

## Thép và gang – Xác định hàm lượng photpho

### Phương pháp phân tích hóa học

*Steel and iron – Determination of phosphorus content – Methods of chemical analysis*

#### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích hoá học để xác định hàm lượng photpho (P) trong thép và gang .

#### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau cần thiết đối với việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 1058 : 1978 *Hoá chất – Phân nhóm và ký hiệu mức độ tinh khiết.*

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

#### 3 Qui định chung

3.1 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử theo TCVN 1811 : 2009.

3.2 Tất cả các hóa chất sử dụng phải có độ tinh khiết hóa học. Trường hợp không có, cho phép dùng loại tinh khiết phân tích. Độ tinh khiết của các hóa chất, theo TCVN 1058 : 1978.

3.3 Đối với các hóa chất dạng lỏng, ví dụ axit clohydric ( $\rho = 1,19$ ), ký hiệu ( $\rho = 1,19$ ) để chỉ độ đậm đặc của dung dịch có khối lượng riêng bằng 1,19 g/ml ở 20 °C, ký hiệu (1 : 4) để chỉ nồng độ dung dịch khi pha loãng: số thứ nhất là phần thể tích hóa chất đậm đặc cần lấy; số thứ hai là phần thể tích nước cần pha thêm vào.

3.4 Nồng độ phần trăm (%) để chỉ số gam hóa chất trong 100 ml dung dịch.

## **TCVN 1815 : 2009**

**3.5** Nồng độ g/l để chỉ số gam hóa chất trong 1 L dung dịch.

**3.6** Dùng cân có độ chính xác đến 0,1 mg.

**3.7** Số chữ số sau dấu phẩy của kết quả phân tích lấy bằng số chữ số của giá trị sai lệch cho phép trong Bảng 2.

**3.8** Xác định hàm lượng photpho trên ba mẫu và một hoặc hai thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả.

## **4 Nguyên tắc**

Hòa tan mẫu bằng hỗn hợp axit nitric và axit clohidric. Tách photpho vào dạng kết tủa amoni photpho molipdat. Hòa tan kết tủa trong amoni hydroxyt; kết tủa ion molipdat bằng chì axetat. Lọc, sấy, nung, cân kết tủa nhận được. Tính chuyển sang photpho.

## **5 Thiết bị và thuốc thử**

### **5.1 Thiết bị**

Dụng cụ thông thường sử dụng trong phòng thử nghiệm.

### **5.2 Thuốc thử**

Axit nitric ( $\rho = 1,40$ ); dung dịch (1 : 1); (2 : 3); (5 : 95);

Axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ), dung dịch (1 : 1); (1 : 2); (2 : 98); (5 : 95);

Axit pecloric, dung dịch 60%;

Axit flohidric, dung dịch 40 %;

Axit bromic ( $\rho = 1,49$ );

Natri cacbonat;

Amoni thioxianat, dung dịch 5 %;

Sắt (III) clorua, dung dịch 10 %;

Amoni hydroxyt ( $\rho = 0,91$ ), dung dịch (1 : 2); (5 : 98);

Kali pemanganat, dung dịch 4 %;

Natri nitrit, dung dịch 30 %;

Kali nitrat, dung dịch 3 %;

Amoni nitrat;

Hydroxilamin clorua hoặc hydroxilamin sunfat, dung dịch 10 %;

Amoni axetat, dung dịch 25%;

Chỉ axetat, dung dịch 4 %;

Amoni clorua;

Amoni molipdat, dung dịch, cách pha như sau: hòa tan 300 g amoni molipdat trong 2 L axit nitric ( $\rho = 1,40$ ). Thêm 1 g amoni photphat; khuấy đều. Để lắng 24 h; lọc kết tủa;

Hỗn hợp rửa: rót 20 ml axit nitric ( $\rho = 1,40$ ) vào 980 ml nước; thêm 50 g amoni nitrat, khuấy, lọc cặn;

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất.

