

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 4655-1:2010
ISO 9682-1:2009**

Xuất bản lần 1

**QUẶNG SẮT – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MANGAN –
PHẦN 1: PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ
NGUYÊN TỬ NGỌN LỬA**

*Iron ores – Determination of manganese content –
Part 1: Flame atomic absorption spectrometric method*

HÀ NỘI – 2010

Lời nói đầu

TCVN 4655-1:2010 hoàn toàn tương đương với ISO 9682-1:2009.

TCVN 4655-1:2010 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC102 *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.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 4655 (ISO 9682) gồm có các tiêu chuẩn sau:

TCVN 4655-1:2010 (ISO 9682-1:2009) *Quặng sắt – Xác định hàm lượng mangan – Phần 1: Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa*

TCVN 4655-2:2009 (ISO 9682-2:2006) *Quặng sắt – Xác định hàm lượng mangan – Phần 2: Phương pháp đo màu periodat*

Quặng sắt – Xác định hàm lượng mangan – Phần 1: Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

Iron ores – Determination of manganese content –

Part 1: Flame atomic absorption spectrometric 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 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 quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa để xác định hàm lượng mangan trong quặng sắt.

Phương pháp này áp dụng cho dải hàm lượng mangan từ 0,01 % (khối lượng) đến 2,5 % (khối lượng) trong quặng sắt nguyên khai, tinh quặng và sắt kết khối, kể cả các sản phẩm thiêu kết.

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 bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi (nếu có).

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

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 8625 (ISO 3082), *Quặng sắt – Quy trình lấy mẫu và chuẩn bị mẫu.*

TCVN 4655-1:2010

3 Nguyên tắc

Phân hủy phân mẫu thử bằng một trong các cách sau:

a) Nung phân mẫu thử trong chất chảy natri cacbonat/natri tetraborat và hòa tan khối tan chảy đã để nguội trong axit clohydric.

b) Xử lý với axit clohydric và thêm một lượng nhỏ axit nitric. Làm bay hơi để loại nước silic, thêm axit clohydric, pha loãng và lọc. Nung cạn và loại bỏ silic bằng cách làm bay hơi với axit flohydric và axit sulfuric. Nung với natri cacbonat và natri tetraborat và hòa tan khối tan chảy đã để nguội trong phần lọc.

Dung dịch thu được trong cả hai trường hợp được phun vào ngọn lửa dinitơ oxit/axetylen của máy quang phổ hấp thụ nguyên tử.

So sánh giá trị độ hấp thụ thu được với giá trị độ hấp thụ thu được từ các dung dịch hiệu chuẩn.

4 Hóa chất, thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử cấp tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Natri cacbonat (Na_2CO_3), khan.

4.2 Natri tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), khan.

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

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

4.5 Axit nitric, ρ 1,4 g/ml.

4.6 Axit flohydric, ρ 1,13 g/ml, 40 % (khối lượng) hoặc ρ 1,19 g/ml, 48 % (khối lượng).

4.7 Axit sulfuric, ρ 1,84 g/ml.

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

4.9 Dung dịch nền

Hòa tan 12 g sắt kim loại (sợi hoặc bột) hoặc 17 g sắt oxit [trong cả hai trường hợp hàm lượng mangan nhỏ hơn 0,003 % (khối lượng)] trong 100 ml axit clohydric (4.3) bằng cách gia nhiệt trong cốc đậy nắp dung tích 1 000 ml. Nếu sử dụng sắt kim loại, oxy hóa bằng cách thêm từng giọt axit nitric (4.5). Để nguội và thêm 300 ml axit clohydric (4.3). Hòa tan 32 g natri cacbonat (4.1) và 16 g natri tetraborat (4.2) trong 300 ml nước, cẩn thận thêm dung dịch sắt và gia nhiệt để loại bỏ cacbon

dioxid. Để nguội, chuyển vào bình định mức dung tích 1 000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

4.10 Dung dịch mangan tiêu chuẩn.

4.10.1 Dung dịch mangan gốc, 500 µg Mn/ml

Hòa tan 0,500 g mangan kim loại tinh khiết cao [độ tinh khiết tối thiểu 99,9 % (khối lượng)] bằng 25 ml axit clohydric (4.4) trong cốc thành cao, nắp đậy và gia nhiệt. Khi hòa tan hoàn toàn, để nguội, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1 000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

4.10.2 Dung dịch mangan tiêu chuẩn, 50 µg Mn/ml

Chuyển 50 ml dung dịch mangan gốc (4.10.1) vào bình định mức dung tích 500 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

