

Thép và gang – Xác định hàm lượng mangan

Phương pháp phân tích hóa học

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

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ bằng dung dịch natri asenit nitrit để xác định hàm lượng mangan (Mn) đến 5,0 % trong thép và gang.

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 1819 : 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 1 và Bảng 4.
- 3.8** Xác định hàm lượng mangan trên ba mẫu và một hoặc hai thí nghiệm trắng để hiệu chỉnh kết quả.

4 Xác định mangan trong gang và thép thường

4.1 Nguyên tắc

Oxy hoá mangan (II) trong môi trường axit sunfuric đến mangan (VII) bằng amoni pesunfat có bạc nitrat làm xúc tác. Chuẩn độ axit pemanganic tạo thành bằng dung dịch natri asenit nitrit.

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

Hỗn hợp axit để hoà tan mẫu: rót từ từ 100 ml axit sunfuric ($\rho = 1,84$) vào 525 ml nước; làm nguội. Cho tiếp 125 ml axit phosphoric ($\rho = 1,70$) và 250 ml axit nitric ($\rho = 1,40$), cẩn thận lắc đều;

Bạc nitrat, dung dịch 0,5 %;

Amoni pesunfat, dung dịch 20 %, mới pha;

Natri clorua, dung dịch 0,5 %;

Natri asenit nitrit, dung dịch chuẩn độ, chuẩn bị như sau: đun nóng để hoà tan 1,6 g diasen trioxit (As_2O_3) và 6 g natri cacbonat trong 200 ml nước. Để nguội, thêm nước đến 500 ml; thêm 0,75 g natri nitrit; lắc đều đến tan hoàn toàn. Pha loãng dung dịch bằng nước đến 1 L, lắc đều;

Độ chuẩn của dung dịch natri asenit nitrit được xác định theo mẫu chuẩn gang hoặc thép. Mẫu chuẩn có thành phần hoá học gần giống thành phần của mẫu thí nghiệm;

Xác định độ chuẩn trên ba mẫu. Kết quả là trung bình cộng của các kết quả ba lần xác định;

Tiến hành xác định độ chuẩn trong các điều kiện để xác định mẫu thí nghiệm;

Độ chuẩn của dung dịch natri asenit nitrit (X_{An}) được tính bằng số gam mangan trong 1 ml dung dịch, theo công thức:

$$X_{An} = \frac{a \times m_1}{V_1 \times 100}$$

Trong đó:

a là hàm lượng mangan trong mẫu chuẩn, tính bằng phần trăm (%);

m_1 là khối lượng mẫu chuẩn, tính bằng gam (g);

V_1 là thể tích dung dịch natri asenit nitrit tiêu tốn khi chuẩn độ, tính bằng mililit (ml).

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất.

4.3 Cách tiến hành

Cân 0,2 g phôi gang hoặc thép cho vào bình nón dung tích 250 ml đến 300 ml. Thêm 30 ml hỗn hợp axit, đun nóng nhẹ đến tan mẫu. Đun sôi tiếp 2 min đến 3 min để đuổi nito oxit.

Khi phân tích gang, phải lọc bỏ cặn graphit và silic.

Dung dịch thu được pha loãng bằng nước đến thể tích 130 ml đến 150 ml, thêm 10 ml dung dịch bạc nitrat; 10 ml dung dịch amoni pesunfat, đun nóng đến bắt đầu sôi. Lấy ra, đặt ở chỗ ấm đến ngừng tách bọt oxy. Làm nguội dưới vòi nước chảy đến nhiệt độ phòng. Thêm 5 ml đến 10 ml natri clorua. Chuẩn độ bằng dung dịch natri asenit nitrit với tốc độ 5 ml/min đến 6 ml/min đến khi dung dịch chuyển sang màu hồng nhạt, thêm từng giọt đến mất màu hoàn toàn.

