

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH XÁC ĐỊNH Cu, Si TRONG FERRO MOLIPDEN

ThS. Phan Thị Thanh Hà, ThS. Nguyễn Đăng Hải

Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu quy trình phân tích định lượng tạp chất trong ferro molipden. Trung tâm Phân tích VILAS 143 của Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim đã tiến hành khảo sát các điều kiện tối ưu và xây dựng thành công phương pháp xác định hàm lượng đồng trong Ferro Molipden bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử, hàm lượng silic bằng phương pháp chuẩn độ kiềm. Một số thông số của thiết bị như vạch đo, khe đo, cường độ đèn, chiều cao đèn, thành phần khí, tốc độ dẫn mẫu và các yếu tố ảnh hưởng đến phép đo đã được nghiên cứu tối ưu trên hệ máy T 900 (Perkin – Elmer).

1. Mở đầu

Ferro Molipden được dùng nhiều trong công nghệ nấu luyện thép hợp kim, thép chất lượng cao, ngoài ra nó còn là sản phẩm trung gian và là nguyên liệu quan trọng của công nghệ đúc và sản phẩm thép đúc. Ngành luyện kim đã dùng tới 3/4 số kim loại Mo khai thác được trên thế giới để luyện thép chuyên dụng. Mo có tác dụng đồng thời vừa tăng độ cứng, vừa tăng độ dẻo dai của thép mà thông thường sự tăng độ cứng thường đi đôi với làm tăng độ giòn.

Hiện nay Ferro Molipden được sản xuất theo hai tiêu chuẩn (tiêu chuẩn của Mỹ và tiêu chuẩn của Châu Âu) có hàm lượng từ 60 ÷ 75% Mo còn lại là các thành phần tạp đi kèm như: Si, P, Cu, S, C.

Để tăng độ bền, độ cứng, độ dẻo vv... của thép, gang thì phải hợp kim hóa bằng cách thêm một lượng nhỏ kim loại khác hoặc phi kim vào kim loại cơ bản. Trong công nghiệp người ta ít khi sử dụng kim loại nguyên chất bởi vì so với hợp kim thì các tính chất quan trọng như độ bền, độ cứng, độ dẻo, khả năng chống ăn mòn ... của kim loại nguyên chất thường kém hơn hoặc không thích hợp.

- Silic (Si): thường có trong thép do quá trình khử oxyt. Silic có vai trò làm tăng độ bền của thép song nếu vượt quá mức thì độ dẻo của thép sẽ bị giảm.

- Đồng (Cu) làm tăng tính chống ăn mòn của thép carbon, chúng làm giảm đáng kể tốc độ gỉ sét của thép trong điều kiện tự nhiên. Song lượng đồng cao sẽ làm giảm đáng kể tính hàn.

Việc phân tích đánh giá chất lượng Ferro Molipden nhằm xác định được hàm lượng Mo và các tạp chất trong chúng góp phần quan trọng trong việc nghiên cứu công nghệ sản xuất để tạo ra sản phẩm có độ tinh khiết cao, loại bỏ những tạp chất ảnh hưởng đến chất lượng các sản phẩm.

Trong khuôn khổ của đề tài nghiên cứu cấp Bộ Công Thương, Trung tâm Phân tích VILAS 143 của Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim đã nghiên cứu xây dựng thành công quy trình xác định hàm lượng Cu bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử và xác định hàm lượng Si bằng phương pháp chuẩn độ kiềm. Sau đây trình bày tóm tắt các kết quả nghiên cứu này.

