

## Thép và gang – Xác định hàm lượng niken

### Phương pháp phân tích hóa học

*Steel and iron – Determination of nickel 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 niken (Ni) trong thép và gang khi:

- Hàm lượng niken lớn hơn 0,2 % - theo phương pháp khối lượng;
- Hàm lượng niken nhỏ hơn 0,2 % và hàm lượng đồng không quá 1 % - theo phương pháp so màu.

#### 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 clohidric ( $\rho = 1,19$ ), 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.

## TCVN 1813 : 2009

- 3.4 Nồng độ phần trăm (%) để chỉ số gam hóa chất trong 100 ml dung dịch.
- 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 niken trên ba mẫu và một hoặc hai thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả.

## 4 Phương pháp khối lượng

### 4.1 Nguyên tắc

Kết tủa niken bằng dimethylglyoxim trong dung dịch amoni hydroxyt, sấy, cân kết tủa và tính chuyển sang niken. Nếu hàm lượng đồng trên 0,5 % thì tách loại bằng hydro sunfua. Oxy hóa coban có trong mẫu bằng amoni pesunfat; tách loại các nguyên tố cản trở khác bằng axit tactric.

### 4.2 Thiết bị và thuốc thử

#### 4.2.1 Thiết bị

Dụng cụ thông thường sử dụng trong phòng thử nghiệm.

#### 4.2.2 Thuốc thử

Axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ); dung dịch (1 : 1); (1 : 4); (1 : 10);

Axit nitric ( $\rho = 1,40$ ). dung dịch (1 : 1);

Axit sunfuric ( $\rho = 1,84$ ), dung dịch (1 : 1); (1 : 4);

Axit flohidric, dung dịch 40 %;

Amoni hydroxyt ( $\rho = 0,91$ );

Natri hydroxyt, dung dịch 10 %;

Axit tactric, dung dịch 500 g/l;

Amoni pesunfat, dung dịch 20 %;

Dimethylglyoxim, dung dịch, cách chuẩn bị như sau: hòa tan 10 g dimethylglyoxim trong 1 L etanol 96 %; lọc dung dịch trước khi dùng;

Kali pirosunfat;

Khí hydro sunfua.

Amoni clorua, dung dịch bão hòa;

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất.

### 4.3 Cách tiến hành

#### 4.3.1 Mẫu không chứa vonfram, coban và chứa ít hơn 0,5 % đồng.

Khối lượng mẫu lấy theo Bảng 1.

**Bảng 1 - Khối lượng mẫu**

Hàm lượng niken, %	Khối lượng mẫu, g
Từ 0,2 đến 2,0	2,0
Trên 2,0 đến 4,0	1,0
Trên 4,0 đến 10,1	0,5
Trên 10,0 đến 30,0	0,2

Cho mẫu vào cốc dung tích 400 ml. Thêm 30 ml axit clohidric (1 : 1); đun nóng đến tan mẫu. Thêm từng giọt axit nitric (1 : 1) đến khi dung dịch ngừng sủi bọt. Tiếp tục đun, bốc hơi dung dịch đến khô. Tẩm ướt cặn khô bằng axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ); lại bốc hơi đến khô để loại axit nitric; tiếp tục đun nóng đến 140 °C. Nếu hàm lượng silic chứa trong mẫu lớn (trên 4 %) thì sấy cặn khô ở nhiệt độ 130 °C trong 1 h, để nguội. Hòa tan cặn khô trong 10 ml axit clohidric (1 : 1); đun nhẹ dung dịch. Pha loãng dung dịch bằng nước nóng (60 °C đến 70 °C) đến thể tích từ 100 ml đến 150 ml; đun sôi. Lọc kết tủa qua giấy lọc định lượng chảy vừa. Rửa kết tủa và giấy lọc ba lần bằng axit clohidric nóng (1 : 10) và bằng nước nóng đã được axit hóa bằng axit clohidric (1 : 100) đến hết ion sắt (thử lại bằng amoni thioxianat). Cho kết tủa và giấy lọc vào chén platin, sấy, tro hóa. Nếu kết tủa trong chén có màu, phải tách loại silic bằng axit flohidric và axit sunfuric, sau đó nung chảy cặn với pirosunfat. Hòa tan khối nung chảy bằng nước, thêm vài giọt axit clohidric (1 : 1); lọc. Dung dịch lọc thu được gộp chung với dung dịch đầu.

