



(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)



1-0033859

(51)⁸ G01N 1/32; G01N 1/04; G01N 33/20;
C25F 5/00; G01N 1/10

(13) B

(21) 1-2018-04084

(22) 17/02/2017

(86) PCT/JP2017/006001 17/02/2017

(87) WO 2017/142088 A1 24/08/2017

(30) 2016-028849 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) PHƯƠNG PHÁP TÁCH CÁC HẠT HỢP CHẤT KIM LOẠI, PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÁC HẠT HỢP CHẤT KIM LOẠI VÀ DUNG DỊCH ĐIỆN PHÂN SỬ DỤNG CHO PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại bằng cách làm ăn mòn vật liệu kim loại này trong dung dịch điện phân, khác biệt ở chỗ sử dụng dung dịch điện phân sau đây,

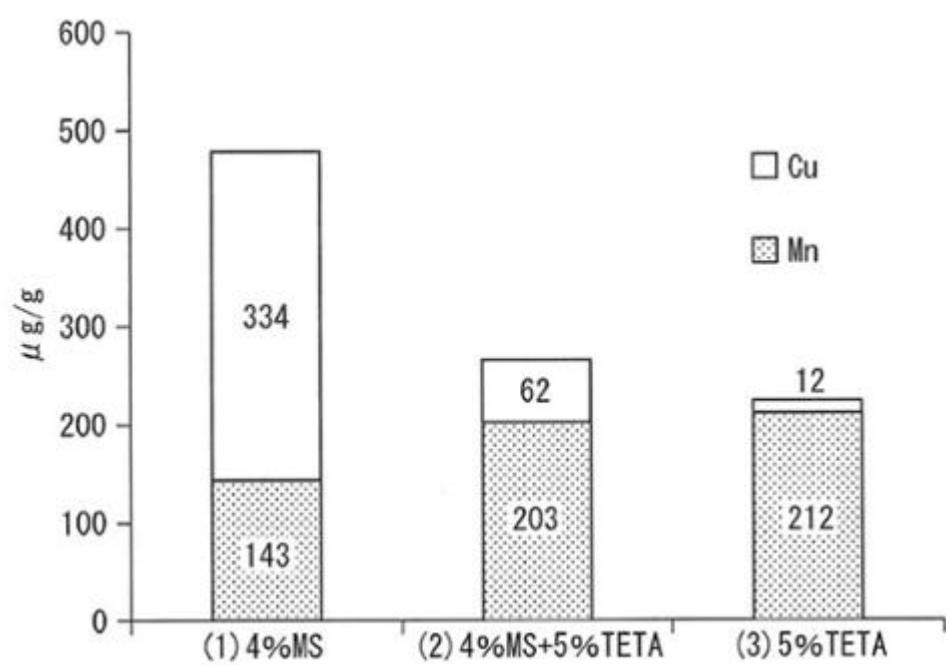
trong đó dung dịch điện phân này bao gồm tác nhân hóa học mà tạo ra phức chứa kim loại M' trong đó Δ được xác định bởi công thức sau đây là lớn hơn hoặc bằng 10,

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

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

trong đó tích số tan của hợp chất kim loại M'x'Ay' được xác định là Ksp[M'x'Ay'], và tích số tan của hợp chất kim loại cần được tách MxAy, mà được chứa trong vật liệu kim loại, được xác định là Ksp[MxAy]. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến dung dịch điện phân sử dụng cho phương pháp này.

Mục đích của sáng chế là làm cho sự trao đổi trên bề mặt của các hạt mịn kim loại bởi các ion Cu, hoặc tương tự bị ức chế để ngăn sự tạo thành CuS giả hoặc tương tự, khi tách và phân tích các hạt mịn kim loại (các chất lẫn và các chất kết tủa) trong vật liệu kim loại bằng sự ăn mòn điện phân trong dung dịch điện phân gốc dung môi, mà không làm thay đổi đáng kể các phương pháp tách và phân tích thông thường.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại bằng cách sử dụng dung dịch điện phân chứa tác nhân hóa học để bẫy kim loại cụ thể khi vật liệu kim loại được làm ăn mòn trong dung dịch điện phân để tách các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại, phương pháp phân tích các hạt hợp chất kim loại này, và dung dịch điện phân.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Người ta đã thực hiện một cách rộng rãi việc kiểm soát độ bền và các đặc tính của các vật liệu kim loại, cụ thể là, các vật liệu thép so với mức độ yêu cầu nhờ việc kiểm soát các loại chất lẫn và chất kết tủa có mặt trong nền vật liệu, các hình dạng của chúng chẳng hạn như các tỷ lệ co và các kích thước của chúng, là kết quả của lượng nhỏ các nguyên tố được thêm vào và các xử lý nhiệt khác nhau.

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

Để quan sát các chất lẫn và các chất kết tủa bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM - scanning electron microscopy) hoặc tương tự, cần phải làm lộ các chất lẫn và các chất kết tủa bị ẩn trong nền lên bề mặt quan sát. Thông thường, các chất lẫn và các chất kết tủa được làm lộ lên bề mặt của mẫu giúp có thể quan sát nó do sự phân hủy điện phân của mẫu trong các dung dịch điện phân khác nhau.

Trong những năm gần đây, do sự phát triển của công nghệ sản xuất các vật liệu thép, nên các loại chất lẫn và chất kết tủa được đa dạng hóa, và chúng được phân tán mịn. Để quan sát chúng, cần có dung dịch điện phân để hòa tan một cách chọn lọc chỉ nền (Fe), mà không hòa tan các chất lẫn và các chất kết tủa, ngay cả khi chúng là các hạt mịn, sao cho chắc chắn giữ lại trên bề mặt quan sát các chất lẫn và các chất kết tủa.

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 thu gom dưới dạng phần cặn điện phân để thực hiện việc nhận dạng và phân

tích định lượng của chúng.

Trong trường hợp phân tích định lượng này, chỉ cần phần nền của vật liệu thép được điện phân hiệu quả, thì thành phần Fe chắc chắn được hòa tan sẽ được giữ lại trong dung dịch điện phân, và phần còn lại tương ứng với các chất lẫn và các chất kết tủa chắc chắn được thu hồi dưới dạng phần cặn điện phân.

Tài liệu sáng chế 1 mô tả chế phẩm 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 chế phẩm này.

Ngược lại với nhiều dung dịch điện phân thông thường có tính axit, chế phẩm 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 trên bề mặt của mẫu vật liệu thép, ngay cả khi các chất lẫn và các chất kết tủa mịn. Theo đó, sau khi lấy mẫu thép ra từ dung dịch điện phân và làm khô nó, có thể quan sát và phân tích các chất lẫn và các chất kết tủa bằng SEM hoặc tương tự.

Ngoài ra, tài liệu sáng chế 2 bộc lộ các sáng chế liên quan đến dung dịch điện phân gốc dung môi khan để tách các chất lẫn và các chất kết tủa trong mẫu thép và phương pháp tách điện phân mẫu thép bằng cách sử dụng dung dịch này.

Dung dịch điện phân này chứa maleic anhydrit, tetrametylamoni clorua và metanol ở tỷ lệ định trước, và là dung dịch điện phân tuyệt vời về khả năng điện phân lượng lớn mẫu thép ở một thời điểm. Nó khác biệt ở chỗ là maleic anhydrit được chứa trong dung dịch tạo ra phức sắt và ngăn sự tạo thành chất kết tủa chẳng hạn như Fe hydroxit.

Mặt khác, tài liệu sáng chế 3 bộc lộ công nghệ sử dụng trietylentetramin (TETA - triethylenetetramine) và axit etylenediamintetraaxetic (EDTA - ethylenediaminetetraacetic acid) làm chất chống nổi cho khoáng vật asen, để làm kết tủa và tách asen, tức là, nguyên tố tạp chất, với các ion đồng, trong khoáng vật chứa đồng, nhưng công nghệ này không đề cập đến mẫu thép.

Để quan sát các chất lẫn và các chất kết tủa trong mẫu thép tại chỗ bằng SEM hoặc tương tự, cần phải điện phân mẫu sao cho nền mà cấu thành thành phần Fe được giữ lại trong dung dịch điện phân với chất tạo chelat ion Fe và các chất lẫn và các chất kết tủa vẫn còn 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 được giữ lại trong dung dịch điện phân bởi 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 ra từ mẫu nhờ sự phân hủy điện phân, các chất lẫn và các chất kết tủa được thu hồi dưới dạng phần cặn điện phân để nhận dạng và phân tích định lượng phần cặn này.

Do đó, đối với dung dịch điện phân mà nhằm để thu thập phần cặn để nhận dạng và phân tích định lượng các chất lẫn và các chất kết tủa, trọng tâm chính là thành phần Fe còn lại trong trạng thái được hòa tan dưới dạng phức chelat trong dung dịch điện phân. Không có sự xem xét cụ thể nào được đưa ra với sự nhiễm bẩn của các chất lẫn và các chất kết tủa trong dung dịch điện phân.

Danh mục các tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản chưa thẩm định (Kokai) số 2002-303620

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản chưa thẩm định (Kokai) số 2000-137015

Tài liệu sáng chế 3: Công bố đơn sáng chế Nhật Bản chưa thẩm định (Kokai) số 2011-156521

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Khi phân tích các hợp chất kim loại trong các vật liệu thép, ví dụ, do sự ăn mòn điện phân trong dung dịch điện phân gốc dung môi khan thông thường, nên hiện tượng chưa được biết là hàm lượng CuS được quan sát lớn hơn hàm lượng được đo bởi cách thức khác với hoạt động điện phân đôi khi được quan sát đối với các hạt mịn của các chất lẫn và các chất kết tủa, cụ thể là các hợp chất kim loại khác nhau, đặc biệt là trên lớp bề mặt MnS. Theo đó, người ta tin rằng các hạt MnS được phát hiện như thể nó là CuS (CuS giả).

Các tác giả sáng chế đã nghiên cứu chi tiết nguyên nhân của chúng. Kết quả là, đã phát hiện thấy, khi ion kim loại có tích số tan K_{sp} nhỏ (Cu^{2+}) được tạo ra trong dung dịch điện phân nhờ hoạt động điện phân, ion kim loại có tích số tan K_{sp} lớn (Mn^{2+}) được trao đổi với ion kim loại có tích số tan K_{sp} nhỏ (Cu^{2+}) trên bề mặt của sulfua kim loại (MnS). Người ta cũng phát hiện thấy việc trao đổi giữa

các ion kim loại trên bề mặt sulfua sẽ dễ dàng xảy ra ở nhiệt độ thông thường và áp suất thông thường ngay cả trong dung dịch nước hoặc dung môi khan.

