TCVN TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 12524:2018

ISO 17992:2013

Xuất bản lần 1

QUẶNG SẮT – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ASEN – PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ TẠO HYDRUA

Iron ores - Determination of arsenic content - Hydride generation atomic absorption spectrometric method

HÀ NỘI - 2018

Lời nói đầu

TCVN 12524:2018 hoàn toàn tương đương với ISO 17992:2013.

TCVN 12524:2018 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC102 *Quặng sắt* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Quặng sắt – Xác định hàm lượng asen – Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử tạo hydrua

Iron ores – Determination of arsenic content – Hydride generation atomic absorption spectrometric method

CẢNH BÁO: Tiêu chuẩn này có thể liên quan đến các vật liệu, thao tác và thiết bị có tính 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 đảm bảo 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 tạo hydrua để xác định hàm lượng asen trong quặng sắt.

Tiêu chuẩn này áp dụng cho dải hàm lượng asen từ 0,000 66 % (khối lượng) đến 0,020 15 % (khối lượng) trong quặng sắt nguyên khai, tinh quặng sắt và sắt kết khối, kể cả các sản phẩm thiêu kết.

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 1664 (ISO 7764), *Quặng sắt – Chuẩn bị mẫu thử đã sấy sơ bộ cho phép phân tích hóa*

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

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 8245 (ISO Guide 35), Chất chuẩn – Các nguyên tắc chung và các nguyên tắc thống kê để chứng nhận.

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

3 Nguyên tắc

Phân hủy phần mẫu thử bằng cách xử lý với acid clohydric và acid nitric. Phần cặn được xử lý bằng natri peroxit và natri cacbonat. Kali iodua khử As(V) thành As(III) và axit ascorbic che ảnh hưởng của sắt trong dung dịch. Tại nồng độ axit tối ưu khoảng 26 %, dung dịch và natri borohydride phản ứng để tạo ra khí asen hydrua. Sử dụng khí mang trơ để chuyển asen hydrua đến ống nguyên tử hóa bằng thạch anh. Thiết bị được cài đặt để đo các chất hấp thụ tại 197,3 nm. So sánh độ hấp thụ của dung dịch thử và các dung dịch đường chuẩn, bao gồm các chất chuẩn chứng nhận hoặc các chất chuẩn khác, để xác định hàm lượng asen.

4 Hoá chất, thuốc thử

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

Hóa chất, thuốc thử phải được lựa chọn hoặc tinh chế để giá trị trắng thấp nhất có thể.

4.1 Natri peroxit (Na_2O_2).

4.2 Natri cacbonat (Na_2CO_3), bột khô.

4.3 Natri bicacbonat ($NaHCO_3$).

4.4 Natri hydroxit (NaOH).

4.5 Oxit sắt (Fe_2O_3).

4.6 Asen trioxit (As_2O_3).

4.7 Acid clohydric, ρ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml.

4.8 Acid nitric, ρ 1,42 g/ml.

4.9 Acid clohydric, ρ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 1+1.

4.10 Acid clohydric, ρ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 2+98.

4.11 Acid clohydric, ρ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 12+88.

4.12 Dung dịch natri hydroxit, 40 g/l.

Hòa tan 2 g natri hydroxit vào 10 ml nước; pha loãng đến 50 ml.

4.13 Dung dịch natri borohydride, 8 mg/ml.

Hòa tan 0,5 g natri hydroxit vào 10 ml nước, sau đó hòa tan 0,8 g natri borohydride [$NaBH_4$ > 95 % (khối lượng)] trong cốc thử 50 ml có chứa dung dịch natri hydroxit; pha loãng đến 100 ml. Dung dịch này được chuẩn bị mới và sử dụng ngay.

4.14 Dung dịch kali iodua, 100 mg/ml.

Hòa tan 10 g kali iodua [KI > 98,5 % (khối lượng)] trong 20 ml nước. Pha loãng đến 100 ml.

4.15 Dung dịch axit ascorbic, 100 mg/ml.

Hòa tan 10 g axit ascorbic [$C_6H_8O_6$ > 99,5 % (khối lượng)] trong 20 ml nước. Pha loãng đến 100 ml. Dung dịch này được chuẩn bị mới và sử dụng ngay.