2. Thực nghiệm

2.1. Dụng cụ, hóa chất, thiết bị

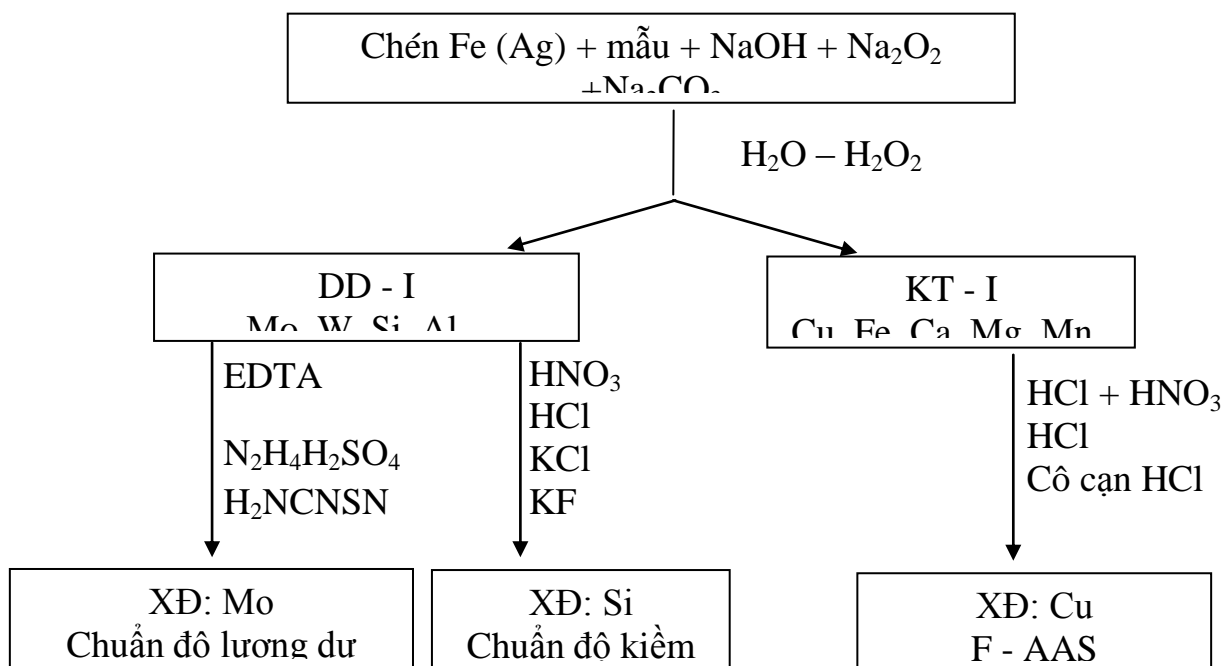
Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử T 900 (Perkin – Elmer) có trang bị đầu đốt không khí/acetylen và được kết nối với máy tính. Máy cất nước hai lần: TCVN 2117-74, lò nung $T_{\max} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, có điều chỉnh được nhiệt độ. Tủ sấy điều chỉnh được nhiệt độ ở $105\text{ }^{\circ}\text{C} \div 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, máy đo pH.

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều là hóa chất có độ tinh khiết phân tích của Merck: Natri hydroxit (NaOH) dạng hạt, Natricacbonat (Na_2CO_3) dạng hạt, Natricacbonat (Na_2CO_3) dung dịch 2%, Natri peroxit (Na_2O_2) dạng bột, Hydro peroxit (H_2O_2) dung dịch 30%, Bột sắt kim loại có hàm lượng đồng nhỏ hơn 0,001%, Axit clohydric (HCl) 1%, Axit clohydric (HCl) 36%, Axit nitric (HNO_3) 65%, Kali clorua (KCl) tinh thể, Kali florua (KF) tinh thể, Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 96°. Chỉ thị phenolphtalein 0,1% pha trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 96°. Dung dịch chuẩn Cu, Fe 1000 ppm của hãng Perkin Elmer.

Một số dụng cụ, thiết bị thông thường khác trong phòng thí nghiệm.

2.2. Phương pháp phân tích

Sơ đồ phân tích xác định các thành phần trong Ferro molipden.