4.11 Dung dịch mangan hiệu chuẩn

Chuyển lần lượt 0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0 ml dung dịch mangan tiêu chuẩn (4.10.2) vào các bình định mức dung tích 100 ml. Thêm 25,0 ml dung dịch nền (4.9) vào mỗi bình, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

Dải nồng độ mangan có thể bao gồm cả những thay đổi từ thiết bị này đến thiết bị khác. Nên chú ý các tiêu chí tối thiểu được nêu trong 5.5. Đối với thiết bị có độ nhạy cao, dung dịch có nồng độ cao nhất như ở trên phải được loại bỏ và thêm lượng dung dịch có nồng độ thấp hơn. Ví dụ 2,0 ml dung dịch mangan tiêu chuẩn (4.10.2).

5 Thiết bị, dụng cụ

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

5.1 Chén platin hoặc hợp kim platin phù hợp, dung tích tối thiểu 25 ml.

5.2 Lò múp, có nhiệt độ tối thiểu 1 020 °C.

5.3 Bếp từ/bếp điện phẳng.

5.4 Thanh khuấy, được bọc polytetrafloroetylen (PTFE), dài 10 mm.

5.5 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, có đầu đốt dinitơ oxit/axetylen.

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng trong phương pháp này phải đáp ứng các tiêu chí sau:

TCVN 4655-1:2010

- a) *Độ nhạy tối thiểu*: độ hấp thụ của dung dịch mangan hiệu chuẩn (4.11) có nồng độ cao nhất, phải có giá trị ít nhất là 0,27.
- b) *Độ tuyến tính*: độ dốc của đường chuẩn bao trùm 20 % dải nồng độ phía trên của nồng độ (biểu thị bằng sự thay đổi độ hấp thụ) không nhỏ hơn 0,7 của giá trị độ dốc ở 20 % dải nồng độ phải dưới khi xác định theo cùng phương pháp.
- c) *Độ ổn định tối thiểu*: độ lệch chuẩn của độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ cao nhất và độ lệch chuẩn của dung dịch hiệu chuẩn zero, được tính từ số lượng đủ lớn các phép đo lặp lại tương ứng, phải nhỏ hơn 1,5 % và 0,5 % của giá trị trung bình độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ cao nhất.

Nên sử dụng thiết bị ghi bằng biểu đồ và/hoặc thiết bị hiện số để đánh giá các tiêu chí a), b) và c) và cho tất cả các phép đo tiếp theo.

CHÚ THÍCH: Thông số thiết bị có thể thay đổi với từng loại. Các thông số sau đã được sử dụng tốt trong nhiều phòng thí nghiệm và có thể sử dụng như các hướng dẫn. Dung dịch được phun vào ngọn lửa dinitơ oxit/axetylen của đầu đốt

– Dòng đèn catốt rỗng, mA	5
– Bước sóng, nm	279,5
– Tốc độ dòng dinitơ oxit, L/min	7,5
– Tốc độ dòng axetylen, L/min	4,0

Trong hệ thống không sử dụng các giá trị tốc độ dòng khí nêu trên, thì tỷ lệ của tốc độ dòng khí này là các hướng dẫn hữu ích để tham khảo.

6 Lấy mẫu và mẫu thử

6.1 Mẫu phòng thí nghiệm

Để phân tích, sử dụng mẫu phòng thí nghiệm cỡ hạt nhỏ hơn 100 μm , được lấy và chuẩn bị theo TCVN 8625 (ISO 3082). Trong trường hợp quặng có hàm lượng đáng kể nước liên kết hoặc các hợp chất có thể bị oxy hoá, sử dụng cỡ hạt nhỏ hơn 160 μm .

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

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 vật chứa. Sấy mẫu thử ở 105 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ theo TCVN 1664 (ISO 7764). (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 phép xác định 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 lặp lại 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 Chú ý an toàn

CẢNH BÁO: Phải theo hướng dẫn của nhà sản xuất, khi đốt và dập tắt ngọn lửa dinitơ oxit – axetylen để tránh nguy cơ có thể nổ. Phải mang kính màu an toàn khi đầu đốt làm việc.

7.3 Phần mẫu thử

Lấy một số mẫu đơn, cân khoảng 0,5 g mẫu thử đã sấy sơ bộ theo 6.2, chính xác đến 0,000 2 g.

