

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 8514:2010

ISO 4946:1984

Xuất bản lần 1

**THÉP VÀ GANG - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ĐỒNG -
PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ 2,2'-DIQUINOLYL**

*Steel and cast iron – Determination of copper
content – 2,2'-Diquinolyl spectrophotometric method-*

HÀ NỘI - 2010

Lời nói đầu

TCVN 8514:2010 hoàn toàn tương với ISO 4946:1984.

TCVN 8514:2010 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 đồng - Phương pháp quang phổ 2,2'-Diquinolyl

*Steel and cast iron – Determination of copper content –
2,2'-Diquinolyl spectrophotometric method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp quang phổ 2,2'-diquinolyl để xác định hàm lượng đồng trong thép và gang.

Phương pháp này áp dụng cho hàm lượng đồng trong phạm vi 0,02 % (khối lượng) đến 5,0 % (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.*

3 Nguyên tắc

Hoà tan khối lượng mẫu phân tích bằng các axit thích hợp.

Bốc khói với axit pecloric để loại các axit clohydric và nitric và làm mất nước axit silixic.

Dùng axit ascorbic khử đồng (II) về đồng (I) trong dung dịch axit clohydric. Tạo phức màu của đồng (I) với 2,2'-diquinolyl.

Đo quang phổ ở bước sóng 545 nm.

TCVN 8514:2010

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, nếu không có thoả thuận nào khác, chỉ sử dụng thuốc thử có độ tinh khiết phân tích và chỉ dùng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương, không chứa đồng.

4.1 Sắt độ tinh khiết cao, chứa 0,001% (khối lượng) đồng hoặc nhỏ hơn.

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

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

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

CHÚ THÍCH: Có thể dùng axit pecloric, $\rho = 1,67$ g/ml, 100 ml axit pecloric, $\rho = 1,54$ g/ml, tương đương với 79 ml axit pecloric, $\rho = 1,67$ g/ml.

4.5 Axit pecloric, dung dịch pha loãng 1 + 7

4.6 Dimetylfomanmid (N,N-dimetylfomamid), ($\rho = 0,994$ g/ml).

4.7 Axit ascorbic, dung dịch 200 g/l.

Hoà tan 20 axit ascorbic trong nước, pha loãng đến 100 ml và lắc kỹ.

Pha dung dịch ngay trước khi dùng.

4.8 2,2'-Diquinoly, dung dịch

Hoà tan 0,60 g 2,2'-diquinoly (cuproin) trong dimetylfomanmid (4.6), pha loãng bằng chính dimetylfomanmid tới 1 lit và lắc kỹ.

Bảo quản dung dịch này trong chai thủy tinh màu tối và để tránh ánh sáng.

4.9 Đồng, dung dịch tiêu chuẩn.

4.9.1 Đồng, dung dịch tiêu chuẩn tương đương với 1,0 g đồng trên lit.

Dùng cân có độ chính xác 0,0001 g, cân 1,0000 g đồng có độ tinh khiết cao và hoà tan trong một thể tích nhỏ nhất axit nitric (4.3).

Đun đến sôi để loại bỏ khí nitơ. Làm nguội và chuyển vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn chứa 1,00 mg Cu.

4.9.2 Đồng, dung dịch tiêu chuẩn tương đương với 0,050 g đồng trên lit

Cho 50 ml dung dịch đồng tiêu chuẩn (4.9.1) vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn chứa 0,05 mg Cu.

5 Thiết bị, dụng cụ

Dụng cụ thông dụng của phòng thí nghiệm và

5.1 Máy quang phổ

6 Lấy mẫu

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

7 Cách tiến hành

CẢNH BÁO:

- a) Hơi axit pecloric có thể gây nổ khi có hơi amoniac, khói nitơ hoặc chất hữu cơ nói chung.
- b) Dimetylfomamid là một chất độc hại và phụ nữ mang thai không được dùng tay chạm vào. Nó phải được thao tác bằng tay đeo găng an toàn trong tủ hút độc.

7.1 Khối lượng mẫu phân tích

Dùng cân có độ chính xác 0,001 g, cân 0,5 g (m) mẫu phân tích.

7.2 Thí nghiệm trắng

Tiến hành thí nghiệm trắng song song với việc phân tích mẫu và theo cùng một phương pháp, sử dụng cùng những lượng cho 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 (7.1) vào cốc 250 ml. Cho vào 10 ml axit clohydric (4.2) và 5 ml axit nitric (4.3), đặt cốc bằng mặt kính đồng hồ và đun cho đến khi ngừng phản ứng.

