

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 8503:2010

ISO 4941:1994

Xuất bản lần 1

**THÉP VÀ GANG - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MOLIPDEN –
PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ THIOCYANATE**

*Steel and iron – Determination of molybdenum content –
Thiocyanate spectrophotometric method*

HÀ NỘI - 2010

Lời nói đầu

TCVN 8503:2010 hoàn toàn tương với ISO 4941:1994.

TCVN 8503:2010 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 molipden - Phương pháp quang phổ thiocyanate

*Steel and iron – Determination of molybdenum content –
Thiocyanate spectrophotometric method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp quang phổ thiocyanate để xác định hàm lượng molipden trong thép và gang.

Phương pháp này áp dụng cho hàm lượng molipden trong phạm vi 0,005% (khối lượng) và 0,125 % (khối lượng).

Vanadi và vonfram cản trở việc đo quang phổ gây ra bởi hàm lượng của chúng khi tỷ số V/Mo lớn hơn 16 hoặc tỷ số W/Mo lớn hơn 8 (xem Chú thích 1).

CHÚ THÍCH 1: Tuy nhiên, tỷ số V/Mo hoặc W/Mo (lên tới 300) có thể được chấp nhận, nhưng trong những trường hợp như vậy, phép đo phải thực hiện thật nhanh sau khi chiết.

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 (ISO 5725), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả.*

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 8503:2010

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

TCVN 7158 (ISO 4800), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh - Phễu chiết và phễu chiết nhỏ giọt.*

3 Nguyên tắc

Hoà tan khối lượng mẫu phân tích trong một hỗn hợp axit thích hợp và phân huỷ cacbit bằng oxy hoá.

Tạo hợp chất màu của molipden trong sự có mặt của các ion thiocyanate, sắt (II) hoặc ion đồng (II) và dùng butyl axetat để chiết phức này.

Đo quang phổ phức màu ở bước sóng 470 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 loại 2 như được quy định trong TCVN 4851 (ISO 3696).

4.1 Sắt tinh khiết, dạng vảy hoặc bột, với hàm lượng molipden nhỏ hơn 0,0005% (khối lượng) và không có vonfram và vanadi.

4.2 Butyl axetat

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

4.4 Axit clohydric, $\rho = 1,19$ g/ml;

4.5 Axit clohydric, $\rho = 1,19$ g/ml, dung dịch pha loãng 3+1

4.6 Axit clohydric, $\rho = 1,19$ g/ml, dung dịch pha loãng 1+1

4.7 Hỗn hợp axit I

Cho 2 thể tích axit clohydric (4.4) vào 1 thể tích axit nitric (4.3) và lắc kỹ.

Pha chế ngay trước khi dùng.

4.8 Hỗn hợp axit II

Cho 150 ml axit ortophosphoric ($\rho = 1,71$ g/ml) vào 300 ml nước và thêm 360 ml axit pecloric ($\rho = 1,67$ g/ml) vào dung dịch axit loãng đó. Chuyển dung dịch vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch lắc kỹ.

CHÚ THÍCH 2: Trong việc chuẩn bị dung dịch này, có thể dùng 150 ml axit sunfuric ($\rho = 1,84$ g/ml) thay cho 360 ml axit pecloric ($\rho = 1,67$ g/ml).

4.9 Axit L(+) ascorbic, dung dịch 100 g/l

Pha chế dung dịch tại thời điểm sử dụng.

4.10 Amoni thiocyanate, dung dịch 320 g/l.

Bảo quản dung dịch tránh ánh sáng.

4.11 Đồng (II), dung dịch tương ứng với 70 g Cu(II) trên lít trong môi trường axit clohydric.

Hoà tan 0,188 g đồng (II) clorua ngậm hai phân tử nước ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) hoặc 0,275 g đồng sunfat ngậm năm phân tử nước ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) trong 125 ml axit clohydric (4.4). Chuyển dung dịch vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch và lắc kỹ.

