

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 8505:2010**

**ISO 10700:1994**

Xuất bản lần 1

**THÉP VÀ GANG - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MANGAN -  
PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ  
NGUYÊN TỬ NGỌN LỬA**

*Steel and iron – Determination of manganese content –  
Flame atomic absorption spectrometric method*

HÀ NỘI - 2010

### **Lời nói đầu**

TCVN 8505:2010 hoàn toàn tương với ISO 10700:1994.

TCVN 8505:2010 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 17 *Thép* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## Thép và gang - Xác định hàm lượng mangan - Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

*Steel and iron – Determination of manganese content –  
Flame atomic absorption spectrometric method*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử để xác định hàm lượng mangan trong thép và gang.

Phương pháp này áp dụng cho hàm lượng mangan trong phạm vi 0,002 % (khối lượng) đến 2,0 % (khối lượng).

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu dưới đây là rất cần thiết đối với việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với tài liệu có ghi năm công bố, áp dụng phiên bản được nêu. Đối với tài liệu không có năm công bố, áp dụng phiên bản mới nhất kể cả các sửa đổi, nếu có.

TCVN 1811:2009 (ISO 14284:1996), *Thép và gang – Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử để xác định thành phần hoá học.*

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

TCVN 6910 (ISO 5725), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo.*

TCVN 7149 (ISO 385), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh - Buret.*

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.*

## **TCVN 8505:2010**

### **3 Nguyên tắc**

Hoà tan khối lượng mẫu phân tích trong axit clohydric, axit nitric và sau đó bốc hơi bằng axit pecloric cho đến khi xuất hiện khói trắng.

Phun dung dịch vào ngọn lửa axetylen-không khí.

Đo phổ hấp thụ nguyên tử tại vạch phổ 279,5 nm do đèn catod mangan rỗng phát ra.

### **4 Thuốc thử**

Nếu không có thoả thuận nào khác, thì chỉ sử dụng thuốc thử được chứng nhận tinh khiết phân tích và chỉ sử dụng nước loại 2 như quy định trong TCVN 4851 (ISO 3696).

**4.1 Sắt tinh khiết**, không có mangan với hàm lượng mangan thấp đã biết.

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

**4.3 Axit flohydric**,  $\rho = 1,15$  g/ml.

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

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

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

### **4.6 Dung dịch nền**

**CẢNH BÁO** : Xem điều 7.

Dùng cân có độ chính xác 0,01 g, cân 10 g sắt tinh khiết (4.1). Đặt vào trong cốc 1 lit. Rót vào 200 ml axit clohydric (4.2), đậy mặt kính đồng hồ và đun nhẹ đến khi hoà tan sắt. Sau đó cho 50 ml axit nitric (4.4) với từng lượng nhỏ để oxy hoá. Cho vào 150 ml axit pecloric (4.5). Đun nóng mạnh và làm bốc hơi đến xuất hiện khói trắng dày đặc của axit pecloric. Tiếp tục bốc khói trong 15 min ở một nhiệt độ để sao có được một dòng khói trắng axit pecloric hồi lưu ổn định trên thành cốc. Để nguội, cho vào 300 ml nước và đun nóng cho tan muối.

Chuyển dung dịch vào bình định mức 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch nền chứa 0,010 g Fe

### **4.7 Mangan, dung dịch tiêu chuẩn.**

**4.7.1 Dung dịch tiêu chuẩn gốc**, tương ứng với 1,00 g Mn trên lit.

Dùng cân có độ chính xác 0,0001 g, cân 1,000 g mangan kim loại tinh khiết (có độ tinh khiết  $\geq 99,9\%$  (khối lượng)). Chuyển vào cốc 250 ml và cho 40 ml axit clohydric (4.2). Đậy cốc bằng mặt kính đồng

hồ, đun nóng nhẹ đến khi mangan tan hết. Làm lạnh và chuyển dung dịch vào bình định mức 1.000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

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

#### 4.7.2 Dung dịch mangan tiêu chuẩn, tương ứng 0,02 g Mn trên lit.

Cho 20,0 ml dung dịch gốc (4.7.1) vào bình định mức 1 000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ .

Pha dung dịch ngay trước khi dùng

1 ml dung dịch tiêu chuẩn này chứa 0,02 mg Mn.

## 5 Thiết bị, dụng cụ

Tất cả dụng cụ thủy tinh đo thể tích phải là loại A phù hợp với TCVN 7149 (ISO 385), TCVN 7151 (ISO 648) hoặc TCVN 7153 (ISO 1042).

Dụng cụ thông dụng của phòng thí nghiệm, và

**5.1 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử**, được trang bị đèn catod mangan rỗng và có nguồn cung cấp không khí và axetilen đủ tinh khiết để có ngọn lửa gầy nhỏ sáng trong ổn định, không lẫn hơi nước, hơi dầu cũng như không có mangan.