4.16 Dung dịch nền, 10 mg Fe/ml.

Hòa tan 1,43 g sắt oxit (4.5) [tinh khiết tối thiểu 99,99 % (khối lượng)] trong 30 ml axit clohydric (4.7). Cho bay hơi cho đến khi thu được dung dịch đặc đồng nhất, để nguội, cho vào 10 ml axit clohydric (4.9) và chuyển dung dịch vào bình định mức một vạch 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều

4.17 Dung dịch tiêu chuẩn asen A, 100 µg/ml.

Sấy vài trăm miligram asen trioxit [As_2O_3 > 99,95 % (khối lượng)] ở 105 °C trong 1 h. Hòa tan 0,132 g asen trioxit đã sấy khô trong 2 ml dung dịch natri hydroxit (4.12), cho vào 30 ml nước, trung hòa bằng axit clohydric (4.10), sử dụng chất chỉ thị metyl da cam (4.21), và cho vào 4 g natri bicacbonat (4.3). Pha loãng bằng nước trong bình định mức đến 1 000 ml và lắc đều.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn asen A chứa 100 µg asen.

4.18 Dung dịch tiêu chuẩn asen B, 1 µg/ml.

Chuyển 10 ml dung dịch tiêu chuẩn asen A (4.17) vào bình định mức 1 L, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn asen B chứa 1 µg asen.

4.19 Dung dịch tiêu chuẩn asen C, 0,1 µg/ml.

Chuyển 10 ml dung dịch tiêu chuẩn asen B (4.18) vào bình định mức 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn asen C chứa 0,1 µg asen.

4.20 Metyl da cam, chất chỉ thị.

4.21 Dung dịch metyl da cam, 1 mg/ml.

Hòa tan 0,10 g metyl da cam trong 20 ml nước. Pha loãng đến 100 ml.

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ thường sử dụng trong phòng thử nghiệm, bao gồm pipet một vạch và các bình định mức một vạch phù hợp với các quy định tương ứng của TCVN 7151 (ISO 648) và TCVN 7153 (ISO 1042), và các thiết bị, dụng cụ sau:

5.1 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, được trang bị đèn catot rỗng asen hoặc đèn phóng điện không điện cực.

CẢNH BÁO: Phải tuân thủ các hướng dẫn của nhà sản xuất để tránh các nguy cơ gây nổ khi đốt và tắt ngọn lửa acetylen và có thể bị bỏng do lò điện nóng. Phải mang kính màu an toàn khi máy quang phổ hấp thụ nguyên tử đang hoạt động. Phải đảm bảo thông gió tốt cho ngọn lửa để tránh độc hại do asen hydrua.

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

a) Độ nhạy tối thiểu: Độ hấp thụ của dung dịch đường chuẩn có nồng độ cao nhất (xem 7.4.3) ít nhất là 0,25.

b) Độ tuyến tính: Độ dốc của đường chuẩn bao trùm 20 % dải nồng độ phía trên (biểu thị bằng sự thay đổi độ hấp thụ) không nhỏ hơn 0,7 của giá trị độ dốc ở 20 % dải nồng độ phía dưới khi xác định theo cùng phương pháp.

c) Độ ổn định tối thiểu: Độ lệch chuẩn của độ hấp thụ của dung dịch đường chuẩn có nồng độ cao nhất và của dung dịch đường chuẩn zero, được tính từ số lượng đủ các phép đo lặp lại, phải nhỏ hơn tương ứng 1,5 % và 0,5 % giá trị trung bình độ hấp thụ của dung dịch đường chuẩn có nồng độ cao nhất.

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

Các thông số có thể thay đổi với từng loại thiết bị. Các thông số nêu trong Phụ lục B đã được sử dụng tốt trong một vài phòng thử nghiệm và có thể sử dụng làm hướng dẫn. Sử dụng ngọn lửa không khí-acetylen hoặc lò điện có khả năng đạt đến nhiệt độ từ 900 °C đến 1 000 °C.

