

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 8519:2010

ISO 10701:1994

Xuất bản lần 1

**THÉP VÀ GANG - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG LƯU HUỖNH -
PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHỨC XANH METYLEN**

*Steel and iron – Determination of sulfur content –
Methylene blue spectrophotometric method*

HÀ NỘI - 2010

Lời nói đầu

TCVN 8519:2010 hoàn toàn tương với ISO 10701:1994.

TCVN 8519:2010 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 lưu huỳnh - Phương pháp quang phổ phức xanh metylen

Steel and iron – Determination of sulfur content – Methylene blue spectrophotometric method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp quang phổ phức xanh metylen để xác định hàm lượng lưu huỳnh trong thép và gang.

Phương pháp này áp dụng cho hàm lượng lưu huỳnh trong phạm vi 0,0003% (khối lượng) và 0,010% (khối lượng). Tuy nhiên niobi, silic, tantan và titan cản trở việc xác định lưu huỳnh.

Tùy thuộc vào hàm lượng nguyên tố cản trở, sử dụng khối lượng mẫu thử và phạm vi áp dụng như trong Bảng 1.

Bảng 1

| Hàm lượng nguyên tố cản lớn nhất cho phép % (khối lượng) | | | | Khối lượng mẫu g | Các phạm vi áp dụng Δw_s % (khối lượng) |
|--|-----|-----|-----|------------------------|---|
| Nb | Si | Ta | Ti | | |
| 0,5 | 1,0 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | 0,0003 đến 0,0010 |
| 1,0 | 2,0 | 0,6 | 2,0 | 0,50 | 0,0010 đến 0,010 |

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 8519:2010

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 mẫu phân tích trong hỗn hợp axit clohydric và axit nitric.

Làm bốc hơi bằng axit pecloric đến xuất hiện khói trắng để loại hết axit clohydric và axit nitric.

Hoà tan muối trong axit clohydric. Làm phát sinh hidro sunfua bằng cách dùng hỗn hợp axit iothydic và axit hypophosphorơ khử trong bầu khí quyển nitơ, chưng cất và hấp thụ vào dung dịch kẽm axetat.

Tạo phức xanh metylen bằng cách cho tác dụng với dung dịch N,N-dimetyl-p-phenylendiamin và dung dịch sắt (III).

Đo quang phổ trên máy quang phổ tại bước sóng 665 nm.

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, nếu không có ý kiến nào khác, thì chỉ sử dụng thuốc thử có độ tinh khiết phân tích có hàm lượng lưu huỳnh rất thấp và chỉ dùng nước mới cất, tinh khiết bậc hai như quy định trong TCVN 4851 (ISO 3696).

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

4.2 Axit clohydric ($\rho = 1,19$ g/ml, dung dịch pha loãng 1+15).

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

4.4 Axit bromhydric ($\rho = 1,48$ g/ml)

4.5 Hỗn hợp axit clohydric và axit nitric

Trộn đều một thể tích axit clohydric (4.1) và một thể tích axit nitric ($\rho = 1,4$ g/ml).

Pha chế ngay trước khi dùng.

4.6 Dung dịch chất khử

Rót 200 ml axit iohydric (57% (khối lượng)) và 50 ml axit hypophosphoro (50%) vào dụng cụ tinh chế (xem Hình 1). Sục khí nitơ (4.12) với tốc độ dòng khí 100 ml/min trong 10 min để khuấy đều hỗn hợp axit và đẩy hết không khí ra khỏi hệ thống. Bật công tắc thiết bị đun điện bao quanh. Đun đến sôi và để cho sôi nhẹ trong 120 min ở nhiệt độ 115 °C luôn có khí nitơ đi qua. Khi quá trình làm sạch kết thúc (xem 10.3), tắt thiết bị đun điện bao quanh. Làm nguội dung dịch và bảo quản trong bình nâu.

4.7 Dung dịch hấp thụ

Hoà tan 5 g kẽm axetat [(CH₃COO)₂Zn.2H₂O] trong 400 ml nước cất. Thêm vào 200 ml dung dịch natri hydroxyt (30 g/l) và 70 g amoni clorua sau đó pha loãng bằng nước đến 1000 ml.

