

TCVN 7803 : 2007

ISO 2599 : 2003

Xuất bản lần 1

**QUẶNG SẮT – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG PHOSPHO –
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ**

Iron ores – Determination of phosphorus content – Titrimetric method

HÀ NỘI – 2007

Lời nói đầu

TCVN 7803 : 2007 hoàn toàn tương đương với ISO 2599 : 2003.

TCVN 7803 : 2007 do Tiểu ban Kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC102/SC2 *Quặng sắt – Phân tích hoá học* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Quặng sắt – Xác định hàm lượng phospho – Phương pháp chuẩn độ

Iron ores – Determination of phosphorus content – Titrimetric method

CẢNH BÁO Tiêu chuẩn này có thể liên quan đến các vật liệu, thao tác và thiết bị nguy hại. Tiêu chuẩn này không đề cập đến những vấn đề về an toàn liên quan đến việc sử dụng chúng. Trách nhiệm của người sử dụng tiêu chuẩn này là phải thiết lập các quy tắc phù hợp về sức khoẻ, an toàn và xác định các giới hạn cho phép trước khi sử dụng.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ để xác định hàm lượng phospho trong quặng sắt, sử dụng hecxaamoni heptamolypdat (amoni molyptat).

Phương pháp này có thể áp dụng cho dải hàm lượng phospho từ 0,10 % khối lượng đến 5,0 % khối lượng¹⁾ trong quặng sắt nguyên khai, tinh quặng và sắt kết khối, kể cả các sản phẩm thiêu kết.

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp kiểm tra chất lượng để xác định hàm lượng phospho bằng chuẩn độ, tuy nhiên không sử dụng phương pháp này làm trọng tài.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi (nếu có).

TCVN 1664 : 2007 (ISO 7764 : 2006) Quặng sắt – Chuẩn bị mẫu thử đã sấy sơ bộ để phân tích hoá học.

TCVN 4851 (ISO 3696) Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

¹⁾ Phương pháp này dùng làm các thử nghiệm quốc tế trên mẫu có dải hàm lượng phospho từ 0,03 % khối lượng đến 1,50 % khối lượng.

TCVN 7803 : 2007

TCVN 7151 (ISO 648) Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Pipet một mức.

TCVN 7153 (ISO 1042) Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Bình định mức.

ISO 3082 Iron ores – Sampling and sample preparation procedures (Quặng sắt – Quy trình lấy mẫu và chuẩn bị mẫu).

3 Nguyên tắc

Phân hủy phần mẫu thử bằng axit clohydric, axit nitric và axit percloric. Lọc cặn không tan, giữ nước lọc làm dung dịch chính.

Nung cặn không tan, xử lý bằng axit sulfuric và axit flohydric để loại silic dioxit, nung chảy với natri cacbonat và hoà tách khối chảy bằng nước. Lọc dung dịch kiềm và loại bỏ cặn.

Nước lọc từ xử lý cặn được axit hoá bằng axit clohydric, thêm sắt (III) clorua rồi gom phospho bằng cách kết tủa với dung dịch amoniắc. Hoà tan kết tủa trong axit clohydric và gộp vào dung dịch chính. Thêm axit bromic và cô đến bốc khói axit percloric để loại arsen. Hoà tan muối trong nước, trung hoà dung dịch hoặc một phần dung dịch bằng dung dịch amoniắc rồi chỉnh độ axit bằng axit nitric. Làm nguội dung dịch đến 20 °C và khử vanadi bằng sắt (II) sulfat. Thêm amoni molybdat vào dung dịch nguội và lọc để gom kết tủa amoni molybdophosphat màu vàng.

Tia rửa kết tủa đến không còn axit và hoà tan trong natri hydroxit dư nhẹ, lượng dư được chuẩn độ bằng axit nitric.

Đối với phần mẫu thử chứa nhiều hơn 18 mg titan thì sử dụng quy trình cải biên (xem 7.4.1.2).

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử tinh khiết phân tích và nước phù hợp với loại 2 của TCVN 4851 (ISO 3696).

