

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 303 : 2010

Xuất bản lần 3

**THÉP VÀ GANG - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG TANTAN -
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC**

Steel and iron – Determination of tantalium content –

Methods of chemical analysis

HÀ NỘI - 2010

Lời nói đầu

TCVN 303 : 2010 thay thế TCVN 303 : 1989.

TCVN 303 : 2010 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 tantan - Phương pháp phân tích hóa học

Steel and iron - Determination of tantalum content -

Methods of chemical analysis

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng tantan trong thép và gang khi:

- Hàm lượng tantan từ 0,002 % đến 1,000 % sử dụng phương pháp chiết so màu;
- Hàm lượng tantan từ 0,1 ‰ đến 1 ‰ sử dụng phương pháp so màu không chiết.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất 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 Quy 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.

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 4.

4 Phương pháp chiết so màu

4.1 Bản chất phương pháp

Phương pháp dựa vào quá trình chiết phức xanh của phức tantan (V) florua với malachit xanh bằng hỗn hợp của hexan và 1,2- dicloetan và sau đó đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 635 nm.

4.2 Thiết bị, dụng cụ và thuốc thử

4.2.1 Thiết bị và dụng cụ

Phổ quang kế hoặc máy so màu quang điện với tất cả các phụ kiện kèm theo.

Dụng cụ thông thường sử dụng trong phòng thử nghiệm.

4.2.2 Thuốc thử

4.2.2.1 Axit flohydric, dung dịch 40 %;

4.2.2.2 Axit sunfuric $\rho = 1,84$, dung dịch 1 + 1;

4.2.2.3 Hidro peoxit, dung dịch 30 %;

4.2.2.4 Amoni oxalat, dung dịch 40 g/ml;

4.2.2.5 Amoni florua, dung dịch 100 g/ml, mới pha, đựng dung dịch trong bình polyetylen;

4.2.2.6 Malachit xanh, dung dịch 100 g/ml mới pha;

4.2.2.7 n-hexan;

4.2.2.8 1,2- dicloetan;

4.2.2.9 Hỗn hợp chiết: trộn n-hexan với 1,2- dicloetan theo tỷ lệ thể tích 2 : 1,5;

4.2.2.10 Mẫu thép hoặc gang có thành phần gần với mẫu phân tích nhưng dưới 0,0002 % tantan;

4.2.2.11 Dung dịch nền: cho 3,125 g mẫu gang hoặc thép vào chén platin. Rót 25 ml dung dịch axit flohydric, đun đến tan rồi thêm 10 ml dung dịch hidropeoxit, (mỗi lần cho 0,5 ml). Cô dung dịch đến xuất

hiện muối, làm nguội và cẩn thận thêm 25 ml axit sunfuric lại cô tiếp đến xuất hiện khói trắng bay ra. Để nguội rồi chuyển vào cốc cùng với 25 ml dung dịch amoni oxalat. Đun đến khi tan muối, để nguội, chuyển vào bình định mức dung tích 250 ml thêm dung dịch amoni oxalat đến vạch rồi lắc. Cho phép dùng dung dịch nền pha chế từ sắt kim loại và các dung dịch tiêu chuẩn hoặc từ khối lượng các nguyên tố có hàm lượng trên 0,5 % trong mẫu;

4.2.2.12 Tantan kim loại;

4.2.2.13 Tantan (V) oxit;

4.2.2.14 Dung dịch tiêu chuẩn tantan:

Dung dịch A : cho 0,1000 g tantan kim loại hoặc 0,1221 g tantan (V) oxit vào chén platin, thêm 20 ml dung dịch axit flohidric rồi đun đến tan. Sau khi để nguội, hoà tan muối trong 40 ml dung dịch amoni oxalat và đun nóng. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1000 ml, thêm 40 ml dung dịch axit sunfuric và cho nước đến vạch rồi lắc. 1 ml dung dịch A chứa 0,1 mg tantan;

Dung dịch B : cho 10 ml dung dịch A vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm dung dịch amoni oxalat đến vạch rồi lắc, 1 ml dung dịch B chứa 0,01 mg tantan. Pha dung dịch B ngay trước khi sử dụng.