4.8 Sắt, dung dịch 10 g/l

Dùng cân có độ chính xác 0,01 g, cân 1,00 g sắt tinh khiết không chứa lưu huỳnh ở dạng sunfat. Chuyển vào cốc 300 ml, thêm vào 20 ml axit clohydric ($\rho = 1,19$ pha loãng 1+1) đầy mặt kính đồng hồ và đun nóng để hoà tan và đun sôi trong 10 min. Cho vào từng giọt 2 ml axit nitric ($\rho = 1,40$ g/ml) để oxy hoá sắt. Đun sôi để loại bỏ nitơ oxit và làm nguội đến nhiệt độ phòng. Chuyển vào bình định mức 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

4.9 Sắt (III) clorua, dung dịch

Hoà tan 1 g sắt (III) clorua ngậm 6 phân tử nước (FeCl₃.6H₂O) trong 40 ml nước. Thêm vào 10 ml axit clohydric (4.1) và pha loãng bằng nước đến 100 ml.

4.10 N,N Dimetyl-p-phenylendiamin trong môi trường axit clohydric

Hoà tan 0,5 g N,N Dimetyl-p-phenylendiamin clorua [NH₂C₆H₄N(CH₃)₂.2HCl] trong 100 ml nước. Thêm vào 230 ml axit clohydric (4.1) và pha loãng bằng nước đến 500 ml.

4.11 Lưu huỳnh, dung dịch tiêu chuẩn

4.11.1 Dung dịch gốc, tương ứng 1 g S trên lít.

Dùng cân có độ chính xác 0,0001 g, cân 5,4352 g kali sunfat (hàm lượng tối thiểu 99,5% (khối lượng)) đã được sấy khô trước đó ở 110 °C trong 2 h và làm nguội đến nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm.

Hoà tan trong nước và chuyển định lượng vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch gốc chứa 1 mg S.

4.11.2 Dung dịch tiêu chuẩn A, tương ứng 10 mg S trên lít

Hút 10 ml dung dịch gốc (4.11.1) cho vào bình định mức 1000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn chứa 10 µg S.

4.11.3 Dung dịch tiêu chuẩn B, tương ứng 1 mg S trên lít

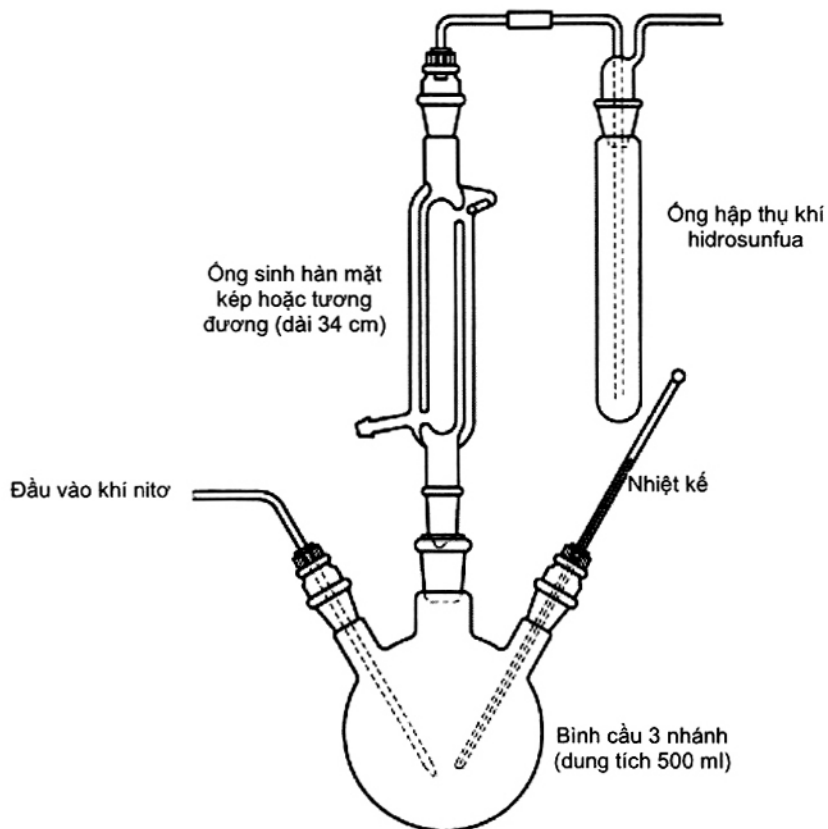
TCVN 8519:2010

Hút 10 ml dung dịch gốc (4.11.2) cho vào bình định mức 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Pha chế trước khi dùng.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn chứa 1 μg S.

4.12 Khí nitơ



Hình 1 - Ví dụ về một dụng cụ để làm sạch hỗn hợp khí

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 Dụng cụ để khử và chưng cất

Bộ dụng cụ để khử và chưng cất được trình bày trong Hình 2. Sử dụng các đầu nối thủy tinh nút mài phải thật kín khít. Khi dụng cụ sử dụng lần đầu hoặc sau một khoảng thời gian dài không dùng đến,

phải tiến hành thử nghiệm bằng thí nghiệm trắng nhiều lần đến khi thu được kết quả có giá trị ổn định.

