

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 8501:2010**

**ISO 13900:1997**

Xuất bản lần 1

**THÉP - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG BO –  
PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ CURCUMIN  
SAU CHƯNG CẤT**

*Steel – Determination of boron content –  
Curcumin spectrophotometric method after distillation*

**HÀ NỘI - 2010**

**Lời nói đầu**

TCVN 8501:2010 hoàn toàn tương với ISO 13900:1997.

TCVN 8501:2010 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 - Xác định hàm lượng bo - Phương pháp quang phổ curcumin sau chưng cất

*Steel – Determination of boron content –  
Curcumin spectrophotometric method after distillation*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng bo trong thép sử dụng phương pháp quang phổ curcumin sau chưng cất .

Phương pháp này áp dụng cho hàm lượng bo trong phạm vi 0,00005 % (khối lượng) và 0,0010 % (khối lượng).

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu dưới đây là rất cần thiết đối với việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với tài liệu có ghi năm công bố, áp dụng phiên bản được nêu. Đối với tài liệu không có năm công bố, áp dụng phiên bản mới nhất kể cả các sửa đổi, nếu có.

TCVN 1811:2009 (ISO 14284:1996) *Thép và gang – Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử để xác định thành phần hoá học.*

TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm - Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung.*

TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo. Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập.*

TCVN 6910-3:2001 (ISO 5725-3:1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo. Phần 3: Các thước đo trung gian độ chụm của phương pháp đo tiêu chuẩn.*

TCVN 7149 (ISO 385), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh - Buret.*

TCVN 7151 (ISO 648), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh - Pipet một mức.*

## **TCVN 8501:2010**

TCVN 7153 (ISO 1042), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh - Bình định mức.*

### **3 Nguyên tắc**

Hoà tan khối lượng mẫu trong axit clohydric và axit nitric

Phân huỷ hợp chất của bo (như nitrua v.v...) bằng axit orthophosphoric và axit sunfuric ở nhiệt độ 290 °C.

Chưng cất dung dịch sau khi thêm rượu metylic và thu metylborat vào trong bình chứa natri hidroxyt.

Bốc hơi dung dịch đến khô. Tạo phức màu giữa axit ortoboric và curcumin trong môi trường rượu metylic.

Đo quang phổ ở bước sóng 550 nm.

### **4 Thuốc thử**

Trong quá trình phân tích, nếu không có thoả thuận nào khác, thì chỉ sử dụng thuốc thử được chứng nhận tinh khiết phân tích và chỉ dùng nước độ 2 như được quy định trong TCVN 4851 (ISO 3696).

**4.1 Sắt tinh khiết**, không có bo hoặc với lượng cặn dư bo đã biết.

**4.2 Axit clohydric**,  $\rho = 1,19$  g/ml.

**4.3 Axit nitric**,  $\rho = 1,40$  g/ml.

**4.4 Axit sunfuric**,  $\rho = 1,84$  g/ml.

**4.5 Axit orthophosphoric**  $\rho = 1,71$  g/ml, hàm lượng bo nhỏ hơn 0,02  $\mu\text{g/ml}$ .

**4.6 Axit axetic**,  $\rho = 1,05$  g/ml, không chứa andehyt.

Để thử axit axetic xem có andehyt hay không, rót 20 ml axit axetic và 1 ml dung dịch kali pemanganat (1g/l) vào cốc 50 ml. Khi không có andehyt, màu tím ban đầu của kali pemanganat vẫn còn tồn tại, nếu có thì sau 15 min dung dịch chuyển sang màu nâu dễ dàng thấy được.

#### **4.7 Hỗn hợp axit A**

Cho một thể tích axit clohydric (4.2) vào hai thể tích axit axetic (4.6).

#### **4.8 Hỗn hợp axit B**

Trong khi vừa làm lạnh dưới nước và vừa khuấy, cho từng lượng nhỏ một thể tích axit sunfuric (4.4) vào một thể tích ngang bằng axit axetic (4.6).

