117 : 2009 (ASTM D 1193 – 06), *Nước thuốc thử – Yêu cầu kỹ thuật.*

TCVN 7764 : 2007 (ISO 6353) (các phần), *Thuốc thử dùng trong phân tích hóa học.*

ASTM E 1, *Specification for ASTM liquid in glass thermometers (Yêu cầu kỹ thuật đối với chất lỏng ASTM trong nhiệt kế thủy tinh).*

ASTM E 60, *Practice for analysis of metals, ores, and related materials by molecular absorption spectrometry (Phương pháp phân tích các kim loại, quặng và vật liệu liên quan bằng quang phổ hấp thụ phân tử).*

ASTM E 100, *Specification for ASTM hydrometer (Yêu cầu kỹ thuật đối với tỷ trọng kế ASTM).*

ASTM E 180, *Practice for determining the precision of ASTM methods for analysis and testing of industrial and specialty chemicals (Phương pháp xác định độ chụm đối với các phương pháp ASTM phân tích và thử nghiệm các hóa chất công nghiệp và đặc biệt).*

ASTM E 200, *Practice for preparation, standardization, and storage of standard and reagent solutions for chemical analysis (Phương pháp chuẩn bị, tiêu chuẩn hóa và bảo quản các dung dịch tiêu chuẩn, thuốc thử đối với phân tích hóa học).*

3 Ý nghĩa và sử dụng

3.1 Tiêu chuẩn này quy định sự phân loại các cấp khác nhau của axit sulfuric và xác định các tạp chất khác nhau. Độ axit và hàm lượng tạp chất là những yếu tố quan trọng trong việc sử dụng axit sulfuric.

4 Độ tinh khiết của thuốc thử

4.1 Độ tinh khiết của thuốc thử

Trong tất cả các phép thử phải sử dụng hóa chất cấp thuốc thử. Trừ khi có quy định khác, tất cả các thuốc thử phải phù hợp với TCVN 7764 (ISO 6353). Có thể sử dụng các cấp thuốc thử khác miễn là đảm bảo rằng thuốc thử đó cấp tinh khiết cao, không ảnh hưởng đến độ chính xác của phép thử.

4.2 Độ tinh khiết của nước

Trừ khi có quy định khác, nước phải là nước thuốc thử loại II hoặc loại III phù hợp với TCVN 2117 (ASTM D 1193).

5 Độ độc hại

5.1 Axit sulfuric là axit ăn mòn mạnh và rất nguy hiểm nếu xử lý không đúng cách. Tránh tiếp xúc với da hoặc mắt.

5.2 Làm sạch ngay tất cả những chỗ bị tràn ra bằng cách dùng vecmiculit hoặc một số vật liệu hấp thụ trơ khác phủ toàn bộ chỗ tràn và quét vào đĩa. Dùng nước để loại bỏ chất hấp thụ và cho chúng vào vật chứa thích hợp. Dùng nước dội sạch vùng đó.

6 Quang kế và phương pháp trắc quang

6.1 Quang kế và phương pháp trắc quang được sử dụng trong tiêu chuẩn này phải phù hợp với ASTM E 60.

7 Lấy mẫu

7.1 Lấy mẫu axit sulfuric không nằm trong phạm vi của tiêu chuẩn này.

7.2 Mẫu được phân tích phải đựng trong chai riêng và được phòng thử nghiệm phân tích chấp nhận.

7.3 Lượng mẫu phải đủ để thực hiện tất cả các phép phân tích mà không có sự tái sử dụng bất kỳ phần mẫu nào.

AXIT TỔNG

8 Phạm vi áp dụng

8.1 Phương pháp này quy định cách xác định hàm lượng axit tổng của axit sulfuric có độ tinh khiết từ 75 % đến 99 % theo khối lượng. Hai phương pháp thử được đưa ra để cân mẫu là phương pháp ống Dely và phương pháp ống uốn khúc.

9 Tóm tắt phương pháp

9.1 Mẫu axit đã cân được pha loãng trong nước và được chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn natri hydroxit 0,5 N, sử dụng phenolphthalein làm chất chỉ thị.

10 Các ảnh hưởng

10.1 Các axit khác với sulfuric và các hợp chất phản ứng với natri hydroxit sẽ ảnh hưởng đến độ chính xác của phương pháp thử này.

11 Thiết bị, dụng cụ

11.1 Ống Dely (Hình 1) hoặc ống uốn khúc (Hình 2).

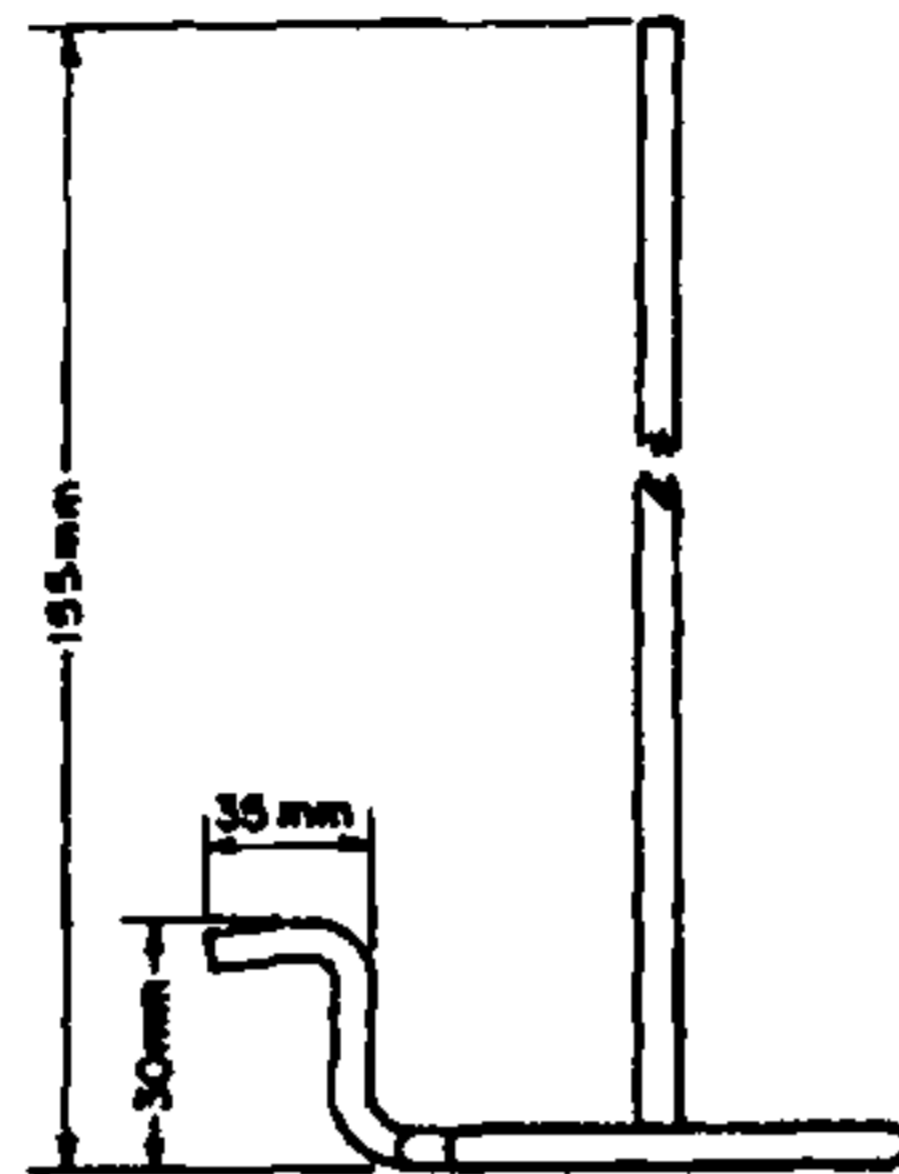
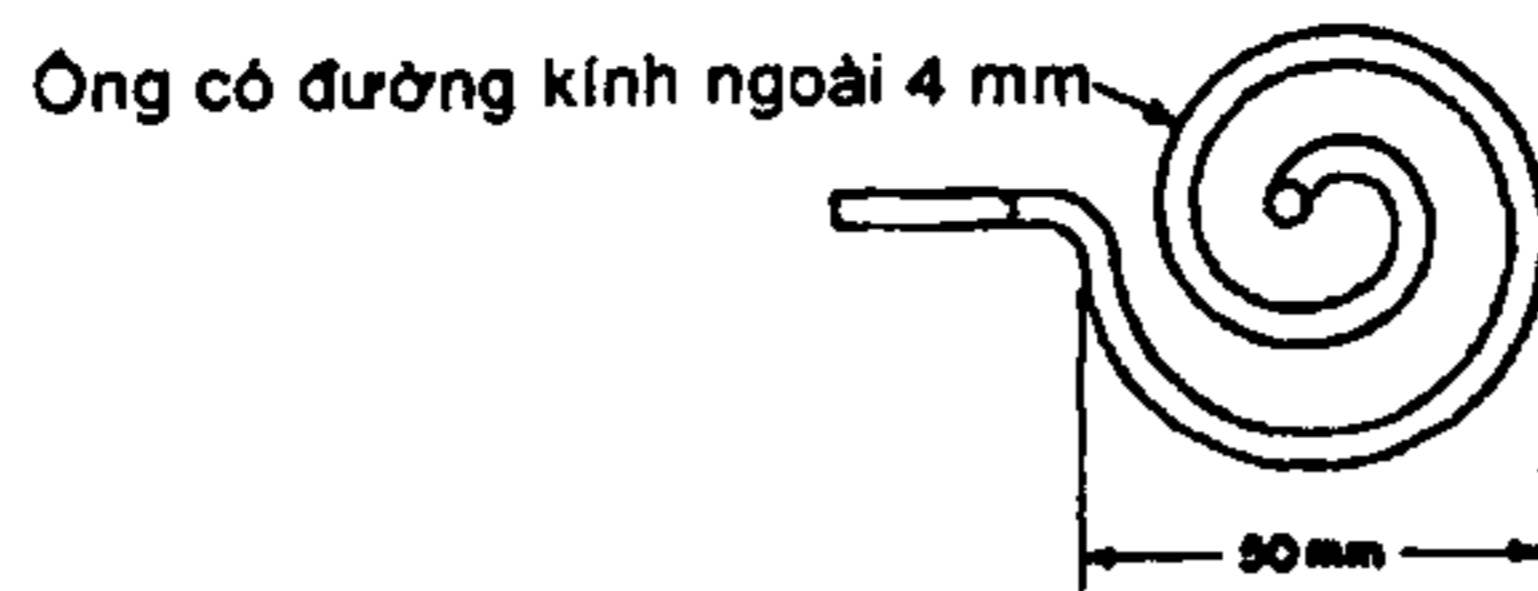
11.2 Buret loại bầu, cấp độ A, dung tích 100 mL.