4.12 Thiếc (II) đồng (II) clorua, dung dịch trong môi trường axit clohydric.

Hoà tan 80 g thiếc (II) clorua ngậm hai phân tử nước ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) trong 155 ml axit clohydric (4.4). Thêm 100 ml dung dịch (4.11). Chuyển dung dịch vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch và lắc kỹ.

Pha chế dung dịch ngay trước khi dùng.

4.13 Sắt, dung dịch axit tương ứng 10 g Fe trên 1 lít.

Cân chính xác 10,0 g sắt tinh khiết (4.1). Chuyển lượng cân vào cốc 1.000 ml và hoà tan bằng cách thận trọng cho vào 500 ml dung dịch hỗn hợp axit II (4.8). Sau khi làm lạnh, chuyển vào bình định mức 1.000 ml, thêm nước đến vạch và lắc kỹ.

4.14 Molipden, dung dịch tiêu chuẩn .**4.14.1 Dung dịch gốc**, tương ứng với 500 mg Mo trên lít.

Dùng cân có độ chính xác 0,0001 g, cân 0,500 g molipden kim loại (có độ tinh khiết nhỏ nhất là 99,95% (khối lượng), xem chú thích 3). Chuyển vào cốc 1.000 ml. Cho vào 500 ml axit clohydric (4.4) và đun nóng; thêm vào hai giọt axit nitric (4.3) để giúp mau tan. Làm nguội dung dịch.

Chuyển hết dung dịch vào bình định mức 1000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch gốc này chứa 500 μg Mo.

CHÚ THÍCH 3: Các kim loại tinh khiết, đặc biệt dưới dạng bột dễ bị thay đổi do quá trình oxy hoá. Do đó trước khi dùng nên kiểm tra hàm lượng oxy.

4.14.2 Dung dịch tiêu chuẩn, tương ứng với 5 mg Mo trên lít.

Chuyển 10,0 ml dung dịch gốc molipden (4.14.1) vào bình định mức 1000 ml. Thêm 500 ml axit clohydric (4.4), pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Pha dung dịch ngay trước khi dùng.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn này chứa 5 μg Mo.

TCVN 8503:2010

5 Thiết bị, dụng cụ

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 của phòng thí nghiệm và

5.1 Phễu chiết Gilson (phễu hình cầu), có dung tích biểu kiến 100 ml và loại 3 theo TCVN 7158 (ISO 4800).

5.2 Máy quang phổ

5.3 Cuvet, có chiều dày 1,0 và 2,0 cm.

6 Lấy mẫu

Lấy mẫu thép và gang theo TCVN 1811 (ISO 14284).

7 Cách tiến hành

CẢNH BÁO: Hơi axit pecloric có thể gây nổ khi gặp khí amoniac, khói nitơ^o hoặc chất hữu cơ nói chung.

7.1 Khối lượng mẫu phân tích

Dùng cân có độ chính xác 0,0001 g, cân 1,00 g mẫu phân tích.

7.2 Quá trình xác định

7.2.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu phân tích

Chuyển khối lượng mẫu phân tích (7.1) vào trong bình nón 250 ml và chú ý cho vào 30 ml hỗn hợp axit I (4.7).

Đun nóng nhẹ cho đến ngừng sủi bọt. Vonfram có mặt sẽ kết tủa một phần.

Cho vào 50 ml hỗn hợp axit II (4.8). Đun đến khi bắt đầu sôi nhẹ và tiếp tục đun nóng đến khi thoát hết khói trắng dày đặc.

Khi hỗn hợp axit II được pha chế từ axit sunfuric và axit ortophosphoric, việc đun phải được tiếp tục và việc phân huỷ hoàn toàn cacbit phải được thực hiện bằng cách cho thêm axit nitric (4.3) (xem chú thích 4).

Làm lạnh và chuyển hết dung dịch vào bình định mức 100 ml. Thêm nước đến vạch và lắc kỹ.

Nếu có cặn hoặc kết tủa trong dung dịch, lọc một phần qua giấy lọc khô và thu dung dịch lọc vào một cốc khô sau khi đã vớt bỏ phần dung dịch đầu tiên.

