

Thép và gang – Xác định hàm lượng đồng

Phương pháp phân tích hóa học

Steel and iron – Determination of copper content – Methods of chemical analysis

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp phân tích hoá học để xác định hàm lượng đồng (Cu) trong thép và gang:

- Từ 0,01 % đến 0,5 % theo phương pháp chiết so màu;
- Từ 0,1 % đến 1 % theo phương pháp khối lượng.

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 1818 : 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 quy định trong Bảng 1 và Bảng 3.

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

4 Phương pháp chiết so màu

4.1 Thiết bị và thuốc thử

4.1.1 Thiết bị

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

Dụng cụ thông thường sử dụng trong phòng thử nghiệm.

4.1.2 Thuốc thử

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

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

Axit axetic, dung dịch (1 : 3);

Axit tactric, dung dịch 10%, trong nước;

Amoni hydroxyt, dung dịch 25 % và dung dịch pha loãng (1 : 1);

Chì axetat, dung dịch 1% trong axit axetic (1 : 3);

Clorofom hoặc cacbon tetraclorea;

Natri dietyldithiocacbamát;

Kali xianua, dung dịch 5 %;

Kali nitrat, dung dịch 10 %;

Crezon đỏ, dung dịch 0,1 % trong rượu etylic;

Chì dietyldithiocacbamát trong clorofom, được pha chế như sau: cho vào phễu chiết dung tích 100 ml lần lượt 2 ml dung dịch chì axetat, 1 ml kali nitrat, 1 ml kali xianua, lắc đều, thêm 2 ml natri dietyldithiocacbamát; hoà tan kết tủa trắng tạo thành trong 50 ml clorofom. Tách lớp hữu cơ vào phễu chiết khác, loại bỏ phần nước. Rửa lớp hữu cơ bằng nước hai hay ba lần.

Lọc dung dịch chì dietyldithiocacbammat trong clorofom qua phễu và giấy lọc định lượng chảy nhanh, khô, vào bình khô màu tối có nút mài.

Dung dịch đồng tiêu chuẩn:

Dung dịch đồng tiêu chuẩn A: hoà tan 0,50 g đồng kim loại trong 20 ml axit nitric trên bếp điện. Để nguội. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 L, thêm nước đến vạch, lắc đều, 1 ml dung dịch chứa 0,0005 g đồng;

Dung dịch đồng tiêu chuẩn B: lấy chính xác 50 ml dung dịch đồng tiêu chuẩn A cho vào bình định mức dung tích 500 ml, thêm nước đến vạch, lắc đều. 1 ml dung dịch chứa 0,00005 g đồng.

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất hai lần.

4.2 Cách tiến hành

Cân 0,25 g đến 0,5 g mẫu cho vào bình nón dung tích 100 ml. Thêm 15 ml axit sunfuric (1 : 4), đun nóng nhẹ để hoà tan mẫu. Sau đó thêm từng giọt axit nitric ($\rho = 1,40$) đến ngừng sủi bọt. Đun tiếp để đuổi nitơ oxit. Để nguội. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 100 ml; thêm nước đến vạch, lắc kỹ.

Lấy chính xác 10 ml đến 20 ml dung dịch trên (chứa không lớn hơn 0,5 mg đồng) cho vào cốc dung tích 100 ml. Thêm vào đó 10 ml axit tacric; khuấy đều, thêm 3 giọt crezon đỏ. Trung hoà dung dịch bằng amoni hydroxyt (1 : 1) đến màu tím đỏ, cho dư 10 ml. Chuyển dung dịch vào phễu chiết dung tích 100 ml; thêm 10 ml chì dietyldithiocacbammat trong clorofom. Lắc phễu 1,5 min và để lắng 0,5 min. Chiết lớp hữu cơ vào bình định mức dung tích 25 ml. Sau đó lại thêm vào phễu chiết 10 ml chì dietyldithiocacbammat, chiết lại lần thứ hai cũng vào bình định mức 25 ml trên, thêm clorofom đến vạch. Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy chậm vào cuvet thích hợp (đậy nắp cuvet). Đo độ hấp thụ quang của dung dịch trên máy so màu ở bước sóng 430 nm với kính lọc chàm trong cuvet có độ dày thích hợp.

