

<b>FEROSILIC</b>		<b>TCVN</b>
<b>Phương pháp xác định tổng nhôm</b>		<b>4156 - 85</b>
Ферросилиций Методы определения общего алюминия	Ferrosilicon Methods for the deter- mination of aluminium.	Có hiệu lực từ 01.01.1987

Tiêu chuẩn này quy định các phương pháp xác định tổng nhôm trong ferrosilic: phương pháp so màu (khi hàm lượng nhôm từ 0,05 đến 1,0%) và chuẩn độ phức chất (khi hàm lượng nhôm từ 0,5 đến 3,5%).

## 1. YÊU CẦU CHUNG

Khi xác định nhôm 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 phản ứng tạo thành hợp chất có màu giữa nhôm và aluminium. Loại ảnh hưởng của ion Fe (II) bằng axit ascorbic.

### 2.2. Thiết bị, hóa chất và dung dịch

Phổ quang kế hay máy so màu quang điện.

Máy đo pH.

Axit flohydric, dung dịch 40%.

Axit nitric d 1,40, dung dịch 1 + 1.

Axit sunfuric, dung dịch 1 + 1.

Axit ascorbic, dung dịch 2%, pha ngay trước khi dùng Kali sunfat.

Axit axetic, dung dịch 96%.

Axit clohydric d 1,19, dung dịch 1 + 1, 1 + 4 và 1 + 40.

Natri axetat.

Amoniac, dung dịch 1 + 1.

Bột sắt kim loại, không lẫn nhôm.

Sắt nitrat: hòa tan 5 g sắt kim loại trong 100 cm<sup>3</sup> dung dịch axit nitric 1 + 1, chuyển vào bình định mức dung tích 500 cm<sup>3</sup> thêm nước đến vạch, lắc đều. Nồng độ khối của dung dịch theo sắt là 0,01 g/cm<sup>3</sup>.

Aluminium: dung dịch 0,1%, pha trước khi dùng 1 ngày và dùng trong thời gian không quá 10 ngày.

Dung dịch đệm pH4,7: cho 6,8 g natri axetat vào 3 cm<sup>3</sup> axit axetic rồi pha loãng đến 1 dm<sup>3</sup> bằng nước.

Nhôm kim loại.

Dung dịch tiêu chuẩn nhôm:

Dung dịch A: hòa tan 0,5 g nhôm kim loại trong 100 cm<sup>3</sup> dung dịch axit clohydric 1 + 1. Thêm 3 giọt axit nitric, đun sôi 2 phút, để nguội, chuyển vào bình định mức dung tích 500 cm<sup>3</sup>, thêm nước đến vạch, lắc đều. Nồng độ khối của dung dịch này theo nhôm bằng 0,001 g/cm<sup>3</sup>.

Dung dịch B: dùng pipet lấy 10 cm<sup>3</sup> dung dịch A cho vào bình định mức dung tích 100 cm<sup>3</sup>, pha loãng đến vạch bằng nước, lắc đều. Nồng độ khối của dung dịch này xác định theo nhôm là 0,0001 g/cm<sup>3</sup>.

### 2.3. Tiến hành phân tích

2.3.1. Cân 0,2 g (khi hàm lượng nhôm đến 0,1%) hay 0,1 g Ferrosilic (khi hàm lượng nhôm hơn 0,1%) cho vào bát bạch kim. Thấm ướt bằng nước, cẩn thận rót vào 5 cm<sup>3</sup> axit flohydric, sau đó cho từng giọt axit nitric đến ngừng tan rồi thêm 5 cm<sup>3</sup> nữa.

Đặt bát lên bếp điện. Đun cho mẫu tan. Thêm 5 cm<sup>3</sup> dung dịch axit sunfuric 1 + 1 rồi để bốc hơi đến khô (hoàn toàn bay hết khói trắng của axit sunfuric).

Để nguội, cho vào bát 20 cm<sup>3</sup> dung dịch axit clohydric 1 + 1, 30 cm<sup>3</sup> nước ấm, đun đến tan muối.

Lọc dung dịch qua giấy lọc chày chậm chứa 1 ít bột giấy lọc không tro. Chuyển toàn bộ kết tủa vào giấy lọc, rửa 5 - 6 lần bằng dung dịch axit clohydric 1 + 100 nóng, thu dung dịch và nước rửa vào bình nón dung tích 250 cm<sup>3</sup>.

