

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 8517:2010

ISO 10714:1992

Xuất bản lần 1

THÉP VÀ GANG -

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG PHOTPHO -

PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHOTPHOVANADOMOLIPDAT

*Steel and iron – Determination of phosphorus content –
Phosphovanadomolybdate spectrophotometric method*

HÀ NỘI - 2010

Lời nói đầu

TCVN 8517:2010 hoàn toàn tương với ISO10714:1992.

TCVN 8517:2010 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 photpho - Phương pháp quang phổ photphovanadomolipdat

*Steel and iron – Determination of phosphorus content –
Phosphovanadomolybdate spectrophotometric method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp quang phổ để xác định hàm lượng photpho trong thép và gang với các giới hạn nêu sau đây.

Phương pháp này áp dụng cho hàm lượng photpho trong phạm vi 0,001% (khối lượng) và 1,0 % (khối lượng).

Các nguyên tố asen, hafni, niobi, tantan, titan và vonfram cản trở việc xác định photpho, nhưng có thể làm giảm từng phần sự cản trở bằng cách tạo phức chất và sử dụng những lượng nhỏ mẫu phân tích. Tùy thuộc vào nồng độ nguyên tố cản, sử dụng các khoảng áp dụng và khối lượng mẫu như trong Bảng 1.

Giới hạn thấp hơn của khoảng áp dụng chỉ có thể đạt tới ở những mẫu phân tích có hàm lượng nhỏ các nguyên tố cản.

Bảng 1

Hàm lượng lớn nhất của nguyên tố cản, % (khối lượng)						Khối lượng mẫu g	Khoảng áp dụng % (khối lượng)
As	Hf	Nb	Ta	Ti	W		
0,05	0,1	1	0,1	2	2	1,0	0,001 đến 0,010
0,2	0,5	5	0,5	10	8	0,25	0,005 đến 0,040
0,5	1,5	10	1,0	25	25	0,10	0,010 đến 0,100
0,2	0,5	5	0,5	10	8	0,25	0,100 đến 1,00

TCVN 8517:2010

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 (ISO 14284), *Thép và gang – Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu 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 đo.*

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

3 Nguyên tắc

Hoà tan khối lượng mẫu trong hỗn hợp axit có tính oxy hoá.

Bốc khói bằng axit pecloric để loại bỏ crôm dưới dạng cromyl clorua dễ bay hơi.

Tạo phức của silic và các nguyên tố chịu nhiệt với axit flohydric và tạo phức của lượng dư axit flohydric với axit ortoboric.

Chuyển đổi photpho sang dạng photphovanadomolipdat trong dung dịch axit pecloric và axit clohydric.

Dùng 4-metyl-2-pentanon chiết photphovanadomolipdat với sự có mặt của axit xitric để tạo phức arsen.

Đo quang phổ ở bước sóng 355 nm.

4 Thuốc thử

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

Kiểm tra bằng thí nghiệm trắng (7.2) để biết rõ thuốc thử liên quan không có photpho hoặc hàm lượng photpho rất thấp. Bất cứ khi nào cần thiết, kết quả cũng phải được chỉnh sửa phù hợp. Các loại thuốc thử cho kết quả thí nghiệm trắng cao (trên 10 µg) là không thích hợp và phải được loại bỏ.

4.1 Axit clohydric, ($\rho = 1,19$ g/ml);

4.2 Axit nitric, ($\rho = 1,40$ g/ml)

4.3 Axit nitric, ($\rho = 1,40$ g/ml) dung dịch pha loãng 1+4

4.4 Axit pecloric, ($\rho = 1,54$ g/ml)

4.5 Axit flohydric, ($\rho = 1,14 \text{ g/ml}$);

4.6 Axit citric, dung dịch:

Hoà tan 500 g axit citric ngậm một phân tử nước ($\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) trong nước, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

4.7 4-Metyl-2-pentanon (isobutyl methyl keton)

Phải sử dụng cùng một lô 4-Metyl-2-pentanon để phân tích cho một loạt mẫu.