4.1 Amoni nitrat, (NH_4NO_3).

4.2 Natri cacbonat, (Na_2CO_3), khan.

4.3 Axit clohydric, ρ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml.

4.4 Axit clohydric, ρ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 1 + 1.

4.5 Axit nitric, ρ 1,42 g/ml.

4.6 Axit nitric, ρ 1,42 g/ml, pha loãng 1 + 50.

4.7 Axit nitric, ρ 1,42 g/ml, pha loãng 1 + 5 000.

4.8 Axit sulfuric, ρ 1,84 g/ml.

4.9 Axit sulfuric, ρ 1,84 g/ml, pha loãng 1 + 1.

4.10 Axit perchloric, ρ 1,54 g/ml, dung dịch 60 % khối lượng hoặc ρ 1,67 g/ml, dung dịch 70% khối lượng.

4.11 Axit flohydric, ρ 1,13 g/ml, dung dịch 40 % khối lượng.

4.12 Axit bromhydric, ρ 1,38 g/ml dung dịch 40 % khối lượng hoặc ρ 1,48 g/ml dung dịch 47 % khối lượng.

4.13 Dung dịch amoniac, ρ 0,9 g/ml.

4.14 Hydro peroxit, dung dịch 30 % khối lượng không có chất ổn định phosphat.

4.15 Kali nitrat, dung dịch 10 g/l.

4.16 Amoni molybdat, dung dịch.

Hoà tan 40 g amoni molipdat ngậm bốn nước $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ tinh thể đã nghiền mịn trong 300 ml nước ấm và 80 ml dung dịch amoniac (4.13). Để nguội vừa khuấy và vừa thêm từng ít một dung dịch này vào 600 ml dung dịch axit nitric (1+1). Thêm một vài miligam natri hydro photphat hoặc amoni hydro photphat rồi để yên ít nhất trong 2 ngày. Lọc trước khi dùng.

4.17 Sắt (III) clorua, dung dịch, chứa 3 g Fe/l.

Hoà tan 0,3 g kim loại sắt sạch, có hàm lượng phospho càng nhỏ càng tốt, bằng axit clohydric (4.3), thêm vào vài giọt axit nitric (4.5) để oxy hoá sắt và đun sôi để loại clo.

Để nguội dung dịch và pha loãng đến 100 ml bằng nước.

4.18 Sắt (II) sulfat, dung dịch, 100 g/l.

Hoà tan 100 g sắt (II) sulfat ngậm bảy nước ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) trong 1 l axit sulfuric (1+19).

4.19 Nước, không có CO_2 .

Đun sôi nước cất hoặc nước khử ion trong bình nón 5 phút để loại cacbon dioxit. Để nguội, bảo quản nước bằng biện pháp phù hợp để không hấp thụ lại cacbon dioxit.

4.20 Natri hydroxit, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{NaOH})$ khoảng 0,2 mol/l.

Hoà tan 8 g natri hydroxit trong 1 lít nước đun sôi để nguội (4.19). Chuẩn hoá dung dịch bằng axit amidosulfuric (axit sulfamic) hoặc kali hydro phtalat.

Sấy kali hydro phtalat hoặc axit sulfamic ở 105 °C trong 1 giờ và cân khoảng 1 g kali hydro phtalat hoặc 0,5 g axit sulfamic, chính xác đến 0,001 g. Hoà tan một trong hai loại trên trong 50 ml nước không có khí cacbonic (4.19) và chuẩn độ bằng dung dịch natri hydroxit (4.20) với dung dịch chỉ thị phenolphthalein (4.22).

TCVN 7803 : 2007

4.21 Axit nitric, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{HNO}_3)$ khoảng 0,2 mol/l.

Pha loãng 13 ml axit nitric (4.5) đến 1 lít nước.

Chuẩn hoá dung dịch như sau : lấy chính xác 25 ml dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn natri hydroxit (4.20) và chuẩn độ bằng dung dịch axit nitric với chỉ thị phenolphtalein (4.22).

4.22 3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)phtalit (phenolphtalein), dung dịch, 0,1 g / 100 ml.

Hoà tan 0,10 g bột phenolphtalein trong 90 ml etanol, 95 % thể tích rồi pha loãng bằng nước đến 100 ml.

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường, bao gồm pipet một mức, bình định mức phù hợp với các quy định của TCVN 7151 (ISO 648) và TCVN 7153 (ISO 1042).

6 Lấy mẫu và mẫu

6.1 Mẫu phòng thí nghiệm

Để phân tích, sử dụng mẫu phòng thí nghiệm có cỡ hạt nhỏ hơn 100 μm được lấy và chuẩn bị theo ISO 3082. Trong trường hợp quặng có hàm lượng nước liên kết đáng kể hoặc các hợp chất có thể bị ôxy hoá, sử dụng cỡ hạt nhỏ hơn 160 μm .

CHÚ THÍCH Hướng dẫn về hàm lượng nước liên kết đáng kể và các hợp chất có thể bị ôxy hoá theo TCVN 1664 : 2007 (ISO 7764 : 2006).

6.2 Chuẩn bị mẫu thử đã sấy sơ bộ

Trộn đều mẫu phòng thí nghiệm và tiến hành lấy các mẫu đơn, từ đó lấy ra các mẫu thử sao cho đảm bảo tính đại diện cho toàn bộ mẫu trong thùng. Sấy mẫu thử ở $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ theo TCVN 1664 : 2007 (ISO 7764 : 2006). (Đây là mẫu thử đã sấy sơ bộ).

7 Cách tiến hành

7.1 Số phép xác định

Tiến hành phân tích độc lập ít nhất hai lần trên một mẫu thử đã sấy sơ bộ, theo Phụ lục A.