**4.9 Natri hidroxyt**, dung dịch 8 g/l.

**4.10 Rượu metylic**, nồng độ thấp nhất 99,6 %(thể tích).

**4.11 Bo**, dung dịch tiêu chuẩn .**4.11.1 Dung dịch gốc**, tương ứng với 0,10 g bo trên lít.

Dùng cân có độ chính xác 0,0001 g, cân 0,2860 g axit ortoboric ( $H_3BO_3$ ). Cho vào cốc 250 ml và hoà tan trong khoảng 200 ml nước. Chuyển hết dung dịch vào bình định mức 500 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ. Bảo quản trong bình polipropylene (5.2).

1 ml dung dịch này chứa 0,10 mg bo.

**4.11.2 Dung dịch tiêu chuẩn**, tương ứng với 0,001 g bo trên lít.

Chuyển 1,0 ml dung dịch gốc (4.11.1) vào bình định mức 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ. Bảo quản trong bình polipropylene (5.2).

Pha dung dịch tiêu chuẩn ngay trước khi dùng.

1 ml dung dịch này chứa 1 µg bo.

**4.12 Curcumin**, dung dịch 1,25 g/l trong axit axetic

Cân 0,125 g curcumin,  $[CH_3O(OH)C_6H_3CH=CHCO]_2CH_2$  cho vào trong bình polipropylene hoặc thạch anh, thêm vào 60 ml axit axetic (4.6) và khuấy. Đun nóng trên bếp cách thủy ở 40 °C và khuấy bằng máy khuấy từ. Sau khi hoà tan, làm lạnh và chuyển vào bình định mức polipropylene 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

**4.13 Khí mang**, nitơ, agon hoặc không khí khô.**5 Thiết bị, dụng cụ**

Dụng cụ thủy tinh, polipropylene hoặc thạch anh được rửa sạch bằng axit axetic (4.6) sau đó bằng nước và cuối cùng sấy khô.

Tất cả dụng cụ thủy tinh đo thể tích phải là loại A phù hợp với TCVN 7149 (ISO 385), TCVN 7151 (ISO 648) hoặc TCVN 7153 (ISO 1042).

Sử dụng dụng cụ thông dụng phòng thí nghiệm và dụng cụ sau đây.

**5.1 Bình định mức**, dung tích 100 ml.**5.2 Bình cầu polipropylene**, dung tích 100 ml và 500 ml.**5.3 Bộ chưng cất** (xem Phụ lục A), bao gồm các trang bị sau:

- Bình chưng cất, dung tích 200 ml, chế tạo từ thạch anh.
- Phễu chứa, chế tạo từ thạch anh.
- Ống sinh hàn, chế tạo từ thạch anh.
- Ống thu, cốc 100 ml chế tạo từ thạch anh có vạch mức chỉ thể tích 35 ml.

## **TCVN 8501:2010**

e) Máy khuấy từ có que khuấy bọc politetrafloeten (PTFE).

Những kiểu dáng thích hợp của bộ chưng cất được minh hoạ trong Phụ lục A.

**5.4 Chén platin hoặc cốc PTFE**, dung tích 100 ml.

**5.5 Bếp đun**, dùng bốc hơi rượu metylic

## **6 Lấy mẫu**

Lấy mẫu thép phù hợp với TCVN 1811 (ISO 14284).

## **7 Cách tiến hành**

### **7.1 Khối lượng mẫu phân tích**

Dùng cân có độ chính xác 0,0001g, cân 0,50 g mẫu phân tích

### **7.2 Thí nghiệm trắng và xác định bo trong sắt tinh khiết (4.1)**

#### **7.2.1 Xác định bo trong sắt tinh khiết (4.1)**

Chuẩn bị 2 bình chưng cất [5.3 a)]. Thêm 0,250 g sắt tinh khiết (4.1) vào một bình chưng cất và cho 0,500 g vào bình kia.

Thực hiện cho cả hai như đã nêu trong 7.3.1, 7.3.2 và 7.3.4.

Chuyển đổi độ hấp thụ quang đo được sang microgram bo bằng đường chuẩn (7.4).