4.8 Hexa-amoni-heptamolipdat, dung dịch:

Hoà tan 150 g hexa-amoni-heptamolipdat tetrahydrat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ trong nước, pha loãng bằng nước đến 1000 ml và lắc kỹ

Dung dịch này phải được pha chế mới hàng ngày.

Kết quả thí nghiệm trắng cao và không ổn định có thể quy riêng cho thuốc thử này. Trong trường hợp như thế cần thay lô khác.

4.9 Amoni metavanadat, dung dịch

Hoà tan 2,5 g amoni metavanadat (NH_4VO_3) trong nước, pha loãng bằng nước đến 1000 ml và lắc kỹ

4.10 Natri nitrit, dung dịch

Hoà tan 50 g natri nitrit (NaNO_2) vào nước, pha loãng bằng nước đến 1000 ml và lắc kỹ

4.11 Axit tetrafloboric, dung dịch:

Hoà tan 75 g axit ortoboric (H_3BO_3) trong 600 ml nước trong cốc nhựa. Thêm 50 ml axit flohydric (4.5) pha loãng bằng nước đến 1000 ml và lắc kỹ. Dung dịch có thể đun nóng nhẹ nếu axit boric có biểu hiện kết tủa.

Bảo quản dung dịch trong bình nhựa.

4.12 Photpho, dung dịch tiêu chuẩn

4.12.1 Dung dịch gốc, tương ứng với 1 g P trên lít.

Dùng cân có độ chính xác 0,0001 g, cân 4,393 g kali dihydro ortophotphat (KH_2PO_4) được sấy trước ở 110 °C đến khối lượng không đổi và làm nguội trong bình hút ẩm.

Chuyển vào bình định mức 1000 ml, hoà tan vào nước, pha loãng đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch gốc này chứa 1 mg P.

4.12.2 Dung dịch tiêu chuẩn, tương ứng 10 mg P trên lít.

Cho 10 ml dung dịch gốc (4.12.1) vào bình định mức 1000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Pha chế dung dịch tiêu chuẩn này trước khi dùng.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn này chứa 10 μg P.

TCVN 8517:2010

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).

Dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường và

5.1 Máy quang phổ

Máy quang phổ được trang bị để đo độ hấp thụ quang bước sóng 355 nm.

Sử dụng chiều rộng khe do nhà sản xuất khuyến nghị và dùng 4-metyl -2-pentanone làm dung dịch so sánh, đo độ hấp thụ quang của dung dịch lên màu và dung dịch thí nghiệm trắng (xem 7.3.2) ở bước sóng 340 nm. Sau đó tăng từ từ bước sóng đến khi thu được độ hấp thụ quang lớn nhất (điều này thường có được ở bước sóng 355 nm, xem chú thích 1). sử dụng bước sóng này cho việc xác định.

CHÚ THÍCH 1: 355 nm không là bước sóng với phổ hấp thụ lớn nhất của phức. Có thể dùng điểm cực đại đó bởi vì 4-metyl -2-pentanone bắt đầu hấp thụ ánh sáng từ bước sóng thấp hơn đến khi đạt được độ hấp thụ quang lớn nhất. 355 nm được chọn để cho hấp thụ quang cao nhất không có giá trị âm đối với nồng độ thấp nhờ tính hấp thụ ánh sáng của dung môi.

5.2 Cốc polytetrafluoretylen (PTFE) hoặc cốc pefloalkoxy (PFA) (xem Chú thích 2), có đế bằng graphite.

Làm sạch cốc trước khi phân tích bằng cách đổ đầy axit clohydric ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$), dung dịch pha loãng (1+1) vào cốc và đun sôi trong 2 min. Sau đó rửa sạch bằng nước.

CHÚ THÍCH 2: Cốc PFA được khuyến nghị trong tiêu chuẩn này. Chúng được chế tạo đặc biệt dùng để bốc khói axit tới 280 °C.

5.3 Nguồn nhiệt, dễ dàng điều khiển nhiệt độ bề mặt.

6 Lấy mẫu

Tiến hành lấy mẫu thép và gang phù hợp với TCVN 1811 (ISO 14284).

