

NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG THIẾC TRONG HỢP KIM THIẾC HÀN KHÔNG CHÌ SẠC

PHAN THỊ THANH HÀ, LÊ THỊ NHƯ THỦY
Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim
Email: phanhavimluki@gmail.com

1. Mở đầu

Thiếc hàn không chì là hợp kim Sn và các kim loại khác như Ag, Cu, Sb, Bi. Trong số rất nhiều mác thiếc hàn không chì dùng trong công nghiệp điện tử đã được nghiên cứu thành công trên thế giới thì mác thiếc hàn hệ hợp kim Sn, Ag, Cu đang được sử dụng phổ biến nhất. Hợp kim thiếc-bạc-đồng (SnAgCu, còn được gọi là SAC), là hợp kim không chì (Pb-free) thường được sử dụng cho hàn điện tử. Hệ hợp kim này được sử dụng thịnh hành để thay thế chì hàn vì nó gần hệ eutecti, với các đặc tính môi nhiệt, độ bền và tính thấm ướt phù hợp. Ngoài ra, thiếc hàn không chì đang thu hút nhiều sự chú ý vì đã loại bỏ các tác động môi trường của chì trong các

sản phẩm công nghiệp và là kết quả thực hiện Luật Châu Âu RoHS để loại bỏ chì và các vật liệu nguy hiểm khác khỏi thiết bị điện tử.

Đối với mỗi loại thiếc hàn SAC khác nhau (SAC305, SAC307) sẽ có những yêu cầu kỹ thuật riêng, những yêu cầu này quy định hàm lượng của các thành phần hóa học trong hợp kim thiếc hàn SAC. Ví dụ, theo Quy định JEITA của Nhật Bản (Japan Electronics and Information Technology Industries Association) - Hiệp hội ngành công nghiệp công nghệ thông tin và điện tử Nhật Bản), chất lượng của thiếc hàn không chì SAC305 phải đáp ứng về hàm lượng các nguyên tố nêu trong Bảng 1.

Bảng 1. Chất lượng sản phẩm SAC305 theo tiêu chuẩn chất lượng của JEITA

Thành phần	Sn	Ag	Cu	Pb	Fe	As	Sb	Bi
Hàm lượng (%)	96,5±0,3	3±0,2	0,5±0,1	≤0,05	<0,02	<0,03	<0,1	<0,1

Trong hợp kim thiếc hàn, thiếc là thành phần chính có hàm lượng chiếm đến hơn 96 %, vì vậy khi sử dụng các phương pháp phân tích công cụ như quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS, quang phổ phát xạ nguyên tử nguồn plasma cao tần cảm ứng ICP, sẽ dẫn đến sai số lớn (pha loãng nhiều lần trước khi đo) dẫn đến kết quả không còn chính xác. Hiện nay, trên thế giới đã có rất nhiều công bố về việc nghiên cứu xác định Sn trong nền mẫu khác nhau bằng các phương pháp chuẩn độ khác nhau như:

• Phương pháp chuẩn độ tạo phức [5], [6] nguyên tắc của phương pháp là mẫu được phân hủy ở nhiệt độ thấp bằng hỗn hợp axit clohidric và nitric. Tạo phức Sn⁴⁺ với EDTA trong môi trường chứa dung dịch hexamethylenetetramine 30 %. Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn Zn, đến khi dung dịch chuyển sang màu đỏ với chỉ thị màu xylenol da cam (0,5 %). Ưu điểm của phương pháp là thực hiện nhanh, hóa chất sử dụng để tìm kiếm tuy

nhiên nhược điểm là EDTA dễ dàng tạo phức với nhiều kim loại khác điều này dễ gây sai số trong quá trình phân tích.

Phương pháp chuẩn độ kali iodat (KIO₃) [1], [3], [4]: nguyên tắc chung của phương pháp là mẫu được phân hủy bằng axit sunfuric và kali bisulfat, sau đó thiếc trong dung dịch được khử bằng niken kim loại. Chuẩn độ Sn bằng dung dịch chuẩn kali iodat. Nhược điểm của phương pháp này là sử dụng axit sunfuric để phân hủy mẫu, axit này có tính oxi hóa mạnh, độc hại dễ gây nguy hiểm cho người sử dụng.

