

QUẶNG SẮT		TCVN 4654-88
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG LƯU HUỖNH		
Руды железные.	Iron ores	CÓ HIỆU LỰC từ 01/01/1990
Метод определения	Method for de-	
содержания серы.	termination of sulfur content	

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh trong quặng sắt và phù hợp với ST.CEB. 1227-78.

Hàm lượng lưu huỳnh đến 0,3% sử dụng phương pháp chuẩn độ iốt.

Hàm lượng lưu huỳnh trên 0,3% và khi hàm lượng bari oxit dưới 5% sử dụng phương pháp khối lượng.

1. QUI ĐỊNH CHUNG

1.1. Mẫu xác định hàm lượng lưu huỳnh được chuẩn bị theo TCVN 1664-86.

1.2. Nước cất theo TCVN 2117-77.

1.3. Các loại hoá chất có mức độ tinh khiết theo TCVN 1058-78.

1.4. Nhiệt độ của nước hoặc dung dịch trong tiêu chuẩn qui định như sau : Nước ấm hoặc dung dịch ấm có nhiệt độ 40 - 75°C, nước nóng hoặc dung dịch nóng có nhiệt độ trên 75°C; nếu không ghi, hiểu là nước hoặc dung dịch ở nhiệt độ phòng.

1.5. Các thuốc thử ở trạng thái lỏng khi pha loãng sẽ ghi kèm theo các ký hiệu pha loãng 1:1, 1:2, 1:3, 1: 100 vv... nếu không ghi, hiểu là thuốc thử ở trạng thái chưa pha loãng.

2. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ IỐT

2.1. Nguyên tắc của phương pháp

Nung mẫu quặng ở nhiệt độ 1250-1300°C trong dòng ôxy các hợp chất chứa lưu huỳnh trong mẫu sẽ bị phân hủy và giải phóng ra khí anhidrit sunfurơ. Cho khí hấp thụ trong nước rồi chuẩn bằng dung dịch iốt với chất chỉ thị hồ tinh bột.

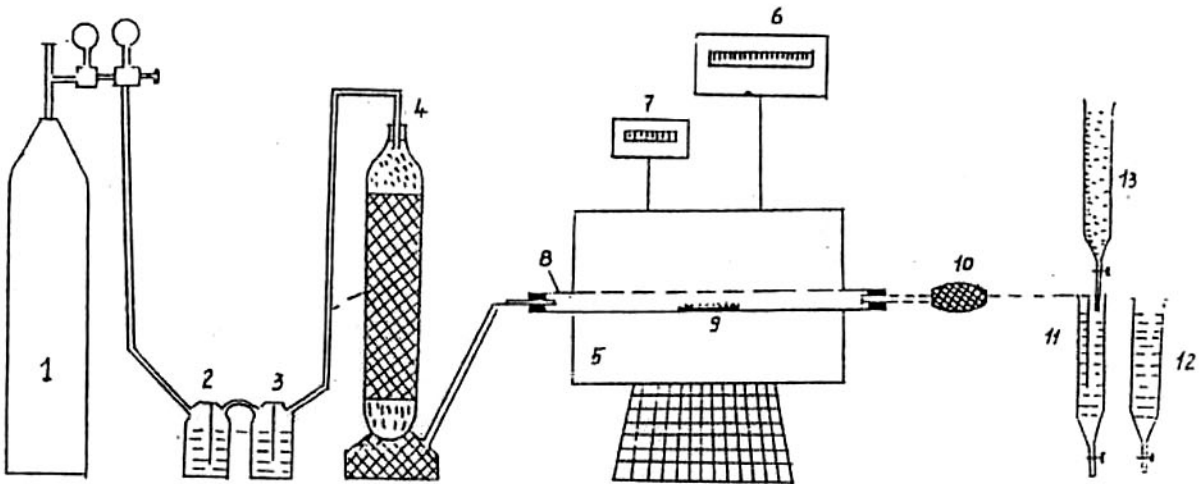
2.2. Thiết bị và hoá chất

2.2.1. Thiết bị

Cân phân tích có độ chính xác đến 0,0002g ;

