

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 8945:2011

ISO 24095:2009

Xuất bản lần 1

**KHÔNG KHÍ VÙNG LÀM VIỆC – HƯỚNG DẪN ĐO
SILIC DIOXIT TINH THỂ HÔ HẤP**

Workplace air –

Guidance for the measurement of respirable crystalline silica

HÀ NỘI – 2011

Mục lục

Lời nói đầu.....	4
Lời giới thiệu.....	5
1 Phạm vi áp dụng.....	7
2 Tài liệu viện dẫn.....	7
3 Thuật ngữ và định nghĩa.....	8
3.1 Định nghĩa chung.....	8
3.2 Các định nghĩa về lấy mẫu.....	9
3.3 Định nghĩa phân tích.....	10
3.4 Thuật ngữ thống kê.....	11
4 Nguyên tắc.....	12
5 Yêu cầu chất lượng phân tích.....	13
6 Kiểm soát hành chính.....	14
7 Lấy mẫu.....	16
7.1 Khái quát.....	16
7.2 Dụng cụ lấy mẫu.....	16
7.3 Cái lọc và màng xốp.....	17
7.4 Bơm lấy mẫu.....	17
7.5 Thiết bị chọn kích thước bụi hô hấp.....	18
7.6 Vận chuyển.....	18
8 Quy trình.....	18
8.1 Xử lý bộ đồ cái lọc.....	18
8.2 Phương pháp thẩm định.....	19
8.3 Hiệu chuẩn.....	19
8.4 Chuẩn bị mẫu.....	20
8.5 Đo mẫu.....	21
8.6 Biến động của thiết bị.....	22
9 Kiểm soát chất lượng nội bộ.....	23
10 Kiểm định bên ngoài và đánh giá độ không đảm bảo.....	23
11 Báo cáo thử nghiệm.....	24
Phụ lục A (Tham khảo) Các dạng silic dioxit tinh thể và nhiễu của chúng.....	26
Phụ lục B (Tham khảo) Định lượng cristobalit bằng nhiễu xạ tia X.....	33
Phụ lục C (Tham khảo) Ví dụ về biểu đồ kiểm soát chất lượng đối với silic dioxit tinh thể hô hấp.....	36
Phụ lục D (Tham khảo) Ước lượng độ không đảm bảo mở rộng đối với phép đo silic dioxit tinh thể hô hấp.....	37
Thư mục tài liệu tham khảo.....	48

TCVN 8945:2011

Lời nói đầu

TCVN 8945:2011 hoàn toàn tương đương với ISO 24095:2009

TCVN 8945:2011 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 146 *Chất lượng không khí* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Silic dioxit tinh thể hô hấp (RCS) là mối nguy hại cho sức khỏe của người lao động trong nhiều ngành công nghiệp do sự tiếp xúc qua đường hô hấp. Nhu cầu của các nhà vệ sinh công nghiệp và nhu cầu chuyên môn khác về sức khỏe cộng đồng để xác định tính hiệu quả của những biện pháp được thực hiện để kiểm soát sự tiếp xúc của người lao động. Lấy mẫu không khí trong khi hoạt động lao động sau đó đo lượng RCS có trong không khí thường được làm để đánh giá sự tiếp xúc của một cá thể, tính hiệu quả bảo vệ hô hấp hoặc tính hiệu quả của các biện pháp kiểm soát khác. Nhiều nghiên cứu đã tìm ra những vấn đề đáng kể có thể gặp phải nếu qui trình đảm bảo chất lượng của các phép đo RCS không được tuân thủ. Thêm vào đó cũng có mối quan tâm đến quá trình đo RCS một cách chính xác ở các mức giới hạn dưới khi độ phương sai của các phép đo kém hơn. Nếu các biện pháp kiểm soát chất lượng là hoàn hảo để hạn chế dung sai mà độ phương sai đo không được áp dụng, thì độ không đảm bảo đo hợp lý không thể có được và tính hữu dụng của các phép đo RCS để làm thông tin cho các quyết định về bảo vệ sức khỏe người lao động là bị giảm thiểu. Tiêu chuẩn này nhằm mang lại lợi ích cho những người có liên quan đến việc xác định RCS trong vùng làm việc, ví dụ như các cơ quan quan tâm đến sức khỏe và an toàn trong lao động; các nhà vệ sinh công nghiệp và các nhà chuyên môn về sức khỏe cộng đồng khác; các phòng thí nghiệm phân tích; những người sử dụng silic và công nhân trong công nghiệp. Người sử dụng tiêu chuẩn cần ý thức rằng trong một số quốc gia có các yêu cầu pháp lý về đảm bảo chất lượng của các phép đo.

Không khí vùng làm việc – Hướng dẫn đo silic dioxit tinh thể hô hấp

Workplace air – Guidance for the measurement of respirable crystalline silica

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này cung cấp hướng dẫn cho việc đảm bảo chất lượng các phép đo silic dioxit tinh thể hô hấp trong không khí sử dụng phương pháp phân tích trực tiếp trên cái lọc hoặc gián tiếp bằng phương pháp phân tích hồng ngoại nhiễu xạ tia X. Phạm vi của tiêu chuẩn này bao gồm cả những dạng silic dioxit tinh thể sau: thạch anh, cristobalit, tridimit.

Những hướng dẫn này cũng phù hợp để phân tích những cái lọc thu được từ các phép đo bụi phù hợp với EN 15051^[6].

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên 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, bổ sung (nếu có).

TCVN 6753 (ISO 7708), *Chất lượng không khí – Định nghĩa về phân chia kích thước bụi hạt để lấy mẫu liên quan tới sức khỏe*

TCVN ISO/IEC 17025 (ISO/IEC 17025), *Yêu cầu chung về năng lực của phòng thử nghiệm và hiệu chuẩn*

ISO 15767, *Workplace atmospheres – Controlling and characterizing uncertainty in weighting collected aerosols (Không khí vùng làm việc – Kiểm soát và độ không đảm bảo đặc trưng trong việc cân các sol khí được thu mẫu)*.

EN 481:2006, *Workplace atmospheres – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents (Không khí vùng làm việc – Yêu cầu chung về tính năng của các qui trình đo tác nhân hóa học)*.

EN 689, *Workplace atmospheres – Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy (Không khí vùng làm việc – Hướng dẫn đánh giá sự tiếp xúc do hít phải với các tác nhân hóa học để so sánh với các giá trị giới hạn và phương pháp đo)*.

TCVN 8945:2011

EN 1232:1997, *Workplace atmospheres – Pumps for personal sampling of chemical agents – Requirements and test methods* (Không khí vùng làm việc – Bơm để lấy mẫu cá nhân tác nhân hóa học – Yêu cầu và phương pháp thử).

EN 12919, *Workplace atmospheres – Pumps for the sampling of chemical agents with a volume flow rate over 5 l/min – Requirements and test methods* (Không khí vùng làm việc – Bơm để lấy mẫu thuốc thử hóa học với tốc độ dòng thể tích hơn 5 l/min – Yêu cầu và phương pháp thử).

EN 13205:2001, *Workplace atmospheres – Assessment of performance of instruments for measurement of airborne particle concentrations* (Không khí vùng làm việc – Đánh giá tính năng của thiết bị để đo nồng độ các hạt không khí).

EN/TR 15230, *Workplace atmospheres – Guidance for sampling of inhalable, thoracic and respirable aerosol fractions* (Không khí vùng làm việc – Hướng dẫn lấy mẫu phân sol khí hít thở, bụi ngực và bụi hô hấp.)

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

3.1 Định nghĩa chung

3.1.1

Silic dioxit tinh thể hô hấp (respirable crystalline silica)

RCS

Các hạt silic dioxit tinh thể bị hít vào theo đường hô hấp.

3.1.2

Vùng thở (breathing zone)

CHÚ THÍCH: Cả hai định nghĩa 3.1.2.1 và 3.1.2.2 dựa theo TCVN ISO 4225:1994^[2].

3.1.2.1

Vùng thở (breathing zone)

(Tổng quát) Khoảng không bao quanh mặt người công nhân mà tại đó người công nhân thực hiện quá trình hô hấp (hít thở).

3.1.2.2

Vùng thở (breathing zone)

(Kỹ thuật) là một nửa hình cầu (thường được chấp nhận có bán kính 0,3 m) mở rộng về phía trước của mặt người, có tâm nằm ở điểm giữa của đường nối hai tai; đáy của bán cầu là mặt phẳng đi qua đường này, đỉnh đầu và thanh quản, khi không sử dụng phương tiện bảo vệ cơ quan hô hấp.

3.1.3**Tiếp xúc (do hít thở)** (exposure by inhalation)

Trạng thái mà trong đó một tác nhân hóa học tồn tại trong không khí bị con người hít thở phải.

[ISO 8518:2001^[3], 3.1.3]

3.1.4**Quy trình đo** (measuring procedure)

Quy trình để lấy mẫu và phân tích một hoặc nhiều tác nhân hóa học trong không khí, bao gồm cả lưu giữ và vận chuyển mẫu.

[ISO 8518:2001^[3], 3.1.4]

3.1.5**Thời gian hoạt động** (operating time)

Khoảng thời gian mà bơm lấy mẫu có thể hoạt động ở lưu lượng dòng và sức cản đã định không phải nạp hoặc thay pin.

[EN 1232:1977]

3.1.6**Giá trị giới hạn** (limit value)

Giá trị tham chiếu bằng số về nồng độ của một tác nhân hóa học trong không khí.

[EN 1540:1998^[5]]

3.1.7**Vùng làm việc** (workplace)

Khu vực hoặc nhiều khu vực được xác định mà ở đó các hoạt động sản xuất được tiến hành.

[EN 1540:1998^[5]]

3.2 Các định nghĩa về lấy mẫu**3.2.1****Dụng cụ lấy mẫu không khí** (air sampler)

Dụng cụ để tách các tác nhân hóa học và/hoặc sinh học khỏi không khí và giữ chúng trên nền thu mẫu.

3.2.2**Dụng cụ lấy mẫu tĩnh** (static sampler)**Dụng cụ lấy mẫu khu vực** (area sampler)

Dụng cụ không được gắn vào người, được sử dụng để lấy mẫu tĩnh (3.2.3).

TCVN 8945:2011

[ISO 8518:2001^[3], 3.3.5]

3.2.3

Lấy mẫu tĩnh (static sampler)

Lấy mẫu khu vực (area sampling)

Quá trình lấy mẫu không khí được thực hiện ở một vị trí cụ thể.

[ISO 8518:2001^[3], 3.3.4]

3.2.4

Dụng cụ lấy mẫu cá nhân (personal sampler)

Dụng cụ được gắn lên vào người để lấy mẫu ở **vùng thở** (3.1.2).

[EN 1540:1998^[5]]

3.2.5

Lấy mẫu cá nhân (personal sampling)

Quá trình lấy mẫu được thực hiện bằng cách dùng **dụng cụ lấy mẫu cá nhân**.

[EN 1540:1998^[8]]

3.2.6

Thiết bị lấy mẫu (sampling equipment)

Máy để thu các hạt bụi hô hấp, bao gồm cả mọi kích thước của nguyên tố lựa chọn và lấy mẫu trung bình.

3.2.7

Chuỗi lấy mẫu (sampling train)

Máy để thu mẫu các hạt truyền trong không khí bao gồm cả **thiết bị lấy mẫu** (3.2.6), bơm và ống nối.

3.3 Định nghĩa phân tích

3.3.1 Chuẩn bị mẫu (sample preparation)

Các thao tác được tiến hành trên mẫu, sau khi vận chuyển và lưu giữ nhằm để chuẩn bị mẫu cho phân tích, kể cả việc chuyển đổi mẫu sang trạng thái có thể đo được.

3.3.2

Giới hạn phát hiện (limit of detection)

LOD

Lượng thấp nhất của **silic dioxit tinh thể hô hấp** (3.1.1) có thể phát hiện được với độ tin cậy đã cho.

[EN 483:2006]

CHÚ THÍCH: Nhiều quy trình phân tích yêu cầu các phòng thí nghiệm tính LOD bằng cách nhân độ lệch chuẩn của phép đo một số mẫu trắng (~10) với ba. Một số nghi ngờ về mối liên hệ giữa tín hiệu và khối lượng khi RCS được đo ở lượng rất thấp và công thức đặc trưng để xác định LOD sử dụng thống kê dựa trên phân bố chuẩn không được trình bày trong tiêu chuẩn này. Các mẫu thử được sử dụng để hiệu chuẩn không đạt được độ phức tạp như mẫu và báo cáo LOD dựa trên ba độ lệch chuẩn của nhiều nền có thể cho một dấu hiệu lạc quan về khả năng của phương pháp khi phân tích mẫu "thực". Người phân tích cần phải xem xét điều này khi phân tích các mẫu RCS.

3.3.3

Giới hạn định lượng (limit of quantification)

LOQ

Khối lượng thấp nhất có thể của **silic dioxit tinh thể hô hấp** (3.1.1) có thể định lượng với độ tin cậy đã cho có xem xét đến hiệu ứng nền của mẫu.

[EN 483:2006]

3.4 Thuật ngữ thống kê**3.4.1**

Độ chính xác (accuracy)

Mức độ gần nhau giữa kết quả thử hoặc kết quả đo với giá trị thực (3.4.5).

CHÚ THÍCH: Trong thực tế, giá trị quy chiếu được chấp nhận được thay thế cho giá trị thực.

[TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006)^[1], 3.3.1]

3.4.2

Độ thu hồi phân tích (analytical recovery)

Tỷ số của lượng chất phân tích đo được khi phân tích một mẫu, trên lượng chất phân tích đã biết trong mẫu đó.

CHÚ THÍCH: Độ thu hồi phân tích được biểu thị bằng phần trăm.

[ISO 8518:2006^[3], 3.5.1]

3.4.3

Độ chệch (bias)

Mức độ sai khác giữa kỳ vọng của kết quả thử hoặc kết quả đo và giá trị thực. (3.4.5).

CHÚ THÍCH: Độ chệch là tổng sai số hệ thống vì đối ngược với sai số ngẫu nhiên. Có thể có một hoặc nhiều thành phần sai số hệ thống đóng góp vào độ chệch. Một sự khác biệt hệ thống lớn hơn so với sai số giá trị thực được phản ánh bằng giá trị độ chệch lớn hơn.

[TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006)^[1], 3.3.2]

TCVN 8945:2011

3.4.4

Độ chụm (precision)

Mức độ gần nhau giữa các kết quả thử/đo độc lập nhận được trong điều kiện quy định.

[TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006)^[1], 3.3.4]

3.4.5

Giá trị thực (true value)

Giá trị đặc trưng cho một đại lượng hoặc đặc trưng định lượng được xác định hoàn toàn trong điều kiện mà đại lượng hoặc đặc trưng định lượng đó được xem xét.

[TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006)^[1], 3.2.5]

3.4.6

Thẩm định (validation)

Quá trình đánh giá hiệu quả của một qui trình đo (3.1.4) và kiểm tra tính năng đạt được tiêu chí định trước nào đó.

[EN 482:2006]

3.4.7

Độ không đảm bảo (của phép đo) (uncertainty of measurement)

Thông số, liên quan đến kết quả của phép đo, đặc trưng cho sự phân tán của các giá trị đại lượng được quy cho đại lượng đo một cách hợp lý.

[ISO/IEC Guide 98-3:2008^[4]]

CHÚ THÍCH 1: Thông số có thể là, ví dụ, độ lệch chuẩn (hoặc bội số đã cho), hoặc độ rộng của khoảng tin cậy.

CHÚ THÍCH 2: Nói chung, độ không đảm bảo đo gồm rất nhiều thành phần. một trong số các thành phần này được ước tính từ phân bố thống kê các kết quả của một dãy đo, và có thể được đặc trưng bằng các độ lệch chuẩn. Các thành phần khác, mà cũng có thể được đặc trưng bằng các độ lệch chuẩn, được ước tính từ sự phân bố tương đối theo giả định trên cơ sở thí nghiệm hoặc thông tin khác.

4 Nguyên tắc

Mục đích của tiêu chuẩn này đưa ra thông tin để giảm thiểu những sai số trong phép đo. Có nhiều yếu tố có thể ảnh hưởng đến phương sai của phép đo so với giá trị thực. Độ không đảm bảo của một phép đo không khí là kết hợp phương sai của phép đo so với giá trị thực do cả lấy mẫu và phân tích hóa học. Trong hai nhóm lớn này có nhiều yếu tố khác, một số trong đó được minh họa dưới đây.