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng được coi là thoả mãn yêu cầu nếu sau khi tối ưu hoá theo 7.3.4, giới hạn phát hiện và nồng độ đặc trưng được nhất trí chấp thuận so với chỉ số do nhà sản xuất nêu ra và nó đáp ứng các chỉ tiêu nêu trong 5.1.1 đến 5.1.3.

Điều mong muốn là dụng cụ phải tuân thủ các yêu cầu bổ sung về tính hiệu quả nêu trong 5.4.1.

### 5.1.1 Độ chính xác nhỏ nhất (xem A.1)

Tính toán độ lệch tiêu chuẩn của 10 phép đo độ hấp thụ của dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao nhất. Độ lệch tiêu chuẩn không được vượt quá 1,5 % (khối lượng) độ hấp thụ trung bình.

Tính toán độ lệch tiêu chuẩn của 10 phép đo độ hấp thụ với dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ nhỏ nhất (trừ mẫu chuẩn "không"). Độ lệch tiêu chuẩn không được vượt quá 0,5 % (khối lượng) của độ hấp thụ trung bình của dung dịch có nồng độ cao nhất.

### 5.1.2 Giới hạn phát hiện (xem A.2)

Giới hạn phát hiện được định nghĩa bằng hai lần độ lệch tiêu chuẩn được xác định với 10 lần đo độ hấp thụ của dung dịch chứa nguyên tố thích hợp ở một mức nồng độ đã chọn để có được một độ hấp thụ nằm ngay trên độ hấp thụ của mẫu chuẩn "không".

Giới hạn phát hiện của mangan trong một ma trận tương tự như dung dịch mẫu phân tích cuối phải tốt hơn 0,02 µg Mn/ml.

## **TCVN 8505:2010**

### **5.1.3 Độ tuyến tính của đồ thị (xem A.3)**

Trị số độ dốc của đường chuẩn gồm 20% (khối lượng) phạm vi nồng độ phía trên (biểu thị sự biến thiên đối sang độ hấp thụ) không được nhỏ hơn 0,7 lần giá trị độ dốc đối với 20 % (khối lượng) phạm vi nồng độ phía dưới (biểu thị sự biến thiên sang độ hấp thụ ) được xác định theo cùng một cách.

Đối với thiết bị được căn chỉnh tự động sử dụng 2 hoặc nhiều mẫu tiêu chuẩn, nó phải được thiết lập trước khi tiến hành phân tích bằng việc nhận được độ hấp thụ làm thỏa mãn các yêu cầu nêu trên về độ tuyến tính của đồ thị.

### **5.1.4 Nồng độ đặc trưng (xem A.4)**

Nồng độ đặc trưng của mangan trong một ma trận tương tự như của dung dịch mẫu phân tích cuối cùng phải tốt hơn so với 0,1  $\mu\text{g Mn}$  trên mililit.

## **5.2 Thiết bị phụ trợ**

Cần thiết phải có một máy ghi giản đồ hoặc thiết bị màn hình hiện số để đánh giá các chỉ tiêu từ 5.1.1 đến 5.1.3 và tất cả các phép đo tiếp theo.

Thang đo mở rộng có thể được sử dụng cho tới khi độ nhiễu quan sát thấy lớn hơn so với sai số đọc được và thường xuyên yêu cầu đối với độ hấp thụ là nhỏ hơn 0,1. Nếu thang đo mở rộng cần được sử dụng và máy không có phương tiện đọc các trị số của hệ số thang đo mở rộng, trị số đó có thể được tính toán bằng cách đo một dung dịch phù hợp với hoặc không thang đo mở rộng và chia dễ dàng cho tín hiệu nhận được.

## **6 Lấy mẫu**

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

## **7 Cách tiến hành**

**CẢNH BÁO:** Hơi axit pecloric có thể gây nổ khi có mặt của hơi amoniac, khói nitơ hay chất hữu cơ nói chung. Tất cả việc bốc hơi phải được thực hiện trong tủ hút khói thích hợp cho việc sử dụng với axit pecloric.

Phải đảm bảo chắc chắn rằng hệ thống phun và hệ thống tiêu thoát được rửa sạch không còn axit pecloric sau khi dùng.

### **7.1 Khối lượng mẫu phân tích**

Dùng cân có độ chính xác 0,001 g, cân 1,0 g mẫu phân tích.

### **7.2 Thi nghiệm trắng**

Xác định song song và tiến hành lần lượt theo cùng một cách, thực hiện phân tích thí nghiệm trắng sử dụng cùng số lượng với tất cả các thuốc thử, bao gồm cả sắt tinh khiết (4.1).