7 Cách tiến hành

7.1 Khối lượng mẫu phân tích

Dùng cân có độ chính xác 0,0001 g, cân khối lượng mẫu phân tích như trong Bảng 2.

7.2 Thí nghiệm trắng

Tiến hành phân tích thí nghiệm trắng song song với việc xác định mẫu phân tích và theo cùng một quá trình, sử dụng cùng số lượng thuốc thử.

Bảng 2

Hàm lượng photpho dự tính % (khối lượng)	Hàm lượng lớn nhất của nguyên tố cần, % (khối lượng)						Khối lượng mẫu phân tích g
	As	Hf	Nb	Ta	Ti	W	
từ 0,001 đến 0,005	0,05	0,1	1	0,1	2	2	1,0
trên 0,005 đến 0,010	0,05	0,1	1	0,1	2	2	1,0
	0,2	0,5	5	0,5	10	8	0,25
trên 0,010 đến 0,040	0,2	0,5	5	0,5	10	8	0,25
	0,5	1,5	10	1,0	25	25	0,10
trên 0,010 đến 0,100	0,5	1,5	10	1,0	25	25	0,10
trên 0,10 đến 1,00	0,2	0,5	5	0,5	10	8	0,25

7.3 Cách xác định

7.3.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu phân tích

7.3.1.1 Đối với hàm lượng photpho dưới 0,1% (khối lượng)

Chuyển khối lượng mẫu phân tích (7.1) vào trong cốc (5.2). Cho vào 5 ml axit nitric (4.2) và 5 ml axit clohydric (4.1). Đối với mẫu chứa lượng lớn niobi hoặc tantan, thêm 7 ml axit flohydric (4.5). Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ PTFE và đun nhẹ trên bếp điện (5.3) đến khi ngừng phản ứng.

Bỏ mặt kính đồng hồ và cho vào 10 ml axit pecloric (4.4). Lại đặt mặt kính đồng hồ lên và để một khe nhỏ cho khí thoát ra ngoài và bốc khói cho đến khi khói trắng dày đặc. Cứ bốc khói tiếp cho đến khi không nhìn thấy một giọt nhỏ nào đọng trên mặt kính đồng hồ. Đối với mẫu chứa crôm nhiều hơn 0,1 %, tiến hành loại bỏ crôm như sau đây.

Thêm từng giọt axit clohydric (4.1) vào cốc chứa dung dịch với crôm đã hoàn toàn bị oxy hoá, được đậy một phần bằng mặt kính đồng hồ, cho đến khi khói có màu không còn bay ra nữa. Sau đó tiếp tục bốc khói để oxy hoá crôm còn lại.

Lặp lại quá trình trên cho đến khi không còn xuất hiện khói màu vàng khi cho axit clohydric (4.1) vào.

Sau khi bốc khói, cho 25 ml axit nitric (4.3) và 6 ml axit flohydric (4.5) và đun sôi dung dịch 8 min đến 10 min để hoà tan tất cả kết tủa. Nếu sau khi đun sôi vẫn còn kết tủa, lại thêm vào 2 ml axit flohydric (4.5) và đun sôi tiếp. Nếu kết tủa vẫn không hoà tan hoặc nếu các giai đoạn sau xuất hiện kết tủa, lặp lại quá trình phân tích với khối lượng mẫu nhỏ hơn.

Cho 10 ml dung dịch natri nitrit (4.10) để khử bicromat chưa bị loại dưới dạng cromyl clorua và tiếp tục đun sôi dung dịch 10 min để loại bỏ khói nitơ oxit. Rửa thành cốc nhiều lần bằng nước trong quá trình đun sôi.

TCVN 8517:2010

Đề dung dịch hơi nguội và cho 40 ml dung dịch axit tetrafloboric (4.11). Làm nguội dung dịch trong khoảng 20 °C đến 30 °C trong 10 min và tiến hành lên màu ngay (xem 7.3.2), tránh mọi sự chậm trễ có thể dẫn đến oxit tái kết tủa.

7.3.1.2 Đối với hàm lượng photpho lớn hơn 0,1% (khối lượng)

Thực hiện quá trình như quy định trong đoạn đầu tiên của 7.3.1.1.

