

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 3854 : 2009

ISO 4140 : 1979

Xuất bản lần 2

**FEROCROM VÀ FEROSILICCROM –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CROM –
PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN THẾ**

*Ferrochromium and ferrosilicochromium –
Determination of chromium content – Potentiometric method*

HÀ NỘI – 2009

Lời nói đầu

TCVN 3854 : 2009 thay thế TCVN 3854 : 1983.

TCVN 3854 : 2009 hoàn toàn tương với ISO 4140 : 1979.

TCVN 3854 : 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.

Ferrocrom và ferrosilicrom – Xác định hàm lượng crom– Phương pháp điện thế

*Ferrocromium and ferrosilicocromium – Determination of chromium content –
Potentiometric method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp điện thế để xác định hàm lượng crom của ferrocrom và ferrosilicrom.

Phương pháp này áp dụng cho tất cả các loại hợp kim fero nói trên.

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

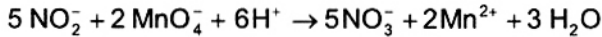
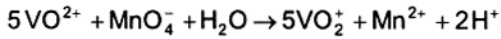
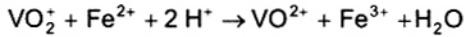
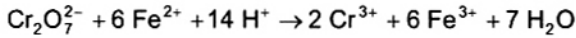
3 Nguyên lý

Nấu chảy một phần mẫu thử với natri peroxit, hoà tan phần nóng chảy vào nước và axit hoá dung dịch nước với axit sunfuric, một cách khác, đối với một số hợp kim fero, hoà tan một phần mẫu thử trực tiếp bằng axit. Oxy hoá crom bằng amoni pesunfat với sự có mặt ion bạc làm chất xúc tác. Xác định tổng lượng crom và vanadi bằng phương pháp chuẩn độ điện thế yếu với amoni sắt (II) sunfat. Oxy hoá lại vanadi bằng kali pemanganat; phân huỷ lượng dư pemanganat bằng nitrit, và phân huỷ lượng dư nitrit bằng ure.

TCVN 3854 : 2009

Xác định vanadi bằng chuẩn độ điện thế với amoni sắt (II) sunfat, hàm lượng crom bằng hiệu số hai lần xác định.

Các phản ứng sau:



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.

4.1 Natri peoxit

4.2 Natri cacbonat

4.3 Amoni pesunfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$.

4.4 Ure

4.5 Axit photphoric, $\rho = 1,7 \text{ g/ml}$.

4.6 Axit nitric, $\rho = 1,42 \text{ g/ml}$.

4.7 Axit flohidric, $\rho = 1,14 \text{ g/ml}$.

4.8 Axit sunfuric, dung dịch 50 % (theo thể tích).

Thêm một cách cẩn thận 500 ml axit sunfuric ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$) vào 400 ml nước rồi trộn đều, làm nguội, pha loãng đến 1000 ml và trộn đều.

4.9 Axit clohidric, dung dịch 40 % (theo thể tích).

Thêm 400 ml axit clohidric ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$) vào 600 ml nước và trộn đều.

4.10 Dung dịch bạc nitrat

Hòa tan 5 g bạc nitrat trong nước và pha loãng đến 1000 ml.

4.11 Dung dịch kali pemanganat

Hòa tan 2,5 g kali pemanganat trong nước và pha loãng đến 100 ml.

4.12 Dung dịch kali nitrit

Hòa tan 1 g kali nitrit trong nước và pha loãng đến 100 ml.

4.13 Kali đicromat

Hòa tan kali đicromat tinh khiết trong nước, cho kết tinh lại, sấy khô các tinh thể ở 150 °C và nấu chảy chúng ở 415 °C. Nghiền sản phẩm đạt tới kích thước lỗ sàng 8 và bảo quản trong bình thủy tinh có nút thủy tinh được mài.

CHÚ THÍCH: Thuốc thử kali đicromat có thể được mua dưới dạng vật liệu tinh khiết cho phân tích thể tích và được sấy khô ở 105 °C trước khi sử dụng.

4.14 Amoni sắt II sunfat, dung dịch tiêu chuẩn 0,17 N.**4.14.1 Chuẩn bị**

Hòa tan 65 g dung dịch amoni sắt (II) sunfat với 500 ml nước trong bình định mức 1000 ml. Khi đã hòa tan xong, thêm 100 ml dung dịch axit sunfuric (4.8), làm nguội, pha loãng đến vạch mức và trộn đều.