CHÚ THÍCH Khái niệm “độc lập” có nghĩa là kết quả thứ hai và bất kỳ kết quả ngoại suy nào không bị ảnh hưởng bởi các kết quả trước. Đối với phương pháp phân tích cụ thể này, điều kiện này hàm ý là việc tái diễn quy trình được thực hiện do cùng người thao tác tại thời điểm khác hoặc do một người thao tác khác, kể cả việc hiệu chuẩn lại thích hợp trong mỗi trường hợp.

7.2 Phần mẫu thử

Lấy một số mẫu đơn, cân chính xác đến 0,000 2 g lượng mẫu thử đã sấy khô (6.2) quy định ở Bảng 1.

CHÚ THÍCH Phần mẫu thử phải được lấy và cân nhanh để tránh hấp thụ ẩm lại.

Bảng 1 – Khối lượng phần mẫu thử

Hàm lượng phospho, %	Khối lượng mẫu thử, g	Thể tích phần dung dịch, ml	Thể tích dung dịch amoniac molipdat (4.16), ml
0,1 đến 0,5	1.0	Toàn bộ	50
0,5 đến 2,5	0,5	Toàn bộ	100
2,5 đến 5,0	0,5	100/250	100

7.3 Phép thử trắng và phép thử kiểm tra

Trong mỗi loạt phép thử, tiến hành song song một phép thử trắng và một phép phân tích chất chuẩn được chứng nhận cùng loại với mẫu quặng trong cùng một điều kiện. Mẫu thử đã sấy sơ bộ của chất chuẩn được chứng nhận phải được chuẩn bị như quy định tại 6.2.

CHÚ THÍCH Chất chuẩn được chứng nhận phải cùng loại với mẫu phân tích và tính chất của hai mẫu phải gần giống nhau để đảm bảo, trong cả hai trường hợp, không cần thiết có sự thay đổi đáng kể trong quy trình phân tích. Khi không có chất chuẩn được chứng nhận có thể dùng chất chuẩn (xem 8.2.4).

Khi thực hiện phân tích vài mẫu cùng lúc, có thể sử dụng giá trị phép thử trắng cho một lần thử, với điều kiện sử dụng cùng quy trình và sử dụng cùng chai thuốc thử.

Khi thực hiện phân tích cùng lúc vài mẫu của cùng loại quặng, có thể dùng chung kết quả phân tích của chất chuẩn được chứng nhận.

7.4 Phép xác định

7.4.1 Phân hủy phần mẫu thử

7.4.1.1 Phần mẫu thử chứa nhỏ hơn 18 mg titan

7.4.1.1.1 Phân hủy sơ bộ

Chuyển phần mẫu thử (7.2) vào trong cốc 300 ml, thêm 25 ml axit clohydric (4.3), đậy cốc bằng nắp kính đồng hồ rồi đun nhẹ để phân hủy quặng.

Để phân hủy phần mẫu thử, đặt cốc lên vùng nhiệt độ thấp (60 °C đến 100 °C) của tấm gia nhiệt để phân rã mẫu khoảng 1 giờ, sau đó chuyển đến vùng nhiệt độ cao hơn và nung khoảng 10 phút dưới điểm sôi.

TCVN 7803 : 2007

Thêm 5 ml axit nitric (4.5) và 15 ml axit perchloric (4.10), đậy cốc và nung đến bốc khói đặc màu trắng của axit perchloric. Duy trì khói dày axit trên thành cốc khoảng 10 phút. Để cốc nguội, thêm khoảng 50 ml nước ấm rồi đun để hoà tan các muối.

Lọc dung dịch qua giấy lọc mịn và tia rửa cặn ba đến năm lần bằng axit nitric (4.6) và cuối cùng tia rửa bằng nước nóng tới khi không còn axit. Gom nước lọc và nước rửa vào cốc 300 ml. Cô nước lọc bằng cách đun nhẹ và giữ làm dung dịch chính.

CHÚ THÍCH Nếu mẫu chứa chất hữu cơ, cacbonat hoặc sulfua, việc phân hủy mẫu trở nên dễ dàng hơn bằng cách nung phần mẫu thử đã cân chính xác trong chén sứ. Đậy nắp lại và nung ở 700 °C đến 750 °C trong vòng 30 phút. Để chén nguội đến nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm, tia rửa cặn trong chén vào cốc 300 ml rồi tiến hành theo 7.4.1.1.

7.4.1.1.2 Xử lý cặn

Trong khi cô dung dịch chính, cho giấy lọc và cặn vào chén bạch kim, sấy, tro hoá giấy và cuối cùng nung ở 700 °C đến 800 °C. Để chén nguội, tẩm ướt cặn bằng một vài giọt axit sulfuric (4.9) và 5 ml axit fluoric (4.11) và cô để loại silic dioxit và axit sulfuric. Để chén nguội và thêm 3 gam natri cacbonat (4.2) và nung đến khi thu được khối chảy trong.