Cho giấy lọc cùng kết tủa vào chén bạch kim, hóa tro rồi nung ở 700 - 800°C cho chảy hết cacbon. Nung chảy kết tủa trong

chén với 3 g kali piro sunfat ở 700–800°C trong 10 phút. Để nguội, rồi lấy khối chảy ra bằng 50 cm<sup>3</sup> nước nóng. Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy vừa vào bình nón chứa phần dung dịch chính ở trên. Rửa 5–6 lần bằng nước nóng.

Để bốc hơi dung dịch đến còn khoảng 30–50 cm<sup>3</sup>. Để nguội, rồi tùy theo hàm lượng nhôm (bảng 1), chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 50, 100 hay 250 cm<sup>3</sup>. Thêm nước đến vạch, lắc đều.

mm

Bảng 1

Hàm lượng nhôm, %	Dung tích định mức cm <sup>3</sup>	Thể tích dung dịch đem xác định, cm <sup>3</sup>
Từ 0,05 đến 0,3	50	5
Trên 0,3 » 0,6	100	5
» 0,6 » 1,0	250	5

Lấy vào 2 bình định mức dung tích 100<sup>3</sup> lượng dung dịch xác định theo bảng 1. Thêm 2 cm<sup>3</sup> dung dịch axit ascorbic, lắc đều.

Thêm vào mỗi bình 10 cm<sup>3</sup> nước. Dùng dung dịch amoiac 1 + 1 trung hòa đến pH 4,7 (theo máy đo pH) hoặc đến khi dung dịch có màu xanh nhạt hay màu nâu sáng. Sau đó vừa lắc vừa cho từng giọt dung dịch axit clohydric 1 + 1 cho đến khi dung dịch mất màu. Thêm 30 cm<sup>3</sup> dung dịch đệm, 20 cm<sup>3</sup> nước, rồi lắc đều.

Cho vào một trong 2 bình 2 cm<sup>3</sup> dung dịch aluminium. Thêm dung dịch đệm đến vạch, lắc đều và sau 40 phút đo mật độ quang bằng phổ quang kế ở bước sóng 530 nm hay máy so màu quang điện, dùng kính lọc xanh lá cây.

Dùng dung dịch không chứa aluminium làm dung dịch so sánh.

Hàm lượng nhôm xác định theo đồ thị chuẩn hay bằng phương pháp so sánh với mẫu chuẩn có thành phần gần với mẫu phân tích.

2.3.2. Dụng đồ thị chuẩn khi hàm lượng nhôm từ 0,05 đến 0,30%.

Lấy vào 4 bát bạch kim 1, 2, 3, 4 cm<sup>3</sup> dung dịch tiêu chuẩn B, tương ứng 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004 g nhôm.

Bốc hơi dung dịch đến khô, Rót vào mỗi bát 5 cm<sup>3</sup> dung dịch sắt nitrat, 10 cm<sup>3</sup> axit flohydric, 10 cm<sup>3</sup> axit nitric, 5 cm<sup>3</sup> dung dịch axit sunfuric 1 + 1 rồi lại bốc hơi đến khô (thoát hoàn toàn khói trắng của axit sunfuric). Để nguội, thêm 20 cm<sup>3</sup> dung dịch axit clohydric 1 + 1, 30 cm<sup>3</sup> nước ấm, đun tan muối.

Tiếp tục tiến hành phân tích như trong điều 2.3.1.

Dung dịch so sánh là phần dung dịch mẫu phân tích nhôm tất cả các thuốc thử trừ dung dịch aluminium.

2.3.3. Dụng đồ thị chuẩn khi hàm lượng nhôm trên 0,3 đến 0,6%.

Lấy vào 4 bát bạch kim 3; 4; 5; 6 cm<sup>3</sup> dung dịch tiêu chuẩn B tương ứng 0,0003; 0,0004; 0,0005; 0,0006 g nhôm. Tiếp tục tiến hành như trong điều 2.3.2.

2.3.4. Dụng đồ thị chuẩn khi hàm lượng nhôm trên 0,6 - 1%.

Lấy vào 5 bát bạch kim: 0; 7; 8; 9 và 10 cm<sup>3</sup> dung dịch tiêu chuẩn B, tương ứng 0,0006; 0,0007; 0,0008; 0,0009 và 0,0010 g nhôm. tiếp tục tiến hành như trong điều 2.3.2.