Dung dịch so sánh được chuẩn bị như sau: cho 15 ml axit sunfuric (1 : 4) vào bình nón dung tích 100 ml, đun nóng. Thêm vài giọt axit nitric ($\rho = 1,40$) và tiếp tục tiến hành theo 4.2)

4.3 Xây dựng đường chuẩn

Cho vào các cốc dung tích 100 ml lần lượt 0,00 ; 2,00 ; 4,00 ; 6,00 ; 8,00 ; 10,00 ml dung dịch tiêu chuẩn B, tương ứng với 0,00 ; 0,0001 ; 0,0002 ; 0,0003 ; 0,0004 ; 0,0005 g đồng. Cho vào mỗi cốc 10 ml axit tacric; 3 giọt crezon đỏ; trung hoà dung dịch bằng amoni hydroxyt (1 : 1); tiếp tục tiến hành theo 4.2. Dựa vào hàm lượng đồng và độ hấp thụ quang tương ứng vẽ đường chuẩn. Hàm lượng đồng chứa trong mẫu tìm theo đường chuẩn.

TCVN 1818 : 2009

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

Bảng 1 – Sai lệch cho phép đối với phương pháp chiết so màu

Hàm lượng đồng, %	Sai lệch cho phép, % (tuyệt đối)
Từ 0,01 đến 0,05	0,005
Trên 0,05 đến 0,10	0,007
Trên 0,10 đến 0,30	0,03
Trên 0,30 đến 0,50	0,05

5 Phương pháp khối lượng

5.1 Nguyên tắc

Ion đồng hoá trị một tạo với anion của muối Rêinêch $[\text{Cr}.\text{(CNS)}_4(\text{NH}_3)_2]$ thành kết tủa không tan màu vàng, kết thúc bằng phương pháp khối lượng.

5.2 Thiết bị và thuốc thử

5.2.1 Thiết bị

Dụng cụ thông thường sử dụng trong phòng thử nghiệm.

Máy bơm chân không.

Tủ sấy có nhiệt độ từ 0 °C đến 200 °C.

5.2.2 Thuốc thử

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

Axit sunfuric ($\rho = 1,20$);

Amoni thioxianat;

Kali bicromat;

Kali clorat;

Thiếc (II) clorua cách chuẩn bị như sau: hoà tan 30 gam $\text{SnCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ trong 150 ml axit clohidric ($\rho = 1,19$) vào 500ml nước. Cho thêm 0,5 g thiếc kim loại, đun đến tan muối;

Muối Rêinêch, cách chuẩn bị như sau: nấu chảy 100 g amoni thioxianat trong bát sứ. Thêm 24 g bicromat theo từng lượng nhỏ, khuấy liên tục. Để nguội, thêm 400 ml nước (thể tích dung

dịch không quá 800 ml). Chuyển dung dịch vào cốc dung tích 1 L. Ngâm cốc trong nước lạnh, khuấy 10 min. Lọc kết tủa qua giấy lọc chảy chậm. Rửa kết tủa 2 lần, mỗi lần bằng 50 ml nước; Giữ dung dịch lọc 24 h để kiểm tra xem đã kết tủa hoàn toàn chưa. Sấy khô muối, lúc đầu ngoài không khí, sau đó trong bình hút ẩm;

Hoà tan 1 g muối Rêinêch trong 40 ml axit clohidric (1 : 5) ở $(60 \pm 10)^\circ\text{C}$. Lọc qua giấy lọc chảy vừa. Dung dịch chỉ pha trước khi dùng 15 min;

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất hai lần.

