

FEROSILIC		TCVN
Phương pháp xác định crôm		4155 — 85
Ферросилиций Методы определения хрома.	Ferrosilicon Methods for the deter- mination of chromium.	Có hiệu lực từ 01-07-1987

Tiêu chuẩn này quy định các phương pháp xác định crôm trong ferrosilic; phương pháp so màu (khi hàm lượng crôm từ 0,1 đến 3%) và phương pháp chuẩn độ điện thế (khi hàm lượng crôm trên 0,3% đến 1,0%).

1. YÊU CẦU CHUNG

Khi xác định crôm trong ferrosilic phải theo các yêu cầu chung trong TCVN 4149 — 85.

2. PHƯƠNG PHÁP SO MÀU

2.1. Bản chất phương pháp

Phương pháp dựa vào sự tạo thành phức chất màu tím đỏ khi oxy hóa difenylcacbazit bằng ion crôm (VI) trong môi trường axit sunfuric, loại các nguyên tố gây ảnh hưởng đến phương pháp xác định như sắt, mangan... bằng natri cacbonat.

2.2. Thiết bị, hóa chất và dung dịch

Phổ quang kế hay máy so màu quang điện.

Axit flohidric, dung dịch 40%.

Axit axetic, dung dịch 96%.

Axit sunfuric d 1,84; dung dịch 1+1, 1+4, 1+50

Bạc nitrat, dung dịch 0,25%.

Amoni pesunfat, dung dịch 25% mới pha.

Natri cacbonat, dung dịch 20%.

Phèn sắt (III) amoni, dung dịch 10%: hòa tan 100 g phèn trong 1 dm³ dung dịch axit sunfuric 1+50.

Kali pemanganat, dung dịch 1%.

Etanola.

Difenylcacbazit, dung dịch 0,1% trong Etanola: hòa tan (không đun) 0,1 g thuốc thử trong 10 cm³ axit axetic, thêm 90 cm³ Etanola khuấy đều. Pha trước khi dùng.

Kali dicromat; dung dịch tiêu chuẩn: hòa tan 0,2829 g muối đã kết tinh lại và sấy ở 100°C trong bình định mức 1 dm³, thêm nước đến vạch, lắc đều. Nồng độ khối của dung dịch này theo crôm là 0,0001 g/cm³.

2.3. Tiến hành phân tích

2.3.1. Cân 0,2 g ferosilic, cho vào bát bạch kim, thấm ướt bằng nước, cần thận rót 5 cm³ axit flohidric, sau đó cho từng giọt axit nitric đến ngừng tan rồi cho thêm 5 cm³ nữa.

Đặt bát lên bếp điện, bốc hơi đến còn khoảng 5 cm³, sau đó rót 5 cm³ dung dịch axit sunfuric 1+1, để bốc hơi đến thoát khói trắng. Rửa thành bát bằng ít nước và lại để bốc hơi dung dịch đến thoát khói trắng và để 3 - 5 phút.

Đề nguội, rót vào 30 cm³ nước, đun nóng để hòa tan muối. Chuyển dung dịch vào bình nón dung tích 250 cm³, thêm nước nóng đến 100 - 150 cm³ và 3 cm³ dung dịch bạc nitrat, đun đến sôi rồi cần thận rót 10 cm³ dung dịch amoni pesunfat. Đun sôi nhẹ dung dịch đến oxy hóa hoàn toàn crôm và phân hủy hết amoni pesunfat. Đề nguội đến 50 - 60°C rồi cần thận thêm 30 cm³ dung dịch natri cacbonat để kết tủa các hidroxit-kim loại.

Đề nguội đến nhiệt độ phòng, chuyển dung dịch cùng kết tủa vào bình định mức dung tích 250 cm³, thêm nước đến vạch, lắc đều.

Lọc dung dịch qua giấy lọc khô, loại chảy nhanh, lấy 5 cm³ cho vào bình định mức dung tích 100 cm³, thêm 3,5 cm³ dung dịch axit sunfuric 1+1, 5 cm³ dung dịch difenylcacbazit, pha loãng bằng nước đến vạch, lắc đều, sau 5 phút đo mật độ quang bằng phổ quang kế ở bước sóng 350 nm hay máy so màu quang điện, dùng kính lọc xanh lá cây. Dung dịch so sánh là dung dịch thí nghiệm kiểm tra chứa tất cả các hóa chất cần thiết, tiến hành qua tất cả các giai đoạn phân tích như đối với mẫu phân tích.