Hình 1. Sơ đồ phân tích xác định các thành phần trong Ferro molipden

- Phương pháp phân tích:

+ Phân tích Cu trong ferro Molipden bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử

+ Phân tích Si trong ferro Molipden bằng phương pháp chuẩn độ kiềm

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu tối ưu các điều kiện ảnh hưởng đến quá trình phân hủy mẫu

Qua tài liệu tham khảo và nghiên cứu thực tế, chúng tôi chọn phương pháp nung chảy mẫu FeMo với NaOH + Na₂O₂ + Na₂CO₃ (tỷ lệ 1:6:12:4) ở 700°C khoảng 18÷20 phút trong chén Fe hoặc chén Ag vì thao tác đơn giản, tiện lợi và kinh tế. Đặc biệt hiệu suất phân hủy mẫu luôn luôn đạt cực đại và ổn định, so sánh với mẫu tiêu chuẩn.

3.2. Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử: F-AAS xác định hàm lượng Cu

Khảo sát các thông số tối ưu xác định hàm lượng Cu:

- Các điều kiện đo phổ

+ Vạch đo, khe đo, cường độ dòng đèn ca tốt rộng -HCL sử dụng theo hướng dẫn của nhà sản xuất [1], [3], [4], [5]

- Các điều kiện nguyên tử hóa (NTH)

+ Chiều cao đèn NTH

Trong phép đo F-AAS ta phải điều chỉnh và chọn chiều cao đèn NTH (vị trí chùm tia là cố định) sao cho phù hợp với nguyên tố cần xác định.

Theo kết quả khảo sát, chiều cao của đầu đốt phù hợp cho phổ hấp thụ nguyên tử của nguyên tố Cu là 6 mm.

+ Thành phần khí cháy

Muốn thu được kết quả phân tích chính xác phải khảo sát thành phần khí đốt nhằm chọn được ngọn lửa có nhiệt độ phù hợp. Các kim loại nặng và kim loại quý (Cu, Ag, Au) thường hóa hơi và NTH ở nhiệt độ từ 2400÷2600 °C. Vậy nên dùng ngọn lửa của hỗn hợp khí C₂H₂ và không khí nén là phù hợp. Trong phép đo: F-AAS, tốc độ của không khí được giữ cố định 10 lít/phút [5].

Tỉ lệ khí cháy C₂H₂ của Cu thông qua chỉ số chiều cao (followmeter) là 22 mm, tương ứng với thể tích khí C₂H₂ là 1,8 l/phút thì độ hấp thụ của Cu là cao nhất và ổn định nhất.

+ Tốc độ dẫn mẫu

Tốc độ dẫn mẫu ảnh hưởng đến cường độ vạch phổ cần đo mà tốc độ dẫn mẫu lại phụ thuộc vào độ nhớt của dung dịch mẫu phân tích. Theo tài liệu tham khảo [4] khi xác định hàm lượng các kim loại nặng và các kim loại quý trong các đối tượng khác nhau, thông thường nồng độ axit và nồng độ chất nền luôn được cố định là 1 %. Tương ứng với tốc độ dẫn mẫu sẽ là 5 ml/phút đối với Cu

- Các yếu tố ảnh hưởng đến phép đo: F-AAS

+ Ảnh hưởng của nền

Khi có mặt các chất nền thì độ hấp thụ của Cu cao hơn và ổn định hơn. Đặc biệt với nền CH₃COONH₄ thì độ hấp thụ của Cu cao và ổn định nhất trong các lần đo. Chọn nền CH₃COONH₄ với nồng độ 1 % cho các nghiên cứu tiếp theo.

+ Ảnh hưởng của nồng độ axit

Khi nồng độ axit HCl là 1% ứng với Cu thì độ hấp thụ của Cu là cao nhất và ổn định nhất so với các nồng độ khác. Chọn nồng độ axit HCl là 1% cho các nghiên cứu tiếp theo.