7.4 Phép thử trắng và phép thử kiểm tra

Trong mỗi loạt phép thử, tiến hành song song một phép thử trắng và một phép thử mẫu chuẩn được chứng nhận cùng loại với mẫu quặng trong cùng một điều kiện.

Mẫu thử đã sấy sơ bộ lấy từ mẫu chuẩn được chứng nhận phải được chuẩn bị như quy định trong 6.2.

Mẫu 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 có thay đổi đáng kể trong quy trình phân tích.

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

7.5 Phép xác định

7.5.1 Phân hủy phần mẫu thử

Nếu phân hủy mẫu thử trên cơ sở nung chảy kiềm, theo quy trình như mô tả trong 7.5.1.1. Nếu phân hủy phần mẫu thử trên cơ sở ăn mòn do axit theo quy trình như mô tả trong 7.5.1.2.

7.5.1.1 Phân hủy bằng cách nung chảy kiềm

TCVN 4655-1:2010

Cho 0,80 g natri cacbonat (4.1) vào chén platin hoặc hợp kim platin phù hợp (5.1), cho phần mẫu thử (7.3) vào chén và sử dụng que platin hoặc thép không gỉ trộn đều. Thêm 0,40 g natri tetraborat (4.2) và sử dụng que kim loại trộn đều lại. Đặt chén trong lò múp (5.2), duy trì nhiệt độ từ 1 020 °C đến 1 040 °C trong 30 min.

Lấy chén ra và xoay nhẹ để khối tan chảy đóng rắn. Để nguội, sau đó đặt thanh khuấy bọc PTFE (5.4) vào chén và đặt chén vào cốc thành thấp dung tích 150 ml. Thêm 20 ml axit clohydric (4.4) và 30 ml nước, đập nắp vừa khuấy vừa gia nhiệt trên bếp từ/bếp điện phẳng (5.3) cho đến khi khối tan chảy tan rã hoàn toàn.

CHÚ THÍCH 1: Chén cần phải tròn để đảm bảo khối tan chảy tan rã hòa toàn.

CHÚ THÍCH 2: Có thể sử dụng máy tạo sóng siêu âm thay cho bếp từ/bếp điện phẳng để khối tan chảy dễ dàng hòa tan.

Lấy chén, thanh khuấy ra và tia rửa, để nguội dung dịch và chuyển vào bình định mức dung tích 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều. (Đây là dung dịch thử).

7.5.1.2 Phân hủy bằng axit

Chuyển phần mẫu thử (7.3) vào cốc thành cao dung tích 250 ml. Thêm 20 ml axit clohydric (4.3), đập cốc bằng nắp kính đồng hồ và gia nhiệt trên bếp điện phẳng trong 1 h điều chỉnh nhiệt ở 100 °C trong cốc thử có chứa một thể tích và độ sâu tương đương và thấp hơn axit sulfuric (4.7).

CHÚ THÍCH: Khi còn một lượng lớn cặn không tan, tiếp tục gia nhiệt ở vùng nhiệt độ cao hơn trên bếp điện phẳng nhưng không để sôi dung dịch.

Thêm 1 ml axit nitric (4.5) và 0,2 ml axit sulfuric (4.8), và để đun trong 15 min. Mở nắp kính đồng hồ và để bay hơi dung dịch đến khô. Gia nhiệt các muối trên bếp điện phẳng trong khoảng 30 min trước khi axit sulfuric đạt được nhiệt độ 100 °C đến 115 °C. Thêm 20 ml axit clohydric (4.4), đập cốc bằng nắp kính đồng hồ và làm ấm trong vài phút. Thêm 30 ml nước và gia nhiệt đến sôi.

Để nguội, rửa nắp kính đồng hồ và thành cốc, lọc dung dịch qua giấy lọc định lượng chứa bột lọc (0,3 g đến 0,4 g khối lượng khô) cho vào cốc thành thấp dung tích 150 ml. Cần thận dùng đũa thủy tinh có đầu bịt cao su để hoặc giấy lọc ướt để làm sạch cặn và chuyển vào phần lọc, rửa giấy lọc bằng nước cho đến khi không còn sót. Giữ lại phần lọc. Chuyển giấy lọc và cặn vào chén platin hoặc hợp kim platin phù hợp (5.1) và bắt đầu làm bay hơi phần lọc đến khi còn lại khoảng 70 ml.