5.1.1 Bình phân huỷ mẫu, thể tích 300 ml.

5.1.2 Ống sinh hàn, chiều dài 150 mm.

5.1.3 Bình rửa khí, thể tích 150 ml.

5.1.4 Bình hấp thụ, bình định mức một vạch mức, dung tích 20 ml hoặc 100 ml.

5.2 Máy quang phổ, được trang bị để độ hấp thụ quang ở bước sóng 665 nm.

6 Lấy mẫu

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

7 Cách tiến hành

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

7.1 Khối lượng mẫu

Cân các khối lượng nêu dưới đây tùy thuộc vào hàm lượng lưu huỳnh dự tính.

a) Hàm lượng lưu huỳnh từ 0,0003% (khối lượng) đến 0,0010% (khối lượng), khối khối lượng mẫu 1,00 g;

b) Hàm lượng lưu huỳnh từ 0,0010% (khối lượng) đến 0,010% (khối lượng), khối khối lượng mẫu 0,50 g.

7.2 Thí nghiệm trắng

Xác định song song và tuần tự theo cùng một phương pháp, tiến hành thử thí nghiệm trắng với cùng số lượng của tất cả các thuốc thử. Tốt nhất là, kết quả phân tích thí nghiệm trắng không vượt quá 0,7 µg S đối với hàm lượng lưu huỳnh dưới 0,001 % hoặc 1,5 µg S đối với hàm lượng lưu huỳnh từ 0,001 % (khối lượng) đến 0,01% (khối lượng).