5.2 Máy tạo hydrua, máy bơm mẫu liên tục hoặc không liên tục tạo hidrua.

Ví dụ về máy bơm mẫu liên tục tạo hidrua được thể hiện trên Hình 1, và ví dụ về máy bơm mẫu không liên tục tạo hidrua được thể hiện trên Hình 2.

5.3 Ống nguyên tử hóa bằng thạch anh (Loại T).

Ví dụ về ống nguyên tử hóa bằng thạch anh được thể hiện trên Hình 3.

5.4 Lò múp.

5.5 Chén zirconi, có dung tích tối thiểu 25 ml.

5.6 Pipet.

5.7 Bình định mức và chai bảo quản.

5.8 Nguồn cấp khí mang, khí trơ.

6 Lấy mẫu và các mẫu thử

6.1 Mẫu phòng thử nghiệm

Để phân tích, sử dụng mẫu phòng thử nghiệm có cỡ hạt –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 ôxy hoá, sử dụng cỡ hạt –160 µm.

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

6.2 Chuẩn bị mẫu thử sấy sơ bộ

Trộn đều mẫu phòng thử nghiệm và tiến hành lấy các mẫu đơn, từ đó lấy ra mẫu thử sao cho đảm bảo tính đại diện cho toàn bộ mẫu trong vật chứa. Sấy mẫu thử ở 105 °C ± 2 °C như quy định trong TCVN 1664 (ISO 7764). (Đây là mẫu thử sấy sơ bộ).

7 Cách tiến hành

7.1 Số lượng các phép xác định

Tiến hành phân tích độc lập ít nhất hai phép xác định lặp lại trên cùng 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 tiếp theo nào không bị ảnh hưởng bởi (các) kết quả trước. Riêng đối với phương pháp phân tích 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 Phần mẫu thử

Lấy vài mẫu đơn, cân khoảng 0,5 g mẫu thử đã sấy sơ bộ theo 6.2, chính xác đến 0,000 1 g.

7.3 Phép thử trắng và phép thử kiểm tra

Trong mỗi loạt thử, tiến hành phép thử trắng và phép phân tích chất chuẩn chứng nhận cùng loại với mẫu quặng song song với các phép phân tích (các) mẫu quặng dưới cùng các điều kiện thử. Mẫu thử sấy sơ bộ của chất chuẩn chứng nhận được chuẩn bị theo quy định tại 6.2.

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

Khi tiến hành phân tích cùng một lúc một vài mẫu của cùng loại quặng, có thể dùng chung kết quả phân tích của chất chuẩn chứng nhận.

Chất chuẩn chứng nhận phải cùng loại với mẫu đem phân tích và tính chất của hai vật liệu phải đủ giống nhau để đảm bảo rằng trong cả hai trường hợp không có thay đổi đáng kể trong quy trình phân tích. Khi không có sẵn chất chuẩn chứng nhận thì có thể sử dụng chất chuẩn.

7.4 Phép xác định

7.4.1 Phân hủy phần mẫu thử

Chuyển phần mẫu thử vào cốc thử 250 ml. Tẩm ướt bằng vài mililit nước, sau đó thêm 30 ml acid clohydric (4.7) và 1 ml axit nitric (4.8). Đậy cốc bằng nắp kính đồng hồ và gia nhiệt nhẹ cho đến khi phần mẫu thử được phân hủy. Gia tăng nhiệt và duy trì ngay dưới điểm sôi, cho đến khi không còn xuất hiện sự tan. Để dung dịch bay hơi đến gần khô, để nguội, cho vào 10 ml axit clohydric (4.9), và hòa tan muối. Chuyển dung dịch thu được vào bình định mức 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

7.4.2 Xử lý cặn

Nếu thấy có cặn trong dung dịch, có thể xử lý bằng cách lọc dung dịch qua giấy lọc trung bình vào cốc thử 250 ml. Cẩn thận dùng đũa thủy tinh có đầu bịt cao su để loại bỏ các hạt bám dính và cho vào bộ lọc, rửa ba lần bằng axit clohydric loãng (4.10), sau đó rửa bằng nước nóng cho đến khi không còn sắt. Chuyển giấy lọc và cặn vào chén zirconi. Giữ lại phần lọc. Sấy và tạo tro giấy lọc và cặn tại nhiệt độ thấp. Cho hỗn hợp 0,2 g natri peroxit (4.1) và 0,4 g natri cacbonat (4.2) vào phần cặn, gia nhiệt nhẹ, sau đó nung trong lò ở 700 °C trong 10 min. Để nguội, hòa tan khối chảy đã nguội với 5 ml axit clohydric (4.10), và chuyển vào phần lọc đã giữ lại.

