

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 8510:2010

ISO 17058:2004

Xuất bản lần 1

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

*Steel and iron – Determination of arsenic content –
Spectrophotometric method*

HÀ NỘI - 2010

Lời nói đầu

TCVN 8510:2010 hoàn toàn tương với ISO 17058:2004.

TCVN 8510:2010 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 asen – Phương pháp quang phổ

*Steel and iron – Determination of arsenic content –
Spectrophotometric method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng asen trong thép và gang sử dụng phương pháp trắc quang sau khi chưng cất.

Phương pháp này áp dụng cho hàm lượng asen trong phạm vi 0,000 5% (khối lượng) và 0,1 0 % (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 1811:2008 (ISO 14284:1996), *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 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.*

TCVN 8510:2010

3 Nguyên tắc

Hoà tan khối lượng mẫu trong hỗn hợp axit clohydric và axit nitric

Đun nóng lâu với axit sunfuric đến khi bay hết khói trắng.

Khử arsen bằng của hydrazin sunfat và kali bromua, sau đó tách bằng chưng cất arsen(III) clorua, hấp thụ trong dung dịch axit nitric mà tại đó As(III) bị oxy hoá trở về trạng thái hoá trị năm As(V).

Tạo phức màu xanh molipden giữa amoni molipdat và arsen rồi khử bằng hydrazin sunfat.

Đo quang phổ ở bước sóng 840 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 hạng 3 như được quy định trong TCVN 4851 (ISO 3696).

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 3 + 1.

4.4 Hỗn hợp axit

Cho một thể tích axit nitric (4.2) vào bốn thể tích axit clohydric (4.1)

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

4.6 Axit sunfuric, $\rho = 1,84$ g/ml, dung dịch pha loãng 1 + 1

Trong khi vừa làm nguội bằng nước, vừa khuấy đều, rót từng lượng nhỏ, một thể tích axit sunfuric (4.5) vào cùng một thể tích nước tương ứng.

4.7 Axit sunfuric, $\rho = 1,84$ g/ml, dung dịch pha loãng 1 + 6

Trong khi vừa làm nguội bằng nước, vừa khuấy đều, rót từng lượng nhỏ, một thể tích axit sunfuric (4.5) vào sáu thể tích nước.

4.8 Hỗn hợp bột khử

Cân theo tỷ lệ, 2,5 g hydrazin sunfat và 10,0 g kali bromua, cho vào cối sứ và dùng chày nghiền cho mịn và trộn đều để sử dụng.

4.9 Amoni molipdat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dung dịch 10 g/l.

4.10 Hydrazin sunfat, $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$, dung dịch 0,6 g/l

4.11 Asen, dung dịch tiêu chuẩn .

4.11.1 Dung dịch gốc, tương ứng với 0,20 g As trên lít.

Dùng cân có độ chính xác 0,0001 g, cân 0,132 g arsenic trioxid (As_2O_3).

Cho vào cốc 100 ml, cẩn thận cho vào 10 ml axit nitric (4.2), đậy bằng mặt kính đồng hồ, đun nhẹ đến khi tan hết. Thêm vào 2 ml axit sunfuric (4.6), đun một cách cẩn thận để loại các oxit nitơ và sau đó làm bay hơi đến khi khói trắng bốc ra dày đặc.

Lấy cốc khỏi bếp, làm nguội một chút, rửa nắp và thành cốc bằng một ít nước.

Bay hơi một lần nữa đến thoát nhiều khói trắng hơn.

Lấy cốc khỏi bếp, làm nguội và cho vào 10 ml nước, đun nóng nhẹ đến khi tan muối và dung dịch trở nên trong suốt. Làm nguội đến nhiệt độ phòng, chuyển hết dung dịch vào bình định mức 500 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch gốc này chứa 0,20 mg asen.

4.11.2 Dung dịch tiêu chuẩn A, tương ứng với 0,01 g asen trên lít.

Chuyển 25,0 ml dung dịch gốc (4.11.1) vào bình định mức 500 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Pha dung dịch ngay trước khi dùng.

1 ml dung dịch này chứa 10 μ g asen.

4.11.3 Dung dịch tiêu chuẩn B, tương ứng với 0,002 g asen trên lít.

Chuyển 50,0 ml dung dịch gốc (4.11.2) vào bình định mức 250 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Pha dung dịch ngay trước khi dùng.

1 ml dung dịch này chứa 2 μ g asen.

4.12 Kali bromua

5 Thiết bị, dụng cụ

Tất cả dụng cụ 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 dụng và dụng cụ sau đây được dùng.