## 6 Cách tiến hành

### 6.1 Lấy khối lượng mẫu

**Bảng 1 - Khối lượng mẫu**

Hàm lượng photpho, %	Khối lượng mẫu, g
Đến 0,03	4,0
Trên 0,03 đến 0,08	3,0
Trên 0,08 đến 0,25	2,0
Trên 0,25 đến 0,40	1,0
Trên 0,40	0,5

Lấy khối lượng mẫu theo Bảng 1, khi hàm lượng photpho lớn hơn các giá trị nêu ở Bảng 1, tiến hành phân tích lấy từ một phần dung dịch tương đương với các giá trị cho trong Bảng 1.

### 6.2 Hòa tan mẫu

#### 6.2.1 Gang thép không chứa titan, zirconi, vonfam, asen, molipden

Hòa tan mẫu trong 15 ml axit nitric (1 : 1) và 30 ml axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ) trong cốc dung tích 400 ml; đun nóng nhẹ. Bốc hơi dung dịch đến khô. Để nguội; thêm vào cặn khô 15 ml axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ); bốc hơi tiếp đến khô. Sấy cặn khô ở 130 °C đến 135 °C để loại axit clohidric. Nếu cacbua trong mẫu không tan hoặc lượng siic trên 0,5 % thì thêm vào dung dịch 10 ml đến 15 ml axit pecloric 60 %. Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ; bốc hơi tiếp đến xuất hiện khói đặc. Để nguội. Cẩn thận thêm 20 ml axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ); 80 ml nước nóng; đun đến tan muối. Lọc qua giấy lọc định lượng có chứa giấy lọc vụn vào bình nón dung tích 300 ml đến 500 ml. Rửa kết tủa và cốc 4 đến 5 lần bằng axit clohidric (5 : 95) nóng, sau đó, rửa lại 3 đến 4 lần bằng nước nóng. Vứt bỏ giấy lọc và kết tủa. Thêm 20 ml axit nitric ( $\rho = 1,40$ ) vào dung dịch lọc. Bốc hơi đến thể tích nhỏ nhất mà muối không bị tách ra. Thêm tiếp 20 ml axit nitric

## TCVN 1815 : 2009

( $\rho = 1,40$ ); tiếp tục bốc hơi; thêm 15 ml axit nitric ( $\rho = 0,40$ ); 80 ml nước nóng; giữ dung dịch để phân tích.

### 6.2.2 Gang thép chứa titan hoặc xiriconir trên 0,1 %

Tiến hành theo 6.2.1 đến giai đoạn lọc kết tủa. Sấy kết tủa và giấy lọc; cho vào chén bạch kim; tro hóa; nung ở nhiệt độ 500 °C đến 550 °C. Lấy ra, thêm 2 ml đến 3 ml axit nitric (1 : 1); 5 ml đến 10 ml axit flohidric 40 %, cẩn thận bốc hơi đến khô. Sấy khô, lấy ra thêm 2 g đến 3 g natri cacbonat; đem nung chảy. Hòa tan khối chảy bằng 80 ml nước trong cốc dung tích 100 ml đến 150 ml, dùng nước rửa chén. Đun nóng dung dịch tới 70 °C đến 80 °C, giữ yên 15 min. Lọc qua giấy lọc định lượng trên có giấy lọc vụn vào bình chứa dung dịch đã thu được sau khi hòa tan mẫu bằng axit. Rửa kết tủa vài lần bằng nước nóng; bỏ kết tủa và giấy lọc. Tiếp tục tiến hành theo 6.2.1 (thêm 20 ml axit nitric ( $\rho = 1,40$ )).

### 6.2.3 Gang thép chứa vonfam

Tiến hành theo 6.2.1 đến khi axit silic chuyển vào dạng không tan. Thêm vào chén khô 20 ml axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ), 80 ml nước nóng; đun đến tan muối. Lọc qua giấy lọc định lượng có giấy lọc vụn. Rửa kết tủa 4 đến 5 lần bằng axit clohidric (5 : 95) nóng; rửa lại 3 đến 4 lần bằng nước nóng. Thêm 20 ml axit nitric ( $\rho = 1,40$ ) vào dung dịch lọc; bốc hơi đến thể tích nhỏ nhất mà muối không bị tách ra. Bốc hơi lần thứ hai với 20 ml axit nitric ( $\rho = 1,40$ ), thêm 15 ml axit nitric ( $\rho = 1,40$ ), 80 ml nước nóng; đun đến tan muối. Giữ dung dịch để phân tích.