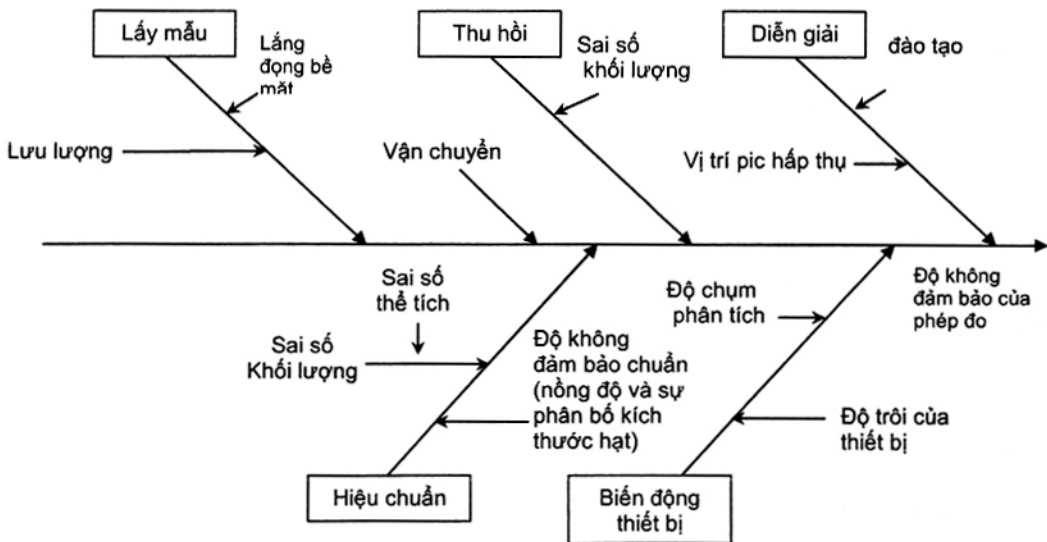
a) Các yếu tố về tổ chức:

1) Chiến lược;

- 2) Phương pháp;
 - 3) Đào tạo và kinh nghiệm.
- b) Các yếu tố về đo lường:
- 1) Thiết bị lấy mẫu;
 - 2) Hiệu chuẩn;
 - 3) Chuẩn bị mẫu;
 - 4) Biến động của thiết bị;
 - 5) Cản trở.

Biến động của các yếu tố riêng biệt này kết hợp bổ sung vào độ không đảm bảo của phép đo. Ở các giai đoạn từ quá trình lấy mẫu đến phân tích, các yếu tố đóng góp vào phương sai của phép đo có thể được giám sát và kiểm soát để giảm độ không đảm bảo mờ rộng. Với cách tiếp cận như vậy, phương sai của phép đo được giảm thiểu.

Những đóng góp định lượng vào độ không đảm bảo của silic dioxide tinh thể trong phép đo không khí được minh họa trong sơ đồ về nguyên nhân và kết quả kinh điển thường được sử dụng như một sự hỗ trợ để ước lượng độ không đảm bảo đo như minh họa trong Hình 1.



Hình 1 – Sơ đồ nguyên nhân và kết quả minh họa nguồn và sai số khi đo silic dioxide tinh thể hô hấp

5 Yêu cầu chất lượng phân tích

Cần phải xem xét mức độ chất lượng phân tích cần để giám sát vệ sinh nghề nghiệp một cách có hiệu quả trước khi tiến hành quy trình nhằm thiết lập chương trình bảo đảm chất lượng đã đưa ra. Quy trình kiểm soát chất lượng theo phương pháp thống kê có thể xác định mức độ giữa độ chụm và độ chệch

TCVN 8945:2011

có thể đạt được trong nội bộ phòng thí nghiệm và liên phòng thí nghiệm và có thể chỉ ra một vài điểm về độ chính xác tương đối của các phương pháp khác nhau, nhưng chúng không xác định được mức độ mong muốn về độ đúng và độ chụm.

Những tồn tại của yêu cầu về luật pháp để có hành động khắc phục khi vượt quá giới hạn tiếp xúc đưa đến yêu cầu về chất lượng phân tích. Phòng thí nghiệm có độ chệch phân tích âm có thể đang đặt sức khỏe của những người lao động ở mức rủi ro, còn những phòng thí nghiệm có độ chệch phân tích dương có thể đang đặt một gánh nặng tài chính lên công ty công nghiệp và như vậy dẫn đến bất lợi về cạnh tranh.

CHÚ THÍCH: Nhóm làm việc của Ủy ban Tiêu chuẩn hóa Châu Âu (CEN) về các tiêu chí tính năng đã đề xuất giới hạn cho độ không đảm bảo mở rộng trong phân tích vệ sinh lao động để làm giảm khả năng của những quyết định không đúng do độ chụm của kết quả kém (EN 482). Độ không đảm bảo này bao gồm cả độ không chính xác trong phương pháp lấy mẫu và phân tích và được định rõ tối đa là $\pm 30\%$ giá trị giới hạn tiếp xúc và $\pm 50\%$ khoảng một nửa giá trị giới hạn. Viện Quốc gia về An toàn lao động và Sức khỏe nghề nghiệp (NIOSH) của Mỹ đã quy định yêu cầu độ chính xác mở rộng là $\pm 25\%$ cho các phương pháp vệ sinh lao động (Tài liệu tham khảo [9], dựa trên các phép thử trong phòng thí nghiệm. Yêu cầu độ chính xác của NIOSH có thể được mở rộng đến $\pm 35\%$ độ chính xác được xác định khi sử dụng các phương pháp so sánh hiện trường (Tài liệu tham khảo [17]).

6 Kiểm soát hành chính

TCVN ISO/IEC 17025 nhấn mạnh đến việc thiết lập hệ thống quản lý để đảm bảo tính truy nguyên của các phép đo. Phần này phác thảo một số thực hành tốt cần cho phép đo silic dioxit tinh thể trong không khí.

Thuật ngữ “đảm bảo chất lượng” được sử dụng theo nghĩa của giám sát và kiểm soát độ chụm và độ chính xác của phép đo trong phòng thí nghiệm và tiêu chuẩn này chủ yếu xem xét đến việc sử dụng thuật ngữ này. Tuy nhiên, việc kiểm soát thống kê chất lượng phân tích chỉ là một khía cạnh của kiểm soát chất lượng phòng thí nghiệm. Một định nghĩa rộng hơn bao gồm cả việc giám sát và kiểm soát tất cả các yếu tố ảnh hưởng lên kết quả thử trong phòng thí nghiệm từ khi nhận mẫu đến gửi thông báo kết quả.

Trong một vài phương diện khác, ngay cả định nghĩa này còn quá hẹp nếu như chất lượng được nhìn nhận theo các thuật ngữ rộng hơn về vai trò của phòng thí nghiệm trong việc đảm bảo tính hữu dụng của kết quả. Do vậy, ví dụ, chất lượng về trao đổi thông tin giữa phòng thí nghiệm và chuyên gia vệ sinh nghề nghiệp là một khía cạnh quan trọng của đảm bảo chất lượng cần phải được xem xét. Trao đổi thông tin với chuyên gia vệ sinh lao động cần bao gồm cả thông tin định tính về mẫu, cũng như mức độ phức tạp của mẫu, thời gian lấy mẫu và thiết bị lấy mẫu, sao cho có thể áp dụng các chuẩn hiệu chuẩn và giới hạn phát hiện thích hợp và những cản trở dự kiến trước (xem Phụ lục A). Thông tin tốt thường giúp đảm bảo: đưa ra kết quả đúng thời gian; báo cáo trình bày rõ ràng, hoặc thậm chí một phép phân tích thích hợp cũng được cam kết. Tất cả những vấn đề này là thiết yếu nếu hiểu được các

kết quả và thực hiện hành động thích hợp. Một báo cáo được gửi đến quá muộn hoặc một báo cáo khác trình bày không rõ ràng sẽ dẫn đến hiểu sai và phù nhận mọi nỗ lực trong quá trình phân tích.

Chất lượng phân tích không chỉ phụ thuộc vào kỹ năng của người phân tích mà còn vào kỹ thuật thống kê để giám sát độ chính xác và độ chụm của phương pháp phân tích. Một quyết định quan trọng trong bảo đảm chất lượng phân tích là sự lựa chọn trước tiên về phương pháp phân tích được sử dụng, cần khả thi và đặc tính tính năng của chúng (độ chệch, độ chính xác, LOD, v.v.) được lập thành tài liệu. Phương pháp đã chọn phải phù hợp với yêu cầu chất lượng và kỹ năng của người phân tích. Mọi sự cải tiến đối với một phương pháp phân tích đã được thẩm định cần phải được ghi lại và phải đưa ra bằng chứng về dữ liệu tương đương cho đánh giá.

Quản lý phòng thí nghiệm đóng vai trò trung tâm trong việc lựa chọn các phương pháp phân tích phù hợp và đồng thời chịu trách nhiệm về một số ảnh hưởng quan trọng về chất lượng phân tích. Việc này bao gồm cả việc thiết lập và đánh giá các thủ tục hành chính cho nhận dạng mẫu, báo cáo kết quả và duy trì hồ sơ; quản lý việc mua bán và bảo dưỡng thiết bị mua sắm thuốc thử và vật tư tiêu hao khác; và đào tạo và phát triển nhân viên.

Cần phải có một người chịu trách nhiệm thiết lập và giám sát chương trình đảm bảo chất lượng của phòng thí nghiệm. Người phân tích có trách nhiệm về các vấn đề kiểm soát chất lượng hàng ngày, nhưng các dữ liệu kiểm soát chất lượng cần phải phân tích sâu hơn để tìm kiếm xu hướng và để liên kết những thay đổi trong các kết quả với các sự kiện cụ thể.

Một kế hoạch đảm bảo chất lượng không chỉ đơn giản là đánh giá hiệu quả của từng nhân viên. Đó là công việc của người quản lý phòng thí nghiệm để đảm bảo rằng người phân tích được đào tạo phù hợp và họ không phải thực hiện các phân tích mà trình độ, đào tạo hoặc kỹ năng của họ là không phù hợp. Một trình độ về chuyên môn sâu là cần thiết để tối ưu hóa các thông số thiết bị và chính xác cho các cản trở nền mẫu trong giai đoạn chuẩn bị mẫu hoặc phân tích dữ liệu và giai đoạn diễn giải. Với nhiều phương pháp, các yếu tố chưa biết có thể ảnh hưởng đến kết quả. Chương trình đảm bảo chất lượng giúp để xác định những phần của phương pháp này còn phụ thuộc vào người điều hành thì có thể thực hiện các bước này để loại bỏ sự phụ thuộc. Nếu một phương pháp cho các kết quả khác nhau với người phân tích khác nhau, thì sai lỗi này có thể là do phương pháp chứ không phải do người phân tích.

Trong các phòng thí nghiệm nhỏ, một người có thể thực hiện nhiều nhiệm vụ, nhưng điều quan trọng là từng cá nhân chịu trách nhiệm cho các nhiệm vụ cụ thể, như được liệt kê từ a) đến f)

- a) Cá nhân có trách nhiệm lấy mẫu cần phải xác định rõ từng mẫu được lấy và ghi lại thông tin cần thiết. Thông tin cần theo yêu cầu của phòng thí nghiệm để phân tích các mẫu bao gồm việc nhận dạng mẫu, loại thiết bị thu mẫu chọn cỡ hạt và lưu lượng dòng, thể tích đã lấy mẫu và thông tin về quá trình công nghiệp; như thành phần vật liệu và nhiệt độ có liên quan. Nếu người lấy mẫu cung cấp thông tin này đến phòng thí nghiệm thì người phân tích không cần phải liên hệ với người chịu trách nhiệm lấy mẫu.

TCVN 8945:2011

- b) Cá nhân phải có trách nhiệm về việc ghi nhận (các) mẫu và mỗi mẫu được phân một định dạng duy nhất được điều chỉnh với bất kỳ nhận dạng nguồn gốc của (các) mẫu đó.
- c) Cá nhân phải có trách nhiệm phân tích và kiểm tra tính năng phương pháp.
- d) Cá nhân phải có trách nhiệm kiểm tra mọi câu trả lời được ghi lại bao gồm cả sự tuân thủ với bất kỳ việc kiểm tra thiết bị và kiểm tra kiểm soát chất lượng. Việc diễn giải các phép đo đối với silic dioxit tinh thể trong không khí đòi hỏi phải có kinh nghiệm, do đó cá nhân chịu trách nhiệm kiểm tra phải thành thạo với việc diễn giải phổ hoặc hình quét. Người quản lý cần phải xem xét liệu phân tích thu được gì từ kiến thức về khoáng vật và/hoặc các kỹ thuật phân tích tiên tiến, ví dụ tối ưu hóa hồ sơ pic và nhiễu phổ phân tích.
- e) Xác định người kiểm tra các quy trình đảm bảo chất lượng được thực hiện.
- f) Cần phải định kỳ xem xét lại hệ thống chất lượng.

Vai trò của quản lý kiểm soát chất lượng phân tích không bao gồm ở đây, nhưng khuyến khích các phòng thí nghiệm đạt được chứng chỉ của tổ chức công nhận về quá trình quản lý và quản trị của phòng thí nghiệm là đảm bảo công việc được thực hiện nhất quán. Tổ chức của phòng thí nghiệm có thể phụ thuộc vào quy mô của phòng, nhưng cần phải có một cơ cấu xác định rõ ràng với trách nhiệm của từng cá nhân cũng được xác định rõ.

7 Lấy mẫu

7.1 Khái quát

Để tránh tiếp xúc trong khi đo, cần phải chú ý đặc biệt tới bơm và thiết bị lấy mẫu (xem EN/TR 15230, EN 1232). Điều quan trọng là thiết bị lấy mẫu và môi trường liên quan, như cái lọc hoặc màng xốp, là phù hợp với phương pháp phân tích dự kiến. Trong một vài phương pháp khuyến nghị hoặc phương pháp chính thức đã quy định thiết bị lấy mẫu. Những thay đổi của phương pháp chính thức hay phương pháp được đề nghị (Tài liệu tham khảo [14]) cần phải được thẩm định để đảm bảo tính phù hợp và tương thích.

Chương trình lấy mẫu cũng cần được xem xét. EN 689 quy định chương trình lấy mẫu. Những ví dụ khác có trong Tài liệu tham khảo [7] của NIOSH và Tài liệu tham khảo [8] của Hội Vệ sinh Công nghiệp Mỹ (AIHA).

7.2 Dụng cụ lấy mẫu

Dụng cụ lấy mẫu chuyên dụng phải tuân thủ những định nghĩa lựa chọn cỡ hạt sol khí chọn lọc của ISO/CEN, trừ trường hợp có quy định địa phương, và có đặc tính như quy định trong EN 13205. Dụng cụ lấy mẫu cần được vận hành ở lưu lượng dòng quy định để thu giải kích thước hô hấp. Tất cả những khớp nối có trong chuỗi lấy mẫu cần phải được kiểm tra trước khi sử dụng để tránh bị rò rỉ.

CHÚ THÍCH: Các quy ước lấy mẫu liên quan sức khỏe là một dãy các đường cong biểu diễn khả năng xâm nhập của hạt vào các vùng khác nhau của hệ thống hô hấp ở người đối với các hạt có đường kính khí động học đến 100 μm . Đối với các hạt nhỏ hơn, đặc biệt quanh những hạt lắng đọng có kích thước tối thiểu là 0,3 μm , lượng đáng kể bụi đã hít vào có thể được thở ra. Nhưng trường hợp này không được đưa vào trong các quy ước xâm nhập của hạt. Quy ước lấy mẫu được tuân thủ để lấy mẫu RCS được gọi là 'hô hấp'. Quy ước lấy mẫu có thể thay đổi từ 0,1 % ở đường kính khí động học 10 μm đến 100 % ở đường kính khí động học 1 μm . Hiệu suất xâm nhập 50 % D_{50} là 4 μm , là thỏa hiệp giữa khuyến nghị trước đây của Hội đồng Nghiên cứu Y học Anh ($D_{50} = 5 \mu\text{m}$) và Hội nghị của các chuyên gia về vệ sinh công nghiệp Hoa Kỳ ($D_{50} = 3,5 \mu\text{m}$).