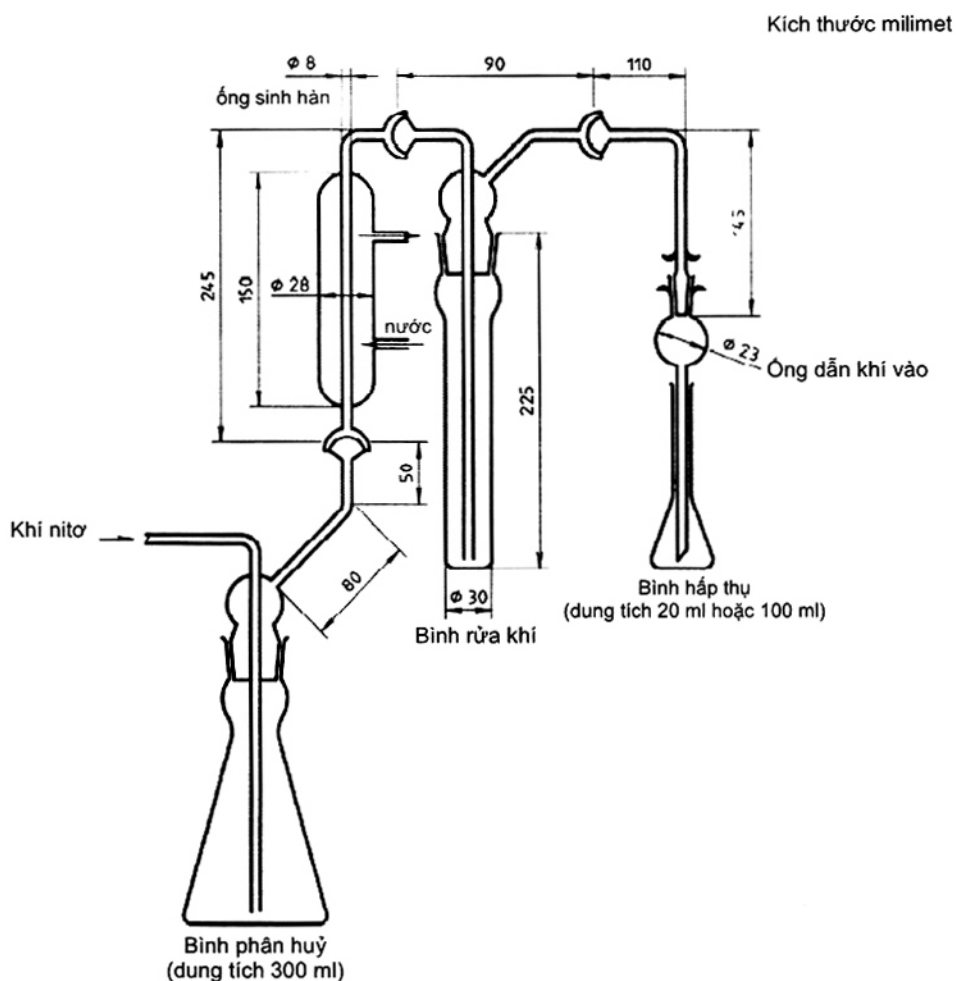
7.3 Cách xác định

7.3.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu thử

Chuyển khối lượng mẫu phân tích (7.1) vào trong bình nón phân huỷ mẫu (5.1.1). Cho vào 15 ml hỗn hợp của axit clohydric và axit nitric (4.5). Sau khi để yên ở nhiệt độ phòng trong 30 min, đun nóng từ từ đến khi hỗn hợp axit ngừng tác dụng.

Tiếp đó dùng pipet cho vào 5,0 ml axit pecloric (4.3) và 1,0 ml dung dịch sắt (4.8), đun cho bốc hơi đến khi xuất hiện khói trắng. Sau khi làm nguội, cho 5 ml axit clohydric (4.1). (Xem điều 9 về sự thay đổi có thể của phương pháp này). Đun nóng và làm bay hơi tiếp lần nữa trên bếp điện ở nhiệt độ 300 °C đến khi bốc khói. Tiếp tục làm bốc hơi đến khi không còn khói trắng của axit pecloric và cô đến khô.

Sau khi làm nguội, thêm 10 ml axit clohydric (4.1), đun cho tan muối và làm nguội đến nhiệt độ phòng.



Hình 2 - Ví dụ về một dụng cụ khử và chưng cất

7.3.2 Khử và chưng cất

Cho 20 ml dung dịch chất khử (4.6) vào bình phân huỷ (5.1.1) và để yên trong 10 min.

Đổ 30 ml nước vào bình rửa khí (5.1.3). Cho một thể tích thích hợp dung dịch hấp thụ (4.7) vào trong bình hấp thụ (5.1.4) phù hợp với hàm lượng lưu huỳnh sẽ được xác định, như sau:

- Đối với hàm lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 0,0010% (khối lượng), cho 10 ml dung dịch hấp thụ (4.7) vào trong bình nón hấp thụ 20 ml.
- Đối với hàm lượng lưu huỳnh từ 0,0010 % (khối lượng) đến 0,010 % (khối lượng), cho 50 ml dung dịch hấp thụ (4.7) vào trong bình nón hấp thụ 100 ml.

Nổi ống sinh hàn đã có nước chảy qua (5.1.2) với bình phân hủy mẫu (5.1.1) chứa dung dịch mẫu phân tích. Cho khí nitơ (4.12) thổi qua thiết bị với tốc độ 100 ml/min như được nêu trong Hình 2. Đun nóng dung dịch mẫu phân tích đến nhiệt độ 114 °C đến 118 °C trong 30 min. Điều này thường được thực hiện bằng cách lắp đặt một bếp điện có nhiệt độ 250 °C (xem 10.2). Các khí sinh ra được nitơ kéo theo qua bình rửa (5.1.3) tới bình hấp thụ.

7.3.3 Lên màu dung dịch

7.3.3.1 Đối với hàm lượng lưu huỳnh dưới 0,001% (khối lượng)

Tháo rời bình hấp thụ 20 ml (5.1.4) và ống dẫn khí vào khỏi bộ chưng cất. Giữ nguyên đầu ống trong dung dịch hấp thụ, dùng micropipet cho 1,0 ml axit clohydric (4.2) từ đầu trên của ống để rửa bề mặt trong ống, tiếp đó rửa bằng 1 ml nước.

Tháo rời ống dẫn khí vào, lắc xoay nhẹ bình hấp thụ 20 ml, để yên 20 min ở 25 °C trong một máy ổn định nhiệt (thermostat). Tiếp theo cho 2,0 ml dung dịch (4.10) N,N Dimetyl-p-phenylendiamin (4.10) vào bình hấp thụ (5.1.4) và lắc nhẹ. Ngay lập tức cho vào 0,4 ml dung dịch sắt (III) clorua (4.9) và lắc mạnh trong 1 min. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ. Để yên 15 min.

7.3.3.2 Đối với hàm lượng lưu huỳnh từ 0,001% (khối lượng) đến 0,010 % (khối lượng)

Tháo rời bình hấp thụ 100 ml (5.1.4) và ống dẫn khí vào khỏi bộ chưng cất. Giữ nguyên đầu ống trong dung dịch hấp thụ, dùng micropipet cho 1,0 ml axit clohydric (4.2) từ đầu trên của ống để rửa bề mặt trong ống, tiếp đó rửa bằng 1 ml hoặc 2ml nước.