5.3 Cách tiến hành

Bảng 2 – Khối lượng mẫu

Hàm lượng đồng, %	Khối lượng mẫu, g
Đến 0,5	5
Trên 0,5 đến 1,0	2,5
Trên 1,0	1,0

Lấy khối lượng mẫu theo Bảng 2 cho vào cốc dung tích 400 ml. Thêm vào đó 80 ml axit clohidric (1 : 1) và một ít kali clorat đến khi mẫu tan hoàn toàn, đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ. Sau khi mẫu tan hoàn toàn, để nguội đến nhiệt độ khoảng 60°C . Lọc cặn không tan (graphit, cacbua, silic) qua giấy lọc trung tính. Rửa kết tủa bằng axit clohidric pha loãng (1 : 5). (Lượng nước rửa và dung dịch không quá 120 ml). Đun dung dịch lọc đến khoảng 80°C . Cho vào đó 50 ml dung dịch thiếc clorua. Sau 1 min, thêm 40 ml dung dịch muối Rêinêch mới pha. Kết tủa tạo thành để lắng từ 4 h đến 6 h ở 40°C đến 60°C . Lọc kết tủa qua chén lọc số 4 có bơm hút chân không. Khi lọc, cần tính thể nào để 25 ml dung dịch chảy trong 2 min đến 3 min, kết tủa trong quá trình lọc phải luôn luôn ngập trong dung dịch. Rửa kết tủa bằng axit clohidric (1 : 5) nóng từ 3 đến 5 lần. Rửa lại bằng nước nóng để loại ion clo. Sấy kết tủa ở $115^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ đến khối lượng không đổi. Để nguội và cân.

5.4 Cách tính kết quả

Hàm lượng đồng (Cu) chứa trong mẫu tính bằng phần trăm (%), theo công thức:

$$\text{Cu} = \frac{m_1 \times 0,1664}{m} \times 100$$

Trong đó :

m_1 là khối lượng kết tủa, tính bằng gam (g);

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

0,1664 hệ số chuyển từ muối Cu $[\text{Cr}(\text{CNS})_4 (\text{NH}_3)_2]$ sang Cu.

5.5 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 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 – Sai lệch cho phép đối với phương pháp khối lượng

Hàm lượng đồng, %	Sai lệch cho phép, % (tuyệt đối)
Từ 0,05 đến 0,30	0,01
Trên 0,30 đến 0,50	0,02
Trên 0,50 đến 1,00	0,03
Trên 1,00	0,04

CHÚ THÍCH:

- 1) Trường hợp mẫu phân tích chứa hơn 0,5 % silic thì hoà tan mẫu ở nhiệt độ thấp, sau đó đun cách thủy. Sau khi mẫu tan hết, bốc hơi dung dịch đến khô và giữ ở 140 °C trong 10 min đến 20 min. Hoà tan cặn khô trong 20 ml axit clohidric (1 : 1) và thực hiện các giai đoạn như đã trình bày ở trên.
- 2) Trường hợp mẫu chứa nhiều sắt, 50 ml thiếc clorua không đủ khử, cho thêm thiếc clorua đến hết màu vàng của sắt (III) clorua.
- 3) Kiểm tra độ tinh khiết của muối Rêinêch và các thuốc thử; hoà tan 0,5 g đồng kim loại vào axit clohidric (1 : 1), thêm một ít kali clorat. Sau khi tan hoàn toàn, đun sôi dung dịch, để nguội. Thêm nước đến vạch, lắc đều. 1 ml dung dịch này chứa 1 mg đồng.

Lấy chính xác 10 ml dung dịch trên cho vào cốc dung tích 400 ml. Thêm vào đó 80 ml axit clohidric (1 : 1). Đun nóng dung dịch đến 80 °C. Khử đồng hoá trị II, kết tủa bằng muối Rêinêch. Kết tủa nhận được có khối lượng là 60,1 mg ± 2 mg. Trường hợp không đúng, phải chuẩn bị lại thuốc thử và các dung dịch.