

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 1812 : 2009; TCVN 1813 : 2009;

TCVN 1814 : 2009; TCVN 1815 : 2009;

TCVN 1816 : 2009; TCVN 1817 : 2009;

TCVN 1818 : 2009; TCVN 1819 : 2009;

TCVN 1820 : 2009; TCVN 1821 : 2009.

Xuất bản lần 2

TUYỂN TẬP
TIÊU CHUẨN QUỐC GIA VỀ THÉP VÀ GANG-
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC-
CÔNG BỐ NĂM 2009

HÀ NỘI – 2009

Mục lục		Trang
• TCVN 1812 : 2009	Thép và gang – Xác định hàm lượng crom – Phương pháp phân tích hóa học.	5
• TCVN 1813 : 2009	Thép và gang – Xác định hàm lượng niken – Phương pháp phân tích hóa học.	13
• TCVN 1814 : 2009	Thép và gang – Xác định hàm lượng silic – Phương pháp phân tích hóa học.	19
• TCVN 1815 : 2009	Thép và gang – Xác định hàm lượng photpho – Phương pháp phân tích hóa học.	25
• TCVN 1816 : 2009	Thép và gang – Xác định hàm lượng coban – Phương pháp phân tích hóa học.	31
• TCVN 1817 : 2009	Thép và gang – Xác định hàm lượng molipden – Phương pháp phân tích hóa học.	37
• TCVN 1818 : 2009	Thép và gang – Xác định hàm lượng đồng – Phương pháp phân tích hóa học.	45
• TCVN 1819 : 2009	Thép và gang – Xác định hàm lượng mangan – Phương pháp phân tích hóa học.	51
• TCVN 1820 : 2009	Thép và gang - Xác định hàm lượng lưu huỳnh - Phương pháp phân tích hóa học.	59
• TCVN 1821 : 2009	Thép và gang – Xác định hàm lượng cac bon tổng – Phương pháp phân tích hóa.	65

Lời nói đầu

TCVN 1812 : 2009 thay thế TCVN 1812 : 1976

TCVN 1813 : 2009 thay thế TCVN 1813 : 1976

TCVN 1814 : 2009 thay thế TCVN 1814 : 1976

TCVN 1815 : 2009 thay thế TCVN 1815 : 1976

TCVN 1816 : 2009 thay thế TCVN 1816 : 1976

TCVN 1817 : 2009 thay thế TCVN 1817 : 1976

TCVN 1818 : 2009 thay thế TCVN 1818 : 1976

TCVN 1819 : 2009 thay thế TCVN 1819 : 1976

TCVN 1820 : 2009 thay thế TCVN 1820 : 1976

TCVN 1821 : 2009 thay thế TCVN 1821 : 1976

TCVN 1816 : 2009 đến TCVN 1821 : 2009 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 17 Thép biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ khoa học và Công nghệ công bố.

Thép và gang – Xác định hàm lượng crom

Phương pháp phân tích hóa học

Steel and iron – Determination of chrome 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 crom (Cr) trong thép và gang khi:

Hàm lượng crom đến 0,5 %: theo phương pháp so màu;

Hàm lượng crom lớn hơn 0,5 %: theo phương pháp chuẩn độ điện thế.

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.

TCVN 1812 : 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 cho trong Bảng 2.

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

4 Phương pháp so màu

4.1 Nguyên tắc

Oxy hóa difenylcacbazit bằng crom (VI) trong môi trường axit sunfuric và đo cường độ màu tím đỏ của hợp chất tạo thành.

Sắt, niken, mangan và các nguyên tố khác cản trở việc xác định được tách loại bằng natri cacbonat.

4.2 Thiết bị và thuốc thử

4.2.1 Thiết bị

Máy so màu và các phụ kiện kèm theo.

Dụng cụ thông thường sử dụng trong phòng thử nghiệm.

4.2.2 Thuốc thử

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

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

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

Kali pemanganat, dung dịch 1 %;

Natri cacbonat, dung dịch 20 %;

Rượu etylic nguyên chất;

Difenylcacbazit, dung dịch 1 %; hòa tan 1 g difenylcacbazit trong 100 ml axeton tinh khiết. Dung dịch sử dụng khi mới pha;

Kali bicromat, cách chuẩn bị như sau:

Dung dịch A: hòa tan 0,2829 g kali bicromat mới kết tinh lại và làm khô ở 105 °C đến khối lượng không đổi vào 200 ml nước. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 L, thêm

nước đến vạch, lắc kỹ. 1 ml dung dịch chứa 0,0001 g crom;

Dung dịch B: lấy 100 ml dung dịch A cho vào bình định mức dung tích 1 L, thêm nước đến vạch, lắc kỹ, 1 ml dung dịch chứa 0,00001 g crom.