Chuyển 20 ml dung dịch vào bình định mức 50 ml, thêm 10 ml axit clohydric (4.4), pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ. Đây là dung dịch phân tích A.

CHÚ THÍCH 4: Kết tủa vonfram hoà tan vì có mặt của axit orthophosphoric.

7.2.2 Chuẩn bị dung dịch so sánh

Cân chính xác 1,00 g sắt tinh khiết (4.1). Cho lượng cân sắt vào bình nón 250 ml và cẩn thận cho vào 30 ml hỗn hợp axit I (4.7). Thực hiện như đã nêu trong 7.2.1, bắt đầu từ đoạn thứ hai. Đây là dung dịch so sánh B (xem chú thích 5).

CHÚ THÍCH 5: Dung dịch so sánh được chuẩn bị như thế cho phép loại trừ độ hấp phụ do molipden có trong sắt tinh khiết và trong tất cả các thuốc thử tạo nên trong thời gian đo.

7.2.3 Tạo và chiết hợp chất có màu

7.2.3.1 Dung dịch phân tích

Hút 25,0 ml dung dịch phân tích A (7.2.1) và chuyển vào phễu chiết (5.1).

Dùng pipet vừa cho vào vừa lắc sau mỗi lần cho vào các thuốc thử theo thứ tự sau:

- 5 ml dung dịch đồng (II) (4.11);
- 10 ml dung dịch axit clohydric (4.5);
- 5 ml dung dịch axit L(+) ascorbic (4.9).

Lắc và đợi trong 3 min cho đến khi giảm cường độ màu dung dịch. Thêm 25,0 ml butyl axetat (4.2), xem chú thích 6, và trộn đều bằng đảo ngược phễu nhiều lần.

CHÚ THÍCH 6: Điều cần thiết là dùng pipet đo thể tích cho tất cả không trừ cho dung dịch nào, đặc biệt là butyl axetat (4.2) là dung môi chiết phức molipden.

Dùng một pipet thêm vào ngay 5 ml dung dịch amoni thiocyanate (4.10) và lắc nhẹ trong 1 min để chiết phức molipden sang lớp hữu cơ. Để yên cho phân lớp.

Khi các lớp đã phân tách hoàn toàn, tháo lớp nước và vớt bỏ đi. Dùng một pipet thêm 10 ml dung dịch thiếc (II) đồng (II) clorua (4.12) vào phễu chiết (5.1). Lắc trong một min, để yên cho phân lớp, tháo lớp nước và vớt bỏ. Thu lớp hữu cơ vào bình định mức có nút mài kín khí (xem chú thích 7).

Phải đảm bảo rằng chỉ có lớp hữu cơ được chuyển sang bình định mức.

CHÚ THÍCH 7: Cần chú ý loại trừ sự nhiễm bẩn của lớp hữu cơ. Tuy nhiên một số hạt nước li ti dưới dạng huyền phù có trong lớp hữu cơ là không thể loại bỏ. Chúng sẽ cản trở việc đo quang phổ, trừ khi có khoảng thời gian đủ cho phép chúng lắng xuống đáy bình.

7.2.3.2 Dung dịch so sánh

Lấy 25,0 ml dung dịch so sánh B (xem 7.2.2), cho vào phễu chiết (5.1) và tiến hành như trong 7.2.3.1, bắt đầu từ đoạn thứ hai.

TCVN 8503:2010

7.2.4 Đo quang phổ

Tiến hành đo quang phổ của dung dịch phân tích (xem 7.2.3.1) sử dụng quang phổ (5.2) ở bước sóng 470 nm, trong một cuvet (5.3), sau khi điều chỉnh quang phổ có độ hấp thụ quang về 0 đối với dung dịch so sánh (xem 7.2.3.2). Chiều dày cuvet được sử dụng như sau:

- Đối với hàm lượng Mo < 0,025 % (khối lượng): 2 cm

- Đối với hàm lượng Mo > 0,025 % (khối lượng): 1 cm

Cần chú ý lựa chọn những cuvet 2 cm đảm bảo chiều dày chính xác gấp 2 lần so với cuvet 1 cm dùng để xây dựng đồ thị chuẩn.