### 7.3 Quá trình xác định

#### 7.3.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu phân tích

Chuyển khối lượng mẫu phân tích (7.1) vào trong cốc 250 ml. Cho vào 20 ml axit clohydric (4.2) và đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ và đun nóng từ từ đến khi ngừng phản ứng của axit. Cho 5 ml axit nitric (4.4) và đun sôi 1 min để loại nitơ oxit. Cho vào 15 ml axit pecloric (4.5) và đun nóng mạnh, không đậy cốc đến khi xuất hiện khói trắng. Đậy mặt kính đồng hồ và tiếp tục đun ở một nhiệt độ mà tại đó tạo ra một dòng hồi lưu khói trắng axit pecloric ổn định phủ trên thành cốc. Tiếp tục đun cho đến khi không còn nhìn thấy khói của axit pecloric bên trong cốc.

Đối với mẫu không dễ hoà tan trong axit clohydric và axit nitric, cho vào 2 ml axit flohydric (4.3) trước khi cho 15 ml axit pecloric và tiếp tục thao tác như trên.

#### 7.3.2 Xử lý dung dịch

##### 7.3.2.1 Hàm lượng mangan đến 0,10 % (khối lượng)

Để cho nguội, cho vào 25 ml nước và đun nóng từ từ cho tan muối. Làm lạnh lần nữa và chuyển vào bình định mức 250 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Lọc bằng cách gạn qua một giấy lọc định lượng chảy trung bình, khô để loại bất cứ cặn hay kết tủa và thu dung dịch lọc vào một cốc khô, sau khi đổ bỏ những phần dung dịch lọc đầu tiên.

Dung dịch lọc là dung dịch mẫu với hàm lượng mangan tới 0,10 % (khối lượng)

##### 7.3.2.2 Hàm lượng mangan trong phạm vi 0,10 % (khối lượng) và 0,40 % (khối lượng)

Hút 50,0 ml dung dịch lọc (7.3.2.1) cho vào bình định mức 200 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

##### 7.3.2.3 Hàm lượng mangan trong phạm vi 0,40 % (khối lượng) và 2,0 % (khối lượng)

Hút 10,0 ml dung dịch lọc (7.3.2.1) cho vào bình định mức 200 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

#### 7.3.3 Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn

##### 7.3.3.1 Hàm lượng mangan đến 0,10 % (khối lượng)

Cho 40 ml dung dịch nền (4.6) vào lần lượt 8 bình định mức 100 ml. Dùng buret hoặc pipet cho vào bình những thể tích dung dịch tiêu chuẩn mangan (4.7.2) được nêu trong Bảng 1. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Bảng 1

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn mangan (4.7.2) ml	Khối lượng mangan mg	Hàm lượng mangan tương ứng trong mẫu phân tích % (khối lượng)
0 <sup>1)</sup>	0	0
0,4	0,008	0,002
2,0	0,04	0,010
4,0	0,08	0,020
8,0	0,16	0,040
12,0	0,24	0,060
16,0	0,32	0,080
20,0	0,40	0,100
1) Mẫu chuẩn "không"		

### 7.3.3.2 Hàm lượng mangan trong phạm vi 0,10 % (khối lượng) và 0,40 % (khối lượng)

Cho 10 ml dung dịch nền (4.6) vào một loạt gồm 6 bình định mức 100 ml. Dùng buret hoặc pipet cho vào những thể tích dung dịch tiêu chuẩn mangan (4.7.2) được nêu trong Bảng 2. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ

Bảng 2

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn mangan (4.7.2) ml	Khối lượng mangan mg	Hàm lượng mangan tương ứng trong mẫu phân tích % (khối lượng)
0 <sup>1)</sup>	0	0
4,0	0,08	0,08
8,0	0,16	0,16
12,0	0,24	0,24
16,0	0,32	0,32
20,0	0,40	0,40
1) Mẫu chuẩn "không"		



**7.3.3.3 Hàm lượng mangan trong phạm vi 0,40 % (khối lượng) và 2,0 % (khối lượng)**

Cho 2,0 ml dung dịch nền (4.6) vào một loạt gồm 6 bình định mức 100 ml. Dùng buret hoặc pipet cho vào những thể tích dung dịch tiêu chuẩn mangan (4.7.2) được nêu trong Bảng 3. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ

**Bảng 3**

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn mangan (4.7.2) ml	Khối lượng mangan mg/ml	Hàm lượng mangan tương ứng trong mẫu phân tích % (khối lượng)
0 <sup>1)</sup>	0	0
4,0	0,08	0,40
8,0	0,16	0,80
12,0	0,24	1,20
16,0	0,32	1,60
20,0	0,40	2,00

1) Mẫu chuẩn "không"

**7.3.4 Điều chỉnh máy quang phổ hấp thụ nguyên tử**

Xem Bảng 4

**7.3.5 Tối ưu hoá máy quang phổ hấp thụ nguyên tử**

Sau đây là những hướng dẫn của nhà sản xuất cho việc chuẩn bị thiết bị vào sử dụng.

Khi cường độ dòng điện đèn, bước sóng, tốc độ dòng khí, đã được điều chỉnh và mô đốt đã được thắp sáng, tiến hành phun nước cho tới khi có dấu hiệu ổn định.