Phương pháp xác định Sn trong nền mẫu quặng và quặng tinh Sn bằng phương pháp chuẩn độ iot [2] dựa trên việc tổng hợp amoni iotua trong điều kiện nung ở 475°C, hòa tan muối SnI₂ bằng axit sunfuric (1+4), đui I₂ bằng cách thêm axit nitric và đun nóng đến mất màu dung dịch. Khử thiếc bằng niken kim loại, sau đó chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn iot.

Cả hai phương pháp trên đều dựa trên nguyên tắc là khử Sn^{4+} về Sn^{2+} bằng niken kim loại và chuẩn độ Sn^{2+} bằng phép chuẩn độ iot, nhưng khác nhau ở quá trình phân hủy mẫu để tách thiếc ra khỏi nền mẫu. Hai phương pháp chuẩn độ iot nêu trên chưa phù hợp để xác định hàm lượng Sn trong thiếc hàn không chì SAC vì quy trình phân tích phức tạp dễ gây sai số đối với mẫu có hàm lượng Sn cao như thiếc hàn SAC (>96 %); sử dụng hóa chất độc hại và đặc biệt là chưa loại bỏ được ảnh hưởng của nguyên tố Cu.

Bài báo giới thiệu việc xây dựng một quy trình phân tích hàm lượng Sn trong thiếc hàn không chì SAC bằng phương pháp chuẩn độ iot với quá trình phân hủy mẫu đơn giản và hiệu quả hơn. Phương pháp có độ lặp lại tốt và độ chính xác cao, áp dụng những tiến bộ khoa học hiện đại nhằm xác định nhanh, chính xác, có hiệu quả kinh tế. Nội dung bài báo phản ánh kết quả nghiên cứu trong đề tài Nghiên cứu Khoa học và Phát triển Công nghệ cấp Bộ Công Thương, mã số: 125.2020.ĐT.BO/HĐKH-CN.

2. Thục nghiệm

2.1. Thiết bị và dụng cụ

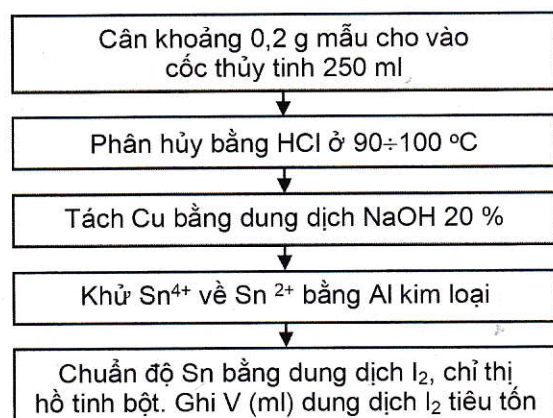
Các thiết bị sử dụng đều được hiệu chuẩn theo tiêu chuẩn ISO 17025: cân phân tích, có độ chính xác đến 0,0001 g; bếp điện, điều chỉnh được nhiệt độ; các dụng cụ thông thường tại phòng thí nghiệm.

2.2. Hóa chất

Các loại hóa chất sử dụng đều thuộc loại tinh khiết phân tích: axit clohydric HCl, $d=1,19 \text{ g/ml}$; natri hidroxit NaOH 20 %; natri hydro cacbonat NaHCO_3 , bão hòa; dung dịch hồ tinh bột 0,5 %; dung dịch Co (II) 1 % trong axit HCl; nhôm kim loại, tinh khiết; dung dịch chuẩn iot 0,05 N.