Để chén nguội rồi chuyển vào cốc 300 ml, thêm 100 ml nước và đun để tách khối chảy và hoà tan tất cả các muối. Lấy chén ra và tia rửa. Lọc dung dịch kiềm qua giấy lọc trung bình và rửa bằng nước ấm. Gom nước lọc và nước rửa vào cốc 300 ml, bỏ cặn.

Thêm axit clohydric (4.3) vào nước lọc cho đến khi có tính axit, đun sôi để loại cacbon dioxit, để nguội và thêm 10,0 ml dung dịch sắt (III) clorua (4.17). Vừa khuấy vừa thêm từng lượng nhỏ dung dịch amoniác (4.13) cho đến khi dung dịch có tính kiềm nhẹ (giấy chỉ thị) để kết tủa sắt hydroxit và sắt photphat. Đun sôi dung dịch khoảng 2 phút rồi lấy ra khỏi nguồn nhiệt. Để lắng kết tủa, lọc qua giấy lọc nhanh và tia rửa bằng nước nóng, bỏ nước lọc.

Đặt cốc chứa dung dịch chính từ 7.4.1.1.1 dưới phễu. Hoà tan kết tủa bằng cách tia vào giấy lọc khoảng 10 ml axit clohydric (4.4). Rửa bằng nước ấm.

7.4.1.2 Phần mẫu thử chứa nhiều hơn 18 mg titan

Nếu phần mẫu thử chứa nhiều hơn 18 mg titan, phải áp dụng quy trình sau.

Chuyển phần mẫu thử (7.2) vào chén bạch kim đã tráng bằng 1 gam natri cacbonat nung chảy. Trộn phần mẫu thử với khối lượng hỗn hợp chảy gấp mười lần khối lượng mẫu (natri cacbonat : natri nitrat 10 : 1) và bắt đầu nung nhẹ, sau đó nung ở nhiệt độ cao hơn để làm chảy hoàn toàn phần mẫu thử. Sau khi để nguội, đặt chén cùng với khối chảy vào cốc 300 ml. Thêm khoảng 100 ml nước ấm và khuấy nhẹ. Lấy khối chảy khỏi chén, rửa chén bằng tia nước và lấy chén ra.

Đun dung dịch trong cốc đến sôi để hoà tan các muối và lọc cặn không tan qua giấy lọc trung bình. Tia rửa kỹ cặn bằng dung dịch natri cacbonat (2%) và bỏ cặn. Chuyển nước lọc và nước rửa

vào cốc 500 ml, thêm axit clohydric cho đến khi dung dịch có tính axit rồi đun sôi để loại cacbon dioxit.

Sau khi để nguội, thêm 10,0 ml dung dịch sắt (III) clorua (4.17) và vừa khuấy vừa thêm từng lượng nhỏ dung dịch amoniắc (4.13) cho đến khi dung dịch có tính kiềm nhẹ để kết tủa sắt hydroxit và sắt photphat. Đun sôi dung dịch khoảng 2 phút, lấy khỏi nguồn nhiệt, để kết tủa lắng, lọc qua giấy lọc nhanh, tia rửa bằng nước nóng và bỏ nước lọc và nước rửa.

Rót khoảng 10 ml axit clohydric nóng (4.4) lên giấy lọc để hoà tan kết tủa, sau đó tia rửa bằng nước nóng. Gom nước lọc và nước rửa vào cốc 300 ml, thêm 15 ml axit percloric (4.10). Cô dung dịch đến khoảng 30 ml và tiến hành theo 7.4.2.

7.4.2 Làm bốc khói axit percloric

Làm bay hơi dung dịch gộp để có khoảng 30 ml, thêm 5 ml axit bromic (4.12) và tiếp tục cô trong cốc không đáy, đến bốc khói màu trắng đặc của axit percloric. Để nguội, thêm 20 ml nước và lại cô đến bốc khói màu trắng đặc của axit percloric. Đậy cốc và để bốc khói axit dày đặc trên thành cốc trong 10 phút. Để nguội, thêm khoảng 50 ml nước và đun nhẹ để hoà tan các muối. Nếu xuất hiện kết tủa silic dioxit, lọc dung dịch vào bình Elenmeyer 500 ml và tia rửa tám lần bằng axit nitric (4.6) ấm.

Nếu toàn bộ dung dịch được dùng để phân tích, giữ dịch lọc trong bình Erlenmeyer 500 ml. Nếu dùng một phần, chuyển dung dịch sang bình định mức 250 ml, pha loãng đến vạch mức và lắc đều. Chuyển phần dung dịch, như liệt kê trong Bảng 1 vào bình Erlenmeyer 500 ml.

7.4.3 Kết tủa và xử lý kết tủa

Cô bằng cách đun hoặc pha loãng với nước đến khoảng 60 ml rồi để nguội đến nhiệt độ phòng. Thêm dung dịch amoniắc (4.13) cho đến khi xuất hiện lượng nhỏ kết tủa sắt (III) hydroxit không tan sau khi lắc hoặc khuấy. Thêm axit nitric (4.5) cho đến khi kết tủa vừa tan, sau đó thêm dư 5 ml.