Vì có nhiều loại dụng cụ lấy mẫu có sẵn nên phải cân nhắc đến tính ứng dụng chúng trong thực tế. Một trong những yếu tố quan trọng nhất là lưu lượng dòng yêu cầu, kích thước, trọng lượng và giá đỡ của bơm, cũng như chú ý đến LOD (nhưng ngược lại cũng chú ý đến khả năng quá tải). Hơn nữa các yếu tố cần phải xem xét là ảnh hưởng của tính phức tạp của mẫu, thông tin sản phẩm, và thời gian lấy mẫu tối thiểu cho các mức thấp. Có thể phát sinh những vấn đề liên quan đến những dụng cụ lấy mẫu nhất định như các hạt bám trên tường, hướng gió, khả năng làm sạch và sử dụng lại hoặc ngay cả tính phức tạp của hiệu chuẩn và kiểm tra tốc độ dòng. Tham khảo thông tin về sản phẩm trước khi dùng.

7.3 Cái lọc và màng xốp

Màng xốp thường gắn với một dụng cụ lấy mẫu chuyên dụng và chỉ loại bọt xốp được cung cấp cùng với dụng cụ lấy mẫu mới được dùng. Cái lọc phải có đường kính phù hợp để sử dụng cùng với dụng cụ lấy mẫu đã chọn. Loại cái lọc đã chọn phải có hiệu suất lọc không được nhỏ hơn 95 % trên dải kích thước hạt cần thu mẫu (1 μm đến 10 μm) và phù hợp để thu mẫu bụi silic dioxit tinh thể. Không phải tất cả các cái lọc phù hợp với tất cả các phương pháp phân tích. Ví dụ, cái lọc bằng bạc phù hợp với phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) nhưng không phù hợp với phổ hồng ngoại (IR). Đối với việc phân tích trực tiếp trên cái lọc, cái lọc polyvinylchlorua (PVC) hoặc cái lọc cùng polyme PVC – acrylnitril có các đặc tính phù hợp với IR. Cái lọc polycarbonat, PVC, và bạc thường được sử dụng để phân tích XRD. Vật liệu làm cái lọc có thể bị phân hủy nếu môi trường lấy mẫu đặc biệt ẩm. Có thể có hiện tượng lắng đọng lại mẫu trên một bề mặt khác với bề mặt được sử dụng để lấy mẫu, mặc dù bước này bổ sung vào bảng thành phần độ không đảm bảo của quy trình. Ưu điểm và nhược điểm của lắng đọng lại cần phải được xem xét kỹ khi dựa vào những xem xét khác (độ phẳng và độ dày của lớp lắng đọng, loại bỏ dạng gây cản trở...).

7.4 Bơm lấy mẫu

Bơm lấy mẫu phải tuân thủ theo các điều khoản của EN 1232, hoặc tiêu chuẩn tính năng tương đương, với bộ điều chỉnh tốc độ dòng, kết hợp với một lưu lượng kế hoặc một thiết bị chỉ báo lỗi dòng, khả năng giữ tốc độ dòng đã chọn trong khoảng $\pm 5 \%$ của giá trị danh định trong thời gian lấy mẫu. Nếu tốc độ dòng không nằm trong $\pm 5 \%$ giá trị danh định, người theo dõi tốc độ dòng phải thông báo với người chịu trách nhiệm thông báo kết quả ghi vào báo cáo cuối cùng. Tình trạng này có thể xảy ra khi lấy mẫu ở nồng độ rất cao. Hiệu quả của bộ giảm nhiễu đường nền là quan trọng để lựa chọn chính xác kích cỡ. Pin của bơm cần phải sạc đủ trước khi thực hiện lấy mẫu. Cần phải kiểm tra tại chỗ tốc độ

TCVN 8945:2011

dòng đi qua dây lấy mẫu và cần thực hiện mọi điều chỉnh trước khi lấy mẫu. Các điều kiện của nhiệt độ và áp suất cực trị có ảnh hưởng đến thể tích không khí đã lấy mẫu. Trong điều kiện tốt, nhiệt độ có thể thay đổi 1 °C cho mỗi 100 m theo chiều cao và như vậy có rất ít ảnh hưởng. Tuy vậy nhiệt độ trong hầm lò có thể thay đổi đáng kể vì độ sâu, máy móc và tốc độ thông gió/hút không khí. Nếu tốc độ dòng qua dây lấy mẫu được kiểm tra ban đầu bằng một lưu lượng kế kiểu phao, sau đó có thể hiệu chỉnh tốc độ dòng để đưa vào tính toán các điều kiện nhiệt độ và áp suất khác nhau. Mọi sự hiệu chỉnh chỉ cần khi các điều kiện tại địa điểm lấy mẫu sai khác đáng kể so với địa điểm kiểm tra tốc độ dòng được tiến hành ban đầu (ví dụ, dùng định luật khí lý tưởng, nhiệt độ thay đổi 10 °C sẽ làm thay đổi thể tích đã lấy mẫu khoảng 3 %). Việc kiểm tra tốc độ dòng của dây lấy mẫu cần phải được tiến hành xa gần nơi hoạt động sản xuất để đảm bảo rằng bơm hoạt động chính xác tại thời điểm bắt đầu và tiến hành lại tại thời điểm kết thúc giai đoạn lấy mẫu để đảm bảo tuân thủ với EN 1232. Khi tiến hành lấy mẫu cá nhân, bơm lấy mẫu được người công nhân mang sẽ không cản trở hoạt động sản xuất bình thường.

7.5 Thiết bị chọn kích thước bụi hô hấp

Bơm phải tạo ra tốc độ dòng ổn định với xung thấp để đảm bảo phù hợp yêu cầu của thiết bị chọn kích thước hô hấp và/hoặc ít nhất là EN 1232 hoặc EN 12919 (tốc độ dòng $\pm 5\%$, độ xung $\pm 10\%$). Nên tham khảo thêm TCVN 6753 (ISO 7708) hoặc EN/TR 15230.

7.6 Vận chuyển

Ở hầu hết các tài trọng bình thường (< 4 mg), mẫu (của bụi hô hấp) được giữ lại an toàn trên cái lọc và không bị mất nếu mẫu được xử lý cẩn thận. Các mẫu thử chứa lượng vật liệu tương đối nhỏ (< 1 mg) được gửi qua hệ thống bưu điện khắp thế giới mà không sợ bị mất đáng kể lượng bụi trên cái lọc. Tuy nhiên, các mẫu từ các mỏ than lộ thiên và cần phải chú ý đặc biệt để phòng ngừa thất thoát mẫu. Các cái lọc từ mỏ than phải được giữ trong bộ giá đỡ mẫu được thiết kế đặc biệt để vận chuyển. Khi sử dụng dụng cụ lấy mẫu với màng xếp, màng xếp được cất giữ trong hộp có nắp đậy.

8 Quy trình

8.1 Xử lý bộ đỡ cái lọc

Người sử dụng phải tham khảo hướng dẫn xử lý của nhà chế tạo. Đối với bộ chọn cyclon, bộ chọn kích thước bụi hô hấp phải được lưu giữ và mở bằng nắp chụp để những hạt không phải là bụi hô hấp rơi theo phương thẳng đứng xuống phía dưới bộ đỡ. Bảo đảm rằng bộ đỡ chứa cái lọc đã được đóng kín. Cẩn thận khi mở nắp bộ đỡ cái lọc để tránh bị mất bụi. Điều kiện của bộ đỡ phải được kiểm tra bằng mắt và bất kỳ một sự lắng đọng nào lên thành của bộ đỡ cũng phải được ghi lại. Nếu nó không được dùng để phân tích theo quy trình. Các bộ đỡ không có lực hút tĩnh điện có thể hữu ích để giảm thiểu sự lắng đọng bụi lên thành của bộ đỡ.

8.2 Phương pháp thẩm định

Các phòng thí nghiệm chỉ nên sử dụng các phương pháp chính thức hoặc các phương pháp được thẩm định. Nếu các phương pháp khác được sử dụng, khi đó họ phải chứng minh phương pháp đã được thẩm định và có đặc tính tính năng tương đương hay tốt hơn phương pháp đã được công bố. Hướng dẫn của Eurachem^[12] mô tả quá trình thẩm định phương pháp. Nếu như có sai lệch so với phương pháp chuẩn, khi đó phòng thí nghiệm phải chứng minh rằng những sự thay đổi cho kết quả tương đương và ghi lại những cải biên khi báo cáo kết quả.

8.3 Hiệu chuẩn

Phép đo phải truy nguyên được. Khi cân những mẫu thử nghiệm hiệu chuẩn, sử dụng cân có độ phân giải 1 µg. Độ phân giải này rất quan trọng khi cân mức thấp cỡ microgram (< 200 µg). Ở đây cũng yêu cầu sử dụng khối lượng (những quả cân) kiểm tra được chứng nhận loại E2 để kiểm định hiệu chuẩn cân. Tác động của độ ẩm và tĩnh điện có thể ảnh hưởng đến độ ổn định khi cân (xem ISO 15767). Quy trình cân cái lọc được nêu trong ISO 15767.

Thực hành tốt sử dụng ít nhất sáu mức nồng độ của các mẫu thử hiệu chuẩn để giảm sai số chuẩn của đường hồi quy với mức độ phù hợp và sử dụng ba lần lặp lại ở mỗi mức nồng độ. Để giảm độ không đảm bảo của đường hiệu chuẩn, ở các mức đo thấp, một số phương pháp phân tích trực tiếp RCS trên cái lọc đề xuất 30 mẫu thử hiệu chuẩn do những khó khăn trong việc lặp lại. Mẫu thử hiệu chuẩn cần có độ phân tán như nhau trên khoảng phân tích để tránh phân tích hồi quy hoặc mô hình hiệu chuẩn khác do cân không đúng, các kết quả rời rạc có thể dẫn đến sai khác đáng kể giữa các kết quả. Bằng chứng hiện nay đều thừa nhận phân tích bằng IR cho số liệu có độ lệch chuẩn không đổi, trong khi phân tích bằng XRD cho số liệu có độ lệch chuẩn thay đổi theo khối lượng của RCS. Do vậy một phương pháp hồi quy theo khối lượng có thể phù hợp hơn phân tích XRD. Hiệu chuẩn phải được thử lại với một vài mẫu đã biết như mẫu thử hiệu suất hoặc mẫu kiểm soát chất lượng đã được thêm chuẩn.

Để giảm thiểu sự biến động, chuẩn bị các chuẩn hiệu chuẩn cần phải phù hợp với mục đích đã định. Đối với những phương pháp đo trực tiếp trên cái lọc, quy trình để chuẩn bị chuẩn phải hợp với phương pháp lấy mẫu. Đối với các phương pháp lắng đọng, quy trình chuẩn bị chuẩn phải hợp với các phương pháp chuẩn bị mẫu.

Tín hiệu phản hồi từ cả hai kỹ thuật phân tích XRD và IR có độ nhạy theo sự phân bố của kích thước các hạt trên bề mặt của cái lọc phân tích và các chuẩn khác nhau có thể có sự phân bố khác nhau một chút về các kích thước hạt, mà có thể dẫn đến kết quả khác nhau giữa các phòng thí nghiệm. Do diện tích pic biến động ít hơn với kích thước hạt ở XRD, bởi vì kích thước hạt trung bình giảm, hình dạng của pic mở rộng, nên chiều cao giảm. Thường đo chiều cao pic đối với phân tích IR.

Nếu như bụi hiệu chuẩn trong phòng thí nghiệm không phải là chất chuẩn được chứng nhận (CRM), hoặc một chuẩn thứ với lượng RCS đã biết, khi đó tín hiệu phản hồi hiệu chuẩn phải được so sánh với các chất chuẩn này để xác định độ chệch tiềm ẩn. Nếu tiết diện pic hấp thụ hoặc tiết diện pic nhiễu nằm ngoài độ chụm lặp lại của phép đo và giả định rằng có ý nghĩa ở mức tin cậy 95 %, cần áp dụng

TCVN 8945:2011

hệ số hiệu chuẩn cho kết quả cuối cùng hoặc hiệu chuẩn. Kết quả thông báo đến khách hàng cần phải được hiệu chỉnh về độ tinh khiết và tinh thể của chuẩn bụi.

Ví dụ, nếu XRD được sử dụng và sự khác nhau giữa kết quả diện tích của một mẫu có lượng lớn chất chuẩn là lớn hơn hoặc nhỏ hơn 2,26 (phân bố Student – t có số bậc tự do là 9), độ lệch chuẩn của 10 phép đo diện tích pic của bụi thô được dùng để hiệu chuẩn sau đó hệ số hiệu chỉnh để tính cho tinh thể của bụi hiệu chuẩn là:

$$\frac{\bar{A}_{CM}}{A_{Ref}} \frac{w}{100} \quad (1)$$

Trong đó

\bar{A}_{CM} là diện tích trung bình, tính bằng số đếm trên giấy, (các) pic chính của chất hiệu chuẩn;

A_{Ref} là diện tích, tính bằng số đếm trên giấy, của cùng pic chính của CRM hoặc chuẩn thứ với nồng độ đã biết của RCS;

w là phần khối lượng của silic dioxit tinh thể trong CRM hoặc chuẩn thứ, tính bằng phần trăm.

Cách khác, giá trị hiệu chỉnh cho các bụi hiệu chuẩn thông thường đối với α -thạch anh có thể thu được từ công trình đã công bố (Tài liệu tham khảo [18]).

Vật liệu đã sử dụng nên được dùng để chuẩn bị các mẫu thử hiệu chuẩn. Xử lý vật liệu chuẩn trong khi hiệu chuẩn cũng có thể làm thay đổi đặc tính kích thước hạt bụi khi chúng được lấy mẫu lại và như vậy dẫn đến các độ hấp thụ khác nhau đối với phân tích IR và tiết diện của pic nhiễu xạ cũng khác nhau.

Tần suất hiệu chuẩn phụ thuộc vào sự ổn định của thiết bị và kinh nghiệm của người phân tích. Khi sử dụng XRD, không cần phải hiệu chuẩn lại thường xuyên, khi chứng minh sự hiệu chuẩn là thu được những kết quả tốt nếu điều kiện thiết bị và các thông số được duy trì cho phương pháp phân tích, một thiết bị giám sát bên ngoài được sử dụng để hiệu chỉnh sự hiệu chuẩn độ trôi và kiểm soát chất lượng và/hoặc chương trình bảo đảm chất lượng bên ngoài được thiết lập để giám sát việc thực hiện quy trình.

8.4 Chuẩn bị mẫu

Một vài phương pháp phân tích yêu cầu bụi phải được thu hồi từ cái lọc mẫu không khí ban đầu để xử lý mẫu và loại bỏ các chất cản trở rồi sau đó lắng đọng lại trên một cái lọc khác. Cách thực hiện tốt nhất là chuẩn bị một số các mẫu chuẩn từ các dung dịch hiệu chuẩn và dùng chúng trong quá trình chuẩn bị mẫu để thử độ thu hồi. Nếu khác biệt giữa giá trị mục đích và kết quả thu được từ các mẫu thu hồi là đáng kể so với độ chụm kỳ vọng của quy trình, thì áp dụng hệ số hiệu chỉnh. Ví dụ, nếu giá trị mục đích lớn hơn hai lần so với độ lệch chuẩn từ độ chụm kỳ vọng (được xác định từ kinh nghiệm của thử nghiệm thành thạo, kiểm soát chất lượng, dữ liệu được công bố hay dữ liệu của phương pháp thẩm định) của các giá trị thu hồi.

Đối với phương pháp lắng đọng lại, các phòng thí nghiệm nên chọn kỹ thuật làm sạch phù hợp nhất cho nền khoáng trong mẫu. Tro hóa trong lò nung có thể loại bỏ các chất chứa cacbon và dùng axit loãng có thể loại bỏ cacbonat. Quá trình này có thể được thực hiện dùng phương pháp phá mẫu bằng axit clohydric theo Tài liệu tham khảo [19]. Quy trình này không loại bỏ thành công một số silicat như khoáng tràng thạch (albit) và có thể gây nên hiện tượng mất những hạt rất nhỏ của RCS và tạo thành silic dioxit vô định hình

Trong quá trình lắng đọng, phải chú ý đảm bảo rằng nắp đã được đóng kín hoàn toàn để silic dioxit tinh thể cấu trúc lại. Rò rỉ dẫn đến mất mẫu có thể xảy ra khi đóng nắp không đủ kín. Phải sử dụng sóng siêu âm trước khi lọc để khắc phục hiện tượng tích tụ của các hạt lơ lửng và đảm bảo tính đồng nhất. Cho khoảng 2 mL dung môi vào phễu lọc trước khi đổ mẫu và cung cấp một miếng đệm để hỗ trợ cho quá trình làm lơ lửng và đồng nhất bề mặt.