Khi tỷ số V/Mo lớn hơn 16 hay tỷ số W/Mo lớn hơn 8, tiến hành đo trong khoảng thời gian không quá 30 min kể từ sau khi chiết.

7.3 Xây dựng đường chuẩn

7.3.1 Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn, có liên quan đến phép đo quang phổ sử dụng cuvet có độ dày 1 cm.

Cho vào liên tiếp một loạt sáu phễu chiết (5.1) được đánh dấu từ 0 đến 5 những thể tích thuốc thử như được nêu trong Bảng 1.

Lắc từng phễu và đợi trong 3 min cho đến khi cường độ màu dung dịch giảm đi.

Cho 25,0 ml butyl axetat (4.2) vào từng phễu chiết và lật ngược phễu nhiều lần để trộn đều.

Tiếp tục thực hiện như trong 7.2.3.1, bắt đầu từ đoạn cuối thứ ba, ngay sau chú thích 6.

7.3.2 Đo quang phổ

Tiến hành đo quang phổ của dung dịch chuẩn (xem 7.3.1) theo như đã nêu trong 7.2.4, sau khi đã điều chỉnh quang phổ (5.2) có độ hấp thụ quang về số 0 so với mẫu chuẩn "không" (xem Bảng 1).

7.3.3 Vẽ đồ thị chuẩn

Dựng đồ thị chuẩn bằng cách vẽ kết quả độ hấp thụ quang so với nồng độ molipden tính ra microgram trên mililit trong dung dịch đo.

Bảng 1

Thuốc thử	Các thể tích cho từng số dung dịch chuẩn, ml					
	0 ¹⁾	1	2	3	4	5
Dung dịch sắt (4.13)	10	10	10	10	10	10
Dung dịch đồng (II) (4.11)	5	5	5	5	5	5
Dung dịch tiêu chuẩn Mo (4.14.2)	0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
Axit clohydric (4.6)	25	20	15	10	5	0
Dung dịch axit L(+) ascorbic (4.9)	5	5	5	5	5	5
1) Mẫu chuẩn "không"						

8 Tính toán kết quả

8.1 Phương pháp tính

Chuyển đổi độ hấp thụ quang đo được ở 7.2.4 ra nồng độ tương ứng tính bằng microgram molipden trên mililit trong dung dịch mẫu phân tích đã lên màu bằng cách sử dụng đồ thị chuẩn được vẽ trong 7.3.3.

Hàm lượng molipden w_{Mo} , biểu thị bằng phần trăm khối lượng, được tính bằng công thức sau:

$$\begin{aligned}
 W_{Mo} &= \rho_{Mo} \times V_1 \times \frac{50}{V_0} \times \frac{V_2}{20} \times \frac{1}{m} \times \frac{1}{10^4} \times \frac{1}{b} \\
 &= \rho_{Mo} \times 25 \times \frac{50}{25} \times \frac{100}{20} \times \frac{1}{m} \times \frac{1}{10^4} \times \frac{1}{b} \\
 &= \rho_{Mo} \times \frac{1}{40m} \times \frac{1}{b} \\
 &= \frac{\rho_{Mo}}{40mb}
 \end{aligned}$$

Trong đó:

V_0 là thể tích của dung dịch phân tích dùng để xác định (xem 7.2.3.1), tính bằng mililit;

V_1 là thể tích của butyl axetat (4.2) dùng để xác định (xem 7.2.3.1), tính bằng mililit;

V_2 là thể tích của dung dịch phân tích (7.2.1), tính bằng mililit,;

ρ_{Mo} là nồng độ molipden, tính ra microgram trên mililit trong dung dịch phân tích đã lên màu;

m là khối lượng mẫu phân tích(7.1), tính bằng gam;

TCVN 8503:2010

b là chiều dày của cuvet dùng để đo, tính bằng centimet.

