

FEROSILIC		TCVN 4154 - 85
Phương pháp xác định mangan		
Ферросилиций Методы определения марганца	Ferrosilicon. Methods for the deter- mination of manganese.	Có hiệu lực từ 01-07-1987

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ asenitnitrit và phương pháp so màu periodat xác định mangan trong ferosilic (khi hàm lượng mangan từ 0,1 đến 1,0%.)

Phương pháp chuẩn độ được áp dụng khi phân tích trọng tải.

1. YÊU CẦU CHUNG

Khi xác định mangan trong ferosilic phải theo các yêu cầu chung trong TCVN 4149 - 85

2. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ASENIT - NITRIT

2.1. Bản chất phương pháp

Phương pháp dựa vào sự oxy hóa ion Mn (II) lên Mn (VII) bằng amoni pesulfat có bạc nitrat làm chất xúc tác và chuẩn độ axit pemanganic tạo thành bằng dung dịch natri asenit-nitrit.

2.2. Hóa chất và dung dịch

Axit nitric d 1,40, dung dịch 1 + 1

Axit flohidric, dung dịch 40%.

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

Axit photphoric d 1,7.

Natri hidroxit, dung dịch 15%.

Amoni pesulfat, dung dịch 25%.

Bạc nitrat, dung dịch 0,25%.

Natri clorua, dung dịch 0,25%.

Natri nitrit, dung dịch 1%.

Natri cacbonat.

Hidropeoxit, dung dịch 1 + 10

Kali pemanganat.

Dung dịch tiêu chuẩn mangan: đun nóng để hòa tan 0,5% mangan kim loại trong 25 cm³ axit nitric. Để nguội, cẩn thận rót vào 30 cm³ dung dịch axit sunfuric 1+1 và để bốc hơi đến thoát khói trắng. Để nguội. Cẩn thận thêm 100 cm³ nước, để nguội rồi chuyển dung dịch sang bình định mức dung tích 1 cm³, thêm nước đến vạch, lắc đều. Có thể pha dung dịch tiêu chuẩn từ kali pemanganat để kết tinh lại: hòa tan 1,438 g muối trong 450–500 cm³ nước vào cốc dung tích 600–800 cm³. Thêm 10 cm³ dung dịch axit sunfuric 1+1 và từng giọt hidro peoxit cho đến khi dung dịch mất màu, chuyển dung dịch sang bình định mức dung tích 1 dm³, thêm nước đến vạch, lắc đều.

Nồng độ khối của dung dịch tiêu chuẩn xác định theo mangan bằng 0,0005/cm³.

Dung dịch natri asenit-nitric: hòa tan 1,5g asen oxit trong 25 cm³ dung dịch natri hidroxit nóng, pha loãng đến 120 cm³ bằng nước, để nguội, trung hòa bằng dung dịch axit sunfuric 1+1 rồi cho dư 1–2 cm³. Trung hòa lượng dư axit sunfuric bằng natri cacbonat theo giấy chỉ thị vạn năng đến pH 7. Cho vào 0,85g natri nitrit rồi khuấy cho tan muối. Chuyển dung dịch sang bình định mức dung tích 1 dm³, thêm nước đến vạch, lắc đều.

Nồng độ khối dung dịch natri asenit-nitrit xác định theo mangan, tính bằng g/cm³, xác định bằng mẫu chuẩn có thành phần gần với mẫu phân tích và được tiến hành qua tất cả các giai đoạn phân tích hay bằng dung dịch tiêu chuẩn mangan.

Căn cứ vào hàm lượng mangan trong ferosilic, lấy 1–5 cm³ dung dịch tiêu chuẩn mangan (tương ứng 0,0005–0,0025g mangan) vào bình nón dung tích 250 cm³. Lần lượt thêm 30 cm³ dung dịch axit sunfuric 1+4, 5 cm³ axit photphoric và 100 cm³ nước.

Đun dung dịch đến sôi, thêm 10 cm³ dung dịch bạc nitrat, 20 cm³ dung dịch amoni pesunfat rồi đun sôi 30–40 giây, lấy ra và để ở chỗ ấm cho đến khi ngừng thoát bọt oxy.

Làm nguội dung dịch dưới vòi nước, thêm 5 cm³ dung dịch natri clorua rồi chuẩn độ ngay bằng dung dịch natri asenit-nitrit.