Khối lượng ( $m_3$ ) của bo, tính ra microgram trong 0,500 g sắt tinh khiết (4.1) được tính bằng:

$$m_3 = 2 \times (m_6 - m_5)$$

Trong đó:

$m_6$  là khối lượng của bo tính ra microgram trong 0,500 g phân tích;

$m_5$  là khối lượng của bo tính ra microgram trong 0,250 g phân tích.

#### **7.2.2 Thí nghiệm trắng và kết quả thí nghiệm trắng**

Tiến hành xác định một thí nghiệm trắng với một lượng sắt tinh khiết 0,500 g (4.1) song song với việc xác định hàm lượng mẫu phân tích, theo cùng một cách và sử dụng cùng những số lượng cho tất cả các hoá chất.

Chuyển đổi độ hấp thụ quang dung dịch thí nghiệm trắng đo được sang microgram bo bằng đường chuẩn (7.4).

Kết quả thí nghiệm trắng ( $m_1$ ) tính được bằng cách lấy khối lượng bo trong thí nghiệm trắng ( $m_4$ ) trừ đi khối lượng bo ( $m_3$ ) trong sắt tinh khiết sử dụng (4.1).

Kết quả thí nghiệm trắng  $m_1 = m_4 - m_3$ .

### 7.3 Quá trình xác định

#### 7.3.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu phân tích

Chuyển khối lượng mẫu phân tích (7.1) vào trong bình chưng cất [5.3a)]. Cho vào 10 ml axit clohydric (4.2) và 5 ml axit nitric (4.3). Giữ dung dịch ở nhiệt độ phòng (xem chú thích 1).

CHÚ THÍCH 1: Việc giữ ở nhiệt độ phòng là hết sức quan trọng để loại trừ khả năng mất bo ở nhiệt độ cao hơn.

Chờ cho dung dịch tan hết hoặc không còn sủi bọt đối với mẫu khó hoà tan. Sau đó cẩn thận thêm vào 10 ml axit orthophosphoric (4.5) và 5 ml axit sunfuric (4.4).

Đun dung dịch đến khi thoát khói trắng của axit sunfuric, thỉnh thoảng xoay bình để tránh làm mất những hạt bám xung quanh thành cốc. Đặt cốc vào nguồn nhiệt cho phép tạo một nhiệt độ 290 °C bên trong dung dịch (xem chú thích 2). Đun này trong 30 min ở nhiệt độ này.

CHÚ THÍCH 2: Nhiệt độ (290 ± 5) °C có thể tạo được bằng cách hiệu chỉnh nguồn nhiệt với một nhiệt kế có thang đo từ 0 °C đến 350 °C, được nhúng trong một bình có chứa cùng hoá chất phân huỷ mẫu.

Lấy cốc khỏi nguồn nhiệt và để cho nguội.

#### 7.3.2 Chưng cất

Đặt que khuấy từ (5.3e) vào trong bình chưng cất có chứa dung dịch phân tích (xem 7.3.1), Lắp ráp bộ chưng cất (5.3) như nêu trong hình A.1. Phải sử dụng đầu nối thủy tinh mài nhám kín khí.

CHÚ THÍCH 3: Khi bộ chưng cất được dùng lần đầu hoặc sau một thời gian dài không dùng đến, cần thiết phải tiến hành nhiều lần thí nghiệm trắng đến khi có được kết quả thí nghiệm trắng thấp ổn định.

Cho 5 ml dung dịch natri hydroxit (4.9) vào bình thu [5.3d)]. Đặt nó dưới ống sinh hàn [5.3 c)] và nâng lên cho đến khi đầu của ống sinh hàn ngập vào trong dung dịch natri hydroxit. Không chế nhiệt độ của ống sinh hàn thấp hơn 10 °C khi chưng cất. Vừa đổ vừa chú ý hoà lẫn 50 ml rượu metylic (4.10) qua phễu chứa [5.3b)]. Điều chỉnh một cách thận trọng tốc độ dòng khí mang (4.13) với 50 ml trên min từ đầu vào của ống và chưng cất với tốc độ 30 ml trong 20 min bằng cách đun nóng và thu hứng 30 ml dịch cất. Ngắt nguồn nhiệt khỏi bình chưng cất. Rửa sạch đầu ống sinh hàn bằng một lượng nhỏ rượu metylic (4.10).

