



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0033818

(51)⁸ G01N 1/32; G01N 33/20; C25F 3/02

(13) B

(21) 1-2018-04059

(22) 17/02/2017

(86) PCT/JP2017/005995 17/02/2017

(87) WO 2017/142084 A1 24/08/2017

(30) 2016-028895 18/02/2016 JP

(45) 25/11/2022 416

(43) 26/11/2018 368A

(73) NIPPON STEEL CORPORATION (JP)

6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071 Japan

(72) MIZUKAMI, Kazumi (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) THIẾT BỊ KHẮC ĂN MÒN VÀ HÒA TAN BẰNG ĐIỆN PHÂN VÀ PHƯƠNG PHÁP CHIẾT CÁC HẠT HỢP CHẤT KIM LOẠI

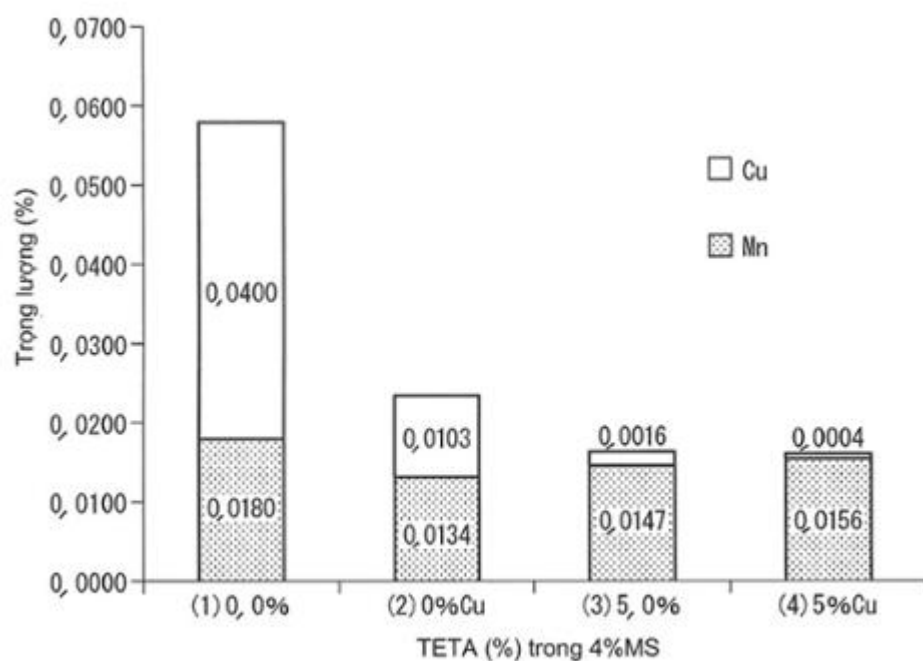
(57) Sáng chế đề xuất thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân và phương pháp chiết dùng để tách và chiết các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại,

trong đó ít nhất một phần của catot chứa vật liệu gồm kim loại M' có Δ được xác định bằng công thức dưới đây lớn hơn hoặc bằng 10, và thiết bị bao gồm bể điện phân để chứa dung dịch điện phân chứa hóa chất mà tạo phức chất chứa kim loại M' và dung môi không phải nước,

$$\Delta = \text{pKsp}[M'x'Ay'] - \text{pKsp}[MxAy]$$

$$= (-\log_{10} \text{Ksp}[M'x'Ay']) - (-\log_{10} \text{Ksp}[MxAy]).$$

Mục đích của sáng chế là sự trao đổi bề mặt của các hạt mịn kim loại bởi các ion Cu, hoặc nguyên tố tương tự được ngăn chặn để ngăn ngừa sự tạo CuS nhân tạo hoặc tương tự, trong quá trình chiết và phân tích các hạt mịn kim loại (các chất lẫn và các chất kết tủa) trong vật liệu kim loại bằng cách ăn mòn điện phân trong dung dịch điện phân nền dung môi, mà không thay đổi đáng kể các phương pháp chiết và phân tích thông thường, và kim loại lắng trên catot được gắn chắc chắn vào catot để kim loại đã lắng không trở thành nguồn nhiễm bẩn.



Kết quả phân tích hóa học đối với Mn và Cu

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân dùng để tách và chiết các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại, trong đó ít nhất một phần của catot chứa vật liệu được làm bằng kim loại nhất định.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trên thực tế, đã áp dụng rộng rãi việc kiểm soát các độ bền và đặc tính của các vật liệu kim loại, cụ thể là các vật liệu thép, đến mức được yêu cầu bằng cách kiểm soát các loại chất lẫn và chất kết tủa có mặt trong vật liệu nền, các hình dạng của chúng như các tỷ số hình thể và các kích thước của chúng, bằng cách bổ sung các lượng nhỏ nguyên tố và các xử lý nhiệt khác nhau.

Do đó, việc quan sát các chất lẫn và/hoặc các chất kết tủa, và việc tính các thành phần và các lượng của chúng có các ý nghĩa quan trọng trong việc kiểm soát chất lượng của các vật liệu thép và phân tích các quy trình sản xuất.

Để quan sát các chất lẫn và các chất kết tủa bằng SEM (scanning electron microscope – kính hiển vi điện tử quét) hoặc tương tự, cần cho các chất lẫn và các chất kết tủa mà chìm trong nền lộ ra bề mặt quan sát. Thông thường, các chất lẫn và các chất kết tủa được cho lộ ra bề mặt của mẫu để có thể quan sát được bằng cách hòa tan bằng điện phân mẫu trong các dung dịch điện phân khác nhau.

Trong những năm gần đây, do sự phát triển của kỹ thuật sản xuất các vật liệu thép, các loại chất lẫn và chất kết tủa là rất đa dạng, và chúng được phân tán mịn. Để quan sát chúng, dung dịch điện phân cần hòa tan một cách chọn lọc chỉ nền (Fe-sắt), nhưng không hòa tan các chất lẫn và các chất kết tủa, ngay cả nếu chúng là các hạt mịn, để các chất lẫn và các chất kết tủa chắc chắn vẫn ở lại trên bề mặt quan sát.

Ngoài ra, khi nhận dạng và phân tích định lượng các chất lẫn và các chất kết tủa này, nền của mẫu thép được hòa tan trong dung dịch điện phân, và các

pha được gom làm phân cận điện phân để thực hiện việc nhận dạng và phân tích định lượng chúng.

Trong trường hợp phân tích định lượng này, chỉ cần phần nền của vật liệu thép được điện phân một cách hiệu quả, thành phần Fe chắc chắn được hòa tan để ở lại trong dung dịch điện phân, và phần khác tương ứng với các chất lẫn và các chất kết tủa chắc chắn được thu hồi làm phân cận điện phân.

Tài liệu sáng chế 1 mô tả thành phần dung dịch điện phân dùng cho mẫu thép, và phương pháp phân tích các chất lẫn và các chất kết tủa bằng cách sử dụng thành phần này.

Ngược lại so với nhiều dung dịch điện phân thông thường có tính axit, thành phần dung dịch điện phân này bao gồm trietanolamin kiềm được bổ sung. Kết quả là, các hạt của các chất lẫn và các chất kết tủa hầu như không được hòa tan và có xu hướng vẫn còn lại trên bề mặt của mẫu vật liệu thép, ngay cả nếu các chất lẫn và các chất kết tủa ở dạng mịn. Do vậy, sau khi lấy ra mẫu thép từ dung dịch điện phân và sấy khô, có thể quan sát và phân tích các chất lẫn và các chất kết tủa một cách bình thường bằng SEM hoặc tương tự.

Ngoài ra, tài liệu sáng chế 2 bộc lộ các giải pháp kỹ thuật liên quan đến dung dịch điện phân nên dung môi không phải nước dùng để chiết các chất lẫn và các chất kết tủa trong mẫu thép và phương pháp chiết điện phân mẫu thép bằng cách sử dụng dung dịch này.

Dung dịch điện phân này chứa anhydrit maleic, tetrametylamoni clorua và metanol theo tỷ lệ định trước, và là dung dịch điện phân có khả năng điện phân cực tốt lượng lớn mẫu thép một lần. Khác biệt ở chỗ anhydrit maleic có trong dung dịch tạo sắt phức và ngăn ngừa sự tạo chất kết tủa phức như sắt (III) hydroxit.

Để quan sát các chất lẫn và các chất kết tủa trong mẫu thép tại chỗ bằng SEM hoặc tương tự, cần điện phân mẫu để nền tạo thành thành phần Fe vẫn ở lại trong dung dịch điện phân với chất tạo chelat ion sắt và các chất lẫn và các chất kết tủa vẫn còn ở trên bề mặt mẫu.

Mặt khác, trong trường hợp phân tích định lượng các chất lẫn hoặc các chất kết tủa, thành phần Fe của nền vẫn ở lại trong dung dịch điện phân bằng chất tạo chelat, và bằng cách sử dụng dung dịch điện phân mà không hòa tan các chất lẫn và các chất kết tủa được tách từ mẫu bằng cách hòa tan bằng điện phân, các chất lẫn và các chất kết tủa được thu hồi làm phần cặn điện phân để nhận dạng và phân tích định lượng phần cặn.

Do đó, trong trường hợp nhằm mục đích gom phần cặn để nhận dạng và phân tích định lượng các chất lẫn và các chất kết tủa, mục tiêu chính là tập trung vào việc duy trì thành phần Fe trong trạng thái được hòa tan làm phức chất chelat trong dung dịch điện phân. Không xem xét cụ thể đến sự nhiễm các chất lẫn và các chất kết tủa trong hoạt động điện phân.

Tài liệu tình trạng kỹ thuật

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1 – Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2002-303620

Tài liệu sáng chế 2 – Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2000-137015

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật cần được giải quyết

Trong phân tích các hợp chất kim loại trong các vật liệu thép, ví dụ, bằng cách ăn mòn điện phân trong dung dịch điện phân nền dung môi không phải nước thông thường, hiện tượng lạ là lượng CuS được quan sát lớn hơn so với lượng được xác định bằng phương tiện mà khác với hoạt động điện phân đôi lúc quan sát được đối với các hạt mịn của các chất lẫn và các chất kết tủa, cụ thể là của các hợp chất kim loại khác nhau, đặc biệt là trên lớp bề mặt MnS. Do vậy, người ta cho rằng các hạt MnS được phát hiện như thể nó là CuS (CuS nhân tạo).

Các tác giả sáng chế đã nghiên cứu chi tiết nguyên nhân. Kết quả là, phát hiện ra rằng, khi ion kim loại có tích gây tan K_{sp} (Cu^{2+}) nhỏ được tạo ra trong dung dịch điện phân bằng hoạt động điện phân, thì ion kim loại có tích gây tan K_{sp} (Mn^{2+}) lớn được trao đổi với ion kim loại có tích gây tan K_{sp} (Cu^{2+}) nhỏ

trên bề mặt của kim loại sulfua (MnS). Cũng phát hiện được là sự trao đổi các ion kim loại trên bề mặt sulfua dễ xảy ra tại nhiệt độ bình thường và áp suất bình thường ngay cả trong dung dịch nước hoặc dung môi không phải nước.

Kết quả là, các chất lẫn và các chất kết tủa mà ban đầu tồn tại là MnS trong mẫu thép được quan sát là CuS, khi bề mặt của mẫu được quan sát. Hơn nữa, trong trường hợp các hạt mịn, trong đó CuS thu được từ các ion Cu trong dung dịch điện phân được trao đổi với MnS đến chiều sâu vài chục nm (1 đến 100 nm) từ bề mặt của MnS, phần lớn thể tích của các hạt mịn sẽ bị chiếm bởi CuS. Do đó, không thể xác định số lượng MnS một cách chính xác, ngay cả nếu phép phân tích phổ khối được thực hiện đối với mẫu từ phân cặn.