Phần mẫu thử được lấy và cân nhanh để tránh sự hấp thụ ẩm lại. Trong quá trình bay hơi có thể mở hé nắp kính đồng hồ.

7.4.3 Xử lý dung dịch thử

Chuyển một lượng thích hợp dung dịch này (xem Bảng 1) hoặc dung dịch chất chuẩn chứng nhận vào bình định mức một vạch 100 ml, cho các lượng vừa đủ dung dịch nền (4.16) sao cho các hàm lượng sắt có trong dung dịch thử vừa đạt đến 1,5 mg/ml, sau đó cho vào 10 ml dung dịch axit ascorbic (4.15), 10 ml dung dịch kali iodua (4.14), và axit clohydric (4.11) đến vạch mức và lắc đều. Để yên dung dịch trong 3 h, sau đó sử dụng cho các phép xác định. Cùng lúc tiến hành xác định phần mẫu thử trắng.

Bảng 1 – Hướng dẫn pha loãng dung dịch thử

Dải hàm lượng asen, %	Lượng lấy từ 100 ml ml
0,000 66 đến 0,001	20
0,001 đến 0,01	10
0,01 đến 0,020 15	2

CHÚ THÍCH: Việc pha loãng sẽ thu được các hàm lượng asen nằm trong dải của các dung dịch đường chuẩn. Đối với các thiết bị có độ nhạy cao, các phần dung dịch thử nhỏ hơn có thể là thích hợp hơn. Tránh các phần dung dịch ít hơn 2 ml bằng cách pha loãng sơ bộ. Xử lý dung dịch thử trắng tương tự.

7.4.4 Chuẩn bị bộ các dung dịch đường chuẩn

Từ dung dịch tiêu chuẩn asen C (4.19), chuẩn bị các dung dịch đường chuẩn như sau:

Dùng pipét, chuyển 0 ml, 0,1 ml, 0,5 ml, 1 ml, 3 ml, 4 ml, 6 ml, 10 ml, 20 ml, 30 ml, và 40 ml dung dịch tiêu chuẩn asen C (4.19) vào các bình định mức một vạch 100 ml tương ứng. Cho vào 15 ml dung dịch nền (4.16) và 10 ml dung dịch axit ascorbic (4.15) và 10 ml dung dịch kali iodua (4.14) vào từng bình, sau đó cho axit clohydric (4.11) vào các bình đến vạch mức và lắc đều. Để yên dung dịch trong 3 h, sau đó sử dụng cho các phép xác định.

CHÚ THÍCH 1: Giới hạn phát hiện của phương pháp thử có thể khác nhau vì có sự khác nhau giữa các thiết bị (các máy quang phổ hấp thụ nguyên tử và các máy tạo hydrua). Đối với các thiết bị có độ nhạy cao, có thể sử dụng dung dịch đường chuẩn có hàm lượng asen thấp.

CHÚ THÍCH 2: Khi đã biết hàm lượng asen trong mẫu nằm trong dải nhất định nào đó, thì bộ các dung dịch đường chuẩn có thể khác nhau nhằm đưa ra các kết quả tốt trong phạm vi dải hàm lượng đó.