Thông số XRD liên quan đến việc chuẩn bị mẫu bao gồm cả đồng nhất mẫu, phân bố kích thước các hạt, kích thước bề mặt mẫu tiếp xúc với chùm tia X, độ dày của lớp lắng mẫu, và việc lựa chọn chuẩn nội (bao gồm cả hệ số hiệu chỉnh hấp thụ nếu cái lọc bằng bạc được sử dụng để lắng đọng mẫu XRD).

8.5 Đo mẫu

8.5.1 Nhiễu xạ tia X (XRD)

XRD là một kỹ thuật ở đó tia X được phản xạ từ một bề mặt của mẫu và hầu hết phương pháp thừa nhận mẫu được nghiền nhỏ là một lớp mỏng và như vậy không cần bất kỳ sự hiệu chỉnh cho bất kỳ sự hấp thụ hay hiệu quả theo độ sâu. Một vài phương pháp sử dụng cái lọc bằng bạc như chuẩn nội để hỗ trợ hiệu chỉnh cho mọi kết quả nền. Đo tín hiệu phản hồi của bạc từ mẫu cái lọc hỗ trợ hiệu chỉnh cường độ của tín hiệu khi mối tương quan giữa kết quả và cường độ không còn tuyến tính do độ sâu của mẫu. Vì silic dioxit tinh thể thường xuất hiện trong nền với các khoáng silicat khác, một số trong đó hiển thị phổ tia X trùng với pic nhiễu xạ sơ cấp của thạch anh, nên có thể cần sử dụng những pic khác để định lượng. Phụ lục A đưa ra danh mục các khoáng có khả năng cản trở. Việc sử dụng các pic bậc hai, bậc ba và thậm chí bậc bốn cho kết quả có độ nhạy kém. Thực hành tốt bao gồm cả quét định lượng XRD đặc trưng nền môi trường để thiết lập các mẫu từ vị trí đã chọn. Xác định cho thấy tỷ lệ pic chính xác đối với ba pic lớn nhất có thể lấy như là chỉ thị về sự không có chất cản trở, mặt khác, có thể cần quá trình làm sạch trước khi phân tích.

Quay mẫu trong phân tích XRD cho phép sắp xếp từng tinh thể trong chùm tia X và làm tăng độ chụm bằng cách đảm bảo rằng tất cả các tinh thể đã được đo.

8.5.2 Phân tích hồng ngoại

Đối với IR, hiệu ứng nhiễu nền từ các chất gây nhiễu đa hình khác của silic dioxit tinh thể và silicat, như cao lanh, gây ra những vấn đề ảnh hưởng đến phân tích. Đó là nguồn gây nên độ chệch khi hiệu chỉnh hiệu ứng hấp thụ nền, với độ chệch tăng ở các mức thạch anh thấp. Trong mỏ than, giả định được thực hiện khi chỉ có thạch anh tồn tại ở dạng đa hình do các quá trình địa chất tham gia vào việc

hình thành than. Đôi khi cho rằng chỉ có cao lanh là chất khoáng gây cản trở được tìm thấy trong than. Việc hiệu chỉnh phổ có thể loại bỏ nhiễu IR khỏi cao lanh trong than.

Đối với phân tích IR trực tiếp cái lọc, thực hành tốt yêu cầu các mẫu phải được quay và tiến hành phép đo nhiều điểm và tính giá trị trung bình để giảm thiểu khả năng có những khác biệt khi lắng đọng trên cái lọc.

8.6 Biến động của thiết bị

8.6.1 Nhiễu xạ tia X

8.6.1.1 Cường độ

Để tính năng của thiết bị XRD tối ưu, nguồn tia X phải được sắp xếp cho thẳng hàng và được giám sát hàng ngày về tính ổn định. Cần ước lượng độ trôi của thiết bị mỗi khi tiến hành các phép đo. Đối với XRD, cường độ bức xạ của đồng giảm theo thời gian và cần phải hiệu chỉnh độ trôi của thiết bị. Một tấm nhôm phẳng hoặc bất kỳ vật liệu có tính ổn định cao phù hợp có thể được sử dụng như là một chuẩn ngoại để hiệu chỉnh phép đo về sự suy giảm từ từ của ống phát xạ tia X do hiệu chuẩn. Chất chuẩn cần phải nghiền thật mịn, kết cấu rõ ràng và có pic XRD mạnh trong cùng khoảng như pic của thạch anh và cristobalit được dùng để phân tích.

8.6.1.2 Vị trí 2θ

Trong máy đo nhiễu xạ bằng phương pháp Bragg-Bretano, cường độ nhiễu xạ đo được phải độc lập với 2θ . Thay kết cấu khe đo làm thay đổi một nửa tiêu điểm hình học và có thể dẫn đến cường độ phụ thuộc vào 2θ . Tỷ số cường độ của các pic ở vị trí khác nhau được sử dụng để phân tích cả định tính và định lượng, việc thay đổi kết cấu khe đo sẽ dẫn đến các kết quả sai, mặc dù sự khe đo đủ lớn để có một kết quả thực sự không như ý. Kiểm tra tỷ số cường độ của pic nhiễu xạ với mẫu chuẩn là một phương pháp để phát hiện các sai số nghiêm trọng.

Chiều rộng của pic dùng để kiểm tra thêm về vận hành của thiết bị. Sử dụng vật liệu so sánh chuẩn như NIST 640c là phù hợp để kiểm tra thiết bị sau khi vận hành hoặc sử dụng vật liệu đặc trưng khác như đá Arkansas cho các vị trí vạch lặp lại.

8.6.2 Phân tích hồng ngoại

Phải sử dụng mẫu kiểm tra, mẫu thử nghiệm thành thạo đã phân tích trước đó hoặc chất chuẩn đã biết để kiểm tra độ trôi và độ phân tán của thiết bị.

8.6.2.1 Độ hấp thụ

Trên các thiết bị IR hiện đại, cường độ laze (năng lượng) cần phải được kiểm tra định kỳ về sự suy giảm.

8.6.2.2 Độ phân giải

Đối với những thiết bị IR hiện đại, nên thuê đúng người của hãng sản xuất thiết bị kiểm tra độ trôi bước sóng và độ hấp thụ của silic dioxit là một pic tương đối rộng. Độ phân giải để phân tích nên đặt không lớn hơn 8 cm^{-1} .

9 Kiểm soát chất lượng nội bộ

Độ chụm phân tích phụ thuộc vào những điều kiện đặc trưng đã sử dụng để phân tích. Mục đích của kế hoạch kiểm soát chất lượng là kiểm tra từng giai đoạn của phép phân tích. Một cách kiểm tra một quy trình phân tích đúng chức năng là đưa một mẫu được lấy làm nền có giá trị đã biết qua toàn bộ quá trình phân tích giống như cách thực hiện đối với mẫu hiện trường. Nếu sử dụng quy trình phân tích gián tiếp thì mẫu kiểm tra chất lượng là những mẫu bao gồm cả giai đoạn chuẩn bị mẫu của phương pháp có độ chính xác và độ chụm được đánh giá. Thử mẫu hiện trường theo quy trình giống như quá trình phân tích mẫu kiểm soát chất lượng để phát hiện sự mất mẫu hoặc nhiễm bẩn mẫu bất thường và người phân tích có thể được cảnh báo về bất kỳ độ chệch nào và phải đưa vào tính toán.

Đối với các phép phân tích, khi xác định thường xuyên, nên chuẩn bị một lô chất kiểm soát chất lượng. Một lô chất kiểm soát chất lượng phù hợp có thể là một cái lọ đã được cho thêm với một lượng silic dioxit tinh thể đã biết trước lên bề mặt của nó, hoặc mẫu để thử nghiệm thành thạo trước đó.

Thực hành tốt là vẽ được đồ thị từ giá trị thu được của mẫu kiểm soát chất lượng. Bằng cách này để dàng phát hiện ra những thay đổi hơn so với cách đọc bảng liệt kê các con số đã ghi được trong sổ tay. Dạng đơn giản nhất là biểu đồ Shewhart, mà được mô tả chi tiết hơn trong Phụ lục C. Biểu đồ Shewhart với những quy luật đơn giản, đó là cảnh báo tại $\pm 2s$, hành động tại $\pm 3s$, trong đó s là độ lệch chuẩn, đủ khả năng đối với một phòng thí nghiệm đang bắt đầu xây dựng kế hoạch kiểm soát chất lượng. Việc thiết lập các quy tắc phức tạp hơn có thể phải đòi hỏi chuyên gia phân tích thành thạo với các quy trình kiểm soát chất lượng.

Một thực hành tốt là để kiểm tra độ lệch chuẩn của phương pháp ở các khoảng và xem xét các giới hạn cảnh báo và giới hạn hành động nếu cần. Số liệu được sử dụng để tính độ lệch chuẩn ban đầu có thể không đại diện và việc áp dụng kế hoạch kiểm soát chất lượng có thể dẫn đến một sự cải thiện về độ chụm của các kết quả thu được, do vậy các giới hạn cảnh báo cũ không còn phù hợp nữa.

10 Kiểm định bên ngoài và đánh giá độ không đảm bảo

Phòng thí nghiệm có khả năng kiểm soát độ chụm, nhưng vẫn chưa đủ nếu như chưa đánh giá độ chệch giữa giá trị thực và kết quả. Một kế hoạch kiểm soát chất lượng nội bộ giúp phòng thí nghiệm kiểm soát độ chụm nhưng không bao gồm nguồn độ chệch do các chất chuẩn hiệu chuẩn, chuẩn bị mẫu hiệu chuẩn, các hệ số không được tính khi thu hồi và diễn giải số liệu. Việc tham gia vào các chương trình thử nghiệm thành thạo giúp cho phòng thí nghiệm so sánh các kết quả của mình với kết quả của hầu hết các mẫu từ các phòng thí nghiệm khác và các khách hàng của phòng thí nghiệm có thể sử dụng bản ghi này về phòng thí nghiệm đủ trình độ để xác định khả năng của phòng thí nghiệm thực hiện các phép đo có chất lượng thích hợp.

Phòng thí nghiệm phải chọn chương trình thử nghiệm thành thạo phù hợp với phương pháp phân tích của mình. Thử nghiệm thành thạo là phù hợp hơn nhưng các phương pháp quốc gia có thể không

TCVN 8945:2011

tương thích với các yêu cầu cụ thể của kế hoạch thử nghiệm thành thạo. Trong những trường hợp này, nghị định thư về đánh giá nội bộ là cần thiết để giám sát chất lượng của số liệu.

Để diễn giải các phép đo phân tích, thực hành tốt phải bao gồm một đánh giá về độ không đảm bảo của phép đo. ISO/IEC Guide 98-3^[4] mô tả cách tiếp cận để ước lượng độ không đảm bảo liên quan đến phép đo. Khoảng của độ không đảm bảo cần phải được báo cáo cùng với kết quả để hỗ trợ khi diễn giải số liệu. Ví dụ cách tiếp cận của ISO/IEC Guide 98-3^[4] để đánh giá độ không đảm bảo của kết quả được nêu trong Phụ lục D.

11 Báo cáo thử nghiệm

11.1 Yêu cầu báo cáo tối thiểu

Báo cáo thử nghiệm cần bao gồm ít nhất những thông tin sau:

- a) Chi tiết về phương pháp sử dụng, và theo tiêu chuẩn này;
- b) Tất cả các thông tin cần thiết để nhận dạng đầy đủ mẫu;
- c) Điều kiện về tình trạng lấy mẫu như hồng học, quá tải và lượng bụi còn lại nào đó trong hộp chứa dùng để vận chuyển;
- d) Cái chuẩn bụi đã sử dụng để hiệu chuẩn;
- e) Khối lượng của chất phân tích, tính bằng microgam;
- f) Độ không đảm bảo mở rộng đã ước lượng;
- g) LOD và nếu phù hợp, dùng LOQ;
- h) Tên của chất phân tích;
- i) Tên và địa chỉ của phòng thí nghiệm;
- j) Chữ ký của người quản lý phòng thí nghiệm hoặc người được cử làm đại diện quản lý phòng thí nghiệm;
- k) Ngày tháng phân tích;
- l) Tên và kiểu thiết bị được sử dụng để phân tích;
- m) Nhận dạng báo cáo;
- n) Các chất cản trở có trong quá trình phân tích mẫu;
- o) Khoảng phân tích của chất chuẩn hiệu chuẩn;
- p) Thời gian lưu giữ mẫu;
- q) Tất cả các chi tiết hoạt động không được quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc được coi là tùy chọn, cùng với mọi chi tiết có thể có ảnh hưởng đến (các) kết quả thử

11.2 Dữ liệu phải lưu giữ ở phòng thí nghiệm

Những dữ liệu tối thiểu cần phải lưu giữ ở phòng thí nghiệm gồm:

- a) Bản sao báo cáo gửi cho khách hàng;
- b) Bản sao các thông số của thiết bị;
- c) Đường cong hiệu chuẩn;
- d) Các mẫu theo chu kỳ của thời gian được phép phân tích để kiểm định;
- e) Bản sao các quy trình được lập thành tài liệu đã sử dụng để tiến hành phân tích và kết quả của mọi phép thử được sử dụng để chứng minh tính tương thích của những thay đổi so với phương pháp chuẩn.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Các dạng silic dioxit tinh thể và nhiều của chúng

A.1 Nhiều trong phổ XRD và IR của RCS

Các mẫu vệ sinh công nghiệp của RCS thường được lấy trong môi trường nên có các nền khoáng như là graphit trong công nghiệp gang thép và nhiều dạng silic dioxit trong nông nghiệp và trong gốm sứ. Sự có mặt của các hợp chất khoáng có các pic đặc trưng ở gần sát với pic của silic dioxit tinh thể đa hình có thể cản trở phép đo của RCS. Điều quan trọng là phải phân biệt được thành phần của bụi đã lấy mẫu để người phân tích hiểu được rõ ràng về mọi hợp chất cản trở nghi ngờ. Khi mẫu bụi được đưa đến phòng thí nghiệm để phân tích, nên cung cấp tất cả thông tin có sẵn liên quan đến các quá trình công nghiệp, bao gồm cả nguyên liệu thô, quá trình chiết, vận chuyển sản phẩm và đóng gói sản phẩm cuối cùng.

A.1.1 Nhiều xạ tia X

Trong XRD, chất cản trở có thể được phát hiện bằng kỹ thuật phân tích. Hầu hết các phương pháp XRD chuẩn kiến nghị phân tích định lượng một mẫu thô đại diện để nghiên cứu sự hiện diện của các khoáng cản trở (NIOSH phương pháp 7500^[6], OSHA phương pháp ID-142^[10] và MDHS 101^[15]). Trong trường hợp này, các khoáng cản trở có thể được nhận dạng nhờ bằng chứng về thông tin do chuyên gia vệ sinh lao động cung cấp, những người đã thu mẫu thô. Nếu tìm thấy các chất cản trở, quá trình làm sạch mẫu có thể được thực hiện trước khi phân tích các mẫu bụi hô hấp hoặc có thể sử dụng pic bậc hai có độ nhạy liên quan giảm. Các phương pháp chuẩn XRD khác yêu cầu người phân tích đo tất cả các pic chính đối với mỗi silic dioxit đa hình (OSHA phương pháp ID-142^[10]). Cường độ tương đối đã biết được so sánh đồng thời trong thời gian phân tích từng mẫu và độ lệch với giá trị kỳ vọng được xem như là chỉ thị có các chất cản trở trong mẫu đó. Trong XRD, các pic nhiễu xạ của các chất đa hình chính có thể là đối tượng bị trùng phổ, thay đổi cường độ hoặc biến dạng độ nhọn của pic. Có thể thu được tiết diện chuẩn từ chất hiệu chuẩn và sử dụng phần mềm để so sánh cường độ tương đối, chiều rộng pic và pic đối xứng với tiết diện của pic mẫu để tính lượng silic dioxit có trong mẫu. Tuy nhiên, đơn giản nhất để loại bỏ các kết quả từ pic bị nhiễu và sử dụng phân tích dạng pic silic dioxit khác. Cách khác, nếu đã biết pha cản trở, có thể hiệu chỉnh đơn giản bằng cách đo cường độ của một đường khác của pha cản trở và sau đó điều chỉnh thích hợp với cường độ. Ưu thế của chuyên gia phân tích và chuyên gia vệ sinh nghề nghiệp là có kiến thức về những chất cản trở phổ biến đã tìm thấy trong các môi trường công nghiệp khác nhau.