Trong phần mô tả nêu trên, mặc dù trường hợp ăn mòn trên bề mặt MnS bởi Cu (hiện tượng trao đổi nguyên tử Mn bằng nguyên tử Cu trên bề mặt MnS) được giải thích, có thể giả định là các hiện tượng tương tự có thể xảy ra đối với các kim loại không phải là Cu. Cụ thể là, có thể giả định là sự trao đổi các ion kim loại trên bề mặt của hợp chất kim loại sẽ dễ dàng xảy ra khi có hiệu số nhất định giữa tích gây tan K_{sp} lớn hơn và tích gây tan K_{sp} nhỏ hơn (theo trình tự 10 số (10^{10}) hoặc lớn hơn). Trong bản mô tả này, hiện tượng này được gọi là "Giả tạo (Artifact)". Cụ thể hơn là, khi hiệu số pK_{sp} giữa hai hợp chất có các tích gây tan K_{sp} khác nhau (dưới đây đôi lúc được gọi là Δ) là khoảng 10 hoặc lớn hơn, ước tính được là sự trao đổi giữa hợp chất có pK_{sp} (tích gây tan K_{sp} nhỏ hơn) và hợp chất có pK_{sp} nhỏ hơn (tích gây tan lớn hơn) sẽ dễ dàng xảy ra.

Điều kiện nêu trên có thể được biểu diễn bằng phương trình sau.

$$\begin{aligned}\Delta &= pK_{sp} [\text{hợp chất } (K_{sp} \text{ nhỏ hơn})] - pK_{sp} [\text{hợp chất } (K_{sp} \text{ lớn hơn})] \\ &= (-\log_{10} K_{sp} [\text{hợp chất } (K_{sp} \text{ nhỏ hơn})]) - (-\log_{10} K_{sp} [\text{hợp chất } (K_{sp} \text{ lớn hơn})]) \\ &\geq 10,\end{aligned}$$

trong đó, tích gây tan K_{sp} của hợp chất nhất định được biểu diễn là $K_{sp} [\text{hợp chất}]$, và $pK_{sp} [\text{hợp chất}] = -\log_{10} K_{sp} [\text{hợp chất}]$.

Trên thực tế, xác nhận được là, khi thí nghiệm mô phỏng trong đó Ag tác dụng lên MnS được thực hiện bởi các tác giả sáng chế, Ag ăn mòn MnS để ion

hóa Mn và đẩy nó vào dung dịch điện phân và bản thân Ag vẫn ở dạng Ag_2S trên bề mặt của MnS. So sánh tích gây tan (hoặc pKsp) của Ag_2S với tích gây tan của MnS, Ag_2S có tích gây tan Ksp nhỏ hơn (pKsp lớn hơn) và MnS có tích gây tan Ksp lớn hơn (pKsp nhỏ hơn). Hiệu số các tích gây tan Ksp giữa Ag_2S và MnS là 37 số, và hiệu số pKsp Δ là 36,6. Hiệu số này được biểu diễn bằng phương trình sau.

$$\begin{aligned}\Delta &= \text{pKsp} [\text{Ag}_2\text{S}] - \text{pKsp} [\text{MnS}] \\ &= 50,1 - 13,5 \\ &= 36,6 \geq 10\end{aligned}$$

Hơn nữa, các tác giả sáng chế đã phát hiện được điều sau. Trong hoạt động điện phân, một số ion có thể lắng trên catot. Tuy nhiên, nếu ái lực của kim loại lắng và vật liệu thành phần của catot là không cao, thì kim loại lắng dễ bong ra và kết tủa lại làm kim loại, hoặc trở thành nguồn của các ion kim loại, và kết quả là, nó có thể trở thành nguồn nhiễm bẩn của các chất lẫn, các chất kết tủa và phân cận điện phân.

Các vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế là như sau.

- Trong quá trình chiết và phân tích các hạt mịn kim loại (các chất lẫn và các chất kết tủa) trong các vật liệu kim loại bằng phương pháp ăn mòn điện phân hoặc tương tự trong dung dịch điện phân nền dung môi, việc tạo CuS nhân tạo và tương tự được ngăn ngừa bằng cách ngăn sự trao đổi bề mặt của các hạt mịn kim loại với các ion Cu và tương tự.

- Việc tạo CuS nhân tạo và tương tự được ngăn ngừa đặc biệt trên các kim loại sulfua (MnS , FeS , v.v.).

- Khiến kim loại đã lắng như Cu trên catot bám chắc vào catot để kim loại không dễ bong ra và kết tủa để trở thành nguồn nhiễm bẩn của các chất lẫn, các chất kết tủa và phân cận điện phân.

Cách thức giải quyết vấn đề

Các tác giả sáng chế đã tiến hành nghiên cứu sâu rộng để giải quyết các vấn đề nêu trên.

Kết quả là, từ việc quan sát thấy hiện tượng trao đổi không xảy ra trừ khi kim loại mà tạo kim loại sulfua giả tạo (được gọi là "kim loại ăn mòn") có mặt trong dung dịch điện phân nền dung môi, có thể hiểu được là việc bắt giữ kim loại ăn mòn này sẽ đạt được hiệu quả. Cụ thể là, có thể hiểu được là, nếu vật liệu được làm bằng nguyên tố kim loại sẽ được bắt giữ được đặt trên ít nhất một phần của catot của thiết bị điện phân để tạo điều kiện thuận lợi cho việc kết tủa bằng điện của kim loại trên catot và kim loại ăn mòn kết tủa được giữ trên catot, sau đó kim loại ăn mòn tự do trong dung dịch điện phân sẽ được giảm, và kim loại sulfua giả tạo sẽ không được tạo ra.

Khi các ion nền (Fe) hòa tan từ mẫu thép hoặc tương tự bằng cách hòa tan bằng điện phân, các ion Fe vẫn ở lại trong dung dịch điện phân bằng chất tạo chelat. Trong khi đó, các ion kim loại không phải là nền (Fe), như các ion Cu, có thể hòa tan bằng cách hòa tan bằng điện phân, và các ion này (ví dụ, các ion Cu) có thể di chuyển đến và lắng trên catot. Tuy nhiên, vì không có vị trí bẫy sau khi lắng, nên phần lắng có thể dễ dàng bong ra từ catot, kết tủa làm kim loại Cu trong dung dịch điện phân, và có chức năng làm nguồn cấp của các ion kim loại (các ion Cu, v.v.). Cụ thể là, có thể là nguồn nhiễm bẩn của các chất lẫn, các chất kết tủa và phần cặn điện phân. Bằng cách đặt chắc chắn vị trí bẫy (vị trí lắng) để gắn ion kim loại (ion Cu hoặc tương tự) làm kim loại lắng, các ion kim loại (các ion Cu hoặc tương tự) sẽ không bong ra và kết tủa sau khi kết tủa điện phân tại catot. Kết quả, phát hiện được là nguồn cấp của các ion kim loại (các ion Cu hoặc tương tự) vào dung dịch điện phân có thể được giảm. Do vậy, ví dụ, bằng cách ngăn không để các ion Cu ăn mòn MnS trên bề mặt của mẫu thép để quan sát bề mặt, hoặc tương tự bằng cách ngăn không để kim loại Cu hoặc CuS, thâm nhập vào phần cặn để phân tích định lượng phần được tạo ra từ các chất lẫn và các chất kết tủa, có thể quan sát các chất lẫn và các chất kết tủa trong mẫu thép để quan sát bề mặt hình dạng ban đầu của chúng. Ngoài ra, vì phần cặn điện phân dùng để phân tích không chứa kim loại Cu và CuS hoặc tương tự thu được từ các ion Cu mà được hòa tan từ nền hoặc tương tự của mẫu, nên có thể nhận dạng và xác định số lượng một cách chính xác chỉ các nguyên tố thu được từ các chất lẫn và các chất kết tủa có trong mẫu thép ban đầu.

Sáng chế đã được hoàn thành dựa vào các phát hiện nêu trên, và mục đích của sáng chế là như sau.

(1) Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân dùng để tách và chiết các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại, thiết bị bao gồm anot và catot, và khắc ăn mòn bằng điện phân vật liệu kim loại bằng cách truyền điện giữa anot và catot,

trong đó ít nhất một phần của catot chứa vật liệu gồm kim loại M' có Δ được xác định bằng công thức dưới đây lớn hơn hoặc bằng 10, và thiết bị bao gồm bể điện phân để chứa dung dịch điện phân chứa hóa chất mà tạo phức chất chứa kim loại M' và dung môi không phải nước,

$$\Delta = pK_{sp}[M'x'Ay'] - pK_{sp}[MxAy]$$

$$= (-\log_{10} K_{sp}[M'x'Ay']) - (-\log_{10} K_{sp}[MxAy])$$

trong đó tích gây tan của hợp chất kim loại M'x'Ay' được xác định là $K_{sp}[M'x'Ay']$, và tích gây tan của hợp chất kim loại sẽ được chiết MxAy, mà có trong vật liệu kim loại, được xác định là $K_{sp}[MxAy]$, và

trong đó M và M' là các nguyên tố kim loại khác nhau, A là một nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử tạo hợp chất với M hoặc M', và x, x', y và y' biểu thị tỷ lệ thành phần của hợp chất được xác định theo các hóa trị của M, M' và A, và tích gây tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước tại nhiệt độ 25°C.

(2) Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm (1) nêu trên, trong đó hợp chất kim loại sẽ được chiết MxAy là một hoặc hai trong số MnS hoặc FeS.

(3) Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm (1) hoặc (2) nêu trên, trong đó kim loại M' của hợp chất kim loại M'x'Ay' ít nhất là một trong số các nguyên tố Hg, Ag, Cu, Pb, Cd, Co, Zn và Ni.

(4) Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ (1) đến (3) nêu trên, trong đó vật liệu có trong catot được bố trí để che bề mặt của catot.

(5) Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm bất kỳ

trong số các điểm từ (1) đến (3) nêu trên, trong đó catot được làm bằng kim loại M'.

(6) Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ (1) đến (5) nêu trên, trong đó vật liệu có trong catot chứa Cu với lượng là 99,9% khối lượng hoặc lớn hơn và các tạp chất không thể tránh khỏi.

(7) Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ (1) đến (6), trong đó dung môi không phải nước chứa ít nhất một trong số metanol hoặc etanol.

(8) Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ (1) đến (7), trong đó hóa chất mà tạo phức chất chứa kim loại M' chứa ít nhất một trong số các polyetylen amin, axit etylendiamin tetraaxetic và axit xyclohexandiamin tetraaxetic.

(9) Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm (8), trong đó hóa chất chứa trietylentetramin.

(10) Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ (1) đến (9), trong đó thiết bị này bao gồm phương tiện khuấy dùng cho dung dịch điện phân.

(11) Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm (10), trong đó thiết bị này còn bao gồm máy tạo bọt khí để thổi bọt vào bề mặt anot.

(12) Phương pháp chiết các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại, bằng cách bố trí anot và catot, và khắc ăn mòn bằng điện phân vật liệu kim loại bằng cách truyền điện giữa anot và catot,

trong đó ít nhất một phần của bề mặt catot chứa vật liệu gồm kim loại M' có Δ được xác định bằng công thức dưới đây lớn hơn hoặc bằng 10, và phương pháp sử dụng dung dịch điện phân chứa hóa chất mà tạo phức chất chứa kim loại M' và dung môi không phải nước,

$$\Delta = \text{pK}_{\text{sp}}[\text{M}'\text{x}'\text{Ay}'] - \text{pK}_{\text{sp}}[\text{Mx}\text{Ay}]$$

$$= (-\log_{10} \text{K}_{\text{sp}}[\text{M}'\text{x}'\text{Ay}']) - (-\log_{10} \text{K}_{\text{sp}}[\text{Mx}\text{Ay}])$$

trong đó tích gây tan của hợp chất kim loại $M'x'Ay'$ được xác định là $K_{sp}[M'x'Ay']$, và tích gây tan của hợp chất kim loại sẽ được chiết $MxAy$, có trong vật liệu kim loại, được xác định là $K_{sp}[MxAy]$, và

trong đó M và M' là các nguyên tố kim loại khác nhau, A là một nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử tạo hợp chất với M hoặc M' , và x, x', y và y' biểu thị tỷ lệ thành phần của hợp chất được xác định theo các hóa trị của M, M' và A , và tích gây tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước tại nhiệt độ 25°C .

