

QUẶNG SẮT		TCVN
Phương pháp xác định hàm lượng crom		1673 — 86
руды железные	Iron ores	
Метод определения содержания хрома	Method for determination of chrome content	Có hiệu lực từ 1-7-1987

Tiêu chuẩn này thay thế cho TCVN 1673—75.

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích để xác định hàm lượng crom trong quặng sắt. Đối với hàm lượng crom từ 0,01 đến 0,5% sử dụng phương pháp so màu, còn khi hàm lượng crom lớn hơn 0,5% sử dụng phương pháp chuẩn độ.

1. QUY ĐỊNH CHUNG

1.1. Mẫu để xác định hàm lượng crom được chuẩn bị theo TCVN 1664—86.

1.2. Nước cất dùng trong tiêu chuẩn này phải phù hợp với TCVN 2117—77.

1.3. Các thuốc thử dùng trong tiêu chuẩn này phải là loại «TKHH» hoặc «TKPT»

2. PHƯƠNG PHÁP SO MÀU

2.1. Nguyên tắc của phương pháp

Nung chảy mẫu và tách crom khỏi các nguyên tố khác bằng hỗn hợp natri cacbonat và natri nitrat hay hỗn hợp natri cacbonat và natri peoxit, So màu phức tím đỏ của crom (VI) với diphenylcacbazit trong dung dịch axit sunfuric.

2.2. Thiết bị và thuốc thử

Lò nung có nhiệt độ nung nóng tối đa không thấp hơn 1000°C;

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

Máy so màu quang điện;

Natri peoxit;

Natri nitrat;

Natri cacbonat khan;

Hỗn hợp nung chảy: trộn natri nitrat và natri cacbonat theo tỷ lệ 1:30;

Kali pemanganat, dung dịch 25 và 5g/l;

Axit sunfuric, dung dịch 6N;

Axit axetic;

Rượu etylic;

Diphenylcacbazit, dung dịch 1g/l: hòa tan 0,1g diphenylcacbazit trong 10ml axit axetic, thêm 90 ml rượu etylic và lắc đều

Kali bicromat;

Dung dịch chuẩn crôm;

Dung dịch A: hòa tan 0,2829 g kali bicromat đã được sấy khô ở 180–200°C đến khối lượng không đổi trong 200ml nước. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1000ml, định mức bằng nước và lắc đều, 1ml dung dịch A chứa 0,1mg crôm.

Dung dịch B: lấy 25ml dung dịch A vào bình định mức dung tích 500ml, định mức bằng nước và lắc đều, 1ml dung dịch B chứa 0,005 mg crôm;

Phenolpalein, dung dịch 1g/l trong rượu etylic;

Giấy lọc được chuẩn bị như sau: tấm giấy lọc thường bằng dung dịch kali pemanganat 5g/l, sau đó rửa bằng nước đến mất màu hồng.

2.2. Cách tiến hành

2.2.1. Tùy theo hàm lượng crôm, cân khối lượng mẫu như ở bảng 1.

Đề phá mẫu sử dụng một trong hai cách sau:

a) Cân mẫu vào chén sứ cao nhôm hay chén platin, thêm vào 3–4g hỗn hợp nung chảy tùy theo lượng cân mẫu thử, nung mẫu ở nhiệt độ 980–20°C trong thời gian 45 phút

b) Lấy 3g natri cacbonat vào chén niken, cân mẫu vào chén và thêm vào 3g natri peoxit. Nung mẫu trong lò nung đến chảy

hoàn toàn khối nung chảy và nung tiếp ở nhiệt độ $700 \pm 20^\circ\text{C}$ trong 3 phút.

Bảng 1

Hàm lượng crom, %	Khối lượng mẫu, g	Thể tích dung dịch để xác định, ml	Khối lượng crom trong thể tích dung dịch để xác định, mg
Từ 0,01 đến 0,05	0,5	25	0,005 - 0,025
Trên 0,05 đến 0,1	0,2	15	0,006 - 0,012
Trên 0,1 đến 0,25	0,2	10	0,008 - 0,020
Trên 0,25 đến 0,5	0,2	5	0,010 - 0,025

2.2.2. Đặt chén sau khi đã để nguội vào cốc dung tích 250ml, thêm 30-50ml nước nóng và để yên cho khối nung chảy tan rửa hết. Rửa chén bằng nước, đun sôi nhẹ trong 30 phút, để nguội, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 250 ml, định mức bằng nước, lắc đều và lọc khô.