Sấy khô và nung giấy và cặn trong chén platin hoặc hợp kim platin phù hợp (5.1) ở nhiệt độ khoảng 800 °C. Để nguội, thêm 3 giọt axit sulfuric (4.8) và 2 ml axit flohydric (4.6) hoặc, trong trường hợp quặng có hàm lượng silic cao, thêm 5 ml axit flohydric. Làm bay hơi từ từ để loại bỏ silica và tiếp tục gia nhiệt để loại bỏ axit sulfuric. Nung ở khoảng 800 °C trong vài phút và để nguội. Thêm 0,4 g natri tetraborat (4.2) và 0,8 g natri cacbonat (4.1) để tạo cặn, trộn đều và gia nhiệt ở 1000 °C khoảng 15 min trong lò múp (5.2) hoặc trên đầu đốt trong thời gian đủ để khối tan chảy trong suốt.

Để nguội khối tan chảy và đặt chén vào cốc chứa phần lọc sau đó làm bay hơi đến khoảng 70 ml. Gia nhiệt dung dịch cho đến khi muối trong chén được hòa tan hoàn toàn. Lấy chén ra và tia rửa, để nguội dung dịch và chuyển vào bình định mức dung tích 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều. (Đây là dung dịch thử)

7.5.2 Xử lý dung dịch thử

Nếu hàm lượng mangan trong mẫu thử nằm trong khoảng từ 0,01 % (khối lượng) đến 0,2 % (khối lượng), sử dụng ngay dung dịch thử lấy trong 7.5.1.1 hoặc 7.5.1.2, không pha loãng. Đối với hàm lượng mangan trong khoảng từ 0,2 % (khối lượng) đến 3,0 % (khối lượng), chuyển lượng dung dịch thử thích hợp (xem Bảng 1) vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm một lượng dung dịch nền (4.9) như trong Bảng 1, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều. (Đây là dung dịch thử đã pha loãng).

Nếu dung dịch thử đã pha loãng được chuẩn bị theo dung dịch thử trắng được pha loãng như sau.

Chuyển một lượng tương ứng dung dịch thử trắng, và một lượng dung dịch nền (4.9) như trong Bảng 1, vào bình định mức dung tích 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều. (Đây là dung dịch thử trắng đã pha loãng).

Bảng 1 – Hướng dẫn pha loãng dung dịch thử và dung dịch thử trắng

Hàm lượng mangan trong mẫu $w_{Mn}, \%$	Lượng dung dịch, ml	Thể tích dung dịch nền (4.9) để thêm vào, ml
0,01 đến 0,2	Không pha loãng	0
0,2 đến 0,6	50,0	12,5
0,5 đến 1,5	20,0	20
1,0 đến 3	10,0	22,5

CHÚ THÍCH: Các dải nồng độ chòm lên nhau cho phép giá trị hàm lượng thu được khác với giá trị mong đợi. Thông thường dải đầu tiên quy định trong bảng sẽ được chấp nhận.

7.5.3 Điều chỉnh máy quang phổ hấp thụ nguyên tử

Đặt bước sóng đối với mangan (279,5 nm) để nhận được độ hấp thụ cực tiểu và điều chỉnh số đọc về độ hấp thụ bằng zero. Phải chú ý các yêu cầu về an toàn tại 7.2), đánh lửa dinitơ oxit/acetylen. Sau 10 min gia nhiệt đầu đốt, phun dung dịch hiệu chuẩn có hàm lượng mangan cao nhất (4.11) và cẩn thận điều chỉnh dòng nhiên liệu và vị trí đầu đốt để thu được độ hấp thụ cực đại.

Kiểm tra để duy trì các điều kiện hấp thụ zero khi phun nước và phun lại dung dịch hiệu chuẩn có hàm lượng mangan cao nhất để khẳng định số đọc độ hấp thụ không bị trôi. Đặt số đọc cho nước để độ hấp thụ bằng zero.

7.5.4 Phép đo độ hấp thụ nguyên tử

TCVN 4655-1:2010

Phun dung dịch hiệu chuẩn (4.11) và dung dịch thử hoặc dung dịch thử pha loãng theo thứ tự nồng độ tăng dần, bắt đầu là dung dịch hiệu chuẩn zero và dung dịch thử trắng hoặc dung dịch thử trắng pha loãng. Khi mỗi dung dịch đã ổn định, ghi lại số đọc theo đơn vị độ hấp thụ. Phun nước vào giữa mỗi lần phun dung dịch và lặp lại phép đo ít nhất hai lần.