CHÚ THÍCH 1 Nếu kết tủa mangan dioxit vẫn còn lại, thêm lượng nhỏ tinh thể amoni sắt (II) sulfat hoặc vài giọt hydro peroxit (4.14) để khử và hoà tan mangan, sau đó đun sôi dung dịch để oxi hoá sắt (II) dư hoặc để loại bỏ hydro peroxit dư và để nguội.

Thêm 3 g amoni nitrat (4.1). Lắc để hoà tan và pha loãng đến khoảng 100 ml. Để nguội đến 20 °C sau đó thêm 5 ml dung dịch sắt (III) sulfat (4.18) để khử vanadi.

Kết tủa phospho bằng cách thêm một lượng dung dịch amoni molybdat (4.16) như quy định trong Bảng 1. Nút bình và lắc mạnh trong 10 phút và để yên trong 1 giờ hoặc đến khi kết tủa amoni molybdophosphat lắng hoàn toàn.

CHÚ THÍCH 2 Nếu hàm lượng phospho là nhỏ, có thể phải để yên dung dịch trong 4 giờ hoặc qua đêm để lắng hoàn toàn.

TCVN 7803 : 2007

Gom kết tủa trên giấy lọc mịn, nhỏ hoặc trên ống lọc có chứa bột giấy lọc và tia rửa bình và kết tủa bằng axit nitric (4.6) đến khi không còn phát hiện ion sắt trong nước rửa. Tia rửa bình ba lần và kết tủa năm lần bằng axit nitric (4.7) loãng.

CHÚ THÍCH 3 Kết tủa màu vàng có xu hướng bám lên phía trên, do đó, khi tia rửa kết tủa, vòi dung dịch rửa phải hướng vào phía trên của giấy lọc và tia rửa xoáy xuống dưới.

Tia rửa bình và kết tủa ba lần bằng dung dịch rửa kali nitrat (4.15) đến khi nước rửa không còn axit bằng phép thử chỉ thị.

7.4.4 Phép chuẩn độ

Chuyển lại kết tủa cùng giấy lọc vào bình ban đầu, thêm 50 ml nước vừa đun sôi để nguội (4.19) và lắc để tan rã giấy lọc. Thêm một lượng hơi dư dung dịch chuẩn natri hydroxit (4.20) và lắc hỗn hợp để hoà tan kết tủa màu vàng. Thêm vài giọt chỉ thị phenolphthalein (4.22), pha loãng bằng nước (4.19) đến khoảng 150 ml và chuẩn độ lượng dư natri hydroxit bằng dung dịch axit nitric (4.21) cho đến khi dung dịch mất màu đỏ.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính hàm lượng phospho

Các kết quả phân tích trước hết phải được hiệu chỉnh với kết quả trắng sau đó tính hàm lượng phospho w_p của mỗi lần phân tích theo phần trăm khối lượng, lấy đến bốn số thập phân theo công thức:

$$w_p(\%) = \frac{c_1 V_1 - c_2 V_2}{m} \times 0,001347 \times 100 \quad (1)$$

trong đó

c_1 là nồng độ dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn natri hydroxit (4.20), tính bằng mol/l;

V_1 là thể tích dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn natri hydroxit (4.20), dùng trong 7.4.4, tính bằng mililit;

c_2 là nồng độ dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn axit nitric (4.21), tính bằng mol/l;

V_2 là thể tích dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn axit nitric (4.21), sử dụng để chuẩn độ trong 7.4.4, tính bằng mililit;

m là khối lượng phần mẫu thử, tính bằng gam;

0,001347 là khối lượng phospho tương ứng 1,00 ml dung dịch natri hydroxit, $c(\text{NaOH}) = 1,000 \text{ mol/l}$.

8.2 Xử lý chung các kết quả

8.2.1 Độ lặp lại và sai số cho phép

Độ chụm của phương pháp phân tích biểu thị bằng các phương trình hồi quy sau:

Xem Phụ lục B và C

$$R_d = 0,0198X + 0,0094 \quad (2)$$

$$P = 0,0891X + 0,0074 \quad (3)$$

$$\sigma_d = 0,0070X + 0,0034 \quad (4)$$

$$\sigma_L = 0,0315X + 0,0019 \quad (5)$$

trong đó

R_d là giới hạn kết quả song song độc lập;

X là hàm lượng phospho của mẫu thử, biểu thị bằng phần trăm khối lượng;

CHÚ THÍCH Đối với công thức (2) và (4) trong một phòng thí nghiệm, lấy giá trị trung bình số học của kết quả song song; Đối với công thức (3) và (5) giữa các phòng thí nghiệm: lấy giá trị trung bình số học của kết quả cuối cùng (8.2.5) của hai phòng thí nghiệm.