Nước dùng trong quá trình phân tích là nước cất.

4.3 Cách tiến hành

Cân 0,2 g mẫu, cho vào bình nón dung tích 100 ml. Thêm vào bình 10 ml axit clohydric; đun nóng để hòa tan mẫu. Cẩn thận nhỏ từng giọt axit nitric ($d=1,40$) đến khi ngừng sủi bọt; cho dư 2 ml đến 3 ml; đun tiếp để đuổi nitơ oxit. Làm nguội dung dịch, thêm 5 ml axit sunfuric (1 : 1) bốc hơi đến xuất hiện khói trắng.

Làm nguội dung dịch, thêm 25 ml đến 30 ml nước, đun nóng để hòa tan muối. Rót vào dung dịch đang nóng 2 ml đến 3 ml dung dịch kali pemanganat (dung dịch kali pemanganat đã được đun sôi trước) tiếp tục đun đến lắng kết tủa mangan dioxit. Pha loãng dung dịch bằng 40 ml đến 50 ml nước; cẩn thận thêm từng lượng nhỏ 30 ml dung dịch natri cacbonat. Làm nguội kết tủa và dung dịch rồi chuyển vào bình định mức dung tích 250 ml, thêm nước đến vạch, lắc kỹ. Lọc dung dịch qua hai lớp giấy lọc định lượng chảy nhanh vào bình khô; bỏ phần dung dịch lọc đầu.

Lấy 25 ml dung dịch lọc thu được (khi hàm lượng crom từ 0,01 % đến 0,06 %) hoặc 5 ml (khi hàm lượng crom từ 0,06 % đến 0,30 %) cho vào bình định mức dung tích 100 ml. Thêm vào đó 3 ml axit sunfuric (1:4); để nguội. Thêm 5 ml dung dịch difenylcacbazit, thêm nước đến vạch, lắc kỹ. Sau 5 min đo độ hấp thụ quang của dung dịch trong cuvet có chiều dày thích hợp ở bước sóng 536 nm (kính màu lục). Lấy dung dịch thí nghiệm trắng làm dung dịch so sánh. Hàm lượng crom trong mẫu được tính theo phương pháp đường chuẩn.

4.4 Xây dựng đường chuẩn

Cho vào 6 bình định mức dung tích 250 ml lần lượt: 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 ml dung dịch tiêu chuẩn B; tương ứng với 0,01 %; 0,02 %; 0,03 %; 0,04 %; 0,05% và 0,06 % crom khi khối lượng mẫu là 0,2 g và phần dung dịch lấy ra là 25 ml. Thêm nước vào các bình đến vạch, lắc đều.

Từ mỗi bình trên lấy ra 25 ml và chuyển sang 6 bình định mức dung tích 100 ml. Thêm vào mỗi bình 3 ml axit sunfuric (1 : 4); 5 ml dung dịch difenylcacbazit; lắc đều; thêm nước đến vạch, lại lắc đều. Tiếp tục tiến hành như 4.3.

Chuẩn bị dung dịch so sánh; cho vào bình định mức dung tích 100 ml từ 25 ml đến 30 ml nước, 3 ml axit sunfuric (1 : 4) ; 5 ml dung dịch difenylcacbazit; thêm nước đến vạch, lắc đều. Tiếp tục tiến hành như 4.3.

Từ hàm lượng crom và độ hấp thụ quang tương ứng vẽ đường chuẩn.

4.5 Cách tính kết quả

Khi hàm lượng crom từ 0,01 % đến 0,06 % (khối lượng là 0,2 g; phần dung dịch lấy ra là 25 ml), hàm lượng crom trong mẫu tìm theo đường chuẩn.

TCVN 1812 : 2009

4.5.1 Khi hàm lượng crom từ 0,06 % đến 0,30 % (khối lượng mẫu là 0,2 g, phần dung dịch lấy ra là 5 ml) lấy hàm lượng crom tìm theo đường chuẩn rồi nhân với 5.

4.5.2 Khi hàm lượng crom trên 0,30 % (khối lượng mẫu là 0,1 g, phần dung dịch lấy ra là 5 ml) lấy hàm lượng crom tìm được theo đường chuẩn rồi nhân với 10.

5 Phương pháp chuẩn độ điện thế

5.1 Nguyên tắc

Oxy hóa crom (III) bằng amoni pesunfat có bạc nitrat làm xúc tác trong môi trường axit đến crom (VI). Chuẩn độ theo muối Mo bằng phương pháp điện thế.

Vanadi (nếu có) trong mẫu cũng sẽ bị oxy hóa và cũng tham gia trong quá trình chuẩn độ. Dùng kali pemanganat khử vanadi về hóa trị ban đầu và chuẩn độ lại bằng muối Mo. Từ hiệu số thế tích muối Mo của hai lần chuẩn độ tính hàm lượng crom chứa trong mẫu.