2.3. Quy trình xác định hàm lượng Sn trong hợp kim thiếc hàn không chì SAC

Quy trình xác định hàm lượng Sn trong hợp kim thiếc hàn không chì SAC được thể hiện ở hình H.1



H.1. Quy trình phân tích Sn trong hợp kim thiếc hàn không chì SAC

3. Kết quả và thảo luận

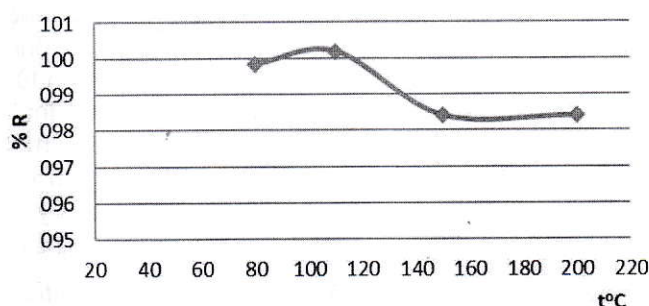
3.1. Tối ưu hóa các điều kiện phân hủy mẫu

a. Lựa chọn dung dịch phân hủy mẫu

Dựa theo các tài liệu tham khảo cũng như tính chất hóa học của Sn, Sn tác dụng chậm với HCl loãng nguội nhưng tan được nhanh trong HCl đặc nóng vì vậy nghiên cứu lựa chọn axit clohydric đặc làm dung dịch phân hủy thiếc hàn để xác định Sn. Thục nghiệm cho thấy, kết quả phân tích khi sử dụng HCl làm dung dịch phân hủy là ổn định và chính xác.

b. Ảnh hưởng của nhiệt độ phân hủy mẫu

Để đánh giá sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình phân hủy, nghiên cứu thực hiện thí nghiệm khảo sát nhiệt độ phân hủy ở các mức sau: 80 °C; 110 °C; 150 °C; 200 °C (tại mỗi điểm nhiệt độ phân hủy, thực hiện phân tích mẫu lặp lại 3 lần, lấy kết quả % độ thu hồi trung bình). Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ phân hủy đến kết quả phân tích được thể hiện ở hình H.2.



H.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ phân hủy

Kết quả trên hình H.2 cho thấy: khi nhiệt độ càng tăng, cho độ thu hồi càng thấp, nguyên nhân có thể một số nguyên tố tạo thành các clorua bay hơi nên bị mất một phần hay hoàn toàn từ các dung dịch axit cloric nóng, ví dụ như Sn (IV), As (III), antimon (III)... Vì vậy khi nhiệt độ càng tăng càng dễ bị mất Sn. Ở khoảng nhiệt độ từ 80÷110 °C, cho kết quả chính xác và ổn định; nghiên cứu đã lựa chọn nhiệt độ phân hủy là 90÷100 °C. Tuy nhiên thực nghiệm cho thấy rằng ở khoảng nhiệt độ này thời gian phân hủy khá lâu, vì vậy có thể thêm vài giọt chất xúc tác phản ứng CoCl_2 1 % giúp quá trình phân hủy được hoàn toàn và nhanh hơn.

3.2. Ảnh hưởng của Cu đến quá trình chuẩn độ bằng dung dịch I_2

Đồng chính là nguyên tố ảnh hưởng đến kết quả chuẩn độ Sn bằng dung dịch I_2 , hàm lượng Cu trong thành phần thiếc hàn không chì SAC chiếm khoảng 0,5÷1 %, điều này gây sai số dương đến kết quả phân tích. Trong quá trình phân hủy, Cu kim loại sẽ chuyển về Cu^{2+} . Cu^{2+} , sẽ tác dụng với I^- trong quá trình chuẩn độ theo phản ứng sau:

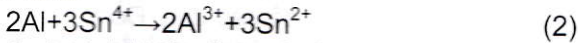


Nghiên cứu đã tiến hành thí nghiệm để đánh giá sự ảnh hưởng của Cu đến kết quả phân tích Sn: Thực hiện phân tích lặp lại 5 lần mẫu không tách đồng và phân tích lặp lại 5 lần mẫu tách đồng bằng cách kết tủa đồng với NaOH: mẫu sau khi được phân hủy, thêm khoảng 100 ml NaOH 20 %, khuấy đều, để yên 15 phút. Lọc bỏ kết tủa bằng giấy lọc.

