

Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt nam Ủy ban Khoa học và Kỹ thuật nhà nước Cục Tiêu chuẩn	GANG THÉP Phương pháp phân tích hóa học Xác định hàm lượng molipden	TCVN 1817 — 76 Nhóm B
<p>Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích, xác định hàm lượng molipden :</p> <p>a) Từ 0,5 đến 6% theo phương pháp khối lượng, cho các loại thép không chứa vonfam ;</p> <p>b) Từ 0,1 đến 6% theo phương pháp so màu, cho các loại thép chứa vonfam.</p> <p style="text-align: center;">1. QUY ĐỊNH CHUNG</p> <p>Theo TCVN 1811 — 76.</p> <p style="text-align: center;">2. PHƯƠNG PHÁP KHỐI LƯỢNG</p> <p>2.1. Nguyên tắc Tách molipden khỏi sắt, niken, crom, titan và các nguyên tố khác bằng natri hydroxyt. Chuyển molipden vào dạng kết tủa chì molipdat bằng chì axetat và kết thúc bằng phương pháp khối lượng.</p> <p>2.2. Hóa chất Axit clohidric ($d = 1,19$), dung dịch (1:1); (1:3); Axit nitric ($d = 1,40$); Axit sunfuric ($d = 1,84$), dung dịch (1:100); Axit flohidric, dung dịch 40%; Natri hydroxyt, dung dịch 10% và 20%; Amoni axetat, dung dịch 50%; Chì axetat, dung dịch 2%; Kali pirosunfat; </p>		
Phòng thí nghiệm trung tâm Công ty gang thép Thái nguyên biên soạn	Ủy ban Khoa học và kỹ thuật Nhà nước duyet y ngày 11-11-1976	Có hiệu lực từ 1-1-1978

Metyla đỏ, dung dịch 0,1% pha loãng (1:1);
 Natri sunfit, dung dịch 20%;
 Amoni nitrat, dung dịch 2,5%.

2.3. Cách tiến hành

Lấy lượng cần mẫu theo như bảng 1:

Bảng 1

Hàm lượng molipden, %	Lượng cần mẫu, g
Từ 0,5 đến 2,0	1,0
» 2,0 » 4,0	0,5
» 4,0 » 6,0	0,25

cho vào cốc dung tích 250 – 300 ml. Thêm 30 – 40 ml axit clohidric (1:1); đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ; đun nóng đến hòa tan mẫu. Sau đó cần thận thêm từng giọt axit nitric đến khi dung dịch ngừng sủi bọt; đun tiếp để đuổi nitơ oxit. Để nguội dung dịch. Thêm 10 ml axit sunfuric ($d = 1,84$) bốc hơi đến xuất hiện khói trắng của lưu huỳnh trioxit. Để nguội. Rửa thành cốc và mặt kính đồng hồ bằng nước, cô tiếp đến xuất hiện khói trắng. Lại làm lạnh dung dịch; rửa thành cốc và mặt kính đồng hồ bằng nước. Thêm 80 – 100 ml nước và đun tiếp đến hòa tan muối. Lọc kết tủa axit silic qua giấy lọc định lượng chảy nhanh. Rửa kết tủa 2 – 3 lần bằng axit sunfuric (1:100) nước rửa gộp chung với dung dịch lọc và giữ lại. Chuyển giấy lọc và kết tủa vào chén platin, sấy, tro hóa và nung ở 900 – 1000°C. Thấm ướt kết tủa trong chén bằng 2 – 3 giọt nước; thêm 2 – 3 ml axit sunfuric (1:4); 3 – 5 ml axit flohidric, cô tiếp đến khi bốc khói trắng. Nung chảy cạn còn lại với 2 – 3 g kali piro sunfat. Hòa tan hỗn hợp chất chảy trong 20 – 30 ml axit clohidric (1:3). Gộp chung dung dịch nhận được với dung dịch lọc thu được ở trên. Nếu thép chứa vanadi, crom, thì thêm vào dung dịch 25 ml natri sunfit 20%, khuấy đều. Trung hòa dung dịch bằng natri hydroxyt 20% và khuấy đều đến khi bắt đầu xuất hiện kết tủa các hydroxyt kim loại. Đun nóng dung dịch đến 80 – 90°C. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 500 ml có chứa sẵn 100 ml dung dịch natri hydroxyt 20% đã đun sôi.