Dùng nước pha loãng đến 100 ml. Làm nguội và lọc, nếu cần để loại bỏ graphit.

Chuyển hết dung dịch thử vào bình định mức nhựa 250 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Dùng pipet hút một thể tích phù hợp (V) dung dịch chứa không quá 0,1 mg photpho và chuyển vào cốc (5.2).

Thực hiện như quy định trong 7.3.1.1, từ đoạn thứ hai bắt đầu từ “cho 10 ml axit pecloric (4.4)...”.

7.3.2 Lên màu và chiết

Cho vào 10 ml dung dịch amoni metavanadat (4.9) và 15,0 ml dung dịch hexa-amoni-heptamolipdat (4.8) sau đó để yên trong khoảng nhiệt độ từ 18 °C đến 25 °C tối thiểu 7 min, nhưng không được quá 15 min.

Chuyển dung dịch sang phễu chiết 250 ml. Cho vào 10 ml dung dịch axit xitric (4.6), lắc đều và ngay lập tức cho 40,0 ml 4-metyl-2-pentanon (4.7) và lắc kỹ phễu chiết trong 30 s.

Để yên cho phân thành 2 lớp và tháo bỏ pha nước bên dưới.

Lau khô phía trong cuống phễu chiết bằng miếng giấy lọc nhỏ. Lọc lớp dung dịch 4-metyl-2-pentanon qua giấy lọc chảy nhanh vào cốc nhỏ và khô. Tiến hành ngay việc đo quang phổ (7.3.3).

7.3.3 Đo quang phổ

Thực hiện đo quang phổ của dung dịch mẫu phân tích (xem 7.3,2) ở nhiệt độ không đổi (± 1 °C) trong khoảng 18 °C và 25 °C tại bước sóng 355 nm với cuvet dày 1 cm, sau khi đã hiệu chỉnh máy quang phổ (5.1) về độ hấp thụ quang bằng không đối với 4-metyl-2-pentanon (4.7).

7.4 Xây dựng đường chuẩn

7.4.1 Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn

Cho vào một loạt 5 cốc (5.2) những thể tích dung dịch tiêu chuẩn photpho (4.12.2) như được nêu trong Bảng 3.

Bảng 3

Thể tích dung dịch photpho tiêu chuẩn (4.12.2) ml	Khối lượng photpho tương ứng μg
0 ¹⁾	0
2,5	25
5,0	50
7,5	75
10,0	100

Xử lý dung dịch như miêu tả trong 7.3.1 và 7.3.2.

7.4.2 Đo quang phổ

Tiến hành đo quang phổ của từng dung dịch một tại bước sóng 355 nm, sau khi đã hiệu chỉnh máy quang phổ (5.1) về độ hấp thụ quang bằng không đối với 4-metyl-2-pentanon (4.7).

7.4.3 Vẽ đồ thị chuẩn

Lấy độ hấp thụ quang của từng dung dịch mẫu chuẩn trừ đi độ hấp thụ quang mẫu chuẩn "không" và dựng đồ thị chuẩn bằng cách vẽ độ hấp thụ quang thực so với nồng độ photpho tương ứng biểu thị bằng microgam trong dung dịch được đo.

8 Tính toán kết quả

8.1 Phương pháp tính toán

Chuyển đổi độ hấp thụ quang đã đo (7.3.3) ra khối lượng photpho tương ứng tính ra microgam của photpho trong dung dịch chiết của mẫu phân tích bằng cách sử dụng đồ thị chuẩn (xem 7.4.3).

Tính hàm lượng photpho w_P , biểu thị bằng phần trăm khối lượng, bằng công thức sau:

$$w_P = (m_{P,1} - m_{P,0}) \times \frac{1}{10^6} \times D \times \frac{100}{m}$$

$$= (m_{P,1} - m_{P,0}) \times \frac{D}{10^4 m}$$

Trong đó:

$m_{P,0}$ là khối lượng photpho, tính bằng microgam, trong thí nghiệm trắng;

$m_{P,1}$ là khối lượng photpho, tính bằng microgam, trong dung dịch mẫu phân tích ;

