

## Thép và gang – Xác định hàm lượng coban

### Phương pháp phân tích hóa học

*Steel and iron – Determination of cobalt 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 coban (Co) trong thép và gang:

- Từ 0,05 % đến 3% theo phương pháp so màu với muối nitrozo – R;
- Trên 0,5 % theo phương pháp khối lượng với 1 nitrozo - naftola.

#### 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 : 1971.

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 phân tích (0,5) để chỉ số gam hóa chất trong 100 ml dung dịch.

## **TCVN 1816 : 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 coban trên ba mẫu và một hoặc hai thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả.

## **4 Phương pháp so màu**

### **4.1 Nguyên tắc**

Trong môi trường axetat, coban tạo hợp chất nội phức với muối nitrozo – R có màu đỏ sáng. Dựa vào độ hấp thụ quang của phức chất, tính hàm lượng coban chứa trong mẫu.

### **4.2 Thiết bị và thuốc thử**

#### **4.2.1 Thiết bị**

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

Dụng cụ thông thường sử dụng trong phòng thử nghiệm.

#### **4.2.2 Thuốc thử**

Axit clohidric ( $\rho = 1,19$ );

Axit nitric ( $\rho = 1,40$ ) và ( $\rho = 1,20$ );

Axit sunfuric ( $\rho = 1,84$ );

Axit photphoric ( $\rho = 1,70$ );

Hỗn hợp axit để hòa tan mẫu: rót 150 ml axit sunfuric ( $\rho = 1,84$ ) và 165 ml axit photphoric ( $\rho = 1,70$ ) vào 500 ml nước, lắc kỹ, để nguội, thêm nước đến 1 L, lắc mạnh;

Axit pecloric, dung dịch 60 %;

Natri axetat, dung dịch 50 %.

Muối nitrozo – R, dung dịch 2 g/l, cách chuẩn bị như sau: hòa tan 2 g muối nitrozo – R vào 800 ml nước nóng trong bình định mức dung tích 1 L. Làm nguội, pha loãng bằng nước đến vạch, lắc kỹ (chỉ dùng dung dịch mới pha).

Dung dịch coban tiêu chuẩn:

Dung dịch coban tiêu chuẩn A: hòa tan 1,273 g coban (II) oxit dạng bột bằng 25 ml axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ) trong cốc dung tích 150 ml, đun đến tan hoàn toàn. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 L, thêm nước đến vạch, lắc kỹ. 1 ml dung dịch chứa 1 mg coban (II);

Dung dịch coban tiêu chuẩn B: từ dung dịch coban tiêu chuẩn A lấy ra 10 ml cho vào bình định mức dung tích 500 ml; thêm nước đến vạch, lắc kỹ, 1 ml dung dịch chứa 0,02 mg coban (II).

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất.

### 4.3 Cách tiến hành

#### 4.3.1 Hòa tan mẫu

##### 4.3.1.1 Đối với gang thép thường

Cân 0,5 g mẫu vào cốc dung tích 150 ml. Đun nóng để hòa tan mẫu trong 10 ml hỗn hợp axit. Sau khi mẫu tan hoàn toàn, axit hóa dung dịch bằng vài giọt axit nitric ( $\rho = 1,40$ ), bốc hơi đến xuất hiện khói trắng của axit sunfuric. Làm nguội, pha loãng dung dịch bằng nước đến khoảng 50 ml. Nếu trong dung dịch có kết tủa (cacbua, axit silic), thì lọc qua giấy lọc chảy nhanh. Thu dung dịch lọc vào bình định mức dung tích 100 ml; pha loãng bằng nước đến vạch, lắc đều.

##### 4.3.1.2 Đối với thép hợp kim

Hòa tan 0,5 g mẫu vào 10 ml axit clohidric; đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ. Đun nóng từ từ, không gián đoạn. Sau đó thêm từng lượng nhỏ axit nitric ( $\rho = 1,40$ ) đến ngừng phản ứng cho dư 2 ml đến 3 ml. Tiếp tục đun nóng để đuổi nitơ oxit và hòa tan hoàn toàn mẫu. (Đối với thép hợp kim cao, phải thêm 10 ml đến 15 ml axit sunfuric hoặc axit pecloric và đun đến xuất hiện hơi của các loại axit này). Thêm axit clohidric và pha loãng bằng nước nóng, đun tiếp đến tan muối. Lọc dung dịch vào bình định mức dung tích 100 ml, pha nước đến vạch, lắc đều.

#### 4.3.2 Tiến hành phân tích

Từ dung dịch thu được ở các phần trên, lấy ra 5 ml cho vào bình định mức dung tích 50 ml. Thêm vào đó 8 ml natri axetat 50 %; 5 ml muối nitrozo – R. Đun sôi cách thủy. Thêm axit nitric ( $\rho = 1,20$ ) đến trong; thêm tiếp 3 ml; pha loãng bằng nước đến vạch; lắc đều.

Dung dịch so sánh: cũng tiến hành qua tất cả các bước như trên nhưng không thêm muối nitrozo – R.

Đo độ hấp thụ quang trên máy so màu ở bước sóng 530 nm với kính lọc xanh trong cuvet có chiều dày thích hợp.

### 4.4 Xây dựng đường chuẩn

Cho vào 5 bình định mức dung tích 50 ml lần lượt 1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,0 ; 5,0 ml dung dịch coban tiêu chuẩn B. Thêm vào đó 8 ml natri axetat 50 %; 5 ml muối nitrozo – R; đun sôi cách thủy. Sau đó thêm 3 ml axit nitric ( $\rho = 1,20$ ), lại đun sôi cách thủy như trên từ 1,5 min đến 2 min. Làm lạnh dưới vòi nước chảy, thêm nước đến vạch, lắc đều. Tiếp tục như 4.3.2. Từ hàm lượng coban và độ hấp thụ quang tương ứng vẽ đường chuẩn.