4.4 Cách tính kết quả

Hàm lượng mangan (Mn) trong mẫu tính bằng phần trăm (%) theo công thức:

$$Mn = \frac{X_{An} \times V}{m} \times 100$$

Trong đó:

X_{An} là độ chuẩn của dung dịch natri asenit nitrit, tính bằng số gam mangan trong 1 ml dung dịch;

V là thể tích dung dịch natri asenit nitrit tiêu tốn khi chuẩn độ, tính bằng mililit (ml);

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

4.5 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 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

Hàm lượng mangan, %	Sai lệch cho phép, % (tuyệt đối)
Đến 0,20	0,02
Trên 0,20 đến 0,50	0,03
Trên 0,50 đến 1,00	0,05
Trên 1,00 đến 1,50	0,06
Trên 1,50 đến 2,50	0,10
Trên 2,50 đến 3,00	0,12

5 Xác định mangan trong thép hợp kim

5.1 Nguyên tắc

Oxy hoá mangan (II) trong môi trường axit sunfuric đến mangan (VII) bằng amoni pesunfat có bạc nitrat làm xúc tác. Chuẩn độ axit pemanganic tạo thành bằng dung dịch natri asenit nitrit. Khi phân tích thép chứa hàm lượng crom trên 1 % thì tiến hành tách loại crom bằng kẽm oxit.

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 ($\rho = 1,19$);

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

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

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

Hỗn hợp axit để hoà tan mẫu, cách pha như sau: cẩn thận rót 200 ml axit sunfuric vào 800 ml nước, lắc đều. Để nguội. Thêm 80 ml axit photphoric, lắc đều;

Amoni pesunfat, dung dịch 20 %, mới pha;

Amoni hydroxit, dung dịch 25 %;

Giấy chỉ thị vạn năng;

Kẽm oxit không chứa mangan, loại bỏ tạp chất cacbon và các chất hữu cơ bằng cách nung đến 800 °C đến 900 °C. Sử dụng kẽm oxit dưới dạng huyền phù trong nước: hoà tan 80 g đến 100 g kẽm oxit trong 500 ml đến 600 ml nước nóng;

Bạc nitrat, dung dịch 0,2 %;

Natri clorua, dung dịch 0,5 %;

Natri cacbonat;

Natri nitrit;

Natri asenit nitrit, dung dịch chuẩn độ, chuẩn bị như sau: cân 1,5 g diasen trioxit khan cho vào cốc dung tích 400 ml đến 600 ml. Hoà tan bằng 25 ml dung dịch kiềm natri hydroxit 15 %. Trung hoà dung dịch bằng axit sunfuric (1 : 2), cho dư 1 ml đến 2 ml. Trung hoà lượng axit dư bằng natri cacbonat theo chỉ thị vạn năng. Cho vào dung dịch 0,85 g natri nitrit, lắc đều đến tan muối. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1L. Thêm nước đến vạch, lắc đều;

Độ chuẩn của dung dịch natri asenit nitrit xác định theo mẫu chuẩn. Mẫu chuẩn có thành phần hoá học gần giống thành phần của mẫu thí nghiệm;

Tiến hành xác định độ chuẩn trong các điều kiện để xác định mẫu thí nghiệm;

Độ chuẩn của dung dịch natri asenit nitric (X_{An}) được tính bằng số g mangan trong 1 ml dung dịch, theo công thức:

$$X_{An} = \frac{a \times m_1}{V_1 \times 100}$$

Trong đó:

a là hàm lượng mangan trong mẫu chuẩn, tính bằng phần trăm (%);

m_1 là khối lượng mẫu chuẩn, tính bằng gam (g);

V_1 là thể tích dung dịch natri asenit nitrit tiêu tốn khi chuẩn độ, tính bằng mililit (ml).

Nước dùng cho quá trình phân tích là nước cất.

5.3 Cách tiến hành

5.3.1 Thép chứa dưới 1 % crom.

Bảng 2 - Khối lượng mẫu

Hàm lượng mangan, %	Khối lượng mẫu, g
Từ 0,05 đến 0,50	1,00
Trên 0,50 đến 1,50	0,50
Trên 1,50 đến 5,00	0,20

TCVN 1819 : 2009

Lấy khối lượng mẫu theo Bảng 2 cho vào bình nón dung tích 250 ml đến 300 ml. Thêm 30 ml đến 50 ml hỗn hợp axit, đun nóng nhẹ đến tan mẫu. Nhỏ từ từ từng giọt axit nitric ($\rho = 1,40$) đến ngừng sủi bọt, cho dư 1 ml đến 2 ml. Đun sôi dung dịch để đuổi nitơ oxit.