CHÚ THÍCH: Đối với mẫu có hàm lượng crom cao, trước tiên hoà tan trong axit clohydric (4.2) và khi đã ngừng sủi bọt, tiến hành oxy hoá bằng cách thêm từng giọt axit nitric (4.3).

Cho vào 10 ml axit pecloric (4.4) và bốc hơi cho đến khi thoát khói trắng. Tiếp tục bốc khói trong 3 min.

Làm nguội, hoà tan muối bằng 20 ml nước, chuyển dung dịch vào một bình định mức có dung tích thích hợp (xem Bảng 1) pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Lọc bằng cách gạn qua một giấy lọc khô để loại bất cứ cặn hay kết tủa, thí dụ graphit, axit silixic hoặc axit vonfram. Thu dung dịch lọc vào một cốc khô, vớt bỏ những phần dung dịch lọc đầu tiên.

7.3.2 Lên màu

Lấy một thể tích tuỳ thuộc vào hàm lượng đồng dự tính, như nêu trong Bảng 1.

Bảng 1

Hàm lượng đồng % (khối lượng)	Thể tích dung dịch phân tích (7.3.1), ml	Thể tích phần hút ra ml
0,02 đến 0,3	100	10
0,3 đến 0,6	100	5
0,6 đến 1,5	250	5
1,5 đến 5,0	500	5

Chuyển thể tích hút ra đã chọn vào bình định mức 50 ml. Nếu phần hút ra là 5 ml, thêm vào 5 ml axit pecloric (4.5).

Cho vào theo thứ tự dưới đây, lắc đều sau mỗi lần thêm:

- 5 ml dung dịch axit ascobic (4.7);
- 25 ml dung dịch 2,2'diquinoly (4.8).

Pha loãng đến vạch và lắc kỹ. Làm nguội trong 5 min trên bếp cách thủy ở nhiệt độ 20 °C.

Sau cùng, điều chỉnh lại thể tích và lắc kỹ.

7.3.3 Chuẩn bị dung dịch so sánh

Chuyển một thể tích dung dịch phân tích (7.3.1) giống như thể tích đem lên màu (7.3.2) vào một bình định mức 50 ml. Cho vào theo thứ tự dưới đây, lắc đều sau mỗi lần thêm:

- 5 ml dung dịch axit ascobic (4.7);
- 25 ml dung dịch dimethylfocmamit (4.6).

Pha loãng đến vạch và lắc kỹ. Làm nguội trong 5 min trên bếp cách thủy ở nhiệt độ 20 °C.

Sau cùng, điều chỉnh lại thể tích và lắc kỹ.

7.3.4 Đo quang phổ

Sau khi đã điều chỉnh máy quang phổ (5.1) đến độ hấp thụ quang bằng 0 đối với dung dịch so sánh (7.3.3), tiến hành đo độ hấp thụ quang dung dịch mẫu phân tích ở bước sóng 545 nm, trong cuvet có chiều dày 2 cm.

CHÚ THÍCH: Đối với hàm lượng đồng dưới 0,06 % (khối lượng), nếu độ nhạy của máy quang phổ không đủ với cuvet 2 cm, có thể sử dụng cuvet 4 cm.

7.4 Xây dựng đồ thị chuẩn

7.4.1 Chuẩn bị dung dịch chuẩn

Cho 0,5 g ± 0,01 g sắt có độ tinh khiết cao (4.2) vào một loạt 7 cốc 100 ml và thêm vào 10 ml axit clohydric (4.2). Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ và đun nóng nhẹ đến khi hoà tan, sau đó oxy hoá bằng từng giọt axit nitric (4.3). Dùng pipet cho vào từng cốc tương ứng với những lượng dung dịch đồng tiêu chuẩn (4.9.2) sau đây: 0; 5; 10; 20; 30; 40 và 50 ml.

Thêm vào 10 ml axit pecloric (4.4) và bốc hơi đến khi thoát khói trắng. Tiếp tục bốc trong 3 min.

Làm nguội, hoà tan muối bằng 20 ml nước, chuyển dung dịch vào một bình định mức 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ

Từ mỗi bình định mức lấy 10 ml dung dịch và chuyển vào bình định mức 50 ml tương ứng.

Đề lên màu, thực hiện như đã hướng dẫn trong 7.3.2 bắt đầu từ "Cho vào theo thứ tự dưới đây...".

Nồng độ đồng trong 50 ml dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với 0,5; 1; 2; 3; 4; và 5 µg Cu trên mililit.

7.4.2 Đo quang phổ

Tiến hành đo quang phổ của từng dung dịch tiêu chuẩn (7.4.1) dùng dung dịch chuẩn có 0 ml dung dịch đồng tiêu chuẩn làm dung dịch so sánh phù hợp với các chỉ dẫn nêu trong 7.3.4.