(13) Phương pháp chiết các hạt hợp chất kim loại theo điểm (12), trong đó hoạt động khắc ăn mòn bằng điện phân được thực hiện nhờ việc khuấy dung dịch điện phân trong quá trình khắc ăn mòn bằng điện phân.

(14) Phương pháp chiết các hạt hợp chất kim loại theo điểm 13, trong đó dung dịch điện phân được khuấy nhờ máy khuấy từ.

(15) Phương pháp chiết các hạt hợp chất kim loại theo điểm (13), trong đó bọt khí được tạo ra trong dung dịch điện phân.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, bằng cách phân tích bề mặt của các hạt mịn kim loại chiết được, các hạt mịn MnS hoặc FeS sẽ không còn bị nhận dạng sai là CuS , và về bề ngoài thực (kích thước, thành phần) của kim loại sulfua có thể được biết. Ngoài ra, lượng kim loại sulfua trong vật liệu thép có thể được tính một cách chính xác.

Theo sáng chế, có thể là các chất lẫn hoặc các chất kết tủa và tương tự được cho lộ ra trên bề mặt của tấm thép bằng hoạt động điện phân quan sát được là các thành phần giống nhau và dạng ban đầu có mặt trong mẫu thép. Hơn nữa, trong phân tích định lượng các chất lẫn và các thành phần kết tủa từ việc phân tích phần cận điện phân, có thể thực hiện chính xác việc phân tích định lượng mà không bị ảnh hưởng bởi Cu hoặc kim loại tương tự mà được thâm nhập vào từ dung dịch điện phân. Do đó, việc quan sát cấu trúc của mẫu thép, và việc nhận dạng và phân tích định lượng các chất lẫn và các chất kết tủa có thể được cải thiện nhiều.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG. 1 thể hiện ví dụ về sơ đồ của thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo sáng chế.

FIG. 2 là đồ thị thể hiện kết quả phân tích phần cận điện phân của mẫu thép.

FIG. 3 là ảnh SEM và đồ thị thể hiện các nồng độ nguyên tố quanh các chất lẫn của mẫu thép được đánh bóng gương.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân dùng để tách và chiết các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại, thiết bị bao gồm anot và catot, và khắc ăn mòn bằng điện phân vật liệu kim loại bằng cách truyền điện giữa anot và catot,

trong đó ít nhất một phần của catot chứa vật liệu gồm kim loại M' có Δ được xác định bằng công thức dưới đây lớn hơn hoặc bằng 10, và thiết bị bao gồm bể điện phân để chứa dung dịch điện phân chứa hóa chất mà tạo phức chất chứa kim loại M' và dung môi không phải nước,

$$\Delta = pK_{sp}[M'x'Ay'] - pK_{sp} [MxAy]$$

$$= (-\log_{10} K_{sp}[M'x'Ay']) - (-\log_{10} K_{sp}[MxAy])$$

trong đó tích gây tan của hợp chất kim loại M'x'Ay' được xác định là $K_{sp}[M'x'Ay']$, và tích gây tan của hợp chất kim loại sẽ được chiết MxAy, có trong vật liệu kim loại, được xác định là $K_{sp}[MxAy]$, và

trong đó M và M' là các nguyên tố kim loại khác nhau, A là một nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử tạo hợp chất với M hoặc M', và x, x', y và y' biểu thị tỷ lệ thành phần của hợp chất được xác định theo các hóa trị của M, M' và A, và tích gây tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước tại nhiệt độ 25°C.

Trong thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân của sáng chế, các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại được chiết. Cụ thể là, bằng cách khắc ăn mòn vật liệu kim loại trong dung dịch điện phân, nền (Fe hoặc tương tự)

được hòa tan một cách có chọn lọc để làm lộ ra các hạt hợp chất kim loại như các chất lẫn và các chất kết tủa có trong vật liệu kim loại trên bề mặt mẫu. Điều này khiến có thể quan sát các hạt hợp chất kim loại.

Để làm phương pháp chiết các hạt mịn trong mẫu kim loại, ví dụ, phương pháp phân hủy axit để hòa tan nền sắt của mẫu thép trong dung dịch axit, phương pháp hòa tan halogen trong đó nền sắt của mẫu thép được hòa tan trong dung dịch hỗn hợp iot/metanol hoặc brom/metanol, phương pháp hòa tan bằng điện phân dòng điện không đổi dung môi không phải nước và phương pháp điện phân điện thế tĩnh nền dung môi không phải nước (SPEED: Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution Method), hoặc tương tự có thể được sử dụng. Trong số các phương pháp này, phương pháp SPEED sử dụng dung môi không phải nước được ưu tiên vì sự thay đổi thành phần và kích thước hiếm khi xảy ra khi các hạt mịn được cho phân tán trong dung môi, và do vậy ngay cả các hạt mịn không ổn định cũng có thể được chiết một cách ổn định. Đối với phương án hiện thời, phần giải thích sẽ được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp đánh giá các hạt mịn trong vật liệu thép bằng phương pháp chiết điện phân thông thường: Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution Method (phương pháp SPEED) có dựa vào FIG. 1. Tuy nhiên, phương pháp chiết theo sáng chế không bị giới hạn ở phương pháp SPEED.

Ban đầu, mẫu kim loại 4 được xử lý đến kích thước, ví dụ, 20 mm × 40 mm × 2 mm, màng oxit như vậy trên lớp bề mặt được loại bỏ bằng cách đánh bóng hóa học hoặc đánh bóng cơ học hoặc tương tự để làm lộ ra lớp kim loại. Ngược lại, khi phân tích các vi hạt có trong lớp màng oxit, lớp bề mặt cần được giữ bình thường.

Tiếp theo, phần giải thích dưới đây được dựa vào ví dụ mà mẫu kim loại này được điện phân bằng cách sử dụng phương pháp SPEED. Cụ thể là, dung dịch điện phân 9 được nạp trong bể điện phân 10, mẫu kim loại 4 được nhúng trong dung dịch điện phân 9, và điện cực chuẩn 7 được cho tiếp xúc với mẫu kim loại 4. Điện cực platin 6 và mẫu kim loại 4 được nối với thiết bị điện phân 8. Bằng cách truyền điện giữa mẫu kim loại 4 và điện cực platin 6, điện cực

platin 6 có thể có tác dụng làm catot. Nói chung, khi phương pháp điện phân nêu trên được sử dụng, thể điện phân của các hạt mịn như các chất kết tủa trong thép cao hơn thể điện phân của phần kim loại là nền của mẫu kim loại 4. Do đó, có thể hòa tan một cách có chọn lọc chỉ nền bằng cách đặt thể điện phân bằng cách sử dụng thiết bị điện phân 8 tại đó nền của mẫu kim loại 4 được hòa tan và các hạt mịn như các chất kết tủa không được hòa tan. Các chất lẫn hoặc các chất kết tủa 5 nổi trên bề mặt của mẫu nơi Fe trong phần nền bề mặt được giải hấp điện phân, và trở nên thích hợp để quan sát bằng SEM hoặc tương tự. Hơn nữa, hòa tan bằng điện phân có thể được cho tiếp tục để tách các chất lẫn hoặc các chất kết tủa từ bề mặt của mẫu để thu hồi chúng làm phần cặn điện phân 11 bằng cách lọc và tách chúng từ dung dịch điện phân, và sau đó phần cặn 11 có thể được cho thực hiện nhận dạng và phân tích định lượng.

Dung dịch điện phân dùng cho vật liệu kim loại theo sáng chế, cụ thể là, dung dịch điện phân để điện phân nền Fe bề mặt để quan sát các chất lẫn và các chất kết tủa, để điện phân nền Fe để phân tích định lượng các chất lẫn và các chất kết tủa, và sẽ được sử dụng để hòa tan bằng điện phân để thu hồi phần cặn tốt hơn là bao gồm:

- (1) chất tạo phức chất cho các ion Fe,
- (2) chất điện phân để đảm bảo độ dẫn điện trong dung dịch điện phân, và
- (3) dung môi để duy trì phức chất được tạo ra như phức chất Fe trong dung dịch.

Để làm chất tạo phức chất cho các ion Fe, một hoặc nhiều chất trong số axetylaxeton, anhydrit maleic, axit maleic, trietanolamin, axit salixylic và metyl salixylat có thể được chọn.

Để làm chất điện phân, một hoặc nhiều chất trong số tetrametylamonium clorua (TMAC), natri clorua (NaCl) và liti clorua (LiCl) có thể được chọn.

Dung môi cần có thể duy trì các chất tạo phức chất khác nhau và các phức chất của chất tạo phức chất và Fe trong trạng thái được hòa tan, và có thể là dung môi không phải nước. Trong dung dịch điện phân nước, các chất kết tủa khác nhau được phân hủy ngay cả tại điện áp hòa tan bằng điện phân tương đối

thấp (ví dụ, -300 mV hoặc nhỏ hơn), trong đó dung dịch điện phân nền dung môi không phải nước có vùng hòa tan bằng điện phân ổn định rộng và có thể được áp dụng cho hầu hết các vật liệu thép từ siêu hợp kim, hợp kim cao, thép không gỉ đến thép cacbon. Khi dung dịch điện phân nền dung môi không phải nước được sử dụng, chỉ sự hòa tan của nền và phản ứng (tạo phức chất) của ion Fe được hòa tan và chất tạo chelat xuất hiện, và các chất lẫn hoặc các chất kết tủa 5 không hòa tan. Do vậy, việc quan sát ba chiều trạng thái "tại chỗ" và phân tích trên vật liệu nền có thể được thực hiện. Để làm dung môi không phải nước, hợp chất thúc đẩy sự hòa tan bằng điện phân thuận lợi và hòa tan hợp chất hữu cơ có thể tạo phức chất và chất điện phân mang là thích hợp. Ví dụ, rượu bậc thấp như metanol, etanol hoặc isopropyl có thể được sử dụng. Metanol, etanol hoặc hỗn hợp của chúng có thể được chọn.

Trong phương pháp hòa tan bằng điện phân thế không đổi thông thường, ví dụ, dung dịch metanol 10% khối lượng axetylaxeton (dưới đây được gọi là "AA") - 1% khối lượng tetrametylamoni clorua (dưới đây được gọi là "TMAC"), hoặc dung dịch metanol 10% khối lượng anhydrit maleic - 2% khối lượng TMAC được sử dụng làm dung dịch điện phân. Các dung dịch điện phân này thường xuyên được sử dụng vì Fe được giải hấp điện phân tốt hơn là tạo phức chất và phức chất Fe được tạo ra được hòa tan trong dung dịch điện phân.