Tháo rời ống dẫn khí vào, lắc xoay nhẹ bình hấp thụ 100 ml, để yên 20 min ở 25 °C trong một máy ổn định nhiệt (thermostat). Tiếp theo cho 10,0 ml dung dịch (4.10) N,N Dimetyl-p-phenylendiamin (4.10) vào bình hấp thụ (5.1.4) và lắc nhẹ. Ngay lập tức cho vào 2 ml dung dịch sắt (III) clorua (4.9) và lắc mạnh trong 1 min. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ. Để yên 15 min.

7.3.4 Đo quang phổ

7.4.3.1 Đối với hàm lượng lưu huỳnh dưới 0,001% (khối lượng)

Tiến hành đo quang phổ với cuvet có chiều dày quang học 1 cm tại bước sóng 665 nm sau khi điều chỉnh máy quang phổ (5.2) về số 0 so với nước.

7.4 Xây dựng đường chuẩn

7.4.1 Chuẩn bị dung dịch chuẩn

Cho 1,0 ml dung dịch sắt (4.8) vào trong một loạt sáu bình phân hủy mẫu (5.1.1) và thêm vào những thể tích tương ứng dung dịch tiêu chuẩn lưu huỳnh (4.11) như được nêu trong Bảng 2. Tiếp đó thêm 15 ml hỗn hợp axit clohydric và axit nitric (4.5) và 5 ml axit pecloric (4.3) đun nóng và làm bay hơi đến

TCVN 8519:2010

thoát khỏi. Thực hiện như miêu tả trong đoạn thứ hai của 7.3.1 từ " Sau khi làm nguội, thêm...." đến hết 7.3.3.

Bảng 2

| Hàm lượng lưu huỳnh % | Thể tích dung dịch tiêu chuẩn A (4.11.2) ml | Thể tích dung dịch tiêu chuẩn B (4.11.3) ml | Khối lượng lưu huỳnh tương ứng mg |
|--------------------------|--|--|---|
| Đến 0,0010 | - | 0 ¹⁾ | 0 |
| | - | 1,0 | 1,0 |
| | - | 3,0 | 3,0 |
| | - | 5,0 | 5,0 |
| | - | 7,5 | 7,5 |
| | - | 10,0 | 10,0 |
| Từ 0,0010 đến 0,010 | 0 ¹⁾ | - | 0 |
| | 0,5 | - | 5 |
| | 1,0 | - | 10 |
| | 2,0 | - | 20 |
| | 3,0 | - | 30 |
| | 5,0 | - | 50 |

1) Mẫu chuẩn "không"

7.4.2 Đo quang phổ

7.4.2.1 Đối với hàm lượng lưu huỳnh dưới 0,001% (khối lượng)

Tiến hành đo quang phổ với cuvet có chiều dày 1 cm tại bước sóng 665 nm, sau khi điều chỉnh máy quang phổ (5.2) về số 0 so với mẫu chuẩn "không" (xem Bảng 2).

7.4.3.2 Đối với hàm lượng lưu huỳnh từ 0,001% (khối lượng) đến 0,010 % (khối lượng)

Tiến hành đo quang phổ với cuvet có chiều dày 1 cm tại bước sóng 665 nm, sau khi điều chỉnh máy quang phổ (5.2) về số 0 so với mẫu chuẩn "không" (xem Bảng 2).

7.4.3 Vẽ đồ thị chuẩn

Dựng đồ thị chuẩn bằng cách vẽ độ hấp thụ quang tương ứng so với nồng độ lưu huỳnh tính ra microgram trên 20 ml (xem 7.3.3.1) hoặc trên 100 ml của dung dịch đã lên màu (xem 7.3.3.2).

8 Tính toán kết quả

8.1 Phương pháp tính toán

Chuyển đổi độ hấp thụ quang đo được (7.4.3) của dung dịch mẫu phân tích được lên màu (xem 7.3.3.1 hoặc 7.3.3.2) ra khối lượng microgram lưu huỳnh tương ứng sử dụng đồ thị chuẩn (7.4.3).

