

FEROSILIC		TCVN
Phương pháp xác định lưu huỳnh		4152-85
Ферросилиций Методы определения	Ferrosilicon Method for determination of sulphur	Có hiệu lực từ 1-7-1987

Tiêu chuẩn này quy định các phương pháp chuẩn độ xác định lưu huỳnh trong ferosilic (khi hàm lượng lưu huỳnh từ 0,002 đến 0,02%).

Phương pháp chuẩn độ bằng kali iodua-iodat được áp dụng khi phân tích trọng tải.

1. YÊU CẦU CHUNG

Khi xác định lưu huỳnh trong ferosilic phải tuân theo các yêu cầu chung trong TCVN 4149-85

2. BẢN CHẤT PHƯƠNG PHÁP

Phương pháp dựa vào quá trình nung ferosilic trong dòng khí oxy ở 1350-1400°C. Khi sunfuro tạo thành được hấp thụ bằng nước và chuẩn độ axit sunfuro bằng dung dịch kali iodua-iodat với chỉ thị hồ tinh bột hay hấp thụ bằng dung dịch kali sunfat và hydro peoxit rồi chuẩn độ bằng dung dịch natri tetraborat với chỉ thị hỗn hợp.

3. THIẾT BỊ

3.1. Thiết bị xác định lưu huỳnh (xem sơ đồ) gồm:

1. Bình khí oxy kèm theo đồng hồ và van điều chỉnh, áp suất hoặc bình giảm áp;
2. Bình rửa khí chứa dung dịch kali pemanganat 4% trong dung dịch kali hidroxit 40%.
3. Tháp sấy khô, phần dưới chứa canxi clorua nung chảy, phần trên vôi xút;
4. Khóa 2 nhánh;

5. Ống sứ không tráng men chịu nhiệt, đường kính trong 18 - 22 mm hai đầu ống phải nằm ngoài đầu lò một khoảng 190 ± 10 mm. Để tránh các đầu ống rứt khỏi bị đốt nóng quá dùng tấm amian che mặt ngoài đầu lò lại, và làm nguội bột bằng giẻ thấm ướt.

6. Lò nung được đốt nóng bằng thanh cacbua silic đảm bảo nhiệt độ $1350 - 1400^{\circ}\text{C}$.

7. Cần nhiệt đối với bộ điều nhiệt độ điều chỉnh nhiệt độ trong lò.

8. Thuyền sứ nung trước trong lò muph 4 - 5 giờ ở $(950 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ sau đó nung trong dòng khí oxy khoảng 5 phút ở nhiệt độ đốt mẫu phân tích.

9. Biến thế điện chỉnh điện áp vào lò.

10. Ống có bầu hình cầu chứa bóng thủy tinh

11. Khóa 2 nhánh

12. Buret dung tích 25 cm^3

13. Bình hấp thụ cao 250 mm, đường kính 30 mm.

14. Bình so sánh có kích thước như bình hấp thụ.

3.1. Các mối nối ống thủy tinh với nhau bằng ống cao su phải thật khít để hỗn hợp khí sinh ra không tiếp xúc với cao su.

3.3. Trước khi tiến hành phân tích mẫu, lò được nung đến nhiệt độ cần thiết và kiểm tra xem thiết bị có kín không, đóng khóa 11, thông khí oxy vào ống sứ đã đun nóng đến $1350 - 1400^{\circ}\text{C}$. Nếu sau khoảng thời gian ngắn không thấy xuất hiện bọt khí trong bình rửa 2 thì có thể coi hệ thống đã kín.

4. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ BẰNG KALI IODUA - IODAT

4.1. Hóa chất và dung dịch

Axit clohydric d 1,19.

Kali hydroxit, dung dịch 40%.

Kali pemanganat, dung dịch 4% trong dung dịch kali hydroxit 40%.

Canxi clorua nóng chảy.

Kali iodua

Vôi xút.

Hỗ tinh bột, pha dung dịch ngay trước khi dùng. Nghiền 0,5 g bột trong 40 cm³ nước lạnh. Vừa khuấy vừa rót thành dòng nhỏ vào cốc nước 950 cm³ nước sôi, thêm 10 cm³ axit clohydric rồi đun 2—3 phút. Để nguội, nhỏ vào từng giọt dung dịch iodua-iodat đến khi dung dịch có màu xanh nhạt.

Chất chảy - vanadi (V) oxit hay đồng (II) oxit ở dạng phổi hoặc bột, Đồng (II) oxit được nung trước 3—4 giờ ở nhiệt độ (800 ± 20)° C. có thể sử dụng các loại chất chảy khác. Hàm lượng lưu huỳnh trong chất chảy không lớn hơn 0,002%.

Kali iodat, dung dịch tiêu chuẩn.

Dung dịch A: cho 0,111 g kali iodat, 15 g kali iodua, 0,1 g kali hydroxit vào cốc dung tích 250 cm³ rồi hòa tan trong 50 cm³ nước. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 dm³, thêm nước đến vạch, lắc đều. Bảo quản dung dịch trong bình thủy tinh nâu. 1 cm³ dung dịch này tương đương khoảng 0,00005% lưu huỳnh.