Các kim loại không phải là nền (Fe) có thể được giải hấp trong dung dịch điện phân mặc dù có lượng tương đối nhỏ so với nền (Fe). Tác giả sáng chế phát hiện ra là, khi kim loại được giải hấp có tích gây tan K_{sp} nhỏ (nói cách khác, pK_{sp} cao ($=\log_{10} K_{sp}$)) và các chất lẫn hoặc các chất kết tủa 5, hoặc phần cặn điện phân 11 chứa hợp chất kim loại có kim loại có tích gây tan K_{sp} lớn (pK_{sp} là nhỏ), ion kim loại có tích gây tan K_{sp} lớn (pK_{sp} là nhỏ) (ví dụ, Mn^{2+}) được trao đổi với ion kim loại có tích gây tan K_{sp} nhỏ (pK_{sp} lớn) (ví dụ, Cu^{2+}) trên bề mặt của hợp chất kim loại. Được cho là, khi hiệu số tích gây tan K_{sp} lớn hơn hoặc bằng 10 số (10^{10}), hoặc lớn hơn, khi hiệu số $pK_{sp} \Delta$ của hai hợp chất có các tích gây tan K_{sp} khác nhau là khoảng 10 hoặc lớn hơn, sự trao đổi các ion kim loại sẽ xảy ra dễ dàng. Được cho là, khi hiệu số tích gây tan K_{sp} lớn hơn hoặc bằng 20 số (10^{20}), hoặc lớn hơn, khi hiệu số $pK_{sp} \Delta$ là khoảng 20 hoặc lớn

hơn, sự trao đổi của các ion kim loại sẽ xảy ra dễ dàng hơn.

Bảng 1 thể hiện các tích gây tan K_{sp} của các sulfua trong dung dịch nước tại nhiệt độ 25°C , và hiệu số $pK_{sp} (= -\log_{10} K_{sp}) \Delta$ giữa các sulfua. Trong bảng, khung đường kép (hoặc khung xám đậm) thể hiện kết hợp của các sulfua có hiệu số $pK_{sp} \Delta$ là 22 hoặc lớn hơn, và kỳ vọng là phản ứng trao đổi dễ dàng xảy ra hoặc theo các đơn vị giây với các kết hợp này. Được thể hiện đơn giản là ký hiệu, mức độ kỳ vọng (dự báo) của phản ứng trao đổi được biểu diễn là $\sqrt{\sqrt{}}$. Khung đường nét đậm (hoặc khung xám nhạt) thể hiện kết hợp của các sulfua có hiệu số $pK_{sp} \Delta$ lớn hơn hoặc bằng 10 và nhỏ hơn 22, và phản ứng trao đổi được kỳ vọng diễn ra, nhưng có thể cần từ vài phút đến vài giờ. Được biểu diễn đơn giản bằng ký hiệu, mức độ kỳ vọng (dự báo) của phản ứng trao đổi được biểu diễn là $\sqrt{}$ đến $\sqrt{\sqrt{}}$. Khung đường nét mỏng (hoặc khung trắng) thể hiện kết hợp của các sulfua có hiệu số $pK_{sp} \Delta$ nhỏ hơn 10, và kỳ vọng là phản ứng trao đổi gần như không xảy ra với các kết hợp này. Được biểu diễn đơn giản là ký hiệu, mức độ kỳ vọng (dự báo) của phản ứng trao đổi được biểu diễn là $\sqrt{}$ đến $\times$.

Một cách ngẫu nhiên, liên quan đến tích gây tan của các sulfua, một số sulfua của cùng nguyên tố thể hiện các tích gây tan khác nhau phụ thuộc vào dạng tinh thể và tương tự. Trong Bảng 1, các sulfua có các dạng tinh thể và tương tự trong đó hiệu số $pK_{sp} \Delta$ là nhỏ được liệt kê. Điều này là vì ngay cả khi hiệu số $pK_{sp} \Delta$ của các sulfua là lớn, hiệu số $pK_{sp} \Delta$ của các sulfua được quan tâm trở thành 10 hoặc lớn hơn, và được cho là phản ứng trao đổi sẽ xảy ra.

Bảng 1: Các tích gây tan của các sulfua trong dung dịch nước tại nhiệt độ 25°C và hiệu số pK_{sp} Δ của các sulfua

Số	Hợp chất	Công thức	K _{sp} (tại nhiệt độ 25°C)	pK _{sp}	HgS	Ag ₂ S	CuS	PbS	CdS	NiS	ZnS	CoS	Tl ₂ S	FeS
1	Thủy ngân(II) sulfua(đỏ)	HgS	2 x 10 ⁻⁵⁴	53,7	53,7					24,9	24,7	24,5	21,2	18,1
2	Bạc(I) sulfua	Ag ₂ S	8 x 10 ⁻⁵¹	50,1	3,6	0,0								
3	Đồng(II) sulfua	CuS	8 x 10 ⁻³⁷	36,1	17,6	14,0	0,0							
4	Chì(II) sulfua	PbS	3 x 10 ⁻²⁸	27,5	26,2	22,6	8,6	0,0						
5	Cadimi sulfua	CdS	1 x 10 ⁻²⁷	27,0	26,7	23,1	9,1	0,5	0,0					
6	Niken(II) sulfua(beta)	NiS	1,3 x 10 ⁻²⁵	24,9	28,8	25,2	11,2	2,6	2,1	0,0				
7	Kẽm sulfua (alpha)	ZnS	2 x 10 ⁻²⁵	24,7	29,0	25,4	11,4	2,8	2,3	0,2	0,0			
8	Coban(II) sulfua(beta)	CoS	3 x 10 ⁻²⁶	24,5	29,2	25,6	11,6	3,0	2,5	0,4	0,2	0,0		
9	Tali(I) sulfua	Tl ₂ S	6 x 10 ⁻²²	21,2	32,5	28,9	14,9	6,3	5,8	3,7	3,5	3,3	0,0	
10	Sắt(II) sulfua	FeS	8 x 10 ⁻¹⁹	18,1	35,6	32,0	18,0	9,4	8,9	6,8	6,6	6,4	3,1	0,0
11	Mangan(II) sulfua (xanh lục)	MnS	3 x 10 ⁻¹⁴	13,5	40,2	36,6	22,6	14,0	13,5	11,4	11,2	11,0	7,7	4,6



Kết hợp trong đó hiệu số pK_{sp} Δ là 22 hoặc lớn hơn (CuS so với MnS) (mức phản ứng trao đổi kỳ vọng √√√)

Hiệu số pK_{sp} Δ lớn hơn hoặc bằng 10 và nhỏ hơn 22, và phản ứng trao đổi ion được kỳ vọng (√√ đến √)

Hiệu số pK_{sp} Δ nhỏ hơn 10, và phản ứng trao đổi ion được kỳ vọng là thấp (√ đến x)

Mặc dù tích gây tan K_{sp} nêu trên là giá trị trong dung dịch nước, giả định là xu hướng tương tự cũng xảy ra trong dung môi không phải nước như dung môi phân cực của metanol.

Ví dụ, khi MnS có mặt trên bề mặt mẫu thép hoặc trong dung dịch điện phân phân cực, sulfua của ion Cu được giải hấp vào dung dịch điện phân có hiệu số pK_{sp} so với MnS là 22,6, nên ion Cu ăn mòn MnS . Sau đó, Mn được ion hóa và đẩy vào dung dịch điện phân, và chính ion Cu còn lại tạo thành CuS trên bề mặt MnS . Nói cách khác, các chất lẫn và các chất kết tủa mà ban đầu tồn tại là MnS trong mẫu thép chứa Cu được quan sát là CuS khi bề mặt của chúng được quan sát. Ngay cả nếu phép phân tích phổ khối được thực hiện từ phần cực, thì độ chính xác xác định số lượng trở nên không thể trong trường hợp các hạt mịn. Đó là vì CuS chiếm phần lớn thể tích của các hạt mịn, khi CuS thu được từ các ion Cu trong dung dịch điện phân trao đổi MnS đến chiều dày khoảng vài chục nanomet (1 đến 100 nm) trên bề mặt của MnS . Hiện tượng trong đó kim loại này gần bề mặt được trao đổi đôi lúc được gọi là giả tạo (Artifact) trong bản mô tả này.

Vì sulfua của ion Ag có hiệu số pK_{sp} so với MnS là 36,6, ion Ag ăn mòn MnS . Sau đó, Mn được ion hóa và đẩy vào dung dịch điện phân, và chính ion Ag vẫn còn lại là Ag_2S trên bề mặt MnS . Điều này được xác nhận trên Fig. 3 thu được bằng thủ tục sau.

- Chuẩn bị mẫu thép đã được xác nhận là chứa MnS làm các chất lẫn, và đánh bóng gương sơ bộ mẫu để loại bỏ các tạp chất bề mặt.

- Chuẩn bị dung dịch điện phân (4% MS) chứa 4% khối lượng methyl salixylat + 1% khối lượng axit salixylic + 1% khối lượng tetrametylamoni clorua (TMAC) trong dung môi metanol, đã được biết trong kỹ thuật và có thể thu hồi các chất lẫn sulfua làm phần cực.

- Thực hiện hòa tan bằng điện phân mẫu thép trong dung dịch điện phân.

- Sau khi kết thúc hòa tan bằng điện phân, bổ sung giọt nhỏ dung dịch ion Ag vào dung dịch điện phân và trộn dung dịch này.

- Quan sát bằng SEM (scanning electron microscope) và đo nồng độ nguyên tố bề mặt bằng EDS được thực hiện trên các mẫu thép mà được điện phân trên các bề mặt của chúng trước và sau khi bổ sung giọt nhỏ dung dịch ion

Ag.

·FIG.3 thể hiện các kết quả sau khi bổ sung giọt nhỏ dung dịch ion Ag. Ảnh trái bên trên thể hiện ảnh quan sát SEM, ảnh phải bên trên thể hiện ảnh quan sát SEM và biểu đồ của lượng Ag được đo bằng EDS theo cách chồng, ảnh trái bên dưới thể hiện biểu đồ lượng Mn theo cách chồng, và ảnh phải bên dưới thể hiện biểu đồ lượng S theo cách chồng.

·Một cách ngẫu nhiên, hiển nhiên, Ag không được quan sát trước khi bổ sung giọt nhỏ ion Ag.

Từ biểu đồ của từng nồng độ nguyên tố trên Fig. 3, xác nhận được là chỉ phần bề mặt của hạt MnS được trao đổi bằng Ag₂S. Mặc dù chiều cao (nồng độ) của từng nguyên tố trong biểu đồ là tương đối, các sự kiện sau có thể được đọc. Cụ thể là, trong phần hạt chất lẫn, các giá trị của Mn và S trong các đồ thị tăng ở hình dạng núi, và các hạt chất lẫn chứa Mn và S. Cụ thể, xác nhận được là các hạt chứa MnS làm thành phần chính. Xác nhận được là nồng độ của Ag tăng tại phần đầu của các hạt chất lẫn và Ag tập trung trên bề mặt của các hạt chất lẫn. Ngoài ra, tại phần giữa của các hạt chất lẫn, nồng độ của Ag không tăng và các nồng độ của Mn và S là cao. Do đó, xác nhận được là chỉ có bề mặt của MnS được trao đổi bằng Ag.

Các tác giả sáng chế mới phát hiện ra là, trong thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân dùng để tách và chiết các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại, thiết bị bao gồm anot và catot, và khắc ăn mòn bằng điện phân vật liệu kim loại bằng cách truyền điện giữa anot và catot, bằng cách sử dụng vật liệu đặc trưng có trong ít nhất một phần của catot, lượng kim loại ăn mòn (M') tự do trong dung dịch điện phân được giảm và sự giả tạo có thể được ngăn ngừa. Vật liệu đặc trưng bao gồm kim loại (kim loại ăn mòn) M' của hợp chất kim loại M'x'Ay', trong đó tích gây tan của hợp chất kim loại M'x'Ay' được xác định là $K_{sp}[M'x'Ay']$, và tích gây tan của hợp chất kim loại sẽ được chiết MxAy, có trong vật liệu kim loại, được xác định là $K_{sp}[MxAy]$, và trong đó

$$\begin{aligned}\Delta &= pK_{sp}[M'x'Ay'] - pK_{sp}[MxAy] \\ &= (-\log_{10} K_{sp}[M'x'Ay']) - (-\log_{10} K_{sp}[MxAy]) \\ &\geq 10.\end{aligned}$$

Ngoài ra, mới phát hiện ra là, bằng cách sử dụng dung dịch điện phân

chứa hóa chất mà tạo phức chất chứa kim loại ăn mòn M' , lượng kim loại ăn mòn tự do trong dung dịch điện phân được giảm và sự giả tạo có thể được ngăn ngừa.