D là thừa số pha loãng (đối với hàm lượng photpho nhỏ hơn 0,1%, $D = 1$ và đối với hàm lượng photpho lớn hơn 0,1%, $D = 200/V$);

V là thể tích tính bằng mililit của thể tích dung dịch thử hút ra chứa không quá 0,1 mg photpho (xem 7.3.1.2);

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

TCVN 8517:2010

8.2 Độ chụm

Việc kiểm tra độ chụm của phương pháp này đã được thực hiện bởi 20 phòng thí nghiệm, sử dụng 8 mức hàm lượng photpho, mỗi phòng thí nghiệm xác định ba kết quả cho từng mức hàm lượng photpho.

Các mẫu sử dụng được liệt kê trong Bảng A.1.

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

Các dữ liệu nhận được cho thấy có sự tương quan logarit giữa hàm lượng photpho và độ lặp lại r hoặc độ tái lập (R_w và R) của kết quả thử (xem chú thích 5) như đã được tóm tắt trong Bảng 4. Biểu diễn bằng đồ thị các dữ liệu được trình bày trong Hình B.1.

CHÚ THÍCH:

- 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 thiết bị, điều kiện vận hành giống hệt nhau, cùng đường chuẩn và một khoảng thời gian ngắn nhất.
- 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 3 trên, sử dụng cùng thiết bị nhưng với đường chuẩn mới.
- Từ những kết quả của ngày 1, sử dụng phương pháp quy định trong TCVN 6910 (ISO 5725), 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, tính được độ tái lập trong nội bộ phòng thí nghiệm (R_w).

Bảng 4

Hàm lượng photpho %	Độ lặp lại r	Độ tái lập	
		R	R_w
0,001	0,00016	0,00040	0,00035
0,002	0,00030	0,00073	0,00062
0,005	0,00067	0,00161	0,00130
0,01	0,00122	0,00293	0,00228
0,02	0,00223	0,00532	0,00399
0,05	0,00498	0,0117	0,00838
0,1	0,00912	0,0212	0,0147
0,2	0,0167	0,0386	0,0258
0,5	0,0372	0,0848	0,0541
1,0	0,0682	0,0154	0,0948

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;

- b) Phương pháp 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

Bảng 4 là kết quả phân tích từ các thử nghiệm quốc tế tiến hành trong năm 1989 trên hai mẫu sắt tinh khiết, bốn mẫu thép và hai mẫu gang ở 12 quốc gia do 20 phòng thí nghiệm thực hiện.

Kết quả đối chứng được báo cáo trong tài liệu ISO/TC17/SC N 835, tháng 3 năm 1990. Biểu diễn bằng đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm được nêu trong Phụ lục B.