Hiệu chỉnh trị số hấp thụ bằng 0 đối với nước.

Lựa chọn cách bố trí giảm chấn hoặc tích hợp thời gian để có tín hiệu tương đối ổn định đủ để thoả mãn các chỉ tiêu về độ chính xác nêu trong 5.1.1 đến 5.1.3

Điều chỉnh ngọn lửa thành nghèo nhiên liệu và có chiều cao mô đốt cách dưới đường truyền sáng phạm vi 10 mm. Phun xen kẽ các dung dịch tiêu chuẩn với nồng độ cao nhất và mẫu chuẩn "không" (xem Bảng 1 đến 3), điều chỉnh dòng khí và vị trí mô đốt (ngang, đứng hoặc quay) cho đến khi hiệu số độ hấp thụ giữa hai dung dịch tiêu chuẩn có giá trị lớn nhất.

Hãy kiểm tra xem máy quang phổ có được căn chỉnh chuẩn xác theo bước sóng yêu cầu.

## TCVN 8505:2010

Đánh giá theo chỉ tiêu 5.1.1 đến 5.1.3 và các yêu cầu bổ sung về hiệu suất 5.1.4 để đảm bảo rằng thiết bị thích hợp cho việc phân tích mangan.

**Bảng 4**

Chi tiết	Đặc tính
Kiểu đèn	Cathod mangan rỗng
Bước sóng	279,5 nm
Ngọn lửa	Ngọn lửa nghèo nhiên liệu, được điều chỉnh để có độ nhạy mangan lớn nhất
Dòng điện đèn	Theo kiến nghị của nhà sản xuất
Độ rộng dải phổ	Theo khuyến nghị của nhà sản xuất

**CẢNH BÁO** – Các khuyến nghị của nhà sản xuất phải được thực hiện cẩn thận và đặc biệt chú ý tới những điểm an toàn sau đây:

- Bản chất gây nổ của khí axetilen, những quy định liên quan đến việc sử dụng nó.
- Cần thiết phải che chắn bảo vệ mắt của người thao tác khỏi bức xạ cực tím bằng kính màu.
- Cần phải giữ đầu mỏ đốt sạch không cặn bẩn vì khi mỏ đốt bị bít bẩn có thể gây nổ sớm.
- Phải đảm bảo ống xiphông đo áp lực khí luôn chứa nước.
- Cần liên tục phun nước giữa các lần phun dung dịch phân tích, thí nghiệm trắng và dung dịch mẫu tiêu chuẩn.

### 7.3.6 Đo quang phổ

Thang đo mờ rộng được thiết lập sao cho dung dịch tiêu chuẩn với nồng độ lớn nhất tạo độ lệch gần hết thang đo. Tiến hành phun dung dịch tiêu chuẩn lặp lại nhiều lần theo thứ tự tăng dần đến khi từng dung dịch đạt được độ chính xác quy định, như thế mới cho thấy thiết bị đã đạt được tính ổn định. Chọn 2 dung dịch tiêu chuẩn, một dung dịch có độ hấp thụ thấp hơn ngay dưới so với mẫu phân tích và một cao hơn ngay trên. Phun những dung dịch này trước tiên theo thứ tự tăng dần, sau đó theo thứ tự giảm dần, dung dịch mẫu phân tích được coi như dung dịch trung gian, trong từng trường hợp đo độ hấp thụ so với nước. Phun một lần nữa toàn bộ dãy dung dịch tiêu chuẩn kể cả mẫu chuẩn "không" theo thứ tự tăng rồi thứ tự giảm dần. Giá trị trung bình của loạt tăng lên và giảm xuống cuối cùng của các dung dịch tiêu chuẩn được sử dụng cho đồ thị chuẩn.

Thừa nhận là các phương pháp này không thể thực hiện liên tiếp cho thiết bị tự động mà thiết bị này chỉ chấp nhận hai dung dịch tiêu chuẩn. Trong trường hợp này, có một đề xuất là hai dung dịch "xen giữa" không được sử dụng làm tiêu chuẩn đầu nhưng phải được phân tích xen kẽ với dung dịch mẫu phân tích.

Phun dung dịch tiêu chuẩn thường xuyên ở những phạm vi thời gian trong quá trình đo của một đợt xác định. Phải làm sạch mỏ đốt nếu kết quả mất độ chính xác do bị tắc bần.

Ghi kết quả độ hấp thụ trung bình của từng dung dịch tiêu chuẩn.

Ghi kết quả độ hấp thụ của dung dịch mẫu phân tích và độ hấp thụ trung bình của thí nghiệm trắng.

#### 7.4 Vẽ đồ thị chuẩn

Cần thiết phải xây dựng đồ thị mới cho từng đợt phân tích và cho dãy hàm lượng mangan dự tính.