12 Thuốc thử

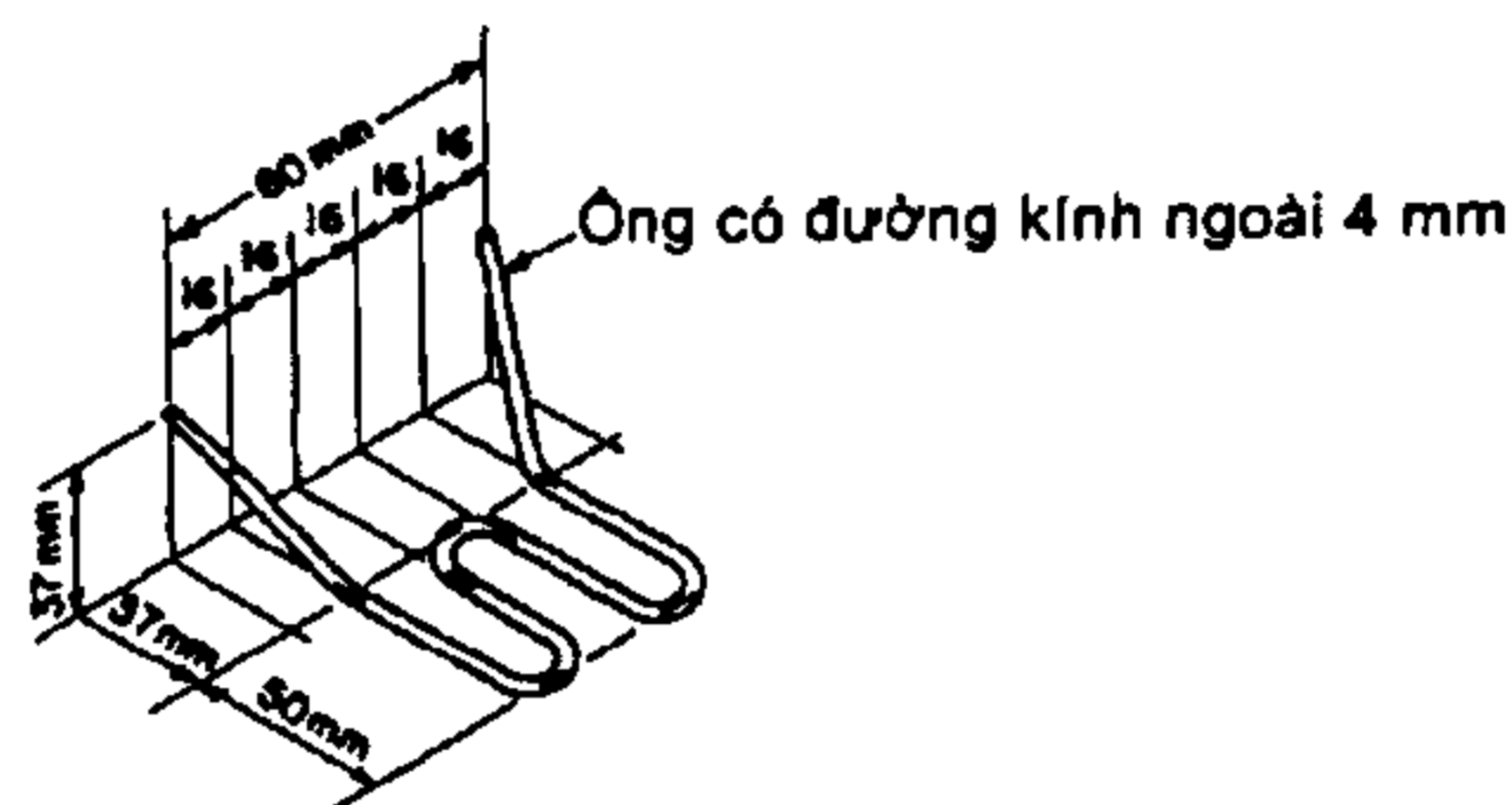
12.1 Dung dịch chất chỉ thị phenolphthalein (10 g/L)

Hòa tan 1 g phenolphthalein trong 100 mL etanol (95 %), metanol hoặc isopropanol.

12.2 Natri hydroxit, dung dịch tiêu chuẩn (0,5 N), xem ASTM E 200.



Hình 1 - Ống Dely



Hình 2 - Ống uốn khúc

13 Cách tiến hành

13.1 Phương pháp ống Dely

Đảo ngược chai mẫu vài lần. (Giữ nút thật chặt). Lắp nhánh dài của ống Dely khô, đã cân và lấy mẫu bằng cách hút một lượng thích hợp phụ thuộc vào độ axit như đã cho trong Bảng 1 (Chú thích 1). Đảo ngược ống Dely và dùng giấy mềm có vài lớp dày lau sạch axit trên nhánh dài. Bỏ ngay giấy mềm để tránh bỏng các ngón tay. Cân lại ống, chính xác đến 0,0001 g và ghi lại khối lượng của mẫu. Nghiêng ống sao cho axit chảy ngược sát với chỗ uốn của nhánh ngắn. Gắn nhánh ngắn vào bình chứa nước bằng ống cao sát gần với đầu thấp hơn bằng kẹp. Lắp nhánh dài của ống Dely vào cốc thủy tinh dung tích 400 mL có chứa khoảng 100 mL nước. Mở kẹp và đổ mẫu vào cốc. Tiếp tục cho nước chảy vào cho đến khi tất cả axit được rửa khỏi ống Dely (Chú thích 2 và Chú thích 3). Rửa nhánh dài của ống Dely, gom phần nước rửa vào cốc. Thêm 3 giọt đến 5 giọt dung dịch chất chỉ thị phenolphthalein. Ghi nhiệt độ của dung dịch NaOH

0,5 N, sau đó chuẩn độ mẫu đến điểm cuối màu hồng. Ghi thể tích dung dịch chuẩn độ chính xác đến 0,02 mL.

