

## Thép và gang – Xác định hàm lượng lưu huỳnh Phương pháp phân tích hóa học

*Steel and iron – Determination of sulphur content – Methods of chemical analysis*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp chuẩn độ bằng dung dịch iod và natri hydroxyt để xác định hàm lượng lưu huỳnh (S) trong thép và gang.

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau cần thiết đối với việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với 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 1058 : 1978 *Hoá chất – Phân nhóm và ký hiệu mức độ tinh khiết.*

TCVN 1811 : 2009 (ISO 14284 : 1996) *Thép và gang – Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử để xác định thành phần hóa học.*

### 3 Qui định chung

3.1 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử theo TCVN 1811 : 2009.

3.2 Tất cả các hóa chất sử dụng phải có độ tinh khiết hóa học. Trường hợp không có, cho phép dùng loại tinh khiết phân tích. Độ tinh khiết của các hóa chất, theo TCVN 1058 : 1978.

3.3 Đối với các hóa chất dạng lỏng, ví dụ axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ), ký hiệu ( $\rho = 1,19$ ) để chỉ độ đậm đặc của dung dịch có khối lượng riêng bằng 1,19 g/ml ở 20 °C, ký hiệu (1 : 4) để chỉ nồng độ dung dịch khi pha loãng: số thứ nhất là phần thể tích hóa chất đậm đặc cần lấy; số thứ hai là phần thể tích nước cần pha thêm vào.

3.4 Nồng độ phần trăm (%) để chỉ số gam hóa chất trong 100 ml dung dịch.

## TCVN 1820 : 2009

3.5 Nồng độ g/l để chỉ số gam hóa chất trong 1 L dung dịch.

3.6 Dùng cân có độ chính xác đến 0,1 mg.

3.7 Số chữ số sau dấu phẩy của kết quả phân tích lấy bằng số chữ số của giá trị sai lệch cho phép trong Bảng 2.

3.8 Xác định hàm lượng lưu huỳnh trên ba mẫu và một hoặc hai thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả.

## 4 Nguyên tắc

Đốt mẫu trong dòng oxy ở nhiệt độ thích hợp để oxy hoá lưu huỳnh đến lưu huỳnh dioxit. Hấp thụ lưu huỳnh dioxit bằng nước, chuẩn độ dung dịch thu được bằng dung dịch iot với chỉ thị hồ tinh bột; hoặc hấp thụ bằng hydro peoxyt và chuẩn độ bằng natri hydroxyt với hỗn hợp chỉ thị metyla đỏ và metyla xanh.

## 5 Thiết bị và thuốc thử

### 5.1 Thiết bị

Xác định lưu huỳnh bằng thiết bị như sơ đồ trong Hình 1.

### 5.2 Thuốc thử và dung dịch dùng khi chuẩn độ bằng iot

Dung dịch chuẩn độ iot 0,0025 M; hoà tan 2,5 g kali iodua trong 20 ml nước. Thêm 0,635 g iot; lắc đến tan hoàn toàn. Chuyển sang bình định mức dung tích 1 L, thêm nước đến vạch, lắc kỹ. Bảo quản dung dịch trong bình thủy tinh màu nâu.

Độ chuẩn của dung dịch iot được xác định bằng phương pháp đốt mẫu tiêu chuẩn gang hoặc thép chứa hàm lượng lưu huỳnh và thành phần hoá học tương tự như mẫu thí nghiệm. Tiến hành đốt và chuẩn độ trong những điều kiện như đối với mẫu thí nghiệm.

Độ chuẩn ( $T_s$ ) của dung dịch iot được tính theo công thức:

$$T_s = \frac{C}{V}$$

Trong đó:

C là lượng lưu huỳnh chứa trong mẫu tiêu chuẩn, tính bằng gam (g);

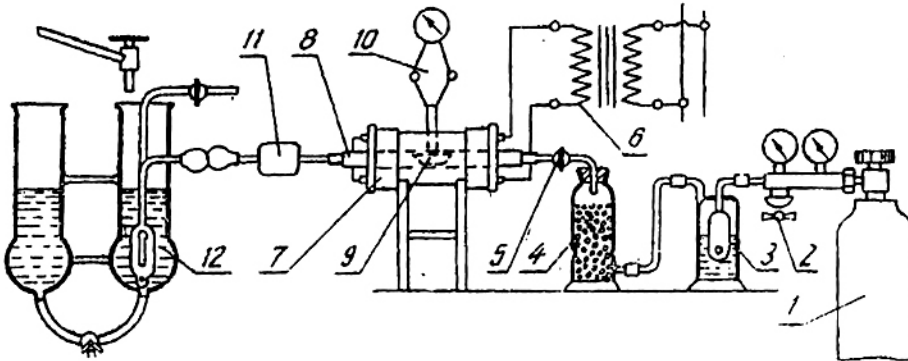
V là thể tích dung dịch iot tiêu tốn khi chuẩn độ, tính bằng mililit (ml).