Để chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn zero phải sử dụng thuốc thử có hàm lượng mangan đủ thấp để giá trị độ hấp thụ không vượt quá 0,01 với thiết bị có hiệu suất cao (độ hấp thụ đối với dung dịch hiệu chuẩn cao nhất là trên 0,6) và 0,005 với thiết bị có hiệu suất trung bình thấp (như các tiêu chí tại 5.5).

CHÚ THÍCH: Nếu thiết bị có độ nhạy cao, bỏ dung dịch hiệu chuẩn có hàm lượng mangan cao (xem 4.11) nhất khỏi dãy dung dịch hiệu chuẩn, cần thiết có thể thay đổi sự pha loãng đã hướng dẫn trong Bảng 1. Trong trường hợp này, chuyển dịch giá trị thể tích của phần dung dịch thử và dung dịch nền lên dòng trên đối với mỗi dải hàm lượng mangan, đối với dải hàm lượng mangan từ 1 % đến 3 % sử dụng 5,0 ml dung dịch thử và 23,8 ml dung dịch nền.

Hiệu chỉnh giá trị độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn thu được bằng cách trừ đi độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn zero, và xây dựng đường chuẩn bằng cách dựng đồ thị giá trị độ hấp thụ thực theo nồng độ mangan tính bằng microgam trên mililit. Nếu đồ thị là đường tuyến tính của giá trị thực, thì độ hấp thụ của dung dịch thử thu được hoặc của dung dịch thử trắng pha loãng trừ đi độ hấp thụ của phép thử trắng và sử dụng đồ thị chuyển giá trị độ hấp thụ thực của dung dịch thử hoặc dung dịch thử pha loãng sang microgam mangan trên mililit.

Nếu đường cong bất kỳ nhận được sát với giới hạn quy định trong 5.5.b), dựng lại đồ thị bằng cách sử dụng các giá trị không hiệu chỉnh đối với tất cả các dung dịch và xác lập nồng độ của dung dịch hiệu chuẩn zero từ giao điểm của đồ thị với nhánh giá trị âm của trục nồng độ. Cộng giá trị này vào giá trị nồng độ danh định của dung dịch hiệu chuẩn rồi vẽ lại đồ thị. Từ đồ thị, xác định nồng độ mangan trong dung dịch thử trắng và dung dịch thử, tính bằng microgam trên mililit, rồi hiệu chỉnh nồng độ của dung dịch thử hoặc dung dịch thử pha loãng với nồng độ của dung dịch thử trắng hoặc dung dịch thử trắng pha loãng.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính hàm lượng mangan

Hàm lượng mangan, w_{Mn} , tính bằng phần trăm khối lượng, tính đến số thập phân thứ năm đối với hàm lượng mangan nhỏ hơn 0,5 % và tính đến số thập phân thứ tư đối với hàm lượng mangan từ 0,5 % đến 2,5 %, theo Công thức (1).

$$w_{Mn} = \frac{\rho_{Mn}}{m \times 100} \times DF \quad (1)$$

trong đó

ρ_{Mn} là hàm lượng mangan trong dung dịch thử hoặc dung dịch thử pha loãng, tính bằng microgam trên mililit;

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

DF là hệ số pha loãng, tính từ $100/V$ khi pha loãng sử dụng V ml dung dịch thử. Khi không pha loãng thì $DF = 1$.

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 này được biểu thị bằng các phương trình hồi quy sau:

Đối với phân hủy bằng cách nung chảy kiềm

$$R_d = 0,024 0 X^{0,6087} \quad (2)$$

$$P = 0,037 4 X + 0,002 9 \quad (3)$$

$$\sigma_d = 0,008 5 X^{0,6087} \quad (4)$$

$$\sigma_L = 0,012 0 X + 0,000 9 \quad (5)$$

Đối với phân hủy bằng axit

$$R_d = 0,021 7 X + 0,001 3 \quad (6)$$

$$P = 0,045 6 X + 0,002 5 \quad (7)$$

$$\sigma_d = 0,007 7 X + 0,000 4 \quad (8)$$

$$\sigma_L = 0,013 8 X + 0,000 9 \quad (9)$$

trong đó

R_d là giới hạn của phép xác định song song độc lập;

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

σ_d là độ lệch chuẩn của phép xác định song song độc lập;

σ_L là độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm.

X là hàm lượng mangan của mẫu thử đã sấy sơ bộ, biểu thị bằng phần trăm khối lượng, được tính như sau:

TCVN 4655-1:2010

- dùng Công thức (2), (4), (6) và (8) trong cùng phòng thí nghiệm: trung bình số học của kết quả song song;
- dùng Công thức (3), (5), (7) và (9) giữa các phòng thí nghiệm: trung bình số học kết quả cuối cùng (8.2.3) của hai phòng thí nghiệm.