2.4. Tính kết quả

2.4.1. Hàm lượng nhôm (Al<sub>1</sub>) tính bằng phần trăm, xác định theo phương pháp đồ thị, theo công thức:

$$Al_1 = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

trong đó:

m - khối lượng nhôm xác định được theo đồ thị chuẩn;

m<sub>1</sub> - lượng cân mẫu tương ứng trong phần dung dịch đem xác định, g.

2.4.2. Hàm lượng nhôm (Al<sub>2</sub>) tính bằng phần trăm, xác định bằng phương pháp so sánh, theo công thức:

$$Al_2 = \frac{m(D - D_2)}{D_1 - D_2},$$

trong đó:

m - hàm lượng nhôm trong mẫu chuẩn, %;

D - mật độ quang dung dịch phân tích;

$D_1$  - mật độ quang dung dịch mẫu chuẩn :

$D_2$  - mật độ quang dung dịch thí nghiệm kiểm tra.

#### 2.4.2. Bảng sai lệch giới hạn.

%

Hàm lượng nhôm.	Sai lệch tuyệt đối giới hạn
Từ 0,05 đến 0,1	0,02
Trên 0,1 » 0,2	0,03
» 0,2 » 0,3	0,05
» 0,3 » 1,0	0,07
» 1,0 » 2,0	0,10
» 2,0 » 3,5	0,15

### 3. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ PHỨC CHẤT

#### 3.1. Bản chất phương pháp

Phương pháp dựa vào sự tạo thành phức chất của nhôm với natri etylen diamin tetra axetat (trilon B). Lượng trilon B giải phóng ra khi phá hủy phức chất này bằng natri florua được chuẩn độ bằng kẽm axetat, đồng xylenon da cam làm chỉ thị. Tách sắt trước dưới dạng hidroxit bằng natri hidroxit.

#### 3.2. Hóa chất và dung dịch

Axit clohidric d 1,19, dung dịch 1 + 1; 1 + 10; 1 + 100

Axit nitric d 1,40.

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

Axit flohidric, dung dịch 40%.

Axit boric.

Axit axetic, dung dịch 96%.

Kali pirosunfat.

Sắt clorua, dung dịch chứa 10 mg/cm<sup>3</sup> sắt.

Natri hidroxit, dung dịch 25%, bảo quản trong bình polyetylen.

Amoni axetat

Nhôm clorua, dung dịch tiêu chuẩn: đun nóng để hòa tan 1g nhôm kim loại trong 50 cm<sup>3</sup> dung dịch axit clohidric 1 + 1, oxy

hóa bằng 4 — 5 giọt axit nitric, đun sôi, để nguội, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 dm<sup>3</sup>, thêm nước đến vạch, lắc đều. Nồng độ khối của dung dịch này theo nhôm bằng 0,001g/cm<sup>3</sup>

Natri florua, dung dịch 4%.

Natri clorua.

Dung dịch đệm pH 3,5 — 5,8: hòa tan 500 g amoni axetat trong 1 dm<sup>3</sup> nước, thêm khoảng 30cm<sup>3</sup> axit axetic, khuấy đều.

Chỉ thị xylenon da cam: nghiền 0,1 g xylenon da cam với 10 g natri clorua.

Fenolftalein, dung dịch 0,1% trong etanola.

Amoniac.

Trilon B, dung dịch nồng độ 0,0125 Mol/dm<sup>3</sup>: hòa tan 4,6530 g muối trong 300 cm<sup>3</sup> nước có chứa vài giọt amoniac. Lọc dung dịch vào bình định mức dung tích 1 dm<sup>3</sup>. Rửa giấy lọc 2 — 3 lần bằng nước, thêm nước đến vạch, lắc đều. Bảo quản dung dịch trong chai polyetylen.

Kẽm viên: dung dịch nồng độ 0,0125 Mol/cm<sup>3</sup>: hòa tan 0,8175 g kẽm trong 20cm<sup>3</sup> axit clohidric, bốc hơi dung dịch đến trạng thái muối ẩm, thêm 100cm<sup>3</sup> nước và hòa tan muối. Cho 25cm<sup>3</sup> dung dịch đệm, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 dm<sup>3</sup> thêm nước đến vạch, lắc đều.

Nồng độ khối của dung dịch kẽm xác định bằng mẫu chuẩn có thành phần gần với mẫu phân tích và tiến hành qua tất cả các giai đoạn phân tích hoặc bằng dung dịch tiêu chuẩn nhôm đã được cho thêm dung dịch sắt và tiến hành qua cả quá trình phân tích. Lượng sắt cho thêm gần tương ứng khối lượng sắt trong mẫu phân tích.