+ Ảnh hưởng của nguyên tố sắt (Fe)

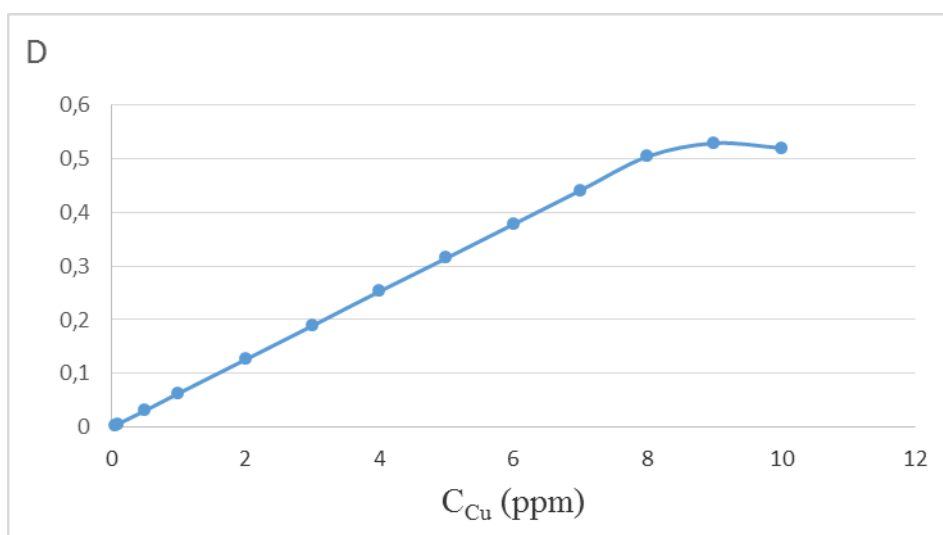
Nồng độ Fe trong mẫu gấp khoảng 100 lần nồng độ Cu, khảo sát nồng độ Fe thêm vào từ 50 ÷ 1000ppm đều không ảnh hưởng đến độ hấp thụ của Cu [6]. Kết quả khảo sát được chỉ ra trong Bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nguyên tố Fe đến độ hấp thụ quang của Cu

STT	1	2	3	4	5	6	7
Nguyên tố (Cu)							
Nồng độ Fe (ppm)	0	50	100	200	400	600	1000
D	0,064	0,063	0,062	0,064	0,063	0,062	0,063
Sai số (%)		1,58	3,17	4,76	1,58	1,58	3,17

- Phạm vi tuyến tính của Cu

Phạm vi tuyến tính của Cu, tuân theo định luật Lamber - Beer từ 0,10÷8,00 ppm.

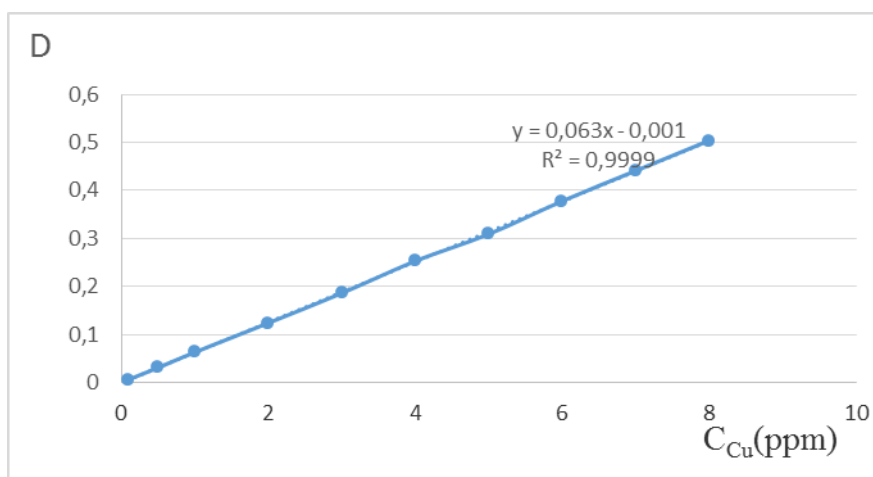


Hình 2. Phạm vi tuyến tính của Cu

- Xây dựng đường chuẩn xác định hàm lượng Cu

Phương trình đường chuẩn xác định Cu có dạng: $y = ax + b$

$$y = 0,063 x - 0,001; \text{ với hệ số tương quan } r^2 = 0,9999$$



Hình 3. Đường chuẩn của Cu

+ **Nhận xét:** Qua nghiên cứu các tài liệu tham khảo và quá trình khảo sát thực nghiệm, tối ưu các điều kiện xác định Cu bằng phương pháp F-AAS, đã chọn các thông số cơ bản để xác định hàm lượng Cu trong fero molipden theo Bảng 2.

