TCVN TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 3869 : 2009
ISO 4159 : 1978

Xuất bản lần 2

FEROMANGAN VÀ FEROSILICOMANGAN - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MANGAN - PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN THẾ

Ferromanganese and ferrosilicomanganese – Determination of manganese content – Potentiometric method

HÀ NỘI – 2009

Lời nói đầu

TCVN 3869 : 2009 thay thế TCVN 3869 : 1983.

TCVN 3869 : 2009 hoàn toàn tương với ISO 4159 : 1978.

TCVN 3869 : 2009 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 132 *Fero* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Feromangan và ferosilicomangan –Xác định hàm lượng mangan – Phương pháp điện thế

Ferromanganese and ferrosilicomanganese – Determination of manganese content – Potentiometric method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp điện thế để xác định hàm lượng mangan của feromangan và ferosilicomangan.

Phương pháp này áp dụng cho các hợp kim chứa từ 55 % đến 95 % (theo khối lượng) mangan.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho 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 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).

ISO 3713, *Ferroalloys – Sampling and preparation of samples – General rules* (*Hợp kim fero – Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử – Quy tắc chung*).

3 Nguyên lý

Hoà tan một phần mẫu thử với axit clohydric, axit flohydric và axit pecloric.

Xác định điện thế (xem chú thích) của mangan với kali pemanganat trong môi trường pyrophotphoric ở pH xác định, theo phản ứng:

$$4Mn^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ + 15\,(P_2O_7H_2)^{2-} \rightarrow 5Mn\,(P_2O_7H_2)_3^{3-} + 4H_2O$$

CHÚ THÍCH: Phương pháp có thể được hoàn thành bằng phương pháp đo điện thế khác: chuẩn độ ampe, chuẩn độ đến điểm chết.

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng các thuốc thử loại phân tích đã được công nhận và chỉ sử dụng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương, nếu không có quy định khác.

4.1 Axit pecloric[1)], ρ = 1,61 g/ml.

4.2 Axit flohydric, ρ = 1,14 g/ml.

4.3 Axit clohydric, ρ = 1,19 g/ml.

4.4 Axit clohydric, ρ = 1,19 g/ml, được pha loãng 1 : 2.

4.5 Axit clohydric, ρ = 1,19 g/ml, được pha loãng 1 : 4.

4.6 Natri pyrophotphat, dung dịch bão hoà

Hoà tan 145 g natri pyrophotphat ($P_2O_7Na_4.10H_2O$) trong một bình hình nón, dung tích 2 lít với khoảng 1 lít nước nóng, đun nóng không vượt quá nhiệt độ 60 °C, dù là cục bộ, tới khi muối được hoà tan hoàn toàn. Làm nguội.

Chuẩn bị dung dịch này lúc sử dụng.

4.7 Kali pemanganat kết tinh lại

Cho 50 g kali pemanganat loại tinh khiết, dùng để phân tích vào một bình hình nón (5.1) và hoà tan lượng vật liệu này trong 200 ml nước cất nóng (70 °C đến 80 °C).

Lắp bộ sinh hàn ngược (5.2) vào bình và đun sôi dung dịch trong 20 min. Lọc nhanh dung dịch nóng trong chân không qua một phễu bằng thuỷ tinh xốp (5.3).

Làm nguội chất lọc trong nước đá, khuấy mạnh và cho phép chất kết tủa có tinh thể nhỏ lắng đọng trong 10 min.

Lắng gạn dung dịch, sau đó sử dụng một cái bay bằng thuỷ tinh để chuyển khối tinh thể vào phễu có tấm lọc với độ xốp số 4 được đặt dưới ống hút trong ít phút để tách đi phần lớn dung dịch.

Hoà tan khối tinh thể trong 160 ml nước cất (không cho phép dùng nước khử ion trong giai đoạn này) và lặp lại quá trình kết tinh.