7.4.3 Vẽ đồ thị chuẩn và tính hệ số góc α

Xây dựng đồ thị chuẩn bằng cách vẽ độ hấp thụ quang thực được chuyển đổi ra phép đo trong cuvet 1 cm, so với nồng độ đồng, biểu thị ra microgram trên mililit trong dung dịch được đo. Từ hệ số góc của đường tiêu chuẩn, tính toán hệ số góc (α), nếu nó là đường thẳng.

8 Tính toán kết quả

8.1 Khi đường chuẩn không là đường thẳng

Chuyển đổi độ hấp thụ quang (7.3.4) ra nồng độ tương ứng, biểu thị bằng microgram Cu trên mililit, trong dung dịch mẫu phân tích đã lên màu bằng cách sử dụng đồ thị chuẩn (7.4.3).

Hàm lượng đồng (Cu) biểu thị ra phần trăm khối lượng, được tính bằng công thức sau:

$$\begin{aligned} & (\rho_{Cu,1} - \rho_{Cu,0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_1}{m} \times 100 \\ &= (\rho_{Cu,1} - \rho_{Cu,0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{50}{m} \times 100 \\ &= (\rho_{Cu,1} - \rho_{Cu,0}) \times \frac{5V_0}{10^3 b V_1 m} \end{aligned}$$

Trong đó:

TCVN 8514:2010

- b là độ dày cuvet tính bằng centimet được dùng để đo;
- m là khối lượng mẫu phân tích (7.1), tính bằng gam;
- V_0 là thể tích của dung dịch phân tích (xem 7.3.1), tính bằng mililit;
- V_1 là thể tích của phần dung dịch hút ra, tính bằng mililit;
- V_t là thể tích của dung dịch đã lên màu (xem 7.3.2), tính bằng mililit;
- $\rho_{Cu,0}$ là nồng độ đồng trong dung dịch thí nghiệm trắng đã lên màu (đã chỉnh sửa đối với dung dịch so sánh của nó), tính ra microgram trên mililit;
- $\rho_{Cu,1}$ là nồng độ đồng trong dung dịch mẫu phân tích (đã chỉnh sửa đối với dung dịch so sánh của nó), tính ra microgram trên mililit.

8.2 Khi đường chuẩn là đường thẳng

Hàm lượng đồng (Cu), biểu thị ra phần trăm khối lượng, được tính bằng công thức sau:

$$\begin{aligned} & \frac{A_1 - A_0}{\alpha} \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_t}{m} \times 100 \\ &= \frac{A_1 - A_0}{\alpha} \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{50}{m} \times 100 \\ &= \left(\frac{A_1 - A_0}{\alpha} \right) \frac{5V_0}{10^3 b V_1 m} \end{aligned}$$

Trong đó:

- α là hệ số góc hoặc độ hấp thụ quang trên microgram Cu trên mililit dung dịch đo với cuvet có chiều dày 1 cm;
- A_0 là độ hấp thụ quang của dung dịch thí nghiệm trắng được đo so với dung dịch so sánh của nó (7.2);
- A_1 là độ hấp thụ quang của dung dịch mẫu phân tích được đo so với dung dịch so sánh của nó (7.3.3);
- b là độ dày cuvet được dùng cho các phép đo, tính bằng centimet;
- m là khối lượng mẫu phân tích (7.1), tính bằng gam;
- V_0 là thể tích của dung dịch phân tích (xem 7.3.1), tính bằng mililit;
- V_1 là thể tích của phần dung dịch hút ra, tính bằng mililit;
- V_t là thể tích của dung dịch đã lên màu (xem 7.3.2), tính bằng mililit;

8.2 Độ chụm

Việc kiểm tra độ chụm của phương pháp này được sáu phòng thí nghiệm thực hiện sử dụng 5 mức đồng, mỗi phòng thí nghiệm xác định năm kết quả cho từng mức hàm lượng đồng.

Các mẫu 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).

Các dữ liệu nhận được cho thấy có sự tương quan logarit giữa hàm lượng đồng và độ lặp lại (r) hoặc độ tái lập (R và R_w) của kết quả phân tích như đã tóm tắt trong Bảng 2. Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm được trình bày trong Phụ lục B.

Bảng 2

Hàm lượng đồng % (khối lượng)	Độ lặp lại r	Độ tái lập R
0,02	0,000 5	0,003 2
0,05	0,001 3	0,006 0
0,10	0,002 4	0,009 6
0,20	0,004 6	0,015
0,50	0,011	0,029
1,00	0,021	0,046
2,00	0,040	0,073
5,00	0,093	0,137

Hiệu giữa hai kết quả đơn lẻ và độ lặp do một nhân viên phân tích tìm được trên vật liệu giống hệt nhau sử dụng cùng dụng cụ trong một phạm vi thời gian ngắn không được vượt quá độ lặp lại r , so với kết quả trung bình không lớn hơn quá một lần trong 20 trường hợp trong quá trình thao tác bình thường và chuẩn xác phương pháp.