Kết quả là, các chất lẫn và các chất kết tủa mà đã tồn tại ban đầu như MnS trong mẫu thép được quan sát là CuS, khi bề mặt của mẫu được quan sát. Ngoài ra, trong trường hợp các hạt mịn, trong đó CuS được dẫn xuất từ các ion Cu trong dung dịch điện phân được trao đổi với MnS tới độ sâu vài chục nm (1 đến 100 nm) từ bề mặt của MnS, phần đáng kể của thể tích các hạt mịn sẽ bị chiếm giữ bởi CuS. Do đó, không thể định lượng chính xác MnS, ngay cả khi việc đo phổ khối lượng được thực hiện với mẫu từ phần cận.

Trong phần mô tả nêu trên, mặc dù trường hợp sự tấn công trên bề mặt MnS bởi Cu (hiện tượng trao đổi nguyên tử Mn bằng nguyên tử Cu trên bề mặt MnS) đã được giải thích, nhưng người ta cho rằng các hiện tượng tương tự có thể xảy ra với các kim loại khác Cu. Tức là, người ta cho rằng việc trao đổi giữa các ion kim loại trên bề mặt của hợp chất kim loại sẽ dễ dàng xảy ra khi có sự chênh lệch nhất định giữa tích số tan K_{sp} lớn hơn và tích số tan K_{sp} nhỏ hơn (theo thứ tự lớn hơn hoặc bằng 10 số (10^{10})). Trong bản mô tả, hiện tượng này được gọi là “giả” (Artifact). Cụ thể hơn, khi chênh lệch về pK_{sp} giữa hai hợp chất có các tích số tan K_{sp} khác nhau (sau đây đôi khi được gọi là Δ) là khoảng lớn hơn hoặc bằng 10, người ta đánh giá rằng sự trao đổi giữa hợp chất có pK_{sp} lớn hơn (tích số tan K_{sp} nhỏ hơn) và hợp chất có pK_{sp} nhỏ hơn (tích số tan lớn hơn) sẽ dễ dàng xảy ra.

Điều kiện ở trên có thể được thể hiện bởi phương trình sau đây.

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

trong đó, tích số tan K_{sp} của hợp chất nhất định được ký hiệu là K_{sp} [hợp chất], và pK_{sp} [hợp chất] = $-\log_{10} K_{sp}$ [hợp chất].

Trong thực tế, người ta xác nhận rằng khi thí nghiệm mô phỏng trong đó Ag tác dụng lên MnS được các tác giả sáng chế thực hiện, Ag tấn công MnS để ion hóa Mn và đẩy nó vào dung dịch điện phân và Ag, bản thân vẫn còn lại dưới dạng Ag_2S trên bề mặt của MnS. So sánh tích số tan (hoặc pK_{sp}) của Ag_2S với tích số tan của MnS, Ag_2S có tích số tan K_{sp} nhỏ hơn (pK_{sp} lớn hơn) và MnS có tích số tan K_{sp} lớn hơn (pK_{sp} nhỏ hơn). Chênh lệch về các tích số tan K_{sp} giữa

Ag_2S và MnS là 37 số, và chênh lệch $\text{pK}_{\text{sp}} \Delta$ là 36,6. Nó được thể hiện bởi phương trình sau đây.

$$\Delta = \text{pK}_{\text{sp}} [\text{Ag}_2\text{S}] - \text{pK}_{\text{sp}} [\text{MnS}]$$

$$= 50,1 - 13,5$$

$$= 36,6 \geq 10$$

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

- Khi tách 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 gốc dung môi, sự tạo thành của CuS giả và tương tự được ngăn cản bằng cách ức chế sự trao đổi trên bề mặt các hạt mịn kim loại với các ion Cu và tương tự.

- Việc tạo ra CuS giả và tương tự được ngăn cản đặc biệt là trên các sulfua kim loại (MnS , FeS v.v.).

Cách thức giải quyết vấn đề

Các tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu chuyên sâu để giải quyết các vấn đề được đề cập ở trên.

Kết quả là, từ việc quan sát hiện tượng trao đổi không xảy ra trừ khi kim loại mà tạo thành sulfua kim loại giả (được gọi là “kim loại tấn công”) có mặt trong dung dịch điện phân gốc dung môi, người ta hiểu rằng việc thu bắt kim loại tấn công như vậy sẽ là hiệu quả. Tức là, người ta hiểu rằng, bằng cách bổ sung tác nhân hóa học (chất tạo chelat hoặc tương tự) mà thu bắt một cách chọn lọc kim loại mà tạo thành sulfua kim loại giả (kim loại tấn công) trong dung dịch điện phân gốc dung môi, sẽ giảm kim loại tấn công tự do trong dung dịch điện phân, và sẽ không có sulfua kim loại giả nào được tạo ra.

Ví dụ, các ion Cu được hòa tan từ mẫu thép hoặc tương tự được giữ lại trong dung dịch điện phân bởi chất tạo chelat ion Cu để không tấn công MnS trên bề mặt của mẫu thép dùng để quan sát bề mặt. Hoặc, tương tự các ion Cu được giữ lại trong dung dịch điện phân dưới dạng phức chelat với chất tạo chelat Cu , sau khi thực hiện hoạt động điện phân để nhận dạng và định lượng các chất lẫn và các chất kết tủa. Theo đó, CuS sẽ không được chứa trong phần cặn dùng để phân tích định lượng được tạo ra từ các chất lẫn và các chất kết tủa. Kết quả là, có thể

quan sát các chất lẫn và các chất kết tủa trong mẫu thép dùng để quan sát bề mặt như là dạng gốc của chúng. Ngoài ra, do phần cặn điện phân dùng để phân tích không chứa CuS hoặc tương tự được dẫn xuất từ các ion Cu được hòa tan từ nền hoặc tương tự của mẫu, nên có thể nhận dạng và định lượng chính xác chỉ các nguyên tố được dẫn xuất từ các chất lẫn và các chất kết tủa được chứa trong mẫu thép gốc.

Sáng chế được tạo ra trên cơ sở các phát hiện nêu trên, và bản chất của nó là như sau.

(1) Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại bằng cách làm ăn mòn vật liệu kim loại này trong dung dịch điện phân, khác biệt ở chỗ sử dụng dung dịch điện phân sau đây,

trong đó dung dịch điện phân này bao gồm tác nhân hóa học mà tạo ra phức chứa kim loại M' trong đó Δ được xác định bởi công thức sau đây là lớn hơn hoặc bằng 10,

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

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

trong đó tích số tan của hợp chất kim loại M'x'Ay' được xác định là $K_{sp}[M'x'Ay']$, và tích số tan của hợp chất kim loại cần được tách MxAy, mà được chứa 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 đơn nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử mà tạo thành hợp chất có M hoặc M', và x, x', y và y' là tỷ lệ thành phần của hợp chất được xác định theo các hóa trị của M, M' và A, và tích số tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước ở 25 °C.

(2) Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo mục (1) ở trên, trong đó dung dịch điện phân là dung dịch điện phân gốc dung môi khan.

(3) Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo mục (1) hoặc (2) ở trên, trong đó hợp chất kim loại cần được tách MxAy là một hoặc hai trong số MnS và FeS.

(4) Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (3) ở trên, trong đó kim loại M' của hợp chất kim loại M'x'Ay' là ít nhất một trong số Hg, Ag, Cu, Pb, Cd, Co, Zn và Ni.

(5) Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (4) ở trên, trong đó tác nhân hóa học bao gồm ete vòng hoa.

(6) Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (5) ở trên, trong đó tác nhân hóa học bao gồm bất kỳ một hoặc hai hoặc nhiều loại trong số các polyetylen amin, axit etylendiamin tetraaxetic, axit cyclohexandiamin tetraaxetic.

(7) Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo mục (6) ở trên, trong đó tác nhân hóa học bao gồm trietylentetramin.

(8) Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (7) ở trên, trong đó vật liệu kim loại là vật liệu thép.

(9) Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (8) ở trên, trong đó, khi đưa dung dịch điện phân sau khi làm ăn mòn đi qua bộ lọc và tách các hạt hợp chất kim loại dưới dạng phân cận được thu gom, bộ lọc này là bộ lọc bằng nhựa tetrafloetylen.

(10) Phương pháp phân tích các hạt hợp chất kim loại khác biệt ở chỗ phân tích các hạt hợp chất kim loại được tách bằng phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (9) ở trên.

(11) Dung dịch điện phân được sử dụng để tách các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại bằng cách làm ăn mòn vật liệu kim loại này,

trong đó dung dịch điện phân bao này gồm tác nhân hóa học mà tạo ra phức chứa kim loại M' trong đó Δ được xác định bởi công thức sau đây là lớn hơn hoặc bằng 10,

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

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

trong đó tích số tan của hợp chất kim loại M'x'Ay' được xác định là $K_{sp}[M'x'Ay']$, và tích số tan của hợp chất kim loại cần được tách MxAy được chứa 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 đơn nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử mà tạo thành hợp chất có M hoặc M', và x, x', y và y' là tỷ lệ thành phần của hợp chất được xác định theo hóa trị của M, M' và A, và tích số tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước ở 25 °C.

(12) Dung dịch điện phân theo mục (11) ở trên, trong đó dung dịch điện phân này là hệ dung môi khan.

(13) Dung dịch điện phân theo mục (11) hoặc (12) ở trên, trong đó hợp chất kim loại cần được tách $MxAy$ là một hoặc hai trong số MnS hoặc FeS .

(14) Dung dịch điện phân theo mục bất kỳ trong số các mục từ (11) đến (13) ở trên, trong đó kim loại M' của hợp chất kim loại $M'x'Ay'$ là ít nhất một trong số Hg , Ag , Cu , Pb , Cd , Co , Zn và Ni .

(15) Dung dịch điện phân theo mục bất kỳ trong số các mục từ (11) đến (14) ở trên, trong đó tác nhân hóa học bao gồm ete vòng hoa.

(16) Dung dịch điện phân theo mục bất kỳ trong số các mục từ (11) đến (15) ở trên, trong đó tác nhân hóa học bao gồm bất kỳ một hoặc hai hoặc nhiều loại trong số các polyetylen amin, axit etylendiamin tetraaxetic, axit xyclohexandiamin tetraaxetic.

(17) Dung dịch điện phân theo mục (16) ở trên, trong đó tác nhân hóa học bao gồm trietylentetramin.

(18) Dung dịch điện phân theo mục bất kỳ trong số các mục từ (11) đến (17) ở trên, trong đó vật liệu kim loại là vật liệu thép.

(19) Dung dịch điện phân theo mục bất kỳ trong số các mục từ (11) đến (18) ở trên, trong đó dung môi khan chứa ít nhất một trong số metanol và etanol.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, bằng cách phân tích bề mặt của các hạt mịn kim loại được tách, các hạt mịn MnS hoặc FeS không còn được nhận dạng nhầm là CuS nữa, và hình thức thực (kích thước, thành phần) của sulfua kim loại có thể được nhận biết. Ngoài ra, hàm lượng sulfua kim loại trong vật liệu thép có thể được đo một cách chính xác.