Bảng 2. Các điều kiện đo phổ của Cu

STT	Các điều kiện đo phổ	Nguyên tố: Cu	Đơn vị đo
1	Vạch đo	324,8	nm
2	Khe đo	0,2	nm
3	Cường độ đèn HCL	10	mA
4	Chiều cao đèn NTH	6,0	mm
5	Thành phần khí:		
	- Không khí	10	l/phút
	- Axetylen	1,8	l/phút
6	Tốc độ dẫn mẫu	5,0	ml/phút
7	Thời gian đo	5÷7	giây
8	Thành phần nền:		
	- HCl	1,0	%
	- CH ₃ COONH ₄	1,0	%
9	Phạm vi tuyến tính	0,1÷8,0	ppm

3.3. Phương pháp chuẩn độ kiểm xác định hàm lượng Si

Khảo sát các thông số tối ưu xác định hàm lượng Si

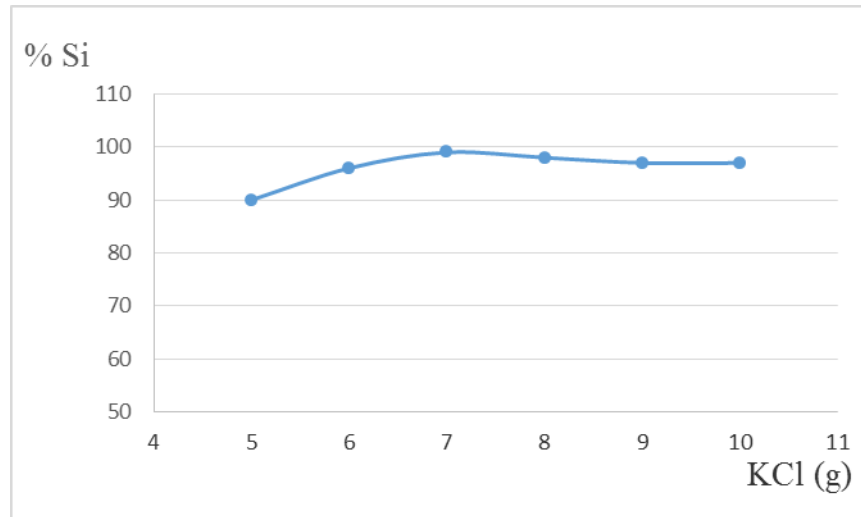
- Ảnh hưởng của lượng KCl đến kết quả xác định Si

Điều kiện thí nghiệm:

- Dung dịch tiêu chuẩn Silic 1 mg/ml : 20 mg
- Thể tích dung dịch hỗn hợp kết tủa : 15 ml
- Nhiệt độ dung dịch khi kết tủa : 15 °C

- pH của dung dịch khi chuẩn độ : 7,0
- Lượng KCl tinh thể : 5-6-7-8-9 và 10 g

Kết quả được chỉ ra trên Hình 4 cho thấy rằng lượng KCl tăng lên từ 5÷6 g, thì hàm lượng Si tăng theo nhưng chưa đạt hiệu suất thu hồi do lượng KCl chưa đủ cho quá trình kết tủa K_2SiF_6 cùng với các tác nhân khác [2]. Nhưng khi lượng KCl tăng lên từ 8÷10 g thì hàm lượng Si không thay đổi, để có hiệu quả kinh tế, sử dụng lượng KCl bằng 6÷8 g là tối ưu nhất, cho kết quả Si ổn định và chính xác. Chọn lượng KCl = 7 g cho các nghiên cứu tiếp theo.