Làm lạnh bình dưới vòi nước chảy; thêm nước đến vạch, lắc đều, để lắng 1 – 2 giờ. Lọc dung dịch qua giấy lọc định lượng chảy nhanh vào bình định mức dung tích 250 ml (bỏ phần dung dịch lọc đầu). Lấy ra 250 ml dung dịch lọc, chuyển vào cốc dung tích 400 – 500 ml. Cho vào đó 2 – 3 giọt metyla đỏ, thêm axit clohidric (1 : 1) đến khi chỉ thị chuyển sang màu đỏ, cho dư 2 ml. Đun sôi dung dịch 15 – 20 phút; thêm 30 ml dung dịch amoni axetat 50%; 12 ml dung dịch chi axetat 2% (khi hàm lượng molipden đến 5 mg) hoặc 25 ml (khi hàm lượng molipden đến 10 mg). Tiếp tục đun sôi 10 – 15 phút; để lắng 12 giờ và lọc qua hai lớp giấy lọc định lượng chảy chậm. Rửa kết tủa 8 – 10 lần bằng amoni nitrat. Chuyển giấy lọc và kết tủa vào chén sứ đã nung và cân trước. Sấy, tro hóa và nung ở 450 – 500°C đến khối lượng không đổi. Để nguội trong bình hút ẩm, cân.

2.4. Cách tính kết quả

Hàm lượng molipden trong mẫu (Mo), tính bằng phần trăm (%), theo công thức:

$$Mo = \frac{[(G_1 - G_2) - (G_3 - G_4)] \cdot 0,2613}{G} \cdot 100,$$

trong đó:

G_1 – khối lượng chén và kết tủa chi molipdat của mẫu thí nghiệm, tính bằng g;

G_2 – khối lượng chén của mẫu thí nghiệm, tính bằng g;

G_3 – khối lượng chén và kết tủa của mẫu trắng, tính bằng g;

G_4 – khối lượng chén của mẫu trắng, tính bằng g;

G – lượng cân mẫu, tính bằng g;

0,2613 – hệ số chuyển từ chi molipdat sang molipden.

3. PHƯƠNG PHÁP SO MÀU

3.1. Nguyên tắc

Phương pháp dựa trên cơ sở molipden (V) tạo phức màu với amoni thioxianat. Khử molipden đến hóa trị năm bằng

thiouré trong môi trường axit sunfuric có xúc tác đồng. Tách molipden khỏi sắt, crom, niken và các nguyên tố khác bằng natri hydroxyt; loại ảnh hưởng của vonfam bằng amoni xitrat.

3.2. Thiết bị và hóa chất

Máy so màu quang điện và các phụ tùng kèm theo.

Axit clohidric ($d = 1,19$), dung dịch (1:1); (1:3);

Axit nitric ($d = 1,40$);

Axit sunfuric ($d = 1,84$); dung dịch (1:2); (1:100);

Axit flohidric, dung dịch 40%;

Kali pirosunfat;

Natri hydroxyt, dung dịch 20% và 10%;

Đồng sunfat, dung dịch 1%;

Thiouré, dung dịch 5%;

Amoni thioxianat, dung dịch 50%, mới pha;

Amoni xitrat, dung dịch 30%;

Natri sunfit, dung dịch 20%;

Amoni axetat, dung dịch 50%;

Chì axetat, dung dịch 2%;

Amoni molipdat, dung dịch tiêu chuẩn, chuẩn bị như sau: hòa tan 1,84 g amoni molipdat đã được kết tinh từ dung dịch rượu khi đun nóng. Sau khi làm lạnh chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 l, thêm nước đến vạch, lắc kỹ. 1 ml dung dịch này chứa 0,001 g molipden.

3.3. Cách tiến hành

Lấy lượng cân mẫu theo như bảng 2:

Bảng 2

Hàm lượng molipden, %	Lượng cân mẫu, g
Từ 0,1 đến 0,8	1,0
» 0,8 » 6,0	0,5

Cho vào cốc dung tích 250 – 300 ml; thêm 20 – 25 ml axit clohidric ($d = 1,19$). Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ; đun nóng đến hòa tan mẫu. Cần thận thêm từng giọt axit nitric đến khi dung dịch ngừng sủi bọt; đun tiếp để đuổi nito oxit.

Đề nguội dung dịch. Thêm 10 ml axit sunfuric và cô đến khi bốc khói trắng của lưu huỳnh trioxit. Đề nguội dung dịch; rửa thành cốc và mặt kính đồng hồ bằng nước; cô tiếp đến bốc khói trắng. Làm lạnh, rửa thành cốc và mặt kính đồng hồ bằng nước; thêm 80 – 100 ml nước và đun nóng đến hòa tan muối.

Lọc kết tủa axit silic qua hai giấy lọc định lượng chảy nhanh. Rửa kết tủa 2 – 3 lần bằng axit sunfuric (1:100), gộp chung nước rửa với dung dịch lọc và giữ lại. Chuyển giấy lọc và kết tủa vào chén platin, sấy, tro hóa và nung ở 900 – 1000°C. Sau đó thấm ướt kết tủa bằng 2 – 3 giọt nước. Thêm 2 – 3 ml axit sunfuric pha loãng (1:4); 3 – 5 ml axit flohidric, cô đến xuất hiện khói trắng.