Hàm lượng lưu huỳnh, w_s , biểu thị bằng phần trăm theo khối lượng được tính bằng công thức sau:

$$w_s = (m_{s,1} - m_{s,0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{100}{m}$$

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

Trong đó:

$m_{s,0}$ là khối lượng lưu huỳnh trong dung dịch thí nghiệm trắng, tính bằng microgram;

$m_{s,1}$ là khối lượng lưu huỳnh trong dung dịch thử, tính bằng microgram;

m là khối lượng 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 11 hoặc 13 phòng thí nghiệm, sử dụng 16 mức lưu huỳnh, mỗi một phòng thí nghiệm phân tích xác định 3 kết quả cho từng mức lưu huỳnh (xem chú thích 1 và 2).

Các mẫu phân tích sử dụng được thống kê trong Bảng A.1.

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

Dữ liệu thu được biểu thị mối quan hệ logarit giữa hàm lượng lưu huỳnh và độ lặp lại (r) và độ tái lập (R và R_w) của kết quả mẫu phân tích (xem chú thích 3) cũng như tóm tắt ở Bảng 3. Biểu diễn bằng đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm được trình bày trong Hình B.1.

Bảng 3

| Hàm lượng lưu huỳnh % (khối lượng) | Độ lặp lại r | Độ tái lập | |
|---------------------------------------|-------------------|------------|---------|
| | | R | R_w |
| 0,0003 | 0,00008 | 0,00017 | 0,00011 |
| 0,0005 | 0,00011 | 0,00023 | 0,00014 |
| 0,0010 | 0,00017 | 0,00037 | 0,00021 |
| 0,0020 | 0,00027 | 0,00060 | 0,00031 |
| 0,0050 | 0,00047 | 0,00111 | 0,00051 |
| 0,0100 | 0,00072 | 0,00171 | 0,00074 |

TCVN 8519:2010

CHÚ THÍCH :

1. 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.
2. 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 1 trên, sử dụng cùng thiết bị nhưng với đường chuẩn mới.
3. Từ những kết quả của ngày 1, độ lặp lại (r) và độ tái lập (R) đã được tính sử dụng phương pháp quy định trong TCVN 6910 (ISO 5725). 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).

9 Trường hợp đặc biệt

Đối với mẫu phân tích có chứa selen, cần thay đổi ý trong dòng thứ 3 đến dòng thứ 5 trong đoạn thứ 2 của 7.3.1 thành "Sau khi làm nguội, cho 5 ml axit clohydric (4.1) và 5 ml axit bromhydric (4.4). Đun nóng lần nữa và làm bay hơi đến xuất hiện khói trắng và đến khi khô tuyệt đối trên bếp điện ở nhiệt độ 300 °C".

10 Những chú thích về phương pháp

10.1 Do phương pháp cực kỳ nhạy, nên điều quan trọng là cần loại trừ nguồn gây ô nhiễm lưu huỳnh. Trong thực tế, thật sự hữu ích khi có một phòng dành riêng cho phân tích lưu huỳnh ở dạng này. Nếu nhân viên phân tích lựa chọn thử nghiệm hai thí nghiệm trắng thuốc thử, thì mẫu có kết quả thấp hơn thường dùng làm mẫu chỉnh sửa. Có thể nhận biết sự ô nhiễm của lưu huỳnh không còn đáng kể khi sử dụng các bình nón mới được rửa kỹ bằng nước cường toan.

Điều cơ bản là việc thao tác tất cả các mẫu được thực hiện trong một bầu khí quyển của phòng thí nghiệm thật sự trong sạch, tức là không có khói của axit sunfuric và bất kỳ hơi hoặc bụi chứa lưu huỳnh hay hợp chất của lưu huỳnh.

Để giữ thí nghiệm trắng có lưu huỳnh thấp và không đổi (tức là $\chi = 0,50 \mu\text{g}$ và $\sigma = 0,15 \mu\text{g}$ lưu huỳnh), phải đặc biệt chú ý khi lựa chọn các loại axit sử dụng, nhưng không đòi hỏi phải dùng phương pháp chưng cất.

10.2 Về phương diện hoá học, việc khử lưu huỳnh ở dạng sunfat sang hydrô sunfua là một phản ứng khó thực hiện. Để đảm bảo chuyển đổi hoàn toàn lưu huỳnh, điều kiện phản ứng phải được khống chế chặt chẽ. Nhiệt độ khử lý tưởng là từ 114 °C đến 118 °C. Nếu dung dịch khử quá loãng do việc hoà tan mẫu, điểm sôi bị giảm dẫn đến động lực quá trình khử phát triển chậm. Ở nhiệt độ trên 120 °C, hỗn hợp axit có dấu hiệu phân huỷ của axit hypophosphoro và sự tạo thành photphin tăng lên.

