

Thép và gang – Xác định hàm lượng molipden

Phương pháp phân tích hóa học

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

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích để xác định hàm lượng molipden (Mo) trong thép và gang:

- Từ 0,5 % đến 6 % theo phương pháp khối lượng, cho các loại thép không chứa vonfram;
- Từ 0,1 % đến 6 % theo phương pháp so màu, cho các loại thép chứa vonfram.

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.

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

TCVN 1817 : 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 trong Bảng 3.

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

4 Phương pháp khối lượng

4.1 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.

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 : 3);

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

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

Metyla đỏ, dung dịch 0,1 % pha loãng (1 : 1);

Natri sunfit, dung dịch 20 %;

Amoni nitrat, dung dịch 2,5 %;

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất.

4.3 Cách tiến hành

Bảng 1 - Khối lượng mẫu

Hàm lượng molipden, %	Khối lượng mẫu, g
Từ 0,5 đến 2,0	1,0
Trên 2,0 đến 4,0	0,5
Trên 4,0 đến 6,0	0,25

Lấy khối lượng mẫu theo như Bảng 1 cho vào cốc dung tích 250 ml đến 300 ml. Thêm 30 ml đến 40 ml axit clohidric (1 : 1); đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ; đun nóng đến hoà tan mẫu. Sau đó cẩn 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 ($\rho = 1,84$) 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 nguội dung dịch, rửa thành cốc và mặt kính đồng hồ bằng nước. Thêm 80 ml đến 100 ml nước và đun tiếp đến hoà tan muối. Lọc kết tủa axit silic qua giấy lọc định lượng chảy nhanh. Rửa kết tủa 2 đến 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 hoá và nung ở 900 °C đến 1000 °C. Thấm ướt kết tủa trong chén bằng 2 đến 3 giọt nước; thêm 2 ml đến 3 ml axit sunfuric (1 : 4); 3 ml đến 5 ml axit flohidric, cô tiếp đến khi bốc khói trắng. Nung chảy cặn còn lại với 2 g đến 3 g kali pirosunfat. Hoà tan hỗn hợp chất chảy trong 20 ml đến 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 hoà 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 °C đến 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 nguội bình dưới vòi nước chảy; thêm nước đến vạch, lắc đều, để lắng từ 1 h đến 2 h. Lọc dung dịch qua giấy lọc định lượng chảy nhanh vào bình định mức dung tích 250 ml (bỏ vào cốc dung tích từ 400 ml đến 500 ml. Cho vào đó từ 2 đến 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 từ 15 min đến 20 min; thêm 30 ml dung dịch amoni axetat 50 %; 12 ml dung dịch chỉ axetat 2 % (khi hàm lượng molipden đến 10 mg). Tiếp tục đun sôi 10 min đến 15 min; để lắng 12 h và lọc qua hai lớp giấy lọc định lượng chảy chậm. Rửa kết tủa từ 8 đến 10 lần bằng amoni nitrat. Chuyển giấy lọc và kết tủa vào chén sứ đã nung và cân trước. Sấy, tro hoá và nung ở 450 °C đến 500 °C tới khối lượng không đổi. Để nguội trong bình hút ẩm, cân.

4.4 Cách tính kết quả

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

$$M_o = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4) \times 0,2613]}{m} \times 100$$

Trong đó :

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

m_2 là khối lượng chén của mẫu thí nghiệm, tính bằng gam (g);

m_3 là khối lượng chén và kết tủa của mẫu trắng, tính bằng gam (g);

m_4 là khối lượng chén của mẫu trắng, tính bằng gam (g);

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

0,2613 là hệ số chuyển chì molipdat sang molipden.

5 Phương pháp so màu

5.1 Nguyên tắc

Phương pháp dựa trên cơ sở molipden (V) tạo phức màu với amoni thioxianat. Khử molipden đến hoá trị (V) bằng thiourê 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 vonfram bằng amoni xitrat.

5.2 Thiết bị và thuốc thử

5.2.1 Thiết bị

Máy so màu quang điện 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 : 1); (1 : 3);

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

Axit sunfuric ($\rho = 1,84$), dung dịch (1 : 2); (1 : 4); (1 : 100);

Axit flohidric, dung dịch 40 %;

Kali pirosunfat;

Natri hydroxyt, dung dịch 10 % và 20 %;

Đồng sunfat, dung dịch 1 %;

Thiourê, 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 %;

Chi axetat, dung dịch 2 %.

Amoni molipdat, dung dịch tiêu chuẩn, chuẩn bị như sau:

Hoà tan 1,840 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;

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất.

5.3 Cách tiến hành

Bảng 2 - Khối lượng mẫu

Hàm lượng molipden, %	Khối lượng mẫu, g
Từ 0,1 đến 0,8	1,0
Trên 0,8 đến 6,0	0,5

Lấy khối lượng mẫu theo như Bảng 2 cho vào cốc dung tích 250 ml đến 300 ml; thêm 20 ml đến 25 ml axit clohidric ($\rho = 1,19$). Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ; đun nóng đến hoà tan mẫu. 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 ($\rho = 1,84$) và cô đến khi bốc khói trắng của lưu huỳnh trioxit. Để nguội dung dịch; rửa dung dịch 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 ml đến 100 ml nước và đun nóng đến hoà tan muối.

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

Nung chảy cạn trong chén với 2 g đến 3 g kali pirosunfat. Hoà tan chất chảy trong 20 ml đến 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 hoà dung dịch bằng natri hydroxyt 20 % đến khi xuất hiện kết tủa các

TCVN 1817 : 2009

kim loại hydroxit . Đun nóng dung dịch đến 80°C đến 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 nguội bình, thêm nước đến vạch, để lắng kết tủa 1 h đến 2 h.

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 thiouré 5 %; lắc đều sau mỗi lần thêm thuốc thử. Sau 10 min thêm 4 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 min, sau đó thêm nước đến vạch, lắc kỹ. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch trên máy so màu ở bước sóng 470 nm với kính lọc xanh trong cuvet có độ dày thích hợp.

5.4 Xây dựng đường chuẩn

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

Cho vào 9 cốc dung tích 250 ml đến 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 % ; 1,0 % ; 2,0 % ; 3,0 % ; 4,0 % ; 5,0 % ; 6,0 % ; 7,0 % ; 8,0 % molipden khi khối lượng mẫu là 1 g. Tiếp tục tiến hành theo 5.3. Từ hàm lượng molipden và độ hấp thụ quang tương ứng vẽ đường chuẩn.

Hàm lượng molipden chứa trong mẫu tìm theo đường chuẩn.

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

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

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

Cho vào 8 cốc dung tích 250 ml đến 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 % ; 24 % ; 32 % ; 40 % ; 48 % ; 56 % ; 64% molipden khi khối lượng mẫu là 0,5 g. Tiếp tục tiến hành theo 5.3. Từ hàm lượng molipden và độ hấp thụ quang tương ứng vẽ 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 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

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