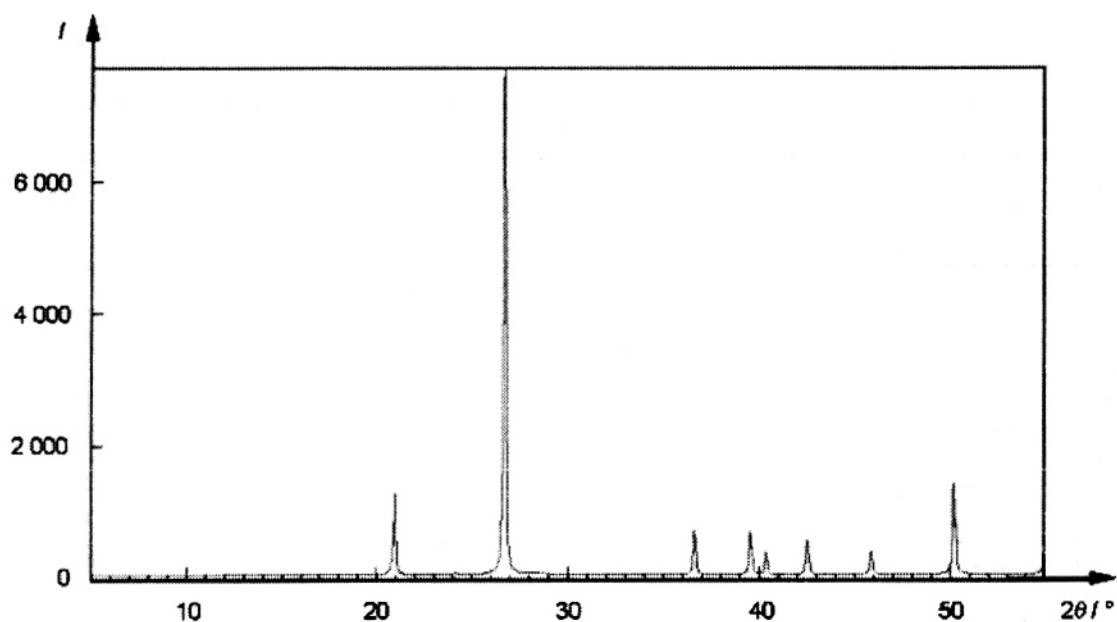
Bốn pic chính của α -thạch anh được nêu trong Bảng A.1 cùng với một vài khoáng cản trở đã biết.

Bảng A.1 – Các pic và cường độ của α -thạch anh và các khoáng cản trở đã biết

Pic phân tích	(100)	(101)	(112)	(211)
Cường độ tương đối	22	100	14	9
$d(A)$	4,26	3,34	1,82	–
Góc phân tán (2θ) Cu K_{α}	20,85	26,65	50,17	59,96
Cản trở				
Albit		X	X	X
Anocitit			X	X
Aragonit	X	X X	X	X
Barit		X X	X X	
Biotit		X X		X
Critobalit				X
Graphit		X X		
Kaolin (Cao lạnh)	X	X	X	X
Maghemit	X	X	X	
Microclin	X	X X		
Mullit		X X		X
Muscovit		X X		
Orthoclas	XX	X X	X	
Sillimanit		X X	X	X
Tridymit	XX		X	X
Wollastonit		X X	X	X
Wustit				X
Zircon		X X		X
XX cản trở nghiêm trọng				

A.1.2 Đường quét nhiễu xạ tia X điển hình của α -thạch anh và các cản trở tiềm ẩn

Đường quét XRD của tinh thể α -thạch anh, xem hình A.1. Đường quét XRD của một mẫu chứa khoáng trắng thạch và α -thạch anh, xem hình A.2. Hình A.3 chỉ ra đường quét XRD của một mẫu chứa thạch cao và khoáng thạch ở lượng vết chứng tỏ khả năng gây cản trở α -thạch anh.



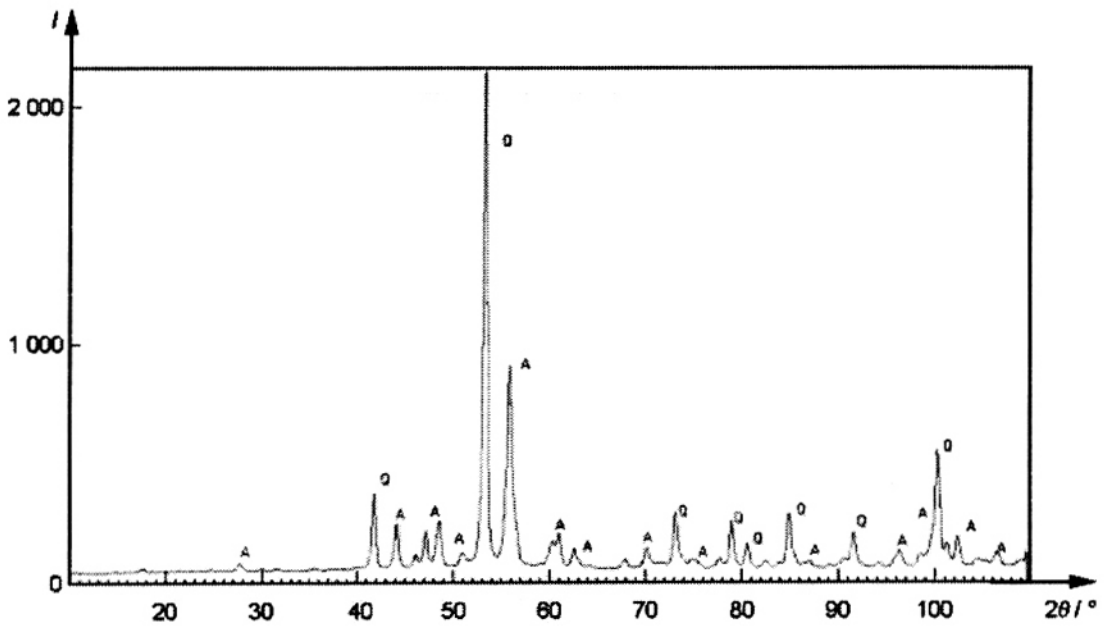
CHÚ DẪN

2θ Vị trí pic

I Cường độ/đếm

CHÚ THÍCH: Đường quét của cristobalit được trình bày trong Phụ lục B.

Hình A.1 – Đường quét nhiễu xạ tia X của tinh thể α -thạch anh

**CHÚ DẪN**

2θ Vị trí pic

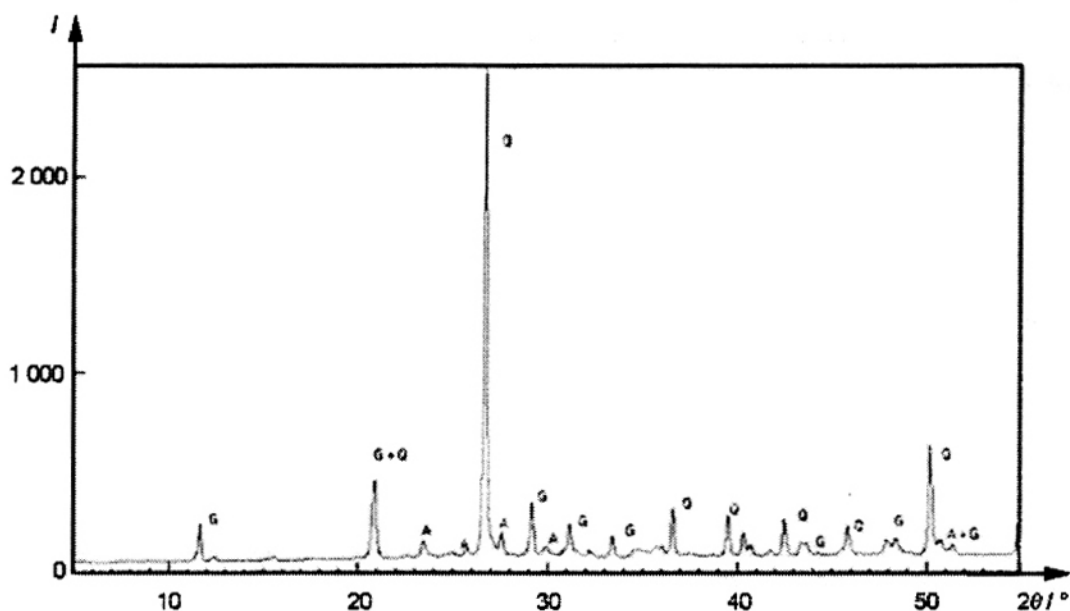
I Cường độ/đếm

A Khoáng tràng thạch tương tự như albite mức thấp

Q α - thạch anh

CHÚ THÍCH: Đường quét chỉ ra khả năng nhiễu với độ phản xạ 2θ ở $26,65^\circ$ và $50,1^\circ$ của α - thạch anh.

**Hình A.2 – Đường quét nhiễu xạ tia X của mẫu chứa khoáng tràng thạch
(tương tự như albit) và α - thạch anh**



CHÚ DẪN

2θ Vị trí pic

I Cường độ/đếm

A Khoáng khoáng trắng thạch tương tự như albite thấp

G gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Q α - thạch anh

Hình A.3 – Đường quét nhiễu xạ tia X của mẫu chứa thạch cao và lượng vết khoáng trắng thạch (tương tự như albite) chỉ ra khả năng gây nhiễu đối với α-thạch anh

A.1.3 Phân tích hồng ngoại

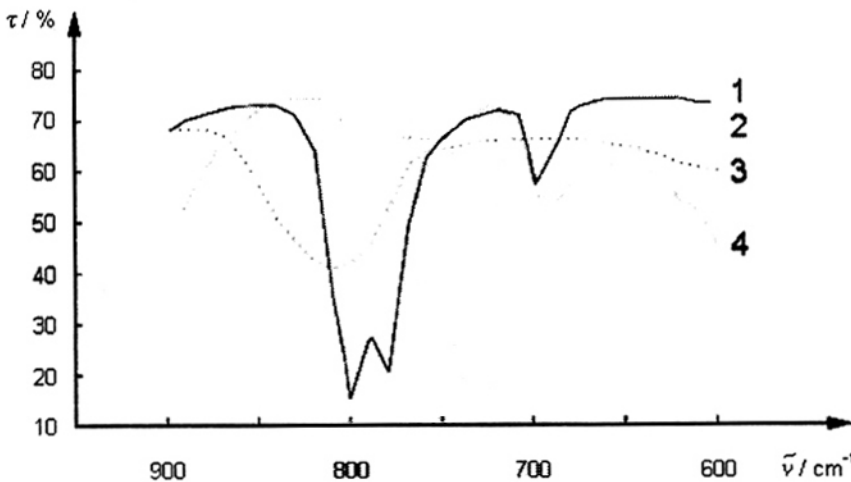
Silic dioxit tinh thể đa hình khác nhau chứng tỏ các kiểu hấp thụ khác nhau, α-thạch anh thể hiện một đặc tính kép ở 798 cm^{-1} đến 790 cm^{-1} và 779 cm^{-1} đến 780 cm^{-1} (Hình A.4) và các pic bậc hai ở 694 cm^{-1} , 512 cm^{-1} , 460 cm^{-1} , 397 cm^{-1} và 370 cm^{-1} . Có thể sử dụng pic 694 cm^{-1} để định lượng trong các trường hợp các nhiễu khoáng chồng với pic kép bậc một. α-Thạch anh có thể được định lượng khi có mặt silic dioxit vô định hình bằng cách sử dụng pic 694 cm^{-1} , hoặc phá mẫu bằng axit photphoric cũng có thể được sử dụng trước khi phân tích. Nếu quy trình phá mẫu bằng axit phosphoric được sử dụng, chuyên gia phân tích cần phải chú ý để không kéo dài sự tiếp xúc giữa axit và các hạt bởi vì axit có thể hòa tan những hạt có kích thước nhỏ hơn của silic dioxit tinh thể. Cristobalit xuất hiện các pic đặc trưng ở 798 cm^{-1} , 623 cm^{-1} , 490 cm^{-1} , 385 cm^{-1} , 297 cm^{-1} , và 274 cm^{-1} . Có thể sử dụng pic 623 cm^{-1} để định lượng trong trường hợp nhiễu khoáng chồng lên pic 798 cm^{-1} được sử dụng một cách thông

thường. Tridymite xuất hiện những pic đặc trưng ở 793 cm^{-1} , 617 cm^{-1} và 476 cm^{-1} . Có thể không định lượng tridymit khi có mặt α -thạch anh hoặc cristobalit.

Các hiệu ứng nền do nhiễu với các silic dioxit khác có những ảnh hưởng đến phân tích. Dưới đây là những ví dụ về các nhóm khoáng có thể gây nhiễu.

- Các loại đất sét ví dụ cao lanh, dickite;
- Khoáng tràng thạch ví dụ albit, anorthit, orthoclas;
- Mica ví dụ muscovit.

Danh sách trên vẫn chưa đầy đủ, vì bất kỳ một khoáng nào với sự kéo căng nhóm dao động Si-O có thể đóng góp vào độ hấp thụ trong cùng diện tích với những độ hấp thụ của silic dioxit đa hình. Khi hiệu chỉnh các hiệu ứng hấp thụ nhiễu nền sẽ xuất hiện độ chệch tiềm ẩn, với khuynh hướng tăng ở các mức thấp của thạch anh. Trong mỏ than, giả định là α -thạch anh chỉ tồn tại ở dạng đa hình bởi do các quá trình địa chất khi tạo thành than. Nói chung, cản trở do khoáng chất đáng kể được tìm thấy trong than là cao lanh. Phương pháp phân tích MSHA Phương pháp phân tích thạch anh P-7⁽¹¹⁾ đưa ra quy trình hiệu chỉnh phổ để loại bỏ nhiễu IR do cao lanh. Mặc dù hầu hết các nhà hóa học phân tích quen thuộc với kỹ thuật IR như được áp dụng để phân tích hữu cơ, nhưng các mẫu khoáng chất đòi hỏi phải có kiến thức về địa chất học và khoáng vật học để giải thích chính xác số liệu cho khách hàng. Ví dụ được trình bày trong Hình A.4 minh họa sự truyền dẫn phổ của thạch anh, cristobalit, silic dioxit không tinh thể và cao lanh.



CHÚ DẪN

- $\bar{\nu}$ số sóng
- τ truyền dẫn
- 1 thạch anh
- 2 cristobalit
- 3 silic dioxit vô định hình
- 4 cao lanh

Hình A.4 – FT-IR phổ truyền dẫn của thạch anh, cristobalit, silic dioxit vô hình và cao lanh

Phụ lục B

(Tham khảo)

Định lượng cristobalit bằng nhiễu xạ tia X

B.1 Định lượng cristobalit

Rất khó định lượng cristobalit bởi vì những biến động về vị trí và cường độ của cực đại nhiễu xạ của cả α và β -cristobalit. Cường độ của các đường nhiễu xạ cho thấy biến đổi với hệ số gấp ba trong một số mẫu. Có thể một vài biến đổi này là do hai dạng cristobalit khác nhau rõ ràng.

β -cristobalit bền vững ở nhiệt độ trên 1470 °C, nhưng qua một chuyển đổi đột ngột thành dạng α khi đạt khoảng 200 °C do làm lạnh. Do đó, người ta thừa nhận rằng các mẫu vùng làm việc chứa dạng α . Xem Hình B.1. Tuy nhiên, những nghiên cứu về vật liệu sứ cách điện alumino silic dioxit đã được nung nóng kéo dài cho thấy dạng β cũng có thể tồn tại. Nếu phân tích dạng β -cristobalit khi sử dụng dạng α -cristobalit làm chuẩn hiệu chuẩn thì kết quả sẽ sai lệch đáng kể.