Theo sáng chế, có thể các chất lẫn hoặc các chất kết tủa và tương tự được làm lộ trên bề mặt của tấm thép nhờ hoạt động điện phân được quan sát giống nhau các thành phần và dạng ban đầu có mặt trong mẫu thép. Ngoài ra, khi 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 phân tích định lượng một cách chính xác mà không bị ảnh hưởng bởi Cu hoặc tương tự được chứa từ dung dịch điện phân. Do đó, việc

quan sát cấu trúc mẫu thép, và việc nhận dạng và phân tích định lượng các chất lẫn và các chất kết tủa có thể được cải thiện đáng kể.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG. 1 thể hiện ví dụ về thiết bị điện phân sử dụng dung dịch điện phân theo sáng chế.

FIG. 2 là ảnh chụp bằng SEM và đồ thị mà thể hiện độ tập trung của nguyên tố quanh các chất lẫn của mẫu thép được đánh bóng bằng điện hóa.

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

FIG. 4 là đồ thị mà thể hiện kết quả phân tích phân cận điện phân của mẫu thép.

FIG. 5 là ảnh chụp bằng SEM và đồ thị thể hiện độ tập trung của nguyên tố quanh các chất lẫn của mẫu thép được đánh bóng gương.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo sáng chế, phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại bằng cách làm ăn mòn vật liệu kim loại này trong dung dịch điện phân được đề xuất, khác biệt ở chỗ sử dụng dung dịch điện phân sau đây,

trong đó dung dịch điện phân này bao gồm tác nhân hóa học mà tạo ra phức chứa kim loại M' trong đó Δ được xác định bởi công thức sau đây là lớn hơn hoặc bằng 10,

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

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

trong đó tích số tan của hợp chất kim loại M'x'Ay' được xác định là $K_{sp}[M'x'Ay']$, và tích số tan của hợp chất kim loại cần được tách MxAy được chứa 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 đơn nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử mà tạo thành hợp chất có M hoặc M', và x, x', y và y' là tỷ lệ thành phần của hợp chất được xác định theo các hóa trị của M, M' và A, và tích số tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước ở 25 °C.

Theo sáng chế, các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại được tách.

Tức là, bằng cách làm ăn mòn vật liệu kim loại trong dung dịch điện phân, nền (Fe hoặc tương tự) được hòa tan một cách chọn lọc để làm lộ ra các hạt hợp chất kim loại chẳng hạn như các chất lẫn và các chất kết tủa được chứa trong vật liệu kim loại trên bề mặt mẫu. Điều này giúp có thể quan sát các hạt hợp chất kim loại.

Đối với phương pháp tách 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 được trộn iot/metanol hoặc dung dịch được trộn brom/metanol, phương pháp phân hủy điện phân dòng điện không đổi dung môi khan và phương pháp điện phân điện thế tĩnh gốc dung môi khan (SPEED: Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution Method, phương pháp phân hủy điện phân bằng cách làm ăn mòn điện thế tĩnh chọn lọc), hoặc tương tự có thể được sử dụng. Trong số chúng, phương pháp SPEED sử dụng dung môi khan là tốt hơn do sự thay đổi về thành phần và kích thước hiếm khi xảy ra khi các hạt mịn được phân tán trong dung môi, và do đó ngay cả các hạt mịn không bền cũng có thể được tách ra một cách ổn định. Đối với phương án hiện tại, 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 phân hủy điện phân bằng cách làm ăn mòn điện thế tĩnh chọn lọc (phương pháp SPEED) dựa vào FIG. 1. Tuy nhiên, phương pháp tách theo sáng chế không bị giới hạn ở phương pháp SPEED, và vật liệu kim loại không bị giới hạn ở vật liệu thép.

Ban đầu, mẫu kim loại 4 được xử lý thành kích thước, ví dụ, 20 mm × 40 mm × 2 mm, màng oxit chẳng hạn như vảy 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 được chứa trong lớp màng oxit, lớp bề mặt nên được để lại như ban đầu.

Tiếp theo, mẫu kim loại này được điện phân bằng cách sử dụng phương pháp SPEED. Cụ thể, dung dịch điện phân 9 được nạp vào bể điện phân 10, mẫu kim loại 4 được nhúng trong dung dịch điện phân 9, và điện cực tham chiếu 7 được cho tiếp xúc với mẫu kim loại 4. Điện cực bạch kim 6 và mẫu kim loại 4 được nối với thiết bị điện phân 8. Nói chung, khi phương pháp điện phân ở trên được sử dụng, điện thế điện phân của các hạt mịn chẳng hạn như các chất kết tủa trong thép lớn hơn điện thế điện phân của phần kim loại mà là nền của mẫu kim

loại 4. Do đó, có thể hòa tan một cách chọn lọc chỉ nền nhờ thiết đặt điện thế điện phân bằng cách sử dụng thiết bị điện phân 8 mà ở đó nền của mẫu kim loại 4 được hòa tan và các hạt mịn chẳng hạn như các chất kết tủa không được hòa tan.

Các chất lẫn hoặc các chất kết tủa 5 nổi lên trên bề mặt của mẫu trong đó Fe ở phần nền bề mặt được tách bằng điện phân, và là thích hợp để quan sát bằng SEM hoặc tương tự. Ngoài ra, sự phân hủy điện phân có thể được tiếp tục để tách các chất lẫn hoặc các chất kết tủa khỏi bề mặt của mẫu để thu hồi chúng dưới dạng phần cặn điện phân 11 bằng cách lọc và tách chúng khỏi dung dịch điện phân, và sau đó phần cặn 11 có thể được đưa vào nhận dạng và phân tích định lượng.

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

- (1) tác nhân tạo ra phức cho các ion Fe,
- (2) chất điện phân dùng để đảm bảo độ dẫn điện trong dung dịch điện phân, và
- (3) dung môi dùng để giữ lại phức được tạo ra chẳng hạn như phức Fe trong dung dịch.

Đối với tác nhân tạo ra phức cho các ion Fe, một hoặc nhiều trong số axetylaxeton, maleic anhydrit, maleic axit, trietanolamin, axit salixylic và metyl salixylat có thể được lựa chọn.

Đối với chất điện phân, một hoặc nhiều trong số tetrametylamoni clorua (TMAC), natri clorua (NaCl) và liti clorua (LiCl) có thể được lựa chọn.

Dung môi cần có khả năng giữ lại các tác nhân tạo ra phức khác nhau và các phức của tác nhân tạo ra phức và Fe ở trạng thái được hòa tan, và có thể là dung môi khan. Trong dung dịch điện phân dạng nước, các chất kết tủa khác nhau bị phân hủy ngay cả ở điện áp phân hủy điện phân tương đối thấp (ví dụ, nhỏ hơn hoặc bằng -300 mV), ngược lại dung dịch điện phân gốc dung môi khan có vùng phân hủy điện phân ổn định rộng và có thể được áp dụng cho hầu hết tất cả các vật liệu thép từ siêu hợp kim, hợp kim cao, thép không gỉ đến thép cacbon. Khi dung dịch điện phân gốc dung môi khan được sử dụng, chỉ sự phân hủy của nền và phản ứng (tạo phức) giữa ion Fe được hòa tan và chất tạo chelat xảy ra, và các

chất lẫn hoặc các chất kết tủa 5 không hòa tan. Theo đó, việc quan sát và phân tích ba chiều “tại chỗ” trên vật liệu nền có thể được thực hiện. Đối với dung môi khan, hợp chất mà thúc đẩy phân hủy điện phân muối và hòa tan hợp chất hữu cơ có thể tạo phức và chất mang chất điện phân là thích hợp. Ví dụ, rượu thấp chẳng hạn như metanol, etanol hoặc rượu isopropyl có thể được sử dụng. Metanol, etanol hoặc hỗn hợp của chúng có thể được lựa chọn. Ngoài ra, các dung môi có độ phân cực (mômen lưỡng cực hoặc tương tự) lớn hơn hoặc bằng độ phân cực của các rượu này có thể được sử dụng.

Trong phương pháp phân hủy điện phân điện thế không đổi thông thường, ví dụ, 10% theo khối lượng axetylaxeton (sau đây được gọi là “AA”) - 1% theo khối lượng tetrametylamonium clorua (sau đây được gọi là “TMAC”) – dung dịch metanol, hoặc 10% theo khối lượng maleic anhydrit- 2 % theo khối lượng TMAC- dung dịch metanol được sử dụng làm dung dịch điện phân. Các dung dịch điện phân này thường xuyên được sử dụng do Fe được rửa giải điện phân tạo ra phức một cách tốt hơn và phức Fe được tạo ra được hòa tan trong dung dịch điện phân.

Các kim loại khác với nền (Fe) có thể được rửa giải trong dung dịch điện phân ngay cả khi lượng của chúng tương đối nhỏ so với nền (Fe). Các tác giả sáng chế đã phát hiện thấy, khi kim loại được rửa giải có tích số tan K_{sp} nhỏ (nói cách khác, $pK_{sp}(=\log_{10} K_{sp})$ cao) và các chất lẫn hoặc các chất kết tủa 5, hoặc phần cặn điện phân 11 chứa hợp chất kim loại mà kim loại này có tích số tan K_{sp} lớn (pK_{sp} nhỏ), ion kim loại có tích số tan K_{sp} lớn (pK_{sp} nhỏ) (ví dụ, Mn^{2+}) được trao đổi với ion kim loại có tích số tan K_{sp} nhỏ (pK_{sp} lớn) (ví dụ, Cu^{2+}) trên bề mặt của hợp chất kim loại. Người ta cho rằng, khi chênh lệch về các tích số tan K_{sp} lớn hơn hoặc bằng 10 số (10^{10}) hoặc lớn hơn nữa, hoặc cụ thể hơn là, khi chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ giữa hai hợp chất có các tích số tan K_{sp} khác nhau là khoảng lớn hơn hoặc bằng 10, sự trao đổi giữa các ion kim loại sẽ dễ dàng xảy ra. Người ta cho rằng, khi chênh lệch về tích số tan K_{sp} lớn hơn 20 số (10^{20}) hoặc lớn hơn nữa, hoặc cụ thể hơn là, khi chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ là khoảng lớn hơn hoặc bằng 20, sự trao đổi giữa các ion kim loại dễ dàng xảy ra hơn.