Thông thường mẫu chuẩn "không" có độ hấp thụ nhỏ không đáng kể, nhưng nếu mẫu chuẩn "không" có một độ hấp thụ đáng kể, yêu cầu một phương pháp phức tạp hơn. Trong trường hợp này nồng độ mangan  $\rho_{Mn,z}$  trong mẫu chuẩn "không" được tính theo công thức sau:

$$\rho_{Mn,z} = \rho_{Mn,C1} \times \frac{A_z}{A_{Mn,C1} - A_z}$$

Trong đó:

$\rho_{Mn,C1}$  là nồng độ mangan, biểu thị ra microgram trên mililit, được thêm vào dung dịch tiêu chuẩn thứ nhất;

$A_z$  là độ hấp thụ của mẫu chuẩn "không";

$A_{Mn,C1}$  là độ hấp thụ của dung dịch tiêu chuẩn thứ nhất.

Trị số  $\rho_{Mn,z}$  tính được sau đó thêm vào cho từng nồng độ tiêu chuẩn biểu kiến để nhận được đồ thị tiêu chuẩn trung bình đi qua gốc tọa độ.

Xem xét độ hấp thụ của hai dung dịch tiêu chuẩn liền kề so với đồ thị. Nếu hai chỉ số lấy từ đồ thị của dung dịch tiêu chuẩn này không lệch nhiều hơn so với chỉ tiêu cho phép về độ chính xác, khi đó số đo của dung dịch thử sẽ được chấp nhận.

## 8 Tính toán kết quả

### 8.1 Phương pháp tính toán

Chuyển đổi độ hấp thụ của dung dịch mẫu phân tích và dung dịch thí nghiệm trắng ra microgram Mn trên mililit bằng đồ thị chuẩn (7.4)

Hàm lượng mangan  $w_{Mn}$ , biểu thị bằng phần trăm theo khối lượng được tính bằng công thức sau:

$$\begin{aligned} W_{Mn} &= \frac{(\rho_{Mn,1} - \rho_{Mn,0}) \times 250}{10^6} \times \frac{100}{m} \times D \\ &= \frac{(\rho_{Mn,1} - \rho_{Mn,0}) \times 25 D}{10^3 m} \end{aligned}$$

## TCVN 8505:2010

Trong đó:

$\rho_{Mn,0}$  là nồng độ mangan, tính bằng microgram trên mililit, trong dung dịch thí nghiệm trắng (xem 7.2);

$\rho_{Mn,1}$  là nồng độ mangan, tính bằng microgram trên mililit, trong dung dịch mẫu phân tích thu được từ đồ thị chuẩn (7.4);

$m$  là khối lượng mẫu phân tích, tính bằng gam (7.1);

$D$  là hệ số pha loãng:

$D = 1$  đối với hàm lượng mangan đến 0,10 % (khối lượng)

$D = 4$  đối với hàm lượng mangan trong phạm vi từ 0,10 % (khối lượng) và 0,40 % (khối lượng);

$D = 20$  đối với hàm lượng mangan trong phạm vi từ 0,40 % (khối lượng) và 2,0 % (khối lượng);

### 8.2 Độ chụm

Việc kiểm tra độ chụm được thực hiện bởi 20 phòng thí nghiệm thực hiện, sử dụng 10 mức hàm lượng mangan, mỗi một phòng thí nghiệm phân tích xác định ba kết quả (xem Chú thích 2 và 3) cho từng mức mangan.

Các mẫu phân tích sử dụng được nêu trong Bảng B.1.

Các kết quả được xử lý bằng phương pháp thống kê phù hợp với TCVN 6910 (ISO 5725).

Các dữ liệu nhận được cho thấy có sự tương quan logarit giữa hàm lượng mangan và độ lặp lại ( $r$ ) và độ tái lập ( $R$  hay  $R_w$ ) của kết quả mẫu phân tích (xem Chú thích 4), như được tóm tắt trong Bảng 5. Biểu diễn bằng đồ thị các kết quả được trình bày trong Hình C.1.

**Bảng 5**

Hàm lượng mangan % (khối lượng)	Độ lặp lại $r$	Độ tái lập	
		$R$	$R_w$
0,002	0,000 29	0,000 62	0,000 30
0,005	0,000 52	0,001 2	0,000 59
0,010	0,000 81	0,001 8	0,000 99
0,020	0,001 3	0,002 9	0,001 7
0,050	0,002 3	0,005 3	0,003 3
0,100	0,003 6	0,008 4	0,005 5
0,20	0,0056	0,013	0,009 2
0,50	0,010	0,024	0,018
1,00	0,016	0,038	0,030
2,00	0,024	0,061	0,051

CHÚ THÍCH :

2. Hai trong ba kết quả xác định được tiến hành trong điều kiện có độ lặp lại được định rõ trong TCVN 6910(ISO 5725, nghĩa là một người vận hành, cùng dụng cụ, điều kiện làm việc giống nhau, cùng mẫu chuẩn và phạm vi thời gian ngắn nhất.