### 3.3. Tiến hành phân tích

Cân 0,5 g ferosilic, cho vào bát bạch kim, thấm ướt bằng nước, cẩn thận rót vào 10 cm<sup>3</sup> axit flohidric, sau đó cho từng giọt axit nitric đến khi mẫu ngừng sủi bọt rồi cho dư 10 cm<sup>3</sup> nữa.

Đặt bát lên bếp điện, đun nóng để hòa tan mẫu hoàn toàn, cô đến còn khoảng 10 cm<sup>3</sup>, cho khoảng 5cm<sup>3</sup> dung dịch axit sunfuric 1 + 1 rồi cô đến khô (thoát hoàn toàn khói trắng của axit sunfuric).

Đề nguội, thêm 20 cm<sup>2</sup> dung dịch axit clohidric 1 + 1, 30 cm<sup>3</sup> nước nóng, đun nóng hòa tan muối. Lọc dung dịch qua giấy lọc dày có chứa 1 ít bột giấy lọc không tro.

Chuyển kết tủa ra giấy lọc, rửa 5 - 6 lần bằng dung dịch axit clohidric 1 + 100 nóng, thu dung dịch và nước rửa vào bình nón dung tích 250 cm<sup>3</sup>. Cho giấy lọc cùng kết tủa vào chén bạch kim, hóa tro, nung ở 700 - 800°C đến chảy hoàn toàn cacbon. Nung kết tủa trong chén với 3 g kali piro sunfat ở 700 - 800°C trong 10 - 15 phút.

Hòa tan khối chảy bằng 50 cm<sup>3</sup> dung dịch axit clohidric 1 + 10 rồi nhập với dung dịch chính.

Cho vào dung dịch 2 g axit boric, cô đến khoảng 100 cm<sup>3</sup>. Trung hòa dung dịch bằng natri hidroxit 25 % đến bắt đầu kết tủa sắt hidroxit, sau đó vừa khuấy vừa rót thành dòng nhỏ vào cốc dung tích 400 cm<sup>3</sup> có chứa sẵn 50 cm<sup>3</sup> dung dịch natri hidroxit nóng, đun sôi 3-4 phút, để nguội.

Chuyển dung dịch vào bình mức dung tích 250 cm<sup>3</sup>, thêm nước đến vạch, lắc đều.

Lấy 200 cm<sup>3</sup> (khi hàm lượng nhôm từ 0,5 đến 2,0 %) hay 100 cm<sup>3</sup> (khi hàm lượng nhôm trên 2,0 %) vào bình nón dung tích 500 cm<sup>3</sup>, cho chính xác 30 cm<sup>3</sup> dung dịch trilon B

Trung hòa lượng kiềm dư bằng dung dịch axit clohidric 1+1, sau khi thêm 2-3 giọt fenolftalein đến đổi màu chỉ thị. Sau đó rót vào 20 cm<sup>3</sup> dung dịch đệm, đun sôi 2-3 phút.

Đề nguội, lấy vào bình 50-100 mg chỉ thị xylenon da cam rồi chuẩn độ lượng dư trilon B bằng dung dịch kẽm axetat đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu tím đỏ.

Rót vào bình 30 cm<sup>3</sup> dung dịch natri florua, đun sôi 2-3 phút; để nguội, thêm khoảng 50 mg chỉ thị, chuẩn độ lượng trilon B giải phóng ra bằng dung dịch kẽm.

### 3.4. Tính kết quả

3.4.1. Hàm lượng nhôm (Al) tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$Al = \frac{(V - V_1) \cdot C \cdot 100}{m}$$

trong đó:

$V$  - thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu hao khi chuẩn độ dung dịch mẫu sau khi cho natri florua,  $\text{cm}^3$ ;

$V_1$  - thể tích dung dịch kẽm axetat tiêu hao khi chuẩn độ dung dịch thí nghiệm kiểm tra sau khi cho natri florua,  $\text{cm}^3$ ;

$C$  - nồng độ khối dung dịch kẽm axetat xác định theo nhôm,  $\text{g cm}^{-3}$ ;

$m$  - trọng cân mẫu tương ứng trong phần dung dịch đem xác định, g.

3.12. Bảng sai lệch giới hạn.

Xem bảng 2 điều 2.4.8.