Dung dịch B: pha loãng 100 cm³ dung dịch A đến 500 cm³ bằng nước. 1 cm³ dung dịch tương đương khoảng 0,00001 g lưu huỳnh.

Nồng độ khối (C) dung dịch B xác định theo lưu huỳnh tính bằng g/cm³ xác định bằng mẫu chuẩn có thành phần và hàm lượng lưu huỳnh gần với mẫu phân tích, tính theo công thức:

$$C = \frac{C_1 \cdot m}{(V - V_1) \cdot 100}$$

trong đó:

C₁ — hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu chuẩn ferrosilic%

m — lượng mẫu chuẩn, g;

V — thể tích dung dịch iodua — iodat tiêu hao khi chuẩn độ, cm³;

V₁ — thể tích dung dịch iodua — iodat tiêu hao khi chuẩn độ thí nghiệm kiểm tra, cm³.

4.2. Tiến hành phân tích

4.2.1. Trước khi tiến hành phân tích phải kiểm tra xem lưu huỳnh trong ống sứ đã cháy hết chưa. Muốn vậy lắp vào các bình hấp thụ và so sánh lượng dung dịch hồ tinh bột đến 1/3 chiều cao của bình. Thông dòng khí oxy với tốc độ khoảng $2 \text{ dm}^3/\text{phút}$. Nếu sau 4-5 phút màu của dung dịch trong bình hấp thụ nhạt đi, chứng tỏ từ ống sứ đã sinh ra khí khử dung dịch chuẩn độ, tiếp tục thông oxy và từ từ nhỏ vào bình từng giọt dung dịch kali iodua-iodat cho đến khi màu dung dịch trong bình hấp thụ trở lại bằng màu dung dịch trong bình so sánh.

4.2.2. Cho lượng cân 0,5 g Ferrosilic vào thuyền sứ đã nung, thêm chất chảy 0,5 g vanadi (V) oxit hay 1,5 g đồng (II) oxit rồi trộn đều.

4.2.3. Cho dung dịch hồ tinh bột vào bình hấp thụ 13 và so sánh 14 đến 1/2 thể tích.

Đưa thuyền sứ vào vùng ống sứ nóng nhất, đóng nút cao su lại. Mở khóa 4 để thông khí oxy qua ống sứ với tốc độ $2 \text{ dm}^3/\text{phút}$:

Khi khí sunfua thoát ra bắt đầu làm mất màu lớp dưới của dung dịch từ từ nhỏ từng giọt dung dịch kali iodua-iodat với tốc độ sao cho lúc nào dung dịch cũng có màu xanh nhạt. Kết thúc quá trình chuẩn độ khi màu dung dịch trong hai bình như nhau và bền vững trong vòng 1 phút.

5. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ BẰNG NATRI TETRABORAT

5.1. Hóa chất và dung dịch

Kali hydroxit, dung dịch 40%.

Kali pemanganat, dung dịch 4% trong dung dịch kali hydroxit 40%.

Kali sunfat.

Hydro peoxit.

Dung dịch hấp thụ: hòa tan 5g kali sunfat trong 200 cm^3 nước sôi, rót vào 100 cm^3 dung dịch hydro peoxit, pha loãng đến $2,5 \text{ dm}^3$ bằng nước sôi.

Chất chảy vanadi (V) oxit hay đồng (II) oxit ở dạng phôi hoặc bột, đồng (II) oxit được nung trước 3-4 giờ ở nhiệt độ $(800 \pm 20)^\circ\text{C}$.

Có thể sử dụng các loại chất chảy khác, khối lượng lưu huỳnh trong chất chảy không lớn hơn 0,002%.

Etanola

Metyl đỏ, dung dịch 0,1% trong rượu.

Metylen xanh.

Chỉ thị hỗn hợp: vừa đun vừa khuấy tan 0,1g metyl đỏ trong 300 cm³ etanola rồi trộn lẫn với dung dịch 0,5g metylen xanh trong 50 cm³ nước.

Natri tetraborat ngâm 10 phân tử nước. Dung dịch tiêu chuẩn pha như sau:

Dung dịch A: hòa tan 1,1894g thuốc thử trong nước đã đun sôi trước. Để nguội, pha loãng đến vạch bằng nước sôi để nguội trong bình định mức dung tích 1dm³. 1cm³ dung dịch A tương đương khoảng 0,00005 g lưu huỳnh.

Dung dịch B: pha loãng 100 cm³ dung dịch A đến 500 cm³ bằng nước, 1 cm³ dung dịch B tương đương khoảng 0,00001 g lưu huỳnh.