7.4.5 Điều chỉnh máy quang phổ hấp thụ nguyên tử

Tối ưu hóa độ nhạy của thiết bị theo qui định tại 5.1. Đặt bước sóng đối với asen (193,7 nm) và bố trí vị trí ống thạch anh để nhận được độ hấp thụ cực tiểu. Lắp thiết bị, bộ chuyển đổi, các đầu nối của bộ tạo hydrua và điều chỉnh theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Đốt ngọn lửa thích hợp hoặc gia nhiệt lò điện đến nhiệt độ phù hợp. Sau vài phút gia nhiệt sơ bộ, điều chỉnh dòng khí mang đến tốc độ dòng thích hợp. Điều chỉnh các thông số tương quan để nhận được độ hấp thụ cực đại trong khi bơm dung dịch đường chuẩn (7.4.4) có hàm lượng asen cao nhất (không nhỏ hơn 0,25).

7.4.6 Phép đo độ hấp thụ nguyên tử

Phun dung dịch đường chuẩn và dung dịch thử hoặc các dung dịch thử pha loãng theo thứ tự độ hấp thụ tăng dần, bắt đầu từ dung dịch thử trắng hoặc dung dịch thử trắng pha loãng và dung dịch đường chuẩn zero. Khi nhận được tín hiệu ổn định cho từng dung dịch, ghi lại các số đọc. Phun các dung dịch thử hoặc các dung dịch thử pha loãng vào các điểm thích hợp trong dãy các dung dịch đường chuẩn và ghi lại các số đọc. Phun nước giữa mỗi lần phun dung dịch đường chuẩn và dung dịch thử. Lặp lại phép đo ít nhất hai lần.

Nhận được độ hấp thụ thực của từng dung dịch đường chuẩn bằng cách trừ đi độ hấp thụ trung bình của dung dịch đường chuẩn zero. Theo cách tương tự, nhận được độ hấp thụ thực của từng dung dịch thử hoặc dung dịch thử pha loãng bằng cách trừ đi độ hấp thụ của dung dịch thử trắng tương ứng.

Xây dựng đường chuẩn bằng cách vẽ các giá trị độ hấp thụ thực của dung dịch đường chuẩn theo các nồng độ asen, tính bằng microgam trên mililit (dung dịch thử hoặc, nếu dung dịch thử pha loãng là dung dịch thử cuối cùng).

Tính chuyển các số đọc độ hấp thụ thực của dung dịch thử cuối cùng sang microgam asen trên mililit theo đường chuẩn.

Bằng các số đọc nồng độ, thực hiện phép tính từ các độ hấp thụ để kiểm tra độ tuyến tính của đường chuẩn và giá trị phép thử trắng.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính phần trăm khối lượng của hàm lượng asen

Phần trăm khối lượng asen, w_{Cs}, tính bằng phần trăm, lấy đến số thập phân thứ tư đối với các kết quả cao hơn 0,001 %, và lấy đến số thập phân thứ năm đối với các kết quả thấp hơn 0,001 % sử dụng Công thức (1):

$$W_{As}(\%) = \frac{C \times V}{m_1} \times 10^{-7} \quad (1)$$

trong đó

W_{As} là phần trăm khối lượng asen trong mẫu thử, tính bằng phần trăm;

C là nồng độ asen trong dung dịch thử cuối cùng, tính bằng mg/ml;

V là thể tích asen trong dung dịch thử cuối cùng (V = 100), tính bằng mililit;

m_1 là khối lượng của mẫu thử có trong 100 ml dung dịch thử cuối cùng (xem 7.4.5), tính bằng gam, theo Công thức (2).

$$m_1 = \frac{m \times V_1}{100} \quad (2)$$

trong đó

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

V_1 là thể tích dung dịch thử, tính bằng mililit;

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 công thức hồi quy sau:

$$R_d = 0{,}729X^2 + 0{,}277\,9X + 0{,}000\,007 \quad (3)$$

$$P = 1{,}627\,9X^2 + 0{,}419\,3X + 0{,}000\,09 \quad (4)$$

$$\sigma_d = -0{,}260\,4X^2 + 0{,}099\,3X + 0{,}000\,002 \quad (5)$$

$$\sigma_L = -0{,}581\,4X^2 + 0{,}149\,8X + 0{,}000\,03 \quad (6)$$

trong đó

X là phần trăm khối lượng asen trong mẫu thử đã sấy sơ bộ, tính bằng phần trăm;

– trong cùng phòng thử nghiệm [Công thức (3) và (5)]: trung bình số học của các giá trị lặp lại;