4.3 Cách tiến hành

Tuỳ theo hàm lượng tantan trong thép và gang, lấy khối lượng mẫu theo Bảng 1.

Bảng 1

Hàm lượng tantan, %	Khối lượng mẫu, g	Dung tích bình, ml	Thể tích dung dịch axit sunfuric, ml	Khối lượng mẫu tương ứng với phần dung dịch mẫu, g
Từ 0,002 đến 0,01	0,500	50	-	0,05
Trên 0,01 đến 0,05	0,200	100	10	0,010
Trên 0,05 đến 0,10	0,100	100	10	0,005
Trên 0,10 đến 0,50	0,050	250	40	0,001
Trên 0,50 đến 1,00	0,050	500	90	0,0005

Cho khối lượng mẫu vào chén platin, rót 10 ml dung dịch axit flohidric, đun tan rồi thêm 5 ml đến 7 ml dung dịch hidropexoit thành từng phần nhỏ 0,5 ml. Cho vào dung dịch mẫu 10 ml dung dịch axit sunfuric và đun đến xuất hiện khói trắng của axit sunfuric. Để nguội, thêm khoảng 20 ml dung dịch amoni oxalat để tráng chén rồi cho một lượng dung dịch axit sunfuric vào theo Bảng 1. Đun tan muối, để nguội, chuyển vào bình định mức dung tích theo Bảng 1, thêm dung dịch amoni oxalat đến vạch và lắc.

TCVN 303 : 2010

Lấy 5 ml dung dịch mẫu cho vào phễu chiết polietylen. Dùng buret cho thêm 1 ml dung dịch axit sunfuric, 5 ml dung dịch amoni florua, 2 ml dung dịch xanh malachit và sau đó lắc liên tục với 5 ml hỗn hợp chiết khoảng 1 min tới 1,5 min.

Sau khi phân lớp, cho phần hữu cơ vào cuvet, bỏ phần nước. Đậy nắp và ngay lập tức đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 635 nm với dung dịch so sánh khi dựng đồ thị chuẩn.

Để dựng đồ thị chuẩn, tùy theo hàm lượng tantan, cho một lượng dung dịch nền và dung dịch axit sunfuric theo Bảng 2 vào 6 bình định mức dung tích 50 ml.

Bảng 2

Hàm lượng tantan, %	Thể tích dung dịch nền, ml	Thể tích dung dịch axit sunfuric, ml
Từ 0,002 đến 0,01	40,0	2,0
Trên 0,01 đến 0,05	8,0	8,4
Trên 0,05 đến 0,10	4,0	9,2
Trên 0,10 đến 0,50	0,8	9,8
Trên 0,50 đến 1,00	0,4	10,0

Cho vào 5 trong 6 bình đó mỗi bình một lượng dung dịch tiêu chuẩn tantan theo Bảng 3

Bảng 3

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn tantan B, %	Khối lượng tantan tương ứng với thể tích dung dịch tiêu chuẩn tantan B, ml	Khối lượng tantan trong phần dung dịch đem chiết so màu, ml
1,0	0,01	0,001
2,0	0,02	0,002
3,0	0,03	0,003
4,0	0,04	0,004
5,0	0,05	0,005

Thêm dung dịch amoni oxalat vào tất cả 6 bình đến vạch và lắc. Lấy mỗi bình 5 ml cho vào phễu chiết polietylen rồi tiếp tục tiến hành chiết và đo độ hấp thụ quang như ở phần dung dịch mẫu. Dung dịch so sánh được chiết từ dung dịch không chứa dung dịch tantan tiêu chuẩn.

