

TCVN 8507-3:2010
ISO/TS 13899-3:2005

Xuất bản lần 1

**THÉP - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MOLYPDEN, NIOBI VÀ
VONFRAM TRONG THÉP HỢP KIM - PHƯƠNG PHÁP
QUANG PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ PLASMA CẢM ỨNG-
PHẦN 3: XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG VONFRAM**

*Steel – Determination of Mo, Nb and W contents in alloyed steel –Inductively coupled
plasma atomic emission spectrometric method –
Part 3: Determination of W content*

Lời nói đầu

TCVN 8507-3:2010 hoàn toàn tương với ISO 13899-3:2005.

TCVN 8507-3:2010 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 17 *Thép* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Thép - Xác định hàm lượng molybden, niobi và vonfram trong thép hợp kim - Phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng - Phần 3: Xác định hàm lượng vonfram

Steel – Determination of Mo, Nb and W contents in alloyed steel – Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method – Part 3: Determination of W content

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng vonfram trong thép bằng máy quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng.

Phương pháp này áp dụng được cho hàm lượng vonfram trong phạm vi 0,1 % (khối lượng) và 20 % (khối lượng).

2 Tài liệu viện dẫn

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

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

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

TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung.*

TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo. Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập.*

TCVN 8507-3:2010

TCVN 6910-3:2001 (ISO 5725-3:1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo. Phần 3: Các thước đo trung gian độ chụm của phương pháp đo tiêu chuẩn.*

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.*

3 Nguyên tắc

Mẫu được hoà tan trong một hỗn hợp axit clohydric, nitric và flohydric và bốc khói bằng hỗn hợp axit pecloric và photphoric. Axit flohydric và một nguyên tố nội chuẩn (nếu sử dụng) được thêm vào và dung dịch được pha loãng tới thể tích đã định. Dung dịch được lọc và được phun vào một máy quang phổ phát xạ nguyên tử plasma được ghép cảm ứng (ICP) và cường độ tia sáng phát ra từ nguyên tố được đo cùng lúc với tia sáng phát ra từ nguyên tố nội chuẩn.

Phương pháp sử dụng một sự hiệu chuẩn dựa trên một nền tạo từ các dung dịch tiêu chuẩn gần phù hợp với mẫu và gần sát với phạm vi hàm lượng vonfram dự tính xung quanh nồng độ gần đúng của vonfram trong mẫu sẽ phân tích. Việc này triệt tiêu những cản trở của nền và tạo ra độ chính xác cao, ngay cả đối với thép hợp kim cao ở đó sự cản trở quang phổ có thể rất mạnh. Tuy nhiên, tất cả mọi sự cản trở phải được giữ ở mức thấp nhất, do vậy, điều cơ bản là máy quang phổ sử dụng phải thoả mãn các chỉ tiêu về tính hiệu quả được quy định trong phương pháp đối với các vạch phổ phân tích đã chọn.

4 Thuốc thử

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

4.1 Axit flohydric, HF, 40% (khối lượng), $\rho = 1,14$ g/ml

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

4.3 Axit nitric, HNO₃, $\rho = 1,40$ g/ml

4.4 Axit photphoric, H₃PO₄, $\rho = 1,70$ g/ml, dung dịch pha loãng 1 + 1

4.5 Axit pecloric, HClO₃, $\rho = 1,54$ g/ml, dung dịch pha loãng 1 + 1

4.6 Hỗn hợp axit tạo khói: Trộn đều 100 ml axit photphoric (4.4) và 300 ml axit pecloric (4.5)

4.7 Dung dịch nội chuẩn, 1000 mg/l

Chọn một nguyên tố phù hợp để được thêm vào như nội chuẩn và pha một dung dịch 1000 mg/l. Nguyên tố nội chuẩn được chọn

- Phải tinh khiết,

- Phải không có trong mẫu, và
- Không gây cản trở bước sóng phân tích cũng như bước sóng nguyên tố nội chuẩn không bị cản trở bởi các nguyên tố trong dung dịch phân tích.

Nguyên tố nội chuẩn phải hoà tan trong các axit sử dụng và phải không gây ra kết tủa. Hơn thế nữa, trạng thái kích thích của vạch phổ phân tích và vạch phổ nguyên tố nội chuẩn phải tương đồng.

4.8 Dung dịch tiêu chuẩn vonfram, 1000 mg/l

Dùng cân có độ chính xác 0,001g, cân 0,5 g vonfram tinh khiết cao (tối thiểu 99,95 % (khối lượng)) và hoà tan trong một hỗn hợp gồm 10 ml axit clohydric (4.1) và 20 ml axit nitric (4.3). Làm nguội, chuyển hết dung dịch vào bình định mức bằng nhựa 500 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch này chứa 1 mg vonfram.

Không được phép sử dụng dung dịch chuẩn vonfram đã pha trước do các bên thứ hai cung cấp.