CHÚ THÍCH 1: Ống Dely có thể được đánh dấu ở những điểm tương đương với các khối lượng cho trong Bảng 1.

CHÚ THÍCH 2: Sự có mặt của axit trong ống Dely có thể được phát hiện bởi sự đổi màu trong nước trong bình chứa với chất chỉ thị phenolphthalein và lượng tối thiểu dung dịch NaOH pha loãng sẽ sinh ra màu hồng nhạt. Nước chảy qua ống là không màu khi còn axit và sự xuất hiện màu hồng cho thấy không còn axit.

CHÚ THÍCH 3: Axit và nước bị phân tách bởi bọt không khí.

Bảng 1 – Lượng mẫu đối với phương pháp xác định axit tổng

H ₂ SO ₄ , % khối lượng (khối lượng/khối lượng)	Lượng mẫu, g
98	1,9 đến 2,2
94	2,0 đến 2,3
90	2,1 đến 2,4
85	2,2 đến 2,6
80	2,3 đến 2,7
77	2,4 đến 2,8
75	2,5 đến 2,9

13.2 Phương pháp ống uốn khúc

Đảo ngược chai mẫu vài lần. (Giữ nút thật chặt). Lắp đầu mao quản của ống uốn khúc khô, đã cân và lấy mẫu bằng cách hút một lượng thích hợp phụ thuộc vào độ axit như đã cho trong Bảng 1. Đảo ngược ống sao cho chỗ uốn đôi ở vị trí nằm ngang. Lau sạch axit trên mao quản bằng giấy mềm có vài lớp. Bỏ giấy mềm ngay để tránh bỏng các ngón tay. Cân lại chính xác đến 0,0001 g và ghi lại khối lượng của mẫu. Nhấn chìm mao quản của ống trong khoảng 100 mL nước có chứa trong cốc dung tích 400 mL. Lấy mẫu đã cân ra khỏi ống bằng cách dùng dòng nước từ chai rửa tráng phần trong của ống uốn khúc (Chú thích 4). Lấy 50 mL đến 70 mL nước để rửa ống. Tháo ống ra và rửa phần bên ngoài cho sạch axit. Xoay cốc nhẹ nhàng trong khi làm sạch. Gom tất cả nước rửa vào cốc và thêm 3 đến 5 giọt dung dịch chỉ thị phenolphthalein. Ghi nhiệt độ của dung dịch NaOH 0,5 N, sau đó chuẩn độ mẫu đến điểm cuối màu hồng. Ghi thể tích dung dịch chuẩn độ chính xác đến 0,02 mL.

CHÚ THÍCH 4: Không đưa nước vào ống uốn khúc quá nhanh, vì sẽ gây bắn tung tóe.

14 Tính toán

14.1 Nếu cần, hiệu chỉnh số đọc buret để hiệu chuẩn sai số và ghi lại thể tích dung dịch chuẩn độ là V và nhiệt độ là t .

14.2 Hiệu chỉnh nồng độ đương lượng của dung dịch tiêu chuẩn natri hydroxit đối với mọi sự chênh lệch về nhiệt độ giữa thời gian tiêu chuẩn hóa và thời gian tiến hành phân tích theo công thức sau.

$$N = N_s + 0,00014 (s - t) \quad (1)$$

trong đó

N là nồng độ đương lượng N của dung dịch NaOH ở nhiệt độ t trong khi phân tích;

N_s là nồng độ đương lượng N của dung dịch NaOH ở nhiệt độ s trong điều kiện tiêu chuẩn;

s là nhiệt độ của dung dịch NaOH trong điều kiện tiêu chuẩn;

t là nhiệt độ của dung dịch NaOH trong khi phân tích.

14.3 Tính axit tổng là phần trăm khối lượng (khối lượng/khối lượng) của axit sulfuric như sau:

$$\text{Axit sulfuric, \% khối lượng (khối lượng/khối lượng)} = \frac{(VN \times 0,04904)}{W} \times 100 \quad (2)$$

trong đó

V là thể tích đã hiệu chỉnh của dung dịch NaOH cần để chuẩn độ mẫu, tính bằng mililit;

N là nồng độ đương lượng N của dung dịch NaOH;

W là khối lượng của mẫu đã dùng, tính bằng gam.

15 Báo cáo

15.1 Báo cáo phần trăm khối lượng (khối lượng/khối lượng) của axit sulfuric chính xác đến 0,01 % khối lượng (khối lượng/khối lượng).

16 Độ chụm và độ chệch

16.1 Các chỉ tiêu sau được sử dụng để đánh giá khả năng chấp nhận kết quả (xem Chú thích 5).

16.1.1 Độ lặp lại (chỉ một thí nghiệm viên) – độ lệch chuẩn đối với phép xác định đơn được đánh giá là 0,069 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối tại bậc tự do 56. Chênh lệch giữa hai lần phân tích với độ tin cậy 95 % là 0,19 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối.

16.1.2 Độ chụm phòng thử nghiệm (trong cùng phòng thử nghiệm, tính biến thiên giữa các ngày) – độ lệch chuẩn của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi cùng một thí nghiệm viên vào các ngày khác nhau, được đánh giá là 0,104 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối

tại bậc tự do 28. Chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy 95 % là 0,29 % khối lượng (khối lượng/ khối lượng) tuyệt đối.

16.1.3 Độ tái lập (nhiều phòng thử nghiệm) – độ lệch chuẩn của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi các thí nghiệm viên trong các phòng thử nghiệm khác nhau, được đánh giá là 0,124 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối tại bậc tự do 7. Chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy 95 % là 0,35 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối.

CHÚ THÍCH 5: Các đánh giá độ chụm này trên cơ sở nghiên cứu phân tích liên phòng thử nghiệm được thực hiện vào năm 1963 trên ba mẫu có chứa khoảng 80, 90 và 95 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) axit sulfuric. Một thí nghiệm viên của một trong mười phòng thử nghiệm thực hiện các phép xác định kép và lặp lại một ngày sau, tổng cộng là 120 phép xác định. Tiêu chuẩn ASTM E 180 được sử dụng để xây dựng các độ chụm này.

16.2 Do không có vật liệu chuẩn được chấp nhận để xác định độ chệch đối với phép đo axit tổng của axit sulfuric, nên độ chệch của phương pháp thử này chưa xác định được.

KHỐI LƯỢNG RIÊNG BAUMÉ

17 Phạm vi áp dụng

17.1 Phương pháp này quy định cách xác định khối lượng riêng Baumé của axit sulfuric đậm đặc bằng tỷ trọng kế thủy tinh trong dải từ 57° Baumé đến 66,2° Baumé. Khối lượng riêng Baumé được xác định ở 15,5 °C (60 °F). Phương pháp thử này không áp dụng đối với giá trị đọc trên 66,2 đơn vị khối lượng riêng Baumé.

18 Thuật ngữ, định nghĩa

18.1

Khối lượng riêng Baumé (Baumé gravity)

Đơn vị khối lượng riêng dựa trên khối lượng riêng và được xác định theo công thức sau.

$$\text{Khối lượng riêng Baumé} = 145 - [145/\text{khối lượng riêng}] \text{ ở } 15,5/15,5 \text{ } ^\circ\text{C (60/60 } ^\circ\text{F)} \quad (3)$$

19 Tóm tắt phương pháp

19.1 Mẫu axit sulfuric được cho vào ống đong tỷ trọng kế và khi nhiệt độ không đổi, đọc giá trị khối lượng riêng Baumé từ tỷ trọng kế thủy tinh.

20 Ý nghĩa và sử dụng

20.1 Khối lượng riêng Baumé được sử dụng để phân loại các nồng độ khác nhau của axit sulfuric. Phương pháp thử này không áp dụng để xác định chính xác nồng độ của axit sulfuric.