#### 7.3.3 Tạo phức màu

Thu dung dịch chưng cất và nước rửa (xem 7.3.2). Chuyển dung dịch vào chén platin hoặc cốc PTFE (5.4) và rửa bình thu bằng một lượng nhỏ rượu metylic (4.10). Đun nhẹ đến khi rượu metylic trong dung dịch bốc hơi hết và đun tiếp đến khô.

Thêm 1,0 ml hỗn hợp axit A (4.7) vào chén platin hoặc cốc PTFE có chứa cặn và khuấy kỹ cặn bằng một đĩa PTFE. Cho 6,0 ml dung dịch curcumin trong axit axetic (4.12), rửa đĩa PTFE và lắc. Thêm 4 ml hỗn hợp axit B (4.8), lắc kỹ và để yên trong 20 min. Thêm vào 50 ml rượu metylic (4.10) để hoà

## TCVN 8501:2010

tan phức màu, dùng rượu metylic chuyển nó vào bình định mức 100 ml, pha loãng bằng rượu metylic đến vạch và lắc kỹ. Để yên 10 min, sau đó lọc qua giấy lọc khô để loại bỏ cặn. Thu dung dịch lọc vào cốc thạch anh khô, bỏ đi những lượng nhỏ dung dịch đầu tiên.

### 7.3.4 Đo quang phổ

Điều chỉnh máy quang phổ có độ hấp thụ quang bằng không so với rượu metylic (4.10), tiến hành đo quang phổ của dung dịch phân tích đã lên màu (xem 7.3.3) ở bước sóng 550 nm sử dụng cuvet 1 cm.

## 7.4 Xây dựng đường chuẩn

### 7.4.1 Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn

Chuyển những lượng sắt tinh khiết (4.1) giống như khối lượng mẫu phân tích (xem 7.1) vào một loạt 7 bình chưng cất và cho vào những thể tích dung dịch tiêu chuẩn bo (4.11.2) như được nêu trong Bảng 1.

Thực hiện như đã chỉ rõ trong 7.3.1, 7.3.2 và 7.3.3.

### 7.4.2 Đo quang phổ

Điều chỉnh máy quang phổ có độ hấp thụ quang bằng không so với rượu metylic (4.10), tiến hành đo quang phổ của dung dịch phân tích đã lên màu (xem 7.3.3) ở bước sóng 550 nm sử dụng cuvet 1 cm.

### 7.4.3 Vẽ đồ thị chuẩn

Tính hiệu số độ hấp thụ quang giữa các dung dịch và độ hấp thụ quang của mẫu chuẩn "không".

Dụng đồ thị tiêu chuẩn là đường thẳng đi qua gốc tọa độ bằng cách vẽ số đo thực của độ hấp thụ quang so với microgram bo.

**Bảng 1 – Dung dịch chuẩn**

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn bo (4.11.2) ml	Khối lượng bo tương ứng µg	Hàm lượng bo trong mẫu phân tích % (khối lượng)
0 <sup>1)</sup>	0	0
0,5	0,5	0,000 1
1,0	1,0	0,000 2
2,0	2,0	0,000 4
3,0	3,0	0,000 6
4,0	4,0	0,000 8
5,0	5,0	0,001 0

1) Mẫu chuẩn "không"

## 8 Tính toán kết quả



### 8.1 Phương pháp tính toán

Chuyển đổi độ hấp thụ quang thực của dung dịch phân tích và dung dịch thí nghiệm trắng ra microgram của bo bằng đồ thị chuẩn (7.4).

Kết quả thí nghiệm trắng ( $m_1$ ) nhận được bằng cách lấy số microgram bo tìm được trong thí nghiệm trắng ( $m_4$ ) (xem 7.2.2) trừ đi số microgram bo ( $m_3$ ) trong 0,500 g sắt tinh khiết (4.1).