9 Báo cáo thử

Báo cáo thử phải bao gồm các nội dung sau:

- Phương pháp được sử dụng viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Kết quả và hình thức biểu thị chúng;
- 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

Bảng 2 trong điều 9 được lấy từ các kết quả thử nghiệm phân tích quốc tế đã tiến hành năm 1978 trên 3 mẫu thép và 2 mẫu gang ở 3 quốc gia do 6 phòng thí nghiệm thực hiện.

Kết quả thử nghiệm được báo cáo trong tài liệu 17/ 1 N 432 tháng 9 năm 1980. Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm được nêu trong Phụ lục B.

Các mẫu phân tích sử dụng là:

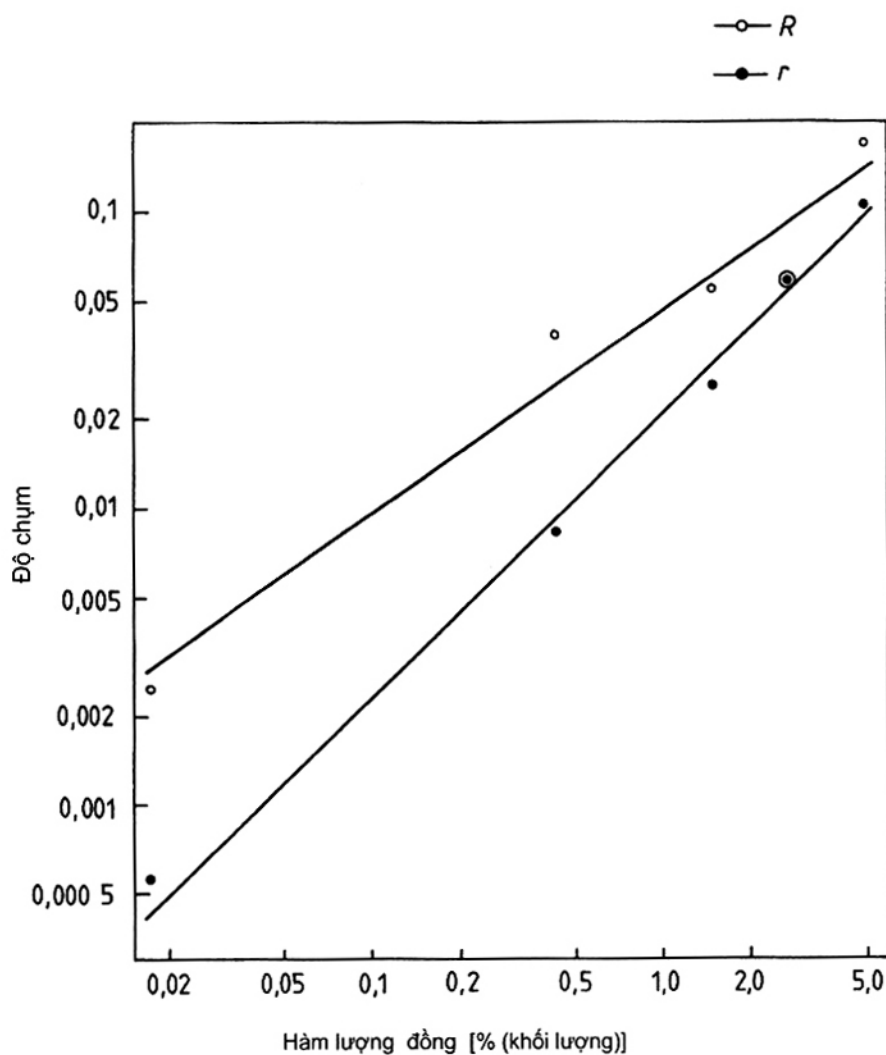
Mẫu		Hàm lượng đồng	
		% (khối lượng)	
		Công nhận	Tìm được
BCS 434	Thép cacbon thường	0,017	0,0169
BCS 407	Thép hợp kim thấp	0,43	0,434
BCS 172/3	Gang hợp kim	1,50	1,521
BCS 365	Alcomax III	2,70	2,719
BCS 173/1	Gang austenic	5,05	5,105

CHÚ THÍCH : Phân tích thống kê được thực hiện phù hợp với TCVN 6910(ISO 5725).

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 đồng và độ lặp lại r và độ tái lập R .