Một cách ngẫu nhiên, M và M' là các nguyên tố kim loại khác nhau, A là một nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử tạo hợp chất với M hoặc M' , và x , x' , y và y' biểu thị tỷ số thành phần của hợp chất được xác định theo các hóa trị của M , M' và A , và tích gây tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước tại nhiệt độ 25°C .

Khi các ion nền (Fe) hòa tan từ mẫu thép hoặc tương tự bằng cách hòa tan bằng điện phân, các ion Fe vẫn ở lại trong dung dịch điện phân bằng chất tạo chelat. Trong khi đó, các ion kim loại không phải là nền (Fe), ví dụ, các ion của kim loại ăn mòn M' như Cu có thể hòa tan bằng cách hòa tan bằng điện phân, và các ion (ví dụ, các ion Cu) này di chuyển đến và lắng trên catot. Tuy nhiên, vì không có vị trí bẫy sau khi lắng, phần lắng có thể dễ dàng bong ra từ catot và kết tủa làm kim loại Cu trong dung dịch điện phân, hoặc nó có thể có tác dụng làm nguồn cấp của kim loại ăn mòn $M'(\text{Cu}, \text{v.v.})$. Cụ thể là, nó có thể là nguồn nhiễm bẩn của các chất lẫn, các chất kết tủa và phản cặn điện phân.

Trong thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân của sáng chế, vật liệu chứa kim loại ăn mòn M' có trong ít nhất một phần của catot. Vì vật liệu có trong một phần của catot chứa kim loại ăn mòn M' , vật liệu này có tác dụng làm vị trí bẫy (vị trí lắng) gắn chắc chắn ion kim loại ăn mòn $M'(\text{Cu}, \text{v.v.})$. Một cách ngẫu nhiên, được cho là lượng kim loại ăn mòn M' trong vật liệu càng cao, hiệu quả gắn chắc chắn các ion kim loại ăn mòn $M'(\text{Cu}, \text{v.v.})$ càng cao. Do đó, lượng kim loại ăn mòn M' trong vật liệu có thể là 90% khối lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn là 95% khối lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 99% khối lượng hoặc lớn hơn. Vì kim loại ăn mòn lắng M' và kim loại ăn mòn M' có trong vật liệu có trong một phần của catot là cùng vật liệu, nên ái lực của chúng là cao, để kim loại ăn mòn $M'(\text{Cu}, \text{v.v.})$ được mạ điện phân tại catot có thể được ngăn không cho bong ra sau khi lắng và kết tủa làm kim loại Cu . Ngoài ra, có thể giảm nguồn cấp kim loại ăn mòn $M'(\text{Cu}, \text{v.v.})$ vào dung dịch điện phân.

Do vậy, ngay cả nếu hợp chất kim loại MxAy có hiệu số $pK_{sp} \Delta$ lớn so với hợp chất kim loại M'x'Ay' có mặt, kim loại ăn mòn M' không thể tự do trao đổi (cụ thể là, giả tạo) với kim loại M trên bề mặt của hợp chất kim loại MxAy . Nói cách khác, việc tạo M'x'Ay' được ngăn chặn.

Do đó, ví dụ, bằng cách ngăn không để các ion Cu ăn mòn MnS trên bề mặt của mẫu thép để quan sát bề mặt, hoặc bằng cách ngăn không để kim loại Cu và CuS thâm nhập vào phần cần để phân tích định lượng mẫu mà được chuẩn bị từ các chất lẫn và các chất kết tủa trong hoạt động điện phân để nhận dạng và phân tích định lượng các chất lẫn và các chất kết tủa, có thể quan sát các chất lẫn và các chất kết tủa trong mẫu thép để quan sát bề mặt khi chúng trong dạng ban đầu của chúng. Ngoài ra, phần cần điện phân sẽ được phân tích không chứa kim loại Cu và CuS hoặc tương tự thu được từ các ion Cu được hòa tan từ nền hoặc tương tự của mẫu, điều này khiến có thể nhận dạng và phân tích định lượng một cách chính xác chỉ các nguyên tố ban đầu do các chất lẫn và các chất kết tủa có trong mẫu thép.

Cu đáng chú ý ở chỗ là kim loại ăn mòn M' mà dễ xuất hiện sự giả tạo, do lượng của nó và tích gây tan K_{sp} thấp, nói cách khác, pK_{sp} cao. Cu dễ dàng ăn mòn bề mặt của MnS hoặc FeS có hiệu số $pK_{sp} \Delta$ so với hợp chất Cu là khoảng 20, và có thể xuất hiện sự giả tạo. Tuy nhiên, sự giả tạo hoặc sự ăn mòn bằng kim loại ăn mòn M' được cho là dễ xảy ra khi hiệu số $pK_{sp} \Delta$ là lớn hơn. Mục đích của sáng chế không bị giới hạn ở sự kết hợp của Cu và MnS hoặc FeS. Cụ thể là, kim loại M' của hợp chất kim loại M'x'Ay' có pK_{sp} lớn có thể là ít nhất một trong số các nguyên tố Hg, Ag, Cu, Pb, Cd, Co, Zn và Ni, và nó có thể trở thành kim loại ăn mòn M'. Được cho là kim loại ăn mòn M' chủ yếu là loại được giải hấp vào dung dịch điện phân từ kim loại M' hoặc hợp chất của nó có trong mẫu vật liệu thép. Tuy nhiên, dung dịch điện phân hoặc thiết bị điện phân đôi lúc được sử dụng lại, và kim loại M' hoặc hợp chất của nó có thể có mặt trong dung dịch điện phân hoặc thiết bị điện phân được sử dụng lại, có thể là kim loại ăn mòn M'. Trong hoạt động chiết điện phân, kim loại M' hoặc hợp chất của nó có thể được trộn lẫn trong dung dịch điện phân làm chất nhiễm và có thể trở thành kim loại ăn mòn M'.

M' có thể là ít nhất một trong số các nguyên tố Hg, Ag, Cu, Pb, Cd, Co, Zn và Ni, nhưng là nguyên tố kim loại khác M. A là một nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử tạo hợp chất với M hoặc M' và có thể gồm một hoặc nhiều nguyên tử được chọn độc lập từ nhóm gồm các nguyên tử C, N, H, S, O, P và F. Hiệu số $pK_{sp} \Delta$ giữa các sulfua của Hg, Ag, Cu, Pb, Cd, Co, Zn và Ni, và MnS, lớn hơn hoặc bằng 10. Cụ thể là, hiệu số $pK_{sp} \Delta$ giữa các sulfua của Hg, Ag và Cu, và MnS, là 20 hoặc lớn hơn.

Nếu hiệu số $pK_{sp} \Delta$ giữa hợp chất kim loại sẽ được chiết Mx_{Ay} và hợp chất kim loại ăn mòn $M'x'Ay'$ là khoảng 10, sự giả tạo có thể xuất hiện trong vài giờ. Việc phân tích chiết điện phân thực thường được thực hiện trong vài giờ. Do đó, các kết hợp trong đó hiệu số $pK_{sp} \Delta$ là khoảng 10 có thể ảnh hưởng đến việc phân tích. Theo sáng chế, xác định được là hiệu số $pK_{sp} \Delta$ lớn hơn hoặc bằng 10, và trong trường hợp này, có thể loại bỏ sự giả tạo mà có thể xuất hiện.

Hiệu số $pK_{sp} \Delta$ giữa hợp chất kim loại sẽ được chiết Mx_{Ay} và hợp chất kim loại ăn mòn $M'x'Ay'$ càng lớn, sự giả tạo có thể xuất hiện dễ hơn hoặc nhanh hơn. Theo sáng chế, tốt hơn là kết hợp của Mx_{Ay} và $M'x'Ay'$ có hiệu số $pK_{sp} \Delta$ lớn có thể được chọn, điều này khiến có thể loại bỏ sự giả tạo mà có thể xuất hiện dễ dàng hoặc nhanh. Về mặt này, $pK_{sp} [M'x'Ay']$ của $M'x'Ay'$ là lớn hơn $pK_{sp} [Mx_{Ay}]$ của hợp chất kim loại sẽ được chiết Mx_{Ay} tốt hơn là bằng 11 hoặc lớn hơn, tốt hơn là bằng 12 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 13 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 14 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 15 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 16 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 17 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 18 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 19 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 20 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 21 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 22 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 23 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 24 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 25 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 26 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 27 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 28 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 29 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 30 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 31 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 32 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 33 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 34 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 35 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 36 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 37 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 38 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là bằng 39 hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là bằng 40 hoặc lớn hơn.

Một cách ngẫu nhiên, tích gây tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước, nhưng như được thể hiện trong Bảng 2, ngay cả khi dung môi không phải nước (rượu bậc thấp) được sử dụng, nếu hiệu số $pK_{sp} (-\log_{10} K_{sp}) \Delta$ thu được từ K_{sp} lớn hơn hoặc bằng 10, xác nhận được là phản ứng xảy ra. Cụ thể là, thí nghiệm xác nhận sau được thực hiện.

Hai loại vật liệu thép chứa MnS (một loại có đường kính hạt của MnS là 1 μm hoặc lớn hơn và loại kia có đường kính hạt nằm trong khoảng từ 100 đến

150 nm) được chuẩn bị làm các mẫu chứa đối tượng sẽ được chiết, và các bề mặt của nó được hoàn thiện bằng cách đánh bóng gương.

· Sáu loại dung dịch dùng để phân tích hấp thụ nguyên tử (dung dịch M'^{+}) với nồng độ ion kim loại của Ag, Cu, Pb, Co, Zn và Ni là 1000 $\mu\text{g/ml}$ được chuẩn bị làm các ion kim loại ăn mòn M'^{+} . 0,1 ml dung dịch M' được trộn với 0,3 ml metanol là dung môi không phải nước.

· Dung dịch trộn được phủ trên bề mặt của vật liệu thép để kiểm tra sự thay đổi của bề mặt thép.

Trong trường hợp phủ dung dịch trộn chứa Ag và Cu, màu của bề mặt vật liệu thép được thay đổi thành màu đen trong 5 phút từ khi phủ. Trong trường hợp phủ dung dịch trộn chứa Pb, màu của bề mặt vật liệu thép được thay đổi thành màu đen trong khoảng 10 phút từ khi phủ. Trong trường hợp phủ dung dịch trộn chứa Co, Zn và Ni, màu của bề mặt vật liệu thép được thay đổi thành màu đen trong khoảng 20 phút từ khi phủ.

· Ngoài ra, việc quan sát SEM và EDS được thực hiện trên vật liệu thép bị biến màu, và xác nhận được là sự trao đổi của Mn và kim loại ăn mòn M' (cụ thể là, giả tạo) xuất hiện trên bề mặt của các hạt MnS.

Từ sự kiện này, giả định là trong phạm vi của sáng chế, tích gây tan K_{sp} là chỉ số trong dung dịch nước, nhưng nó có thể cũng được áp dụng cho dung dịch không phải nước, và tích gây tan K_{sp} trong đó có cùng xu hướng như trong dung dịch nước.