3. Kết quả thứ ba được tiến hành trong một thời gian khác (ở ngày khác) do cùng một người vận hành như trong Chú thích 2, sử dụng cùng dụng cụ với mẫu chuẩn mới.

4 - Từ kết quả của ngày 1, tính được độ lặp lại ( $r$ ) và độ tái lập ( $R$ ) sử dụng phương pháp quy định trong TCVN 6910 (ISO 5725). Từ kết quả đầu tiên trong ngày 1 và kết quả trong ngày 2, tính được của độ tái lập ( $R_w$ ) trong phạm vi phòng thí nghiệm.

### 9 Báo cáo thử

Báo cáo thử phải bao gồm các nội dung sau:

- a) Tất cả thông tin cần thiết cho việc phân biệt được mẫu, phòng thí nghiệm và ngày tháng phân tích;
- b) Phương pháp sử dụng được viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) Kết quả và hình thức chúng được biểu thị;
- d) Những nét đặc biệt khác thường được ghi lại trong quá trình xác định;
- e) Mọi cách thao tác không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc mọi cách thao tác tùy ý có ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

**Phụ lục A**

(Quy định)

**Phương pháp dùng để xác định tiêu chuẩn thiết bị**

Để xây dựng phương pháp phân tích tiêu chuẩn có sử dụng máy quang phổ hấp thụ ngọn lửa, các dữ liệu dùng cho tiêu chuẩn thiết bị được quyết định là từ các kết quả phân tích của các phòng thí nghiệm quốc tế do một nhóm công tác chịu trách nhiệm.

**A.1 Xác định độ chính xác nhỏ nhất**

Phun 10 lần dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao nhất để có 10 độ hấp thụ riêng rẽ  $A_{Ai}$  và tính giá trị trung bình  $\bar{A}_A$ .

Phun 10 lần dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ thấp nhất (không kể mẫu chuẩn "không") để có 10 độ hấp thụ riêng rẽ  $A_{Bi}$  và tính giá trị trung bình  $\bar{A}_B$ .

Sai lệch tiêu chuẩn  $S_A$  và  $S_B$  của số đo độ hấp thụ của dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao nhất và thấp nhất tương ứng được tính toán theo công thức sau:

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum (A_{Ai} - \bar{A}_A)^2}{9}}$$

$$S_B = \sqrt{\frac{\sum (A_{Bi} - \bar{A}_B)^2}{9}}$$

Độ độ chính xác nhỏ nhất dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao nhất và thấp nhất tính được từ  $S_A \times 100 / \bar{A}_A$  và tương ứng  $S_B \times 100 / \bar{A}_B$

**A.2 Xác định giới hạn phát hiện,  $\rho_{Mn,min}$** 

Pha chế 2 dung dịch, mỗi dung dịch chứa cùng nồng độ ma trận như dung dịch mẫu, nhưng với nguyên tố quan tâm có những nồng độ đã biết sau đây.

- $\rho_{Mn}$   $\mu\text{g/ml}$  cho một độ hấp thụ  $A$  phạm vi 0,01;
- Thí nghiệm trắng với ma trận cho độ hấp thụ  $A_0$ .

Phun dung dịch  $\rho_{Mn}$  và dung dịch thí nghiệm trắng 10 lần mỗi loại, ghi lại số đo của mỗi lần trong 10 s và sử dụng thang đo mở rộng đủ để tạo nên sự biến thiên tín hiệu quan sát được một cách rõ ràng.

Tim được độ hấp thụ trung bình  $\bar{A}'$  và  $\bar{A}_0$ .

Sai lệch tiêu chuẩn  $S'_A$  được tính theo công thức:

$$S_{A'} = \sqrt{\frac{\sum (A'_i - \bar{A}')^2}{9}}$$

Trong đó:

$A'_i$  là số ghi độ hấp thụ riêng rẽ đo được

$\bar{A}'$  là giá trị trung bình của  $A'_i$

Giới hạn phát hiện  $\rho_{Mn}$  được tính theo công thức:

$$\rho_{Mn,min} = \frac{\rho'_{Mn} \times S_{A'} \times k}{\bar{A}' - A_0}$$

(k thường được lấy bằng 2)

### A.3 Tiêu chuẩn đối với độ tuyến tính của đồ thị

Thiết lập đồ thị tiêu chuẩn (xem Hình A.1) trước khi sử dụng một hình chiếu thẳng nào đó từ đường cong để tìm giá trị thực độ hấp thụ  $A_A$  tương ứng với 20 % phía trên dãy nồng độ và giá trị thực của độ hấp thụ  $A_B$  tương ứng với 20 % phía dưới dãy nồng độ. Tính toán tỷ số  $A_A/A_B$ . Tỷ số này không được nhỏ hơn 0,7.