Tủ sấy có nhiệt độ không thấp hơn 110°C ;

Thiết bị để xác định lưu huỳnh (xem hình vẽ) ;



Thiết bị xác định lưu huỳnh

Thiết bị gồm các bộ phận sau :

1. Bình chứa oxy có lắp 2 van : 1 van giảm áp và 1 van điều chỉnh dòng oxy.
2. Bình rửa chứa dung dịch kali pemanganat 4% trong dung dịch kali hidroxit 30%.
3. Bình rửa chứa axit sunfuaric.
4. Bình làm khô dòng khí. Phía trên chứa vôi tôi sút, phía dưới chứa canxi clorua khan. Dùng bông thủy tinh ngăn cách giữa hai lớp và đậy ở hai đầu bình.
5. Lò nung nằm ngang, nung nóng bằng thanh các búa silic chịu được nhiệt độ không dưới 1300°C .
6. Nhiệt kế gắn với lò nung để đo nhiệt độ của lò.
7. Biến thế điều chỉnh dòng điện và điện thế vào lò.
8. Ống sứ lò nung không tráng men chịu được nhiệt độ không dưới 1300°C . Ống có chiều dài 500 - 700 mm, đường kính trong từ 10-20mm. Hai dẫn ống thừa ra ngoài lò ít nhất 150 mm. Mỗi đầu ống có một nút cao su (a, b), giữa nút cao su có ống thủy tinh chịu nhiệt. Ở đầu ra của ống ở vùng $700-800^{\circ}$ có lót một đệm bằng amiăng.
9. Thuyền bằng sứ chịu nhiệt, tráng men, dài 60 - 120 mm rộng 7-12 mm, cao 5-10mm. Trước khi dùng thuyền phải được rửa sạch và nung trong dòng khí oxy ở 1300°C . Để nguội bảo quản trong bình hút ẩm chứa silicagen hay canxi clorua.
10. Ống thủy tinh lọc bụi chứa đầy bông thủy tinh sạch dài 80mm, đường kính 20 mm.
11. Bình hấp thụ khí anhidrit sunfuro thoát ra từ mẫu nung.

12. Bình hấp thụ với dung dịch chuẩn để so sánh.
13. Micro buret chứa dung dịch iốt.
14. Dây móc thuyền sứ, làm bằng thép chịu nhiệt, dùng để kéo hoặc đẩy thuyền sứ vào lò.

2.2.2. Hoá chất

Axit clohidric ($d = 1,19$) ;
Axit sunfuric ($d = 1,84$) ;
Kali hidroxit dung dịch 30% ;
Kali iôdua ;

Thiếc kim loại TKHH dưới dạng hạt, dạng lá hoặc đồng kim loại TKHH dưới dạng phoi bào ;

Natri thiosunfat, dung dịch 0,005N ;

Hồ tinh bột, dung dịch 1% : 1g hồ tinh bột hoà tan trong 10ml nước lạnh, sau đó rót tiếp vào 90ml nước sôi. Thêm vào 2 giọt axit clohidric, đun sôi dung dịch 2-3 phút, để nguội ;

Dung dịch để hấp thụ khí anhidrit sunfuro ; Rót 20ml dung dịch hồ tinh bột vào 480ml nước cất. Khuấy đều ;

Kali pemanganat dung dịch 4% trong dung dịch kali hidrô-xít 30% ;

Canxi clorua khan ;
Vôi tôi sút ;
Bông thủy tinh ;
Mẫu quặng chuẩn ;

Dung dịch chuẩn iốt 0,005N : Cân 0,6345g iốt hoà tan trong 20ml nước cất có chứa 1,3g kali iôdua. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1000ml, định mức bằng nước cất và lắc đều. Bảo quản bình ở nơi tối. Độ chuẩn T

của dung dịch theo lưu huỳnh được xác định theo mẫu chuẩn (cách tiến hành phải cùng một điều kiện như ở điều 2.3.1 và 2.3.2), tính bằng g/ml theo công thức :

$$T = \frac{m \cdot c}{V \cdot 100} ;$$

Trong đó :