4.4 Tính kết quả

Hàm lượng tantan (Ta) tính bằng phần trăm (%) theo công thức:

$$Ta = \frac{m_1}{m} \times 100$$

Trong đó:

- m_1 khối lượng tantan trong dung dịch mẫu, xác định theo đồ thị chuẩn, tính bằng gam;
 m khối lượng mẫu, tương ứng với phần dung dịch mẫu đem xác định, tính bằng gam.

Sai lệch cho phép giữa các kết quả xác định song song không được lớn hơn giá trị sai lệch cho phép nêu ở Bảng 4.

Bảng 4 – Sai lệch cho phép

Hàm lượng tantan, %	Sai lệch cho phép, % (tuyệt đối)
Từ 0,002 đến 0,003	0,0015
Trên 0,005 đến 0,01	0,003
Trên 0,01 đến 0,02	0,005
Trên 0,02 đến 0,05	0,01
Trên 0,05 đến 0,10	0,015
Trên 0,10 đến 0,20	0,030
Trên 0,20 đến 0,50	0,050
Trên 0,50 đến 1,00	0,070

5 Phương pháp so màu không chiết

5.1 Bản chất phương pháp

Phương pháp dựa vào quá trình tách tantan bằng cách kết tủa với axit sunfuro trong môi trường axit clohidric, kết tủa lại với axit feniloxelic, tạo hợp chất màu vàng của tantan với pyrogalen trong môi trường axit photphoric và đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 420 nm.

Trường hợp mẫu chứa vonfram tiếp tục tiến hành tách tantan bằng cách kết tủa với magie sunfat trong môi trường amoniac.

5.2 Thiết bị, dụng cụ và thuốc thử

5.2.1 Thiết bị và dụng cụ

Phổ quang kế hoặc máy so màu quang điện.

Dụng cụ thông thường sử dụng trong phòng thử nghiệm.

5.2.2 Thuốc thử

5.2.2.1 Axit sunfuric $\rho = 1,84$, dung dịch 1 + 1;

5.2.2.2 Axit clohidric $\rho = 1,19$ và dung dịch 1 + 5, 1 + 10;

5.2.2.3 Axit nitric $\rho = 1,40$;

5.2.2.4 Axit photphoric, $\rho = 1,70$, dung dịch 1 + 3;

TCVN 303 : 2010

5.2.2.5 Axit pecloric, dung dịch 57 % - 60 %;

5.2.2.6 Axit sunfurơ, dung dịch 6 %;

5.2.2.7 Axit flohidric, dung dịch 40 %;

5.2.2.8 Amoniac, $\rho = 0,91$;

5.2.2.9 Kali pirosunfat;

5.2.2.10 Kali cacbonat;

5.2.2.11 Hỗn hợp kali cacbonat khan với natri cacbonat khan, tỷ lệ 3 : 1 và dung dịch 1 %;

5.2.2.12 Magie sunfat, ngậm 8 phân tử nước;

5.2.2.13 Amoni clorua, dung dịch 250 g/ml;

5.2.2.14 Axit fenil axenic, dung dịch 25 g/L;

5.2.2.15 Dung dịch rửa 1, pha chế như sau: pha loãng 100 ml dung dịch axit fenylaxenic bằng 100 ml nước;

5.2.2.16 Amoni oxalat, dung dịch 40 g/L;

5.2.2.17 Pyrogalen, dung dịch 10 g/ 25 ml mới pha;

5.2.2.18 Dung dịch kết tủa 1, pha chế như sau: hoà tan 40 g amoni clorua trong 400 ml nước. Thêm 40 ml amoniac rồi chuyển vào bình định mức dung tích 500 ml, pha nước đến vạch, lắc kỹ;

5.2.2.19 Dung dịch kết tủa 2, pha chế như sau: hoà tan 40 g magie sunfat trong 400 ml nước. Chuyển dung dịch vào bình định mức 500 ml, thêm nước đến vạch rồi lắc kỹ;