Thông tin bổ sung nêu trong Phụ lục B và Phụ lục C.

8.2.2 Xác định kết quả phân tích

Tính kết quả song song độc lập theo Công thức (1), so sánh kết quả với giới hạn song song độc lập (R_d), sử dụng quy trình cho trong Phụ lục A và cuối cùng xác định kết quả phòng thí nghiệm μ (xem 8.2.3).

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 các kết quả cuối cùng do hai phòng thí nghiệm báo cáo. Giả thiết rằng cả hai phòng thí nghiệm cùng thực hiện quy trình mô tả trong 8.2.2.

Tính giá trị sau

$$\mu_{1,2} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \quad (10)$$

trong đó

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

μ_2 là báo cáo kết quả cuối cùng của phòng thí nghiệm 2;

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

Thay $\mu_{1,2}$ cho X trong Công thức (3) hoặc (7) 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 được kiểm tra bằng cách sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận (CRM) hoặc mẫu chuẩn (RM) (xem đoạn thứ ba của 7.4). Tính kết quả phân tích (μ) đối với CRM/RM sử dụng quy trình trong 8.1, 8.2.1, 8.2.2 và 8.2.3, và 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 chuẩn/chứng nhận là không đáng kể về mặt thống kê;

b) $|\mu_c - A_c| > C$ trong trường hợp này chênh lệch giữa kết quả phân tích và giá trị chuẩn/chứng nhận là đáng kể về mặt thống kê;

trong đó

μ_c là kết quả cuối cùng đối với CRM/RM;

A_c là giá trị chuẩn/chứng nhận đối với CRM/RM;

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

Các mẫu chuẩn đã được chứng nhận sử dụng cho mục đích này phải được chuẩn bị và chứng nhận theo TCVN 8245 (ISO/IEC Guide 35).

Đối với CRM/RM đã được chứng nhận bởi chương trình thử nghiệm liên phòng.

$$C = 2 \sqrt{\frac{s_c^2}{N_c} + \sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n}} \quad (11)$$

trong đó

s_c là độ lệch chuẩn trung bình của CRM/RM phòng thí nghiệm (mỗi giá trị dùng để tính độ lệch chuẩn là giá trị trung bình trong mỗi phòng thí nghiệm được chứng nhận);

N_c là số phòng thí nghiệm được chứng nhận;

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

Đối với CRM đã được chứng nhận bởi một phòng thí nghiệm, C được tính như sau:

$$C = \sqrt{2\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n}} \quad (12)$$

Tránh sử dụng loại CRM này 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, tính đến năm số thập phân đối với hàm lượng mangan nhỏ hơn 0,5 % (khối lượng) và đến bốn số thập phân đối với hàm lượng từ 0,5 % (khối lượng) đến 2,5 % (khối lượng).

Đối với hàm lượng mangan thấp hơn 0,5 % (khối lượng), giá trị tính đến năm số thập phân được làm tròn đến số thập phân thứ ba như sau:

- nếu số thập phân thứ tư nhỏ hơn 5 thì bỏ đi và giữ nguyên số thập phân thứ ba;
- nếu số thập phân thứ tư bằng 5 và số thập phân thứ năm khác 0, hoặc số thập phân thứ tư lớn hơn 5 thì tăng số thập phân thứ ba lên một đơn vị;

TCVN 4655-1:2010

c) nếu số thập phân thứ tư bằng 5 và số thập phân thứ năm bằng 0 thì bỏ số 5 và giữ nguyên số thập phân thứ ba khi nó là 0, 2, 4, 6 hoặc 8 và tăng lên một đơn vị khi nó là 1, 3, 5, 7 hoặc 9.

Bằng cách tương tự với các số thứ tự giảm đi một giá trị đối với hàm lượng mangan từ 0,5 % (khối lượng) đến 2,5 % (khối lượng) được làm tròn đến số thập phân thứ hai.