Mangan chứa trong mẫu cũng bị oxy hóa đến axit pemanganic và bị phân hủy bằng natri clorua.

Vonfram có trong mẫu sẽ cản trở quá trình xác định. Do đó phải tiến hành tách loại vonfram trước khi tiến hành chuẩn độ.

5.2 Thiết bị và thuốc thử

5.2.1 Thiết bị

Máy chuẩn độ điện thế gồm phần chuẩn độ và phần đo.

Dụng cụ thông thường sử dụng trong phòng thử nghiệm.

5.2.2 Thuốc thử

Hỗn hợp axit để hòa tan mẫu: gồm 80 ml axit photphoric ($\rho = 1,70$) và 160 ml axit sunfuric ($\rho = 1,84$), thêm nước đến 1 L;

Axit clohydric ($\rho = 1,19$), dung dịch pha loãng (1 : 4);

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

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

Axit flohydric, dung dịch 40 %;

Bạc nitrat, dung dịch 0,5 %;

Amoni pesunfat, dung dịch 50 % mới pha;

Natri clorua, dung dịch 10 %;

Mangan sunfat, dung dịch 2 %;

Kali pemanganat, dung dịch 2,5 %;

Kali nitrit, dung dịch 0,3 %;

Urê;

Kali pirosunfat;

Kali bicromat, dung dịch chuẩn độ 0,0167 M; hòa tan 4,9035 g kali bicromat trong 1 L nước cất hai lần, lắc đều;

Muối Mo, dung dịch chuẩn độ 0,1 M; hòa tan 40 g muối Mo tinh thể $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 400 ml nước; thêm 50 ml axit sunfuric ($\rho = 1,84$); thêm nước đến vạch, lắc kỹ;

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất.

5.3 Cách tiến hành

5.3.1 Thép không chứa vonfram

Khối lượng mẫu lấy theo Bảng 1.

Bảng 1 - Khối lượng mẫu

Hàm lượng crom, %	Khối lượng mẫu, g
Từ 0,11 đến 3,00	2
Trên 3,00 đến 6,00	1
Trên 6,00 đến 12,00	0,5
Trên 12,00 đến 24,00	0,25
Trên 24,00 đến 30,00	0,2

Khi hàm lượng crom vượt quá 30 %, lấy một phần tương ứng từ 500 ml dung dịch pha từ 0,5 g mẫu.

Hòa tan mẫu trong bình nón dung tích 750 ml bằng 60 ml hỗn hợp axit (khi khối lượng lớn hơn 2 g, lấy lượng axit tương ứng lớn hơn). Đun trên bếp cách cát đến khi xuất hiện khói trắng của lưu huỳnh trioxit. Cẩn thận pha loãng dung dịch bằng nước và oxy hóa bằng từng giọt axit nitric ($\rho = 1,40$) đến khi ngừng sủi bọt. Đun tiếp đến xuất hiện khói trắng của axit sunfuric.

Để nguội dung dịch; thêm nước đến thể tích khoảng 200 ml; tiếp tục đun sôi để hòa tan hết muối.

Nếu trong dung dịch có cacbua không tan thì đem lọc, thêm vào phễu lọc ít bột giấy lọc. Rửa kết tủa 6 lần bằng nước nóng từ 60 °C đến 70 °C. Sấy khô cạn và giấy lọc trong chén bạch kim và tro hóa. Sau đó thêm vào chén 0,5 ml axit flohidric; cô đến xuất hiện khói trắng. Nung chảy cạn trong chén với khoảng 3 g kali pirosunfat trên ngọn lửa nhỏ. Để nguội. Hòa tan chất chảy trong chén bằng nước vào cốc dung tích 250 ml trên bếp cách cát. Tráng lại chén bằng nước nóng. Lượng dung dịch này gộp chung với phần dung dịch trong bình nón trên. Thêm vào bình nón 10 ml dung dịch bạc nitrat; 20 ml đến 30 ml amoni pesunfat và vài viên bi thủy tinh để khi sôi tránh bắn dung dịch ra ngoài. Đặt bình bằng mặt kính đồng hồ và đun ở 70 °C đến khi xuất hiện màu tím của kali pemanganat.

TCVN 1812 : 2009

Trường hợp hàm lượng mangan trong mẫu quá ít, không đủ hiện màu, thêm vào dung dịch 5 ml dung dịch mangan sunfat; tiếp tục đun sôi để phân hủy amoni pesunfat (đến khi ngừng sủi bọt khí). Sau đó thêm 5 ml dung dịch natri clorua để khử axit pemanganic; đun dung dịch 3 min để đuổi khí clo. Nếu lúc này dung dịch vẫn chưa có màu vàng (màu của kali bicromat) thì thêm 2 ml đến 3 ml natri clorua; đun đến khi xuất hiện màu vàng và kết tủa trắng bạc clorua. Lấy ra, làm nguội dung dịch dưới vòi nước chảy.