Cũng xác nhận được là hiệu số $pK_{sp} \Delta$ càng lớn, phản ứng trao đổi (giả tạo) xảy ra càng nhanh. Mặt khác, cũng xác nhận được là, ngay cả nếu hiệu số $pK_{sp} \Delta$ là nhỏ, phản ứng trao đổi (giả tạo) diễn ra ổn định, mặc dù tốc độ phản ứng tương đối thấp. Việc phân tích chiết điện phân đối với các vật liệu thép thường được thực hiện trong vài giờ. Ví dụ, thời gian để nhúng mẫu trong dung dịch điện phân có thể được kéo dài khoảng 1 giờ ngay cả nếu được lập kế hoạch trong khoảng 2 giờ. Sự biến màu được quan sát trong khoảng 20 phút khi sử dụng dung dịch chứa Ni và MnS trong đó hiệu số $pK_{sp} \Delta$ là 10. Cụ thể là, xác nhận được là phản ứng trao đổi (giả tạo) có thể có vấn đề khi hiệu số $pK_{sp} \Delta$ lớn hơn hoặc bằng 10.

Trong liên kết này, ngoài thí nghiệm xác nhận nêu trên, dung dịch trộn

của dung dịch kim loại ăn mòn M'^+ và metanol cộng 0,1 ml của triethylentetramin (TETA) làm chất tạo phức chất (dung dịch bổ sung chất tạo phức chất) được chuẩn bị và việc quan sát cũng được thực hiện khi nó được phủ trên vật liệu thép được đánh bóng gương. Khi dung dịch bổ sung chất tạo phức chất được bổ sung, sự biến màu của bề mặt của vật liệu thép không được quan sát ngay cả sau vài giờ, và trạng thái được đánh bóng gương tốt được duy trì. Sự giả tạo không được xác nhận bằng các quan sát SEM và EDS.

Bảng 2: Hiệu số $pK_{sp} \Delta$. Sự xuất hiện kỳ vọng của phản ứng trao đổi ion trong dung môi và kết quả đo thực

Hiệu số $pK_{sp} \Delta$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38
Phản ứng (kỳ vọng)	x	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Phản ứng (thực)						✓ Ni	✓ Zn	✓ Co	✓ Pb				✓ Cu							✓ Ag

Lưu ý giải thích: × không có phản ứng, ✓ phản ứng trong thời gian dài, ✓ phản ứng trong vài phút, và ✓ phản ứng tính theo đơn vị giây

Vật liệu chứa kim loại ăn mòn M', có trong catot có thể được cung cấp để vật liệu che bề mặt của catot. Do vậy, bề mặt của catot có tác dụng làm vị trí bẫy của các ion kim loại ăn mòn M', và do vậy hiệu quả loại bỏ vấn đề bong ra và kết tủa của kim loại ăn mòn kết tủa M' (Cu, v.v.) sau khi lắng sẽ được cải thiện.

Theo cách khác, catot có thể được làm bằng kim loại có hợp chất kim loại có tích gây tan K_{sp} nhỏ (pK_{sp} lớn). Nói cách khác, toàn bộ catot được làm bằng kim loại ăn mòn M', khiến catot có ái lực cao hơn đối với các ion kim loại ăn mòn M'. Do vậy, catot có tác dụng hiệu quả hơn làm vị trí bẫy của các ion kim loại ăn mòn M', và do vậy hiệu quả loại bỏ vấn đề bong ra và kết tủa của kim loại ăn mòn kết tủa M' (Cu, v.v.) sau khi lắng sẽ được cải thiện hơn nữa.

Vật liệu được làm bằng kim loại ăn mòn M', có trong catot có thể chứa Cu với lượng là 99,9% khối lượng hoặc lớn hơn và các tạp chất không thể tránh khỏi. Như được mô tả nêu trên, Cu đáng chú ý ở chỗ là kim loại ăn mòn M' mà dễ xuất hiện sự giả tạo. Bằng cách khiến vật liệu được làm bằng kim loại ăn mòn M' chứa Cu với lượng là 99,9% khối lượng hoặc lớn hơn và các tạp chất không thể tránh khỏi, hiệu quả loại bỏ vấn đề bong ra và kết tủa của Cu làm kim loại ăn mòn M' chắc chắn có thể được cải thiện.

Ete vòng hoa có thể được sử dụng làm hóa chất mà tạo phức chất chứa kim loại ăn mòn M' này. Ete vòng hoa là polyete vòng (chuỗi các đơn vị ete được nối với nhau) và có thể thay đổi kích thước của lỗ hình khuyên. Do đó, phụ thuộc vào loại kim loại ăn mòn M', ete vòng hoa có lỗ thích hợp có thể được chuẩn bị, để chỉ loại kim loại ăn mòn M' có thể được bắt giữ một cách có chọn lọc.

Chất mà tạo phức chất chứa kim loại ăn mòn M' có thể chứa một loại hoặc hai loại hoặc nhiều hơn hai loại trong số các polyetylen amin, axit etylendi-amin tetraaxetic, axit xyclohexandi-amin tetraaxetic. Chúng có tác dụng làm chất tạo chelat và bắt giữ kim loại ăn mòn M'. Các ví dụ về các polyetylenamin bao gồm trietylentetramin (TETA), penicillamin, pentaetylenhexamin và tương tự. Cụ thể là, chất tạo chelat như trietylentetramin có tính chọn lọc cao đối với các ion Cu, Ni, v.v., và cụ thể là khi kim loại ăn mòn M' là Cu, Ni hoặc tương tự, hiệu quả bắt giữ đặc biệt cao cũng được tạo ra.

Bảng 3 thể hiện hằng số ổn định ($\log_{10} K_d$) của phức chất khi Cu hoặc Ni là kim loại ăn mòn M' được bắt giữ với các chất tạo chelat khác nhau. Hằng số

ổn định càng cao, thì càng được ưu tiên vì được cho là khó bắt giữ và giải phóng kim loại ăn mòn lại. Trong trường hợp ngăn sự tạo hợp chất $M'x'Ay$, cụ thể là CuS , là chất mà tạo phức chất chứa kim loại ăn mòn M' , chất có hằng số ổn định 10 hoặc lớn hơn, tốt hơn là 12 hoặc lớn hơn, tốt hơn là 14 hoặc lớn hơn, tốt hơn là 16 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 18 hoặc lớn hơn, và tốt hơn là 20 hoặc lớn hơn, có thể được chọn. Nói chung, khi hợp chất trong đó việc tạo nó sẽ được ngăn $M'x'Ay'$ có tích gây tan $K_{sp} [M'x'Ay']$, chất sẽ được chọn để hiệu số giữa $pK_{sp} [M'x'Ay'] (= -\log_{10} K_{sp} [M'x'Ay'])$ và $\log K_d$, nghĩa là, $pK_{sp} [M'x'Ay'] - \log K_d$ nhỏ hơn 26, tốt hơn là nhỏ hơn 24, tốt hơn là nhỏ hơn 22, tốt hơn là nhỏ hơn 20, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 18, tốt hơn là nhỏ hơn 16.

Bảng 3

Hằng số ổn định (K_d) (giá trị $\log$) của phức chất với các chất tạo chelat khác nhau

Chất tạo chelat	Hằng số ổn định ($\log K_d$)	
	Cu	Ni
EDTA: Axit etylenđiamintetraaxetic	18,3	18,2
IDA: Axit iminodixetic	10,3	-
NH_3	4,2	-
EDA: Etylenđiamin	10,7	7,5
DETA: Dietyltri-amin	16,1	10,7
TETA: Trietyltetramin	20,4	14,0
TEPA: Tetraetylenpentamin	23,1	17,6
PEHA: Pentaetylenhexamin	26,2	-

Kim loại ăn mòn M' được bắt giữ và phức chất của kim loại ăn mòn M' được tạo ra. Phức chất của kim loại ăn mòn M' được giữ hòa tan trong dung môi nêu trên. Do đó, ngay cả nếu hợp chất kim loại $Mx'Ay$ có hiệu số $pK_{sp} \Delta$ lớn có mặt, kim loại ăn mòn M' không thể tự do trao đổi với kim loại M (cụ thể là, giả tạo) trên bề mặt của hợp chất kim loại $Mx'Ay$. Nói cách khác, việc tạo của $M'x'Ay'$ được loại bỏ.

Hóa chất mà tạo phức chất hoặc dung dịch điện phân chứa chất có thể được khuấy trong bể điện phân. Điều này khiến chất chưa phản ứng dễ dàng hơn tiếp xúc với kim loại ăn mòn M' , và kim loại ăn mòn M' dễ được bắt giữ.

Phương tiện khuấy không bị giới hạn cụ thể, mà việc tạo bọt bằng máy tạo bọt, dòng chảy xoáy bằng máy khuấy từ, hoặc tương tự có thể được sử dụng. Theo cách khác, các giọt nhỏ của chất chưa phản ứng có thể được bổ sung từng giọt ở gần kim loại ăn mòn M'. Giới hạn dưới có thể là 100 mL/phút, tốt hơn là 200 mL/phút để tạo bọt và 100 rpm, tốt hơn là 200 rpm đối với máy khuấy, để chất chưa phản ứng có thể dễ dàng tiếp xúc kim loại ăn mòn M'. Nếu lượng tạo bọt hoặc tốc độ quay máy khuấy là quá cao, các vấn đề như sự phân lớp của bề mặt của đối tượng sẽ được điện phân có thể xảy ra. Do đó, để tạo bọt, giới hạn trên có thể là 600 mL/phút, tốt hơn là 500 mL/phút, và đối với máy khuấy, giới hạn trên có thể là 600 rpm, tốt hơn là 500 rpm.

Một cách ngẫu nhiên, trong hoạt động điện phân thông thường, khi khuấy dung dịch điện phân, hoạt động khuấy được thực hiện để dòng dung dịch điện phân được tạo ra bằng cách khuấy không tiếp xúc với đối tượng điện phân. Điều này được dựa vào ý tưởng là dòng dung dịch điện phân được tạo ra bằng cách khuấy không ảnh hưởng đến đối tượng điện phân. Theo sáng chế, từ quan điểm là hóa chất mà tạo phức chất dễ tiếp xúc với kim loại ăn mòn M' hoặc nguồn tạo của nó, chất có thể được khuấy hoặc cấp để dòng dung dịch điện phân được tạo ra bằng cách khuấy hoặc tương tự tiếp xúc với đối tượng điện phân.

Hơn nữa, các ví dụ về khí để tạo bọt bao gồm khí trơ như khí nitơ, heli, argon và tương tự. Khí hoạt hóa như oxy hoặc hydro có thể ảnh hưởng đến nồng độ của oxy được hòa tan trong dung dịch điện phân, điều này không được ưu tiên vì nó có thể ảnh hưởng đến đối tượng điện phân.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp chiết các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại bằng cách sử dụng hoạt động giống như thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân nêu trên. Phương pháp liên quan đến phương pháp chiết các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại bằng cách khắc ăn mòn bằng điện phân vật liệu kim loại bằng cách bố trí anot và catot và truyền điện giữa anot và catot. Theo phương pháp này, trong các hạt mịn kim loại chiết được, các hạt mịn thực tế là MnS và FeS không bị nhận biết sai là CuS, và do vậy có thể biết đặc trưng thực (kích thước, thành phần) của kim loại sulfua. Hơn thế nữa, lượng kim loại sulfua trong mẫu thép có thể biết được một cách chính xác. Ngoài ra, theo phương pháp này, có thể quan sát phần chiết (ví dụ, các chất lẫn hoặc các chất kết tủa được lộ ra trên bề mặt của mẫu thép bằng hoạt động điện

phân) là các thành phần và dạng ban đầu có mặt trong mẫu thép. Ngoài ra, khi phân tích định lượng các chất lẫn hoặc các thành phần kết tủa từ việc phân tích phần chiết (ví dụ, phần cặn điện phân), phân tích định lượng có thể được thực hiện một cách chính xác mà không bị ảnh hưởng bởi Cu hoặc tương tự thâm nhập vào từ dung dịch điện phân. Do đó, góp phần lớn vào việc cải thiện sự quan sát cấu trúc của mẫu thép và độ chính xác nhận dạng và phân tích định lượng của các chất lẫn hoặc các chất kết tủa trong mẫu thép.