Dung dịch natri thiosunfat 0,0025 M: hoà tan 1,25 g natri thiosunfat trong 50 ml nước, thêm 0,05 g natri cacbonat, pha loãng bằng nước đến 1 L. Xác định nồng độ dung dịch natri thiosunfat bằng dung dịch iot trên với chỉ thị hồ tinh bột sao cho 1 ml dung dịch iot tương đương với 1 ml natri thiosunfat.

Hồ tinh bột, dung dịch 10 g/l, nghiền tan 20 g hồ tinh bột trong 10 ml nước. Sau đó thêm 190 ml nước sôi. Đun sôi dung dịch 2 min. Để nguội, thêm 2 đến 3 giọt dung dịch iot 0,0025 M; lắc đều.

Thiếc hoặc đồng, tinh khiết hoá học, dạng phoi hoặc hạt nhỏ.

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất.



#### CHÚ DẪN:

1. Bình chứa oxy;
2. Đồng hồ và van điều chỉnh tốc độ dòng oxy;
3. Bình chứa dung dịch kali pemanganat 4 %, pha trong dung dịch natri hydroxyt 40 %;
4. Tháp làm khô oxy; phần dưới chứa canxi clorua khan, phần trên là vôi tôi xút, ngăn cách nhau bằng một lớp bông thủy tinh sạch;
5. Khóa thủy tinh hai hoặc ba nhánh, để điều chỉnh dòng oxy sạch vào lò;
6. Biến trở, để điều chỉnh nhiệt độ lò;
7. Lò điện, bảo đảm nhiệt độ đến 1350 °C;
8. Ống sứ không tráng men, đường kính trong: 18 mm đến 20 mm; chiều dài sao cho mỗi đầu ở ngoài lò không ngắn hơn 180 mm đến 200 mm; hai đầu bịt kín bằng cao su mềm;
9. Thuyền sứ không tráng men: dài 70 mm đến 130 mm, rộng 7 mm đến 12 mm, cao 5 mm đến 10 mm. Trước khi dùng thuyền phải nung ở 1200 °C đến 1350 °C, bảo quản trong bình hút ẩm.
10. Cặp nhiệt điện, được nối với đồng hồ điện, để kiểm tra nhiệt độ lò;
11. Ống hút bụi, chứa bông thủy tinh sạch;
12. Bình hấp thụ và chuẩn độ.

Hình 1 – Sơ đồ thiết bị

## TCVN 1820 : 2009

### 5.3 Thuốc thử và dung dịch dùng khi chuẩn độ bằng natri hydroxyt.

Axit sunfuric 0,01 M.

Hydropeoxyt, dung dịch 1 %, pha loãng 34 ml hydropeoxyt 30 % bằng nước sôi để nguội đến 1 L. Trung hoà dung dịch bằng natri hydroxyt với chỉ thị metyla đỏ.

Natri hydroxyt, dung dịch 0,02 M; hoà tan 20 g natri hydroxyt trong 500 ml nước sôi để nguội. Lấy ra 20 ml, pha loãng bằng nước sôi để nguội đến 1 L. Xác định độ chuẩn của dung dịch natri hydroxyt bằng phương pháp đốt mẫu tiêu chuẩn gang hoặc thép có hàm lượng lưu huỳnh và thành phần hoá học tương tự như mẫu thí nghiệm. Tiến hành đốt và chuẩn độ trong những điều kiện như đối với mẫu thí nghiệm.

Độ chuẩn của dung dịch natri hydroxyt ( $T_s$ ) được tính theo công thức:

$$T_s = \frac{C}{V}$$

Trong đó:

C là lượng lưu huỳnh chứa trong mẫu tiêu chuẩn, tính bằng gam (g);

V là thể tích dung dịch natri hydroxyt tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ, tính bằng mililit (ml).

Metyla đỏ, dung dịch 1 g/l, hoà tan 0,1 g metyla đỏ trong 50 ml rượu etylic. Pha loãng bằng nước đến 100 ml, lọc.

Hỗn hợp chỉ thị (thuốc thử ta-si-pô): gồm 100 ml dung dịch metyla đỏ 0,3 g/l trong rượu và 15 ml dung dịch metyla xanh 1 g/l.

Thiếc hay đồng, tinh khiết hoá học, dạng phoi hoặc hạt nhỏ.