Bảng 1 thể hiện các tích số tan K_{sp} của các sulfua trong dung dịch nước ở 25 ° C, và chênh lệch $pK_{sp} (= - \log_{10} K_{sp}) \Delta$ giữa các sulfua. Trong bảng này, khung nét kép (hoặc khung xám đậm) thể hiện sự kết hợp giữa các sulfua có chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ là lớn hơn hoặc bằng 22, và phản ứng trao đổi dễ dàng xảy ra hoặc

theo đơn vị giây với các kết hợp này được kỳ vọng. Được thể hiện đơn giản dưới dạng ký hiệu, độ kỳ vọng (dự đoán) của phản ứng trao đổi được thể hiện là $\sqrt{\sqrt{\sqrt{}}}$. Khung nét đậm (hoặc khung xám nhẹ) thể hiện sự kết hợp giữa các sulfua có chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ là lớn hơn hoặc bằng 10 và nhỏ hơn 22, và phản ứng trao đổi được kỳ vọng xảy ra, nhưng có thể mất từ vài phút đến vài giờ. Được thể hiện đơn giản dưới dạng ký hiệu, độ kỳ vọng (dự đoán) của phản ứng trao đổi được thể hiện là $\sqrt{\sqrt{}}$ đến $\sqrt{}$. Khung nét mảnh (hoặc khung trắng) thể hiện sự kết hợp giữa các sulfua có chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ là nhỏ hơn 10, và phản ứng trao đổi khó xảy ra với các kết hợp này được kỳ vọng. Được thể hiện đơn giản dưới dạng ký hiệu, độ kỳ vọng (dự đoán) của phản ứng trao đổi được thể hiện là $\sqrt{}$ đến $\times$.

Ngẫu nhiên là, liên quan đến tích số tan của các sulfua, một số sulfua của cùng một nguyên tử thể hiện các tích số tan khác nhau tùy thuộc vào dạng tinh thể và tương tự. Trên Bảng 1, các sulfua có các dạng tinh thể và tương tự trong đó chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ nhỏ được liệt kê. Điều này là do ngay cả khi chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ của các sulfua lớn, thì chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ của các sulfua đang nói đến là lớn hơn hoặc bằng 10, và người ta cho rằng phản ứng trao đổi sẽ xảy ra.

Bảng 1

Bảng 1: Các tích số tan của các sulfua trong dung dịch nước ở 25°C và độ chênh lệch pK_{sp} Δ của các sulfua

Số	Hợp chất	Công thức	K _{sp} (ở 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	2×10^{-54}	53,7										
2	Bạc(I) sulfua	Ag ₂ S	8×10^{-51}	50,1	3,6	0,0								
3	Đồng(II) sulfua	CuS	8×10^{-37}	36,1	17,6	14,0	0,0							
4	Chì(II) sulfua	PbS	3×10^{-28}	27,5	26,2	22,6	8,6	0,0						
5	Cadimi sulfua	CdS	1×10^{-27}	27,0	26,7	23,1	9,1	0,5	0,0					
6	Niken(II) sulfua(beta)	NiS	$1,3 \times 10^{-25}$	24,9	28,8	25,2	11,2	2,6	2,1	0,0				
7	Kẽm sulfua (alpha)	ZnS	2×10^{-25}	24,7	29,0	25,4	11,4	2,8	2,3	0,2	0,0			
8	Coban(II) sulfua(beta)	CoS	3×10^{-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	6×10^{-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	8×10^{-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	3×10^{-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 độ chênh lệch pK_{sp} Δ là 22 hoặc lớn hơn (CuS so với MnS) (mức phản ứng trao đổi kỳ vọng √√√)

Độ chênh lệch pK_{sp} Δ là 10 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 22, và phản ứng trao đổi ion được kỳ vọng (√√ đến √)

Độ chênh lệch pK_{sp} Δ nhỏ hơn 10, và mức phản ứng trao đổi ion kỳ vọng là thấp (√ đến x)



Mặc dù tích số tan K_{sp} ở trên là giá trị trong dung dịch nước, nhưng người ta cho rằng cùng một xu hướng cũng xảy ra trong dung môi khan chẳng hạn như dung môi phân cực tương tự của metanol.

Ví dụ, khi MnS có mặt trên bề mặt mẫu thép hoặc phần căn dung dịch điện phân, sulfua của ion Cu được rửa giải thành dung dịch điện phân có chênh lệch pK_{sp} Δ so với MnS là 22,6, sao cho ion Cu tấn công MnS. Sau đó, Mn được ion hóa và được đẩy vào dung dịch điện phân, và bản thân ion Cu vẫn còn lại dưới dạng CuS trên bề mặt MnS. Nói cách khác, các chất lẫn và các chất kết tủa mà đã tồn tại ban đầu dưới dạng MnS trong mẫu thép chứa Cu được quan sát dưới dạng CuS khi bề mặt của chúng được quan sát. Ngay cả khi phép đo phổ khối lượng được thực hiện từ phần căn, thì việc định lượng chính xác là không thể trong trường hợp các hạt mịn. Đó là do CuS chiếm giữ một phần thể tích đáng kể các hạt mịn, dưới dạng CuS được dẫn xuất từ các ion Cu trong dung dịch điện phân trao đổi MnS đến độ dày khoảng vài chục nanomet (1 đến 100 nm) trên bề mặt của MnS. Hiện tượng trong đó kim loại gần bề mặt như vậy được trao đổi đôi khi được gọi là giả (Artifact) trong bản mô tả này.

Do sulfua của ion Ag có chênh lệch pK_{sp} so với MnS là 36,6, nên ion Ag tấn công MnS. Sau đó, Mn được ion hóa và được đẩy vào dung dịch điện phân, và ion Ag, bản thân vẫn còn lại dưới dạng Ag_2S trên bề mặt MnS. Điều này được xác nhận trên FIG. 5 thu được bởi các bước sau đây.

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

- Điều chế dung dịch điện phân (4% MS) chứa 4 % theo khối lượng methyl salixylat + 1 % theo khối lượng axit salixylic + 1 % theo khối lượng tetrametylamoni clorua (TMAC) trong dung môi metanol, mà thông thường đã được biết đến và có thể thu hồi các chất lẫn sulfua dưới dạng phần căn.

- Thực hiện phân hủy điện phân mẫu thép trong dung dịch điện phân.

- Sau khi hoàn thành phân hủy điện phân, bổ sung giọt nhỏ dung dịch ion Ag vào dung dịch điện phân và trộn nó.

- Quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope, SEM) và đo độ tập trung của nguyên tố trên bề mặt bằng EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, phổ tán sắc năng lượng tia X) 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.5 thể hiện các kết quả sau khi bổ sung giọt nhỏ ion Ag. Ảnh bên trái phía trên thể hiện hình ảnh quan sát bằng SEM, ảnh bên phải phía trên thể hiện hình ảnh quan sát bằng SEM và đồ thị độ tập trung Ag được đo bằng EDS theo cách thức chồng lặp, ảnh bên trái phía dưới thể hiện đồ thị độ tập trung Mn theo cách chồng lặp, và ảnh bên phải phía dưới thể hiện đồ thị độ tập trung S theo cách chồng lặp.

·Ngẫu nhiên là, dĩ nhiên, Ag không được quan sát trước khi bổ sung giọt nhỏ ion Ag.

Từ đồ thị của mỗi độ tập trung của nguyên tố trên FIG. 5, người ta xác nhận rằng chỉ phần bề mặt của các hạt MnS được trao đổi bởi Ag₂S. Mặc dù độ cao (độ tập trung) của mỗi nguyên tố trong đồ thị là tương đối, nhưng có thể hiểu được các thực tế sau đây. Cụ thể, trong phần hạt chất lẫn, các giá trị của Mn và S trong các đồ thị đang tăng lên dưới dạng núi, và các hạt chất lẫn này chứa Mn và S. Cụ thể, người ta xác nhận rằng các hạt chứa MnS làm thành phần chính. Người ta xác nhận rằng độ tập trung của Ag được gia tăng ở phần cuối của các hạt chất lẫn và Ag được tập trung trên bề mặt của các hạt chất lẫn này. Ngoài ra, ở phần tâm của các hạt chất lẫn, độ tập trung của Ag không gia tăng và các độ tập trung của Mn và S là cao. Do đó, người ta xác nhận rằng chỉ bề mặt của MnS được trao đổi bởi Ag.

Các tác giả sáng chế mới phát hiện thấy bằng cách sử dụng dung dịch điện phân cụ thể trong phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu kim loại, lượng kim loại tấn công tự do trong dung dịch điện phân được giảm xuống và có thể ngăn cản được sự giả (Artifact). Dung dịch điện phân cụ thể này bao gồm tác nhân mà tạo ra phức chứa kim loại (kim loại tấn công) M' của hợp chất kim loại M'x'Ay', trong đó tích số tan của hợp chất kim loại M'x'Ay' được xác định là K_{sp}[M'x'Ay'], và tích số tan của hợp chất kim loại cần được tách MxAy, mà được chứa trong vật liệu kim loại, được xác định là K_{sp}[MxAy], và trong đó

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

trong đó M và M' là các nguyên tố kim loại khác nhau, A là đơn nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử mà tạo thành hợp chất có M hoặc M', và x, x', y và y' là tỷ lệ thành phần của hợp chất được xác định theo các hóa trị của M, M' và A, và tích số tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước ở 25 °C.

Cu có thể xem là kim loại tấn công M' mà dễ xảy ra hiện tượng giả (Artifact), do hàm lượng của nó và tích số tan K_{sp} thấp, nói cách khác, pK_{sp} cao. Cu dễ dàng tấn công bề mặt của MnS hoặc FeS có chênh lệch pK_{sp} Δ so với hợp chất Cu là khoảng 20, và có thể xảy ra sự giả. Tuy nhiên, sự giả hoặc việc tấn công bởi kim loại tấn công M' được cho là nhiều khả năng xảy ra khi chênh lệch pK_{sp} Δ lớn hơn. Đối tượng của sáng chế không bị giới hạn ở sự kết hợp giữa Cu và MnS hoặc FeS. Cụ thể, kim loại M' của hợp chất kim loại M'x'Ay' có pK_{sp} lớn có thể là ít nhất một trong số Hg, Ag, Cu, Pb, Cd, Co, Zn và Ni, và nó có thể trở thành kim loại tấn công M'. Người ta cho rằng kim loại tấn công M' chủ yếu là kim loại mà rửa giải trong dung dịch điện phân từ kim loại M' hoặc hợp chất của chúng được chứa trong mẫu vật liệu thép. Tuy nhiên, dung dịch điện phân hoặc thiết bị điện phân đôi khi 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, mà có thể là kim loại tấn công M'. Trong hoạt động tách điện phân, kim loại M' hoặc hợp chất của nó có thể được trộn trong dung dịch điện phân làm chất nhiễm bẩn và có thể trở thành kim loại tấn công M'.

M' có thể là ít nhất một trong số Hg, Ag, Cu, Pb, Cd, Co, Zn và Ni, nhưng là nguyên tố kim loại khác M. A là đơn nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử mà tạo thành hợp chất có M hoặc M' và có thể bao gồm một hoặc nhiều các nguyên tử được lựa chọn một cách độc lập từ nhóm bao gồm các nguyên tử C, N, H, S, O, P và F. Chênh lệch pK_{sp} Δ giữa các sulfua của Hg, Ag, Cu, Pb, Cd, Co, Zn và Ni, và MnS, là lớn hơn hoặc bằng 10. Cụ thể là, chênh lệch pK_{sp} Δ giữa các sulfua của Hg, Ag và Cu, và MnS, là lớn hơn hoặc bằng 20.