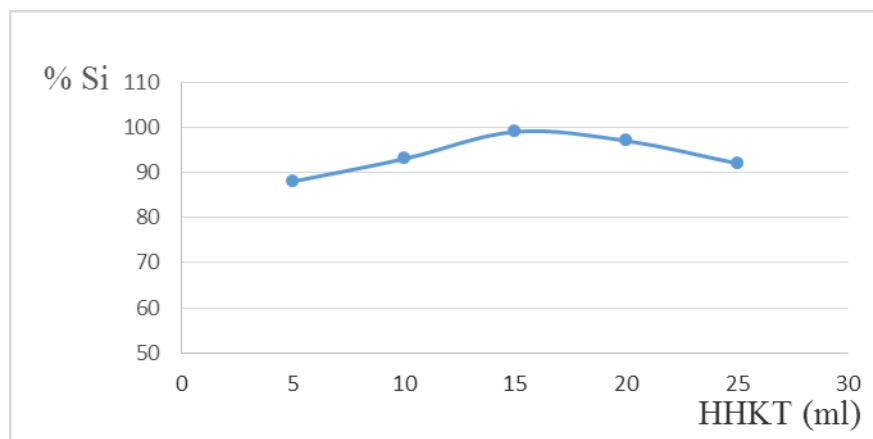


Hình 4. Ảnh hưởng của lượng KCl đến kết quả xác định Si

- Ảnh hưởng của lượng dung dịch hỗn hợp kết tủa (HHKT) đến kết quả xác định Si

Điều kiện thí nghiệm như khảo sát trên nhưng thay đổi lượng dung dịch hỗn hợp kết tủa là: 5-10-15-20 và 25 ml. Kết quả chỉ ra trên Hình 5.

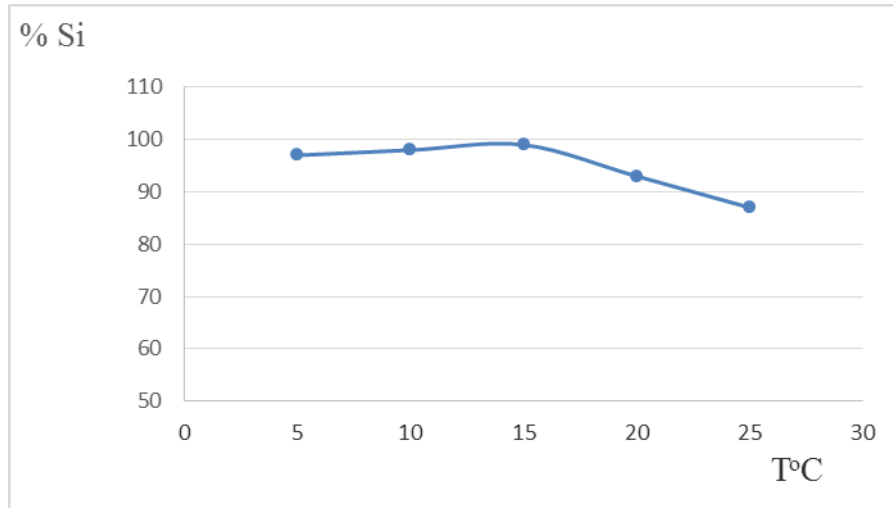
Khi lượng dung dịch HHKT tăng lên từ 5÷10 ml thì hàm lượng Si tăng theo, nhưng hiệu suất thu hồi vẫn thấp do thể tích dung dịch HHKT chưa đủ để kết tủa hoàn toàn K_2SiF_6 . Lượng dung dịch HHKT từ 15 ml đến 20 ml cho kết quả Si chính xác, ổn định và gần với hàm lượng của mẫu tiêu chuẩn. Lượng dung dịch HHKT tối ưu là 15 ml



Hình 5. Ảnh hưởng của lượng dung dịch HHKT đến kết quả xác định Si.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ dung dịch kết tủa đến kết quả xác định Si