B.2 Định lượng cristobalit khi có mặt đá opan và silic dioxit vô hình

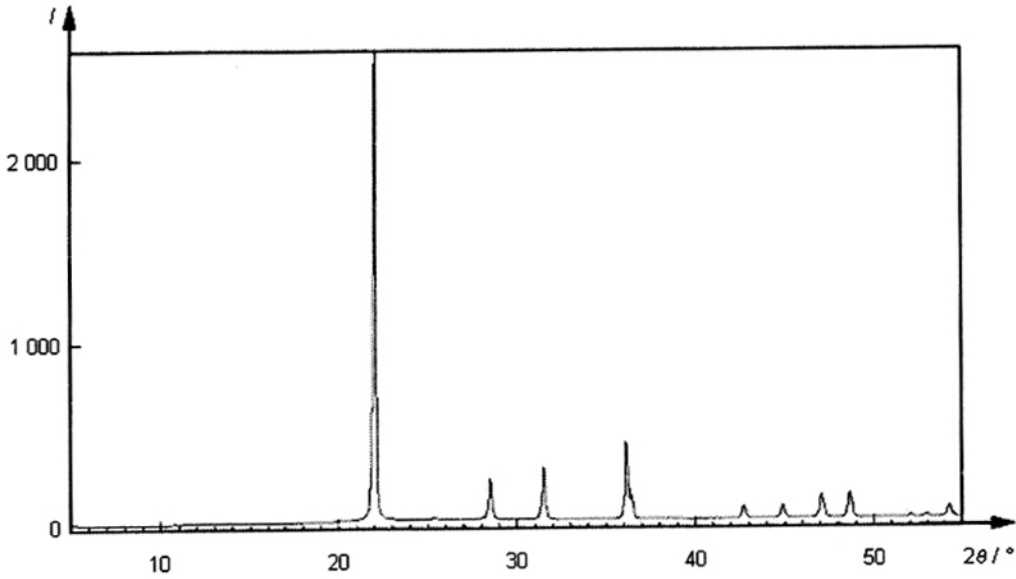
Một vài mẫu cristobalit xuất hiện sự tán xạ khuếch tán dưới mức cực đại của cristobalit, hoặc từ sự tán xạ khuếch tán của chất vô định hình ở những vùng sắp xếp đã định như silic dioxit thủy tinh hoặc một vài cấu trúc bị rối loạn bên trong silic dioxit tinh thể. Vấn đề đối với người phân tích là khi thiết lập đường nền để định lượng vật chất kết tinh. Đây là đánh giá chủ quan của người phân tích, vì trong một số mẫu, sự mở rộng của chân pic cristobalit có thể làm tăng diện tích tinh từ 30 % đến 50 %. Yêu cầu thiết yếu đối với vệ sinh lao động là đo thành phần tinh thể, từ đó suy xét đến nguyên nhân gây ra những vấn đề nghiêm trọng nhất về sức khỏe. Do đó định lượng tinh thể sắc nhọn cực đại là hợp lý vì ở đây xuất hiện phần lớn vật liệu kết tinh. Phân tích tiết diện thích hợp hoặc Rietvelt có thể là công cụ phần mềm hữu ích để phân tách chất kết tinh ra khỏi vật liệu vô định hình hoặc vật liệu kết tinh kém.

Các mẫu của đá opan chỉ ra phạm vi đầu đủ về bản chất tinh thể từ cristobalit trật tự cấu trúc cao (opan -C và một vài mẫu của opan CT) xuyên qua pic của chất vô định hình mở rộng trong vùng của α -cristobalit cực đại (opan-A).

B.3 Định lượng cristobalit khi có tridymit

Một vài mẫu cristobalit cho thấy sự mở rộng của nhiễu xạ cực đại và đôi khi cấu trúc của tridymit cũng được quan sát với pic cristobalit. Trong mẫu hỗn hợp của cristobalit và tridymit cũng cần phải định lượng hoặc báo cáo về sự tồn tại, vì nó là một silic dioxit tinh thể. Một số trong các pic của tridymit trùng với pic chính của cristobalit và cần phải diễn giải cẩn thận các kết quả báo cáo. Khi không hiệu chuẩn cho tridymit, thực tế nhất là báo cáo giá trị đã thu được đối với cristobalit và ghi lại như là giá trị tối thiểu đo có tridymit.

Hình B.2 minh họa đường quét XRD của tinh thể tridymit, Hình B.3 minh họa đường quét tổng hợp của cristobalit, thạch anh và tridymit.

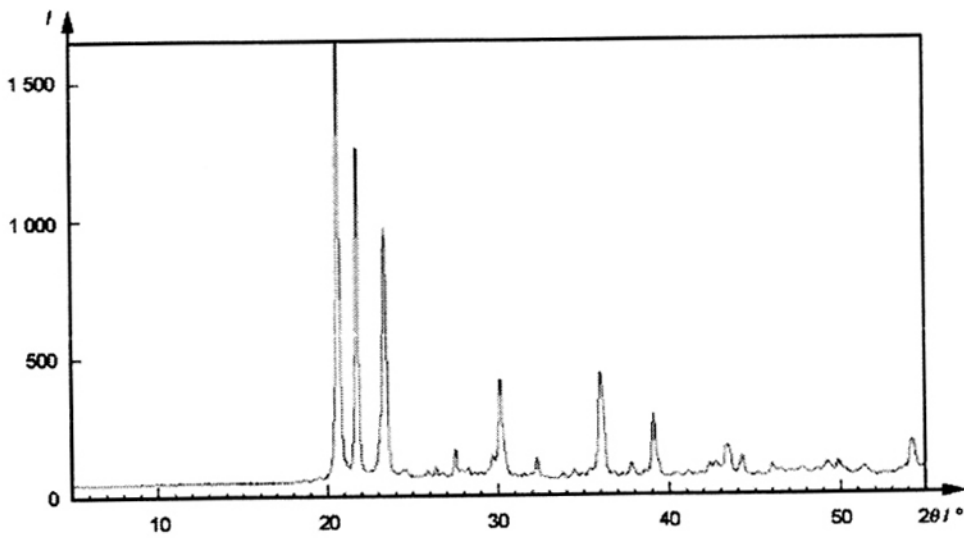


CHÚ DẪN

2θ Vị trí pic

I Cường độ/đếm

Hình B.1 – Đường quét nhiễu xạ tia X của tinh thể α -cristobalit

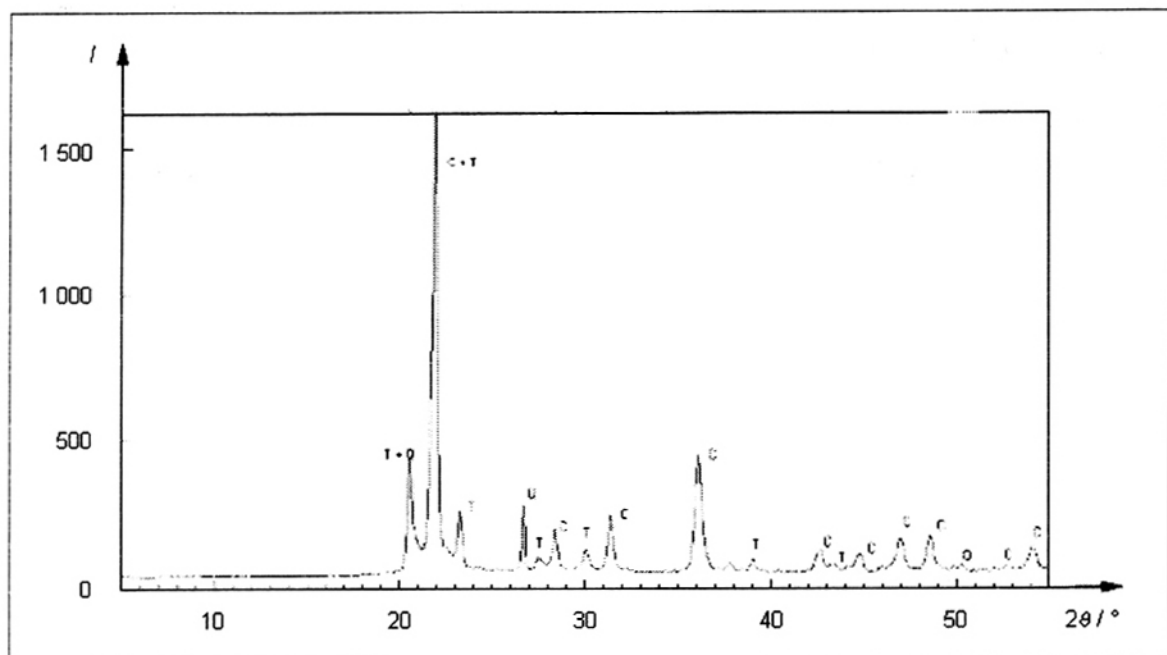


CHÚ DẪN

2θ Vị trí pic

I Cường độ/đếm

Hình B.2 – Đường quét nhiễu xạ của tinh thể tridymit



CHÚ DẪN

2θ Vị trí pic

I Cường độ/đếm

C Cristobalit

Q Thạch anh

T Tridymit

CHÚ THÍCH: Cristobalit trong ví dụ này từ một nguồn công nghiệp và chứa thạch anh ở lượng vết.

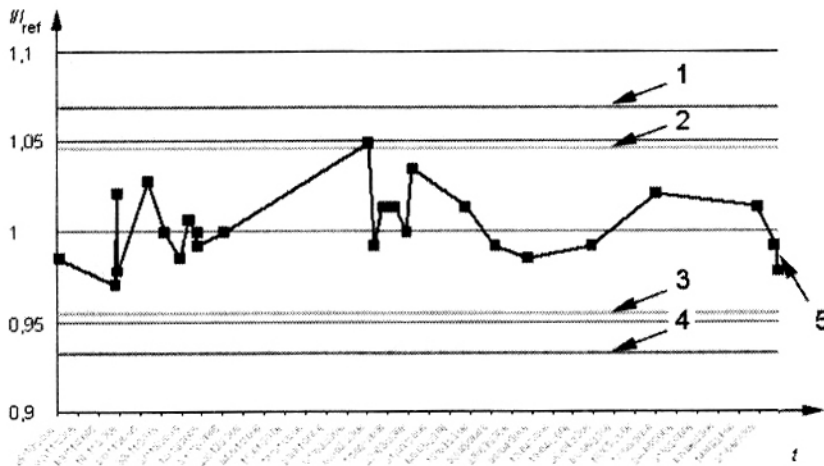
Hình B.3 – Đường quét tổng hợp của cristobalit, thạch anh và tridymit

Phụ lục C

(Tham khảo)

Ví dụ về biểu đồ kiểm soát chất lượng đối với silic dioxit tinh thể hô hấp

Ghi lại hoặc vẽ đồ thị kết quả thu được bởi mỗi phân xạ tia X hoặc độ hấp thụ IR riêng lẻ đã sử dụng trong phân tích là hữu ích bởi vì có sự khác nhau trong đường nền hoặc vị trí pick khi phân tích mẫu có thể tạo ra kết quả không mong muốn với độ phân xạ/hấp thụ và giá trị trung bình về độ chệch. Ví dụ trong Hình C.1 trình bày sự biến đổi của các phép đo của pic 2θ bậc một của XRD $26,6^\circ\text{C}$ đối với mẫu chứa khoảng $100\ \mu\text{g}$ α -thạch anh. Đồ thị tương tự cũng có thể được tạo ra khi phân tích IR, tỷ số giữa các kết quả thu được và giá trị của chất kiểm soát chất lượng được vẽ đồ thị theo ngày phân tích. Giá trị của chất kiểm soát chất lượng có thể là giá trị lý thuyết hoặc giá trị đã biết được xác định từ lượng bụi trên cái lọc hoặc giá trị được ấn định hoặc giá trị từ mẫu dùng để thử nghiệm thành thạo. Nếu sử dụng những giá trị này, tỷ số của kết quả thu được với giá trị được ấn định cũng có thể cung cấp chỉ báo về độ chệch tiềm ẩn. Thường vẽ đồ thị theo tỷ số hơn là theo sai khác tuyệt đối từ giá trị kiểm soát chất lượng sao cho các mẫu với các giá trị khác nhau không đáng kể có thể nằm trên cùng một đồ thị. Khi sử dụng XRD, màng lọc hoặc cái lọc PVC trở lên khô và hỏng sau phép đo lặp. Xu hướng về giá trị lớn hơn là chưa dự đoán được khi đo RCS bằng tia X trên những kiểu cái lọc này.



CHÚ DẪN

- t Thời gian phân tích
 I/I_{ref} Tỷ số của kết quả và giá trị mục tiêu
 1 Giới hạn tác động trên
 2 Giới hạn kiểm soát trên
 3 Giới hạn kiểm soát dưới
 4 Giới hạn tác động dưới
 5 Giá trị tỷ lệ kiểm soát chất lượng

Hình C.1 – Biểu đồ kiểm soát chất lượng đối với phép đo nhiễu xạ tia X

Phụ lục D

(Tham khảo)

Ước lượng độ không đảm bảo mở rộng đối với phép đo silic dioxit tinh thể hô hấp

D.1 Ước lượng độ không đảm bảo

Độ không đảm bảo được trích dẫn trong báo cáo đo sao cho các chuyên gia sức khỏe nghề nghiệp có thể đánh giá độ tin cậy của các giá trị đo khi phân tích số liệu. Nếu giá trị giới hạn tiếp xúc (LV) nằm trong khoảng độ không đảm bảo đã công bố cùng kết quả, những phép đo tiếp theo có thể được tiến hành để làm tăng độ tin cậy rằng chưa vượt quá LV. Biết được độ không đảm bảo dự đoán của phép đo là đặc biệt quan trọng nếu như thiết lập các LV ở những lượng gần với LOQ của phương pháp đo, khi đó độ chụm tương đối của các phép đo sẽ giảm vì lượng chất phân tích được đo cũng giảm. Có thể thiết lập các LV rất thấp cho RCS ở nhiều nước bởi vì không có khả năng đo mức độ tiếp xúc ở nơi không có nguy cơ do bệnh bụi phổi silic phát triển. Các yêu cầu thực hiện, như EN 482 và chương E của NIOSH *Sổ tay về các phương pháp phân tích* (Tài liệu tham khảo [9]) trình bày độ không đảm bảo cho phép lớn nhất hoặc độ không chính xác của phương pháp đo vệ sinh lao động được thể hiện với thuật ngữ sai số tương đối. EN 482 quy định độ không đảm bảo mở rộng của phép đo, bao gồm cả lấy mẫu, là $\leq 50\%$ trong khoảng nồng độ từ 0,1 đến 0,499 lần LV và $\leq 30\%$ trong khoảng nồng độ từ 0,5 đến 2 lần LV. NIOSH yêu cầu độ chính xác của phương pháp đối với các phòng thử nghiệm là $\pm 25\%$ và có thể được mở rộng đến $\pm 35\%$ đối với độ chính xác được xác định khi sử dụng các phương pháp so sánh hiện trường. Do đó, điều quan trọng là các phép đo được tiến hành để đánh giá sự tuân thủ với một LV, thông tin về độ không đảm bảo mở rộng hoặc phương sai của phép đo RCS phải có sẵn và chứng minh phương pháp đã chọn đáp ứng được các yêu cầu của EN 482 hoặc NIOSH ở giới hạn tiếp xúc nghề nghiệp thích hợp. Phụ lục này cung cấp hướng dẫn về cách tính độ không đảm bảo của các phép đo RCS tuân thủ theo ISO/IEC Guide 98-3^[4] và đưa ra ví dụ về báo cáo độ không đảm bảo cùng kết quả đo. Cách tiếp cận khác có thể vẫn đúng nếu có thể được chứng minh là chúng cho sự đánh giá "thực tế" về phương sai của các kết quả.

D.2 Độ không đảm bảo của phép đo

Phương pháp để tính độ không đảm bảo yêu cầu chuyên gia phân tích kiểm tra quy trình phân tích và xác định từng thành phần có thể tạo ra phương sai của phép đo. Độ chụm của từng thành phần được tính dưới dạng độ lệch chuẩn hoặc sai số tương đối và được tổng hợp lại. Theo ISO/IEC Guide 98-3^[4], n thành phần đơn lẻ của độ không đảm bảo kiểu A và m thành phần của độ không đảm bảo kiểu B có thể được ước lượng hoặc tính toán và sau đó tổng hợp lại để thu được độ không đảm bảo tổng hợp, $u_{(c)}$. Độ không đảm bảo mở rộng, U , được tính, bằng cách nhân $u_{(c)}$ với một hệ số phủ gần đúng, $k = 2$, nếu bậc tự do ít nhất là 30.

$$u_{(c)A} = \sqrt{\sum_1^n u_{sA}^2 + \sum_1^n u_{aA}^2} \quad (D.1)$$

$$u_{(c)B} = \sqrt{\sum_1^m u_{sB}^2 + \sum_1^m u_{aB}^2} \quad (D.2)$$

$$u_{(c)} = \sqrt{u_{(c)A}^2 + u_{(c)B}^2} \quad U = 2u_{(c)} \quad (D.3)$$

Trong đó

- u_{sA} là độ không đảm bảo lấy mẫu kiểu A;
- u_{sB} là độ không đảm bảo lấy mẫu kiểu B;
- u_{aA} là độ không đảm bảo phân tích kiểu A;
- u_{aB} là độ không đảm bảo phân tích kiểu B.