Nếu trong mẫu có axit vonfamic, tách ra, lọc và rửa theo 6.2.2. Nung kết tủa axit vonframic trong chén platin và loại axit silic theo 6.2.1. Nung chảy bã trong chén bằng 3 g đến 5 g natri cacbonat. Hòa tan khối chảy bằng 80 ml nước nóng trong cốc dung tích 250 ml. Dùng axit nitric axit hóa dung dịch lọc đến môi trường axit; thêm 2 ml sắt (III) clorua; 10 ml đến 15 ml amoni hydroxyt ( $\rho = 0,91$ ); đun lượng chứa trong cốc đến sôi, lọc qua giấy lọc định lượng. Rửa kết tủa 2 đến 3 lần bằng amoni hydroxyt (5 : 98) nóng. Hòa tan kết tủa trên giấy lọc bằng 10 ml đến 15 ml axit nitric (2 : 3) nóng. Rửa giấy lọc vài lần bằng nước nóng. Gộp dung dịch thu được với dung dịch chính để bốc hơi với axit nitric ( $\rho = 1,40$ ) như trên.

### 6.2.4 Gang thép chứa arsen trên 0,05 %.

Hòa tan mẫu bằng 15 ml axit nitric (1 : 1) và 30 ml axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ) trong cốc dung tích 400 ml. Đun nóng nhẹ đến tan mẫu. Bốc hơi đến khô; làm nguội. Thêm 15 ml axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ), bốc hơi lần thứ hai đến khô rồi sấy ở 130 °C đến 135 °C. Để nguội thêm 50 ml axit clohidric (1 : 2), đun đến tan muối. Thêm 30 ml đến 40 ml axit bromic; bốc hơi đến khô. Thêm 30 ml đến 40 ml axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ), bốc hơi lần hai với 30 ml đến 40 ml axit bromic đến khi tạo ra muối, thêm 10 ml axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ). Pha loãng bằng 50 ml nước nóng, đun đến tan muối. Lọc qua giấy lọc định lượng, rửa kết tủa axit silic và graphit bằng axit clohidric (2 : 98).

Thêm vào dung dịch lọc 20 ml axit nitric ( $\rho = 1,40$ ); bốc hơi đến thể tích nhỏ nhất mà muối không bị tách ra. Bốc hơi lần hai cũng với 20 ml axit nitric ( $\rho = 1,40$ ), sau đó thêm 15 ml axit nitric ( $\rho = 1,40$ ); 80 ml nước nóng. Dung dịch giữ lại để phân tích.

#### 6.2.5 Gang thép chứa molipđen trên 1 %.

Tiến hành theo 6.2.1 đến khi tách loại axit silic. Dung dịch thu được bốc hơi đến khoảng 200 ml. Trung hòa dung dịch theo giấy quỳ bằng amoni hydroxyt ( $\rho = 0,91$ ); cho dư 10 ml. Đun nóng dung dịch, sục hydro sunfua trong 30 min. Axit hóa dung dịch bằng axit clohidric (1 : 1), cho dư một ít. Lọc kết tủa molipden sunfua còn lại qua giấy lọc định lượng, rửa bằng axit clohidric (2 : 98) đến khi không còn phản ứng của hydro sunfua. Bốc hơi dung dịch đến thể tích nhỏ nhất mà muối không bị tách ra. Thêm 20 ml axit nitric ( $\rho = 1,40$ ); bốc hơi. Lặp lại quá trình bốc hơi với 20 ml axit nitric lần thứ hai. Sau đó thêm 15 ml axit nitric ( $\rho = 1,40$ ), 80 ml nước nóng; giữ dung dịch để phân tích.