Đã có báo cáo là Mn trong chất kết tủa MnS có thể dễ được trao đổi bằng Se, và MnSe có thể được kết tủa trong vật liệu thép, vì được cho là MnS và MnSe có cùng cấu trúc loại NaCl và các hằng số mạng của chúng rất giống nhau. Từ bảng tuần hoàn các nguyên tố, kỳ vọng là Te, cùng nhóm với S hoặc Se, và Sb, thuộc nhóm liền kề, dễ dàng trao đổi S của MnS và các chất kết tủa là MnTe hoặc MnSb. Nếu MnS dễ dàng được trao đổi để tạo MnSe, MnTe và/hoặc MnSb, thì việc phân tích định lượng chính xác MnS được coi là hữu hiệu để cải thiện độ chính xác của phân tích định lượng MnSe, MnTe và MnSb.

Ngoài ra, MnSe được tạo ra bằng cách trao đổi MnS, v.v., có thể còn gây ra phản ứng trao đổi (giả tạo) với selenua khác. Bảng 4 thể hiện hiệu số pK_{sp} ($= -\log_{10} K_{sp}$) Δ trong số các selenua trong dung dịch nước tại nhiệt độ 25°C. Trong bảng, khung đường kép (hoặc khung xám đậm) thể hiện kết hợp của các selenua trong đó hiệu số $pK_{sp} \Delta$ là 22 hoặc lớn hơn, và kỳ vọng là phản ứng trao đổi dễ dàng xảy ra hoặc theo đơn vị giây với các kết hợp này. Được biểu diễn đơn giản là ký hiệu, mức độ kỳ vọng (dự báo) của phản ứng trao đổi được biểu diễn là $\sqrt{\sqrt{}}$. Khung đường nét đậm (hoặc khung xám nhạt) thể hiện kết hợp của các selenua trong đó hiệu số $pK_{sp} \Delta$ lớn hơn hoặc bằng 10 và nhỏ hơn 22, và phản ứng trao đổi được kỳ vọng xảy ra, nhưng có thể cần từ vài phút đến vài giờ. Được biểu diễn đơn giản bằng ký hiệu, mức độ kỳ vọng (dự báo) của phản ứng trao đổi được biểu diễn là $\sqrt{\sqrt{}}$ đến $\sqrt{}$. Khung đường nét mỏng (hoặc khung trắng) thể hiện kết hợp của các selenua có hiệu số $pK_{sp} \Delta$ nhỏ hơn 10, và kỳ vọng là phản ứng trao đổi gần như không xảy ra với các kết hợp này. Được biểu diễn đơn giản là ký hiệu, mức độ kỳ vọng (dự báo) của phản ứng trao đổi được biểu diễn là $\sqrt{}$ đến $\times$.

Bảng 4: Hiệu số $pK_{sp} \Delta$ của các selenua trong dung dịch nước tại nhiệt độ 25°C

Số	Hợp chất	Công thức	K_{sp} (tại nhiệt độ 25°C)	pK_{sp}	HgSe	Ag ₂ Se	CuSe	PbSe	CdSe	Tl ₂ Se	NiSe	CoSe	ZnSe	FeSe
1	Thủy ngân(II) selenua	HgSe		64,5	64,5	63,7	48,1	42,1	35,2	33,1	32,7	31,2	29,4	22
2	Bạc(I) selenua	Ag ₂ Se		63,7	0,8	0								
3	Đồng(II) selenua	CuSe		48,1	16,4	15,6	0							
4	Chì(II) selenua	PbSe		42,1	22,4	21,6	6	0						
5	Cadimi selenua	CdSe		35,2	29,3	28,5	12,9	6,9	0					
6	Tali(I) selenua	Tl ₂ Se		33,1	31,4	30,6	15	9	2,1	0				
7	Niken(II) selenua	NiSe		32,7	31,8	31	15,4	9,4	2,5	0,4	0			
8	Coban(II) selenua	CoSe		31,2	33,3	32,5	16,9	10,9	4	1,9	1,5	0		
9	Kẽm selenua	ZnSe		29,4	35,1	34,3	18,7	12,7	5,8	3,7	3,3	1,8	0	
10	Sắt(II) selenua	FeSe		22	42,5	41,7	26,1	20,1	13,2	11,1	10,7	9,2	7,4	0
11	Mangan(II) selenua	MnSe		11,5	53	52,2	36,6	30,6	23,7	21,6	21,2	19,7	17,9	10,5

Kết hợp trong đó hiệu số $pK_{sp} \Delta$ là 22 hoặc lớn hơn (CuSe so với MnSe) (mức phản ứng trao đổi kỳ vọng $\checkmark\checkmark\checkmark$)

Hiệu số $pK_{sp} \Delta$ lớn hơn hoặc bằng 10 và nhỏ hơn 22, và phản ứng trao đổi ion được kỳ vọng ($\checkmark$ đến $\checkmark$)

Hiệu số $pK_{sp} \Delta$ nhỏ hơn 10, và phản ứng trao đổi ion được kỳ vọng là thấp ($\checkmark$ đến x)



Theo sáng chế, cũng có thể ngăn sự giả tạo đối với các selenua.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả bằng các ví dụ thực hiện sáng chế. Tuy nhiên, sáng chế không nên được hiểu là bị giới hạn ở các ví dụ sau.

Việc phân tích định lượng các chất lẫn hoặc các chất kết tủa trong các mẫu thép được thực hiện bằng cách hòa tan bằng điện phân bằng cách sử dụng thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo sáng chế. Để làm ví dụ kiểm tra, ví dụ so sánh được điện phân bằng cách sử dụng dung dịch điện phân thông thường được chuẩn bị.

Trong ví dụ này, vật liệu thép chứa 0,4% khối lượng Cu được tạo dung dịch bằng xử lý nhiệt tại 1350°C trong 30 phút và sau đó được làm nguội nhanh trong nước, và vật liệu thu được được sử dụng làm mẫu thép.

Hai loại dung dịch điện phân sau được chuẩn bị.

(1) 4% MS: dung dịch chứa 4% khối lượng metyl salixylat + 1% khối lượng axit salixylic + 1% khối lượng tetrametylamoni clorua (TMAC) đã được biết trong kỹ thuật và có thể thu hồi các chất lẫn loại sulfua làm phân cận.

(2) 4% MS + 5% TETA: 4% MS được mô tả trong (1) được bổ sung 5% thể tích trietylentetramin (TETA) có thể tạo phức chất với ion Cu.

Cần lưu ý là metanol được sử dụng làm dung môi trong cả (1) và (2).

Đối với từng dung dịch điện phân, trong trường hợp trong đó điện cực catot được làm bằng tấm Pt, và trong trường hợp trong đó điện cực catot là tấm Cu được gắn vào tấm Pt, khoảng 1g mẫu được điện phân, và các lượng Mn và Cu có trong phần cận điện phân thu được được xác định số lượng bằng phân tích hóa học ướt, và các lượng của chúng có trong 1 g mẫu thép được tính. Một cách ngẫu nhiên, phương pháp gắn tấm Cu vào tấm Pt là như sau. Để làm tấm Cu dễ gắn, tấm Cu có kích thước khoảng giống như tấm Pt được chuẩn bị. Cả hai tấm được chông và được khoan tại các mép. Các dây Pt được luồn qua các lỗ để cố định (gắn chặt) các tấm này với nhau.

Các kết quả được thể hiện trên Fig. 2.

Trên hình vẽ, bốn đồ thị dạng dải thể hiện Mn và Cu dò được từ phần cận điện phân theo đơn vị %. Từ phía trái, (1) trường hợp trong đó mẫu được điện phân bằng cách sử dụng tấm Pt làm catot trong dung dịch điện phân (4% MS) thông thường, (2) trường hợp trong đó mẫu được điện phân bằng cách sử dụng catot được gắn bằng tấm Cu trong dung dịch điện phân (4% MS) thông thường, và (3) trường hợp trong đó mẫu được điện phân bằng cách sử dụng tấm Pt làm catot và dung dịch điện phân (4% MS + 5% TETA) trong đó 5% thể tích của TETA được bổ sung vào dung dịch điện phân thông thường, và (4) trường hợp trong đó mẫu được điện phân bằng cách sử dụng catot được gắn bằng tấm Cu và dung dịch điện phân (4% MS + 5% TETA) trong đó 5% thể tích của TETA được bổ sung vào dung dịch điện phân thông thường.

Khi các mẫu thép được chấp nhận trong các ví dụ được đánh bóng gương và sự phân phối các nguyên tố thành phần của nó được phân tích bằng EDS hoặc tương tự, xác nhận được là Cu có trong mẫu được hòa tan nhiều nhất trong mẫu phần nền, và không có mặt trong dạng sulfua như CuS và Cu₂S.

Tuy nhiên, trong quá trình hòa tan bằng điện phân bằng cách sử dụng điện cực Pt thông thường làm catot, và dung dịch điện phân (4% MS) được thể hiện trong (1) của FIG. 2, lượng Cu (0,04%=400 ppm) mà cao hơn lượng Mn (0,018% khối lượng) được đo từ phần cận điện phân có thành phần chính là sulfua trong mẫu thép. Lý do này được xem xét như sau. Kim loại ăn mòn (Cu) được hòa tan từ mẫu thép được lắng tại catot Pt. Tuy nhiên, sau khi lắng, nó dễ bong ra và kết tủa làm kim loại Cu trong phần cận, hoặc kết tủa trong dung dịch điện phân để tạo nguồn cấp kim loại ăn mòn (Cu). Với kim loại ăn mòn (Cu) được cấp từ nguồn cấp này, bề mặt của hợp chất kim loại (MnS) được trao đổi bởi kim loại (Cu) (nghĩa là, giả tạo) để tạo CuS.

Đồ thị được thể hiện trong (2) thể hiện trường hợp trong đó tấm Cu được gắn vào catot được làm bằng Pt và hòa tan bằng điện phân được thực hiện với dung dịch điện phân (4% MS). Thành phần Cu trong phần cận điện phân được giảm xuống 0,0103% khối lượng (103 ppm). Điều này là vì tấm Cu được cố định vào catot Pt có tác dụng làm vị trí bẫy (vị trí kết tủa) của các ion kim loại

ăn mòn (Cu), loại bỏ vấn đề bong/kết tủa sau khi lắng kim loại ăn mòn (Cu) được kết tủa điện phân tại catot. Kết quả, cho thấy là kim loại Cu kết tủa trong phần cặn, hoặc nguồn cấp của kim loại ăn mòn (Cu) vào dung dịch điện phân được giảm.

Ngoài ra, đồ thị được thể hiện trong (3) thể hiện các nồng độ của Mn và Cu được đo từ phần cặn điện phân khi điện phân với dung dịch điện phân (4% MS + 5% TETA) được bổ sung với 5% thể tích của trietylentetramin bằng cách sử dụng điện cực Pt làm catot.

Trong trường hợp này, lượng Cu trong phần cặn điện phân được giảm xuống 0,0016% khối lượng (16 ppm). Điều này là vì được cho là trietylentetramin (TETA) tạo phức chất với ion Cu, mà loại bỏ vấn đề là kim loại ăn mòn (Cu) được trao đổi với kim loại (Mn) trên bề mặt của hợp chất kim loại (MnS) (nghĩa là, giả tạo).