Để bếp điện có nhiệt độ yêu cầu phải xác định sơ bộ trước bằng một thí nghiệm trắng với một nhiệt kế được nhúng vào dung dịch đun.

10.3 Để kiểm tra tinh hiệu quả của việc làm sạch, nối với ống thu lưu huỳnh sunfua (xem Hình 1) có chứa 10 ml dung dịch hấp thụ (4.7) và liên tục đun nóng trong 30 min.

Tháo ống hấp thụ. Lên màu theo như dòng thứ hai đến dòng dòng thứ 10 trong 7.3.3.1, sử dụng nút mài thủy tinh nắp kín khi cần. Pha loãng đến 20 ml bằng cách thêm vào 8 ml nước và lắc kỹ. Để yên trong 15 min.

Tiến hành đo quang phổ với cuvet dày 1 cm tại bước sóng 665 nm sau khi đã hiệu chỉnh máy về số 0 so với nước.

Việc làm sạch là hoàn toàn khi kết quả độ hấp thụ quang đo được nằm dưới 0,055 (tương ứng với 1 µg S).

11 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 sử dụng viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) Kết quả và hình thức chúng được 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 3 là kết quả từ việc thử nghiệm phân tích quốc tế được tiến hành trong năm 1989 và 1991 trên 12 mẫu thép và bốn mẫu sắt tinh khiết ở 9 quốc gia do 11 hoặc 13 phòng thí nghiệm thực hiện. Kết quả đối chứng được thông báo trong tài liệu ISO/TC17/SC 1 N 839, tháng 3 năm 1990 và tài liệu ISO/TC17/SC 1 N 915, tháng 2 năm 1992. Biểu diễn bằng đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm được trình bày trong Phụ lục B.

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

Bảng A1

| Mẫu | Hàm lượng lưu huỳnh | | | Độ chụm | | |
|------------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|--------------|---------------------------|----------------|
| | công nhận chuẩn | Tìm được | | Độ lặp lại r | Độ tái lập R _w | |
| | | $\bar{W}_{s,1}$ | $\bar{W}_{s,2}$ | | R | R _w |
| 1) JSS 002-2 (sắt tinh khiết) | 0,00008 | 0,00008 | 0,00009 | 0,00006 | 0,00010 | 0,00009 |
| 2) JSS 002-2 (sắt tinh khiết) | 0,0004 | 0,00042 | 0,00042 | 0,00010 | 0,00016 | 0,00016 |
| 3) ERCM 096-1 (thép không hợp kim) | 0,0009 | 0,00084 | 0,00084 | 0,00017 | 0,00032 | 0,00023 |
| 4) JSS 244-4 (thép không hợp kim) | 0,0015 | 0,00154 | 0,00155 | 0,00024 | 0,00077 | 0,00040 |
| 5) JSS 240-8 (thép không hợp kim) | 0,0060 | 0,00573 | 0,00569 | 0,00082 | 0,00112 | 0,00078 |
| 6) ERCM 480-1 (gang đúc) | 0,0086 | 0,00817 | 0,00819 | 0,00107 | 0,00203 | 0,00095 |
| 7) NBS 348a (thép không gỉ) | 0,0007 | 0,00053 | 0,00052 | 0,00011 | 0,00039 | 0,00009 |
| 8) JSS 654-10 (thép không gỉ) | 0,0007 | 0,00064 | 0,00062 | 0,00013 | 0,00029 | 0,00010 |
| 9) JSS 611-8 (thép gió) | 0,0013 | 0,00133 | 0,00134 | 0,00016 | 0,00053 | 0,00023 |
| 10) ECRM 191-1 (thép cao silic) | 0,0017 | 0,00193 | 0,00189 | 0,00041 | 0,00144 | 0,00072 |
| 11) ECRM 285-1 (thép hợp kim cao) | 0,0024 | 0,00214 | 0,00211 | 0,00041 | 0,00076 | 0,00028 |
| 12) ECRM 481-1 (gang cầu) | 0,004 | 0,00324 | 0,00320 | 0,00053 | 0,00169 | 0,00041 |
| 13) JSS 650-9 (thép không gỉ) | 0,0053 | 0,00538 | 0,00540 | 0,00062 | 0,00087 | 0,00039 |
| 14) ECRM 235-1 (thép hợp kim cao) | 0,0072 | 0,00681 | 0,00680 | 0,00016 | 0,00063 | 0,00033 |
| 15) JSS 654-7 (thép không gỉ) | 0,0093 | 0,00912 | 0,00906 | 0,00042 | 0,00158 | 0,00057 |
| 16) NBS 339 (thép không gỉ Se) | 0,013 ¹⁾ | 0,0125 | 0,0124 | 0,00125 | 0,00313 | 0,00108 |

\bar{W}_1 : trung bình trong ngày
 \bar{W}_2 : trung bình khác ngày

1) Khối lượng mẫu = 0,25 g

CHÚ THÍCH 4 : Bốn mẫu này được bỏ qua do việc tính hồi quy vì các lý do sau :

Mẫu 1) (sắt tinh khiết): hàm lượng lưu huỳnh nhỏ hơn giới hạn dưới của phương pháp.