5.1 Máy quang phổ, phù hợp cho việc đo độ hấp thụ quang của dung dịch ở bước sóng 840 nm với cuvet có chiều dày 40 mm (hoặc 10 mm).

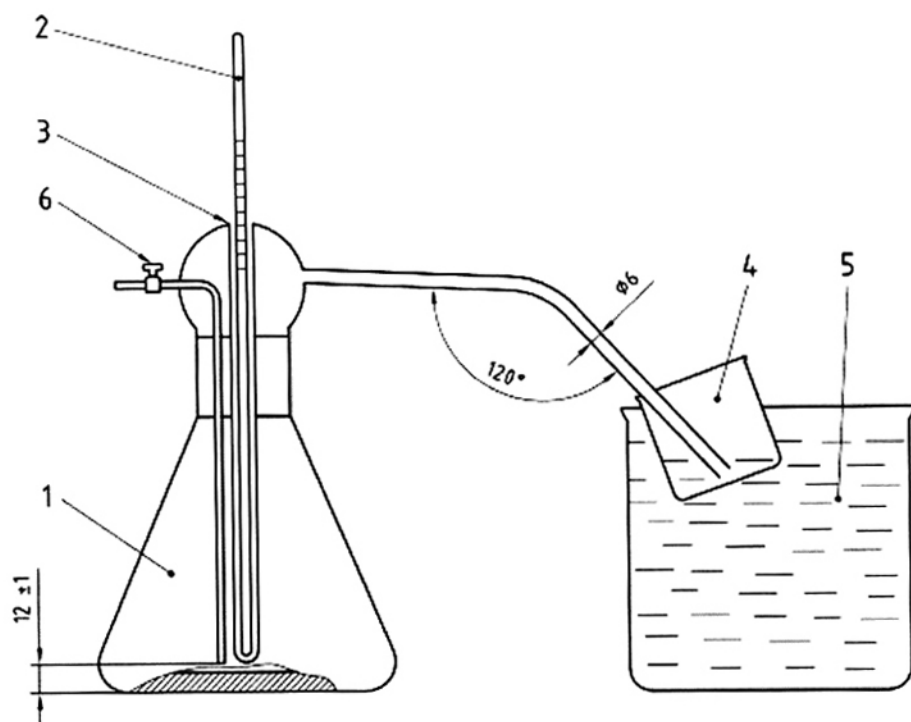
5.2 Bộ chưng cất, xem sơ đồ kèm theo (Hình 1)

6 Lấy mẫu

TCVN 8510:2010

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

Kích thước tính bằng milimét



CHÚ DẪN :

- 1 Bình nón (bình chưng cất), 250 ml;
- 2 Nhiệt kế;
- 3 Ống cảm nhiệt kế;
- 4 Cốc thu, 100 ml;
- 5 Cốc làm nguội, 1000 ml;
- 6 Khoá thuỷ tinh.

Hình 1 - Bộ chưng cất xác định asen

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 theo Bảng 1

Bảng 1 - Khối lượng mẫu phân tích

Hàm lượng asen dự tính % (khối lượng)	Khối lượng mẫu phân tích g
0,000 5 đến 0,001	1,0
0,001 đến 0,006	0,50
0,006 đến 0,100	0,10

7.2 Thí nghiệm trắng

Tiến hành thí nghiệm trắng song song và cùng một phương pháp với việc xác định mẫu phân tích, sử dụng cùng số lượng với tất cả các thuốc thử.

7.3 Tiến hành xác định

7.3.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu phân tích

Chuyển khối lượng mẫu phân tích (xem 7.1) vào trong cốc 150 ml. Cho vào 10 ml đến 20 ml hỗn hợp axit (4.4). Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ và đun nhẹ cho đến khi tan hết.

Làm nguội dung dịch, lấy mặt kính đồng hồ ra và cho vào 20 ml axit sunfuric (4.6). Đậy lại mặt kính đồng hồ có một phạm vi mờ để cho khói thoát ra và bốc cho đến khi khói trắng dày đặc.

7.3.2 Chưng cất

Chuyển hết dung dịch (7.3.1) vào bình chưng cất, tráng sạch nắp đậy và thành cốc vào bình bằng 10 ml nước. Nếu còn muối sunfat không tan, thêm một lượng nhỏ nước, đun nóng đến khi muối tan hết vào dung dịch.

Làm nguội trong nước, thêm vào 10 ml axit clohydric (4.1), 2,0 g bột khử hỗn hợp (4.8) và lắc đều.

Cho 10 ml axit nitric (4.3) vào cốc thu và đặt cốc vào trong cốc làm nguội có chứa nước lạnh.