Hơn thế nữa, (4) thể hiện các giá trị đo được khi dung dịch điện phân chứa TETA (4% MS + 5% TETA) và việc gắn tấm Cu vào catot được làm bằng Pt được sử dụng kết hợp.

Phát hiện được là lượng Cu đo được từ phần cặn điện phân được giảm xuống 0,0004% khối lượng (4 ppm), và có thể giảm lượng Cu xuống 5 ppm hoặc nhỏ hơn, đây là giới hạn đo trong phân tích bình thường.

Cụ thể là, bằng cách điện phân mẫu kim loại bằng cách sử dụng thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân chứa vật liệu gồm kim loại ăn mòn là ít nhất một phần của catot, độ chính xác phân tích hóa học của phần cặn được cải thiện, và các chất lẫn và các chất kết tủa có mặt trong mẫu có thể được nhận dạng và xác định số lượng một cách chính xác.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Bằng cách điện phân mẫu kim loại bằng cách sử dụng thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân chứa vật liệu gồm kim loại ăn mòn là ít nhất một phần của catot, có thể quan sát được các chất lẫn và các chất kết tủa trong mẫu trong dạng ban đầu có mặt trong mẫu. Hơn nữa, trong phân tích hóa học của các

chất lẫn và các chất kết tủa, việc nhiễm bẩn do sự thâm nhập của Cu, v.v., có thể được loại bỏ, và độ chính xác của phân tích hóa học có thể được cải thiện.

Danh sách số chỉ dẫn

4 mẫu kim loại

5 các hạt chất lẫn và kết tủa

6 điện cực (phía catot)

7 điện cực chuẩn

8 nguồn điện (ổn áp)

9 dung dịch điện phân

10 bể điện phân

11 phân cặn điện phân

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân để tách và chiết các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại, thiết bị này bao gồm anot và catot, và khắc ăn mòn bằng điện phân vật liệu kim loại bằng cách truyền điện giữa anot và catot,

trong đó ít nhất một phần của catot chứa vật liệu gồm kim loại M' có Δ được xác định bằng công thức dưới đây lớn hơn hoặc bằng 10, và thiết bị này bao gồm bể điện phân chứa dung dịch điện phân chứa hóa chất mà tạo phức chất chứa kim loại M' và dung môi không phải nước,

$$\begin{aligned}\Delta &= pK_{sp}[M'x'Ay'] - pK_{sp}[MxAy] \\ &= (-\log_{10} K_{sp}[M'x'Ay']) - (-\log_{10} K_{sp}[MxAy])\end{aligned}$$

trong đó tích gây tan của hợp chất kim loại M'x'Ay' được xác định là $K_{sp}[M'x'Ay']$, và tích gây tan của hợp chất kim loại sẽ được chiết MxAy, có trong vật liệu kim loại, được xác định là $K_{sp}[MxAy]$,

trong đó M' là ít nhất một trong số các nguyên tố Hg, Ag, Cu, Pb, Cd, Co, Zn và Ni và M và M' là các nguyên tố kim loại khác nhau, A là một nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử tạo hợp chất với M hoặc M', và bao gồm một hoặc nhiều nguyên tử được chọn độc lập từ nhóm gồm các nguyên tử C, N, H, S, O, P và F và x, x', y và y' biểu thị tỷ số thành phần của hợp chất được xác định theo các hóa trị của M, M' và A, và tích gây tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước tại nhiệt độ 25 °C, và

trong đó vật liệu kim loại là vật liệu thép.

2. Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm 1, trong đó hợp chất kim loại sẽ được chiết MxAy là một hoặc hai trong số MnS hoặc FeS.

3. Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 2, trong đó vật liệu có trong catot được bố trí để che bề mặt của catot.

4. Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 2, trong đó catot được làm bằng kim loại M'.
5. Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó vật liệu có trong catot chứa 99,9 % theo khối lượng hoặc lớn hơn Cu và các tạp chất không thể tránh khỏi.
6. Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó dung môi không phải nước chứa ít nhất một trong số metanol hoặc etanol.
7. Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó hóa chất mà tạo phức chất chứa kim loại M' chứa ít nhất một trong số các polyetylen amin, axit etylendiamin tetraaxetic và axit xyclohexandiamin tetraaxetic.
8. Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm 7, trong đó hóa chất này bao gồm trietylentetramin.
9. Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó thiết bị này bao gồm các phương tiện khuấy dùng cho dung dịch điện phân.
10. Thiết bị khắc ăn mòn và hòa tan bằng điện phân theo điểm 9, trong đó thiết bị này còn bao gồm máy tạo bọt khí để thổi bọt khí vào bề mặt anot.
11. Phương pháp chiết các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại, bằng cách bố trí anot và catot, và khắc ăn mòn bằng điện phân vật liệu kim loại bằng cách truyền điện giữa anot và catot,

trong đó ít nhất một phần của catot chứa vật liệu gồm kim loại M' có Δ được xác định bằng công thức dưới đây lớn hơn hoặc bằng 10, và phương pháp sử dụng dung dịch điện phân chứa hóa chất mà tạo phức chất chứa kim loại M' và dung môi không phải nước,

$$\begin{aligned}\Delta &= pK_{sp}[M'x'Ay'] - pK_{sp}[MxAy] \\ &= (-\log_{10} K_{sp}[M'x'Ay']) - (-\log_{10} K_{sp}[MxAy])\end{aligned}$$

trong đó tích gây tan của hợp chất kim loại $M'x'Ay'$ được xác định là $K_{sp}[M'x'Ay']$, và tích gây tan của hợp chất kim loại sẽ được chiết $MxAy$, có trong vật liệu kim loại, được xác định là $K_{sp}[MxAy]$,

trong đó M' ít nhất là một trong số các nguyên tố Hg, Ag, Cu, Pb, Cd, Co, Zn và Ni và M và M' là các nguyên tố kim loại khác nhau, A là một nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử tạo hợp chất với M hoặc M' , và bao gồm một hoặc nhiều nguyên tử được chọn độc lập từ nhóm gồm các nguyên tử C, N, H, S, O, P và F và x, x', y và y' biểu thị tỷ số thành phần của hợp chất được xác định theo các hóa trị của M, M' và A , và tích gây tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước tại nhiệt độ 25 °C, và

trong đó vật liệu kim loại là vật liệu thép.

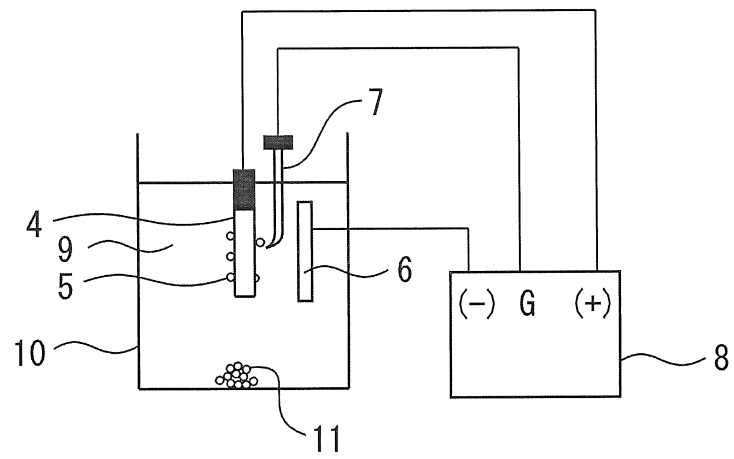
12. Phương pháp chiết các hạt hợp chất kim loại theo điểm 11, trong đó hoạt động khắc ăn mòn bằng điện phân được thực hiện nhờ việc khuấy dung dịch điện phân trong quá trình khắc ăn mòn bằng điện phân.

13. Phương pháp chiết các hạt hợp chất kim loại theo điểm 12, trong đó dung dịch điện phân được khuấy nhờ máy khuấy từ.

14. Phương pháp chiết các hạt hợp chất kim loại theo điểm 12, trong đó bọt khí được tạo ra trong dung dịch điện phân.

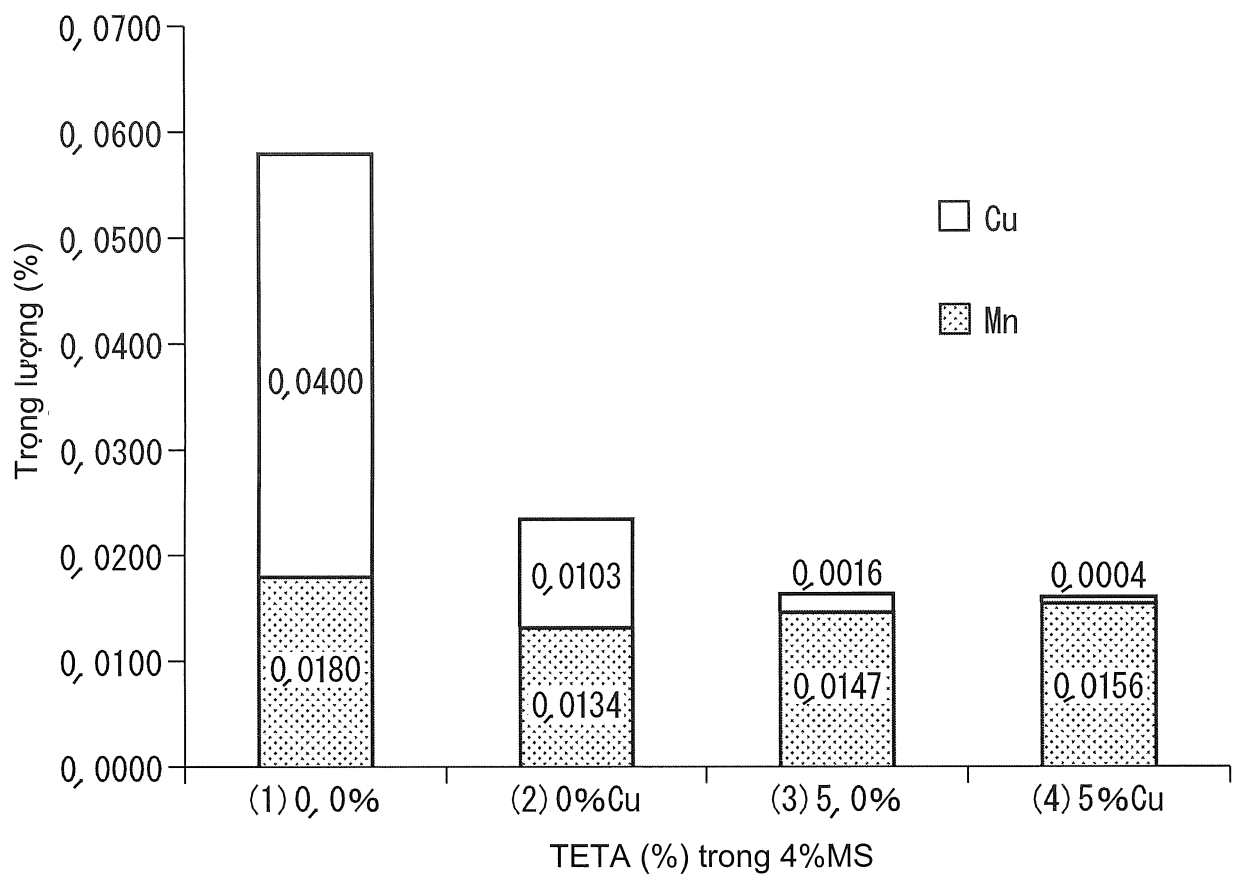
$\frac{1}{3}$

FIG. 1



$\frac{2}{3}$

FIG. 2



Kết quả phân tích hóa học đối với Mn và Cu

$\frac{3}{3}$

FIG. 3

