

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 8504:2010

ISO 629:1982

Xuất bản lần 1

**THÉP VÀ GANG - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MANGAN -
PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ**

*Steel and cast iron – Determination of manganese
content – Spectrophotometric method-*

HÀ NỘI - 2010

Lời nói đầu

TCVN 8504:2010 hoàn toàn tương với ISO 629:1982.

TCVN 8504:2010 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 17 *Thép* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Thép và gang - Xác định hàm lượng mangan - Phương pháp quang phổ

*Steel and cast iron – Determination of manganese content –
Spectrophotometric method.*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp quang phổ để xác định hàm lượng mangan trong thép và gang

Phương pháp này áp dụng cho các sản phẩm có hàm lượng mangan trong phạm vi 0,001 %(khối lượng) đến 4,0 %(khối lượng).

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu dưới đây là rất cần thiết đối với việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với tài liệu có ghi năm công bố, áp dụng phiên bản được nêu. Đối với tài liệu không có năm công bố, áp dụng phiên bản mới nhất kể cả các sửa đổi, nếu có.

TCVN 1811:2009 (ISO 14284:1996) *Thép và gang – Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử để xác định thành phần hoá học.*

3 Nguyên tắc

Hoà tan khối lượng mẫu phân tích trong hỗn hợp axit sunfuric - axit photphoric và axit nitric. Xử lý dung dịch mẫu phân tích bằng axit pecloric. Tạo ion pemanganat bằng natri periodat.

Đo quang phổ của dung dịch mẫu phân tích ở bước sóng 545 nm.

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, nếu không có thoả thuận nào khác, chỉ sử dụng thuốc thử có độ tinh khiết phân tích và chỉ dùng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

TCVN 8504:2010

CHÚ THÍCH: Kiểm tra bằng các thí nghiệm trắng để biết thuốc thử liên quan có chứa mangan hay không. Kết quả phải được chỉnh sửa một cách thích hợp khi cần thiết.

4.1 Nước, không có tạp chất hữu cơ

Đun cho tới sôi nước đã được axit hoá bằng 10 ml axit sunfuric ($\rho = 1,83 \text{ g/ml}$), thêm một vài hạt tinh thể natri periodat (NaIO_4) và đun sôi trong 10 min.

4.2 Sắt tinh khiết, không chứa mangan..

4.3 Axit clohydric, $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$.

4.4 Axit nitric, $\rho = 1,40 \text{ g/ml}$.

4.5 Axit pecloric, $\rho = 1,67 \text{ g/ml}$.

CHÚ THÍCH 1 - Có thể dùng đồng thời axit pecloric ($\rho = 1,54 \text{ g/ml}$). 127 ml axit pecloric ($\rho = 1,54 \text{ g/ml}$) tương đương với 100 ml axit pecloric ($\rho = 1,67 \text{ g/ml}$).

4.6 Axit pecloric, dung dịch pha loãng 1 + 499

4.7 Hỗn hợp axit sunfuric- phosphoric

Vừa đổ vừa khuấy theo thứ tự sau đây, 100 ml axit sunfuric ($\rho = 1,83 \text{ g/ml}$) và 150 ml axit photphoric ($\rho = 1,71 \text{ g/ml}$) vào 600 ml nước. Làm lạnh, pha loãng bằng nước đến 1000 ml.

4.8 Natri periodat, dung dịch 50 g/l

4.9 Mangan, dung dịch tiêu chuẩn.

4.9.1 Dung dịch gốc

Cân chính xác 2,877 g kali pemanganat, hoà tan trong 500 ml nước và cho vào 10 ml axit sunfuric ($\rho = 1,83 \text{ g/ml}$). Làm mất màu dung dịch bằng hidropeoxid (phạm vi 30% (khối lượng)) hoặc bằng khí lưu huỳnh dioxit. Trong trường hợp sau, cần đun sôi để loại lượng dư của khí.