Nồng độ khối dung dịch natri asenit-nitrit xác định theo mangan, tính bằng g/cm³, xác định bằng mẫu chuẩn, theo công thức:

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

trong đó:

C — hàm lượng mangan trong mẫu chuẩn, g;

V — thể tích dung dịch natri asenit-nitrit tiêu hao khi chuẩn độ, cm³;

m — lượng cân mẫu chuẩn, g.

Nồng độ khối dung dịch natri asenit-nitrit (C₁) xác định theo mangan tính bằng g/cm³ xác định theo dung dịch tiêu chuẩn theo công thức:

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

trong đó:

C₂ — nồng độ khối dung dịch mangan sunfat xác định theo mangan, g/cm³;

V — thể tích dung dịch mangan lấy ra chuẩn độ, cm³;

V₁ — thể tích dung dịch natri asenit-nitrit tiêu hao khi chuẩn độ, cm³.

2.3. Tiến hành phân tích

Cân 0,5 g (khi hàm lượng mangan từ 0,10 đến 0,50%) hay 0,25g Ferrosilic (khi hàm lượng mangan trên 0,50%). Cho lượng cân vào bát bạch kim, thấm ướt bằng nước, cẩn thận rót 15 cm³ axit flohidric, sau đó cho từng giọt axit nitric đến ngừng tan mẫu rồi cho dư 1 cm³. Đặt bát lên bếp điện, cô lại còn 10 cm³. Thêm 15 cm³ dung dịch axit sunfuric 1+1, để bốc hơi đến thoát khói trắng. Để nguội, rót vào 50 cm³ nước, đun nóng để hòa tan muối, chuyển dịch sang bình nón dung tích 250 cm³, pha loãng bằng nước nóng đến 150 cm³, rót vào 5 cm³ axit photphoric, 10 cm³ dung dịch bạc nitrat rồi đun sôi.

Cẩn thận rót vào dung dịch còn đang nóng 20 cm³ dung dịch amoni pesunfat, đun sôi trong 30 - 40 giây, lấy ra để ở chỗ ấm 10 - 15. Làm nguội dưới vòi nước chảy, thêm 5 cm³ natri clorua,

lắc đều rồi chuẩn độ ngay bằng dung dịch natri asenit-nitrit đến hoàn toàn mất màu hồng.

2.4. Tính kết quả

2.4.1. Hàm lượng mangan (Mn) tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$\text{Mn} = \frac{C_1 \cdot V \cdot 100}{m}$$

trong đó:

C_1 - Nồng độ khối dung dịch natri asenit-nitrit xác định theo mangan, g/cm³;

V - Thể tích dung dịch natri asenit-nitrit tiêu hao khi chuẩn độ, cm³;

m - Lượng cân mẫu phân tích, g.

Hàm lượng mangan	Sai lệch tuyệt đối giới hạn
Từ 0,1 đến 0,25	0,025
Trên 0,25 đến 0,35	0,030
Trên 0,35 đến 0,50	0,035
Trên 0,50 đến 1,00	0,050

2.4.2. Bảng sai lệch giới hạn

3. PHƯƠNG PHÁP SO MÀU PEIODAT

Phương pháp dựa vào việc đo cường độ màu dung dịch pemanganic tạo thành khi oxy hóa mangan (II) lên mangan (VII) bằng kali iodat (peiodat) trong môi trường axit sunfuric photphoric.

3.2. Thiết bị, hóa chất và dung dịch

Phô quang kế hay máy so màu quang điện.

Axit nitric d 1,40.

Axit flohidric, dung dịch 40%.

Axit photphoric d 1.7.

Kali iodat, dung dịch 2% : cho 20g kali iodat vào 1 dm³ dung dịch axit sunfuric 1+200 nóng, đậy bằng mặt kính đồng hồ, đun sôi đến tan hoàn toàn. Lọc nóng dung dịch. Trước khi sử dụng phải đun lại dung dịch để phần peiodat kết tinh tan ra rồi dùng ngay dung dịch nóng.

Hydro peoxit, dung dịch 1+100.

Kali pemanganat.

Mangan kim loại.