Kết quả khảo sát cho thấy hàm lượng Cu trong mẫu thiếc hàn SAC ảnh hưởng đáng kể đến độ chính xác của kết quả phân tích Sn gây sai số dương, vì vậy cần thực hiện quá trình tách đồng ra khỏi dung dịch Sn trước khi thực hiện chuẩn độ. Quá trình tách đồng thực hiện như trên đã được khảo sát và cho kết quả ổn định, chính xác.

3.3. Khảo sát tối ưu hóa quá trình khử Sn⁴⁺ về Sn²⁺

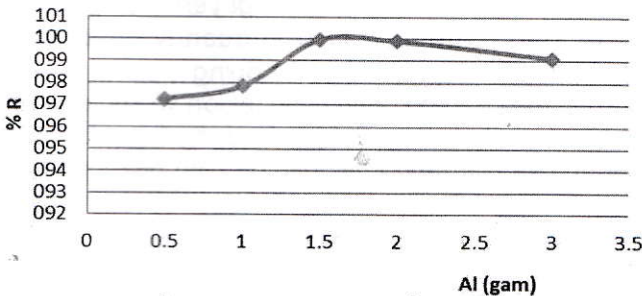
Sau khi phân hủy mẫu, Sn được hòa tan và tồn tại trong dung dịch dưới dạng Sn⁴⁺, trước khi tiến hành xác định Sn bằng phương pháp chuẩn độ iot với chỉ thị hồ tinh bột cần tiến hành khử Sn⁴⁺ về Sn²⁺ bằng nhôm kim loại. Phản ứng của quá trình khử như sau:



Quá trình khử xảy ra hoàn toàn hay không phụ thuộc vào hai yếu tố chính là lượng Al kim loại dùng để khử và thời gian khử

a. Ảnh hưởng của khối lượng nhôm kim loại

Nghiên cứu tiến hành khảo sát lượng Al kim loại ở các mức: 0,5 g; 1,0 g; 1,5 g; 2,0 g; 3g (ở mỗi mức khối lượng thực hiện mẫu lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình).

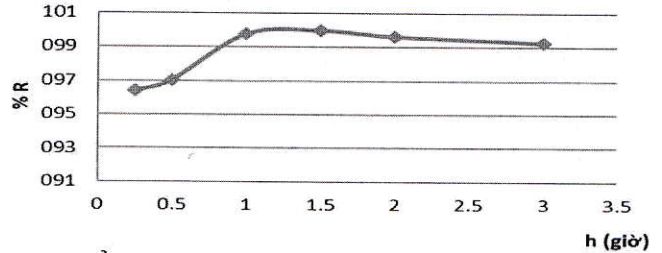


H.3. Ảnh hưởng của Al đến quá trình khử Sn⁴⁺ về Sn²⁺

Kết quả ở hình H.3 cho thấy, ở 0,5 g Al kim loại cho độ thu hồi thấp chứng tỏ không đủ để quá trình khử xảy ra hoàn toàn, từ 1,5 g đến 3,0 g trở lên cho độ thu hồi cao đáp ứng yêu cầu. Tuy nhiên, thực nghiệm cho thấy nếu sử dụng lượng Al cao (từ 3 g) dẫn đến quá trình đuổi Al sẽ mất nhiều thời gian hơn, và dễ dẫn đến hiện tượng trào bọt khí ra nhiều làm mất Sn, vì vậy nghiên cứu lựa chọn lượng Al kim loại là 1,5÷2 g là phù hợp cho quá trình khử, cho kết quả chính xác và ổn định.

b. Ảnh hưởng thời gian khử

Nghiên cứu thực hiện thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng thời gian khử ở các khoảng thời gian: 15 phút; 30 phút; 1 h; 1,5 h; 2 h; 3 h (ở mỗi mức khối lượng thực hiện mẫu lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình). Kết quả được thể hiện ở hình H.4.