Làm lạnh và chuyển dung dịch vào bình định mức 1000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn chứa 1,00 mg Mn.

4.9.2 Dung dịch tiêu chuẩn A

Hút 100 ml dung dịch gốc (4.9.1) vào bình định mức 1000 ml và pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn chứa 0,1 mg Mn.

4.9.3 Dung dịch tiêu chuẩn B

Hút 250 ml dung dịch A (4.9.2) vào bình định mức 1000 ml và pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn chứa 0,025 mg Mn.

5 Thiết bị, dụng cụ

Dụng cụ thông dụng của phòng thí nghiệm và

5.1 Máy quang phổ

6 Lấy mẫu

Lấy mẫu thép và gang phù hợp với TCVN 1811 (ISO 14284).

7 Cách tiến hành

CẢNH BÁO: Hơi axit pecloric có thể gây nổ khi có hơi amoniac, khói nitơ hoặc chất hữu cơ nói chung.

7.1 Khối lượng mẫu phân tích

Tùy theo hàm lượng mangan dự đoán, cân chính xác khối lượng (m) mẫu phân tích như sau:

- a) Đối với hàm lượng mangan nhỏ hơn 0,05 % (khối lượng): $m = 2 \text{ g}$
- b) Đối với hàm lượng mangan trong phạm vi 0,05 % (khối lượng) và 2 % (khối lượng): $m = 1 \text{ g}$
- c) Đối với hàm lượng mangan lớn hơn 2 % (khối lượng): $m = 0,5 \text{ g}$

7.2 Tiến hành xác định

7.2.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu phân tích

Chuyển khối lượng mẫu phân tích (7.1) vào bình nón 250 ml, cho vào 50 ml hỗn hợp axit sunfuric-phosphoric (4.7) và đun nóng từ từ đến khi ngừng sủi bọt. Khi mẫu đã tan hoàn toàn, oxy hoá bằng một vài giọt axit nitric (4.4) và thêm vào 20 ml axit pecloric (4.5). Bốc hơi cho đến khi thoát khói trắng của axit pecloric và giữ ở nhiệt độ này trong 10 min.

Sau khi làm nguội, dùng nước pha loãng đến 70 ml hoặc 80 ml và đun sôi. Nếu cần, lọc và rửa bằng axit pecloric (4.6) nóng.

Lấy dung dịch lọc chuyển vào bình định mức 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ. Đây là dung dịch S_1 .

CHÚ THÍCH: Đối với mẫu không tan ngay trong hỗn hợp axit sunfuric-phosphoric (4.7), thêm vào 10 ml axit clohydric (4.3) và 10 ml axit nitric (4.4) để làm cho dễ tan.

7.2.2 Tạo hợp chất màu cho mẫu phân tích

Tùy thuộc vào hàm lượng mangan dự đoán, cho vào bình nón 250 ml lần lượt những lượng dung dịch S_1 và các thuốc thử ghi rõ trong Bảng 1.

TCVN 8504:2010

Đun dung dịch đến sôi, thêm vào 10 ml dung dịch natri periodat (4.8), đun sôi trong 2 min và giữ ở 90 °C trong 10 min. Làm lạnh đến nhiệt độ phòng. Chuyển vào bình định mức 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

7.2.3 Chuẩn bị dung dịch so sánh

Lấy cùng những thể tích dung dịch S₁, nước và hỗn hợp axit sunfuric -axit photphoric (4.7) giống như việc tạo hợp chất màu cho mẫu phân tích (7.2.2). Thêm vào 2 hoặc 3 giọt axit clohydric (4.3) và đun sôi trong nhiều min.

Sau khi làm lạnh, chuyển vào bình định mức 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

7.2.4 Đo quang phổ

Đo quang phổ dung dịch mẫu phân tích (7.2.2), sử dụng máy quang phổ (5.1) ở bước sóng 545 nm, sau khi đã điều chỉnh máy về độ hấp thụ quang bằng 0 đối với dung dịch so sánh (7.2.3).