P là sai số cho phép giữa các phòng thí nghiệm;

σ_d là độ lệch tiêu chuẩn của kết quả song song độc lập;

σ_L là độ lệch tiêu chuẩn giữa các phòng thí nghiệm;

8.2.2 Xác định kết quả phân tích

Sau khi tính được các kết quả song song độc lập theo công thức (1), so sánh kết quả đó với giới hạn kết quả song song độc lập (R_d), sử dụng quy trình nêu trong Phụ lục A, và nhận được kết quả cuối cùng μ (xem 8.2.5).

8.2.3 Độ chụm giữa các phòng thí nghiệm

Độ chụm giữa các phòng thí nghiệm được sử dụng để xác định sự phù hợp của kết quả cuối cùng giữa hai phòng thí nghiệm. Giả thiết rằng hai phòng thí nghiệm tiến hành cùng phương pháp đã mô tả trong 8.2.2.

Tính đại lượng sau

$$\mu_{1,2} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \quad (6)$$

trong đó

$\mu_{1,2}$ là giá trị trung bình của các kết quả cuối cùng;

TCVN 7803 : 2007

μ_1 là kết quả cuối cùng của phòng thí nghiệm 1;

μ_2 là kết quả cuối cùng của phòng thí nghiệm 2.

Thay $\mu_{1,2}$ vào x trong công thức (3) và tính P .

Nếu $|\mu_1 - \mu_2| \leq P$, kết quả cuối cùng được chấp nhận.

8.2.4 Kiểm tra độ đúng

Độ đúng của phương pháp phân tích phải được kiểm tra bằng cách sử dụng chất chuẩn được chứng nhận (CRM) hoặc chất chuẩn (RM) (xem chú thích trong 7.3). Tính kết quả phân tích (μ) đối với CRM/RM sử dụng quy trình đã mô tả trong 8.1 và 8.2 rồi so sánh với giá trị chuẩn hoặc giá trị được chứng nhận A_c . Có hai khả năng:

- $|\mu_c - A_c| \leq C$ trong trường hợp này, chênh lệch giữa kết quả phân tích và giá trị chứng nhận/chuẩn không có ý nghĩa về thống kê;
- $|\mu_c - A_c| > C$ trong trường hợp này, chênh lệch giữa kết quả phân tích và giá trị chứng nhận/chuẩn có ý nghĩa về thống kê;

trong đó

μ_c là kết quả phân tích của CRM/RM;

A_c là giá trị chứng nhận/chuẩn của CRM/RM;

C là giá trị phụ thuộc vào loại CRM/RM được sử dụng.

CHÚ THÍCH 1 Các chất chuẩn được chứng nhận được sử dụng cho mục đích này phải được chuẩn bị và chứng nhận theo ISO Guide 35 *Chứng nhận chất chuẩn – Nguyên tắc chung và nguyên tắc thống kê*.

Đối với CRM/RM do chương trình thử nghiệm liên phòng chứng nhận.

$$C = \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} + V(A_c)}$$

trong đó

$V(A_c)$ là phương sai của giá trị chứng nhận/chuẩn A_c ($= 0$ đối với CRM/RM do một phòng thí nghiệm chứng nhận);

n là số phép thử lặp lại đã tiến hành trên CRM/RM.

CHÚ THÍCH 2 Tránh sử dụng CRM do một phòng thí nghiệm chứng nhận, trừ khi biết được giá trị chứng nhận không có độ chệch.

8.2.5 Tính kết quả cuối cùng

Kết quả cuối cùng là trung bình số học của các giá trị phân tích được chấp nhận cho mẫu thử, hoặc được xác định theo quy định trong Phụ lục A, lấy chính xác đến bốn số thập phân và làm tròn đến số thập phân thứ hai như sau:

- khi số thập phân thứ ba nhỏ hơn 5 thì bỏ đi và giữ nguyên số thập phân thứ hai;
- khi số thập phân thứ ba bằng 5 và số thập phân thứ tư khác 0, hoặc số thập phân thứ ba lớn hơn 5 thì tăng số thập phân thứ hai lên một đơn vị;
- khi số thập phân thứ ba bằng 5 và số thập phân thứ tư bằng 0 thì bỏ số 5 và giữ nguyên số thập phân thứ hai khi nó là 0, 2, 4, 6 hoặc 8 và tăng lên một đơn vị khi nó là 1, 3, 5, 7 hoặc 9.

