

<p>Cộng hòa Xã hội chủ nghĩa Việt nam</p> <p>Ủy ban Khoa học và kỹ thuật Nhà nước</p> <p>Cục Tiêu chuẩn</p>	<p>GANG THÉP</p> <p>Phương pháp phân tích hóa học Xác định hàm lượng crom</p>	<p>TCVN 1812 - 76</p> <hr/> <p>Nhóm B</p>
---	--	---

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích để xác định hàm lượng crom khi:

Hàm lượng crom nhỏ hơn 0,5%: theo phương pháp so màu

Hàm lượng crom lớn hơn 0,5%: theo phương pháp chuẩn độ điện thế.

1. QUY ĐỊNH CHUNG

Theo TCVN 1811 - 76.

2. PHƯƠNG PHÁP SO MÀU

2.1. Nguyên tắc

Oxy hóa difenylacacbazit bằng crom (VI) trong môi trường axit sunfuric và đo cường độ màu tím đỏ của hợp chất tạo thành.

Sắt, niken, mangan và các nguyên tố khác cản trở việc xác định được tách loại bằng natri cacbonat.

2.2. Thiết bị và hóa chất

Máy so màu và các phụ tùng kèm theo.

Axit clohydric (d = 1,19);

Axit nitric (d = 1,40);

Axit sunfuric (d = 1,84);

Axit sunfuric (d = 1,84), dung dịch pha loãng (1:1) và (1:4);

Kali pemanganat, dung dịch 1%;

<p>Phòng thí nghiệm trung tâm Công ty gang thép Thái nguyên biên soạn</p>	<p>Ủy ban Khoa học và Kỹ thuật Nhà nước duyet y ngày 11-11-1976</p>	<p>Có hiệu lực từ 1-1-1978</p>
---	---	------------------------------------

Natri cacbonat khan, dung dịch 20 % ;

Rượu etylic nguyên chất ;

Difenylacacbazit, dung dịch 1% : hòa tan 1 g difenylacacbazit trong 100 ml axeton tinh khiết. Dung dịch sử dụng khi mới pha ;

Kali bicromat, cách chuẩn bị như sau :

Dung dịch A : hòa tan 0,2829 g kali bicromat mới kết tinh lại và làm khô ở 170°C đến khối lượng không đổi vào 200 ml nước. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 lít, thêm nước đến vạch, lắc kỹ. 1 ml dung dịch chứa 0,0001 g crom ;

Dung dịch B : lấy 100 ml dung dịch A cho vào bình định mức dung tích 1 lít, thêm nước đến vạch, lắc kỹ, 1 ml dung dịch chứa 0,00001 g crom.

2.3. Cách tiến hành

Cân 0,2 g mẫu vào bình nón dung tích 100 ml. Thêm vào đó 10 ml axit clohidric ; đun nóng để hòa tan mẫu. Cần thận nhỏ từng giọt axit nitric đến khi ngừng sủi bọt ; cho dư 2 - 3 ml ; đun tiếp để đuổi nitơ oxit. Làm lạnh dung dịch, thêm 5 ml axit sunfuric (1 : 1) bốc hơi đến xuất hiện khói trắng.

Làm lạnh dung dịch, thêm 25 - 30 ml nước, đun nóng để hòa tan muối. Rót vào dung dịch đang nóng 2 - 3 ml dung dịch kali pemanganat (dung dịch kali pemanganat đã được đun sôi trước) tiếp tục đun đến lắng kết tủa mangan dioxyt. Pha loãng dung dịch bằng 40 - 50 ml nước ; cần thận thêm từng lượng nhỏ 30 ml dung dịch natri cacbonat. Làm lạnh kết tủa và dung dịch rồi chuyển vào bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước đến vạch, lắc kỹ. Lọc dung dịch qua hai lớp giấy lọc định lượng chảy nhanh vào bình khô ; bỏ phần dung dịch lọc đầu.