Nung chảy cạn trong chén với 2 – 3 g kali pirosunfat. Hòa tan chất chảy trong 20 – 30 ml axit clohidric (1:3); gộp chung dung dịch này với dung dịch lọc thu được ở trên.

Trường hợp trong mẫu chứa vanadi, crom, thêm vào dung dịch nhận được 25 ml natri sunfit 20%, khuấy đều. Trung hòa dung dịch bằng natri hydroxyt 20% đến khi xuất hiện kết tủa các hydroxit kim loại. Đun nóng dung dịch đến 80 – 90°C; chuyển sang bình định mức dung tích 500 ml có chứa sẵn 100 ml dung dịch natri hydroxit 20% đã đun sôi; lắc liên tục. Làm lạnh bình, thêm nước đến vạch, để lắng kết tủa 1 – 2 giờ.

Lọc dung dịch bằng giấy lọc định lượng chảy nhanh vào bình định mức dung tích 250 ml (bỏ phần dung dịch lọc đầu). Lấy mỗi lần 10 ml dung dịch lọc, cho vào ba bình định mức dung tích 100 ml. Thêm vào mỗi bình 10 ml dung dịch amoni xitrat 30%; 30 ml axit sunfuric (1:2); 2 ml đồng sunfat 1% và 10 ml dung dịch thiourê 5%; lắc đều sau mỗi lần thêm thuốc thử. Sau 10 phút thêm 1 ml dung dịch amoni thioxianat 50% vào hai trong số ba bình, lắc đều (dung dịch trong bình thứ ba dùng làm dung dịch so sánh). Để yên 10 phút,

sau đó thêm nước đến vạch, lắc kỹ. Đo mật độ quang của dung dịch trên máy so màu với kính lọc xanh có vùng truyền sóng 470 nm trong cuvet có độ dày thích hợp.

3.4. Xây dựng đường chuẩn

3.4.1. Đối với mẫu có hàm lượng molipden từ 0,1 đến 0,8 %

Cho vào 9 cốc dung tích 250 – 300 ml, mỗi cốc 1 g sắt tinh khiết quang phổ hoặc thép cacbon thấp không chứa molipden và lần lượt: 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 ml dung dịch tiêu chuẩn amoni molipdat, tương ứng với 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8% molipden khi lượng cân mẫu là 1 g. Tiếp tục tiến hành như đã trình bày ở phần 3.3. Từ hàm lượng molipden và mật độ quang tương ứng vẽ đường chuẩn.

Hàm lượng molipden chứa trong mẫu tìm theo đường chuẩn.

3.4.2. Đối với mẫu có hàm lượng molipden từ 0,8 đến 1,5 %

Lấy các giá trị tìm được theo đường chuẩn đối với hàm lượng từ 0,1 đến 0,8% nhân với hai.

3.4.3. Đối với mẫu có hàm lượng molipden từ 1,5 đến 6,0%

Cho vào 8 cốc dung tích 250 – 300 ml, mỗi cốc 0,5 g sắt tinh khiết quang phổ hoặc thép cacbon thấp không chứa molipden và lần lượt: 0,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; 24,0; 28,0; 32,0 ml dung dịch amoni molipdat, tương ứng với 1,6; 2,4; 3,2; 4,0; 4,8; 5,6; 6,4% molipden khi lượng cân mẫu là 0,5 g. Tiếp tục tiến hành như đã trình bày ở phần 3.3. Từ hàm lượng molipden và mật độ quang tương ứng vẽ đường chuẩn.

4. XỬ LÝ KẾT QUẢ

Chênh lệch giữa các kết quả xác định song song không được lớn hơn giá trị chênh lệch cho phép nêu ở bảng 3. Nếu

lớn hơn phải xác định lại. Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của ba kết quả xác định song song.

Bảng 3

Hàm lượng moltpden, %	Chênh lệch cho phép, % (tuyệt đối)
Từ 0,1 đến 0,25	0,02
» 0,25 » 0,50	0,03
» 0,50 » 1,00	0,05
» 1,00 » 2,00	0,06
» 2,00 » 5,00	0,08
» 5,00 » 6,00	0,10

DÍNH CHÍNH GANG THÉP

Trang	dòng, cột, ô	In sai	Sửa lại
5	dòng 4 đl	Axit sunfuric ($d=1,84$)	(bỏ đi)
8	dòng 17	Axit nitric	Axit nitric
26	dòng 11	xiriconic	xiriconi
33	dòng 20 đl	bốc hơi.	bốc hơi).
47	dòng 2	dung dịch nhầy trong	dung dịch chảy trong