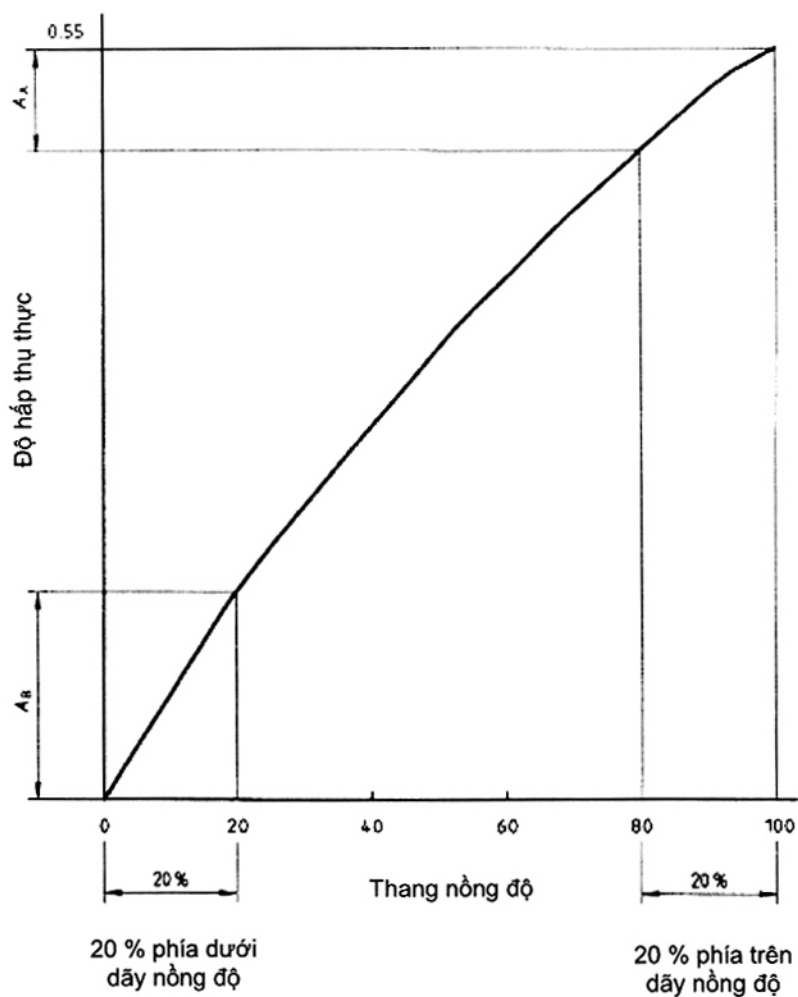
### A.4 Xác định nồng độ đặc trưng, $\rho_{Mn,k}$

Pha chế dung dịch có cùng nồng độ ma trận như dung dịch mẫu nhưng có nguyên tố cần tìm ở nồng độ đã biết sau đây:

$\rho_{Mn}$   $\mu\text{g/ml}$  để có được độ hấp thụ A phạm vi 0,1.

Phun dung dịch có  $\rho_{Mn}$  và dung dịch thí nghiệm trắng không dùng thang đo phóng đại và tiến hành đo độ hấp thụ A và  $A_0$ . Nồng độ đặc trưng  $\rho_{Mn,k}$  được tính theo công thức:

$$\rho_{Mn,k} = \frac{\rho_{Mn} \times 0,0044}{A - A_0}$$



Hình A.1



**Phụ lục B**

(Tham khảo)

**Thông tin bổ sung về các thử nghiệm có sự hợp tác quốc tế**

Bảng 5 được lấy từ kết quả thử nghiệm phân tích quốc tế đã tiến hành năm 1987 và năm 1991 trên 8 mẫu thép và 2 mẫu gang ở 9 quốc gia do 20 phòng thí nghiệm thực hiện

Kết quả thử nghiệm được báo cáo trong tài liệu ISO/TC 17/SC 1 N 910, tháng 1 năm 1992. Biểu diễn bằng đồ thị các dữ liệu về độ chụm được nêu trong Phụ lục C.