8.3 Tính hàm lượng mangan oxit

Hàm lượng mangan oxit, biểu thị bằng phần trăm, được tính theo công thức sau:

$$W_{MnO} = 1,2912W_{Mn} \quad (13)$$

9 Báo cáo thử nghiệm

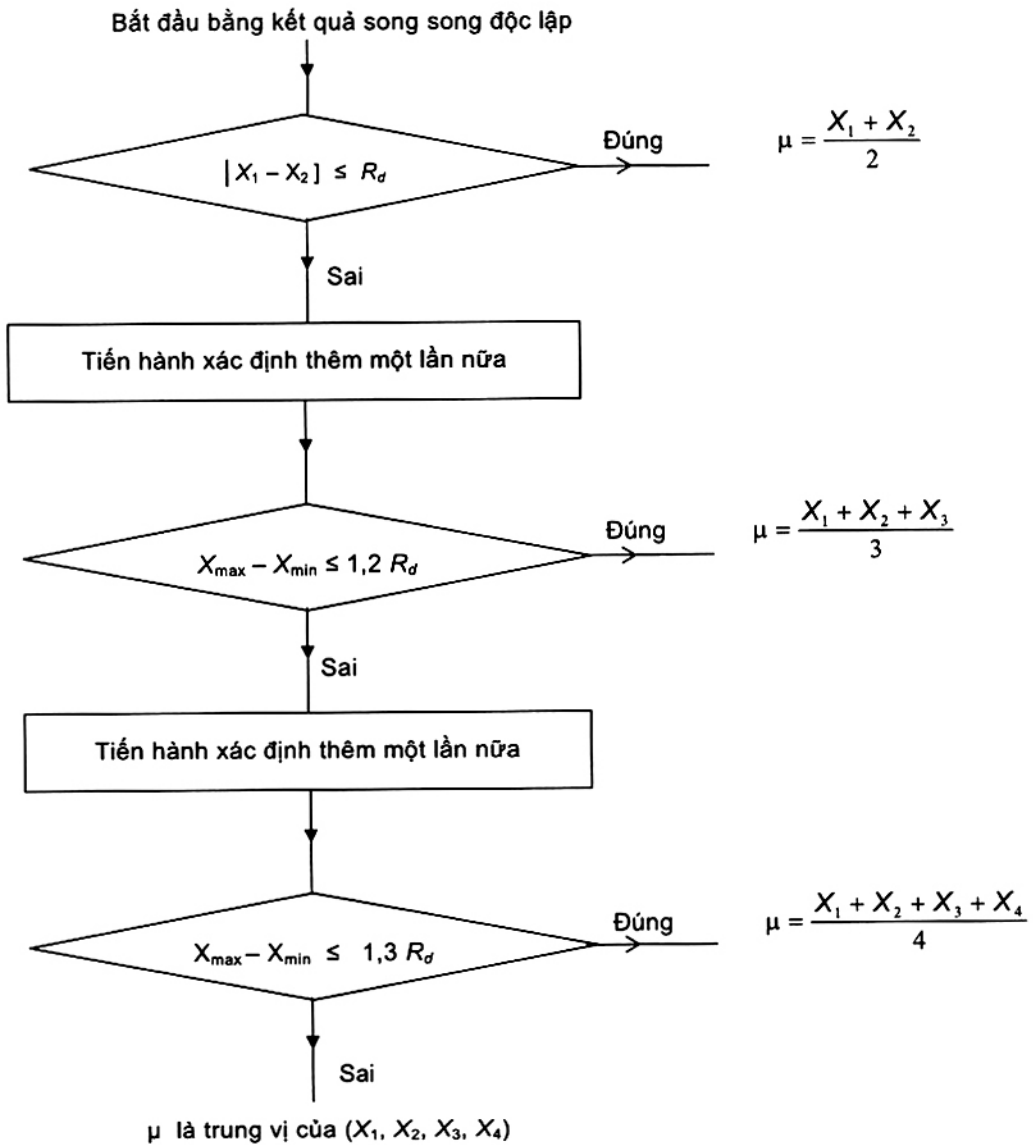
Báo cáo thử nghiệm gồm các thông tin sau:

- a) tên và địa chỉ phòng thử nghiệm;
- b) ngày báo cáo kết quả;
- c) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- d) các chi tiết cần thiết để nhận biết mẫu;
- e) kết quả phân tích;
- f) số tham chiếu của phiếu kết quả;
- g) 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 mẫu chuẩn được chứng nhận.

Phụ lục A

(quy định)

Sơ 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 được rút ra từ những kết quả thử của chương trình phân tích quốc tế tiến hành trong năm 1986 thực hiện trên năm mẫu quặng do 19 phòng thí nghiệm của tám quốc gia khác nhau thực hiện.

Xử lý đồ thị các dữ liệu về độ chụm nêu trong Phụ lục C.