- c - Hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu chuẩn, % ;
- m - Khối lượng mẫu chuẩn, g ;
- V - Thể tích dung dịch iốt đã dùng để chuẩn độ mẫu chuẩn, ml ;

Trường hợp không có mẫu chuẩn thì xác định độ chuẩn của dung dịch iốt theo natri thiosunfat bằng cách sau :

Lấy 20ml dung dịch natri thiosunfat vào bình nón dung tích 250ml. Rót vào bình 40ml nước cất, 10ml dung dịch hồ tinh bột 1%. Chuẩn bằng dung dịch iốt cho đến khi xuất hiện màu xanh bền vững.

Độ chuẩn của dung dịch iốt theo lưu huỳnh (T) tính bằng g/ml theo công thức :

$$T = \frac{0,016032 \cdot N_2 \cdot V_2}{V_1}$$

Trong đó :

- 0,016032 - 1/1000 đương lượng gam của lưu huỳnh ;
- N₂ - Nồng độ nguyên chuẩn của dung dịch natri thiosunfat ;
- V₂ - Thể tích dung dịch natri thiosunfat, ml ;
- V₁ - Thể tích dung dịch iốt đã chuẩn độ, ml.

2.2.3. Chuẩn bị thiết bị để phân tích

Lắp thiết bị như hình vẽ. Nối các đầu ống thủy tinh với nhau bằng ống cao su sao cho sản phẩm cháy không được tiếp xúc với cao su. Sau đó kiểm tra độ kín của lò và ảnh hưởng của các tạp chất lưu huỳnh chứa trong thiết bị, dụng cụ. Đốt lò đến nhiệt độ 1250°C . Mở oxy cho qua thiết bị với tốc độ 40-50 bọt khí trong 1 phút. Sau 2-3 phút tốc độ bọt khí trong bình hấp thụ 11 giảm đi một chút và dần dần ổn định. Nếu sau 5 phút nữa tốc độ bọt khí không giảm xuống thì thiết bị được coi là kín.

Ngắt bình 11 khỏi ống thủy tinh 10. Tắt lò và van mở khí oxy. Rót dung dịch chuẩn iốt vào micrô buret 13. Rót vào bình hấp thụ 11 và 12 mỗi bình 50ml dung dịch để hấp thụ khí sunfuro. Nhỏ từng giọt dung dịch chuẩn iốt từ micrô buret vào bình 11 và 12 đến khi xuất hiện màu xanh như nhau trong cả hai bình. Đốt lò đến nhiệt độ 1100°C , mở van cho oxy qua với tốc độ 40-50 bọt khí trong 1 phút. Nếu sau 4-5 phút màu xanh của dung dịch trong bình 11 không giảm đi coi như không có chất khử và chất hữu cơ trong các dụng cụ của thiết bị.

2.3. Cách tiến hành

2.3.1. Cân $0,5 - 1\text{g}$ mẫu quặng (tùy theo hàm lượng lưu huỳnh) đổ vào thuyền sứ. Cho tiếp vào thuyền $0,5 - 1\text{g}$ thiếc hoặc đồng kim loại phủ lên trên mẫu. Tháo nút cao su (a) ra khỏi ống sứ. Dùng móc thuyền dây thuyền sứ có màu vào giữ ống sứ. Đẩy ngay nút cao su lại. Mở van cho dòng oxy qua thiết bị với tốc độ 40-50 bọt khí trong 1 phút. Tiếp tục nâng nhiệt độ lò đến 1300°C và giữ ở nhiệt độ này trong thời gian từ 2-3 phút. Khí anhidrit sunfuro từ t ù

tách ra, đi vào bình hấp thu 11 và bắt đầu làm mất màu dung dịch trong bình.