8.3 Tính hàm lượng phospho oxit

$$w_{P_2O_5}(\%) = 2,2914w_P(\%)$$

9 Báo cáo thử nghiệm

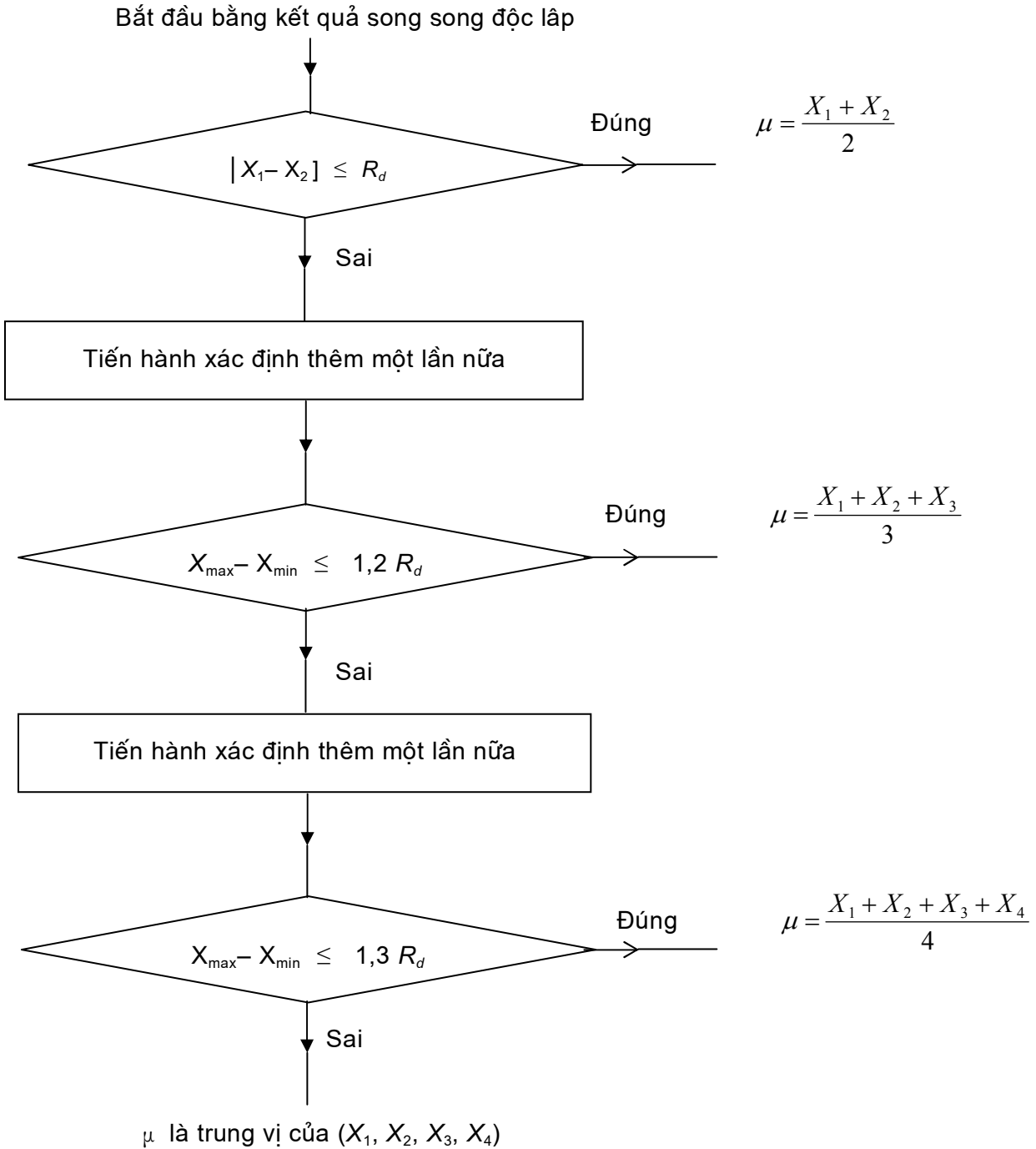
Báo cáo thử nghiệm gồm các thông tin sau:

- tên và địa chỉ phòng thử nghiệm;
- ngày tháng báo cáo kết quả;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- các chi tiết cần thiết để nhận biết mẫu;
- kết quả phân tích;
- số tham chiếu của phiếu kết quả;
- bất kỳ các đặc điểm đã ghi nhận trong quá trình xác định, các thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này có thể ảnh hưởng đến kết quả của mẫu thử hoặc chất chuẩn được chứng nhận.

Phụ lục A

(quy định)

Lưu đồ quy trình chấp nhận giá trị phân tích đối với mẫu thử



R_d : như xác định trong 8.2.1.

Phụ lục B

(tham khảo)

Nguồn gốc của các phương trình độ lặp lại và sai số cho phép

Các phương trình hồi quy trong 8.2.1 có nguồn gốc từ những kết quả các loạt phân tích quốc tế tiến hành trong năm 1967 và 1968 của năm mẫu quặng do 23 phòng thí nghiệm thực hiện.

Xử lý bằng đồ thị các số liệu về độ chính xác nêu trong Phụ lục C.

Các mẫu thử đã sử dụng được liệt kê trong Bảng B.1.