21 Thiết bị, dụng cụ

21.1 Tỷ trọng kế, dạng thẳng hoặc xoắn ốc, cấp chính xác đối với các chất lỏng có khối lượng riêng nặng hơn khối lượng riêng của nước trong dải từ 57 ° Bé đến 62° Bé và 63 ° Bé đến 67° Bé. Tổng chiều dài là khoảng 305 mm (12 in.) được chia đến 0,05° Bé trên toàn bộ thang đo 152 mm (6 in.) và được tiêu chuẩn hóa ở 15,5/15,5 °C (60/60 °F) với dung sai 0,05° Bé. Modul như sau:

$$\text{Bé} = 145 - [145/\text{khối lượng riêng}] \text{ ở } 15,5/15,5 \text{ } ^\circ\text{C} (60/60 \text{ } ^\circ\text{F}) \quad (4)$$

Mỗi tỷ trọng kế chỉ ra modul trên thang đo.

21.1 Nhiệt kế, có dải đo từ -2 °C đến +80 °C (30 °F đến 180 °F) và phù hợp với yêu cầu kỹ thuật đối với nhiệt kế 15C (15F) quy định trong ASTM E 1.

21.3 Ống đong, tỷ trọng kế, bằng thủy tinh, có hoặc không có nút, đường kính từ 38 mm đến 40 mm, chiều cao từ 325 mm đến 375 mm.

22 Nhiệt độ phép thử

22.1 Khối lượng riêng Baumé phải được xác định ở 15,5 °C ± 0,3 °C (60 °F ± 0,5 °F).

23 Cách tiến hành

23.1 Tráng ống đong tỷ trọng kế sạch bằng mẫu được phân tích, thêm mẫu và điều chỉnh nhiệt độ đến 15,5 °C ± 0,3 °C (60 °F ± 0,5 °F). Đặt ống đong ở vị trí thẳng đứng trong môi trường kín gió. Đặt tỷ trọng kế vào mẫu. Đẩy tỷ trọng kế xuống khoảng 3 mm dưới mức mà tại đó tỷ trọng kế sẽ nổi và thả nó ra. Đọc tỷ trọng kế khi nó đứng yên, nổi tự do và nhiệt độ là 15,5 °C (60 °F). Số đọc đúng là điểm trên thang đo tỷ trọng kế mà ở đó bề mặt của chất lỏng cắt thang đo. Xác định điểm này bằng cách để mắt nhìn dưới mức chất lỏng và từ từ tăng lên cho đến ngang bề mặt, lúc đầu nhìn như hình elip bị vặn xoắn, xuất hiện rồi trở thành đường thẳng cắt thang đo tỷ trọng kế. Đọc khối lượng riêng Baumé.

24 Tính toán

24.1 Tính khối lượng riêng cho phép tính sau theo công thức sau.

$$\text{Khối lượng riêng} = \frac{145}{145 - \text{Be}'} \quad (5)$$

25 Báo cáo

25.1 Báo cáo khối lượng riêng Baumé chính xác đến 0,01 đơn vị.

26 Độ chụm và độ chệch

26.1 Các chỉ tiêu sau được sử dụng để đánh giá khả năng chấp nhận kết quả (xem Chú thích 6).

26.1.1 Độ lặp lại (chỉ một thí nghiệm viên) – độ lệch chuẩn đối với phép xác định đơn được đánh giá là 0,018 đơn vị tuyệt đối tại bậc tự do 48. Sự chênh lệch giữa hai phép xác định với độ tin cậy 95 % là 0,05 đơn vị tuyệt đối.

26.1.2 Độ chụm phòng thử nghiệm (trong cùng phòng thử nghiệm, tính biến thiên giữa các ngày) – độ lệch chuẩn của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi cùng một thí nghiệm viên vào các ngày khác nhau, được đánh giá là 0,016 đơn vị tuyệt đối tại bậc tự do 24. Sự chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy 95 % là 0,045 đơn vị tuyệt đối.

26.1.3 Độ tái lập (đa phòng thử nghiệm) – độ lệch chuẩn của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi các thí nghiệm viên trong các phòng thử nghiệm khác nhau, được đánh giá là 0,063 đơn vị tuyệt đối tại bậc tự do 7. Sự chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy 95 % là 0,18 đơn vị tuyệt đối.

CHÚ THÍCH 6: Các đánh giá độ chụm này trên cơ sở nghiên cứu phân tích liên phòng thử nghiệm được thực hiện vào năm 1963 trên ba mẫu có khối lượng riêng Baumé khoảng 61, 65 và 66 đơn vị. Một thí nghiệm viên của một trong mười phòng thử nghiệm thực hiện các phép xác định kép và lặp lại một ngày sau, tổng cộng là 104 phép xác định. Tiêu chuẩn ASTM E 180 được sử dụng để xây dựng các độ chụm này.

26.2 Do không có vật liệu chuẩn được chấp nhận để xác định độ chệch đối với khối lượng riêng Baume của axit sulfuric nên độ chệch của phương pháp thử này chưa xác định được.

CHẤT KHÔNG BAY HƠI

27 Phạm vi áp dụng

27.1 Phương pháp này quy định cách xác định khối lượng của chất không bay hơi trong axit sulfuric. Giới hạn dưới của phép xác định chất không bay hơi là 0,001 % khối lượng (khối lượng/khối lượng).

28 Tóm tắt phương pháp

28.1 Cho bay hơi và nung mẫu axit đã cân, sau đó cân phần cặn còn lại.

29 Thiết bị, dụng cụ

29.1 Đĩa bay hơi, bằng platin hoặc thạch anh, dung tích 150 mL.

29.2 Lò nung, duy trì ở nhiệt độ $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1472\text{ }^{\circ}\text{F} \pm 45\text{ }^{\circ}\text{F}$).

29.3 Kẹp chén nung.

30 Cách tiến hành

30.1 Làm sạch đĩa platin hoặc đĩa thạch anh (Chú thích 7 và 8) và nung trong lò nung ở nhiệt độ $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1472\text{ }^{\circ}\text{F} \pm 45\text{ }^{\circ}\text{F}$) ít nhất 10 min. Để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân đĩa chính xác đến 0,1 mg (Chú thích 9).

CHÚ THÍCH 7: Các đĩa platin hoặc đĩa thạch anh mới được sử dụng lần đầu nên đun sôi trong HCl (1+1) trong 10 min, sau đó rửa và nung trong lò ít nhất 1 h.

CHÚ THÍCH 8: Các đĩa thạch anh chỉ nên sử dụng cho vật liệu không bay hơi. Cặn còn lại trong mẫu có lượng lớn chất không bay hơi có thể nung trong đĩa.

CHÚ THÍCH 9: Các đĩa thạch anh nên để nguội ít nhất 45 min và các đĩa platin thì ít nhất 20 min trước khi cân.

30.2 Trộn mẫu bằng cách đảo ngược chai mẫu lặp đi lặp lại cho đến khi tất cả các chất rắn ở thể huyền phù.

CHÚ THÍCH 10: Điều quan trọng là mẫu được trộn đều và tất cả các chất rắn ở thể huyền phù đồng nhất sao cho có thể nhận được mẫu đại diện.

30.3 Chuyển mẫu đã cân có ít nhất 50 g, cân chính xác đến 0,1 g, hoặc mẫu đã cân có lượng mẫu vừa đủ để có được lượng cặn không nhỏ hơn 1 mg, vào đĩa bay hơi và cho bay hơi đến khô hoàn toàn trên bếp trong tủ hút. Sau khi bay hơi, nung mẫu trong lò nung trong 10 min. Trong quá trình thực hiện sử dụng kẹp chèn nung để xử lý đĩa bay hơi.

30.4 Để đĩa nguội đến nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm và nhanh chóng cân đĩa mẫu chính xác đến 0,1 mg.

31 Tính toán

31.1 Tính % khối lượng (khối lượng/khối lượng) chất không bay hơi như sau.

$$\text{Chất không bay hơi, \% khối lượng (khối lượng/khối lượng)} = \frac{(R - D)}{W} \times 100 \quad (6)$$

trong đó

R là khối lượng đĩa bay hơi và cặn, tính bằng g;

D là khối lượng đĩa bay hơi, tính bằng g;

W là khối lượng mẫu đã sử dụng, tính bằng g.

CHÚ THÍCH 11: Nếu giá trị này nhỏ hơn 0,0010 % khối lượng (khối lượng/khối lượng), báo cáo là nhỏ hơn 0,0010 % khối lượng (khối lượng/khối lượng).