Hàm lượng coban chứa trong mẫu tìm theo đường chuẩn.

TCVN 1816 : 2009

## 5 Phương pháp khối lượng

### 5.1 Nguyên tắc

Tách coban khỏi các nguyên tố khác bằng kẽm oxit. Kết tủa coban bằng 1 nitrozo – 2 naftola trong môi trường axit yếu. Lọc, rửa, sấy, nung và chuyển coban vào kết tủa coban sunfat, cân.

### 5.2 Thiết bị và thuốc thử

#### 5.2.1 Thiết bị

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 : 4);

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

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

Axit pecloric, dung dịch 60 %;

Kẽm oxit, dạng huyền phù (1 : 5);

1 nitrozo – 2 naftola, dung dịch 20 g/l, mới pha; hòa tan 2 g 1 nitrozo – 2 naftola trong 50 ml axit axetic; thêm 50 ml nước nóng, lắc kỹ, lọc.

Amoni oxalat, tinh thể;

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất.

### 5.3 Cách tiến hành

Bảng 1 - Khối lượng mẫu

Hàm lượng coban, %	Khối lượng mẫu, g	Lượng axit clohidric (1 : 1), ml
Từ 0,5 đến 5,0	2	35
Trên 5,0 đến 10,0	1	30
10,0	0,5	25

Lấy khối lượng mẫu và lượng axit clohidric (1 : 1) theo Bảng 1 cho vào cốc dung tích 300 ml đến 400 ml. Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ, đun nhẹ liên tục. Không tắt lửa, thêm axit nitric ( $\rho = 1,40$ ) đến ngừng sủi bọt, cho dư 5 ml đến 10 ml; đun tiếp để đuổi nitơ oxit đến thể tích còn khoảng 15 ml. (Đối với các mẫu khó tan, cho thêm 10 ml đến 15 ml axit pecloric; đun đến khi bốc hơi. Sau đó, pha loãng lượng chứa trong cốc bằng axit clohidric (1 : 1) và nước nóng. Để lắng và lọc tách loại axit silic. Thể tích dung

dịch lọc thu được và nước rửa cốc khoảng 300 ml được chuyển sang bình định mức dung tích 500 ml, đun nóng đến 70 °C đến 80 °C. Rót vào đó từng lượng nhỏ huyền phù kẽm oxit (lắc mạnh mỗi lần rót) đến khi lượng dư huyền phù đọng ở đáy bình trong dạng kết tủa trắng nhẹ (lượng kẽm oxit dư không lớn hơn 0,5 g) để yên vài phút cho các hydroxyt kim loại lắng xuống; pha loãng bằng nước đến vạch, lắc đều.

Lọc dung dịch qua giấy lọc khô và cốc khô. Lấy ra 250 ml dung dịch lọc, cho vào cốc dung tích 600 ml đến 800 ml. Pha loãng bằng nước từ 300 ml đến 400 ml; thêm 15 ml axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ). Đun dung dịch đến 70 °C và tiến hành kết tủa coban theo tỷ lệ khoảng 20 ml 1 nitrozo – 2 naftola cho 0,01 g coban, khuấy đều khi rót thuốc thử. Đun sôi dung dịch trong 5 min và để lắng ở nhiệt độ 60 °C khoảng 2 h. Lọc qua giấy lọc định lượng chảy chậm có chứa một lượng nhỏ giấy lọc vụn. Rửa kết tủa 3 đến 6 lần bằng axit clohidric (1 : 4); và 3 lần bằng nước nóng từ 70 °C đến 80 °C. Gấp giấy lọc và kết tủa lại, cho vào chén platin đã cân trước, rải lên trên một ít amoni oxalat, sấy trong tủ sấy. Đậy nắp chén và tro hóa trong lò điện ở 750 °C đến 800 °C trong 40 min.

Trường hợp mẫu chứa lượng niken lớn hơn 10 %, tiến hành kết tủa lại bằng cách hoà tan kết tủa trong chén vào axit clohidric ( $\rho = 1,19$ ); đun nhẹ liên tục. Chuyển dung dịch vào cốc; pha loãng bằng nước đến khoảng 300 ml. Kết tủa coban lần thứ hai bằng 1 nitrozo – 2 naftola như đã tiến hành ở trên.

Tắm ướt kết tủa nhận được bằng 5 ml axit nitric. Đun cẩn thận để tách loại lượng dư axit. Để nguội trong chén; thêm 1 ml đến 3 ml axit sunfuric (1 : 1); đun tiếp để đuổi hoàn toàn axit sunfuric. Phần còn lại trong chén nung ở nhiệt độ 500 °C trong vài phút. Lại làm sạch, tắm ướt bằng vài giọt nước và bốc hơi tiếp như trên đến khối lượng không đổi. Để nguội trong bình hút ẩm và cân.

#### 5.4 Cách tính kết quả

Hàm lượng coban trong mẫu (Co) tính bằng (%), theo công thức:

$$Co = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \times 0,3804}{m} \times 100$$

Trong đó:

$m_1$  là khối lượng chén và kết tủa 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 tương ứng với phần dung dịch đem phân tích, tính bằng gam (g);

0,3804 là hệ số chuyển từ coban sunfat sang coban.

## 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 coban, %	Sai lệch cho phép, % (tuyệt đối)
Từ 0,05 đến 0,10	0,02
Trên 0,10 đến 0,50	0,04
Trên 0,50 đến 2,00	0,10
Trên 2,00 đến 5,00	0,20
Trên 5,00 đến 10,00	0,30
Trên 10,00	0,40