– giữa các phòng thử nghiệm [Công thức (4) và (6)]: trung bình số học của kết quả cuối cùng (8.2.5) của hai phòng thử nghiệm;

R_d là sai số cho phép trong phạm vi một phòng thử nghiệm;

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

σ_d là độ lệch chuẩn trong phạm vi một phòng thử nghiệm;

σ_L là độ lệch chuẩn giữa các phòng thử nghiệm;

8.2.2 Xác định kết quả phân tích

Sau khi tính được các kết quả lặp lại độc lập theo Công thức (1), so sánh với giới hạn kết quả lặp lại độc lập (R_d), sử dụng quy trình nêu trong Phụ lục A, và thu được kết quả cuối cùng của phòng thử nghiệm (xem 8.2.5).

8.2.3 Độ chụm giữa các phòng thử nghiệm

Độ chụm giữa các phòng thử nghiệm được sử dụng để xác định sự phù hợp các kết quả cuối cùng của hai phòng thử nghiệm báo cáo. Giả thiết rằng hai phòng thử nghiệm tiến hành cùng quy trình như mô tả tại 8.2.2.

Tính đại lượng sau:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \qquad (6)$$

trong đó

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

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

μ_{12} là giá trị trung bình của các kết quả thử nghiệm.

Thay μ_{12} cho X trong Công thức (6) và tính P.

Nếu $|\mu_1 - \mu_2| \leq P$, kết quả cuối cùng là phù hợp.

8.2.4 Kiểm tra độ đúng

Độ đúng của phương pháp phân tích phải được kiểm tra bằng cách sử dụng chất chuẩn chứng nhận (CRM) hoặc chất chuẩn (RM) (xem đoạn thứ tư của 7.3). Tính kết quả phân tích (μ_c) đối với RM/CRM sử dụng các quy trình nêu tại 8.1 và 8.2, rồi so sánh với giá trị chuẩn hoặc giá trị chứng nhận A_c. Có hai khả năng:

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

trong đó

μ_c là kết quả phân tích đối với CRM/RM;

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

c là giá trị phụ thuộc vào loại chất chuẩn CRM/RM đã sử dụng.

Các chất chuẩn chứng nhận sử dụng cho mục đích này phải được chuẩn bị và chứng nhận theo TCVN 8245:2008 (ISO/IEC Guide 35:2006).

Đối với CRM/RM do chương trình thử nghiệm giữa các phòng thử nghiệm chứng nhận, tính C như sau:

$$C = 2\sqrt{\frac{s^2c}{N_c} + \sigma^2 L + \frac{\sigma^2 d}{n}} \qquad (8)$$

trong đó

sc là độ lệch chuẩn của các giá trị trung bình phòng thử nghiệm (từng số liệu để tính độ lệch chuẩn là số liệu trung bình trong phòng thử nghiệm chứng nhận) của CRM/RM;

Nc là số lượng các phòng thử nghiệm chứng nhận;

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

Đối với các CRM chỉ do một phòng thử nghiệm chứng nhận, tính C như sau:

$$C = \sqrt{2\sigma^2 L + \frac{\sigma^2 r}{n}} \qquad (9)$$

Tránh sử dụng các CRM chỉ do một phòng thử nghiệm chứng nhận, trừ khi biết được giá trị chứng nhận không có độ chệch.

8.2.5 Tính kết quả cuối cùng

Kết quả cuối cùng là trung bình số học của các giá trị phân tích được chấp nhận đối với mẫu thử, hoặc được xác định theo quy định tại Phụ lục A. Trung bình số học của các giá trị phân tích được chấp nhận, nếu hàm lượng asen lớn hơn hoặc bằng 0,001 % thì tính đến số thập phân thứ sáu và làm tròn đến số thập phân thứ tư như sau:

a) nếu số thập phân thứ năm nhỏ hơn 5 thì bỏ đi và giữ nguyên số thập phân thứ tư;

b) nếu số thập phân thứ năm bằng 5 và số thập phân thứ sáu khác 0, hoặc số thập phân thứ năm lớn hơn 5 thì tăng số thập phân thứ tư lên một đơn vị;