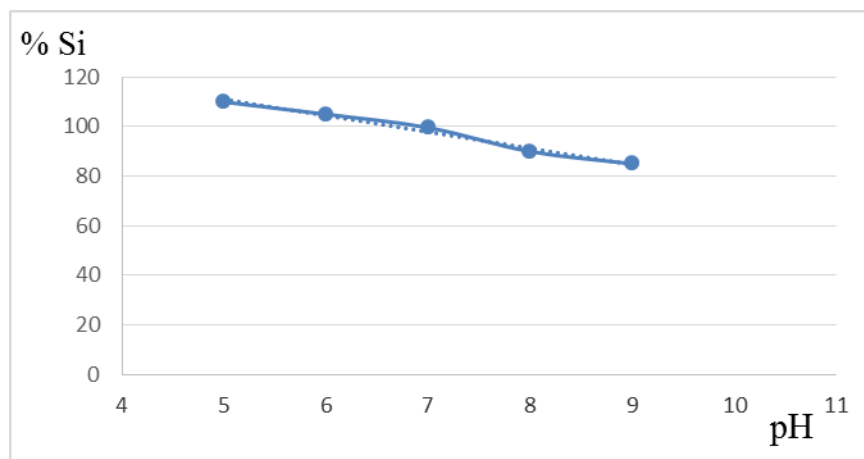
Điều kiện thí nghiệm như khảo sát trên nhưng nhiệt độ dung dịch khi kết tủa được thay đổi từ 5 ÷ 25 °C. Kết quả chỉ ra trên Hình 6 cho thấy nhiệt độ dung dịch khi kết tủa Si phải thấp thì K₂SiF₆ mới kết tủa hoàn toàn. Từ 10÷15 °C cho kết quả Si ổn định trong các lần thí nghiệm. Chọn nhiệt độ kết tủa K₂SiF₆ ≤ 15 °C cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến kết quả xác định Si

- Ảnh hưởng của pH đến kết quả xác định Si

Điều kiện thí nghiệm như các khảo sát trên nhưng pH của dung dịch khi chuẩn độ thay đổi là: 5,0 - 6,0 - 7,0 - 8,0 và 9,0. Kết quả được chỉ ra trên Hình 7 cho thấy trong môi trường axit, phản ứng trung hòa giữa axit H₂SiF₆ và NaOH đã bắt đầu xảy ra. Còn trong môi trường kiềm, phản ứng này sẽ kết thúc sau 30÷45 giây (mất màu hồng dung dịch). Chỉ trong môi trường trung tính (pH = 7) phản ứng giữa: [H₂SiF₆ (không màu) + 2NaOH = Na₂SiF₆ (màu hồng) + 2H₂O] mới xảy ra hoàn toàn, phát triển, đạt trạng thái cân bằng (xuất hiện màu hồng tại điểm tương đương). pH = 7 cho kết quả Si ổn định, đạt cực đại và gần với hàm lượng của mẫu tiêu chuẩn. Chọn pH chuẩn độ Si = 7,0 cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến kết quả xác định Si

Qua tham khảo tài liệu và quá trình khảo sát thực nghiệm các điều kiện xác định Si, đã lựa chọn được các thông số tối ưu để xác định hàm lượng Si trong ferro molipden bằng phương pháp chuẩn độ kiềm như sau:

- Nồng độ Si trong mẫu thích hợp cho chuẩn độ : 20 mg
- Lượng KCl tinh thể : 7,0 g
- Thể tích dung dịch hỗn hợp kết tủa (KF+ HNO₃ + KCl + H₂O) : 15 ml
- Nhiệt độ dung dịch khi kết tủa : 15°C
- pH của dung dịch khi chuẩn độ : 7,0

3.4. Đánh giá độ chính xác của phương pháp

Khảo sát độ lặp lại và tái lập của phương pháp được thực hiện 7 lần trên mẫu tiêu chuẩn NSC 324120. Thành phần hóa học của mẫu chuẩn được thể hiện trong Bảng 3.