Lấy 25 ml dung dịch lọc thu được (khi hàm lượng crom từ 0,01 - 0,06%) hoặc 5 ml (khi hàm lượng crom từ 0,06 - 0,30 %) cho vào bình định mức dung tích 100 ml. Thêm vào đó 3 ml axit sunfuric (1 : 4) ; để nguội. Thêm 5 ml dung dịch difenylacacbazit, thêm nước đến vạch, lắc kỹ. Sau 5 phút đo mật độ quang của dung dịch trong cuvet có chiều dày thích hợp ở vùng truyền sóng 533 nm (kính màu lục). Lấy

dung dịch thí nghiệm trắng làm dung dịch so sánh. Hàm lượng crom trong mẫu được tính theo phương pháp đường chuẩn.

2.4. Xây dựng đường chuẩn

Cho vào 6 bình định mức dung tích 250 ml lần lượt: 2; 4; 6; 8; 10; 12 ml dung dịch tiêu chuẩn B; tương ứng với 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 và 0,06 % crom khi lượng cân mẫu là 0,2 g và phần dung dịch lấy ra là 25 ml. Thêm nước vào các bình đến vạch, lắc đều.

Từ mỗi bình trên lấy ra 25 ml và chuyển sang 6 bình định mức dung tích 100 ml. Thêm vào mỗi bình 3 ml axit sunfuric (1 : 4); 5 ml dung dịch difenylacacbazit; lắc đều; thêm nước đến vạch, lại lắc đều. Tiếp tục tiến hành như đã trình bày ở phần 2.3.

Chuẩn bị dung dịch so sánh: cho vào bình định mức dung tích 100 ml 25 - 30 ml nước, 3 ml axit sunfuric (1 : 4); 5 ml dung dịch difenylacacbazit; thêm nước đến vạch, lắc đều. Tiếp tục tiến hành như phần 2.3.

Từ hàm lượng crom và mật độ quang tương ứng vẽ đường chuẩn.

2.5. Cách tính kết quả

Khi hàm lượng crom từ 0,01 - 0,06 % (lượng cân là 0,2 gam; phần dung dịch lấy ra là 25 ml) hàm lượng crom trong mẫu tìm theo đường chuẩn.

Khi hàm lượng crom từ 0,06 đến 0,30 % (lượng cân là 0,2 gam, phần dung dịch lấy ra là 5 ml) lấy hàm lượng crom tìm theo đường chuẩn rồi nhân với 5.

Khi hàm lượng crom trên 0,30% (lượng cân là 0,1 g, phần dung dịch lấy ra là 5 ml) lấy hàm lượng crom tìm được theo đường chuẩn rồi nhân với 10.

3. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ĐIỆN THẾ

3.1. Nguyên tắc

Oxy hóa crom (III) bằng amoni pesunfat có bạc nitrat làm xúc tác trong môi trường axit đến crom (VI). Chuẩn độ theo muối Mo bằng phương pháp điện thế.

Vanadi (nếu có) trong mẫu cũng sẽ bị oxy hóa và cũng tham gia trong quá trình chuẩn độ. Dùng kali pemanganat

khử vanadi về hóa trị ban đầu và chuẩn độ lại bằng muối Mo. Từ hiệu số thể tích muối Mo của hai lần chuẩn độ tính hàm lượng crom chứa trong mẫu.

Mangan chứa trong mẫu cũng bị oxy hóa đến axit pemanganic và bị phân hủy bằng natri clorua.

Vonfam có trong mẫu sẽ cản trở quá trình xác định. Do đó phải tiến hành tách loại vonfam trước khi tiến hành chuẩn độ.

3.2. Thiết bị và hóa chất

Máy chuẩn độ điện thế gồm phần chuẩn độ và phần đo.

Hỗn hợp axit để hòa tan mẫu: gồm 80 ml axit photphoric ($d = 1,70$) và 160 ml axit sunfuric ($d = 1,84$), thêm nước đến 1 lít;

Axit clohidric ($d = 1,19$), dung dịch pha loãng (1:4);

Axit sunfuric ($d = 1,84$), dung dịch pha loãng (1:4); (1:100);

Axit nitric ($d = 1,40$);

Axit flohidric, dung dịch 40%;

Bạc nitrat, dung dịch 0,5 %;

Amoni pesunfat, dung dịch 50% mới pha;

Natri clorua, dung dịch 10 %;

Mangan sunfat, dung dịch 2 %;

Kali pemanganat, dung dịch 2,5 %;

Kali nitrit, dung dịch 0,3 %;

Urê;

Kali bicromat, dung dịch chuẩn độ 0,1 N: hòa tan 4,9035 g kali bicromat trong một lít nước cất hai lần, lắc đều;

Muối Mo, dung dịch chuẩn độ 0,1 N: hòa tan 40 g muối Mo tinh thể $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 400 ml nước; thêm 50 ml axit sunfuric ($d = 1,84$); thêm nước đến vạch, lắc kỹ.