32 Báo cáo

32.1 Báo cáo phần trăm chất không bay hơi chính xác đến 0,0001 % khối lượng (khối lượng/khối lượng).

33 Độ chụm và độ chệch

33.1 Các chỉ tiêu sau được sử dụng để đánh giá khả năng chấp nhận kết quả (xem Chú thích 12).

33.1.1 Độ lặp lại (chỉ một thí nghiệm viên) – độ lệch chuẩn đối với phép xác định đơn được đánh giá là giá trị trong Bảng 2 tại bậc tự do đã cho. Sự chênh lệch giữa hai phép xác định với độ tin cậy 95 % được nêu trong Bảng 2.

33.1.2 Độ chụm phòng thử nghiệm (trong cùng phòng thử nghiệm, tính biến thiên giữa các ngày) – độ lệch chuẩn của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi cùng một thí nghiệm viên vào các ngày khác nhau, được đánh giá là giá trị trong Bảng 2 tại bậc tự do đã cho. Sự chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy 95 % được nêu trong Bảng 2.

33.1.3 Độ tái lập (đa phòng thử nghiệm) – độ lệch chuẩn của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi các thí nghiệm viên trong các phòng thử nghiệm khác nhau, được đánh giá là giá trị trong Bảng 2 tại bậc tự do đã cho. Sự chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy 95 % được nêu trong Bảng 2.

CHÚ THÍCH 12: Các đánh giá độ chụm này trên cơ sở nghiên cứu phân tích liên phòng thử nghiệm được thực hiện vào năm 1963-1964 trên năm mẫu có chất không bay hơi khoảng 0,003; 0,005; 0,010; 0,014; 0,024 và 0,048 % khối lượng (khối lượng/khối lượng). Một thí nghiệm viên của một trong tám đến mười phòng thử nghiệm thực hiện các phép xác định kép và lặp lại một ngày sau. Tiêu chuẩn ASTM E 180 được sử dụng để xây dựng các độ chụm này.

33.2 Do không có vật liệu chuẩn được chấp nhận để xác định độ chệch đối với phép xác định chất không bay hơi của axit sulfuric, độ chệch của phương pháp thử này chưa xác định được.

Bảng 2 – Giá trị độ chụm chất không bay hơi

NVM, % khối lượng (khối lượng/khối lượng)	Độ lặp lại			Độ chụm phòng thử nghiệm			Độ tái lập		
	Độ lệch chuẩn	Bậc tự do	95 % đãi đo	Độ lệch chuẩn	Bậc tự do	95 % đãi đo	Độ lệch chuẩn	Bậc tự do	95 % đãi đo
0,003	0,0004	22	0,0010	0,0004	11	0,0010	0,0015	10	0,0040
0,004	0,0008	16	0,0023	0,0007	8	0,0019	0,0013	7	0,0036
0,01 đến 0,024	0,0015	54	0,0042	0,0009	27	0,0024	0,0013	7	0,0036
0,048	0,0009	20	0,0025	0,0013	10	0,0036	0,0046	9	0,0130

SẮT

34 Phạm vi áp dụng

34.1 Phương pháp này quy định cách xác định sắt trong axit sulfuric. Giới hạn dưới của phép xác định sắt là 0,0001 % khối lượng (khối lượng/khối lượng).

35 Tóm tắt phương pháp

35.1 Sắt bị khử và được xác định bằng cách đo màu với 1,10-phenanthrolin (octo-phenanthrolin), là chất tạo phức màu đỏ-cam với sắt ferro. Cường độ màu tạo thành được đo trong quang kế đã hiệu chuẩn bằng dung dịch sắt tiêu chuẩn.

36 Các ảnh hưởng

36.1 Phạm vi áp dụng của phương pháp thử này không thể mô tả quy trình để khắc phục tất cả các ảnh hưởng có thể gặp phải. Crom với lượng đáng kể có thể gây nhiễu do màu của ion cromic có hiệu ứng che. Đồng, antimon, coban, thủy ngân(I) và thiếc (II, III) ảnh hưởng ở nồng độ 10 µg/g (ppm) đến 50 µg/g (ppm). Cadimi, thủy ngân (II), kẽm và niken có thể ảnh hưởng nhưng có thể khắc phục bằng việc sử dụng lượng thuốc thử 1,10-phenanthrolin.

37 Thiết bị, dụng cụ

37.1 Quang kế, quang phổ kế quang điện hoặc quang kế lọc màu đo độ hấp thụ của dung dịch tại dải bước sóng từ 500 nm đến 525 nm.

37.2 Cuvet hấp thụ, có chiều dày 2 cm.

38 Thuốc thử

38.1 Amoni axetat – Dung dịch axit axetic

Hòa tan 100 g amoni axetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) trong khoảng 600 mL nước, lọc, thêm 200 mL axit axetic băng vào phân lọc và pha loãng đến 1 L.

38.2 Dung dịch amoni hydroxit (1+1)

Pha loãng đến 500 mL amononi hydroxit (NH_4OH) bằng 500 mL nước và lắc đều.

38.3 Giấy Congo đỏ.

38.4 Dung dịch hydroxylamin clohydrua (100 g/L)

Hòa tan 100 g hydroxylamin clohydrua ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) trong khoảng 600 mL nước, lọc và pha loãng đến 1 L.

38.5 Sắt, dung dịch tiêu chuẩn (1 mL = 0,01 mg Fe)¹⁾. Xem ASTM E 200.

38.6 Dung dịch 1,10-phenanthrolin (o-Phenanthrolin) (3 g/L)

Hòa tan 3 g octo-phenanthrolin monohydrat trong 500 mL nước, thêm 1 mL axit clohydric (HCl), lắc, lọc và pha loãng đến 1 L.

¹⁾ Thuốc thử này chỉ sử dụng để hiệu chuẩn.

39 Hiệu chuẩn

39.1 Dùng pipet lấy chính xác dãy các dung dịch sắt tiêu chuẩn vào bình định mức dung tích 100 mL như sau: 0, 2, 4, 8 và 10 mL. Thêm vào từng bình định mức thuốc thử sau theo trật tự, lắc sau mỗi lần thêm: 20 mL nước, 1 mL dung dịch hydroxylamin clohydrua, 5 mL dung dịch 1,10-phenanthrolin và NH_4OH (1+1) theo yêu cầu để đưa pH về 3,5 đến 4,0 (chỉ kiểm bằng giấy Congo đỏ). Thêm 5 mL dung dịch amoni axetat, pha loãng đến vạch bằng nước, lắc đều và để yên khoảng 15 min.

39.2 Đo độ hấp thụ của các dung dịch sử dụng quang kế tại bước sóng 510 nm hoặc quang kế lọc màu được trang bị bộ lọc trong dải từ 500 nm đến 525 nm, điều chỉnh quang kế về độ hấp thụ zero đối với phép thử trắng.

39.3 Trên giấy tọa độ, vẽ đồ thị độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn theo miligam sắt có mặt trên 100 mL dung dịch.

40 Cách tiến hành

40.1 Trộn mẫu bằng cách đảo ngược chai mẫu cho đến khi tất cả các chất rắn ở thể huyền phù (Chú thích 10).

40.2 Lắp cuống phễu dài 70 mm vào bình định mức dung tích 100 mL và thêm 50 mL nước (Chú thích 14). Lấy phễu ra và thêm từ từ, vừa thêm vừa khuấy, 1 g mẫu đã cân bằng cách trừ chính xác đến 0,001 g. Lấy khoảng 5 mL nước để rửa cổ bình định mức.

CHÚ THÍCH 14: Thực hiện việc lắp cuống phễu vào bình để giữ cho cổ của bình định mức khô và ngăn ngừa mẫu bắn tung tóe.

40.3 Thêm vào bình định mức các thuốc thử sau theo trật tự, lắc sau mỗi lần thêm: 1 mL dung dịch hydroxylamin clohydrua, 5 mL dung dịch 1,10-phenanthrolin và NH_4OH (1+1) theo yêu cầu để đưa pH của dung dịch về 3,5 đến 4,0 (chỉ kiểm bằng giấy Congo đỏ). Thêm 5 mL dung dịch amoni axetat, pha loãng đến vạch mức bằng nước, lắc kỹ và để yên khoảng 15 min.