7.2.5 Xây dựng đồ thị chuẩn

7.2.5.1 Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn

7.2.5.1.1 Đối với hàm lượng mangan nhỏ hơn 0,05% (khối lượng)

Dùng cân có độ chính xác 0,001 g, cân 2,000 g sắt tinh khiết (4.2). Chuyển vào một loạt 6 bình nón 250 ml, cho vào 50 ml hỗn hợp axit sunfuric- phosphoric (4.7) và đun nóng từ từ đến khi ngừng sủi bọt. Khi mẫu đã tan hoàn toàn, oxy hoá bằng một vài giọt axit nitric (4.4) và thêm vào 20 ml axit pecloric (4.5). Bốc hơi dung dịch cho đến khi thoát khói trắng của axit pecloric và giữ ở nhiệt độ này trong 10 min.

Sau khi làm nguội, dùng nước pha loãng đến 70 ml hoặc 80 ml và đun sôi. Nếu cần, lọc và rửa bằng axit pecloric (4.6) nóng.

Lấy dung dịch lọc chuyển vào bình định mức 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ. Đây là dung dịch S₂.

Cho vào một loạt 6 bình nón 250 ml những lượng dung dịch mangan tiêu chuẩn B (4.9.3) như đã ghi rõ trong Bảng 2.

Pha loãng bằng nước những thể tích trên đến 25 ml, thêm vào 40,0 ml dung dịch S₂ và 5 ml hỗn hợp axit sunfuric – photphoric (4.7). Tiếp tục tiến hành như mục 7.2.2, bắt đầu từ “Đun dung dịch đến sôi...”

7.2.5.1.2 Đối với hàm lượng mangan trong phạm vi 0,05% (khối lượng) và 4 % (khối lượng)

Dùng cân có độ chính xác 0,001 g, cân 1,000 g sắt tinh khiết (4.2). Chuyển vào một loạt 6 bình nón 250 ml, cho vào 50 ml hỗn hợp axit sunfuric - phosphoric (4.7) và đun nóng từ từ đến khi ngừng sủi bọt. Khi mẫu đã tan hoàn toàn, oxy hoá bằng một vài giọt axit nitric (4.4) và thêm vào 20 ml axit

pecloric (4.5). Bốc hơi dung dịch cho đến khi thoát khói trắng của axit pecloric và giữ ở nhiệt độ này trong 10 min.

Sau khi làm nguội, dùng nước pha loãng đến 70 ml hoặc 80 ml và đun sôi. Nếu cần, lọc và rửa bằng axit pecloric (4.6) nóng.

Lấy dung dịch lọc chuyển vào bình định mức 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ. Đây là dung dịch S_3 .

Cho vào một loạt 6 bình nón 250 ml những lượng dung dịch mangan tiêu chuẩn B (4.9.2) như đã ghi rõ trong Bảng 3.

Pha loãng bằng nước những thể tích trên đến 25 ml, thêm vào 40,0 ml dung dịch S_3 và 5 ml hỗn hợp axit sunfuric – photphoric (4.7). Tiếp tục tiến hành như mục 7.2.2, bắt đầu từ “Đun dung dịch đến sôi...”

7.2.5.2 Đo quang phổ

Đo quang phổ đối với các dung dịch tiêu chuẩn (7.2.5.1.1) và (7.2.5.1.2), sử dụng máy quang phổ (5.1) ở bước sóng 545 nm, sau khi đã điều chỉnh máy về độ hấp thụ quang bằng 0 đối với dung dịch tiêu chuẩn không

7.2.5.3 Vẽ đồ thị chuẩn và tính hệ số góc hoặc tính hệ số góc của đường thẳng.

Xây dựng đồ thị chuẩn bằng cách vẽ độ hấp thụ quang so với khối lượng mangan đã biết, tính ra miligam trong 100 ml dung dịch tiêu chuẩn.