Dung dịch tiêu chuẩn mangan : hòa tan 0,2877g kali pemanganat đã kết tinh lại trong 450—500cm³ nước, cho vào cốc dung tích 600—800cm³. Thêm 10 cm³ dung dịch axit sunfuric 1+1, dùng buret nhỏ từng giọt hydro peoxit cho đến khi dung dịch vừa mất màu hoàn toàn, chuyển dung dịch sang bình định mức dung tích 1 dm³, thêm nước đến vạch, lắc đều. Có thể pha từ mangan kim loại như sau : Cân 0,1000g mangan kim loại, cho vào cốc dung tích 200 cm³, rót 25cm³ nước và 10cm³ dung dịch axit sunfuric 1+1. Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ, đun đến tan rồi tiếp tục đun thêm 2—3 phút nữa. Để nguội, chuyển dung dịch sang bình định mức dung tích 1dm³, thêm nước đến vạch, lắc đều.

Nồng độ khối của dung dịch tiêu chuẩn xác định theo mangan bằng 0,0001g/cm³.

Nước không có tạp chất hữu cơ : lấy 1dm³ nước cất vào bình cầu dung tích 1,5—2 dm³, thêm từng giọt axit sunfuric đến pH₃ theo giấy chỉ thị vạn năng; đun đến sôi. Lấy bình ra khỏi bếp, thêm vài tinh thể iodat đun sôi 7—8 phút, để nguội. Nước đã loại các tạp chất hữu cơ dùng cả giai đoạn tiến hành phân tích và pha chế dung dịch.

3.3. Tiến hành phân tích

Cho 0,1g ferrosilic vào bát bạch kim, thấm ướt bằng nước, cân thận rót 5 cm³ axit flohidric, sau đó cho từng giọt axit nitric đến ngừng tan rồi cho thêm 5cm³ nữa.

Đặt bát lên bếp điện, đun nóng hòa tan hoàn toàn lượng cân, rót vào 15 cm³ dung dịch axit sunfuric 1+1 rồi bốc hơi đến thoát khói trắng.

Đề nguội, rót vào bát 30 cm³ nước ấm, đun để hòa tan muối. Chuyển dung dịch vào bình nón dung tích 250cm³, thêm 70cm³ nước, 5cm³ axit photphoric, đun tan muối, sau đó cho 40 eml dung dịch kali iodat. Pha dung dịch đến sôi và giữ nguyên ở nhiệt độ gần sôi trong vòng 25 – 30 phút. Đề nguội ở nhiệt độ phòng, chuyển vào bình định mức dung tích 250 cm³, thêm nước đến vạch, lắc đều. Sau 1 giờ đo mật độ quang của dung dịch bằng phổ quang kế ở bước sóng 525 nm hay bằng máy so màu quang điện dùng kính lọc xanh lá cây. Dung dịch so sánh là dung dịch thí nghiệm kiểm tra độ sạch thuốc thử, tiến hành qua tất cả các giai đoạn phân tích.

Hàm lượng mangan xác định theo đồ thị chuẩn hay 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.

3.3.2. Dụng đồ thị chuẩn

Lấy vào 5 trong 6 bình nón dung tích 250 cm³: 1, 3, 5, 7, 10 cm³ dung dịch tiêu chuẩn tương ứng 0,0001; 0,0003; 0,0005; 0,0007 và 0,0010g mangan. Bình thứ 6 không chứa dung dịch tiêu chuẩn. Lần lượt rót vào các bình 100 cm³ nước, 15 cm³ dung dịch axi sunfuric 1+1 và 5cm³ axit photphoric, đun dung dịch đến sôi cho 40 cm³ dung dịch kali iodat, đun sôi và giữ nguyên ở nhiệt độ gần sôi 25—30 phút. Tiếp tục phân tích như trong điều 3.3.1.

Dung dịch so sánh là dung dịch ở bình thứ 6.

3.4. Tính kết quả

3.4.1. Hàm lượng mangan (Mn₁) tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$Mn_1 = \frac{m \cdot 100}{m_1}$$

trong đó:

m – Khối lượng mangan tìm được theo đồ thị chuẩn, g;

m₁ – Lượng cân mẫu, g.

3.4.2. Hàm lượng mangan (Mn₂) tính bằng phần trăm, xác định theo phương pháp so sánh, theo công thức:

$$Mn_2 = \frac{C (D_1 - D_2)}{D_1 - D_2}$$

trong đó :

C — hàm lượng mangan trong mẫu chuẩn, % ;

D — mật độ quang mẫu phân tích ;

D₁ — mật độ quang mẫu chuẩn ;

D₂ — mật độ quang dung dịch thí nghiệm kiểm tra mangan trong thuốc thử.

3.4.3. Bảng sai lệch giới hạn

Xem bảng, điều 2.4.2.