2.3.2. Từ micrô buret nhỏ từng giọt dung dịch chuẩn iot xuống bình 11 với tốc độ sao cho dung dịch trong bình 11 vẫn luôn luôn có màu xanh nhạt giống như màu dung dịch lúc chưa chuẩn độ. Tiếp tục cho dòng oxy đi qua, nếu thấy màu xanh không giảm thì ngừng nhỏ dung dịch iot. Cho dòng oxy đi qua 1-2 phút nữa, nếu màu xanh trong bình 11 không thay đổi so với bình 12 thì kết thúc chuẩn độ. Tắt lò, tách bình 11 ra khỏi hệ thống nung, khoá van oxy lại, lấy ngay thuyền sứ ra khỏi ống sứ, Ghi thể tích dung dịch chuẩn iot.

2.4. Tính kết quả

2.4.1. Hàm lượng lưu huỳnh (X) tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức :

$$X = \frac{T.V.100}{m} ;$$

Trong đó :

T - Độ chuẩn của dung dịch iot theo lưu huỳnh, g/ml;

V - Thể tích dung dịch chuẩn iot, ml ;

m - Khối lượng mẫu cân, g ;

K - Hệ số chuyển quặng sang quặng khô tính theo công thức :

$$K = \frac{100}{100 - W}$$

Trong đó :

W - Độ ẩm của mẫu, %, xác định theo TCVN 1666-86.

2.4.2. Sai lệch kết quả giữa 2 lần xác định song song khi độ tin cậy $P = 0,95$ không được vượt quá các giá trị nêu trong bảng 1 :

% Bảng 1

Hàm lượng lưu huỳnh	Sai lệch cho phép
Đến 0,03	0,003
Trên 0,03 đến 0,05	0,004
Trên 0,05 đến 0,10	0,01
Trên 0,11 đến 0,20	0,02
Trên 0,20 đến 0,50	0,05

3. PHƯƠNG PHÁP KHỐI LƯỢNG

3.1. Nguyên tắc của phương pháp

Nung mẫu quặng với hỗn hợp ESKA để chuyển các hợp chất của lưu huỳnh về dạng sunfat tan trong nước. Kết tủa ion sunfat bằng bari clorua. Từ khối lượng bari sunfat tạo thành, xác định hàm lượng lưu huỳnh có trong mẫu.

3.2. Thiết bị và hoá chất

Cân phân tích có độ chính xác đến 0,0002g ;
 Tủ sấy có nhiệt độ không thấp hơn 110°C ;
 Lò nung có nhiệt độ nung nóng không thấp hơn 1000°C
 (1 lò nung mẫu và 1 lò nung kết tủa).

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

Axit sunfuaric ($d = 1,84$) ;

Natri cacbonat khan, dung dịch 10% ;

Magiê oxit không chứa lưu huỳnh ;

Kẽm oxit không chứa lưu huỳnh ;

Hỗn hợp nung khan ESKA : Nghiền nhỏ và trộn đều trong cối sứ 2 phần natri cacbonat với 3 phần kẽm oxit (t h e o khối lượng). Có thể thay kẽm oxit bằng magiê oxit ;

- Bạc nitrat, dung dịch 1% ;
- Rượu etylic 96°C ;
- Metyl da cam, dung dịch 0,1% ;
- Bari clorua, dung dịch 10% ;
- Axit flohidric, dung dịch 40% ;

3.3. Cách tiến hành

3.3.1. Cân 0,5 - 1g mẫu quặng (tùy theo hàm lượng lưu huỳnh) cho vào chén sứ dung tích 30ml đã lót ở đáy 3-4 g hỗn hợp nung khan ESKA. Dùng đũa thủy tinh trộn đều mẫu với hỗn hợp ESKA ở vùng giữa chén sao cho mẫu không dính vào thành chén. Lấy 1-2g hỗn hợp ESKA vào một tờ giấy nhỏ, lau đũa thủy tinh bằng hỗn hợp này rồi cho vào chén. Phủ lên bề mặt mẫu trong chén bằng 1-2g hỗn hợp ESKA. Đặt chén vào lò nung khi lò còn nguội. Bắt đầu tăng dần nhiệt độ đến 750-800°C, giữ nhiệt độ này trong 1 giờ. Dùng kẹp thay đổi vị trí các chén trong lò. Tiếp tục nhúng chén ở nhiệt độ 750-800°C trong 30 phút nữa.