3.3. Cách tiến hành

3.3.1. Thép không chứa vonfam

Lấy lượng cân mẫu theo bảng 1

Bảng 1

Hàm lượng crom, %	Lượng cân mẫu, g
Từ 0,11 đến 3,00	2
» 3,01 — 6,00	1
» 6,01 — 12,00	0,5
» 12,01 — 24,00	0,25
» 24,01 — 30,00	0,2

Khi hàm lượng crom vượt quá 30 %, lấy một phần tương ứng từ 500 ml dung dịch pha từ 0,5 g mẫu.

Hòa tan mẫu trong bình nón dung tích 750 ml bằng 60 ml hỗn hợp axit (khi lượng cân lớn hơn 2g, lấy lượng axit tương ứng lớn hơn). Đun trên bếp cách cát đến khi xuất hiện khói trắng của lưu huỳnh trioxit. Cần thận pha loãng dung dịch bằng nước và oxy hóa bằng từng giọt axit nitric ($d = 1,40$) đến khi ngừng sủi bọt. Đun tiếp đến xuất hiện khói trắng của axit sunfuric.

Đề nguội dung dịch; thêm nước đến thể tích khoảng 200 ml; tiếp tục đun sôi để hòa tan hết muối.

Nếu trong dung dịch có cacbua không tan thì đem lọc, thêm vào phễu lọc ít bột giấy lọc. Rửa kết tủa 6 lần bằng nước nóng 60 – 70°C. Cặn và giấy lọc sấy khô trong chén bạch kim và tro hóa. Sau đó thêm vào chén 0,5 ml dung dịch axit sunfuric (1:4) và 0,5 ml axit flohidric; cô đến xuất hiện khói trắng. Nung chảy cặn trong chén với khoảng 3g kali piro sunfat trên ngọn lửa nhỏ. Đề nguội. Hòa tan chất chảy trong chén bằng nước vào cốc dung tích 250 ml trên bếp cách cát. Tráng lại chén bằng nước nóng. Lượng dung dịch này gộp chung với phần dung dịch trong bình nón trên. Thêm vào bình nón 10 ml dung dịch bạc nitrat; 20 – 30 ml amoni pesunfat và vài viên bi thủy tinh để khi sôi tránh bắn dung dịch ra ngoài. Đậy bình bằng mặt kính đồng hồ và đun ở 70°C đến khi xuất hiện màu tím của kali pemanganat.

Trường hợp hàm lượng mangan trong mẫu quá ít, không đủ hiện màu, thêm vào dung dịch 5 ml dung dịch mangan

sunfat; tiếp tục đun sôi để phân hủy amoni pesunfat (đến khi ngừng sủi bọt khí). Sau đó thêm 5 ml dung dịch natri clorua để khử axit pemanganic; đun dung dịch 3 phút để đuổi khí clo. Nếu lúc này dung dịch vẫn chưa có màu vàng (màu của kali bicromat) thì thêm 2 – 3 ml natri clorua; đun đến khi xuất hiện màu vàng và kết tủa trắng của bạc clorua. Lấy ra, làm lạnh dung dịch dưới vòi nước chảy.

Thêm nước vào dung dịch đến thể tích khoảng 350—400 ml. Chuyển toàn bộ dung dịch vào cốc để chuẩn độ với muối Mo; điểm tương đương xác định bằng phương pháp điện thế. Thể tích muối Mo tiêu tốn khi chuẩn độ tương ứng với tổng hàm lượng crom và vanadi (nếu có) chứa trong mẫu (V_1).