4.9 Dung dịch tiêu chuẩn vonfram, 100 mg/l

Dùng micropipet có chia vạch, chuyển 25 ml dung dịch tiêu chuẩn vonfram (4.8) vào bình định mức nhựa 250 ml. Thêm 5 ml axit flohydric (4.1) và 10 ml axit nitric (4.3). Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch này chứa 0,1 mg W.

CHÚ THÍCH: Thuận tiện hơn cả là sử dụng dung dịch đậm đặc hơn, nếu không có micropipet được định cỡ với thể tích phù hợp. Tuy nhiên, các dung dịch này cần được chuẩn bị cho từng loạt phân tích nhằm tránh khả năng kết tủa.

4.10 Dung dịch tiêu chuẩn các nguyên tố cản trở và nguyên tố nền

Pha chế các dung dịch tiêu chuẩn cho từng nguyên tố có trong mẫu phân tích với hàm lượng không quá 1% (khối lượng). Sử dụng các nguyên tố tinh khiết hoặc các oxit có hàm lượng vonfram nhỏ hơn 10 µg/g. Các dung dịch tiêu chuẩn được công nhận lưu hành trên thị trường có thể được sử dụng nếu hàm lượng vonfram nhỏ hơn so với chỉ số nêu trên.

CHÚ THÍCH: Nếu thêm vào một lượng lớn một nguyên tố (ví dụ sắt), thuận lợi hơn cả là sử dụng kim loại tinh khiết và cân một lượng chính xác (xem 7.3 và 7.4). Trong trường hợp này, sử dụng phương pháp hoà tan đã miêu tả trong 7.1.2.

5 Thiết bị, dụng cụ

Bình và pipet nhựa sử dụng phải được định cỡ phù hợp với TCVN 7151 (ISO 648) hoặc TCVN 7153 (ISO 1042).

Dụng cụ phòng thí nghiệm thông dụng và

TCVN 8507-3:2010

5.1 Máy quang phổ phát xạ nguyên tử, được trang bị với một thiết bị plasma được ghép cảm ứng (ICP) và một hệ thống ống phun mù chịu axit flohydric.

Khi sử dụng đầu phun bằng chất dẻo politetrafloroetylen (PTFE), nên cho vào một chất hoạt động bề mặt để tăng cường tính thấm ướt trong ống phun và buồng phun mù. Tuy nhiên, những ống phun hiện đại thông thường được chế tạo bằng chất dẻo có tính thấm ướt tốt hơn so với PTFE (như là trường hợp bằng ống phun sapphire) và do vậy có thể không cần dùng chất hoạt động bề mặt.

Máy quang phổ ICP-ES sử dụng coi như thoả đáng nếu sau khi tối ưu hoá theo 7.2.1 đến 7.2.4, nó đạt các yêu cầu về tính hiệu quả nêu trong 5.1.2 đến 5.1.4.

Máy quang phổ có thể là kiểu phân tích đồng thời hoặc kiểu phân tích liên tiếp. Kiểu liên tiếp có thể được sử dụng hoặc là có hoặc là không có mẫu nội chuẩn. Tuy nhiên, nếu sử dụng máy quang phổ liên tiếp có mẫu nội chuẩn, nó phải được gắn với bộ chỉnh hợp để cho phép đo đồng thời vạch phổ của mẫu nội chuẩn.

5.1.1 Vạch phổ phân tích

Tiêu chuẩn này không quy định bất cứ một vạch phổ phát xạ riêng biệt nào. Điều bắt buộc là mỗi một phòng thí nghiệm nghiên cứu một cách cẩn thận vạch phổ /những vạch phổ sẵn có trong thiết bị của mình để tìm ra một vạch thích hợp nhất nhằm bảo đảm độ nhạy và không có sự cản trở.

Tuy nhiên, trong Bảng 1 đưa ra một gợi ý cùng với những cản trở có thể.

Những vạch phổ đối với nguyên tố nội chuẩn phải được lựa chọn phù hợp với 4.7.

**Bảng 1 – Ví dụ vạch phổ phân tích và những vạch phổ dành cho
nguyên tố nội chuẩn**

Nguyên tố	Bước sóng nm	Những cản trở có thể
W	207,91	Cr, V, Mo
Sr (như nguyên tố nội chuẩn)	407,77	
Sc (như nguyên tố nội chuẩn)	363,07	
Cd (như nguyên tố nội chuẩn)	214,44	

5.1.2 Độ phân giải thực nhỏ nhất của máy quang phổ

Tính toán chiều rộng băng phổ, theo điều A.1, đối với bước sóng sử dụng kể cả vạch phổ của nguyên tố nội chuẩn. Chiều rộng băng phổ phải nhỏ hơn 0,030 nm.

5.1.3 Độ chính xác ngắn hạn nhỏ nhất

Tính toán độ chính xác ngắn hạn nhỏ nhất theo điều A.2. Độ sai lệch tiêu chuẩn tương đối không được vượt quá 0,5 % cường độ trung bình tuyệt đối hoặc cường độ tỷ đối cho các nồng độ 100 đến 1000 lần LOD (5.1.4) mg/l. Đối với các nồng độ 10 đến 100 lần LOD, RSD phải không quá 5 %.