Tính toán hệ số góc (α), khối lượng, tính bằng miligam, của mangan trong 100 ml bằng độ hấp thụ quang trên chiều dày cuvet 1 cm, từ hệ số góc của đường tiêu chuẩn, nếu nó là đường thẳng.

Bảng 1- Hướng dẫn pha loãng dung dịch mẫu phân tích

Hàm lượng mangan dự đoán % (khối lượng)	Khối lượng phần mẫu phân tích góc g	Thể tích dung dịch S_1 ml	Khối lượng phần mẫu phân tích tương đương g	Thể tích nước thêm vào ml	Thể tích hỗn hợp axit sunfuric – photphoric(4.7) thêm vào ml
nhỏ hơn 0,05	2	40,0	0,80	10	5
từ 0,05 đến 0,50	1	40,0	0,40	10	5
từ 0,10 đến 1,00	1	20,0	0,20	20	15
từ 0,20 đến 2,00	1	10,0	0,10	25	20
từ 0,40 đến 4,00	0,5	10,0	0,05	25	20

Bảng 2 – Hướng dẫn chuẩn bị dung dịch chuẩn có mangan nhỏ hơn 0,05 % (khối lượng)

Cho vào		1	2	3	4	5	6	Bình nón
		0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	ml dung dịch tiêu chuẩn B(4.9.3)
chứa		0	0,050	0,125	0,250	0,375	0,500	mg mangan
tương ứng với								
đối với khối lượng mẫu	với thể tích mẫu thử							
2g	40 ml	0	0,006	0,016	0,031	0,047	0,063	% (khối lượng) mangan

Bảng 3 – Hướng dẫn chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn có mangan trong phạm vi 0,05 % (khối lượng) và 4 % (khối lượng)

Cho vào		1	2	3	4	5	6	Bình nón
		0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	ml dung dịch tiêu chuẩn A(4.9.2)
chứa		0	0,20	0,50	1,00	1,50	2,00	mg mangan
Tương ứng với								
đối với khối lượng mẫu	với thể tích mẫu thử							
1g	40 ml	0	0,050	0,125	0,250	0,375	0,500	% (khối lượng) mangan
	20 ml	0	0,100	0,250	0,500	0,750	1,000	
	10 ml	0	0,200	0,500	1,000	1,500	2,000	
0,5	10 ml	0	0,400	1,000	2,000	3,000	4,000	

8 Tính toán kết quả

Hàm lượng mangan (Mn) biểu thị ra phần trăm khối lượng, được tính theo đường chuẩn hoặc bằng công thức sau:

$$\begin{aligned} \%Mn &= \alpha \times \frac{D}{d} \times \frac{100}{V} \times \frac{1}{m} \times \frac{1}{10^3} \times 100 \\ &= \frac{\alpha \times D \times 10}{d \times V \times m} \end{aligned}$$

Trong đó:

α là hệ số góc, biểu thị bằng

$$\frac{\text{mg Mn} / 100 \text{ ml}}{\text{độ hấp thụ quang/cm}}$$

D là độ hấp thụ quang dung dịch mẫu phân tích được chỉnh sửa với độ hấp thụ quang của dung dịch so sánh (7.2.5.3).

d là độ dày cuvet dùng để đo (7.2.4 hoặc 7.2.5.2), tính bằng centimet;

V là thể tích của dung dịch mẫu phân tích dùng để xác định (7.2.2), tính bằng mililit;

m là khối lượng mẫu phân tích (7.1), tính bằng gam.

9 Báo cáo thử

Báo cáo thử phải bao gồm các nội dung sau:

- Phương pháp được sử dụng viện dẫn tiêu chuẩn này;
 - Kết quả và hình thức biểu thị chúng;
 - Những nét đặc biệt khác thường được ghi lại trong quá trình xác định;
 - Mọi cách thao tác không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc mọi cách thao tác tùy ý có ảnh hưởng đến kết quả phân tích.
-