Dung dịch nhận được pha loãng bằng nước nóng từ 70 ml đến 100 ml. Thêm 10 ml bạc nitrat, 10 ml amoni pesunfat; đun nóng đến bắt đầu sôi. Lấy ra, đặt ở chỗ ấm đến ngừng sủi bọt oxy (khoảng 0,5 min). Làm nguội dung dịch dưới vòi nước chảy đến nhiệt độ phòng. Chuẩn độ bằng dung dịch natri asenit nitrit với tốc độ 5 ml/min đến 6 ml/min đến khi dung dịch chuyển sang màu hồng nhạt, thêm từng giọt đến mất màu hoàn toàn.

5.3.2 Thép chứa trên 1 % crom

Bảng 3 - Khối lượng mẫu

Hàm lượng mangan, %	Khối lượng mẫu, g
Từ 0,05 đến 0,50	2,00
Trên 0,50 đến 1,50	1,00
Trên 1,50 đến 5,00	0,50

Lấy khối lượng mẫu theo Bảng 3 cho vào bình nón dung tích 250 ml đến 300 ml. Thêm vào đó 50 ml đến 70 ml axit sunfuric (1 : 4), đun nóng nhẹ đến tan mẫu. Nhỏ từ từ từng giọt axit nitric ($\rho = 1,40$) đến ngừng sủi bọt, cho dư 2 ml đến 3 ml. Sau đó cô dung dịch đến xuất hiện khối trắng của axit sunfuric. (Nếu thép không tan trong axit sunfuric (1 : 4) thì hoà tan bằng 30 ml đến 50 ml axit clohidric ($\rho = 1,19$)). Oxy hoá dung dịch bằng axit nitric ($\rho = 1,40$) đến ngừng sủi bọt. Tiếp tục đun để đuổi nitơ oxit. Thêm 10 ml đến 20 ml axit sunfuric ($\rho = 1,84$), cô dung dịch đến xuất hiện khối trắng của axit sunfuric. Thêm 50 ml nước, đun tiếp đến tan muối. Làm nguội dung dịch. Nhỏ từ từ amoni hydroxyt đến xuất hiện các kết tủa các hydroxyt kim loại. Nhỏ từng giọt axit sunfuric (1 : 4) đến tan kết tủa. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 250 ml.

Cho vào dung dịch nóng từng lượng nhỏ huyền phù kẽm trong nước đến xuất hiện kết tủa các hydroxyt lắng xuống đáy. (Lúc này dưới đáy bình xuất hiện một ít kết tủa trắng, báo hiệu tượng dư cần thiết kẽm oxit). Làm nguội bình, thêm nước đến vạch, lắc đều. Lọc dung dịch qua giấy lọc và phễu khô vào bình nón khô dung tích 250 ml, tráng bình bằng phần dung dịch lọc đầu và bỏ đi.

Từ dung dịch lọc lấy ra 100 ml, chuyển vào bình nón dung tích 250 ml đến 300 ml. Cho vào đó 30 ml hỗn hợp axit, 10 ml bạc nitrat; 10 ml amoni pesunfat; đun nóng dung dịch đến bắt đầu sôi. Lấy ra, để ở chỗ ấm đến ngừng tách bọt oxy (khoảng 0,5 min). Làm nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng. Thêm vào dung dịch 10 ml natri clorua. Chuẩn độ bằng dung dịch natri asenit nitrit với tốc độ 5 ml/min đến 6 ml/min đến khi dung dịch chuyển sang màu hồng nhạt, thêm từng giọt đến mất màu hoàn toàn.

5.4 Cách tính kết quả

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

$$Mn = \frac{X_{An} \times V}{m} \times 100$$

Trong đó:

X_{An} là độ chuẩn của dung dịch natri asenit nitrit, tính bằng số g mangan trong 1 ml dung dịch;

V là thể tích dung dịch natri asenit nitrit tiêu tốn khi chuẩn độ, tính bằng mililit (ml);

m là khối lượng mẫu tương ứng với phần dung dịch lấy ra để chuẩn độ, tính bằng gam (g).

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

Bảng 4 – Sai lệch cho phép

Hàm lượng mangan, %	Sai lệch cho phép, % (tuyệt đối)
Từ 0,05 đến 0,20	0,01
Trên 0,20 đến 0,50	0,02
Trên 0,50 đến 1,00	0,03
Trên 1,00 đến 3,00	0,04
Trên 3,00 đến 5,00	0,05