8.2 Độ chụm

Việc kiểm tra độ chụm được thực hiện bởi 16 phòng thí nghiệm ở 8 nước thực hiện sử dụng 10 mức molipden, mỗi phòng thí nghiệm xác định ba kết quả cho từng mức hàm lượng molipden (xem chú thích 8 và 9).

Các mẫu sử dụng được thống kê trong Bảng A1.

Kết quả được xử lý bằng phương pháp thống kê phù hợp với TCVN 6910 (ISO 5725),

Các dữ liệu nhận được đối với 5 mẫu trong phạm vi cho thấy có sự tương quan logarit giữa hàm lượng molipden và độ lặp lại (r) hoặc độ tái lập (R và R_w) của kết quả phân tích (xem Chú thích 10) như đã được tóm tắt trong Bảng 2. Biểu diễn bằng đồ thị các dữ liệu được trình bày trong Hình B.1.

CHÚ THÍCH :

8. 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 (ISO 5725), nghĩa là một nhân viên thí nghiệm với cùng dụng cụ, điều kiện thao tác giống hệt nhau, cùng đường chuẩn và một khoảng thời gian ngắn nhất.

9. 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 8 trên, sử dụng cùng dụng cụ nhưng với đường chuẩn mới.

10. Từ hai kết quả có được của ngày 1, sử dụng phương pháp quy định trong TCVN 6910 (ISO 5725), có thể tính được độ lặp lại (r) và tính tái sản xuất (R). Từ kết quả đầu tiên trong ngày 1 và kết quả trong ngày 2, tính được độ tái lập trong nội bộ phòng thí nghiệm (R_w) sử dụng phương pháp quy định trong TCVN 6910 (ISO 5725).

Bảng 2

Hàm lượng molipden % (khối lượng)	Độ lặp lại r	Độ tái lập	
		R	R_w
0,005	0,000 6	0,001 8	0,001 2
0,01	0,000 8	0,002 3	0,001 5
0,02	0,001 2	0,002 8	0,001 9
0,05	0,001 8	0,003 7	0,002 5
0,10	0,002 5	0,004 6	0,003 2
0,125	0,002 8	0,005 0	0,003 5

9 Báo cáo thử

Báo cáo thử phải bao gồm các nội dung sau:

- a) Tất cả mọi thông tin cần thiết để phân biệt được mẫu, phòng thí nghiệm và ngày tháng phân tích;
- b) Phương pháp được sử dụng viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) Kết quả và hình thức biểu thị;
- d) Những nét đặc biệt khác thường được ghi lại trong quá trình xác định;
- e) 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)

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

Toàn bộ kết quả của các thử nghiệm được báo cáo trong tài liệu ISO/TC17/SC 1 N 936, tháng 4 năm 1992. Biểu diễn bằng đồ thị các dữ liệu về độ chụm đối với tất cả các mẫu được nêu trong Phụ lục B cùng với các công thức cho năm mẫu có nồng độ thấp nhất.

Mẫu thử đã sử dụng được liệt kê trong Bảng A.1.