H.4. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình khử Sn⁴⁺ về Sn²⁺

Hình H.4 cho thấy, thời gian khử từ 15÷30 phút chưa đủ để quá trình khử diễn ra hoàn toàn, từ 1 h đến 2 h cho độ thu hồi cao, kết quả chính xác và ổn định. Ở thời gian khử từ 3 h trở lên, tuy cho kết quả độ thu hồi cao nhưng độ lặp lại không tốt vì để thời gian lâu có thể một phần Sn²⁺ bị oxi hóa thành Sn⁴⁺. Nghiên cứu lựa chọn thời gian khử là 1,5 h.

3.4. Đánh giá phương pháp

Bài báo đã thực hiện đánh giá phương pháp thông qua độ lặp lại và độ thu hồi. Xử lý thống kê số liệu cho kết quả như sau: hiệu suất thu hồi (%R) đạt từ 99÷100 %; độ lặp lại của phương pháp (% RSD) nhỏ hơn 0,5 %.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tối ưu hóa các điều kiện xác định hàm lượng Sn trong hợp kim thiếc hàn không chì SAC bằng phương pháp chuẩn độ, phương pháp có độ ổn định và độ chính xác cao. Từ các kết quả nghiên cứu thu được cho thấy phương pháp chuẩn độ iot phù hợp cho việc xác định Sn trong hợp kim thiếc hàn không chì SAC, có thể sử dụng quy trình phân tích tại phòng thử nghiệm; đáp ứng yêu cầu cấp bách của ngành công nghiệp điện-điện tử nói chung và đặc biệt cần thiết đối với các cơ sở triển khai sản xuất thiếc hàn không chì SAC nói riêng; phục vụ nghiên cứu xây dựng các quy trình sản xuất tại các doanh nghiệp, đáp ứng yêu cầu xuất nhập khẩu thiếc hàn. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Australia Standard, AS 2292.1-1979 Methods For The Analysis Of Solders Part 1- Determination Of Tin (Volumetric Method). 1979.
2. D.P.Schweinsberg, B.J.H., Determination Of Tin In Ores And Concentrates. Atlanta, 1970. 17(4).
3. IS 998-1, Methods Of Chemical Analysis Of

Solders. Part 1 Determination Of Tin And Antimony. Bureau Of Indian Standards.

4. GB/T 10574.1-2003, Methods For Chemical Analysis Of Tin-Lead Solders- Determination Of Tin Content-Potassium Iodate Titrimetric Method. Chinese Standards, 2003.

5. Vuayakumar, N.R.D.A.M., Indirect Complexometric Method For Determination Of Tin In Alloys. Talanta, 1987. 34 (12): p. 1033-1034.

6. Yuyong, H., Determination Of Tin Content In Tin-Lead Solder By Complexometric Titration Method. Magazine Of Nanchang University Hongkong, 2011. 25 (1).

Ngày nhận bài: 21/05/2020

Ngày gửi phản biện: 18/06/2020

Ngày nhận phản biện: 25/08/2020

Ngày chấp nhận đăng bài: 10/10/2020

Từ khóa: thiếc hàn không chì SAC; phương pháp chuẩn độ; thiếc (Sn)

Trách nhiệm pháp lý của các tác giả bài báo: Các tác giả hoàn toàn chịu trách nhiệm về các số liệu, nội dung công bố trong bài báo theo Luật Báo chí Việt Nam

Tóm tắt: Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu phương pháp xác định hàm lượng Sn trong thiếc hàn không chì SAC. Đã tối ưu hóa quá trình khử Sn^{4+} về Sn^{2+} , lựa chọn lượng nhôm kim loại sử dụng để khử là khoảng 1,5-2 gam và thời gian khử là 1,5 h. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng phương pháp cho thấy phương pháp có độ lặp lại tốt và độ chính xác cao, phù hợp áp dụng phân tích tại các phòng thí nghiệm tại Việt Nam.