Thêm vào dung dịch nhận được 10 ml axit tetric 500 g/l. Nhỏ từng giọt dung dịch amoniac cho đến khi có phản ứng kiềm yếu. Pha loãng dung dịch bằng nước đến thể tích 300 ml hay 400 ml, tương ứng với hàm lượng niken. Axit hóa dung dịch đến có phản ứng axit yếu bằng axit clohidric (1 : 4) (thử bằng chỉ thị metyla đỏ). Đun dung dịch đến khoảng 50 °C; thêm 25 ml dung dịch dimetyl glyoxim. Sau đó vừa khuấy vừa nhỏ giọt amoni hydroxyt ( $\rho = 0,91$ ) đến khi có mùi (hoặc chuyển màu giấy chỉ thị congo hay giấy quỳ). Khi kết tủa đã lắng, thêm tiếp vài giọt thuốc thử để kiểm tra xem kết tủa đã hoàn toàn chưa. Nếu không xuất hiện kết tủa mới, để lắng kết tủa ở nhiệt độ không lớn hơn 60 °C trong 1 h. Lọc kết tủa trên giấy lọc định lượng chảy vừa. Rửa kết tủa bằng nước nóng (60 °C) đến hết ion sắt.

## TCVN 1813 : 2009

Hòa tan kết tủa trên giấy lọc bằng axit clohidric (1 : 1) nóng; pha loãng dung dịch bằng nước đến thể tích 200 ml đến 400 ml. Thêm vào đó 5 ml axit tactric; 10 ml đến 25 ml dung dịch dimetyl glyoxim; tiến hành kết tủa niken lần thứ hai. Để lắng kết tủa ở nhiệt độ không quá 60 °C trong 1 h. Lọc kết tủa qua phễu lọc thủy tinh số 4 đã được sấy và cân trước. Rửa kết tủa bằng nước nóng (60 °C) và sấy ở 120 °C đến khối lượng không đổi, để nguội, cân.

### 4.3.2 Mẫu chứa coban

Lấy khối lượng mẫu và tiến hành hòa tan mẫu theo 4.3.1. Thêm vào dung dịch nhận được từ 20 ml đến 25 ml amoni clorua bão hòa; 20 ml đến 40 ml axit tactric. Trung hòa dung dịch bằng amoni hydroxyt ( $\rho = 0,91$ ) từ pH 9 đến pH 10; cho dư 5 ml. Thêm vào đó 20 ml amoni pesunfat 20 %, đun sôi dung dịch từ 10 min đến 12 min. Để nguội, pha loãng dung dịch bằng nước tới 300 ml đến 400 ml. Axit hóa dung dịch bằng axit clohidric (1 : 4) đến phản ứng axit (thử bằng metyla đỏ) rồi tiếp tục tiến hành theo 4.3.1.

### 4.3.3 Mẫu chứa vonfram

Lấy khối lượng mẫu và tiến hành hòa tan mẫu theo 4.3.1. Oxy hóa dung dịch bằng axit nitric ( $\rho = 1,40$ ). Để lắng kết tủa và dung dịch trên bếp điện 5 min. Pha loãng dung dịch bằng một ít nước; đun đến sôi; lọc. Rửa kết tủa 6 lần bằng axit clohidric (1 : 1) nóng. Dung dịch thu được bốc hơi đến khô. Tẩm ướt cặn khô bằng axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ) rồi tiếp tục tiến hành theo 4.3.1.

### 4.3.4 Mẫu chứa trên 0,5 % đồng

Lấy khối lượng mẫu và tiến hành hòa tan mẫu theo 4.3.1. Oxy hóa dung dịch bằng axit nitric ( $\rho = 1,40$ ). Thêm 30 ml axit sunfuric (1 : 1), đun đến khi xuất hiện khói của axit sunfuric. Để nguội, pha loãng dung dịch bằng nước đến 300 ml. Thông khí hydro sunfua để tách loại đồng. Lọc kết tủa đồng sunfua và rửa bằng nước lạnh. Đun sôi dung dịch đến khi không còn khí hydro sunfua. Thêm vào đó vài mililit dung dịch amoni pesunfat, đun sôi để phân hủy lượng amoni pesunfat dư. Tiếp tục tiến hành theo 4.3.1.

## 4.4 Cách tính kết quả

Hàm lượng niken (Ni) chứa trong mẫu tính bằng phần trăm (%) theo công thức:

$$\text{Ni} = \frac{m_1 \times 0,2032}{m} \times 100$$

Trong đó :

$m_1$  là khối lượng kết tủa niken dimetyl glyoximat thu được, tính bằng gam (g);

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

0,2032 là hệ số chuyển từ niken dimetyl glyoximat sang niken.