5.2.2.20 Dung dịch rửa 2, pha chế như sau: hoà tan 2 g kali cacbonat trong 200 ml dung dịch kết tủa 1. Thêm 20 ml dung dịch kết tủa 2, chuyển vào bình định mức dung tích 500 ml, pha nước đến vạch rồi lắc kỹ;

5.2.2.21 Dung dịch hỗn hợp kali pirosunfat và amoni oxalat, pha chế như sau: cho 14 g pirosunfat vào chén platin cho vào lò nung, nung đến bắt đầu chảy. Sau khi làm nguội, cho vào khối chảy 5 giọt axit sunfuric rồi nung lại đến chảy hoàn toàn. Để nguội cho vào cốc dung tích 250 ml và vừa đun nóng nhẹ vừa khuấy đều để hoà tan khối chảy bằng 100 ml dung dịch amoni oxalat. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 500 ml, thêm dung dịch amoni oxalat đến vạch rồi lắc kỹ;

5.2.2.22 Tantan (V) oxit;

5.2.2.23 Dung dịch tiêu chuẩn tantan, pha chế như sau: cho 0,1526 g tantan (V) oxit vào chén platin, nung đến vừa chảy trong lò múp với 14 g kali pirosunfat và sau đó tiếp tục tiến hành như phần pha chế dung dịch kali pirosunfat và amoni oxalat. 1 ml dung dịch chứa 0,25 mg tantan.

5.3 Cách tiến hành

Tuỳ vào hàm lượng tantan trong thép và gang, lấy khối lượng mẫu theo Bảng 5.

Cho khối lượng mẫu vào cốc dung tích 800 ml, hoà tan bằng 50 ml axit clohidric và 15 ml axit flohidric. Thêm một lượng dung dịch axit pecloric theo Bảng 5, cô đến khối trắng của axit pecloric bốc dày đặc, đầy cốc bằng mặt kính đồng hồ rồi bốc tiếp 10 min nữa. Để nguội, hoà tan muối trong 200 ml nước. Thêm 50 ml dung dịch axit sunfuric, đun sôi 10 min rồi giữ ở nhiệt độ 70 °C đến 80 °C khoảng 30 min. Lọc dung dịch qua hai lần giấy lọc, chảy vừa cùng một ít bột giấy lọc. Rửa giấy lọc và kết tủa 6 lần bằng dung dịch axit clohidric 1 + 10 nóng rồi sau đó rửa 3 lần bằng nước nóng. Chuyển giấy lọc cùng chất kết tủa vào chén platin, đốt giấy lọc và nung kết tủa ở nhiệt độ 1000 °C.

Bảng 5

Hàm lượng tantan, %	Khối lượng mẫu, g	Thể tích dung dịch axit pecloric, ml	Khối lượng mẫu tương ứng với phần dung dịch mẫu, g
Từ 0,1 đến 0,5	5	60	0,2
Trên 0,5 đến 1,0	2,5	40	0,1

Thấm ướt cặn bằng 0,5 ml dung dịch axit sunfuric, thêm 5 ml dung dịch axit flohidric, cô khô rồi nung chảy với 5 g hỗn hợp kalinatri cacbonat. Sau khi để nguội, hoà tan khối chảy trong cốc dung tích 400 ml với một lượng nước sao cho thể tích dung dịch mẫu cuối cùng đem kết tủa khoảng 150 ml đến 200 ml.

Lọc dung dịch qua giấy lọc chảy vừa, rửa giấy lọc cùng kết tủa 5 lần bằng dung dịch hỗn hợp kalinatri cacbonat rồi vớt bỏ. Cho dung dịch axit clohidric 1 + 5 vào dung dịch lọc đến phản ứng axit, đun nóng đến khoảng 80 °C rồi thêm 30 ml dung dịch axit fenyl axenic. Sau 10 min, lọc dung dịch qua giấy lọc chảy vừa. Rửa giấy lọc cùng kết tủa 5 lần, mỗi lần 10 ml dung dịch rửa 1 rồi cho vào chén platin. Hoá tro ở 1000 °C và nung với 7 g kali pirosunfat đến vừa nóng chảy. Để nguội, thêm 5 giọt axit sunfuric vào khối chảy rồi nung tiếp đến chảy hoàn toàn. Sau khi nguội, vừa đun nóng từ từ vừa khuấy khối chảy trong các dung tích 250 ml với 50 ml dung dịch amoni oxalat. Chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 250 ml, cho 25 ml dung dịch axit photphoric và thêm dung dịch amoni oxalat đến vạch rồi lắc kỹ.