3.3.2. Lấy chén ra, để nguội, dùng đũa thủy tinh chuyển khối nung vào cốc dung tích 250ml rồi làm tươi mẫu ra. Thêm nước cất vào cốc đến thể tích 50ml, nhỏ vào 3-4 giọt rượu etylic 96°. Đun sôi cốc trong 10-15 phút. Nếu mẫu nào có mangan thì tiếp tục đun cho đến khi mất màu xanh của dung dịch.

Lọc nóng dung dịch qua giấy lọc chảy nhanh. Nước lọc hứng vào cốc dung tích 500-600ml. Khi dung dịch đã chảy hết, rót vào phần bã còn lại trong cốc 30ml dung dịch natri cacbonat 10%. Đun cốc đến sôi, rồi tiếp tục lọc nóng.

Lặp lại quá trình này 2-3 lần nữa cho đến khi không còn ion sunfat (thử bằng dung dịch bari clorua). Pha loãng nước lọc bằng nước cất đến thể tích 200ml.

3.3.3. Nhỏ vào cốc 2-3 giọt chất chỉ thị metyl da cam, trung hoà bằng axit clohidric 1:1, khuấy đều cho đến khi đổi màu chỉ thị từ vàng da cam sang đỏ tím, thêm dư 2ml nữa. Đun sôi dung dịch đến tách hết bọt khí cacbonic. Vừa khuấy, vừa rót vào cốc 10ml dung dịch bari clorua 10%. Tiếp tục đun sôi dung dịch 5 phút nữa và để yên ở nhiệt độ 60-70°C trong 1 giờ, lấy cốc ra, để ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ.

3.3.4. Lọc kết tủa bari sunfat qua giấy lọc mịn không tro chảy chậm. Rửa cốc và kết tủa bằng nước nóng cho đến khi không còn ion clorua (thử bằng dung dịch bạc nitrat).

Cho kết tủa và giấy lọc vào chén platin, sấy và đốt cho cháy hết giấy lọc, sau đó nung đến nhiệt độ 800°C, giữ ở nhiệt độ này trong 10 phút. Để nguội chén, cho vào 10 giọt axit sunfuric, 10ml axit flohidric và cô đến khô. Tiếp tục nung chén ở nhiệt độ 800°C trong 20 phút. Để nguội chén trong bình hút ẩm rồi cân khối lượng chén và kết tủa.

3.4. Tính kết quả

3.4.1. Hàm lượng lưu huỳnh (X) tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức sau :

$$X = \frac{(m_1 - m_2) 0,1374 \cdot K \cdot 100}{m} ;$$

Trong đó :

m_1 - Khối lượng chén với kết tủa bari sunfat, g ;

m_2 - Khối lượng chén không, g ;

m - Khối lượng mẫu cân, g ;

0,1374 - Hệ số chuyển bari sunfat thành lưu huỳnh ;

K - Hệ số chuyển bari sang quặng khô, tính theo công thức :

$$K = \frac{200}{100 - W} ;$$

Trong đó :

W - Độ ẩm của mẫu, %, xác định theo TCVN 1066-86.

3.4.2. Sai lệch kết quả giữa hai lần xác định song song khi độ tin cậy $P = 0,95$ không được vượt quá các giá trị nêu trong bảng 2.

%

Bảng 2

Hàm lượng lưu huỳnh	Sai lệch cho phép
Từ 0,2 đến 0,5	0,05
Trên 0,5 đến 1,0	0,10
Trên 1,0 đến 2,0	0,15
Trên 2,0 đến 5,0	0,20
Trên 5,0 đến 10,0	0,25