Sau khi lọc và đặt dưới ống hút trong thời gian khoảng 5 min, chuyển khối tinh thể bằng bay thuỷ tinh lên trên kính đồng hồ có đường kính 150 mm và khối tinh thể này được sấy khô trong không khí, được bảo vệ tránh ánh sáng và bụi. Khi khối tinh thể kết tụ lại sau một lúc lâu thì sẽ được nghiền nhỏ bằng bay, sấy khô ở 110 °C trong 2 h rồi được chuyển vào một bình cân có nút thuỷ tinh được mài.

[1)] Cần quan tâm đến mối nguy hiểm liên quan đến axit pecloric khi được nung nóng đến bốc khói.

Bảo quản trong bóng tối.

Muối này chứa 34,76 % (theo khối lượng) mangan.

4.8 Kali pemanganat, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn 0,1 N.

4.8.1 Chuẩn bị

Hoà tan 3,2 g kali pemanganat trong 1000 ml nước. Để yên trong 6 ngày. Lọc qua bông thuỷ tinh hoặc phễu lọc thuỷ tinh xốp sau đó chuyển vào một bình thuỷ tinh màu nâu. Trộn đều.

4.8.2 Sự chuẩn hoá

Cho khoảng 2,5 g kali pemanganat được kết tinh lại (4.7), được cân tới giá trị gần nhất 0,0002 g vào một bình hình nón, dung tích 250 ml và tuân theo một cách chính xác quy trình quy định trong 7.3. Nên thực hiện sự chuẩn hoá này song song với việc xác định.

Đương lượng mangan T của dung dịch kali pemanganat (4.8) được biểu thị bằng số gam mangan tương đương với 1 ml dung dịch, được xác định theo công thức:

$$T = \frac{m_1 \times 34,76}{100(V_1 - V_0)} \times \frac{50}{250}$$

$$= \frac{0,06952\, m_1}{V_1 - V_0}$$

trong đó

m_1 là khối lượng, tính bằng gam (g), của kali pemanganat kết tinh (4.7) được sử dụng;

V_0 là thể tích, tính bằng mililit (ml), của kali pemanganat (4.8) được sử dụng cho phép thử trắng;

V_1 là thể tích, tính bằng mililit (ml), của kali pemanganat (4.8) được sử dụng cho sự chuẩn hoá.

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm:

5.1 Bình erlenmeyer hình nón, có cổ được mài.

5.2 Bộ sinh hàn ngược có mối nối bằng thuỷ tinh được mài để lắp với bình (5.1).

5.3 Các nồi lọc (độ xốp 4) hoặc phễu lọc có dung tích 40 ml.

5.4 Bình định mức, dung tích 250 ml.

5.5 Cốc có mỏ, dung tích 600 ml.

5.6 Bình hình nón, dung tích 250 ml.

5.7 Đĩa có dung tích 250 ml, hoặc cốc có mỏ với dung tích 400 ml bằng vật liệu polytetrafloroetylen.

5.8 Máy khuấy từ.

5.9 Dụng cụ đo độ pH được lắp với điện cực thuỷ tinh và điện cực calomel.

5.10 Máy đo điện thế được lắp với điện cực platin và điện cực calomel.

6 Mẫu thử

Sử dụng bột lọt qua được sàng có cỡ lỗ 160 μm, được chuẩn bị phù hợp với ISO 3713.

7 Cách tiến hành

7.1 Phần kiểm tra

Lấy một phần mẫu thử 1,000 g ± 0,0002 g.

7.2 Thử mẫu trắng

Thực hiện phép kiểm tra mẫu trắng song song với việc xác định, theo cùng một quy trình và sử dụng cùng một thuốc thử.

7.3 Xác định

7.3.1 Hoà tan phần mẫu thử như quy định trong 7.3.1.1 hoặc 7.3.1.2 nếu thích hợp.

7.3.1.1 Feromangan

Cho phần mẫu thử (7.1) vào bình hình nón (5.6) và hoà tan mẫu thử này bằng 20 ml axit clohydric (4.3) và 0,2 ml axit flohydric (4.2), sau đó bổ sung thêm 10 ml axit pecloric (4.1)[2)].