Lấy 10 ml dung dịch trên cho vào cốc khô và thêm 3 ml dung dịch pyrogalan. Sau 5 min, đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng 430 nm.

Dùng dung dịch thí nghiệm để kiểm tra được tiến hành đồng thời với mẫu phân tích làm dung dịch so sánh.

Trường hợp trong mẫu có vonfram, đun nóng đến nhiệt độ khoảng 50 °C dung dịch lọc của mẫu sau khi kết tủa bằng axit sunfuric và được nung chảy bằng hỗn hợp kali natri cacbonat vừa khuấy vừa cho 25 ml dung dịch kết tủa 1 và sau đó 25 ml dung dịch kết tủa 2. Giữ dung dịch ở 50 °C khoảng 60 min rồi lọc qua giấy lọc chảy vừa. Rửa giấy lọc cùng kết tủa 3 lần bằng dung dịch rửa 2, sau đó chuyển vào cốc dung tích 400 ml đã có sẵn 30 ml dung dịch amoni clorua. Dùng đũa thủy tinh nghiền vụn giấy lọc với kết tủa.

Cho dung dịch axit clohidric 1 + 5 vào dung dịch trên đến phản ứng axit, đun nóng đến 80 °C rồi thêm 30 ml dung dịch axit phenyl axenic. Tiếp tục tiến hành như đối với mẫu không chứa vonfram.

Để dựng đồ thị chuẩn, cho vào 5 bình định mức dung tích 100 ml lượng dung dịch tiêu chuẩn tantan theo Bảng 6 rồi thêm dung dịch hỗn hợp kali pirosunfat và amoni oxalat đến thể tích 50 ml.

Bảng 6

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn tantan, ml	Khối lượng tantan tương ứng với phần dung dịch tiêu chuẩn tantan đã lấy, mg	Khối lượng tantan trong phần dung dịch đem đo độ hấp thụ quang, g
8,0	2,0	0,0002
10,0	4,0	0,0004
24,0	6,0	0,0006
32,0	8,0	0,0008
40,0	10,0	0,0010

Rót 50 ml dung dịch hỗn hợp kali pirosunfat và amoni oxalat vào bình định mức thứ 6 với dung tích 100 ml.

Cho vào cả 6 bình trên, mỗi bình 10 ml dung dịch axit photphoric, thêm dung dịch amoni oxalat đến vạch rồi lắc kỹ.

Lấy từ mỗi bình 10 ml dung dịch cho vào 8 cốc khô, thêm vào mỗi cốc 3 ml dung dịch pyrogalan. Sau không quá 5 min, đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng 430 nm. Dùng dung dịch không chứa tantan làm dung dịch so sánh.

Với mật độ quang đo được và khối lượng tantan tương ứng, dựng đồ thị chuẩn.

5.4 Tính kết quả

Hàm lượng tantan (Ta) tính bằng phần trăm (%) theo công thức:

$$Ta = \frac{m_1}{m} \times 100$$

Trong đó:

- m_1 khối lượng tantan trong dung dịch đem đo độ hấp thụ quang, tính bằng gam;
- m khối lượng mẫu tương ứng với phần dung dịch mẫu đem xác định, tính bằng gam.

Sai lệch giới hạn giữa các lần xác định song song không được lớn hơn giá trị giới hạn quy định trong Bảng 4.