Lắp ráp bộ chưng cất (5.2). Đun bình chưng cất ở nhiệt độ thấp, chưng cất cho đến khi nhiệt độ lên 125 °C, giữ nguyên quá trình chưng cất trong vòng 6 min đến 10 min. Mờ khoá để tránh dung dịch từ cốc thu bị hút trở lại, lấy bình chưng cất khỏi nguồn nhiệt.

Tráng sạch đầu ống ra bằng một ít nước. Gộp nước đó vào cốc thu. Thêm 3,5 ml axit sunfuric (4.7) và lắc kỹ.

Đặt lại mặt kính đồng hồ có một phạm vi mờ nhỏ để cho khói bốc ra và tiến hành bốc hơi đến khi trắng của axit sunfuric thoát ra dày đặc. Trong quá trình này không được xuất hiện bọt khí.

TCVN 8510:2010

Lấy cốc ra và để cho hơi nguội, rửa mặt kính và thành cốc bằng một ít nước và lại tiến hành bốc hơi đến khói trắng để làm thoát hết các nitơ oxit.

Lấy cốc khỏi nguồn nhiệt và để nguội. Rửa nắp và chuyển dung dịch vào bình định mức 50 ml.

7.3.3 Tạo phức màu

Cho 2,5 ml dung dịch amoni molipdat (4.9) và 2,5 ml dung dịch hydrazin sunfat (4.10) vào bình định mức, thêm nước đến vạch và lắc kỹ. Hâm nóng dung dịch trong 10 min trên bể nước sôi. Lấy bình ra và làm nguội đến nhiệt độ phòng.

7.3.4 Đo quang phổ

Tiến hành đo quang phổ của từng dung dịch ở bước sóng 840 nm sau khi đã điều chỉnh máy quang phổ có độ hấp thụ quang bằng không so với nước sử dụng cuvet 40 mm (hoặc 10 mm).

7.4 Xây dựng đường chuẩn

7.4.1 Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn

Cho vào một loạt bình định mức 50 ml những thể tích dung dịch tiêu chuẩn asen (4.11.2, 4.11.3) như được nêu trong Bảng 2 đối với hàm lượng asen trong phạm vi 0,000 5 % (khối lượng) và 0,030 % (khối lượng) và Bảng 3 cho hàm lượng asen trong phạm vi 0,030 % (khối lượng) và 0,100 % (khối lượng). Thêm 2,5 ml axit sunfuric (4.7) vào mỗi bình.

Thực hiện như đã miêu tả trong 7.3.3.

7.4.2 Đo quang phổ

Tiến hành đo quang phổ của các loạt dung dịch tiêu chuẩn ở bước sóng 840 nm sau khi đã điều chỉnh máy quang phổ có độ hấp thụ quang bằng không so với nước sử dụng cuvet 40 mm (hoặc 10 mm).

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".

Dựng 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 asen.

Dung dịch tiêu chuẩn đối với hàm lượng asen trong phạm vi 0,000 5 % (khối lượng) và 0,030 % (khối lượng), sử dụng cuvet 40 mm được nêu ở Bảng 2.

Bảng 2 – Dung dịch tiêu chuẩn đối với hàm lượng asen trong phạm vi 0,000 5 % (khối lượng) và 0,030 % (khối lượng), sử dụng cuvet 40 mm

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn asen (4.11.3) ml	Khối lượng asen tương ứng μg	Hàm lượng asen của mẫu phân tích. % (khối lượng)		
		Khối lượng 0,10g	Khối lượng 0,50g	Khối lượng 1,00g
0 ^a	0	0	0	0
2,0	4			0,000 4
4,0	8	0,008	0,001 6	0,000 8
6,0	12	0,012	0,002 4	
8,0	16	0,016	0,003 2	
10,0	20	0,020	0,004	
15,0	30	0,030	0,006	

^a Mẫu chuẩn "không"

Dung dịch tiêu chuẩn đối với hàm lượng asen trong phạm vi 0,030 5 % (khối lượng) và 0,100 % (khối lượng), sử dụng cuvet 10 mm được nêu ở Bảng 3.