Nếu chênh lệch pK_{sp} Δ giữa hợp chất kim loại cần được tách MxAy và hợp chất kim loại tấn công M'x'Ay' là khoảng 10, thì sự giả có thể xảy ra trong vài giờ. Việc phân tích tách điện phân thực tế thường được thực hiện theo thứ tự trong vài giờ. Do đó, các kết hợp trong đó chênh lệch pK_{sp} Δ là khoảng 10 có thể ảnh hưởng đến việc phân tích. Trong sáng chế, người ta xác định được chênh lệch Δ của pK_{sp} là lớn hơn hoặc bằng 10, và trong trường hợp đó, có thể ngăn sự giả có thể xảy ra.

Chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ giữa hợp chất kim loại cần được tách $MxAy$ và hợp chất kim loại tấn công $M'x'Ay'$ càng lớn, thì sự giả có thể xảy ra càng dễ dàng hơn hoặc nhanh hơn. Trong sáng chế, sự kết hợp giữa $MxAy$ và $M'x'Ay'$ có chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ lớn tốt hơn là có thể được lựa chọn, điều này có thể giúp ngăn sự giả có thể dễ dàng xảy ra hoặc nhanh chóng. Theo khía cạnh này, $pK_{sp} [M'x'Ay']$ của $M'x'Ay'$ lớn hơn $pK_{sp} [MxAy]$ của hợp chất kim loại cần được tách $MxAy$ tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 11, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 12, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 13, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 14, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 15, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 16, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 17, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 18, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 19, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 20, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 21, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 22, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 23, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 24, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 25, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 26, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 27, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 28, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 29, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 30, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 31, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 32, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 33, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 34, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 35, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 36, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 37, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 38, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 39, và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 40.

Ngẫu nhiên là, tích số tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước, nhưng như được thể hiện trên Bảng 2, ngay cả khi dung môi khan (rượu thấp) được sử dụng, nếu chênh lệch $pK_{sp} (-\log_{10} K_{sp}) \Delta$ thu được từ K_{sp} là lớn hơn hoặc bằng 10, thì người ta xác nhận rằng phản ứng xảy ra. Cụ thể, thử nghiệm xác nhận sau đây được tiến hành.

· Hai loại vật liệu thép chứa MnS (một có đường kính hạt MnS là lớn hơn hoặc bằng 1 μm và loại còn lại có đường kính hạt từ 100 đến 150 nm) được chuẩn bị làm các mẫu chứa đối tượng cần được tách, và các bề mặt của chúng được đưa vào bước hoàn thiện đánh bóng gương.

· Sáu loại dung dịch tiêu chuẩn dùng để phân tích sự hấp thụ nguyên tử (dung dịch M'^{+}) với độ tập trung ion kim loại của Ag, Cu, Pb, Co, Zn và Ni là 1000 $\mu g/ml$ lần lượt được điều chế làm kim loại các ion tấn công M'^{+} . 0,1 ml dung dịch M' được trộn với 0,3 ml metanol mà là dung môi khan.

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

Trong trường hợp phủ dung dịch được trộn chứa Ag và Cu, màu sắc của bề mặt vật liệu thép được thay đổi thành màu đen trong vòng 5 phút từ khi phủ. Trong trường hợp phủ dung dịch được trộn chứa Pb, màu sắc 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 được 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, các quan sát bằng SEM và EDS được tiến hành trên vật liệu thép mà có sự biến màu, và người ta xác nhận rằng việc trao đổi giữa Mn và kim loại tấn công M' (tức là, sự giả) xảy ra trên bề mặt của các hạt MnS.

Từ thực tế này, người ta cho rằng trong phạm vi của sáng chế, tích số tan K_{sp} là chỉ số trong dung dịch nước, nhưng nó cũng có thể được áp dụng cho dung dịch khan, và tích số tan K_{sp} trong đó có cùng xu hướng như trong dung dịch nước.

Người ta cũng xác nhận rằng chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ càng lớn, thì phản ứng trao đổi (Sự giả) xảy ra càng nhanh. Mặt khác, người ta cũng xác nhận rằng ngay cả khi chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ nhỏ, phản ứng trao đổi (Sự giả) cũng xảy ra đều đặn, mặc dù tốc độ phản ứng là tương đối chậm. Việc phân tích tách điện phân của các vật liệu thép thường được hoàn thành theo thứ tự trong vài giờ. Ví dụ, thời điểm để nhúng mẫu trong dung dịch điện phân có thể được kéo dài thêm khoảng 1 giờ ngay cả khi người ta đã 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 chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ là 10. Tức là, người ta xác nhận rằng phản ứng trao đổi (sự giả) có thể là có vấn đề khi chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ là lớn hơn hoặc bằng 10.

Liên quan đến vấn đề này, ngoài thử nghiệm xác nhận ở trên ra, dung dịch được trộn giữa dung dịch kim loại tấn công M^{+} và metanol cộng 0,1 ml trietylenetetramin (TETA) làm tác nhân phức (dung dịch chất phụ gia tác nhân phức) được điều chế và việc quan sát cũng được thực hiện khi nó được phủ lên vật liệu thép được đánh bóng gương. Khi dung dịch chất phụ gia tác nhân phức được thêm vào, 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 không được xác nhận bởi các quan sát bằng SEM và EDS.

Bảng 2: Độ chênh lệch pKsp Δ. Sự xuất hiện kỳ vọng của phản ứng trao đổi ion trong dung môi và kết quả đo thực tế

Độ chênh lệch pKsp Δ	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 tế)						✓ 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

Ete vòng hoa có thể được sử dụng làm tác nhân hóa học mà tạo ra phức chứa kim loại tấn công M' như vậy. Ete vòng hoa là polyete vòng (chuỗi các đơn vị ete được kết hợp với nhau) và có thể thay đổi về kích thước của lỗ vòng. Do đó, tùy thuộc vào loại kim loại tấn công M', ete vòng hoa có lỗ thích hợp có thể được điều chế, nhờ đó chỉ loại kim loại tấn công M' có thể bị thu bắt một cách chọn lọc.

Tác nhân mà tạo ra phức chứa kim loại tấn công M' có thể chứa bất kỳ một hoặc hai hoặc nhiều loại trong số các polyetylen amin, axit etylendiamin tetraaxetic, axit xyclohexandiamin tetraaxetic. Chúng đóng vai trò là chất tạo chelat và thu bắt kim loại tấn công M'. Các ví dụ về các polyetylenamin bao gồm trietylentetramin (TETA), penixilamin, pentaetylenhexamin và tương tự. Cụ thể là, chất tạo chelat chẳng hạn như trietylentetramin có tính lựa chọn cao đối với các ion Cu, các ion Ni, v.v., và cụ thể là khi kim loại tấn công M' là Cu, Ni hoặc tương tự, hiệu quả thu bắt cao đặc biệt được tạo ra.

Bảng 3 thể hiện hằng số ổn định ($\text{Log}_{10} K_d$) của phức khi Cu hoặc Ni là kim loại tấn công M' bị thu bắt bởi các chất tạo chelat khác nhau. Hằng số ổn định càng cao, càng tốt do người ta cho rằng khó thu bắt và giải phóng kim loại tấn công lại. Trong trường hợp ức chế sự tạo thành hợp chất M'x'Ay, cụ thể là CuS, khi tác nhân mà tạo ra phức chứa kim loại tấn công M', tác nhân có hằng số ổn định là lớn hơn hoặc bằng 10, tốt hơn là lớn hơn hoặc bằng 12, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 14, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 16, còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 18, và thậm chí tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 20, có thể được lựa chọn. Nói chung, khi hợp chất trong đó sự tạo thành của nó bị ức chế M'x'Ay' có tích số tan là $K_{sp} [M'x'Ay']$, tác nhân này sẽ được lựa chọn sao cho chênh lệch giữa $pK_{sp} [M'x'Ay'] (= -\text{Log}_{10} K_{sp} [M'x'Ay'])$ và $\text{Log}K_d$, tức là, $pK_{sp} [M'x'Ay'] - \text{Log} K_d$ là nhỏ hơn 26, tốt hơn là nhỏ hơn 24, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 22, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 20, còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn 18, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 16.

Bảng 3

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

Chất tạo chelat	Hằng số ổn định ($\text{Log}K_d$)	
	Cu	Ni
EDTA: Axit etylendiamintetraaxetic	18,3	18,2
IDA: Axit iminodixetic	10,3	-
NH_3	4,2	-
EDA: Etylendiamin	10,7	7,5
DETA: Dietyltri-amin	16,1	10,7
TETA: Trietyltetramin	20,4	14,0
TEPA: Tetraetylpentamin	23,1	17,6
PEHA: Pentaetylhexamín	26,2	-

Kim loại tấn công M' bị thu bắt và phức của kim loại tấn công M' được tạo ra. Phức của kim loại tấn công M' được tiếp tục hòa tan trong dung môi được đề cập ở trên. Do đó, ngay cả khi có mặt hợp chất kim loại $MxAy$ có chênh lệch pK_{sp} Δ lớn, kim loại tấn công M' không thể tự do trao đổi với kim loại M (tức là, Sự giả) trên bề mặt của hợp chất kim loại $MxAy$. Nói cách khác, việc tạo thành $M'x'Ay'$ bị ngăn cản.

Tác nhân hóa học mà tạo ra phức hoặc dung dịch điện phân chứa tác nhân này có thể được khuấy trong tế bào điện phân. Điều này giúp tác nhân không được phản ứng tiếp xúc với kim loại tấn công M' dễ dàng hơn, và kim loại tấn công M' có thể khả năng bị thu bắt. Cách thức khuấy không bị giới hạn cụ thể, nhưng việc tạo bọt bởi bộ tạo bọt, tạo dòng xoáy bởi bộ khuấy từ, hoặc tương tự có thể được sử dụng. Ngoài ra, các giọt nhỏ của tác nhân không được phản ứng có thể được bổ sung nhỏ giọt ở lân cận của kim loại tấn công M' . Giới hạn dưới có thể là 100 mL/phút, tốt hơn là 200 mL/phút đối với việc tạo bọt và 100 vòng trên phút, tốt hơn là 200 vòng trên phút đối với bộ khuấy, sao cho tác nhân không được phản ứng có thể dễ dàng tiếp xúc với kim loại tấn công M' . Nếu lượng bọt hoặc tốc độ quay của bộ khuấy quá cao, có thể xảy ra các vấn đề chẳng hạn như bong tróc bề mặt của đối tượng cần được điện phân. Do đó, đối với việc tạo bọt, giới hạn trên có thể là 600 mL/phút, tốt hơn là 500 mL/phút, và đối với bộ khuấy, giới hạn trên có thể là 600 vòng trên phút, tốt hơn là 500 vòng trên phút.