40.4 Chuẩn bị dung dịch trắng, sử dụng tất cả các thuốc thử trừ mẫu. Để yên khoảng 15 min.

40.5 Xác định độ hấp thụ của mẫu tại bước sóng như sử dụng đối với đường chuẩn, hiệu chỉnh thiết bị tại độ hấp thụ zero bằng dung dịch mẫu trắng. Xác định từ đường chuẩn số miligam sắt tương ứng với độ hấp thụ của mẫu quan sát được.

CHÚ THÍCH 15: Nếu màu nhận được quá đậm nhưng vẫn nằm trong dải của đường chuẩn, lặp lại với lượng mẫu nhỏ hơn.

CHÚ THÍCH 16: Nếu màu nhận được nhạt hơn màu nhận được có 0,01 mg sắt, lặp lại như sau: chuyển 10 g mẫu, đã cân bằng cách trừ chính xác đến 0,01 g, vào cốc dung tích 50 mL và bay hơi đến gần khô hoàn toàn trên bếp trong tủ hút. Để nguội. Thêm 10 mL nước và 2 mL axit clohydric (khối lượng riêng 1,19) và gia nhiệt để hòa tan chất rắn. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 100 mL với lượng nước nhỏ nhất và tiến hành theo 40.3 bắt đầu với lượng gia tăng 1 mL dung dịch hydroxylamin clohydrua.

41 Tính toán

41.1 Tính % khối lượng (khối lượng/khối lượng) của sắt như sau (Chú thích 17).

$$\text{Sắt, \% khối lượng} = \frac{M}{W \times 1000} \times 100 \quad (7)$$

trong đó

M là lượng sắt nhận được từ đường chuẩn, tính bằng mg;

W là lượng mẫu đã sử dụng, tính bằng g.

CHÚ THÍCH 17: Nếu giá trị này nhỏ hơn 0,0001 % khối lượng (khối lượng/khối lượng), báo cáo là nhỏ hơn 0,0001 % khối lượng (khối lượng/khối lượng).

42 Báo cáo

42.1 Báo cáo % khối lượng (khối lượng/khối lượng) sắt chính xác đến 0,0001 % khối lượng (khối lượng/khối lượng).

43 Độ chụm và độ chệch

43.1 Các chỉ tiêu sau được sử dụng để đánh giá khả năng chấp nhận kết quả (xem Chú thích 18).

43.1.1 Độ lặp lại (chỉ một thí nghiệm viên) – độ lệch chuẩn đối với phép xác định đơn được đánh giá là 0,00018 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối tại bậc tự do 52. Sự chênh lệch giữa hai phép xác định với độ tin cậy 95 % là 0,0005 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối.

43.1.2 Độ chụm phòng thử nghiệm (trong cùng phòng thử nghiệm, tính biến thiên giữa các ngày) – độ lệch chuẩn của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi cùng một thí nghiệm viên vào các ngày khác nhau, được đánh giá là 0,00021 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối tại bậc tự do 28. Sự chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy 95 % là 0,0006 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối.

43.1.3 Độ tái lập (đa phòng thử nghiệm) – độ lệch chuẩn của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi các thí nghiệm viên trong các phòng thử nghiệm khác nhau, được đánh giá là 0,00034 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối tại bậc tự do 6. Sự chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy 95 % là 0,0009 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối.

CHÚ THÍCH 18: Các đánh giá độ chụm này trên cơ sở nghiên cứu phân tích liên phòng thử nghiệm được thực hiện vào năm 1963-1964 trên ba mẫu có chứa khoảng 0,004, 0,005 và 0,008 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) sắt. Một thí nghiệm viên của một trong chín phòng thử nghiệm thực hiện các phép xác định kép và lặp lại một ngày sau, tổng cộng là 108 phép xác định. Tiêu chuẩn ASTM E 180 được sử dụng để xây dựng các độ chụm này.

Một mẫu, chứa khoảng 0,0003 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) sắt và được phân tích bởi một thí nghiệm viên của một trong tám phòng thử nghiệm đối với tổng số 32 phép xác định, cho dữ liệu độ chụm sau:

Độ lặp lại (chỉ một thí nghiệm viên) – độ lệch chuẩn đối với phép xác định đơn được đánh giá là 0,000041 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối tại bậc tự do 16. Sự chênh lệch giữa hai phép xác định với độ tin cậy 95 % là 0,0001 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối.

Độ chụm phòng thử nghiệm (trong cùng phòng thử nghiệm, tính biến thiên giữa các ngày) – độ lệch chuẩn của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi cùng một thí nghiệm viên vào các ngày khác nhau, được đánh giá là 0,000051 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối tại bậc tự do 8. Sự chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy 95 % là 0,0001 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối.

Độ tái lập (đa phòng thử nghiệm) – độ lệch chuẩn của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi các thí nghiệm viên trong các phòng thử nghiệm khác nhau, được đánh giá là 0,00014 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối tại bậc tự do 7. Sự chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy 95 % là 0,0004 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tuyệt đối.

43.1.4 Trên 0,01 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) sắt, độ chụm thấp vì khó khăn trong lấy mẫu.

43.2 Vì không có vật liệu chuẩn được chấp nhận để xác định độ chệch đối với phương pháp xác định hàm lượng sắt của axit sulfuric nên độ chệch của phương pháp thử này chưa xác định được.

SULFUA DIOXIT

44 Phạm vi áp dụng

44.1 Phương pháp này quy định cách xác định sulfura dioxit tự do hòa tan trong axit sulfuric. Giới hạn dưới của phép xác định sulfua dioxit là 0,002 % khối lượng (khối lượng/khối lượng):

45 Tóm tắt phương pháp

45.1 Sulfua dioxit được lấy ra khỏi mẫu axit sulfuric bằng dòng khí nitơ. Sulfua dioxit đã lấy ra được hấp thụ trong dung dịch kiềm, xử lý bằng lượng dư dung dịch iodat-iot và lượng dư được chuẩn độ bằng natri thiosulfat.

46 Thiết bị, dụng cụ

46.1 Chuỗi thoát khí và hấp thụ, gồm có,

46.1.1 Nguồn khí nitơ tinh khiết, được nối với

46.1.2 Bình rửa khí Drechsel, dung tích 125 ml, được nối như là bẫy an toàn để ngăn axit hút trở lại, được nối với

46.1.3 Bình rửa khí Drechsel, dung tích 125 ml, có đĩa thủy tinh trên ống dẫn vào, được nối với

46.1.4 Bình rửa khí Drechsel, dung tích 250 ml, có đĩa thủy tinh trên ống dẫn vào.

47 Thuốc thử

47.1 Dung dịch kali iodat - kali iodua (khoảng 0,1 N)

Hòa tan 4 g kali iodat (KIO_3) và 100 g kali iodua (KI) trong nước và pha loãng đến 1 L nước.

47.2 Dung dịch natri hydroxit (4 g/L)

TCVN 5719-2 : 2009

Hòa tan 4 g natri hydroxit (NaOH) trong nước và pha loãng đến 1 L.

47.3 Natri thiosulfat, dung dịch tiêu chuẩn (0,1 N) – Xem ASTM E 200.

47.4 Natri thiosulfat, dung dịch tiêu chuẩn (0,1 N)

Dùng pipet lấy 100 mL dung dịch natri thiosulfat 0,1 N ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) cho vào bình định mức dung tích 1 L, pha loãng đến vạch mức bằng nước. Nồng độ đương lượng chính xác của dung dịch là 0,1 N.

47.5 Dung dịch chất chỉ thị tinh bột (10 g/L)

Trộn 1 g tinh bột tan được với 5 mg thủy ngân iodua đỏ và nước lạnh vừa đủ để tạo thành bột nhão, rót từ từ, với tốc độ khuấy không đổi, vào 100 mL nước đang sôi. Đun sôi hỗn hợp trong lúc đang khuấy cho đến khi nhận được chất lỏng trong. Để nguội trước khi dùng.

47.6 Axit sulfuric (1+5)

Trộn cẩn thận trong khi khuấy, 1 thể tích axit sulfuric đậm đặc (H_2SO_4 , khối lượng riêng 1,84) với 5 thể tích nước.

48 Cách tiến hành

48.1 Thổi khí nitơ đầy bình an toàn.

48.2 Từ ống đong có chia vạch, chuyển khoảng 50 mL mẫu vào bình Drechsel dung tích 125 mL và nối với bình an toàn. Ghi thể tích mẫu đã sử dụng, *V*.