Các mẫu phân tích sử dụng được liệt kê trong Bảng B.1

**Bảng B.1**

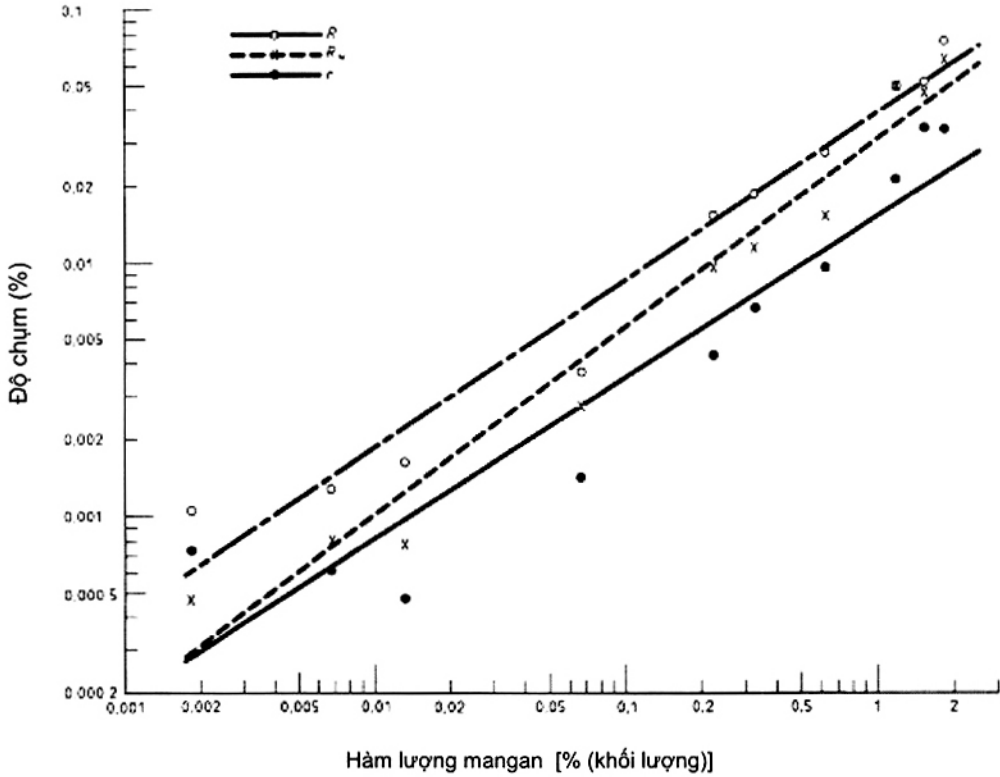
Mẫu	Hàm lượng mangan			Độ chụm của dữ liệu		
	tiêu chuẩn	Tìm được		Độ lặp lại $r$	Độ tái lập	
		$\bar{W}_{Mn,1}$	$\bar{W}_{Mn,2}$		$R$	$R_w$
JSS 003-1 (sắt tinh khiết cao)	0,0018	0,001 82	0,001 85	0,00072	0,001 06	0,000 47
ECRM 097-1 (sắt tinh khiết cao)	0,0064	0,006 90	0,006 84	0,00061	0,001 26	0,000 79
ECRM 285-1 (thép 18Ni, 5Mo, 9Co)	0,013	0,012 2	0,012 2	0,00048	0,001 54	0,000 79
ECRM 114-1 (thép 4 Si)	0,0655	0,066 4	0,066 4	0,00140	0,003 61	0,002 68
ECRM 090-1 (thép 1C, 0,2V)	0,226	0,225	0,226	0,0043	0,014 7	0,009 4
JSS 608-8 (thép 4Cr, 1V, 9Co, 17W)	0,33	0,331	0,331	0,0068	0,01 81	0,011 7
ECRM 081-1 (thép không hợp kim)	0,605	0,606	0,608	0,0093	0,0270	0,015 0
ECRM 051-1 (thép 0,1S)	1,18	1,190	1,191	0,0204	0,0491	0,049 1
ECRM 277-1 (thép 10Ni, 18Cr, 0,2Mo)	1,535	1,546	1,544	0,0338	0,0506	0,046 9
ECRM 126-1 (thép 0,3Cr, 0,1V)	1,817	1,808	1,805	0,0341	0,0768	0,062 2
$\bar{W}_{Mn,1}$ : Trung bình đại diện trong phạm vi một ngày						
$\bar{W}_{Mn,2}$ : Trung bình đại diện giữa các ngày						

Phụ lục C

(Tham khảo)

Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm

Hình C.1 thể hiện Mối tương quan logarit giữa hàm lượng mangan ( $w_{Mn}$ ) và giới hạn độ lặp lại  $r$ , hoặc giới hạn độ tái lập ( $R$  và  $R_w$ )



$$\lg r = 0,6418 \lg \bar{w}_{Mn,1} - 1,8063$$

$$\lg R_w = 0,7420 \lg \bar{w}_{Mn,2} - 1,5195$$

$$\lg R = 0,6617 \lg \bar{w}_{Mn,1} - 1,4157$$

Trong đó

$\bar{w}_{Mn,1}$  là hàm lượng mangan trung bình phân tích trong một ngày, biểu thị ra phần trăm khối lượng;

$\bar{w}_{Mn,2}$  là hàm lượng mangan trung bình phân tích khác các ngày, biểu thị ra phần trăm khối lượng;

**Hình C.1 – Mối tương quan logarit giữa hàm lượng mangan ( $w_{Mn}$ ) và giới hạn độ lặp lại  $r$ , hoặc giới hạn độ tái lập ( $R$  và  $R_w$ )**