Mẫu 7) (thép không gỉ): hàm lượng titan 2,1 % (khối lượng).

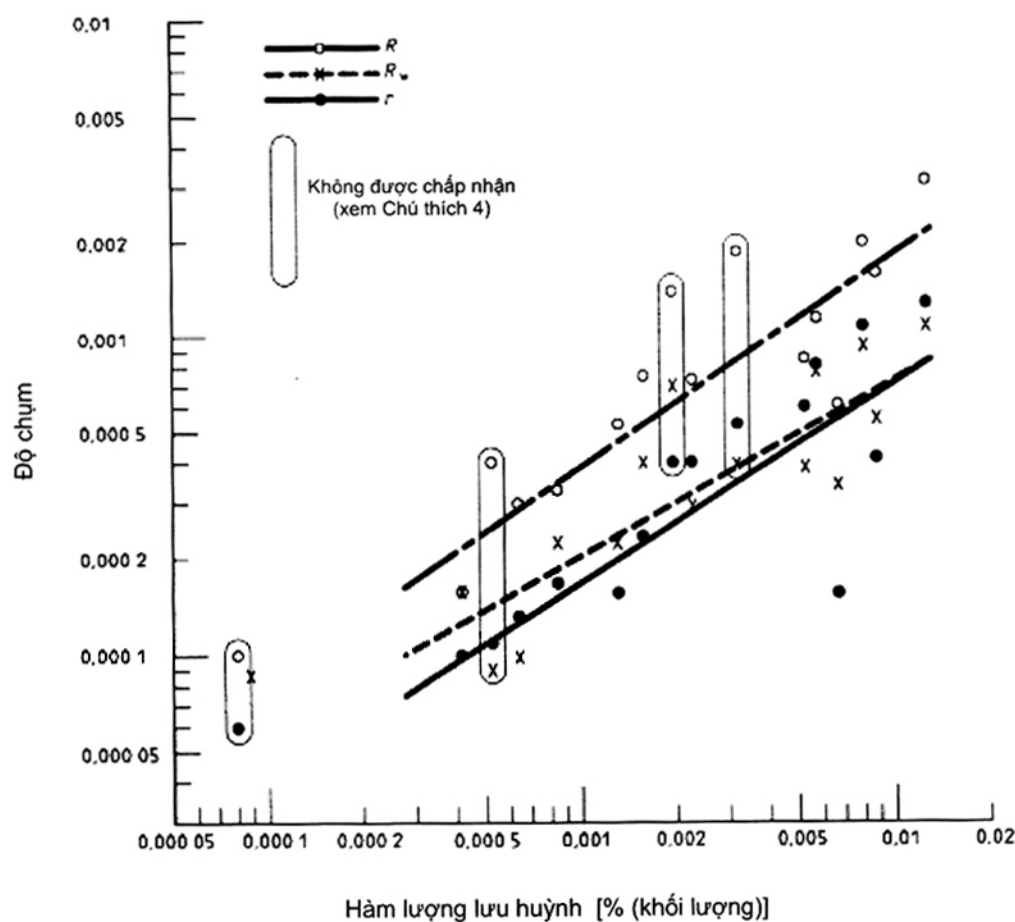
Mẫu 10) (thép cao silic) : hàm lượng silic 3,7 % (khối lượng).

Mẫu 12) (gang cầu): hàm lượng silic 2,3 % (khối lượng).

Phụ lục B

(Tham khảo)

Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm



$$\lg r = 0,6224 \lg \bar{w}_{s,1} - 1,8955$$

$$\lg R = 0,6756 \lg \bar{w}_{s,1} - 1,4005$$

$$\lg R_w = 0,5467 \lg \bar{w}_{s,2} - 2,0368$$

Trong đó:

$\bar{w}_{s,1}$ là hàm lượng lưu huỳnh trung bình, tính bằng phần trăm, có được trong ngày,

$\bar{w}_{s,2}$ là hàm lượng lưu huỳnh trung bình, tính bằng phần trăm, có được giữa các ngày,

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