Hàm lượng bo  $w_B$ , biểu thị bằng phần trăm khối lượng, được tính bằng công thức sau:

$$w_B = \frac{(m_0 - m_1)}{m \times 10^6} \times 100$$

$$w_B = \frac{(m_0 - m_1)}{m \times 10^4}$$

Trong đó:

- $m_0$  là khối lượng bo trong mẫu phân tích, tính bằng microgram;
- $m_1$  là khối lượng bo của thí nghiệm trắng, tính bằng microgram;
- $m$  là khối lượng của mẫu phân tích (7.1), tính bằng gam.

### 8.2 Độ chụm

Việc kiểm tra độ chụm của phương pháp này đã được thực hiện bởi chín phòng thí nghiệm ở bốn nước, với năm mức bo đối với thép không hợp kim, mỗi phòng thí nghiệm xác định ba kết quả cho từng mức hàm lượng bo (xem chú thích 4 và 5).

CHÚ THÍCH :

4 Hai trong ba kết quả xác định được thực hiện trong những điều kiện có độ lặp lại như đã định rõ trong TCVN 6910-1 (ISO 5725-1), nghĩa là một nhân viên thí nghiệm với cùng thiết bị, điều kiện vận hành giống hệt nhau, cùng đường chuẩn và một khoảng thời gian ngắn nhất.

5. Kết quả xác định thứ ba được thực hiện tại một thời điểm khác (ở một ngày khác) cũng do chính nhân viên thí nghiệm như trong Chú thích 4 trên, sử dụng cùng thiết bị nhưng với đường chuẩn mới

Các mẫu sử dụng và kết quả chính xác, trung bình tính được được thống kê trong Bảng B.1.

Kết quả được xử lý bằng phương pháp thống kê phù hợp với TCVN 6910 (ISO 5725), Phần 1, 2 và 3.

Các dữ liệu nhận được cho thấy có sự tương quan logarit giữa hàm lượng bo và giới hạn độ lặp lại ( $r$ ) hoặc giới hạn độ tái lập ( $R$  và  $R_w$ ) của kết quả thử (xem Chú thích 6) như đã được tóm tắt trong Bảng 2. Biểu diễn bằng đồ thị các dữ liệu được trình bày trong Phụ lục C.

**Bảng 2 - Kết quả giới hạn độ lặp lại và giới hạn độ tái lập**

**TCVN 8501:2010**

Hàm lượng bo %( khối lượng)	Giới hạn độ lặp lại $r$	Giới hạn độ tái lập	
		$R$	$R_w$
0,000 05	0,000 001	0,000 068	0,000 039
0,000 1	0,000 003	0,000 075	0,000 050
0,000 2	0,000 008	0,000 082	0,000 063
0,000 5	0,000 031	0,000 093	0,000 086
0,001 0	0,000 085	0,000 101	0,000 109

**CHÚ THÍCH :**

6. Từ những kết quả của ngày 1, sử dụng phương pháp quy định trong TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), có thể tính được độ lặp lại ( $r$ ) và độ tái lập ( $R$ ). Từ kết quả đầu tiên trong ngày 1 và kết quả trong ngày 2, sử dụng phương pháp quy định trong TCVN 6910 (ISO 5725-3), tính được độ tái lập trong phạm vi phòng thí nghiệm ( $R_w$ ).

**9 Báo cáo thử**

Báo cáo thử phải bao gồm các nội dung sau:

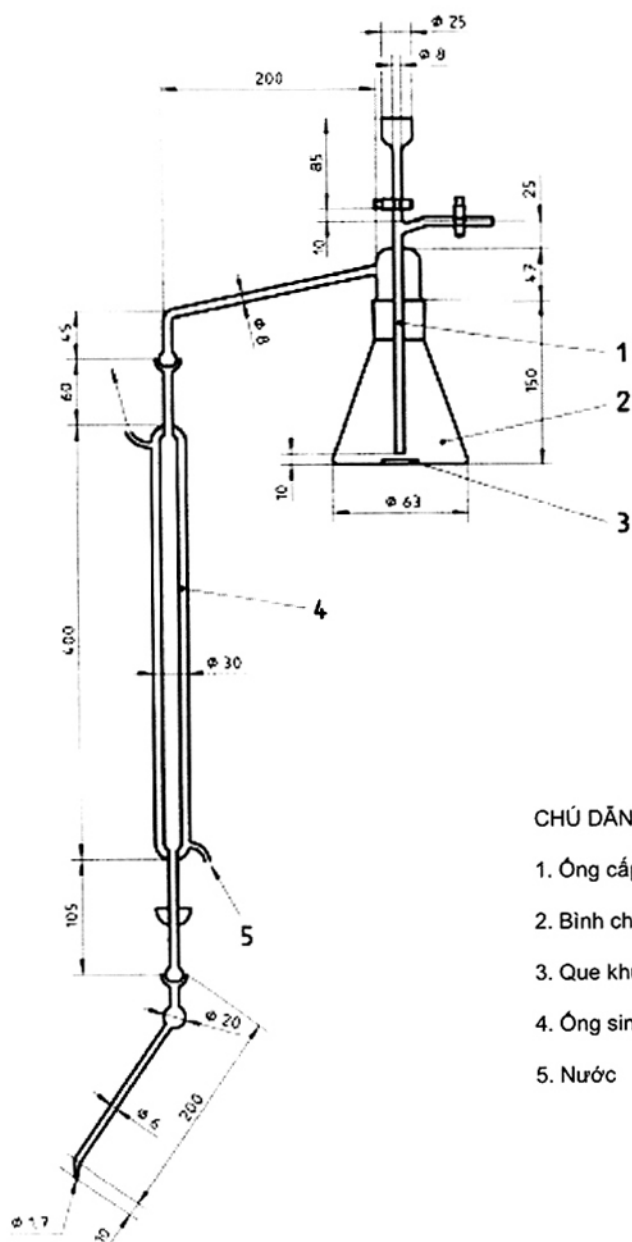
- Tất cả mọi thông tin cần thiết để phân biệt được mẫu, phòng thí nghiệm và ngày tháng phân tích;
- Phương pháp được sử dụng viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Kết quả và hình thức biểu thị;
- Những nét đặc biệt khác thường được ghi lại trong quá trình xác định;
- Mọi cách thao tác không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc mọi cách thao tác tùy ý có ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

## Phụ lục A

(Tham khảo)

## Bộ chưng cất dùng để xác định bo

Kích thước tính bằng milimét



CHÚ DẪN :

1. Ống cấp hoá chất
2. Bình chưng cất
3. Que khuấy
4. Ống sinh hàn
5. Nước

Hình A.1 - Bộ chưng cất để xác định bo

## Phụ lục B

(Tham khảo)

## Thông tin bổ sung về các thử nghiệm có sự hợp tác quốc tế

Bảng 2 là kết quả nhận được từ các thử nghiệm quốc tế tiến hành trong năm 1993 trên 5 mẫu thép không hợp kim ở 4 quốc gia do 9 phòng thí nghiệm thực hiện.

Kết quả của sự thử nghiệm được báo cáo trong tài liệu ISO/TC17/SC 1N 1031, tháng 3 năm 1994.

Biểu diễn bằng đồ thị các dữ liệu có độ chụm được nêu trong Phụ lục C.

Mẫu phân tích đã sử dụng được liệt kê trong Bảng B.1.