Nồng độ khối dung dịch B (C) xác định theo lưu huỳnh, tính bằng g/cm³, xác định bằng mẫu chuẩn đồng thời với mẫu phân tích có thành phần và hàm lượng lưu huỳnh gần với mẫu phân tích và tính theo công thức:

$$C = \frac{C_1 \cdot m}{(V - V_1) 100}$$

trong đó:

C₁ — hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu chuẩn ferossilic, %;

V — thể tích dung dịch natri tetraborat tiêu hao khi chuẩn độ, cm³;

V₁ — thể tích dung dịch natri tetraborat tiêu hao khi chuẩn độ thí nghiệm kiểm tra, cm³;

m — lượng cân mẫu chuẩn, g.

5.2. Tiến hành phân tích.

5.2.1. Trước khi tiến hành phân tích, kiểm tra xem lưu huỳnh trong ống sứ đã cháy hết chưa. Muốn vậy, lấy vào bình hấp thụ (13) 50 cm³ dung dịch hấp thụ và 5—6 giọt chỉ thị hỗn hợp. Thêm khí oxy vào lò, nhỏ từng giọt dung dịch natri tetraborat đến khi dung dịch có màu xanh nhạt bền vững.

5.2.2. Cho 0,5g Ferrosilic vào thuyềnsứ, thêm chất chảy 0,5g vanadi (V) oxit hay 1,5g đồng (II) oxit rồi trộn đều.

5.2.3. Rót vào bình hấp thụ (13) 50 cm³ dung dịch hấp thụ và 5—6 giọt chỉ thị. Thông dòng khí oxy và từ từ cho vài giọt dung dịch natri tetraborat đến khi dung dịch có màu xanh sáng.

Đưa thuyềnsứ vào chỗ ống sứ nóng nhất. Đóng nút cao su lại, thông khí oxy vào lò.

Khi khí sunfuro vào bình hấp thụ, màu của dung dịch chuyển từ xanh sáng sang đỏ. Nhỏ từng giọt dung dịch natri tetraborat vào cho đến khi dung dịch trở lại màu xanh sáng. Kết thúc chuẩn độ khi màu xanh của dung dịch bền vững trong 1 phút.

6. TÍNH KẾT QUẢ

6.1. Hàm lượng lưu huỳnh (S) tính bằng phần trăm theo công thức:

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

trong đó:

C — nồng độ khối của dung dịch kali iodua-iodat hay natri tetraborat xác định theo lưu huỳnh, g/cm³;

V — thể tích dung dịch kali iodua-iodat hay natri tetraborat tiêu hao khi chuẩn độ mẫu phân tích, cm³;

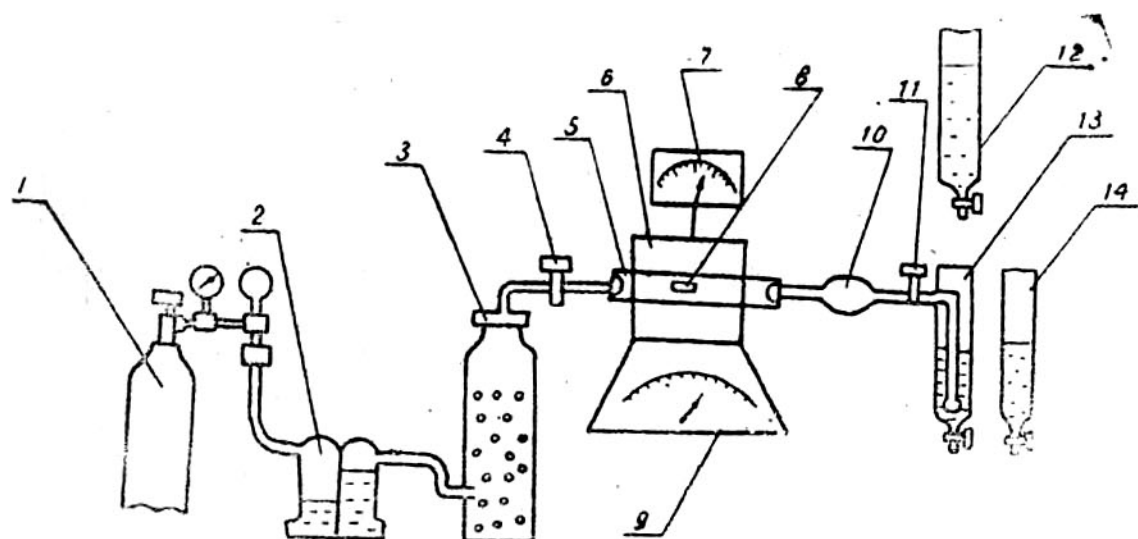
V₁ — thể tích dung dịch kaliiodua-iodat hay natri tetraborat tiêuhao khi chuẩn độ thí nghiệm kiểm tra, cm³;

m — lượng cân mẫu, g.

6.2. Bảng sai lệch giới hạn.

%

Hàm lượng lưu huỳnh		Sai lệch tuyệt đối giới hạn
Từ	0,002 đến 0,003	0,002
Trên	0,003 » 0,005	0,0025
	0,005 » 0,010	0,001
	0,010 » 0,020	0,005



Sơ đồ thiết bị xác định lưu huỳnh