Bảng 3 – Dung dịch tiêu chuẩn đối với hàm lượng asen trong phạm vi 0,030 % (khối lượng) và 0,100 % (khối lượng), sử dụng cuvet 10 mm

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn asen (4.11.2) ml	Khối lượng asen tương ứng μg	Hàm lượng asen của mẫu phân tích.% (khối lượng) Khối lượng 0,10g
0 ^a	0	0
2,0	20	0,020
4,0	40	0,040
6,0	60	0,060
8,0	80	0,080

TCVN 8510:2010

10,0	100	0,100
a Mẫu chuẩn "không"		

8. Tính toán kết quả

8.1 Phương pháp tính toán

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

Hàm lượng asen, W_{As} , biểu thị bằng phần trăm khối lượng, được tính bằng công thức sau:

$$w_{As} = \frac{(m_0 - m_1)}{m \times 10^6} \times 100$$
$$= \frac{(m_0 - m_1)}{m \times 10^4}$$

Trong đó:

m_0 là khối lượng asen trong mẫu phân tích, tính bằng microgram;

m_1 là khối lượng asen trong 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 được 8 phòng thí nghiệm thực hiện, với 9 mức asen, mỗi phòng thí nghiệm xác định bốn kết quả hàm lượng asen cho từng mức.

CHÚ THÍCH 1: Hai trong bốn kết quả xác định đầu tiên 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 với cùng dụng cụ, điều kiện thao tác giống hệt nhau, cùng một đường chuẩn và một phạm vi thời gian ngắn nhất.

CHÚ THÍCH 2: Kết quả xác định thứ ba được thực hiện tại một thời điểm khác (ở một ngày khác) cũng do chính nhân viên như trong chú thích 1, sử dụng cùng dụng cụ nhưng với đường chuẩn mới

Các mẫu sử dụng và kết quả trung bình nhận được, được thống kê trong Bảng A.2.

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

Các dữ liệu nhận được cho thấy có sự tương quan logarit giữa hàm lượng asen và giới hạn độ lặp lại (r) hoặc giới hạn độ tái lập (R và R_w) của kết quả thử (xem Chú thích 3) như đã được tóm tắt trong Bảng 4. Biểu diễn bằng đồ thị các dữ liệu được trình bày trong Phụ lục B.

CHÚ THÍCH 3: Từ hai kết quả thu được trong ngày 1, sử dụng phương pháp quy định trong TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), tính được độ lặp lại (r) và độ tái lập (R). Từ kết quả đầu tiên trong ngày 1 và kết quả có được trong

ngày 2, sử dụng phương pháp quy định nêu trong TCVN 6910-3 (ISO 5725-3), tính được độ tái lập trong phạm vi phòng thí nghiệm (R_w).

Bảng 4 - Kết quả giới hạn độ lặp lại và giới hạn độ tái lập

Hàm lượng asen % (khối lượng)	Giới hạn độ lặp lại r	Giới hạn độ tái lập	
		R	R_w
0,000 50	0,000 178	0,000 167	0,000 184
0,001 00	0,000 276	0,000 263	0,000 313
0,002 00	0,000 400	0,000 412	0,000 532
0,005 00	0,000 682	0,000 747	0,001 072
0,010 00	0,001 022	0,001 173	0 001 823
0,020 00	0,001 531	0,001 840	0,003 098
0,050 00	0,002 611	0,003 338	0,006 248
0,100 00	0,003 911	0,005 238	0,010 620

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)

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

Các mẫu phân tích đã sử dụng được liệt kê trong Bảng A.1. Kết quả chi tiết hàm lượng arsen có được trong các thử nghiệm có sự hợp tác quốc tế được nêu trong Bảng A.2.

Bảng A.2 là kết quả nhận được từ các thử nghiệm phân tích quốc tế tiến hành trong năm 1999 trên mẫu thép và gang ở 3 quốc gia do 8 phòng thí nghiệm thực hiện.

Kết quả của sự thử nghiệm được báo cáo trong tài liệu ISO/TC 17/SC 1 N 1272 trong năm 2000. Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm được nêu trong Phụ lục B.

Bảng A.1 - Các mẫu phân tích sử dụng

TT	Mẫu	As	C	Si	Mn	Cr	Ni	Khác
1	NIST SRM 2167	0,000 5	0,051	0,026	0,022	0,0015	0,002	Cu 0,001 4; Sn 0,006; Sb 0,002 0
2	GSBH41009-93	0,001 0	3,89	1,58	0,65	0,0081	0,0058	Ti 0,042; Sb 0,000 16
3	GSBH40107-96	0,002 2	0,24	0,24	0,49	0,013	0,015	Cu 0,017
4	JSS 169-7	0,005	0,047	0,21	0,42	(0,1)	0,046	Mo 0,068; Ti (0,01); Sn (0,01)
5	BCS461	0,011	0,082	0,44	0,64	15,20	6,16	
6	NIST SRM 50c	0,022	0,719	0,311	0,342	4,13	0,069	V 1,16; W 18,44
7	GBW 01361	0,037	0,318	0,325	0,348	1,93	0,204	Mo 1,19; V 0,301; Sn 0,014; Sb 0,008 6
8	BCS453	0,052	0,210	0,36	-	0,24	0,114	Cu 0,15; Sn 0,019 ; Ti 0,016; W 0,30
9	BYSC 18201-94	0,092	0,076	1,64	1,10	0,013	0,025	Mo 0,020; Nb 0,012; Sn 0,009 3; Pb 0,003 8