4.14.2 Sự chuẩn hoá

Chuyển 1,000 g ± 0,0002 g kali đicromat (4.13) vào một cốc có mỏ 600 ml. Hòa tan trong 100 ml nước, thêm 30 ml dung dịch axit sunfuric (4.8) và pha loãng đến 300 ml. Tiến hành quá trình như đã mô tả trong 7.2.3 và 7.2.4.

Đương lượng crom T của dung dịch amoni sắt (II) sunfat được biểu thị bằng số gam của crom tương ứng với 1 ml dung dịch, được xác định theo công thức

$$T = \frac{0,3535}{V_1}$$

trong đó V_1 là thể tích tính bằng mililit của dung dịch amoni sắt (II) sunfat được bổ sung thêm.

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm và đặc biệt là:

5.1 Chén nung có dung tích 40 ml bằng sắt, niken, ziriconi, nhôm oxit hoặc sứ.

5.2 Cốc có mỏ với dung tích 600 ml.

TCVN 3854 : 2009

5.3 Máy đo điện thế.

Bất cứ vôn kế có trở kháng cao nào thuộc loại dùng để đo pH đều thích hợp.

5.4 Điện cực calomel/platin.

5.5 Máy khuấy được dẫn động bằng động cơ hoặc máy khuấy từ.

6 Mẫu thử

Sử dụng mẫu thử được chuẩn bị phù hợp với ISO 3713.

7 Cách tiến hành

7.1 Phần mẫu thử

Lấy phần mẫu thử $0,500 \text{ g} \pm 0,0002 \text{ g}$.

7.2 Xác định

7.2.1 Đặt phần mẫu thử (7.1) vào chén nung (5.1) chứa 10 g natri peroxit (4.1) hoặc 7 g natri peroxit (4.1) và 3 g natricacbonat (4.2), khuấy trộn một cách cẩn thận. Giữ chén nung bằng kim và xoay chén trên ngọn lửa, đầu tiên đun nóng nhẹ sau đó đun nóng mạnh hơn tới khi hoàn thành việc nấu chảy và các hạt kim loại biến mất khỏi đáy chén (khoảng 6 min). Cho chén nung nguội đi.

Đặt chén vào cốc có mỏ (5.2). Thêm một cách cẩn thận khoảng 150ml nước và đậy bằng mặt kính đồng hồ. Đun nóng một cách cẩn thận và sau khi ngừng sủi bọt, làm nguội. Thêm 40ml dung dịch axit sunfuric (4.8). Sau khi dung dịch hoàn toàn trong, rửa kính đồng hồ bằng một vòi phun từ chai nước rửa và lấy chén ra sau khi đã rửa chén bằng nước. Pha loãng dung dịch tới xấp xỉ 300 ml.

7.2.1.1 Hòa tan ferocrom cacbon thấp (tối đa là 0,5 % C) tan được trong các axit.

Chuyển phần mẫu thử (7.1) vào cốc có mỏ (5.2). Thêm 25 ml dung dịch axit sunfuric (4.8) và đun nóng từ từ, tránh làm giảm thể tích, trong 20 min hoặc tới khi tác dụng hòa tan có vẻ như dừng lại¹⁾. Thêm 5 ml axit photphoric (4.5) và cho bay hơi đến khi vừa bốc khói. Làm nguội, thêm 40 ml nước lạnh, đun nóng tới khi sôi, oxy hóa với axit nitric (4.6) và đun sôi trong 2 min. Pha loãng tới 400 ml với nước nóng.

¹⁾ Điều quan trọng là bảo đảm rằng toàn bộ phần mẫu thử được che phủ bởi axit và không có các hạt bám dính vào thành cốc có mỏ trong quá trình chuyển phần mẫu thử hoặc lắc cốc có mỏ trong quá trình hòa tan.

7.2.1.2 Hòa tan ferrosilico crom (tối đa là 1% C) tan được trong các axit.

Đặt phần mẫu thử (7.1) trong một đĩa bằng platin, thêm 10 ml đến 15 ml axit fluohydric (4.7) và nhỏ từng giọt cẩn thận 15 ml axit nitric (4.6).

Đun nóng các chất chứa trên đĩa tới khi phần mẫu thử bị phân hủy hoàn toàn. Thêm 20 ml dung dịch axit sunfuric (4.8), 5 ml dung dịch axit photphoric (4.5) và cho bay hơi tới khi xuất hiện khói axit sunfuric. Làm nguội đĩa, rửa các thành bằng nước và lại cho bay hơi tới khi xuất hiện khói axit sunfuric. Làm nguội đĩa, hòa tan các muối bằng 40 ml đến 60 ml nước và chuyển dung dịch vào trong một cốc có mỏ 600 ml. Rửa đĩa bằng nước và thu gom các sản phẩm rửa vào cốc có mỏ. Pha loãng tới 300 ml và đun nóng tới khi các muối được hòa tan hoàn toàn.