Tiến hành như quy định trong 7.3.2.

7.3.1.2 Ferosilicomangan

Cho phần mẫu thử (7.1) vào một đĩa hoặc cốc có mỏ (5.7). Hoà tan mẫu thử này với 10 ml axit clohydric 4.3), thêm 10 ml axit pecloric (4.1), sau đó cho thêm dần khoảng 20 ml axit flohydric (4.2)[2)].

Tiến hành như quy định trong 7.3.2.

7.3.2 Trước tiên đun nóng từ từ, sau đó tăng nhiệt dần tới khi tạo thành khói pecloric đặc. Tiếp tục đốt nóng tới khi thu được siro đặc và mangan dioxit bắt đầu kết tủa. Làm nguội.

7.3.3 Tiếp tục với 20 ml dung dịch axit clohydric (4.5). Đun nóng từ từ tới khi dung dịch trở nên trong. Rửa các thành bình cẩn thận bằng vòi phun của chai nước rửa và tiếp tục đốt nóng trong ít phút. Thêm 100 ml nước nóng và làm nguội tới nhiệt độ phòng. Chuyển dung dịch này vào bình định mức (5.4) mà

[2)] Oxy hoá dung dịch với axit nitric trước khi bổ sung thêm axit pecloric

không qua lọc. Rửa bình dùng để hoà tan một cách cẩn thận, làm nguội và pha loãng tới vạch định mức. Lắc đều dung dịch.

7.3.4 Dùng pipet để chuyển 50 ml dung dịch vào cốc có mỏ (5.5). Pha loãng với nước tới 100 ml. Thêm 250 ml dung dịch natri pyrophotphat (4.6). Đặt cốc có mỏ trên máy khuấy từ tính (5.8) và thêm một con khuấy.

7.3.5 Điều chỉnh độ pH của dung dịch tới giá trị nằm giữa 6,5 và 7, sử dụng máy đo pH (5.9), bằng cách thêm dung dịch axit clohydric (4.4).

CHÚ THÍCH: Trong trường hợp feromangan có chứa crom thì cần phải đợi trong 30 min sau khi điều chỉnh độ pH của dung dịch trước khi thực hiện sự chuẩn độ.

Chuẩn độ với dung dịch kali pemanganat (4.8) được thêm từ từ vào cốc có mỏ. Theo dõi chỉ thị của điện kế thế. Sự chuẩn độ sẽ kết thúc khi điện thế đột ngột tăng lên ít nhất là 100 mV.

Sự chuẩn độ lần thứ hai nên được thực hiện trong cùng điều kiện đối với phần khác của dung dịch thử.

8 Tính kết quả

Hàm lượng mangan, tính bằng phần trăm theo khối lượng của mẫu thử, được xác định theo công thức:

$$T(V_2 - V_0) \times \frac{250}{50} \times \frac{100}{m_0}$$

$$= \frac{500\,T(V_2 - V_0)}{m_0}$$

trong đó

m_0 là khối lượng, tính bằng gam, của phần mẫu thử (7.1);

V_0 là thể tích, tính bằng mililit của dung dịch kali pemanganat (4.8) được sử dụng cho thử trắng;

V_2 là thể tích, tính bằng mililit của dung dịch kali pemanganat (4.8) được sử dụng để xác định (7.3.5);

T là đương lượng mangan của dung dịch kali pemanganat (4.8), tính bằng gam mangan tương đương với 1 ml dung dịch.

9 Độ lặp lại

Kinh nghiệm đã chỉ ra rằng các giới hạn độ tin cậy 95 % đối với một người làm thử nghiệm có kinh nghiệm là ± 0,20 %.

10 Báo cáo thử

Báo cáo thử phải bao gồm các thông tin sau:

a) Tham chiếu phương pháp được sử dụng;

b) Kết quả và phương pháp biểu thị kết quả được sử dụng;

c) Bất cứ các đặc tính không bình thường nào được ghi lại trong quá trình xác định;

d) Bất cứ thao tác nào không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được lựa chọn.