Bảng B.1 – Hàm lượng phospho trong mẫu thử

Mẫu	Hàm lượng phospho, % khối lượng
Quặng Krivoj Rog	0,031
Quặng Marcona	0,040
Thiêu kết British	0,529
Quặng Minete	0,665
Quặng Thụy điển – 7	1,505

CHÚ THÍCH 1 Báo cáo về thử nghiệm quốc tế và phân tích thống kê các kết quả (tài liệu ISO/TC102/SC2 N149E, tháng 02/1969) được lưu tại Ban thư ký ISO/TC102/SC2 hoặc ISO/TC102.

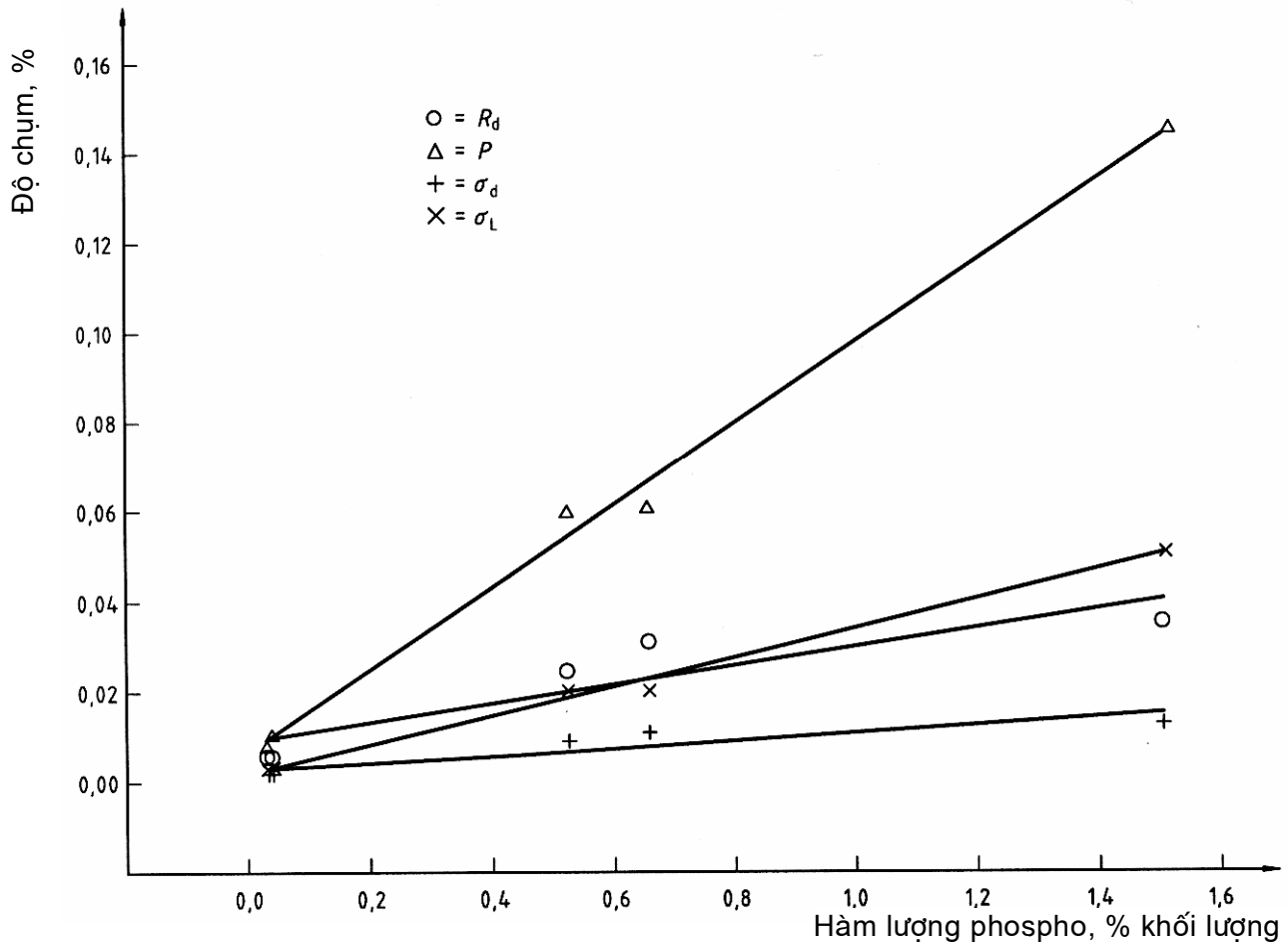
CHÚ THÍCH 2 Phân tích thống kê được trình bày phù hợp với nguyên tắc của TCVN 6910 (ISO 5725) *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp thử tiêu chuẩn bằng các phép thử giữa các phòng thí nghiệm.* (Đã phát hành các phần 1, 2, 3, 4, 5 và 6).

Phụ lục C

(tham khảo)

Số liệu độ chụm thu được theo các thử nghiệm phân tích quốc tế

CHÚ THÍCH Hình C.1 biểu thị bằng đồ thị các phương trình trong 8.2.1.



Hình C.1 – Tương quan bình phương tối thiểu của độ chụm so với hàm lượng phospho