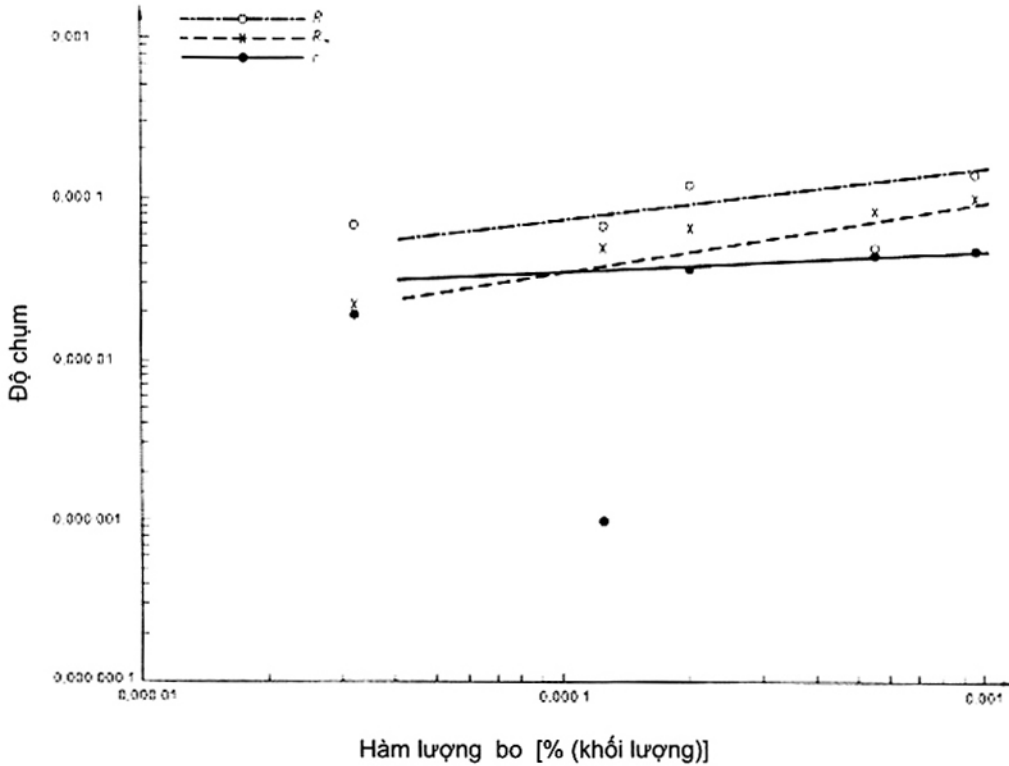
Bảng B.1 - Kết quả chi tiết nhận được trong các thử nghiệm quốc tế

Mẫu	Hàm lượng bo			Độ chụm		
	Công nhận	Tìm được		Độ lặp lại r	Độ tái lập	
		$\bar{W}_{B,1}$	$\bar{W}_{B,2}$		R	Rw
<b>JSS 003-3</b> (sắt tinh khiết) <sup>1)</sup>	0,000 033 <sup>2)</sup>	0,000 032	0,000 033	0,000 019	0,000 069	0,000 023
<b>NIST 356</b> (sắt điện phân)	0,000 12	0,000 125	0,000 135	0,000 001	0,000 068	0,000 051
<b>ECRM B 097 – 1</b> (sắt tinh khiết)	0,000 3	0,000 201	0,000 204	0,000 037	0,000 121	0,000 069
<b>CMSI 1135</b> (sắt tinh khiết)	0,000 6	0,000 55	0,000 56	0,000 045	0,000 050	0,000 088
<b>JSS 361-1</b> (thép không hợp kim)	0,000 9	0,000 96	0,000 95	0,000 048	0,000 144	0,000 105
$\bar{W}_{B,1}$ : trung bình trong ngày						
$\bar{W}_{B,2}$ : trung bình khác ngày						
1) Dữ liệu đối với mẫu JSS 003-3 được bỏ qua khi tính toán độ chụm vì hàm lượng bo của mẫu này nằm ngoài phạm vi áp dụng của phương pháp.						
2) Kết quả không được công nhận						

## Phụ lục C

(Tham khảo)

## Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm



$$\lg r = 0,1441 \lg \bar{w}_{B,1} + 0,249$$

$$\lg R = 0,130 \lg \bar{w}_{B,1} - 3,605$$

$$\lg R_w = 0,341 \lg \bar{w}_{B,2} - 2,943$$

Trong đó

$\bar{w}_{B,1}$  là hàm lượng bo trung bình nhận được trong một ngày, biểu thị ra phần trăm khối lượng.

$\bar{w}_{B,2}$  là hàm lượng coban trung bình nhận được khác ngày, biểu thị ra phần trăm khối lượng.

**Hình C.1 – Mối tương quan logarit giữa hàm lượng bo ( $w_B$ ) và giới hạn độ lặp lại ( $r$ ) hoặc giới hạn độ tái lập ( $R$  hoặc  $R_w$ ).**