Hàm lượng crôm được xác định theo đồ thị chuẩn hoặc bằng phương pháp so sánh với mẫu chuẩn có thành phần gần với mẫu phân tích và được tiến hành qua tất cả các giai đoạn phân tích.

2.3.2. Dụng đồ thí chuẩn

Lấy vào 6 bình nón dung tích 250 cm³; 0,0; 3,0; 4,0; 5,0 và 6,0 cm³ dung dịch tiêu chuẩn kali dicromat tương ứng: 0,00000; 0,00020; 0,00030; 0,00040; 0,00050 và 0,00060 g crôm. Pha loãng dung dịch bằng nước đến 20 cm³. Thêm 4 cm³ dung dịch phenol sắ amoni rồi cho từ từ 25 cm³ dung dịch natri cacbonat. Sau khi nguội chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 250 cm³. Thêm nước đến vạch lác đều. Tiếp tục tiến hành như trong điều 2.3.1.

Dùng dung dịch của bình không chứa kali dicromat làm dung dịch so sánh.

2.4. Tính kết quả

2.4.1. Hàm lượng crôm (Cr₁) tính bằng phần trăm, xác định theo phương pháp đồ thị, theo công thức:

$$Cr_1 = \frac{m \cdot 100}{m_1} ,$$

Trong đó:

m — khối lượng crôm xác định theo đồ thị, g;

m₁ — lượng cân tương ứng trong phần dung dịch mẫu đem xác định, g.

2.4.2. Hàm lượng crôm (Cr₂) tính bằng phần trăm, xác định bằng phương pháp so sánh, theo công thức:

$$Cr_2 = \frac{C (D - D_2)}{D_1 - D_2} ,$$

Trong đó:

C — hàm lượng crôm trong mẫu chuẩn, %;

D — mật độ quang dung dịch mẫu phân tích;

D₁ — mật độ quang dung dịch mẫu chuẩn;

D₂ — mật độ quang dung dịch kiểm tra.

2.4.3. Bảng sai lệch giới hạn.

%

Hàm lượng crôm				Sai lệch tuyệt đối giới hạn
Từ	0,1	đến	0,25	0,025
Trên	0,25	»	0,50	0,035
»	0,50	»	1,00	0,050

3. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ĐIỆN THẾ

3.1. Bản chất phương pháp

Phương pháp dựa vào phản ứng oxy hóa crôm (III) lên crôm (VI) trong môi trường axit sunfuric bằng amoni pesunfat với bạc nitrat làm chất xúc tác. Chuẩn độ axit crômíc tạo thành bằng muối Mohr theo phương pháp điện thế.

3.2. Thiết bị, hóa chất và dung dịch

Máy chuẩn độ điện thế, điện cực chỉ thị – bạc kim, điện cực so sánh – volfram, kalomen hay bạc.

Máy khuấy với tốc độ tối đa 300 vòng/phút.

Axit nitric d 1,40.

Axit flohidric, dung dịch 40%.

Axit sunfuric d 1,84, dung dịch 1+1, 1+95.

Axit photphoric d 1,7.

Hỗn hợp axit sunfuric và photphoric : cần thận vừa khuấy vừa rót 20cm³ axit sunfuric, 80cm³ axit photphoric vào 600cm³ nước.

Amoni pesunfat, dung dịch 25%.

Bạc nitrat, dung dịch 0,25%.

Natri clorua, dung dịch 5%

Mangan sunfat, dung dịch 10%.

Kali dicromat, kết tinh lại như sau : hòa tan 100g kali dicromat trong 150cm³ nước sôi, rồi vừa khuấy mạnh vừa rót thành đồng nhỏ sang bát sứ. Để nguội, lọc tinh thể qua phễu lọc màng xếp sấy 2--3 giờ ở (105±5)°C, tán nhỏ, sấy trong tủ sấy (100±10)°C đến khối lượng không đổi.