Thêm nước vào dung dịch đến thể tích khoảng 350 ml đến 400 ml. Chuyển toàn bộ dung dịch vào cốc để chuẩn độ với muối Mo; điểm tương đương xác định bằng phương pháp điện thế. Thể tích muối Mo tiêu tốn khi chuẩn độ tương ứng với tổng hàm lượng crom và vanadi (nếu có) chứa trong mẫu (V_1).

Tiến hành xác định hàm lượng vanadi như sau:

Thêm vào dung dịch đã chuẩn độ lần đầu từng giọt kali pemanganat đến khi có màu tím nhạt bền vững; cho dư 3 ml. Khuấy dung dịch liên tục trong 2 min ở 20 °C để vanadi bị oxy hóa hoàn toàn. Khử kali pemanganat thừa bằng vài giọt kali nitrit đến khi mất màu. Khử lượng nitrit thừa bằng 2 g urê. Khi thấy điện cực đã ổn định, tiến hành chuẩn độ bằng muối Mo lần thứ hai. Thể tích muối Mo tiêu tốn tương ứng với hàm lượng vanadi chứa trong mẫu (V_2).

Hệ số F – tỷ số giữa thể tích dung dịch kali bicromat 0,0167 M và muối Mo được xác định theo phương pháp chuẩn độ điện thế như sau:

Lấy một lượng hỗn hợp axit bằng lượng đã dùng để hòa tan mẫu và tổng lượng thể tích muối Mo đã tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ ở điều này, đem chuẩn độ lại bằng dung dịch kali bicromat 0,0167 M. Sau đó, tính F theo công thức sau:

$$F = \frac{V_1}{V_2}$$

Trong đó:

V_1 là thể tích dung dịch kali bicromat 0,0167 M tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ, tính bằng ml;

V_2 là thể tích dung dịch muối Mo, tính bằng ml.

5.3.2 Thép chứa vonfram

Lấy khối lượng mẫu theo Bảng 1.

Hòa tan mẫu trong cốc dung tích 600 ml bằng 80 ml axit clohydric (1 : 4) ở 90 °C. Oxy hóa dung dịch bằng từng giọt axit nitric ($\rho = 1,40$); đun sôi trong 30 min. Kết tủa axit vonfamic nhận được có màu vàng sáng. Nếu chưa sáng, thêm 1 ml đến 1,5 ml axit nitric ($\rho = 1,40$) và tiếp tục đun sôi. Lọc kết tủa, cho lên giấy lọc một ít bột giấy lọc. Rửa kết tủa bằng axit sunfuric (1 : 100), vớt bỏ kết tủa và giấy lọc.

Thêm vào dung dịch lọc 60 ml hỗn hợp axit để hòa tan mẫu, đun sôi đến xuất hiện khói trắng của axit sunfuric; tiếp tục như đã trình bày ở 5.3.1.

6 Tính kết quả

Hàm lượng crom (C_r) trong mẫu tính bằng phần trăm (%) theo công thức:

$$C_r = \frac{(V_1 - V_2) \times F \times 0,1734}{m}$$

Trong đó:

V_1 là thể tích muối Mo tiêu tốn khi chuẩn độ crom và vanadi, tính bằng mililit (ml);

V_2 là thể tích muối Mo tiêu tốn khi chuẩn độ vanadi, tính bằng mililit (ml);

F là hệ số tỷ lệ;

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

0,1734 là hệ số chuyển đổi từ cromat sang crom.

7 Xử lý kết quả

Sai lệch cho phép giữa các kết quả xác định song song không được lớn hơn giá trị chênh lệch cho phép nêu ở Bảng 2. Nếu sai lệch lớn hơn thì 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

Phương pháp	Hàm lượng crom, %	Sai lệch cho phép, % (tuyệt đối)
Phương pháp so màu	Từ 0,01 đến 0,05	0,003
	Trên 0,05 đến 0,10	0,005
	Trên 0,10 đến 0,30	0,008
	Trên 0,30 đến 0,50	0,010
Phương pháp chuẩn độ điện thế	Trên 0,50 đến 1,00	0,027
	Trên 1,00 đến 2,00	0,033
	Trên 2,00 đến 3,00	0,044
	Trên 3,00 đến 5,00	0,055
	Trên 5,00 đến 10,00	0,077
	Trên 10,00 đến 15,00	0,132
	Trên 15,00 đến 20,00	0,187
	Trên 20,00 đến 25,00	0,242
	Trên 25,00 đến 30,00	0,297
	Trên 30,00	0,352