Ngẫu nhiên là, trong hoạt động điện phân thông thường, khi khuấy dung dịch điện phân, thao tác khuấy được thực hiện sao cho dòng dung dịch điện phân được tạo ra bằng cách khuấy không tiếp xúc với đối tượng điện phân. Điều này

dựa trên ý tưởng là dòng dung dịch điện phân được tạo ra bằng cách khuấy không ảnh hưởng đến đối tượng điện phân. Trong sáng chế, từ quan điểm là tác nhân hóa học mà tạo ra phức có xu hướng tiếp xúc với kim loại tấn công M' hoặc nguồn tạo thành của nó, tác nhân này có thể được khuấy hoặc được cấp sao cho dòng dung dịch điện phân được tạo ra bằng cách khuấy hoặc tương tự tiếp xúc với đối tượng điện phân.

Ngoài ra, các ví dụ về khí dùng để tạo bọt bao gồm khí trơ chẳng hạn như khí nitơ, heli, argon và tương tự. Khí hoạt động chẳng hạn như oxy hoặc hydro có thể ảnh hưởng đến độ tập trung của oxy hòa tan trong dung dịch điện phân, điều này không được ưu tiên do nó ảnh hưởng đến đối tượng điện phân.

Vật liệu kim loại theo sáng chế có thể là vật liệu thép. Vật liệu thép này đề cập đến vật liệu chứa thép làm thành phần chính và có thể chứa lượng nhỏ cacbon.

Khi lọc dung dịch điện phân sau khi làm ăn mòn qua bộ lọc và tách các hạt hợp chất kim loại dưới dạng phần cặn được thu gom, bộ lọc này có thể là bộ lọc được làm từ nhựa tetrafloetylen. Để nhận dạng và phân tích định lượng các chất lẫn hoặc các chất kết tủa 5 và các phần cặn 11, đối với bộ lọc dùng để thu gom các chất lẫn hoặc các chất kết tủa 5 và các phần cặn 11 từ dung dịch điện phân, có thể khó sử dụng bộ lọc Nuclepore thông thường (do GE sản xuất), do bộ lọc này khó thu gom phần cặn do sự phân hủy hỏng của bộ lọc. Đặc biệt là khi chất tạo chelat chứa trietylentetramin, việc hỏng bộ lọc là đáng chú ý. Bộ lọc được làm từ nhựa tetrafloetylen là thích hợp hơn do ngay cả khi chất tạo chelat chứa trietylentetramin, sự phân hủy hỏng của bộ lọc là nhỏ.

Theo sáng chế, phương pháp phân tích các hạt hợp chất kim loại được tách bằng phương pháp ở trên cũng được đề xuất. Đối với các hạt hợp chất kim loại, phân tích thành phần thô có thể được thực hiện bằng XRF (huỳnh quang tia X, X-Ray Fluorescence), hoặc phân tích thành phần chi tiết có thể được thực hiện bằng ICP (Inductively coupled plasma – plasma kết hợp cảm ứng). Đối với phương pháp phân tích bề mặt, việc quan sát bằng SEM, phân tích nguyên tố bằng EDS, hoặc tương tự có thể được sử dụng. Bằng cách phân tích bề mặt của mẫu mà hợp chất kim loại được tách ra khi làm ăn mòn, cũng có thể quan sát tình trạng theo thứ tự thời gian trong đó hợp chất kim loại này được tách.

Theo sáng chế, thành phần mà có thể giữ lại kim loại tấn công (ion Cu hoặc tương tự) dưới dạng phức một cách chọn lọc và giữ nó ổn định ở trạng thái được

hòa tan trong dung dịch điện phân được bổ sung. Ở đây, kim loại tấn công là kim loại mà tấn công và trao đổi các nguyên tố cấu thành của các chất lẫn và các chất kết tủa. Theo đó, khi quan sát bề mặt của mẫu, có thể quan sát các chất lẫn và các chất kết tủa ở dạng có mặt ban đầu trong mẫu thép. Khi nhận dạng/phân tích định lượng các chất lẫn và các chất kết tủa, các ion Cu và tương tự không được chứa trong phần cặn điện phân sẽ được phân tích, và do đó, độ chính xác của việc nhận dạng và phân tích định lượng các chất lẫn và các chất kết tủa sẽ bị giảm xuống. Ví dụ, theo việc phân tích bề mặt của các hạt mịn kim loại được tách ra theo sàng chế, không còn các hạt mịn MnS hoặc FeS được nhận dạng nhầm là CuS nữa, sự hiển thị chính xác (kích thước và thành phần) của sulfua kim loại có thể được nhận biết. Hơn nữa, có thể xác định chính xác hàm lượng sulfua kim loại trong vật liệu thép.

Người ta báo cáo rằng Mn trong MnS kết tủa có thể sẵn sàng được trao đổi bởi Se, và MnSe có thể được kết tủa trong vật liệu thép, do người ta cho biết MnS và MnSe có cùng cấu trúc kiểu NaCl và các hằng số mạng của chúng tương tự nhau. Từ bảng tuần hoàn các nguyên tố, người ta kỳ vọng rằng Te, mà cùng nhóm với S hoặc Se, và Sb, thuộc về nhóm liền kề, dễ dàng trao đổi S của MnS và kết tủa dưới dạng MnTe hoặc MnSb. Nếu MnS được trao đổi dễ dàng để tạo thành MnSe, MnTe và/hoặc MnSb, thì độ chính xác phân tích định lượng của MnS được xem là hữu ích để cải thiện độ chính xác của phân tích định lượng MnSe, MnTe và MnSb.

Ngoài ra, MnSe được tạo ra nhờ việc trao đổi của MnS v.v. có thể còn gây ra phản ứng trao đổi (sự giả) với selenua khác. Bảng 4 thể hiện chênh lệch pK_{sp} ($= -\log_{10} K_{sp}$) Δ trong số các selenua trong dung dịch nước ở 25 °C. Trong bảng này, khung nét kép (hoặc khung xám đậm) thể hiện sự kết hợp giữa các selenua trong đó chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ là lớn hơn hoặc bằng 22, và người ta kỳ vọng rằng phản ứng trao đổi dễ dàng xảy ra hoặc theo đơn vị giây với các kết hợp này. Được thể hiện đơn giản dưới dạng ký hiệu, độ kỳ vọng (dự đoán) của phản ứng trao đổi được thể hiện là $\sqrt{\sqrt{\sqrt{}}}$. Khung nét đậm (hoặc khung xám nhẹ) thể hiện sự kết hợp giữa các selenua trong đó chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ là lớn hơn hoặc bằng 10 và nhỏ hơn 22, và phản ứng trao đổi được kỳ vọng xảy ra, nhưng nó có thể mất từ vài phút đến vài giờ. Được thể hiện đơn giản dưới dạng ký hiệu, độ kỳ vọng (dự đoán) của phản ứng trao đổi được thể hiện là $\sqrt{\sqrt{}}$ đến $\sqrt{}$. Khung nét mảnh (hoặc khung trắng) thể hiện sự kết hợp giữa các selenua có chênh lệch $pK_{sp} \Delta$ nhỏ hơn 10, và được

kỳ vọng là phản ứng trao đổi khó xảy ra với các kết hợp này. Được thể hiện đơn giản dưới dạng ký hiệu, độ kỳ vọng (dự đoán) của phản ứng trao đổi được thể hiện là $\sqrt{\text{đến } \times}$.

Theo sáng chế, cũng có thể ngăn Sự giả đối với selenua.

Ngoài ra, theo sáng chế, dung dịch điện phân được sử dụng cho phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại được đề cập ở trên cũng được đề xuất.

Dung dịch điện phân theo sáng chế có thể chứa chất phân tán hạt chẳng hạn như SDS, nếu cần, làm thành phần khác với tác nhân mà thu bắt một cách chọn lọc kim loại tấn công được đề cập ở trên (ion Cu hoặc tương tự) (chất tạo chelat ion Cu hoặc tương tự).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả dựa vào các ví dụ thực hiện. Tuy nhiên, không nên hiểu sáng chế bị giới hạn ở các ví dụ dưới đây.

Việc quan sát các chất lẫn hoặc các chất kết tủa trong các mẫu thép được thực hiện bằng dung dịch điện phân và phương pháp điện phân theo sáng chế. Các chất lẫn hoặc các chất kết tủa của cùng một mẫu thép được quan sát như trong ví dụ so sánh được điện phân bằng cách sử dụng dung dịch điện phân thông thường (4% MS) chứa 4 % theo khối lượng methyl salicylat + 1 % theo khối lượng axit salicylic + 1 % theo khối lượng tetrametylamoni clorua (TMAC), dưới dạng ví dụ đối chứng, mà thông thường đã được biết đến và có khả năng thu gom các chất lẫn gốc sulfua thường được biết đến dưới dạng phân cặn. Đối với dung dịch điện phân theo sáng chế, dung dịch điện phân (5% TETA) gồm 5% theo thể tích trietilentetramin (TETA) + 1% theo khối lượng tetrametylamoni clorua (TMAC) được sử dụng. Metanol được sử dụng trong môi trường hợp.

Các kết quả được thể hiện trên FIG. 2.

Lần lượt, FIG. 2a là ảnh quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét mẫu thép thu được bằng cách điện phân bề mặt của nó bằng dung dịch điện phân theo sáng chế, và FIG. 2b là ảnh quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét mẫu thép thu được bằng cách điện phân bề mặt của nó bằng dung dịch điện phân thông thường, mà trên đó đồ thị thể hiện độ tập trung Cu được đo bằng EDS được xếp chồng. Trước khi phân hủy điện phân, mẫu thép được đánh bóng gương sơ bộ để loại bỏ các tạp chất bề mặt.

Trong mỗi ảnh chụp của kính hiển vi điện tử quét, chỉ các đồ thị độ tập trung Cu được trích xuất và được thể hiện.

Do độ cao (độ tập trung Cu) trong đồ thị là giá trị tương đối, nên có thể thấy rằng không có sự khác nhau về độ tập trung Cu giữa hạt được kết tủa và phần nền sắt Fe, khi điện phân bằng dung dịch điện phân theo sáng chế. Mặt khác, khi độ tập trung Cu được đo sau khi điện phân bằng dung dịch điện phân thông thường được thể hiện trên FIG. 2b, có thể thấy rằng độ tập trung Cu gia tăng trong phần hạt được kết tủa.

Đối với các mẫu thép được sử dụng trong ví dụ và ví dụ so sánh ở trên, các tác giả chỉ thực hiện việc đánh bóng gương đối với việc phân tích nguyên tố.

Các kết quả được thể hiện trên Fig. 3. Trên hình vẽ này, SEM là ảnh hiển vi điện tử quét của phần trong đó các hạt chất lẫn tồn tại. Việc phân tích nguyên tố được thực hiện trên hạt này và lân cận của nó.