#### 6.3 Kết tủa amoni photpho molipdat

Chuyển dung dịch thu được ở 6.2 vào bình nón dung tích 300 ml, đun đến gần sôi. Nhỏ từng giọt dung dịch kali pemanganat 4 % đến khi có màu hồng (hơn 5 ml). Đun sôi đến khi tạo kết tủa mangan (IV). Nhỏ giọt natri nitrit đến khi tan kết tủa. Bốc hơi dung dịch đến khoảng 40 ml. Thêm amoni hydroxyt ( $\rho = 0,91$ ) đến xuất hiện kết tủa sắt (III) hydroxyt, không tan khi lắc bình. Hòa tan kết tủa bằng vài giọt axit nitric ( $\rho = 1,40$ ), cho dư 5 ml. Thêm 15 g amoni nitrat, lắc đến tan muối.

Khi mẫu có vanadi, làm nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng. Thêm 15 ml hydroxilamin clorua hoặc hydroxilamin sunfat, đun nóng dung dịch tới 50 °C đến 60 °C. Thêm tiếp 5 ml nữa và 50 ml amoni molipdat. Đậy bình bằng nút cao su, lắc mạnh trong 2 min đến 3 min, giữ ở nhiệt độ 30 °C đến 35 °C trong 2 h đến 3 h. Lọc kết tủa lên giấy lọc định lượng chày vừa có giấy lọc vụn. Rửa bình và kết tủa bằng hỗn hợp rửa đến hết sắt (thử bằng amoni thioxianat), rửa lại vài lần bằng kali nitrat.

#### 6.4 Hòa tan kết tủa amoni photpho molipdat và chuyển vào dạng chì molipdat

Sau khi rửa sạch kết tủa, hòa tan trên giấy lọc bằng 15 ml amoni hydroxyt (1 : 2) nóng (thêm mỗi lần 3 ml đến 4 ml). Rửa giấy lọc 2 đến 3 lần bằng nước nóng. Thu dung dịch nhận được vào cốc dung tích 400 ml. Đun đến bắt đầu sôi. Thêm 5 ml đến 7 ml axit clohidric, 10 ml chì axetat. Đồng thời đun nóng 50 ml dung dịch amoni axetat trong một cốc khác. Thêm vào đó 10 ml amoni clorua. Khi cả hai cốc bắt đầu sôi thì đổ dung dịch amoni axetat vào cốc chứa photpho molipdat. Tráng cốc 2 đến 3 lần bằng nước nóng và gộp với dung dịch chính. Để lắng dung dịch trên bếp ấm trong 20 min đến 30 min.

Lọc kết tủa chì molipdat lên giấy lọc định lượng chày chậm trên có giấy lọc vụn. Rửa kết tủa bằng nước nóng đến hết ion chì (thử bằng giấy bão hòa kali iodua).

## TCVN 1815 : 2009

Cho kết tủa và giấy lọc vào chén sứ đã cân trước, sấy và nung ở nhiệt độ không quá 650 °C trong 25 min đến 30 min. Lấy ra, để nguội, cân. Tiếp tục nung đến khối lượng không đổi, cân

### 7 Cách tính kết quả

Hàm lượng photpho trong mẫu (P) tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$P = \frac{(m_1 - m_2) \times 0,00704}{m} \times 100$$

Trong đó :

$m_1$  là khối lượng kết tủa chì molipdat của mẫu thí nghiệm, tính bằng gam (g);

$m_2$  là khối lượng kết tủa chì molipdat của mẫu trắng, tính bằng gam (g);

$m$  là khối lượng mẫu, tính bằng gam (g);

0,00704 là hệ số chuyển từ chì molipdat sang photpho.

### 8 Xử lý kết quả

Sai lệch giữa các kết quả xác định song song không được lớn hơn giá trị sai lệch cho phép nêu ở Bảng 2. Nếu lớn hơn phải xác định lại. Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của ba kết quả xác định song song.

**Bảng 2 – Sai lệch cho phép**

Hàm lượng photpho, %	Sai lệch cho phép, % (tuyệt đối)
Đến 0,03	0,003
Trên 0,03 đến 0,10	0,005
Trên 0,10 đến 0,20	0,01
Trên 0,20 đến 0,50	0,03
Trên 0,50 đến 1,00	0,04
Trên 1,00	0,06