Tiến hành xác định hàm lượng vanadi như sau:

Thêm vào dung dịch đã chuẩn độ lần đầu từng giọt kali pemanganat đến khi có màu tím nhạt bền vững; cho dư 3 ml. Khuấy dung dịch liên tục trong 2 phút ở 20°C để vanadi bị oxy hóa hoàn toàn. Khử kali pemanganat thừa bằng vài giọt kali nitrit đến khi mất màu. Khử lượng nitrit thừa bằng 2 g urê. Khi thế điện cực đã ổn định, tiến hành chuẩn độ bằng muối Mo lần thứ hai. Thể tích muối Mo tiêu tốn tương ứng với hàm lượng vanadi chứa trong mẫu (V_2).

Hệ số F — tỷ số giữa thể tích dung dịch kali bicromat 0,1 N và muối Mo được xác định theo phương pháp chuẩn độ điện thế như sau:

Lấy một lượng hỗn hợp axit bằng lượng đã dùng để hòa tan mẫu và tổng lượng thể tích muối Mo đã tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ ở phần 3.3.1. đem chuẩn độ lại bằng dung dịch kali bicromat 0,1 N. Sau đó, tính F theo công thức sau:

$$F = \frac{V_2}{V_1}$$

trong đó:

V_2 — thể tích dung dịch kali bicromat 0,1 N tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ, tính bằng ml;

V_1 — thể tích dung dịch muối Mo, tính bằng ml.

3.3.2. Thép chứa vonfam

Lấy lượng cân mẫu theo bảng 1.

Hòa tan mẫu trong cốc dung tích 600 ml bằng 80 ml axit clohidric (1:4) ở 90°C. Oxy hóa dung dịch bằng từng giọt axit nitric ($d = 1,40$); đun sôi 30 phút. Kết tủa axit vonfamic nhận được có màu vàng sạch. Nếu chưa sạch, thêm 1-1,5 ml axit nitric ($d = 1,40$) và tiếp tục đun sôi. Lọc kết tủa, cho lên giấy lọc một ít bột giấy lọc. Rửa kết tủa bằng axit sunfuric (1:100), vớt bỏ kết tủa và giấy lọc.

Thêm vào dung dịch lọc 60 ml hỗn hợp axit để hòa tan mẫu, đun sôi đến xuất hiện khói trắng của axit sunfuric; tiếp tục như đã trình bày ở phần 3.3.1.

4. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ

Hàm lượng crom (Cr) trong mẫu tính bằng phần trăm (%), theo công thức:

$$Cr = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,1734}{G}$$

trong đó:

V_1 — thể tích Muối Mo tiêu tốn khi chuẩn độ crom và vanadi, tính bằng ml;

V_2 — thể tích muối Mo tiêu tốn khi chuẩn độ vanadi, tính bằng ml;

F — hệ số tỷ lệ;

G — lượng cân mẫu, tính bằng g.

5. XỬ LÝ KẾT QUẢ

Chênh lệch cho phép giữa các kết quả xác định song song không được lớn hơn giá trị chênh lệch cho phép nêu ở bảng 2. Nếu lớn hơn phải xác định lại. Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của ba kết quả xác định song song.

Bảng 2

Phương pháp	Hàm lượng crom, %	Chênh lệch cho phép, % (tuyệt đối)
Phương pháp so màu	Từ 0,01 — 0,05	0,003
	— 0,05 — 0,10	0,005
	— 0,10 — 0,30	0,008
	— 0,30 — 0,50	0,010
Phương pháp chuẩn độ điện thế	— 0,50 — 1,0	0,027
	— 1,0 — 2,0	0,033
	— 2,0 — 3,0	0,044
	— 3,0 — 5,0	0,055
	— 5,0 — 10,0	0,077
	— 10,0 — 15,0	0,132
	— 15,0 — 20,0	0,187
	— 20,0 — 25,0	0,242
	— 25,0 — 30,0	0,297
	— 30,0	0,352

DÍNH CHÍNH GANG THÉP

Trang	dòng, cột, ô	In sai	Sửa lại
5	dòng 4 đl	Axit sunfuric ($d=1,84$)	(bổ ãi)
8	dòng 17	Axit nitric	Axit nitric
26	dòng 11	xiriconic	xiriconi
33	dòng 20 đl	bổ hơi.	bổ hơi).
47	dòng 2	dung dịch nhầy trong	dung dịch chảy trong