Lấy thể tích dung dịch phân tích (tương ứng với bảng 1) vào cốc dung tích 100ml, thêm nước đến 30 ml, 1 giọt chỉ thị phenolphthalein và sau đó dùng dung dịch axit sunfuric 6N trung hòa đến mất màu hồng của dung dịch và cho dư 0,5ml nữa. Đun sôi dung dịch để đuổi khí cacbonic. Nếu khi đó tách ra kết tủa silic đioxit thì lọc dung dịch qua giấy lọc (đã được chuẩn bị ở 2.2) và rửa vài lần bằng nước để thể tích dung dịch cuối cùng không vượt quá 70ml. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 100ml; thêm 2ml dung dịch axit sunfuric 6N, lắc đều, thêm tiếp 5ml dung dịch diphenylcacbazit, định mức bằng nước và lắc đều.

2.2.3. Sau 10 phút đo mật độ quang của dung dịch ở bước sóng $520 - 550\text{nm}$. Dùng dung dịch so sánh là nước cất. Đồng thời tiến hành thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả.

2.2.4. Xây dựng đường chuẩn: lấy 1; 2; 3; 4; 5 và 6ml dung dịch chuẩn B, tương ứng 0,005; 0,0010; 0,015; 0,020; 0,025 và 0,030mg crom vào bình định mức dung tích 100ml, thêm nước đến 50ml, thêm tiếp 3ml dung dịch axit sunfuric 6N, 5ml dung dịch diphenylcacbazit, định mức bằng nước và lắc đều. Đo mật độ quang của dung dịch như điều 2.2.3.

2.3. Tính kết quả

2.3.1. Hàm lượng crom (X) theo phần trăm khối lượng được tính theo công thức:

$$X = \frac{m_1 \cdot 100 \cdot K}{m \cdot 1000}$$

trong đó:

m_1 - khối lượng crom tìm được theo đồ thị, mg;

m - khối lượng mẫu tương ứng với thể tích dung dịch để phân tích, g;

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

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

trong đó:

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

2.3.2. Độ sai lệch cho phép của phương pháp được xác định theo điều 3.4.2.

3. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ

3.1. Nguyên tắc của phương pháp.

Oxy hóa crom (III) đến crom (VI) bằng amoni pesunfat trong sự có mặt của xúc tác bạc nitrat.

Crom (VI) được khử bằng một lượng dư muối Mo, lượng dư của muối Mo được chuẩn bằng dung dịch kali bicromat trong sự có mặt của chỉ thị natri diphenylaminosunfonat.

3.2. Thiết bị và thuốc thử

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

Lò nung có nhiệt độ tối đa không thấp hơn 1000°C;

Kali bisunfat;

Natri sunfat ngậm bảy phần tử nước;

Axit nitric

Axit sunfuric, dung dịch 1:1 và 1:20;

Axit photphoric;

Axit flohidric;

Amoni pesunfat, dung dịch 200g/l;

Bạc nitrat, dung dịch 2,5 g/l;

Mangan sunfat ngậm năm phân tử nước, dung dịch 1g/l;

Natri clorua, dung dịch 50 g/l;

Axit clohidric $d = 1,19$ và dung dịch 1:10;

Dung dịch chuẩn crom (VI): hòa tan 28,2860g kali bicromat đã được sấy ở $180 - 200^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi trong 200ml nước. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 lít, định mức bằng nước và lắc đều. 1ml dung dịch chứa 10mg crom (VI);

Dung dịch chuẩn crom (III): lấy 10ml dung dịch chuẩn crom (VI) vào bình nón dung tích 250ml, thêm 10ml nước 2-5ml dung dịch axit sunfuric 5N. Tiếp tục thêm từ từ tinh thể natri sunfit đến mất màu vàng của dung dịch, sau đó đun sôi nhẹ trong 5 phút để đuổi hết khí anhidric sunfuro. Để nguội chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 100ml, định mức bằng nước và lắc đều, 1ml dung dịch chứa 1mg crom (III);

Muối Mo, dung dịch 12g/l trong axit sunfuric 1:20; sắt III sunfat, dung dịch 20g/l trong axit clohidric 1:10;

Kali pemanganat, dung dịch 0,03N: hòa tan 1,06g kali pemanganat trong 1000 ml nước, lọc dung dịch qua bông thủy tinh và để yên trong 1 tuần ở chỗ tối. Sau đó bảo quản dung dịch trong bình thủy tinh màu tối. Độ chuẩn của dung dịch được thiết lập như sau: lấy một phần dung dịch chuẩn crom (III), chứa 10-20mg crom, thêm vào một lượng sắt (III) sunfat tương ứng với khối lượng của sắt có trong mẫu; thêm tiếp 30ml axit clohidric, 10-15ml axit flohidric và tiếp tục tiến hành như điều 3.2. Độ chuẩn của dung dịch kali pemanganat (T) được tính theo công thức:

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

trong đó:

m - khối lượng crom tương ứng phần dung dịch chuẩn crom (III), mg;

V - Thể tích dung dịch muối Mo, ml;

C - Tỷ số giữa dung dịch muối Mo và kali pemanganat;

V_1 - Thể tích dung dịch kali pemanganat để chuẩn độ lượng dư muối Mo, ml;

Tỷ số C được thiết lập như sau: lấy 10ml muối Mo vào bình nón dung tích 500 ml, thêm 100ml dung dịch axit sunfuric 1:20, 10ml axit photphoric và chuẩn bằng dung dịch chuẩn kali pemanganat đến xuất hiện màu hồng yếu bền trong 1 phút. Tỷ số C được tính theo công thức:

$$C = \frac{V_2}{V_3}$$

trong đó:

V_2 - thể tích dung dịch muối Mo, ml;

V_3 - thể tích dung dịch kali pemanganat dùng để chuẩn dung dịch muối Mo, ml

3.3. Cách tiến hành

Cân 1g mẫu vào chén platin, thêm 30ml axit nitric, 10-15ml axit flohidric (phụ thuộc vào hàm lượng silic trong mẫu) và 25ml dung dịch axit sunfuric 1:1. Cô dung dịch đến bốc khói trắng của anhidric sunfuric. Để nguội chén, tráng thành chén bằng một ít nước và lại cô đến bốc khói trắng.

Nếu mẫu thử có chứa các chất hữu cơ thì trước khi phá mẫu cần nung mẫu trong chén sứ ở nhiệt độ 700°C.

Chén sau khi cô được để nguội, thêm 50ml nước và đun nóng đến tan hết các muối kết tinh. Phần cặn không tan được lọc qua giấy lọc thường, hứng dung dịch lọc vào bình nón dung tích 500ml, rửa chén 2-3 lần, phễu và kết tủa 8-10 lần bằng nước nóng (dung dịch A).

Giấy lọc và kết tủa được cho vào chén platin, nung chén ở nhiệt độ 600-700°C trong thời gian 5-10 phút và để nguội. Thêm vào chén 0,5-1g kali bisunfat (phụ thuộc vào khối lượng kết tủa) và nung ở 750-800°C đến trong suốt khối nung chảy. Để nguội, thêm vào 50ml nước nóng, chuyển khối nung chảy vào

cốc dung tích 250ml, rửa chén bằng nước nóng. đun nhẹ đến tan hoàn toàn khối nung chảy, để nguội và hợp nhất với dung dịch A

Thể tích dung dịch lúc ấy phải có khoảng 250-300 ml, thêm vào đó 10ml axit photphoric, 10ml dung dịch bạc nitrat và 3-4 giọt dung dịch mangan sunfat. Đun sôi dung dịch, thêm 15-20ml dung dịch amoni pesunfat và lại đun sôi dung dịch đến xuất hiện màu hồng (3-5 phút). Thêm vào dung dịch 10ml dung dịch natri clorua, sau đó đun sôi dung dịch đến mất màu hồng và để nguội đến nhiệt độ phòng.

Từ buret, thêm dung dịch muối Mo đến mất màu vàng của dung dịch và cho dư 5-7ml nữa. Chuẩn độ lượng dư của Mo bằng dung dịch kali pemanganat đến xuất hiện màu hồng yếu bền trong 1 phút.

3.4. Tính kết quả

3.4.1. Khối lượng crom (X) theo phần trăm được tính theo công thức:

$$X = \frac{T \cdot (CV - V_1) \cdot K \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

trong đó:

T - Độ chuẩn của dung dịch kali pemanganat theo crom mg Cr/ml;

C - Tỷ số giữa dung dịch muối Mo và kali pemanganat;

V - Thể tích của dung dịch muối Mo cho vào dung dịch mẫu, ml;

V₁ - Thể tích dung dịch kali pemanganat dùng để chuẩn lượng dư muối Mo, ml;

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.

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 crom	Sai lệch cho phép
Từ 0,01 đến 0,015	0,005
Trên 0,015 đến 0,025	0,007
Trên 0,025 đến 0,05	0,01
Trên 0,05 đến 0,1	0,015
Trên 0,1 đến 0,2	0,02
Trên 0,2 đến 0,5	0,03
Trên 0,5 đến 1	0,05
Trên 1 đến 2	0,08
Trên 2 đến 5	0,1
Trên 5 đến 10	0,15