Những thành phần đơn lẻ của độ không đảm bảo về lấy mẫu có thể chủ yếu là những thành phần liên quan đến:

- a) Thể tích của không khí được lấy mẫu;
- b) Hiệu suất của dụng cụ lấy mẫu;
- c) Vận chuyển và bảo quản mẫu;

Những thành phần đơn lẻ của độ không đảm bảo về phân tích có thể chủ yếu là những thành phần liên quan đến:

- 1) Phương sai khi phân tích;
- 2) Hiệu chỉnh đối với độ thu hồi hoặc độ chệch của phương pháp;
- 3) Độ trôi của thiết bị.

D.3 và D.4 đưa ra hướng dẫn cho các phòng thí nghiệm về cách định lượng mỗi thành phần đơn lẻ trong các thành phần này.

D.3 Lấy mẫu

Chuyên gia phân tích là người duy nhất có thể đánh giá được phương sai của phép đo của chính họ chứ không phải là môi trường lấy mẫu. Độ chụm đặc trưng của môi trường lấy mẫu là trách nhiệm của bản thân người giám sát lấy mẫu, mà không phải lúc nào cũng là người đo mẫu. Nếu mục đích của việc ước lượng độ không đảm bảo là để đánh giá nếu phương pháp tuân thủ theo EN 482, sau đó phải bao gồm cả việc ước lượng những đóng góp từ quy trình lấy mẫu ảnh hưởng trực tiếp đến phép đo. Nhiều thành phần lấy mẫu này không phải dễ dàng được ước lượng trong phòng thí nghiệm và đó là thực trạng chung. Trong những trường hợp này, lấy giá trị đã công bố trong các tiêu chuẩn đã được ban hành (xem hướng dẫn trong EN 482).

TCVN 8945:2011

Các thành phần lấy mẫu và các giá trị điển hình liên quan đến quá trình lấy mẫu và cách xác định chúng được nêu trong Bảng D.1.

Bụi trên vật lọc sẽ không bị bất kỳ sự suy giảm hoặc thất thoát nào nếu được lưu giữ ở điều kiện bình thường của phòng thí nghiệm. Mất mẫu xảy ra khi có áp suất trên bề mặt mẫu hoặc khi lấy quá nhiều mẫu (> 6 mg đối với cái lọc đường kính 25 cm). Ở hầu hết các mẫu tải lượng bình thường (< 4 mg), bụi hồ hấp được giữ an toàn trên cái lọc và không bị mất khi mẫu được thao tác xử lý một cách cẩn thận. Vật liệu làm màng lọc bị phân hủy khi môi trường lấy mẫu có độ ẩm cao. Trong hầu hết các trường hợp, việc vận chuyển và lưu giữ có thể được loại bỏ khi đánh giá độ không đảm bảo đo silic dioxit tinh thể.

D.4 Phân tích

Các quá trình từ D.4.1 đến D.4.3 liên quan đến phân tích. Tóm tắt các giá trị điển hình của mỗi quá trình được trình bày trong Bảng D.2.

Bảng D.1 – Tóm tắt về những đóng góp vào độ không đảm bảo và các giá trị điển hình của lấy mẫu RCS

Biến số	Phương pháp xác định	Giá trị điển hình
Hiệu chuẩn dụng cụ đo lưu lượng dòng khí (máy sục khí)	Chứng chỉ hiệu chuẩn	0,6 %
Độc tốc độ bơm	10 phép đo lặp lại	1,9 %
Thời gian lấy mẫu	Ước lượng theo EN 482 thời gian lấy mẫu già định 4 h	0,24 %
Phương tiện lấy mẫu		
Hiệu chuẩn hệ thống thử mẫu	Nêu trong EN 13205 như một giá trị điển hình	1 % đến 2 %
Ước lượng nồng độ mẫu	Nêu trong EN 13205 như một giá trị điển hình	1 % đến 2 %
Độ chệch liên quan tới qui ước lấy mẫu	Nêu trong EN 13205 như một giá trị điển hình	5 % đến 10 % cho mẫu tối ưu nhất 10 % đến 25 % cho các mẫu khác
Biến động của dụng cụ lấy mẫu cá nhân	Nêu trong EN 13205 như một giá trị điển hình	3 % đến 7 %
Độ chệch so với tốc độ lưu lượng dòng danh nghĩa	Nêu trong EN 13205 như một giá trị điển hình	2 % đến 5 % nếu nồng độ được tính từ lưu lượng dòng danh định 5 % đến 9 % nếu nồng độ được tính từ lưu lượng dòng trung bình
Độ không đảm bảo trong lấy mẫu lấy giá trị giữa khoảng nêu trong EN 13205		11,8 % so với lưu lượng dòng trung bình 10,1 % so với lưu lượng dòng danh định
CHÚ THÍCH: Một số nước khuyến nghị sử dụng lưu lượng dòng danh nghĩa cho các cyclon hoặc dụng cụ kiểu va chạm như phương tiện lấy mẫu có thể tự bỏ chính khối lượng, bởi vì hiệu suất tách không phụ thuộc vào tính năng của bơm.		

Bảng D.2 – Tóm tắt về phân bố độ không đảm bảo và các giá trị điển hình của phân tích RCS

Biến số	Phương pháp xác định	Giá trị điển hình ^a Phương pháp A	Giá trị điển hình ^a Phương pháp B
Chuẩn đã được chứng nhận	Từ giấy chứng nhận	1,4 % đến 0,4 %	1,4 % đến 0,4 %
Độ chụm của phân tích	Độ tái lập trong phòng thí nghiệm	9 %	
Độ chụm của dụng cụ	Phép đo lặp lại		5 %
Hiệu chuẩn	Sai số dư		7 %
Độ thu hồi/độ chệch phương pháp	Kết quả thử độ thu hồi/ kết quả thử nghiệm thành thạo	Xem D.4.2	Xem D.4.2
Độ trôi của dụng cụ	Biến động	2 %	2 %
Độ không đảm bảo phân tích		9 %	9 %
^a Đối với 100 µg mẫu Phương pháp A – Ước lượng độ không đảm bảo từ thực nghiệm thử nghiệm độ tái lập trung gian khi thực hiện qui trình thử nghiệm trên các mẫu thử kể cả thu hồi. Phương pháp B – Ước lượng độ không đảm bảo từ thực hành lặp khi hiệu chuẩn được liên kết chuẩn tới chuẩn đầu.			

D.4.1 Độ chụm phân tích

D.4.1.1 Phương pháp A – Xác định phương sai phân tích từ độ tái lập trung gian

Phần này bao gồm cả sai số thiết bị và sai số hiệu chuẩn và có thể được xác định từ thực hành trong phòng thí nghiệm, khi đo lặp các mẫu ở các mức độ đo khác nhau trên dải phân tích vào những ngày khác nhau và tính độ tái lập sử dụng ANOVA. Mối tương quan giữa độ tái lập và lượng đo được phải đại diện cho dải phân tích và sử dụng công thức trong tính toán về độ không đảm bảo được công bố từ độ chụm phải được mô tả tương ứng với dải đo chứ không tính như hằng số ở tất cả các mức đo. Rất khó để tạo ra những mẫu lặp một cách chính xác khi sử dụng phương pháp lắng đọng sol khí và trong những trường hợp này, các phòng thí nghiệm có thể chọn cách tính độ không đảm bảo từ độ lặp lại và số liệu hiệu chuẩn (Phương pháp B) hoặc sử dụng kết quả độ chụm trong phòng thí nghiệm từ dữ liệu so sánh liên phòng thí nghiệm (tùy thuộc vào việc xem xét nhất định). Quy trình này có thể được sử dụng khi các phòng thí nghiệm có những phương pháp đang sử dụng có khả năng tạo ra những mẫu thử lặp lại. Mặt khác các phòng thí nghiệm đó sử dụng phương pháp đo trực tiếp trên cái lọc có thể chuẩn bị cặp mẫu thử với tải lượng bụi như nhau, chuẩn hóa các kết quả thu được cho mỗi cặp theo giá trị trung bình và tính độ tái lập của các kết quả đã chuẩn hóa.

D.4.1.2 Phương pháp B – Xác định độ chụm phân tích từ các dữ liệu lặp lại

Các phần được trình bày từ D.4.1.2.1 đến D.4.1.2.3 cần phải được xem xét khi phân tích RCS.

D.4.1.2.1 Độ chụm thiết bị

Độ chụm thu được từ phép đo các mẫu lập có tải lượng silic dioxit tinh thể khác nhau trong khoảng phân tích đã định. Biểu thị được mối tương quan giữa độ chụm và lượng đo để tính và báo cáo độ độ không đảm bảo. Trong phân tích XRD, độ chụm thiết bị có thể thay đổi phụ thuộc vào pic nhiễu xạ hoặc các pic đã chọn cho báo cáo nên cần phải xem xét.

D.4.1.2.2 Độ chụm hiệu chuẩn

Độ không đảm bảo của quá trình cân và đo thể tích liên quan đến việc hiệu chuẩn các mẫu thử là nhỏ khi sử dụng các phương pháp trong đó chuẩn bị mẫu thử bằng cách dùng pipet lấy những phần đã biết mẫu thử huyền phù, như Phương pháp NIOSH 7500^[8]. Tuy nhiên nếu phương pháp các mẫu thử được chuẩn bị bằng cách cân lặp lại cái lọc, sai số có thể trong khoảng ± 6 % trong môi trường được kiểm soát tốt. Nếu lượng mẫu cân được sử dụng để chuẩn bị mẫu thử hiệu chuẩn, thì cần phải kiểm soát cẩn thận yếu tố này vì nó có thể trở thành nguồn đóng góp quan trọng vào độ không đảm bảo của đường hiệu chuẩn.

Độ không đảm bảo của đường hiệu chuẩn được xác định bằng căn bậc hai của tổng các bình phương của các sai số dư. Đây là tổng của những sai khác trong giá trị của khối lượng theo chuẩn đã so sánh với giá trị tính được từ cường độ khi đo hệ số chuẩn và hệ số hiệu chuẩn. Độ không đảm bảo của đường hiệu chuẩn, u_c , được tính theo Công thức (D.4) (xem Eurachem Guide CG 4^[13]).

$$u_c = \frac{s_{c, res\ err}}{b_c} \sqrt{\frac{1}{n_p} + \frac{1}{n_c} + \frac{(m_{obs} - \bar{m})^2}{\sum (m_i - \bar{m})^2}} \tag{D.4}$$

Trong đó

- b_c là hệ số độ dốc hiệu chuẩn;
- $s_{c, res\ err}$ là độ lệch chuẩn của sai số dư của đường hiệu chuẩn;
- n_c là số lượng chất chuẩn hiệu chuẩn;
- n_p là số phép đo;
- m_{obs} là giá trị đo được;
- \bar{m} là khối lượng trung bình của chuẩn hiệu chuẩn;
- m_i là khối lượng chuẩn hiệu chuẩn i .

Trong đó

$$s_{c, res\ err} = \sqrt{\frac{\sum (I_{pred} - I_i)^2}{(n_c - 2)}} \tag{D.5}$$

Trong đó

I_i là cường độ chuẩn hiệu chuẩn i ;

I_{pred} là giá trị theo dõi cường độ.

Cần tính căn bậc hai trung bình bình phương (RMS), $s_{c, res, err}$, có tính đến bậc tự do ($n_c - 2$)

Số hạng

$$\frac{(m_{pred} - \bar{m})^2}{\sum (m_i - \bar{m})^2} \quad (D.6)$$

làm tăng độ không đảm bảo ở các lượng quá lớn của hiệu chuẩn và hầu như bằng không ở khoảng giữa của khoảng hiệu chuẩn.

Khối lượng báo cáo của phần lớn các phép đo RCS là ở đoạn dưới của khoảng hiệu chuẩn nên công thức không được đơn giản hóa. Giá trị thu được từ tính toán về khối lượng và phải được so sánh với khối lượng dự đoán để thu được giá trị tương đối để tính toán độ không đảm bảo mở rộng. Nếu chất phân tích trên các mẫu thử hiệu chuẩn là có thể liên kết đến chuẩn đầu, sai số dư cũng phải bao gồm cả ước lượng độ chệch của phương pháp.

Bảng D.3 là một ví dụ về đường hiệu chuẩn XRD của pic thạch anh bậc một ở 26,6 °.

Trong ví dụ nêu trong Bảng D.3, độ không đảm bảo trong đường hiệu chuẩn là nhỏ theo microgram nhưng về sai số tương đối, nó tác động lên độ không đảm bảo mở rộng khi khối lượng đo là 25 µg hoặc nhỏ hơn (xem Bảng D.4).

D.4.2 Độ chệch phương pháp

D.4.2.1 Hiệu chuẩn theo chuẩn bụi

Cả kết quả hiệu chuẩn và kết quả báo cáo phải được hiệu chỉnh đối với đặc tính tinh thể đã biết của chuẩn bụi đã sử dụng để hiệu chuẩn và ngăn ngừa độ chệch có thể. Giá trị đã được chứng nhận cho đặc tính tinh thể có biến động đã biết có thể bao gồm trong ước lượng độ không đảm bảo. Tuy nhiên, phương sai của giá trị đã chứng nhận của α -thạch anh có thể là rất nhỏ (0,4 % đến 1,4 %) và không ảnh hưởng đến ước lượng độ không đảm bảo mở rộng.

D.4.2.2 Độ thu hồi

Đây là nguồn chính của độ chệch có thể. Không nhất thiết phải ước lượng độ thu hồi riêng nếu các mẫu đã dùng trong thực hành độ chụm trung bình liên quan đến toàn bộ quá trình phân tích, mặt khác nó phải được xác định riêng rẽ bằng cách đo lượng thu hồi từ các cái lọc đã phủ tải có trong quá trình chuẩn bị mẫu. Điều quan trọng là ước lượng được lượng thất thoát chất phân tích ở LV và một nửa LV cho quá trình lấy toàn bộ mẫu và lấy một nửa mẫu. Một số quy trình đã không cho phép lấy một nửa mẫu.

D.4.2.3 Chất chuẩn được chứng nhận (CRM)

Độ chệch phương pháp có thể được xác định qua việc sử dụng CRM phù hợp hoặc do sự tham gia trong các chương trình thử nghiệm thành thạo. Tuy nhiên, CRM phù hợp hoặc chất chuẩn trên cái lọc ở phòng thí nghiệm có giới hạn. Báo cáo độ không đảm bảo của độ chệch phương pháp phải là kết hợp của độ không đảm bảo của giá trị được ấn định và phương sai của sai số kết quả đo so với giá trị ấn định CRM.

$$u_{nb} = \sqrt{u_{CRM}^2 + s_m^2} \tag{D.7}$$

u_{CRM} là độ không đảm bảo của CRM tiến hành từ chứng nhận;

s_m là độ lệch chuẩn của phép đo trên giá trị chuẩn được chứng nhận.

Bảng D.3 – Ví dụ về hiệu chuẩn nhiễu xạ tia X

Điểm hiệu chuẩn $-m_i$ μg	$(m_i - \bar{m})$	$(m_i - \bar{m})^2$	Cường độ I_i Số đếm/s	I_{pred} từ công thức hiệu chuẩn	Chênh lệch $I_{pred} - I_i$	$(I_{pred} - I_i)^2$
74	-97,17	9442,01	8,438	9,336	0,898	0,806
31	-140,17	19647,63	3,622	3,561	- 0,061	0,004
145	-26,17	684,87	7,87	18,871	1,001	1,002
155	-16,17	261,47	20,21	20,214	0,004	0,000
143	-28,17	793,55	19,00	18,603	- 0,397	0,158
146	-25,17	633,53	19,49	19,005	- 0,485	0,235
347	175,83	30916,19	44,97	46,000	1,030	1,060
214	42,83	1834,41	28,45	28,138	- 0,312	0,097
264	92,83	8617,41	35,12	34,853	- 0,267	0,071
212	40,83	1667,09	28,64	27,869	- 0,771	0,594
173	1,83	3,35	24,31	22,632	- 1,679	2,817
150	-21,17	448,17	18,42	19,543	1,123	1,260
Tổng		74 949,67			Tổng	8,11
Từ công thức đường hồi qui						
8,11	Tổng bình phương chênh lệch $\sum(I_{pred} - I_i)^2$					
0,900	RMS, $s_{c, res err}$					
0,134 3	Độ dốc, b , so với công thức					
6,704	$s_{c, res err} / b$					
171,17	Khối lượng điểm hiệu chuẩn trung bình, \bar{m}					
74 949,67	Tổng bình phương $\sum(m_i - \bar{m})^2$					

Bảng D.4 – Độ không đảm bảo dự kiến trong phân tích RCS để hiệu chuẩn XRD

Khối lượng đo m_{pred}	$(m_{\text{pred}} - \bar{m})^2$	Độ không đảm bảo u_c µg	Độ không đảm bảo tương đối %
25	21 364,69	7,842	31,37
50	14 682,17	7,582	15,16
100	5 065,17	7,192	7,19
150	448,17	6,997	4,66
300	16 597,17	7,658	2,55

D.4.2.4 Chương trình thử nghiệm thành thạo

Lựa chọn cách tham gia dài hạn vào chương trình thử nghiệm thành thạo có thể thu được những ước lượng về độ chệch của phương pháp từ các kết quả đó. Để ước lượng độ không đảm bảo của giá trị độ chệch của phương pháp, cần phải xem xét độ lệch chuẩn các kết quả khác nhau giữa các phòng thí nghiệm tính từ giá trị do nhà cung cấp thử nghiệm thành thạo ấn định. Để đảm bảo ước lượng thực tế, nên xem xét về giá trị tải lượng EL gần nhất hoặc bằng một phần ba đoạn dưới của dải nồng độ phân tích do nhà cung cấp thử nghiệm thành thạo cung cấp hơn là xem xét những giá trị ở khoảng trên của dải phân tích. Phương sai kết quả giữa các phòng thí nghiệm phải được kết hợp vào độ không đảm bảo của giá trị đã ấn định.

$$u_{mb} = \sqrt{s_{PT}^2 + \sigma_m^2} \quad (D.8)$$

Trong đó

σ_m là độ lệch chuẩn của phép đo từ giá trị ấn định thử thành thạo;

s_{PT} là độ không đảm bảo của các giá trị đã ấn định.