7.2.2 Thêm 20 ml dung dịch bạc nitrat (4.10), 3 giọt dung dịch kali pemanganat (4.11), 8 g amoni pesunfat (4.3) và đun sôi trong 10 min²⁾. Thêm 0,5 ml dung dịch axit clohidric (4.9) để khử lượng pemanganat dư và tiếp tục đun sôi trong 5 min sau khi màu của pemanganat đã biến mất³⁾. Làm nguội dung dịch tới nhiệt độ phòng.

7.2.3 Thêm 10 ml axit photphoric (4.5) vào dung dịch hòa tan như trong trường hợp 7.2.1 và 5 ml axit photphoric vào dung dịch hòa tan như trong trường hợp 7.2.1.1 và 7.2.1.2. Chuẩn bị sẵn sàng máy khuấy (5.5). Đặt các điện cực (5.4) vào dung dịch và nối chúng với máy đo điện thế (5.3).

7.2.4 Chuẩn độ với dung dịch amoni sắt (II) sunfat (4.14) cùng với khuấy liên tục để đạt tới độ lệch điện thế khoảng 200 mV⁴⁾. Lượng dung dịch amoni sắt (II) sunfat được sử dụng tương đương với crom + vanadi.

7.2.5 Thêm từng giọt dung dịch kali pemanganat (4.11) tới khi có màu hồng⁵⁾ rõ rệt bền hơn 1 min. Thêm từng giọt dung dịch kali nitrit (4.12) tới khi màu của pemanganat biến mất và quan sát thấy có sự thay đổi điện thế, sau đó nhỏ thêm 2 giọt nữa. Thêm khoảng 0,5 g ure (4.4) để tiêu hủy lượng nitrit dư. Chuẩn độ với dung dịch amoni sắt (II) sunfat đến khi có độ lệch điện thế. Sự chuẩn độ này tương đương với hàm lượng vanadi.

²⁾ Nếu màu của axit pemanganic không phát triển sau khi sôi trong 5 min thì bổ sung thêm 0,5 g amoni pesunfat vào dung dịch nóng tới khi thu được màu.

³⁾ Nếu màu của axit pemanganic không mất đi thì thêm 0,5 ml dung dịch axit clohidric, đun sôi sau mỗi lần thêm tới khi màu biến mất.

⁴⁾ Nếu hàm lượng crom của mẫu thử vượt quá 31% (theo khối lượng), bắt đầu bằng cách dùng pipet thêm 50 ml dung dịch amoni sắt (II) sunfat; nếu hàm lượng vượt quá 68 % (theo khối lượng), bắt đầu bổ sung thêm 100 ml.

⁵⁾ Sự xuất hiện của màu hồng chỉ thị sự oxy hóa lại của vanadi. Cũng có thể nhận ra điều này bởi sự tăng lên tương ứng của điện thế.

8 Tính kết quả

Hàm lượng crom tính bằng phần trăm theo khối lượng, được xác định theo công thức:

$$\frac{100T(V_2 - V_3)}{m}$$

- T là đương lượng crom của dung dịch amoni sắt (II) sunfat (4.14) được biểu thị bằng gam crom tương ứng với 1 ml dung dịch;
- V_2 là thể tích, tính bằng mililit, của dung dịch amoni sắt (II) sunfat (4.14) được sử dụng trong lần chuẩn độ đầu tiên (crom + vanadi);
- V_3 là thể tích, tính bằng mililit, của dung dịch amoni sắt (II) sunfat (4.14) được sử dụng trong lần chuẩn độ thứ hai (vanadi);
- m là khối lượng tính bằng gam, của phần mẫu thử (7.1).

9 Độ lặp lại

Kinh nghiệm đã chỉ ra rằng các giới hạn độ tin cậy 95 % đối với một người làm thí nghiệm có kinh nghiệm là $\pm 0,20$ % (theo khối lượng) cho các hàm lượng crom trong vùng lân cận 70 % (theo khối lượng).

10 Báo cáo thử

Báo cáo thử phải bao gồm các nội dung sau:

- Tham chiếu phương pháp được sử dụng;
 - Các kết quả và phương pháp biểu thị được sử dụng;
 - Bất cứ đặc điểm không bình thường nào được ghi lại trong quá trình xác định;
 - Bất cứ thao tác nào không được nêu trong tiêu chuẩn này hoặc được lựa chọn.
-