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

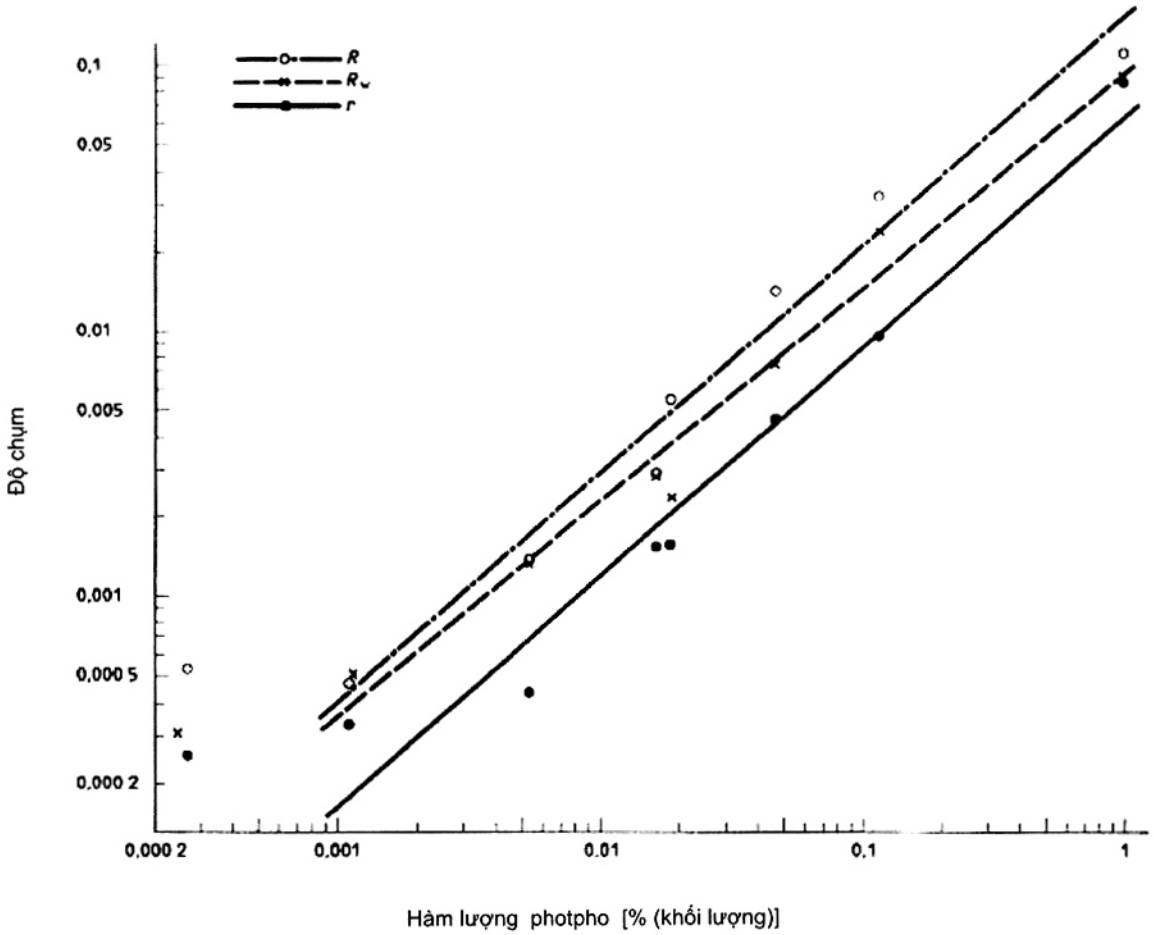
Bảng A.1

Mẫu	Hàm lượng photpho			Độ chụm		
	Công nhận chuẩn	Tìm được		Độ lặp lại r	Độ tái lập	
		$\bar{w}_{s,1}$	$\bar{w}_{s,2}$		R	R_w
AMKO (Sắt tinh khiết)	<0,0002 ¹⁾	0,00027	0,00025	0,00025	0,00053	0,00031
JSS 003-1 (Sắt tinh khiết)	0,0011	0,00110	0,00112	0,00034	0,00048	0,00051
Sandvik 1 (Hợp kim 800)	0,009 ¹⁾	0,00534	0,00519	0,00044	0,00138	0,00135
JK 8F (Thép không gỉ austenit)	0,0176	0,0163	0,0162	0,00152	0,00298	0,00273
Sandvik 2 (Thép không gỉ austenit)	0,022 ¹⁾	0,0186	0,0188	0,00156	0,00578	0,00233
BCS 485 (Thép dụng cụ)	0,046	0,0457	0,0454	0,00480	0,0150	0,00770
ERCM 484-1 (Gang đúc)	0,121	0,1140	0,1152	0,00995	0,0329	0,0248
ERCM 4861 (Gang đúc)	1,00	0,971	0,979	0,0907	0,117	0,0941
$\bar{w}_{p,1}$: trung bình trong ngày						
$\bar{w}_{p,2}$: trung bình khác ngày						
¹⁾ Kết quả không được công nhận chuẩn						

Phụ lục B

(Tham khảo)

Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm



Hình B.1 – Mối tương quan logarit giữa hàm lượng photpho [% (khối lượng)] và độ lặp lại (r) hoặc độ tái lập (R hoặc R_w)

$$\lg r = 0,8740 \lg \bar{w}_{P,1} - 1,166$$

$$\lg R = 0,8603 \lg \bar{w}_{P,1} - 0,812$$

$$\lg R_w = 0,8099 \lg \bar{w}_{P,2} - 1,023$$