Dung dịch tiêu chuẩn kali dicromat $0,035 \text{ Mol/dm}^3$: hòa tan $1,7161 \text{ g}$ muối đã kết tinh lại trong 300 cm^3 nước, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 dm^3 , thêm nước đến vạch, lắc đều. Nồng độ khối của dung dịch theo crôm bằng $0,000607 \text{ g/cm}^3$.

Dung dịch chuẩn độ muối Mohr $0,035 \text{ Mol/dm}^3$: hòa tan $13,73 \text{ g}$ muối trong 800 cm^3 dung dịch axit sunfuric 1 + 95, chuyển vào bình định mức 1 lít, thêm axit này đến vạch, lắc đều.

Nồng độ dung dịch muối Mohr xác định bằng mẫu chuẩn, có thành phần gần với mẫu phân tích và tiến hành qua tất cả các giai đoạn phân tích hay theo dung dịch kali dicromat. Theo cách này, dùng buret lấy 20 cm^3 dung dịch tiêu chuẩn kali dicromat vào cốc dung tích $500 - 600 \text{ cm}^3$, thêm 100 cm^3 hỗn hợp axit sunfuric và photphoric 150 cm^3 nước rồi chuẩn độ bằng phương pháp điện thế như chỉ dẫn trong mục 3.3.

Nồng độ dung dịch muối Mohr (C_1) xác định theo crôm tính bằng g/cm^3 xác định theo mẫu chuẩn và theo công thức:

$$C_1 = \frac{C \cdot m}{V \cdot 100},$$

trong đó:

C — hàm lượng crôm trong mẫu chuẩn, %;

m — lượng cân mẫu, g;

V — thể tích dung dịch muối Mohr tiêu hao khi chuẩn độ, cm^3

Nồng độ dung dịch muối Mohr (C_2) xác định theo kali dicromat tính bằng g/cm^3 theo công thức:

$$C_2 = \frac{V \cdot C_1}{V_1},$$

trong đó:

V — thể tích dung dịch kali dicromat đem chuẩn độ, cm^3 ;

C_1 — nồng độ dung dịch kali dicromat xác định theo crôm g/cm^3 ;

V_1 — thể tích dung dịch muối Mohr tiêu hao khi chuẩn độ, cm^3 .

3.3. Tiến hành phân tích

Cân 2 g ferrosilic, cho vào bát bạch kim, rót 25 cm^3 axit flohidric và cân thận cho vào từng giọt 15 cm^3 axit nitric. Đun nóng.

Sau khi mẫu phân hủy hoàn toàn, thêm 25cm³ dung dịch axit sunfuric 1+1 rồi để bốc hơi đến xuất hiện khói trắng.

Đề nguội, rửa thành bát bằng nước, cho bốc hơi đến xuất hiện khói trắng. Đề nguội, cân 50-60cm³ và đun đến tan muối. Chuyển dung dịch sang cốc dung tích 500cm³. Thêm nước đến 250cm³ lần lượt thêm 5cm³ axit photphoric, 5cm³, axit sunfuric 1+1 và 10cm³ dung dịch bạc nitrat. Đun đến sôi, cho 20cm³ dung dịch amoni pêsulfat. Ngừng đun, để ở chỗ ấm 10 phút, sau đó đun sôi để phân hủy hết amoni pêsulfat. Nếu trong mẫu ferrosilic hoàn toàn không có mangan thì cho 2-3 giọt dung dịch mangan sunfat vào để kiểm tra sự oxy hóa hoàn toàn của crôm. Sau khi oxy hóa crôm, thêm 10cm³ dung dịch natri clorua rồi đun sôi để khử axit pemanganic và làm cho dung dịch có màu vàng sáng.

Đề dung dịch nguội đến nhiệt độ phòng, cho 60cm³ dung dịch axit sunfuric 1+1 rồi đem chuẩn độ bằng dung dịch muối Mohr đến khi kim milivon kể đạt độ lệch tối đa.

3.4. Tính kết quả

3.4.1. Hàm lượng crôm (Cr) tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$Cr = \frac{C_1 \cdot V \cdot 100}{m}$$

trong đó:

C₁ - nồng độ dung dịch muối Mohr, xác định theo crôm, g/cm³;

V - thể tích dung dịch muối Mohr, tiêu hao khi chuẩn độ, cm³;

m - lượng cân mẫu, g.

3.4. Bảng sai lệch giới hạn.

Xem bảng ở điền 2.4.3