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất.

## 6 Cách tiến hành

### 6.1 Đốt mẫu

Bảng 1 - Khối lượng mẫu

Hàm lượng lưu huỳnh, %	Khối lượng mẫu, g
Đến 0,01	1
Từ 0,01 đến 0,07	0,5
Trên 0,07 đến 0,15	0,25

Lấy khối lượng mẫu theo Bảng 1 cho vào thuyền sứ, thêm 0,25 g đến 0,5 g chất chảy thiếc hoặc đồng. Đẩy thuyền vào giữa ống sứ trong lò điện, bịt kín hai đầu ống sứ. Nung mẫu và chất chảy ở nhiệt độ 1350 °C (đối với thép và gang hợp kim cao); hoặc 1300 °C (đối với thép và gang hợp kim

thấp và trung bình ) trong thời gian 0,5 min đến 1 min không có oxy. Sau đó thông oxy đã được làm khô qua lò với tốc độ khoảng 2,5 l/min. Hỗn hợp khí thu được cho qua bình chuẩn độ.

## 6.2 Chuẩn độ bằng dung dịch iot

Trước khi đốt mẫu cho vào bình chuẩn độ và bình phụ mỗi bên 60 ml đến 70 ml nước và 10 ml dung dịch hồ tinh bột. Nhỏ vài giọt dung dịch dung dịch chuẩn độ iot 0,0025 M đến khi xuất hiện màu xanh nhạt trong cả hai bình. Trong khi đốt mẫu, cho nhỏ giọt iot từ ống chuẩn độ vào bình chuẩn, sao cho dung dịch trong bình có cường độ màu giảm nhưng luôn có màu xanh trong suốt thời gian đốt. Khi màu trong bình chuẩn ổn định và tương tự với màu của bình phụ thì ngừng nhỏ giọt iot. Sau đó tiếp tục thông oxy 1 min. Nếu màu của dung dịch không thay đổi thì kết thúc quá trình chuẩn độ. Trong trường hợp màu của dung dịch trong bình chuẩn đậm hơn màu của bình phụ, thêm dung dịch thiosunfat 0,0025 M đến khi màu của cả hai bình đồng nhất.

## 6.3 Chuẩn độ bằng dung dịch natri hydroxyt

Trước khi đốt mẫu, cho vào bình chuẩn độ và bình phụ mỗi bên 60 ml nước sôi để nguội và 10 ml dung dịch hydropeoxyt 1%; từ 3 đến 5 giọt metyla đỏ hoặc thuốc thử ta-si-pô. Sau khi thông oxy được 3 min, chuẩn độ axit sunfuric tạo thành bằng dung dịch natri hydroxyt 0,02 M (vẫn tiếp tục thông oxy). Khi màu dung dịch ở bình chuẩn giống màu của bình phụ thì ngừng nhỏ natri hydroxyt. Sau đó tiếp tục thông oxy 1 min. Nếu màu của dung dịch không thay đổi thì kết thúc quá trình chuẩn độ. Trường hợp màu của dung dịch trong bình chuẩn đậm hơn màu của bình phụ, nhỏ dung dịch axit sunfuric 0,01 M đến khi màu của cả hai bình đồng nhất.

## 7 Cách tính kết quả

Hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu (S) tính bằng phần trăm (%) theo công thức:

$$S = \frac{(V - P \times V_1) \times T_s}{m} \times 100$$

Trong đó:

V là thể tích dung dịch iot hoặc natri hydroxyt tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu thí nghiệm, tính bằng mililit (ml);

V<sub>1</sub> là thể tích dung dịch thiosunfat hoặc axit sunfuric tiêu tốn khi chuẩn độ để cân bằng màu trong trường hợp màu của hai bình không đồng nhất, tính bằng mililit (ml);

T<sub>s</sub> là độ chuẩn dung dịch iot hoặc natri hydroxyt, tính bằng số gam (g) lưu huỳnh trong 1 ml dung dịch;

m là khối lượng mẫu, tính bằng gam (g);

## TCVN 1820 : 2009

P là hệ số nồng độ giữa dung dịch iot với dung dịch thiosunfat hoặc giữa dung dịch natri hydroxyt với axit sunfuric 0,01 M khi chuẩn độ.

### 8 Xử lý kết quả

Sai lệch giữa các kết quả xác định song song không được lớn hơn giá trị sai 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 – Sai lệch cho phép**

Hàm lượng lưu huỳnh, %	Sai lệch cho phép, % (tuyệt đối)
Đến 0,02	0,002
Trên 0,02 đến 0,05	0,004
Trên 0,05 đến 0,10	0,006
Trên 0,10	0,010