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

Trung bình số học của các giá trị phân tích được chấp nhận, nếu hàm lượng asen nhỏ hơn 0,001 % thì tính đến số thập phân thứ bảy và làm tròn đến số thập phân thứ năm như sau:

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

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

8.3 Tính hàm lượng oxit

Hàm lượng oxit, biểu thị bằng phần trăm, tính theo Công thức (10):

$$w_{Al_2O_3} = 1{,}3203 \times w_{Al} \qquad (10)$$

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử gồm các thông tin sau:

a) tên và địa chỉ phòng thử nghiệm;

b) ngày báo cáo thử;

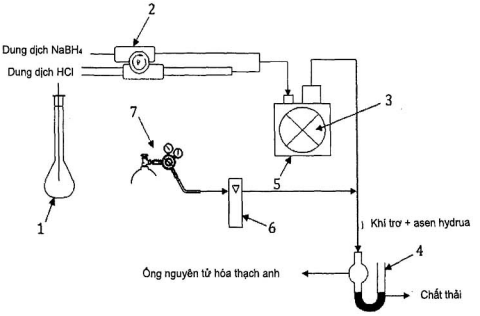
c) viện dẫn tiêu chuẩn này;

d) các chi tiết cần thiết để nhận biết mẫu;

e) kết quả phân tích;

f) số tham chiếu của phiếu kết quả;

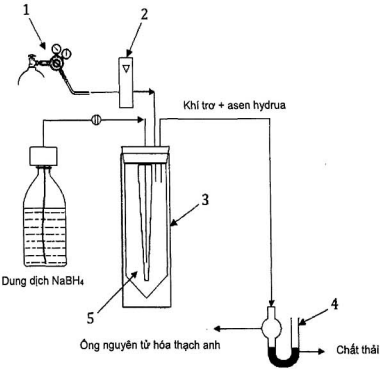
g) bất kỳ các đặc điểm đã ghi nhận trong quá trình xác định và các thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này có thể ảnh hưởng đến kết quả thử đối với mẫu thử hoặc (các) chất chuẩn chứng nhận.



CHÚ DẪN

1 dung dịch mẫu
2 máy bơm
3 cuộn phản ứng
4 bộ tách khí-chất lỏng
5 ống phản ứng
6 lưu lượng kế
7 khí mang (khí trơ)

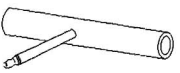
Hình 1 – Ví dụ về máy bơm mẫu liên tục tạo hydrua



CHÚ DẪN

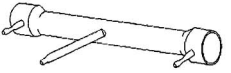
1 khí mang (khí trơ)
2 lưu lượng kế
3 bình phản ứng
4 bộ tách khí-chất lỏng
5 dung dịch mẫu

Hình 2 – Ví dụ về máy bơm mẫu không liên tục tạo hydrua



Khí trơ + asen hydrua

phù hợp khi gia nhiệt bằng ngọn lửa



Khí trơ + asen hydrua

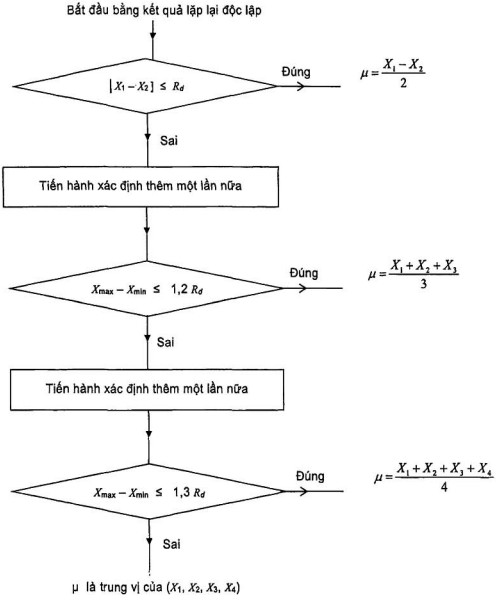
phù hợp khi gia nhiệt bằng lò điện

Hình 3 – Ví dụ về ống nguyên tử hóa thạch anh (hai loại)