Kết quả là, người ta xác nhận rằng các giá trị của Mn và S trong các ảnh gia tăng ở phần hạt chất lẫn, và do đó các hạt chất lẫn chứa Mn và S, tức là, cụ thể là MnS.

Mặt khác, không có đỉnh của thành phần Cu được quan sát, và cũng được xác nhận là thành phần Cu không được chứa trong các chất lẫn.

Từ các kết quả nêu trên, người ta xác nhận rằng khi mẫu thép được điện phân bằng cách sử dụng dung dịch điện phân thông thường và quan sát bằng SEM v.v. và vi phân tích bằng EDS được thực hiện, có vấn đề là MnS mà cần được quan sát ban đầu trong vật liệu thép được quan sát dưới dạng CuS, do mẫu được nhúng trong dung dịch điện phân, và ít nhất bề mặt của MnS đã bị nhiễm bẩn bởi CuS.

Mặt khác, nếu dung dịch điện phân theo sáng chế được sử dụng, do MnS được giữ lại dưới dạng MnS mà không gây ra vấn đề được đề cập ở trên, nên việc quan sát bằng SEM hoặc tương tự và phân tích vi mô bằng EDS có thể được thực hiện ở trạng thái có mặt ban đầu trong mẫu thép. Do đó, có thể đạt được việc cải thiện đáng kể độ chính xác phân tích các mẫu thép.

Ví dụ 2

Phân tích định lượng các chất lẫn hoặc các pha kết tủa trong các mẫu thép được thực hiện bằng phân hủy điện phân bằng cách sử dụng dung dịch điện phân theo sáng chế. Đối với ví dụ đối chứng, ví dụ so sánh được điện phân bằng cách sử dụng dung dịch điện phân thông thường được điều chế.

Trong ví dụ này, vật liệu thép chứa 0,4 % theo khối lượng Cu được tạo dung dịch bằng xử lý nhiệt ở 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.

Ba loại dung dịch điện phân sau đây được điều chế.

(1) 4% MS: 4 % theo khối lượng methyl salicylat + 1 % theo khối lượng axit salicylic + 1 % theo khối lượng tetrametylamoni clorua (TMAC) mà thông thường đã được biết đến và có thể thu hồi các chất lẫn loại sulfua dưới dạng phần cặn như ví dụ đối chứng.

(2) 4% MS + 5% TETA: 4% MS được mô tả trong mục (1) mà 5% theo thể tích trietylentetramin (TETA) có khả năng tạo ra phức với ion Cu được thêm vào.

(3) 5% TETA: Dung dịch điện phân có 5% theo thể tích trietylentetramin (TETA) + 1% theo khối lượng tetrametylamoni clorua (TMAC).

Cần lưu ý rằng metanol được sử dụng làm dung môi theo mục bất kỳ trong số các mục từ (1) đến (3).

Đối với mỗi dung dịch điện phân, khoảng 1 g của mẫu được điện phân, và các hàm lượng Mn và Cu được chứa trong phần cặn điện phân thu được được định lượng bằng phân tích hóa học ướt, và các hàm lượng của chúng được chứa trong 1 g mẫu thép được tính toán.

Các kết quả được thể hiện trên Fig. 4.

Trên hình vẽ, ba dải đồ thị thể hiện Mn và Cu lần lượt được phát hiện từ phần cặn điện phân theo đơn vị %. Từ bên trái, (1) trường hợp trong đó mẫu được điện phân trong dung dịch điện phân thông thường (4% MS) (2) trường hợp trong đó mẫu được điện phân trong dung dịch điện phân theo sáng chế chứa 5% theo thể tích TETA ngoài dung dịch điện phân thông thường (4% MS + 5% TETA) ra, và (3) trường hợp trong đó mẫu được điện phân trong dung dịch điện phân theo sáng chế chứa 5 % theo thể tích TETA (5% TETA) được thể hiện. Trong mỗi trường hợp, phân hủy điện phân được thực hiện bằng cách sử dụng điện cực Pt làm catot.

Khi các mẫu thép được chấp nhận trong các ví dụ được đánh bóng gương và sự phân bố các nguyên tố thành phần của nó được phân tích bằng EDS hoặc tương tự, người ta xác nhận rằng Cu được chứa trong mẫu hầu như được hòa tan rắn trong phần nền mẫu, và không có mặt ở dạng sulfua chẳng hạn như CuS và

Cu_2S .

Tuy nhiên, khi phân hủy điện phân bằng dung dịch điện phân thông thường (4% MS) được thể hiện trên (1) của FIG. 4, độ tập trung Cu (334 ppm) mà lớn hơn độ tập trung Mn (143ppm) được đo từ phần cận điện phân mà thành phần chính của nó là sulfua trong mẫu thép.

Đồ thị được thể hiện trên (2) thể hiện các độ tập trung của Mn và Cu được đo từ phần cận điện phân khi được điện phân bằng dung dịch điện phân theo sáng chế, trong đó 5% theo thể tích trietylentetramin được thêm vào (4% MS + 5% TETA).

Trong trường hợp này, thành phần Cu trong phần cận điện phân được giảm xuống 62 ppm.

Ngoài ra, (3) thể hiện các giá trị được đo trong trường hợp dung dịch điện phân là 5 % theo thể tích dung dịch điện phân trietylentetramin theo sáng chế (5% TETA).

Độ tập trung Cu được đo từ phần cận điện phân được giảm xuống 12 ppm.

Ngẫu nhiên là, trong dung dịch điện phân theo sáng chế trong đó trietylentetramin được bổ sung vào dung dịch điện phân, bộ lọc Nuclepore thông thường sẽ bị hòa tan. Do đó, cần phải sử dụng bộ lọc mà không tan trong dung dịch điện phân.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện thấy bằng cách sử dụng bộ lọc polyfloetylen, có thể ngăn hiện tượng hòa tan của bộ lọc.

Tức là, bằng cách điện phân mẫu thép sử dụng dung dịch điện phân theo sáng chế, độ chính xác phân tích hóa học của phần cận được cải thiện, và các chất lẫn và các chất kết tủa xuất hiện trong mẫu này có thể được nhận dạng và định lượng chính xác.

Khả năng áp dụng công nghiệp

Bằng cách điện phân mẫu thép sử dụng dung dịch điện phân theo sáng chế, có thể quan sát các chất lẫn và các chất kết tủa trong mẫu ở dạng có mặt ban đầu trong mẫu này. Ngoài ra, khi phân tích hóa học các chất lẫn và các chất kết tủa, sự nhiễm bẩn do sự kết hợp giữa Cu v.v. có thể được loại bỏ, và độ chính xác của phân tích hóa học có thể được cải thiện.

Danh mục các số chỉ dẫn

4 mẫu kim loại

5 các chất lẫn và các hạt kết tủa

6 điện cực (phía catot)

7 điện cực tham chiếu

8 bộ cấp nguồn (bộ ổn áp)

9 dung dịch điện phân

10 tế bào điện phân

11 phần cặn điện phân

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu thép bằng cách làm ăn mòn vật liệu thép này trong dung dịch điện phân, khác biệt ở chỗ sử dụng dung dịch điện phân sau đây,

trong đó dung dịch điện phân này bao gồm tác nhân hóa học mà tạo ra phức chứa kim loại M' trong đó Δ được xác định bởi công thức sau đây là lớn hơn hoặc bằng 10,

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

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

trong đó tích số tan của hợp chất kim loại M'x'Ay' được xác định là $K_{sp}[M'x'Ay']$, và tích số tan của hợp chất kim loại cần được tách MxAy, mà được chứa trong vật liệu thép, được xác định là $K_{sp}[MxAy]$,

trong đó phức chứa kim loại M' được thu bắt bằng tác nhân hóa học có hằng số ổn định ($\log_{10} K_d$) lớn hơn hoặc bằng 14,

trong đó tác nhân hóa học bao gồm các polyetylen amin,

trong đó dung môi của dung dịch điện phân bao gồm ít nhất một trong số metanol, etanol và rượu isopropyl, và

trong đó M và M' là các nguyên tố kim loại khác nhau, M là Mn, M' là ít nhất một trong số Cu, Zn và Ni, A là S, và x, x', y và y' là tỷ lệ thành phần của hợp chất được xác định theo các hóa trị của M, M' và A, và tích số tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước ở 25 °C.

2. Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo điểm 1, trong đó tác nhân hóa học bao gồm trietylentetramin.

3. Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 và 2, trong đó, khi đưa dung dịch điện phân sau khi làm ăn mòn qua bộ lọc và tách các hạt hợp chất kim loại dưới dạng phần cặn được thu gom, bộ lọc này là bộ lọc bằng nhựa tetrafloetylen.

4. Phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 2 và 3, trong đó tác nhân hóa học không bao gồm axetylaxeton.

5. Phương pháp phân tích các hạt hợp chất kim loại khác biệt ở chỗ phân tích các

hạt hợp chất kim loại được tách bằng phương pháp tách các hạt hợp chất kim loại theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 2, 3 và 4.

6. Dung dịch điện phân được sử dụng để tách các hạt hợp chất kim loại trong vật liệu thép bằng cách làm ăn mòn vật liệu thép này,

trong đó dung dịch điện phân này bao gồm tác nhân hóa học mà tạo ra phức chứa kim loại M' trong đó Δ được xác định bởi công thức sau đây là lớn hơn hoặc bằng 10,

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

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

trong đó tích số tan của hợp chất kim loại M'x'Ay' được xác định là $K_{sp}[M'x'Ay']$, và tích số tan của hợp chất kim loại cần được tách MxAy được chứa trong vật liệu thép được xác định là $K_{sp}[MxAy]$,

trong đó phức chứa kim loại M' được thu bắt bằng tác nhân hóa học có hằng số ổn định ($\log_{10} K_d$) lớn hơn hoặc bằng 14,

trong đó tác nhân hóa học bao gồm các polyetylen amin,

trong đó dung dịch điện phân bao gồm ít nhất một trong số metanol, etanol và rượu isopropyl dưới dạng dung môi, và

trong đó M và M' là các nguyên tố kim loại khác nhau, M là Mn, M' là ít nhất một trong số Cu, Zn và Ni, A là S, và x, x', y và y' là tỷ lệ thành phần của hợp chất được xác định theo hóa trị của M, M' và A, và tích số tan K_{sp} là giá trị trong dung dịch nước ở 25 °C.

7. Dung dịch điện phân theo điểm 6, trong đó tác nhân hóa học bao gồm trietylentetramin.

8. Dung dịch điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm 6 và 7, trong đó dung môi khan chứa ít nhất một trong số metanol và etanol.

9. Dung dịch điện phân theo điểm bất kỳ trong số các điểm 6, 7 và 8, trong đó tác nhân hóa học không bao gồm axetylaxeton.