Study on a method to determine the tin content in SAC lead-free solder tin alloy

SUMMARY

The paper presents research results on the method of determining the Sn content in SAC lead-free solder tin. The authors optimized the Sn^{4+} reduction process to Sn^{2+} , choosing the amount of aluminum metal used to reduce is about 1.5-2 grams and the reduction time is 1.5 h. The results of validation for the method show that the method has good repeatability and high accuracy, suitable for analysis in laboratories in Vietnam.

TIN NGÀNH MỎ VIỆT...

(Tiếp theo trang 104)

áp dụng để định hướng trong việc bố trí các công trình thăm dò, đặc biệt là các công trình khoan máy cho phù hợp, đảm bảo tiết kiệm khối lượng, thi công đúng đối tượng và đạt hiệu quả của công tác thăm dò. Qua kết quả chuyên đề: "Xác lập đặc điểm thạch học-tướng đá và điều kiện thành tạo quặng urani khu Pà Lừa-Pà Ròng", các nhà khoa học Việt Nam và các chuyên gia thuộc Viện VSECGEI-Cộng hoà Liên bang Nga chỉ ra rằng sự tồn tại của các thân quặng dưới sâu phần giáp với móng granit là có triển vọng. Ngoài ra, còn khẳng định bồn trũng Nông Sơn, tỉnh Quảng Nam có triển vọng quặng urani của Việt Nam. Các kết quả đề tài nghiên cứu và Dự án KHCN góp phần vào việc xây dựng các Quy định kỹ thuật cũng như các tiêu chuẩn để áp dụng trong ngành và các dự án. Để hoàn thành nhiệm vụ trước mắt và phát triển trong tương lai, Liên đoàn luôn khuyến khích các nhà khoa học trẻ tích cực nghiên cứu khoa học. Trong thời gian tới, Liên đoàn sẽ tiếp tục tăng cường công tác nghiên cứu khoa học về lĩnh vực khoáng sản phóng xạ và đất hiếm, đặc biệt là khoáng sản Thori ít được đề cập đến. Đồng thời, các khu vực có triển vọng về quặng urani đã được phát hiện trước đây cần phải có các chuyên đề nghiên cứu sâu để làm rõ tiềm năng của chúng. Liên đoàn cũng sẽ tăng cường trang thiết bị, máy móc hiện đại để phục vụ công tác nghiên cứu ngoài trời, cũng như phân tích số liệu trong phòng. Ngoài ra, tăng cường công tác Hợp tác quốc tế trong nghiên cứu khoa học, tiếp thu các nghiên cứu mới cũng như đào tạo trình độ chuyên môn cho các nhà khoa học trẻ.

(baotainguyenmoitruong.vn)

16. Cao Bằng tăng cường quản lý hoạt động khai thác đá làm vật liệu xây dựng

Tỉnh Cao Bằng có tiềm năng rất lớn về khoáng sản là đá vôi sử dụng làm vật liệu xây dựng thông thường. Các mỏ và điểm mỏ khai thác đá hiện nay tập trung chủ yếu ở các huyện: Hạ Lang, Nguyên Bình, Quảng Uyên, Hòa An, Trùng Khánh. Những năm qua, hoạt động khai thác đá tăng mạnh đã đáp ứng nhu cầu về vật liệu xây dựng cơ bản cho công trình của Nhà nước và nhà ở của nhân dân; tạo việc làm và nguồn thu đáng kể cho lao động tại các địa phương. Thực hiện Luật Khoáng sản năm 2010, công tác quản lý nhà nước về khoáng sản nói chung và khoáng sản là đá vôi nói riêng, tỉnh ban hành nhiều văn bản để thống nhất quản lý, như: quy hoạch mỏ, điểm mỏ, cấp giấy phép khai thác. Bên cạnh đó, các ngành chức năng tăng cường kiểm tra, giám sát hoạt động khai thác đá vôi làm vật liệu xây dựng thông thường cũng như bảo vệ và ngăn chặn hoạt động khai thác đá vôi trái phép.

(vatlieuxaydung.org)

CNM