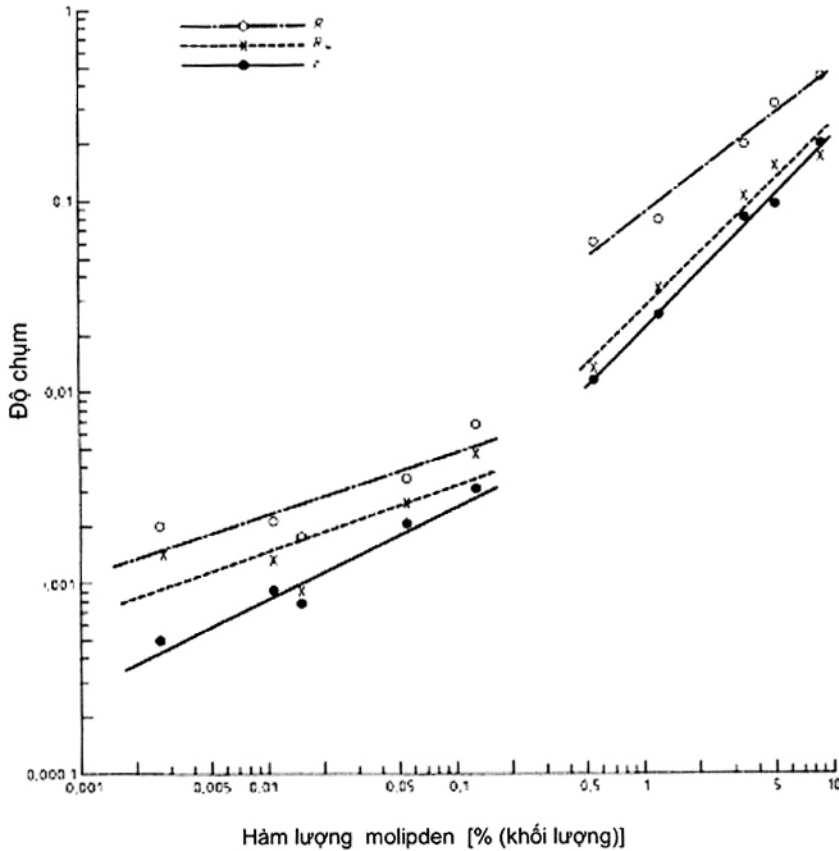
Bảng A.1

Mẫu	Hàm lượng molipden % (khối lượng)			Dữ liệu độ chụm		
	Công nhận	Tìm được		Độ lặp lại r	Độ tái lập	
		$\bar{W}_{Mo,1}$	$\bar{W}_{Mo,2}$		R	R_w
ECRM 096-1 (Thép không hợp kim) - [V:0,0036% (khối lượng)]	0,003	0,002 7	0,002 8	0,000 5	0,002 0	0,001 5
ECRM 481-1 (Gang)	0,011	0,010 9	0,010 9	0,000 9	0,002 1	0,001 4
BCS 405 (Thép hợp kim thấp) [V:0,32% (khối lượng)]	0,017	0,015 6	0,015 8	0,000 8	0,001 8	0,000 9
JSS 651-10 (Thép không gỉ)	0,054	0,054 9	0,054 8	0,002 0	0,003 4	0,002 6
BCS 455-1 (Thép hợp kim thấp) [W:0,20% (khối lượng)]	0,140	0,132	0,132	0,003 1	0,006 8	0,004 8
JSS 606-8 (Thép gió) [V=0,83% (khối lượng); W:17,16]	0,58	0,549	0,552	0,011 0	0,065 4	0,013 4
F-112-1 (Thép hợp kim thấp) [V= 0,60; W:1,78]	1,21	1,274	1,272	0,025 4	0,075 6	0,037 9
ECRM 283-1 (Thép hợp kim cao) [V= 3,28% (khối lượng); W:9,66]	3,41	3,440	3,434	0,085 9	0,190	0,114
ECRM 285-1 (Thép hợp kim cao) [V= 0,02]	5,07	5,061	5,073	0,093 6	0,339	0,169
NIST 153a (Thép dụng cụ) [V= 2,06; W:1,76]	8,85	8,840	8,833	0,199	0,428	0,177
$\bar{W}_{Mo,1}$: trung bình trong ngày						
$\bar{W}_{Mo,2}$: trung bình giữa các ngày						

Phụ lục B

(Tham khảo)

Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm



$$\lg r = 0,4852 \lg \bar{W}_{Mo,1} - 2,115$$

$$\lg R = 0,3279 \lg \bar{W}_{Mo,2} - 2,172$$

$$\lg R_w = 0,3090 \lg \bar{W}_{Mo,1} - 2,205$$

Trong đó

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

$\bar{W}_{Mo,2}$ là hàm lượng molipden trung bình nhận được giữa các ngày, biểu thị ra phần trăm khối lượng.

Hình B.1 – Mối tương quan logarit giữa hàm lượng molipden W_{Mo} và độ lặp lại (r) hoặc độ tái lập (R hoặc R_w).