$\frac{1}{5}$

FIG. 1

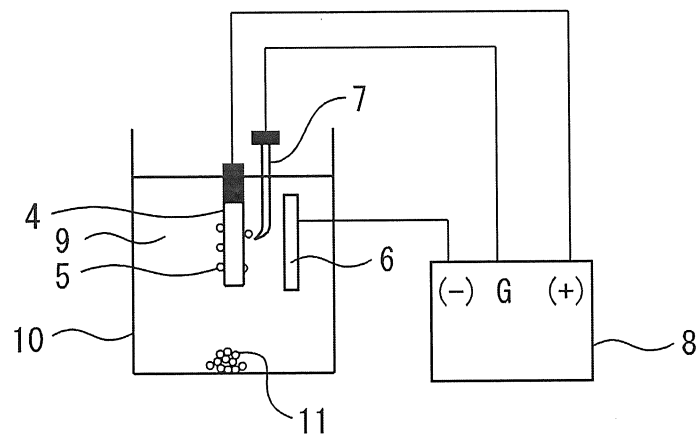


FIG. 2

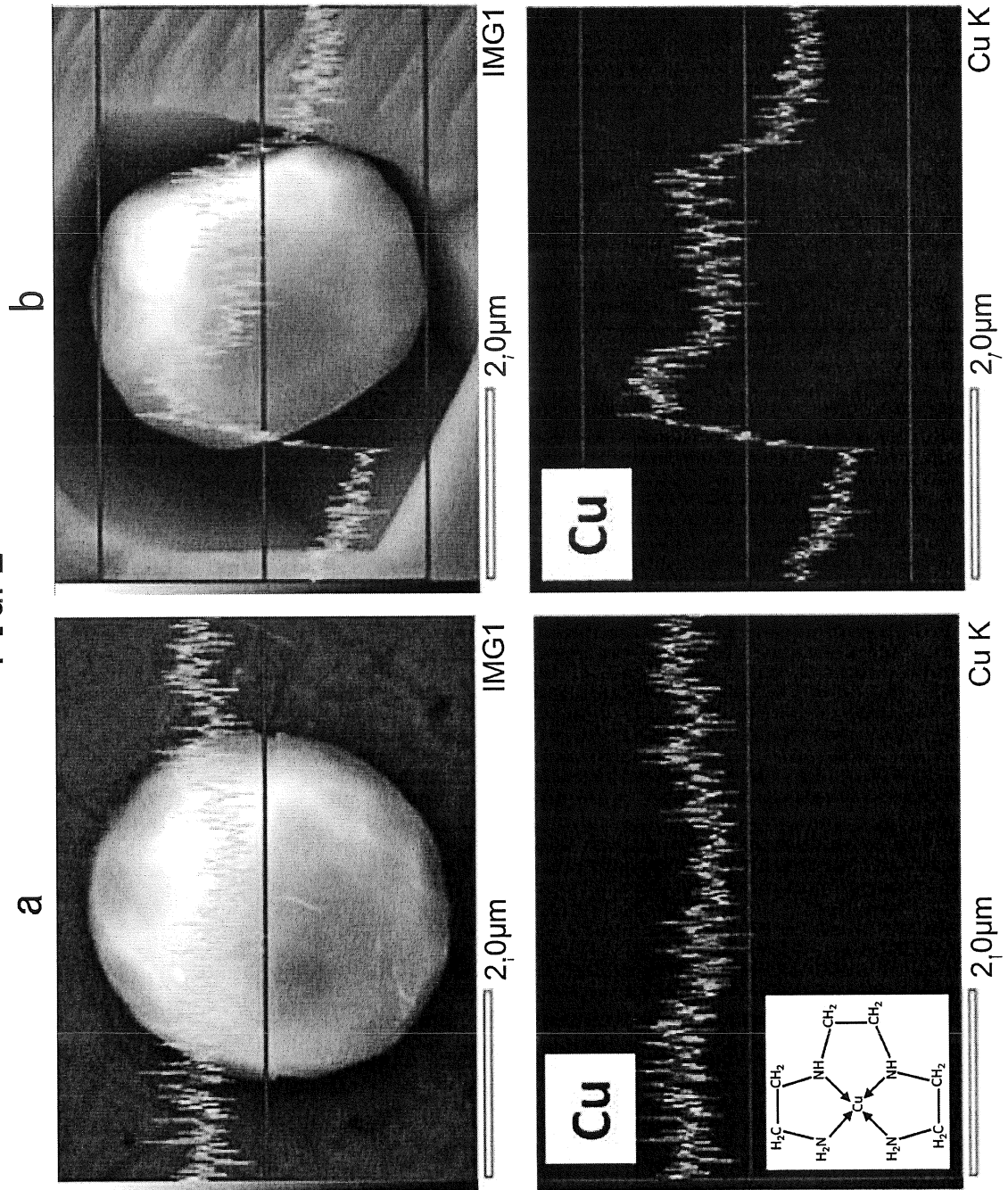
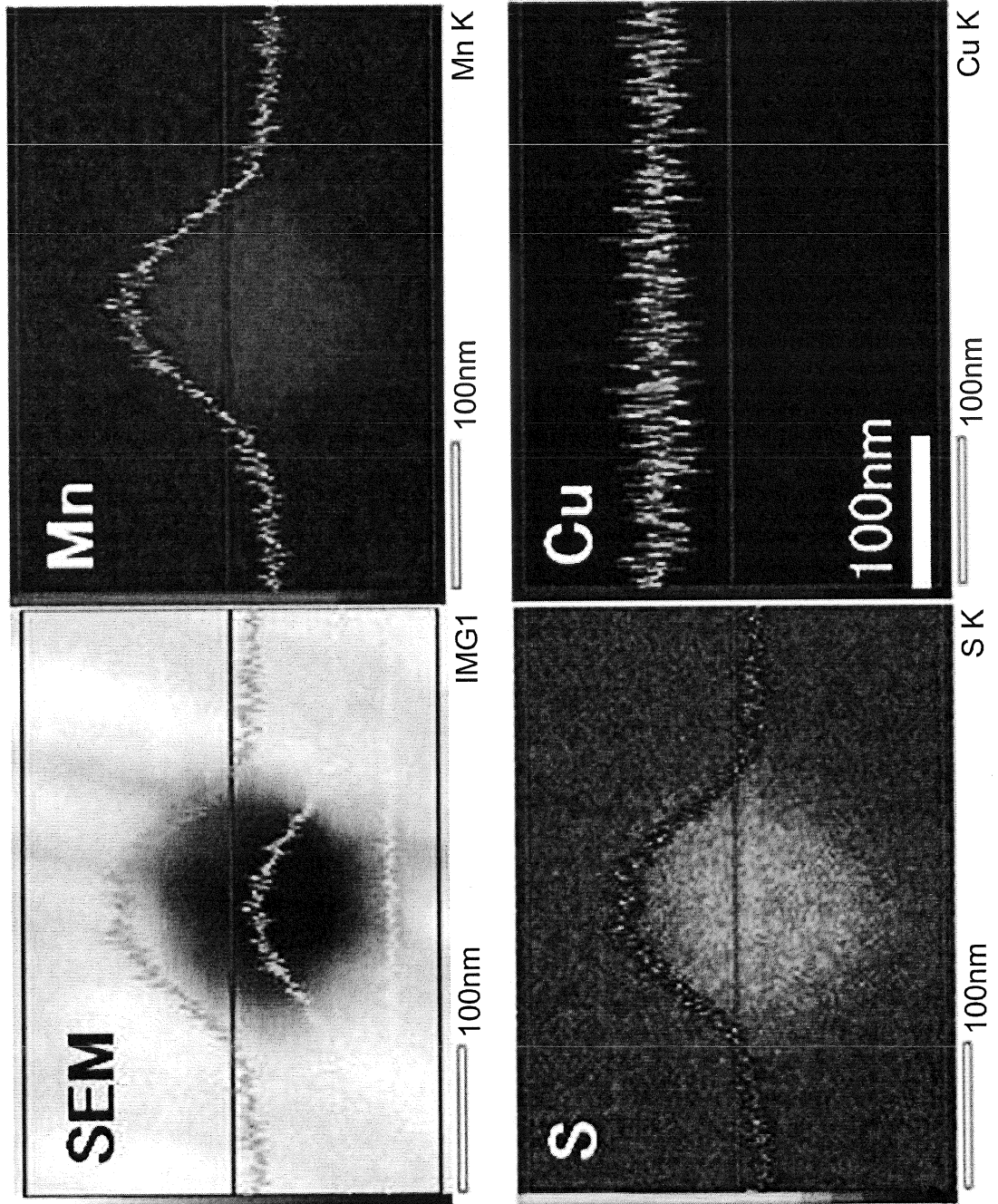


FIG. 3



4/5

FIG. 4

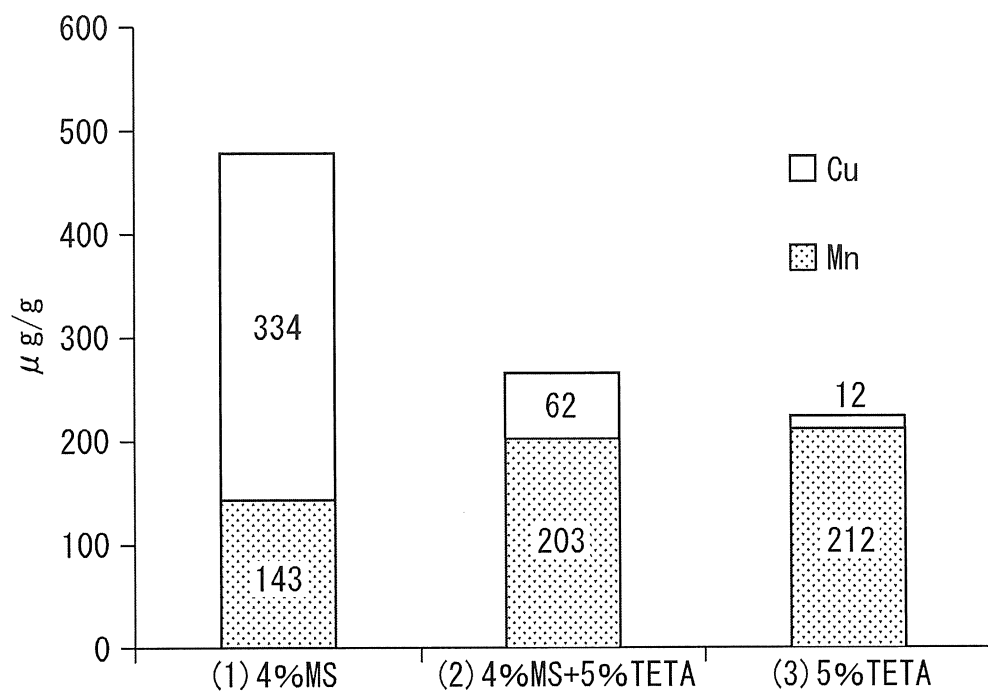


FIG. 5