Nếu độ không đảm bảo của những giá trị ấn định không phải do người cung cấp thử nghiệm thành thạo cung cấp, thì có thể ước lượng từ độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm và những phòng tham gia khi sử dụng Công thức (D.9).

$$s_{PT} = \frac{s_T}{\sqrt{n}} \quad (D.9)$$

Trong đó

s_T là độ lệch chuẩn trung bình của các kết quả giữa phòng thí nghiệm tham gia thu được từ tài liệu hoặc từ báo cáo thử nghiệm thành thạo;

n là trung bình của các phòng thí nghiệm tham gia phép thử vòng.

TCVN 8945:2011

Tuy nhiên, trong phân tích RCS, độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm vào khoảng 15 % có thể đạt được một cách hợp lý ở khoảng 50 μg . Nếu 15 phòng thí nghiệm tham gia vào chương trình, σ_m sẽ phải khoảng 5 % hoặc ít hơn trước khi s_{PT} đóng góp nhiều hơn 1 % vào độ không đảm bảo đối với độ của chệch phương pháp.

D.4.3 Độ trôi thiết bị

Độ trôi của thiết bị được tính từ những biến động khác nhau về giá trị hiển thị trên màn hình được đo trước và sau khi phân tích mẫu. Đối với thiết bị IR, việc hiệu chuẩn không yêu cầu sự thay đổi trong thời gian phân tích để thiết lập những mẫu điển hình và cho hầu hết các thiết bị XRD, sự thay đổi ở màn hình thường là 2 % hoặc nhỏ hơn. Tuy nhiên, độ trôi thiết bị có thể do những kiểu thiết bị quá cũ. Khi việc hiệu chuẩn IR không được kiểm tra sau một thời gian hoặc cường độ của ống phát tia X bị giảm đáng kể so với giá trị ban đầu của nó.

D.5 Ước lượng độ không đảm bảo theo công thức Horwitz

Từ số liệu độ chụm giữa các phòng thí nghiệm, Công thức Horwitz được đề xuất như một phương pháp để ước lượng độ không đảm bảo phép đo RCS. Công thức Horwitz là một giá trị kỳ vọng thực nghiệm cho việc nói rộng trung bình các kết quả dựa trên số liệu thu được của chương trình thử nghiệm liên phòng trong Hiệp hội các Nhà phân tích hóa học chính thức ở Mỹ. Thử liên phòng thí nghiệm và thử nghiệm thành thạo có thể thu được độ chụm khác nhau bởi vì thử nghiệm thành thạo thường cho phép các phương pháp luận khác nhau. Công thức Horwitz cho hệ số phương sai (CV), tính bằng phần trăm, trong tiêu chuẩn này được thể hiện bằng

$$C_V = A.m^B \quad (D.10)$$

Trong đó

A, B là các hằng số;

m là mức nồng độ, tính bằng khối lượng của chất phân tích được lấy mẫu.

Tài liệu tham khảo [20] đề xuất tính phù hợp bình phương nhỏ nhất của Công thức Horwitz dạng tuyến tính như là công cụ hữu ích để phát hiện các hệ thống phân tích. Công thức Horwitz được chuyển tuyến tính bằng cách lấy logarit cả hai phía.

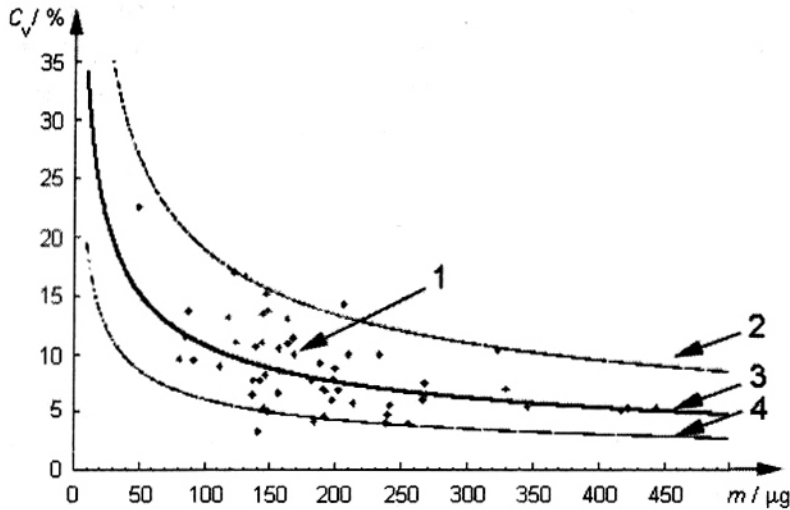
$$\log C_V = B \log m + \log A \quad (D.11)$$

Công thức tuyến tính có ưu điểm là sử dụng đơn vị phân tích của phép đo tốt hơn so với phần khối lượng yêu cầu bằng cách tiếp cận chuẩn khi sử dụng Công thức Horwitz; Nếu các hằng số trong công thức là phù hợp với đơn vị phân tích của hệ đo lường được sử dụng, công thức quay trở lại giá trị CV trung bình. Khi các hằng số A và B phù hợp với số liệu của chương trình thử nghiệm thành thạo của

Vương Quốc Anh, Chương trình Phân tích thành thạo cho vị trí làm việc (WASP) (WaSSP vòng 36 đến 49, 70) thì kết quả Công thức Horwitz thực nghiệm là:

$$C_V = 109,01m^{-0,5036} \tag{D.12}$$

Trong đó m là khối lượng, tính bằng microgram, Xem Hình D.1



CHÚ DẪN

- C_V Hệ số phương sai $C_V = 109,01 m^{-0,5036}$
- M Khối lượng
- 1 Độ lệch chuẩn liên phòng thí nghiệm của các kết quả do những người tham gia WASP sử dụng phương pháp phân tích trực tiếp trên cái lọc
- 2 Độ tin cậy trên 97,5 %
- 3 Đường cong Horwitz đã điều chỉnh
- 4 Độ tin cậy nhỏ hơn 97,5 %

Hình D.1–Hệ số phương sai, tính bằng phần trăm, đã dự đoán khi sử dụng các hệ số thu được từ công thức Horwitz tuyến tính cho kết quả của phòng thí nghiệm sử dụng phương pháp phân tích trực tiếp trên cái lọc

Cả hai phía của khoảng tin cậy 90 % được tính trên sai số chuẩn trong tính toán (SEE), $(s/\sqrt{n_p})\log m$, $\log C_V$, thu được từ công thức tuyến tính. Đối với những số liệu này $(s/\sqrt{n_p})\log m$, $\log C_V = 0,150 2$

$$C_V = 109,01(m^{-0,5036}) \times 10^{1,645(0,1502)} \quad \text{giới hạn trên 5 \%} \tag{D.13}$$

$$C_V = 136,34(m^{-0,5036})/10^{1,645(0,1502)} \quad \text{giới hạn dưới 5 \%} \tag{D.14}$$

Công thức thực nghiệm Horwitz phù hợp với các số liệu từ WASP là hoàn toàn hợp lý, nhưng đường cong ngoại suy có thể nhạy cảm với giá trị ngoại lai ở khối lượng cao và khối lượng thấp và các công thức giống như Horwitz đã biết dễ dàng đánh giá CV ở những nồng độ thấp. Tuy nhiên, công thức thực

TCVN 8945:2011

thí nghiệm được suy ra tương tự như công thức tính sai số Poisson, được sử dụng nhiều cho các phép đo XRD, nếu sai số đếm là nguồn đóng góp đầu tiên vào sai số phân tích.

$$C_V = 100Km^{-0.5} \quad (D.15)$$

Trong đó K là hằng số mà có trong lấy mẫu thông kê của các độ dốc hiệu chuẩn của các phòng thí nghiệm tham gia nghiên cứu. Tương tự với dự báo sai số Poisson chỉ ra rằng công thức phù hợp với các số liệu WASP có thể là hữu ích ở trong khoảng phân tích nơi mà nhiễu nền được coi là không quan trọng. Công trình khác được quan sát cho thấy khoảng 120 ppb (ng/g) CV đã đo của các giá trị có xu hướng giảm trong khoảng từ 20 % đến 25 % mặc dù công thức Horwitz có thể dự báo các giá trị cao hơn. CV trong phòng thí nghiệm thường là bằng một nửa đến hai phần ba độ chụm đo được giữa các phòng thí nghiệm trong thử liên phòng. Do đó, khi CVs giữa các phòng thí nghiệm gần nhau và vào khoảng 22 % (khoảng 25 μg dựa trên tính phù hợp của công thức như Horwitz) CVs trong phòng thí nghiệm gần bằng LOQ của phòng thí nghiệm.

D.6 Kết quả thử nghiệm thành thạo

Kết quả thử nghiệm thành thạo có thể đóng góp vào việc tính toán độ không đảm bảo và nếu hợp lý thì cũng được sử dụng để ước lượng độ không đảm bảo. Tuy nhiên có một vài xem xét sau:

- Khối lượng thấp nhất trong dải phân tích của mẫu thử nghiệm thành thạo thường cao hơn so với các khối lượng đo được trên các mẫu hàng ngày.
- Ngoại suy độ lệch chuẩn của các phép đo thấp hơn khối lượng mẫu thử nghiệm thành thạo thấp nhất không được khuyến nghị trừ khi các thử độ chụm bổ sung có thể kiểm tra lại mối quan hệ đã dự báo.

D.7 Báo cáo

Báo cáo độ không đảm bảo mở rộng với kết quả phân tích theo khối lượng là khả thi nhất. Nếu biết được thể tích mẫu thì kết quả phân tích có thể được báo cáo theo mg/m^3 . Để phân tích RCS, nhiều phòng thí nghiệm có thể đã không kiểm tra sự hiệu chuẩn dụng cụ lấy mẫu được sử dụng để lấy các mẫu, như vậy có thể không phù hợp với báo cáo tổng hợp giá trị độ không đảm bảo đo từ lấy mẫu và từ phân tích trong các trường hợp này. Nếu phù hợp, công bố độ không đảm bảo phải chỉ rõ là có hay không những đánh giá về độ không đảm bảo liên quan đến dụng cụ lấy mẫu hoặc cung cấp chỉ thị về độ lớn của độ không đảm bảo này một cách riêng biệt. Nếu phòng thí nghiệm sử dụng cùng quy trình được nêu chi tiết trong tiêu chuẩn này, họ có thể chỉ ra rằng nhiều đánh giá về dụng cụ lấy mẫu đã thu được từ các tiêu chuẩn này.

Trong các phép đo RCS, độ không đảm bảo thường được xác định bằng cách tiến hành các phép đo mẫu bụi trên cái lọc sử dụng chuẩn bụi là silic dioxid tinh thể tinh khiết. Trong các mẫu có cản trở đáng kể, báo cáo độ không đảm bảo nhỏ hơn so với dải thực tế của các kết quả phân tích. Khả năng cản trở

phải được ghi lại trong báo cáo và nếu phù hợp, phòng thí nghiệm phải bổ sung một bản công bố về cách báo cáo độ không đảm bảo bị ảnh hưởng.

Báo cáo các kết quả cần phải được hiệu chỉnh theo phần trăm silic dioxit tinh thể trong bột đã sử dụng để chuẩn bị các mẫu thử hiệu chuẩn.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006), Thống kê học – Từ vựng và ký hiệu – Phần 1: Thuật ngữ chung về thống kê và thuật ngữ dùng trong xác suất
- [2] ISO 4225:1994, Air quality – General aspects – Vocabulary
- [3] ISO 8518:2001, Workplace air – Determination of particulate lead and lead compounds – Flame or electrothermal atomic absorption spectrometric method
- [4] ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)
- [5] EN 1540:1998, Workplace atmospheres – Terminology
- [6] EN 15051, Workplace atmospheres – Measurement of the dustiness of bulk materials – Requirements and reference test methods
- [7] LEIDEL, N.A., BUSCH, K.A., LYNCH, J.R., editors. Occupational exposure sampling strategy manual. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Cincinnati, OH, 1977. 150 p. (Publication 77-173.) Available (2009-07-08) at: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/77-173>
- [8] NIOSH Method 7500, Silica, crystalline, by XRD (filter redeposition). In: NIOSH manual of analytical methods, 4th edition. DHHS (NIOSH), Cincinnati, OH, 2003, Issue 3. Available (2009-07-08) at: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/7500.pdf>
- [9] ELLER, P.M., CASSINELLI, M.E., editors. NIOSH manual of analytical methods, 4th edition, 3 vols (looseleaf). DHHS (NIOSH), Cincinnati, OH, Publication 94-113 (August, 1994), 1st Supplement Publication 96-135, 2nd Supplement Publication 98-119, 3rd Supplement 2003-154, Chapter E, Quality Assurance. Available (2009-07-08) at: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/chapter-e.pdf>
- [10] OSHA Method ID-142, Quartz and cristobalite in workplace atmospheres. Available (2009-07-08) at: <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id142/id142.pdf>
- [11] MSHA Quartz Analytical Method P-7, Infrared determination of quartz in respirable coal mine dust. Available (2009-07-08) at: <http://www.osha.gov/SLTC/silicacrystalline/p7/p7.html>
- [12] Eurachem Guide, The fitness for purpose of analytical methods – A laboratory guide to method validation and related topics. Available (2009-07-08) at: <http://www.eurachem.org/guides/valid.pdf>
- [13] Eurachem/CITAC Guide CG 4, Quantifying uncertainty in analytical measurement. Available (2009-07-08) at: <http://www.measurementuncertainty.org/mu/guide/index.html>
- [14] BGIA INSTITUTE FÜR ARBEITSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG. GESTIS–Analytical methods for chemical agents in workplaces [database]. BGIA, St Augustin. Available (2009-07-08) at: http://www.hvbg.de/e/bia/gestis/analytical_methods/index.html

- [15] MDHS 101, Crystalline silica in respirable airborne dusts – Direct on-filter analyses by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. Available (2009-07-08) at: <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs101.pdf>
- [16] BULLOCK, W.H., IGNACIO, J.S., editors. A strategy for assessing and managing occupational exposures, 3rd edition. American Industrial Hygiene Association Press, Fairfax, VA, 2006. 349 p. and CD-ROM
- [17] BARTLEY, D.L., SLAVEN, J.E., ROSE, M.C., ANDREW, M.E., HARPER, M. Uncertainty determination for non-destructive chemical analytical methods using field data and application to XRF analysis for lead. J. Occup. Environ. Hyg. 2007, 4, pp. 931-942
- [18] STACEY, P., KAUFFER, E., MOULUT, J.-C., DION, C., BEAUPARLANT, M., FERNANDEZ, P., KEY-SCHWARTZ, R., FRIEDE, B., WAKE, D., An international comparison of the crystallinity of calibration materials for the analysis of respirable α -quartz using x-ray diffraction and a comparison with results from the infrared KBr disc method. Ann. Occup. Hyg. 2009, 53, pp. 639-649
- [19] TALVITIE., N.A. Determination of quartz in the presence of silicates using phosphoric acid. Anal. Chem. 1951, 23, pp. 623-626
- [20] THOMPSON, M. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. Analyst 2000, 125, pp. 385-386
-