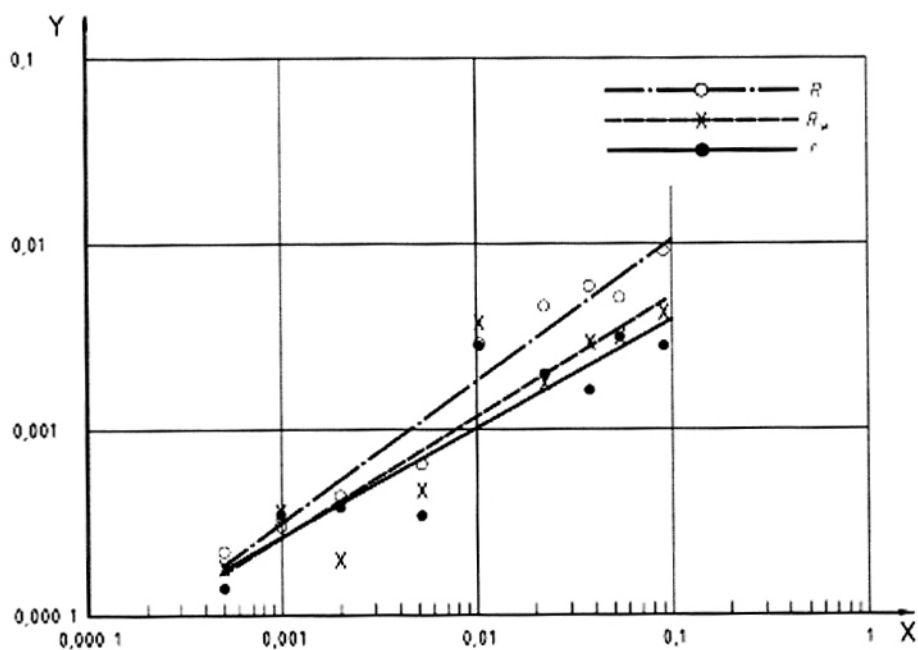
Bảng A.2 - Kết quả chi tiết nhận được trong sự thử nghiệm quốc tế

T T	Mẫu	Hàm lượng arsen % (khối lượng)			Dữ liệu chụm		
		Công nhận	Tìm được	Tìm được	Giới hạn lặp lại <i>r</i>	Giới hạn độ tái lập	
			$\bar{w}_{As,1}$	$\bar{w}_{As,2}$		<i>R</i>	<i>R_w</i>
1	NIST SRM 2167	0,000 5	0,000 517	0,000 500	0,000 140	0,000 181	0,000 221
2	GSBH41009-93	0,001 0	0,001 000	0,000 985	0,000 349	0,000 360	0,000 302
3	GSBH40107-96	0,002 2	0,001 983	0,001 983	0,000 379	0,000 198	0,000 437
4	JSS 169-7	0,005	0,005 13	0,005 19	0,000 343	0,000 469	0,000 648
5	BCS461	0,011	0,010 0	0,010 3	0,002 800	0,003 757	0,002 892
6	NIST SRM 50c	0,022	0,022 3	0,022 2	0,001 980	0,001 771	0,004 606
7	GBW 01361	0,037	0,037 4	0,037 75	0,001 617	0,002 914	0,005 879
8	BCS453	0,052	0,054 0	0,053 9	0,003 130	0,003 130	0,005 099
9	BYSC 18201-94	0,092	0,090 7	0,090 9	0,002 800	0,004 246	0,009 116
$\bar{w}_{As,1}$: trung bình trong ngày $\bar{w}_{As,2}$: trung bình khác ngày							

Phụ lục B

(Tham khảo)

Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm



CHÚ DẪN :

X hàm lượng asen, % (khối lượng)

Y Độ chụm, %

$$\log r = 0,5829 \log \bar{W}_{As1} - 1,8248$$

$$\log R_w = 0,65 \log \bar{W}_{As2} - 1,6308$$

$$\log R = 0,7654 \log \bar{W}_{As1} - 1,2084$$

Hình B.1 – Mối tương quan logarit giữa hàm lượng asen (\bar{W}_{As1} hoặc \bar{W}_{As2}), giới hạn độ lặp lại (r) và giới hạn độ tái lập R_w và R

Tài liệu tham khảo

[1] 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.*

[2] 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.*

[3] 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.*