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

Bảng B.1 – Hàm lượng mangan trong các mẫu thử

Mẫu	Hàm lượng mangan % (khối lượng)
Quặng Sishen	0,011
Quặng Hamersley	0,087
Quặng vôi viên Whyalla	0,402
Quặng Schefferville	0,77
Quặng Wabush	2,52

CHÚ THÍCH 1: Báo cáo của chương trình thử nghiệm quốc tế và phân tích thống kê các kết quả (tài liệu ISO/TC102/SC2 N 831E, tháng 10/1986) được lưu tại Ban thư ký ISO/TC102/SC 2.

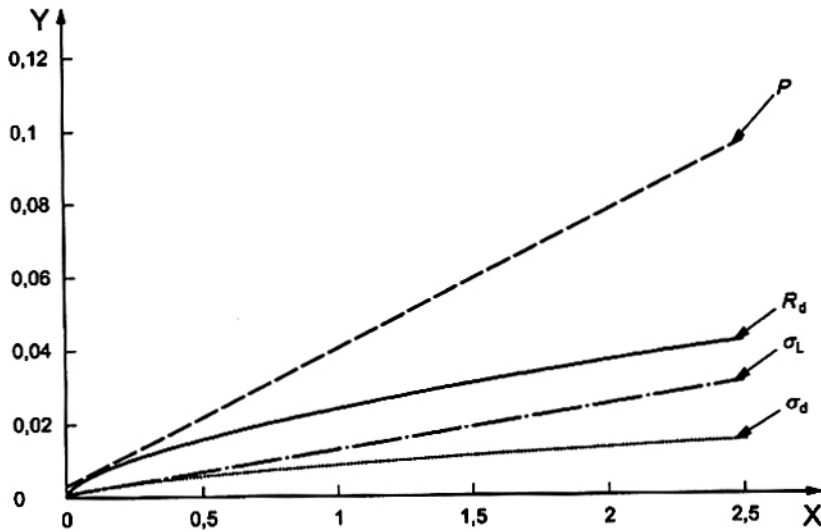
CHÚ THÍCH 2: Phân tích thống kê được trình bày phù hợp với các nguyên tắc của TCVN 6910 (ISO 5725) *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo*

Phụ lục C

(tham khảo)

Các dữ liệu về độ chụm thu được từ chương trình phân tích quốc tế

Hình C.1 và C.2 là sự biểu thị bằng đồ thị các phương trình nêu trong 8.2.1.

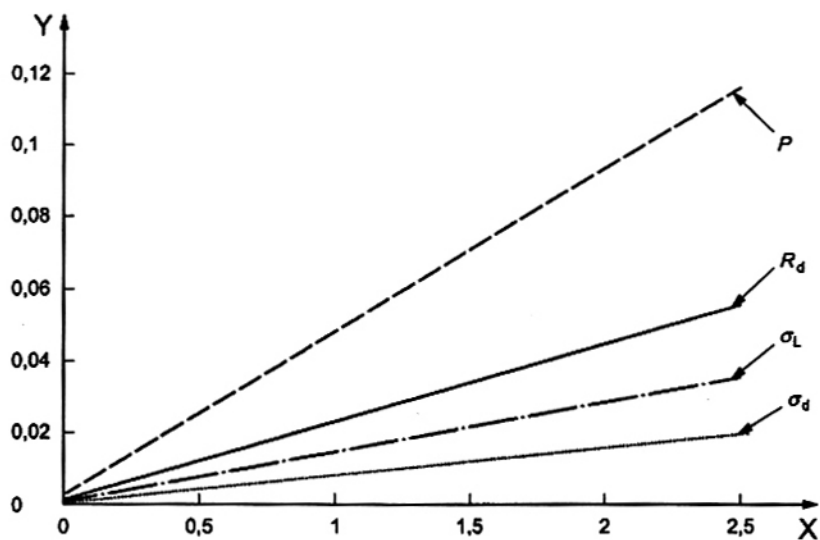


CHÚ DẪN

X là hàm lượng mangan, % khối lượng

Y là độ chụm, %

Hình C.1 – Tương quan bình phương tối thiểu của độ chụm so với hàm lượng mangan X
(phân hủy bằng cách nung chảy kiềm)



CHÚ DẪN

X là hàm lượng mangan, % khối lượng

Y là độ chum, %

Hình C.2 – Tương quan bình phương tối thiểu của độ chum so với hàm lượng mangan X (phân hủy bằng axit)