Phụ lục A

(quy định)

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



X_d dung sai cho phép trong phạm vi một phòng thử nghiệm (độ lặp lại)

Hình A.1 – Sơ đồ quy trình chấp nhận giá trị phân tích đối với mẫu thử

Phụ lục B

(tham khảo)

Thông số của một số loại thiết bị

Các thiết bị có thể có các thông số khác nhau. Các thông số sau đây đã được sử dụng tốt trong một vài phòng thử nghiệm và có thể sử dụng làm hướng dẫn.

a) Tổ hợp của bộ bơm mẫu liên tục tạo hydrua và đèn đốt không khí acetylen

– Áp suất khí mang	325 kPa
– Đèn catot rỗng	10 mA
– Tốc độ dòng không khí	6 l/min
– Tốc độ dòng acetylen	1,5 l/min
– Tốc độ bơm dung dịch natri borohydrua	2 ml/min
– Tốc độ bơm dung dịch thử	6 ml/min

b) Tổ hợp của bộ bơm mẫu không liên tục tạo hydrua và đèn đốt không khí acetylen

– Áp suất khí mang	250 kPa
– Đèn catot rỗng	8 mA
– Dòng điện phụ	8 mA
– Tốc độ dòng không khí	11 l/min
– Tốc độ dòng acetylen	2,5 l/min

c) Tổ hợp của bộ bơm mẫu liên tục tạo hydrua và lò điện

– Áp suất khí mang	325 kPa
– Đèn catot rỗng	50 ml/min
– Đèn phóng điện không điện cực	380 mA
– Nhiệt độ ống thủy tinh thạch anh	900 °C
– Tốc độ bơm quay	120 U/min

d) Tổ hợp của bộ bơm mẫu không liên tục tạo hydrua và lò điện

– Áp suất khí mang	250 kPa
– Đèn catot rỗng	50 ml/min
– Đèn phóng điện không điện cực	380 mA
– Nhiệt độ ống thủy tinh thạch anh	900 °C

Phụ lục C
(tham khảo)

Nguồn gốc của các công thức độ lặp lại và sai số cho phép

Các Công thức trong 8.2.1 được rút ra từ những kết quả thử của chương trình phân tích quốc tế tiến hành trong ISO/WD 17992 thực hiện trên năm mẫu quặng sắt do 10 phòng thử nghiệm của năm quốc gia tham gia.

Xử lý theo đồ họa các dữ liệu độ chụm được nêu trong Phụ lục D.

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

Bảng C.1 – Phần trăm khối lượng asen trong các mẫu thử

Mẫu	Hàm lượng asen, % (khối lượng)
Quặng sắt #1	0,000 05
ASCRM007	0,000 5
JSS804–2	0,001 9
629–1	0,023
YSB14722	0,105

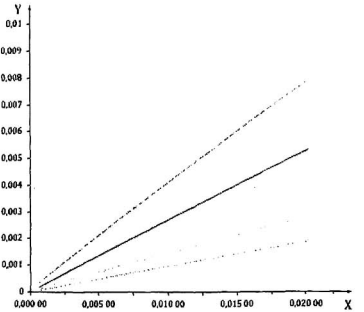
CHÚ THÍCH 1: Báo cáo của chương trình thử nghiệm quốc tế và phân tích thống kê các kết quả (Tài liệu ISO/TC102/SC2 2 N 1906E, Tháng Tư 2010) được lưu tại Ban thư ký ISO/TC102/SC2.

CHÚ THÍCH 2: Phân tích thống kê được trình bày phù hợp với các nguyên tắc của TCVN 6910-2 (ISO 5725-2).

Phụ lục D

(tham khảo)

Số liệu độ chụm thu được từ các chương trình phân tích quốc tế



CHÚ DẪN

X phần trăm khối lượng asen, %

Y độ chụm, %

R_d

P

σ_d

σ_L

CHÚ THÍCH: Hình D.1 là đồ thị biểu thị các công thức trong 8.2.1.

Hình D.1 – Tương quan bình phương tối thiểu của độ chụm theo hàm lượng asen X