## 5 Phương pháp so màu

### 5.1 Nguyên tắc

Phương pháp dựa trên cơ sở đo cường độ màu của phức tạo bởi niken và dimetylglyoxim trong môi trường amoni hydroxit.

### 5.2 Thiết bị và thuốc thử

#### 5.2.1 Thiết bị

Máy so màu và các phụ kiện kèm theo.

Dụng cụ thông thường sử dụng trong phòng thử nghiệm.

#### 5.2.2 Thuốc thử

Axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ); dung dịch (1 : 4);

Axit sunfuric ( $\rho = 1,84$ ); dung dịch (1 : 5);

Axit nitric ( $\rho = 1,40$ ); dung dịch (1:1);

Axit xitric, dung dịch 100 g/l;

Amoni hydroxit, dung dịch 15%;

Kali bromua-bromat, dung dịch, cách chuẩn bị như sau: hòa tan 30 g kali bromua và 10 g kali bromat bằng nước trong bình định mức dung tích 1 L. Thêm nước đến vạch, lắc kỹ;

Dimetylglyoxim, dung dịch, 1 % trong etanol 96 %.

Dung dịch niken tiêu chuẩn, chuẩn bị như sau: hòa tan 0,1 g niken kim loại trong axit sunfuric như đã trình bày trong 5.3. Chuyển sang bình định mức dung tích 1 L, thêm nước đến vạch, lắc đều. 1 ml dung dịch chứa 0,0001 g niken;

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất.

### 5.3 Cách tiến hành

Hòa tan khối lượng mẫu (hàm lượng niken đến 0,1 % - khối lượng mẫu là 0,5 g; hàm lượng niken trên 0,1 % khối lượng mẫu là 0,25 g) trong cốc dung tích 250 ml bằng 30 ml axit sunfuric (1 : 5); đun đến tan mẫu. Oxy hóa dung dịch bằng vài giọt axit nitric ( $\rho = 1,40$ ). Nếu mẫu chưa tan hết, cho tiếp hỗn hợp axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ) và axit nitric ( $\rho = 1,40$ ). Sau đó thêm 30 ml axit sunfuric (1 : 5); cô đến khi xuất hiện khói trắng. Trường hợp cần thiết, oxy hóa dung dịch bằng axit nitric. Để nguội, chuyển dung dịch sang bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước tới vạch, lắc đều. Lọc dung dịch qua giấy lọc khô và bình khô, bỏ phần dung dịch lọc đầu. Dùng

## TCVN 1813 : 2009

pipet lấy ra 25 ml dung dịch lọc (tương ứng với 0,025 g đến 0,05 g mẫu) chuyển vào bình định mức dung tích 100 ml. Thêm vào đó 20 ml dung dịch axit xitric; 5 ml axit clohidric (1 : 5); 5 ml dung dịch kali bromua-bromat; 25 ml dung dịch amoni hydroxyt 15 %, lắc đều. Làm nguội đến nhiệt độ phòng; thêm nước tới vạch, lắc đều. Dùng pipet khô lấy ra 50 ml dung dịch, chuyển vào bình khô; thêm 1 ml dung dịch dimetylglaxim. Sau 5 min đo cường độ màu của dung dịch ở bước sóng 530 nm, trong cuvet có chiều dày thích hợp (không để dung dịch quá 25 min). Lấy dung dịch khi chưa tiêm thuốc thử làm dung dịch so sánh.

### 5.4 Xây dựng đường chuẩn

Cho vào bình định mức dung tích 250 ml lần lượt: 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ml dung dịch niken chuẩn, thêm nước tới vạch, lắc đều. Tiếp tục tiến hành theo 5.3 (từ chỗ: lọc qua giấy lọc khô vào bình khô ...). Từ hàm lượng niken và độ hấp thụ quang tương ứng vẽ đường chuẩn.

Hàm lượng niken chứa trong mẫu tìm theo đường chuẩn.

## 6 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, niken, %	Sai lệch cho phép, % (tuyệt đối)	Hàm lượng, niken, %	Sai lệch cho phép, % (tuyệt đối)
0,01	0,001	Từ 1,0 đến 2,0	0,06
0,05	0,005	Trên 2,0 đến 4,0	0,08
0,10	0,010	Trên 4,0 đến 8,0	0,12
0,20	0,020	Trên 8,0 đến 15,0	0,16
Từ 0,2 đến 0,5	0,030	Trên 15,0 đến 25,0	0,20
Trên 0,5 đến 1,0	0,050	Trên 25,0	0,25