+ Khảo sát độ lặp lại của phương pháp: Phân tích trong cùng điều kiện phòng thí nghiệm, cùng phân tích viên và cùng phương pháp.

+ Khảo sát độ tái lập của phương pháp: Phân tích trong cùng điều kiện phòng thí nghiệm, khác phân tích viên và cùng phương pháp.

Bảng 3. Bảng thành phần hóa học của mẫu chuẩn NSC 324120

Ký hiệu	Mo	Cu	Si	P	C	S
NSC 324120	60,50	0,21	1,40	0,02	0,025	0,030

Phương pháp xác định hàm lượng các nguyên tố trong ferro molipden khi áp dụng với điều kiện cụ thể của phòng thí nghiệm thu được kết quả thể hiện qua Bảng 4.

Bảng 4. Bảng tổng hợp các thông số khảo sát mẫu chuẩn NSC 324120.

Đại lượng	Mo	Cu	Si	P	C	S
Kết quả trung bình (%)	60,38	0,22	1,42	0,02	0,025	0,030
Độ lệch chuẩn lặp lại (SD)	0,15	0,011	0,020	0,001	0,001	0,001
Độ lệch chuẩn lặp lại tương đối (%)	0,25	5,37	1,37	5,38	3,62	2,29
Giới hạn lặp lại $r = 2,8 \times SDr$ (%)	0,42	0,03	0,05	0,003	0,0025	0,002
Độ đúng (%)	99,81	98,6	98,5	99,3	99,4	99,5
Độ không đảm bảo đo (%)	0,06	0,0042	0,01	0,0004	0,0003	0,0003

Kết quả khảo sát các thông số của phép thử nằm trong giới hạn cho phép.

4. Kết luận

Đã xác lập được sơ đồ phân hủy mẫu và quy trình xác định hàm lượng Cu và Si trong ferro Molipden bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử và chuẩn độ

kiềm phù hợp với điều kiện của phòng thí nghiệm, thời gian phân tích nhanh. Các yếu tố và điều kiện ảnh hưởng đến quy trình phân tích đã được nghiên cứu, khảo sát để tối ưu hóa một cách hệ thống.

Quy trình phân tích đạt được độ lặp lại và độ chính xác cao cho thấy phương pháp đáp ứng được yêu cầu phân tích phục vụ cho việc nghiên cứu, thăm dò, khai thác, chế biến và đánh giá chất lượng hàng hóa trong hoạt động kinh doanh thương mại, phục vụ yêu cầu quản lý nhà nước và ngành luyện kim./.

Tài liệu tham khảo

1. Trần Tứ Hiếu - Từ Vọng Nghi - Nguyễn Văn Ri - Nguyễn Xuân Trung – Các phương pháp phân tích công cụ - NXB KHKT, 2007
2. Đào Hữu Vinh - Lâm Ngọc Thụ - Chuẩn độ phức chất - NXB KHKT, 1979
3. PG Jeffery - Chemical methods of rock analysis, Oxford, 1973
4. TCIS 1472:1977 - Indian standard methods of chemical analysis of ferro – Molybdenum
5. RI. Reynolds and K. Aldous Atomic absorption spectroscopy, Griffin London, 1970
6. Standard Test methods for Determination of Copper in Iron Ores and Related Materials by Flame Atomic Absorption Spectrometry

Study on analysis procedures for Cu and Si in Ferromolybdenum

The paper investigates the quantitative analysis of impurities in ferromolybdenum. Copper is determined by atomic absorption spectrometry, silicon is determined by alkaline titration. Some parameters of the equipment such as measuring lines, gauges, light intensity, lamp height, gas composition, sample speed and factors affecting the copper determination were studied optimally on the system T900 (Perkin - Elmer). Procedures for analysis of Cu and Si in Ferromolybdenum have been studied, evaluated, examined. As a result, the optimal conditions have been determined and a procedure has been developed for analysis of Cu, Si content in Ferro Molybdenum.

Keyword: ferromolybdenum, procedure, analysis of Cu and Si content..