48.3 Cho khoảng 100 mL dung dịch NaOH vào bình Drechsel dung tích 250 mL và nối với bình Drechsel dung tích 125 mL.

48.4 Cho khí nitơ đi qua thiết bị với tốc độ khoảng 20 L/h trong 3 h.

48.5 Tháo bình chứa dung dịch NaOH và ngắt dòng nitơ. Rửa sạch ống bình cầu bằng nước vào bình, dùng pipet lấy 5 mL dung dịch KIO_3 -KI vào bình và lắc đều.

48.6 Thêm 5 mL H_2SO_4 (1+5) và 2 mL dung dịch chất chỉ thị tinh bột và chuẩn độ với dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N cho đến khi màu xanh bị mất. Ghi lại thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã sử dụng, *A*. (Nếu màu xanh không rõ ràng, lặp lại quá trình với 25 mL mẫu).

48.7 Lặp lại toàn bộ quá trình, thay thế 50 mL nước cho mẫu trong bình Drechsel dung tích 125 mL. Ghi thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã sử dụng, *B*.

48.8 Nếu chuẩn độ trắng dung dịch mẫu cần nhiều hơn 30 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lặp lại cả hai phép xác định trắng và mẫu, chỉ sử dụng 2 mL dung dịch KIO_3 -KI.

49 Tính toán

49.1 Tính % khối lượng của sulfua dioxit như sau (Chú thích 19).

$$\text{Sulfua dioxit, \% khối lượng (khối lượng/khối lượng)} = \frac{(B - A) \times N \times 0,032}{V \times spgr} \times 100 \quad (8)$$

trong đó

B là thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cần để chuẩn độ dung dịch trắng, tính bằng mL;

A là thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cần để chuẩn độ dung dịch mẫu, tính bằng mL;

N là nồng độ đương lượng N của dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

V là lượng mẫu đã sử dụng, tính bằng mL.

CHÚ THÍCH 19: Nếu giá trị này là nhỏ hơn 0,002 % khối lượng (khối lượng/khối lượng), báo cáo là nhỏ hơn 0,002 % khối lượng (khối lượng/khối lượng).

50 Báo cáo

50.1 Báo cáo % khối lượng (khối lượng/khối lượng) của sulfua dioxit chính xác đến 0,01 % khối lượng (khối lượng/khối lượng).

51 Độ chụm và độ chệch

51.1 Các chỉ tiêu sau được sử dụng để đánh giá khả năng chấp nhận kết quả (xem Chú thích 20).

51.1.1 Độ lặp lại (chỉ một thí nghiệm viên) – hệ số biến thiên đối với phép xác định đơn được đánh giá là 10,1 % tương đối tại bậc tự do 42. Sự chênh lệch giữa hai phép xác định với độ tin cậy là 28 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tương đối.

51.1.2 Độ chụm phòng thử nghiệm (trong cùng phòng thử nghiệm, tính biến thiên giữa các ngày) – hệ số biến thiên của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi cùng một thí nghiệm viên vào các ngày khác nhau, được đánh giá là 7,45 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tương đối tại bậc tự do 21. Sự chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy là 21 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tương đối.

51.1.3 Độ tái lập (đa phòng thử nghiệm) – hệ số biến thiên của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi các thí nghiệm viên trong các phòng thử nghiệm khác nhau, được đánh giá là 15,7 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tương đối với bậc tự do 6. Sự chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy là 44 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) tương đối.

CHÚ THÍCH 20: Các đánh giá độ chụm này trên cơ sở nghiên cứu phân tích liên phòng thử nghiệm được thực hiện vào năm 1967 trên ba mẫu có chứa khoảng 0,004, 0,008 và 0,016 % khối lượng (khối lượng/khối lượng) sulfua dioxit. Một thí nghiệm viên của một trong bảy phòng thử nghiệm thực hiện các phép xác định kép và lặp lại một ngày sau, tổng cộng là 84 phép xác định. Tiêu chuẩn ASTM E 180 được sử dụng để xây dựng các độ chụm này.

51.2 Vì không có vật liệu chuẩn chấp nhận để xác định độ chệch đối với hàm lượng sulfua dioxit của axit sulfuric, độ chệch của phương pháp thử này chưa xác định được.

ASEN

52 Phạm vi áp dụng

52.1 Phương pháp này quy định cách đo màu xác định asen trong axit sulfuric. Giới hạn dưới của phép xác định là 0,01 µg/g (ppm) asen.

53 Tóm tắt phương pháp

53.1 Asen bị khử về khí asin. Khí asin được hấp thụ trong dung dịch pyridin của bạc dietyldithiocacamat, tạo thành phức màu đỏ, cường độ của màu được đo trên quang kế.

54 Các ảnh hưởng

54.1 Antimon bị khử về stibin. Stibin phản ứng với thuốc thử. Màu sinh ra hơi khác với màu được sinh ra bởi asin.

55 Thiết bị, dụng cụ

55.1 Cuvet hấp thụ, chiều dày 2 cm.

CHÚ THÍCH 21: Quy trình này được viết cho cuvet có chiều dày 2 cm. Cũng có thể sử dụng cuvet có kích thước khác, miễn là điều chỉnh phù hợp với lượng mẫu và thuốc thử đã sử dụng.

55.2 Máy phát asen (Hình 3)

55.3 Bình định mức, có nút thủy tinh nhám, dung tích 10 mL.

55.4 Quang kế, quang phổ kế quang điện hoặc quang kế lọc màu, đo được bước sóng hấp thụ của dung dịch trong dải từ 500 nm đến 575 nm.

56 Thuốc thử (Chú thích 22)

CHÚ THÍCH 22: Tất cả các thuốc thử và nước sử dụng trong phép xác định asen theo phương pháp thử này nên rất nghèo asen, đặc biệt là kẽm. Nếu NaNO₃ giàu asen, thay thế 0,1 g NaNO₃ bằng 5 giọt HNO₃ (khối lượng riêng 1,42).

56.1 Asen, dung dịch tiêu chuẩn (1 mL = 0,001 mg As) – Xem ASTM E 200.

56.2 Axit clohydric (HCl) (khối lượng riêng 1,189), đậm đặc.

56.3 Bông thủy tinh tẩm chì axetat

Hòa tan 100 g chì axetat trihydrat [Pb(C₂H₃O₂)₂.2H₂O] trong 200 mL nước. Bảo hòa bông thủy tinh bằng dung dịch, loại bỏ lượng dung dịch dư và để khô chân không đến nhiệt độ phòng. Bảo quản bông tẩm trong lọ có nắp.

56.4 Dung dịch chất chỉ thị metyl đỏ (5 g/L)

Hòa tan 5 g metyl đỏ trong 1 L etanol (95 %).

56.5 Dung dịch kali iodua (100 g/L)

Hòa tan 100 g kali iodua (KI) trong khoảng 750 mL nước, lọc và pha loãng đến 1 L.

56.6 Pyridin (C₅H₅N)

Thuốc thử phải trong suốt.

56.7 Dung dịch bạc dietyldithiocacbammat [(C₂H₅)₂.NSCSAg] (5 g/L pyridin)

Hòa tan 1 g bạc dietyldithiocacbammat trong 200 mL pyridin. Bảo quản trong chai sẫm màu. Sử dụng trong một tháng.

56.8 Natri clorua (NaCl).**56.9** Dung dịch natri hydroxit (100 g/L)

Hòa tan 100 g natri hydroxit (NaOH) trong nước và pha loãng đến 1 L bằng nước.

56.10 Natri nitrat (NaNO₃).**56.11** Dung dịch thiếc clorua (400 g/L)

Hòa tan 40 g thiếc clorua dihydrat (SnCl₂.2H₂O) trong hỗn hợp gồm 25 mL nước và 75 mL HCl (khối lượng riêng 1,19).

56.12 Kẽm, có kích thước hạt 20 mesh.**57** Hiệu chuẩn

57.1 Dùng pipet lấy 0, 1, 3, 5, 10 và 15 mL dung dịch tiêu chuẩn asen (Chú thích 23) vào dãy các bình sinh dung tích 125 mL. Pha loãng từng bình đến 35 mL bằng nước. Thêm 5 mL HCl, 2 mL dung dịch KI và 8 giọt dung dịch SnCl₂ (Chú thích 24). Lắc đều dung dịch và để yên trong 15 min để đảm bảo khử hoàn toàn asen về dạng hóa trị 3.

57.2 Gói ống lọc khí đối với từng bình có bông thủy tinh tẩm chì axetat và làm ẩm bằng 1 giọt dung dịch chì axetat. Bôi trơn côn tiêu chuẩn, bi và joăng ống nối bằng dầu bôi trơn²⁾ và lắp vào bộ lọc khí-hấp thụ. Không gắn bộ lọc khí-hấp thụ vào bình sinh. Dùng pipet lấy 3 mL dung dịch bạc dietyldithiocacbammat vào từng phần hấp thụ. Dùng phễu rót bột, thêm nhanh 3,0 g kẽm vào từng bình. Ngay lập tức gắn bộ lọc khí-hấp thụ vào bình sinh và để yên trong 30 min.

²⁾ Dầu bôi trơn phải không tan trong pyridin.

57.3 Chuyển các dung dịch từ các phản hấp thụ vào bình định mức riêng rẽ, khô có dung tích 10 mL. Rửa từng phản hấp thụ bằng pyridin và chuyển phần nước rửa vào cùng bình. Dùng pyridin định mức đến thể tích và lắc đều.

57.4 Đo độ hấp thụ của các dung dịch sử dụng quang kế có bước sóng đặt ở 560 nm hoặc quang kế lọc màu có bộ lọc ở dải từ 500 nm đến 575 nm, điều chỉnh quang kế về giá trị hấp thụ zero đối với phép thử trắng.

57.5 Trên giấy đồ thị vẽ độ hấp thụ của các dung dịch hiệu chuẩn theo số miligam của asen có mặt trong 10 mL.

CHÚ THÍCH 23: Tất cả các dụng cụ thủy tinh mới phải được làm sạch bằng H₂SO₄ đậm đặc, nóng, rửa bằng nước, rửa bằng axeton và làm khô. Nếu dụng cụ thủy tinh được bảo quản chỉ để xác định asen, có thể bỏ qua H₂SO₄ trong lần rửa tiếp theo.

CHÚ THÍCH 24: Lượng SnCl₂ dư quá nhiều sẽ làm hao hụt asen do bị khử về asen nguyên tố.

58 Cách tiến hành

58.1 Từ ống đong có chia vạch, chuyển khoảng 50 mL mẫu vào cốc dung tích 100 mL. Ghi thể tích được lấy, V. Thêm khoảng 0,1 g NaNO₃ và 0,1 g NaCl và làm bay hơi trên bếp trong tủ hút cho đến khô hoàn toàn.

58.2 Rửa mẫu trong bình sinh bằng lượng nhỏ nước. Tổng thể tích không quá 30 mL.

58.3 Thêm 1 giọt dung dịch chất chỉ thị metyl đỏ và thêm từng giọt dung dịch NaOH cho đến khi dung dịch chỉ là kiềm (màu vàng). Pha loãng đến 35 mL bằng nước.

58.4 Thêm 5 mL HCl, 2 mL dung dịch KI và 8 giọt dung dịch SnCl₂. Lắc đều dung dịch và để yên trong 15 min.

58.5 Gói ống lọc khí đối với từng bình có bông thủy tinh tẩm chỉ axetat và làm ẩm bằng 1 giọt dung dịch chỉ axetat. Bôi trơn côn tiêu chuẩn, bi và joăng ống nối bằng dầu bôi trơn và lắp vào bộ lọc khí-hấp thụ. Không gắn bộ lọc khí-hấp thụ vào bình sinh. Dùng pipet lấy 3 mL dung dịch bạc dietyldithiocacamat vào phản hấp thụ. Dùng phễu rót bột, thêm nhanh 3,0 g kẽm vào bình. Ngay lập tức gắn bộ lọc khí-hấp thụ vào bình sinh và để yên trong 30 min.

58.6 Chuyển dung dịch từ phản hấp thụ vào bình định mức khô có dung tích 10 mL. Rửa phản hấp thụ bằng pyridin và chuyển phần nước rửa vào cùng bình. Dùng pyridin định mức đến thể tích và lắc đều.

58.7 Xác định độ hấp thụ của mẫu tại cùng bước sóng đã sử dụng đối với đường chuẩn, hiệu chỉnh trắng thiết bị tại hệ số hấp thụ zero bằng dung dịch trắng. Xác định từ đường chuẩn số miligam asen tương ứng với độ hấp thụ được quan sát.

CHÚ THÍCH 25: Nếu màu nhận được quá mạnh nằm trong dải đường chuẩn, lặp lại với lượng mẫu ít hơn.

59 Tính toán

59.1 Tính $\mu\text{g/g}$ (ppm) asen theo công thức sau (Chú thích 26).

$$\text{Asen, } \mu\text{g/g (ppm)} = \frac{M \times 1000}{W \times spgr} \quad (9)$$

trong đó

M là lượng asen tìm thấy từ đường chuẩn, tính bằng mg;

W là lượng mẫu, tính bằng g.

CHÚ THÍCH 26: Nếu giá trị này nhỏ hơn 0,01 $\mu\text{g/g}$ (ppm), báo cáo là nhỏ hơn 0,01 $\mu\text{g/g}$ (ppm).

60 Báo cáo

60.1 Báo cáo $\mu\text{g/g}$ (ppm) asen chính xác đến 0,01 $\mu\text{g/g}$ (ppm).

61 Độ chụm và độ chệch

61.1 Các chỉ tiêu sau được sử dụng để đánh giá khả năng chấp nhận kết quả (xem Chú thích 27).

61.1.1 Độ lặp lại (chỉ một thí nghiệm viên) – độ lệch chuẩn đối với phép xác định đơn được đánh giá là giá trị trong Bảng 3 tại bậc tự do đã cho. Sự chênh lệch giữa hai phép định với độ tin cậy 95 % cho trong Bảng 3.

61.1.2 Độ chụm phòng thử nghiệm (trong cùng phòng thử nghiệm, tính biến thiên giữa các ngày) – độ lệch chuẩn của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi cùng một thí nghiệm viên vào các ngày khác nhau, được đánh giá là giá trị trong Bảng 3 tại bậc tự do đã cho. Sự chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy 95 % cho trong Bảng 3.

61.1.3 Độ tái lập (đa phòng thử nghiệm) – độ lệch chuẩn của các kết quả (kết quả trung bình của mỗi cặp), nhận được bởi các thí nghiệm viên trong các phòng thử nghiệm khác nhau, được đánh giá là giá trị trong Bảng 3 tại bậc tự do đã cho. Sự chênh lệch giữa hai kết quả trung bình với độ tin cậy 95 % cho trong Bảng 3.

CHÚ THÍCH 27: Các đánh giá độ chụm này trên cơ sở nghiên cứu phân tích liên phòng thử nghiệm được thực hiện vào năm 1967 trên hai mẫu có chứa khoảng 0,06 và 0,6 $\mu\text{g/g}$ (ppm) asen. Một thí nghiệm viên của một trong tám phòng thử nghiệm thực hiện các phép xác định kép và lặp lại một ngày sau, đối với tổng số 32 phép xác định. Tiêu chuẩn ASTM E 180 được sử dụng để xây dựng các độ chụm này.

Một mẫu, có chứa khoảng 0,01 $\mu\text{g/g}$ (ppm) asen, được phân tích bởi một thí nghiệm viên của một trong tám phòng thử nghiệm với tổng số 32 phép xác định. Dữ liệu có được tại mức là không tin cậy vì hàm lượng asen ở giới hạn của độ nhạy của phương pháp thử này.

61.2 Vì không có vật liệu chuẩn chấp nhận để xác định độ chệch đối với hàm lượng asen của axit sulfuric, độ chệch của phương pháp thử này chưa xác định được.

Bảng 3 – Giá trị độ chụm asen

Mức, µg/g (ppm)	Độ lặp lại			Độ chụm phòng thử nghiệm			Độ tái lập		
	Độ lệch chuẩn	Bậc tự do	95 % giới hạn	Độ lệch chuẩn	Bậc tự do	95 % giới hạn	Độ lệch chuẩn	Bậc tự do	95 % giới hạn
0,06	0,0069	16	0,02	0,0052	8	0,01	0,018	7	0,05
0,6	0,040	14	0,11	0,028	7	0,08	0,134	6	0,37