5.1.4 Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

Tính toán LOD và LOQ cho vạch phổ phân tích sử dụng, theo điều A.3. Các trị số phải thấp hơn các trị số trong Bảng 2.

Bảng 2 - Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

Nguyên tố	LOD mg/l	LOQ mg/l
W	1	5

5.2 Cốc politetrafloroetylen (PTFE)

5.3 Bình định mức polipropylen 100 ml

6 Lấy mẫu

Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu theo TCVN 1811 (ISO 14284).

7 Cách tiến hành

7.1 Chuẩn bị mẫu phân tích

7.1.1 Dùng cân có độ chính xác 0,0005 g, cân một khối lượng mẫu phân tích phù hợp với Bảng 3 và chuyển vào một cốc PTFE.

Bảng 3 – Khối lượng mẫu phân tích

Hàm lượng dự tính % (khối lượng)	Khối lượng mẫu phân tích g
0,1 đến 5	0,5
trên 5 đến 20	0,1

7.1.2 Cho vào 10 ml axit clohydric (4.2), 2 ml axit nitric (4.3) và 5 ml axit flohydric (4.1). Đun cho tan hoàn toàn. Phải làm sao để tất cả kết tủa tạo ra trên thành cốc được rửa hết xuống bằng cách sử

TCVN 8507-3:2010

dụng một đĩa thủy tinh có đầu bọc cao su. Thêm 20 ml hỗn hợp axit tạo khói (4.6) và đun cho đến khi axit pecloric bắt đầu bốc khói. Tiếp tục bốc khói trong 2 min đến 3 min (khói trắng cần phải ở trên đỉnh cốc PTFE).

7.1.3 Làm nguội dung dịch và thêm vào 10 ml nước để hoà tan muối. Một số cặn có thể còn lại chưa hoà tan. Thêm vào 2 ml HF (4.1). Đun nóng từ từ trong 20 min, khi đó cặn sẽ tan hoàn toàn.

7.1.4 Làm nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng và chuyển dung dịch vào bình định mức polipropylene 100 ml (5.3). Nếu nội chuẩn được sử dụng, thêm vào 1 ml dung dịch nội chuẩn (4.7). Một khuyến cáo mạnh mẽ rằng một vài loại hệ thống tự động được sử dụng khi thêm nội chuẩn vào, vì đó là một điều hết sức quan trọng cho nên thể tích thêm vào là chính xác giống nhau cho từng bình định mức.

7.1.5 Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

7.1.6 Lọc tất cả dung dịch qua giấy lọc định lượng chảy trung bình. Bỏ 2 ml đến 3 ml dung dịch đầu.

7.2 Chuẩn bị cho phép đo phổ

7.2.1 Trước mỗi phép đo, bật máy ICP và để cho máy nóng lên theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

7.2.2 Tối ưu hoá thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

7.2.3 Chuẩn bị phần mềm để đo cường độ, trị số trung bình và độ lệch tiêu chuẩn tương đối của vạch phổ đã chọn.

7.2.4 Nếu một nội chuẩn được sử dụng, chuẩn bị phần mềm để tính tỷ lệ giữa cường độ nguyên tố phân tích và cường độ nguyên tố nội chuẩn. Cường độ nguyên tố nội chuẩn phải được đo đồng thời với cường độ nguyên tố phân tích.

7.2.5 Kiểm tra các yêu cầu tính hiệu quả của thiết bị được nêu trong 5.1.2 đến 5.1.4.

7.3 Phân tích sơ bộ dung dịch mẫu phân tích

Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn, K_2 hoặc K_{20} , tương ứng với hàm lượng vonfram 2% (khối lượng) hoặc 20 % (khối lượng) và nền phù hợp với dung dịch mẫu phân tích. Chuẩn bị đồng thời dung dịch tiêu chuẩn thí nghiệm trắng, K_0 , chuẩn bị theo cùng cách như dung dịch làm đường chuẩn nhưng không có vonfram.

7.3.1 Sử dụng pipet, thêm:

- 10 ml dung dịch tiêu chuẩn vonfram (4.8) vào bình định mức 100 ml (5.3) đánh dấu K_2 (tương ứng với hàm lượng W 2 % (khối lượng)) hoặc
- 20 ml dung dịch tiêu chuẩn vonfram (4.8) vào bình định mức 100 ml (5.3) đánh dấu K_{20} (tương ứng với hàm lượng W 20 % (khối lượng)).

7.3.2 Đối với tất cả các nguyên tố nền, có nồng độ trên 1% (khối lượng) trong mẫu chưa xác định, sử dụng dung dịch tiêu chuẩn (4.10) thêm vào cùng một lượng các nguyên tố nền (tới % gần nhất) vào

các mẫu K_2 hoặc K_{20} . Hãy nhớ tính toán khối lượng mẫu hiện tại (0,5 hay 0,1 g). Đồng thời thêm dung dịch nội chuẩn (4.7) nếu nó được sử dụng.

7.3.3 Thêm tất cả các nguyên tố nền như trong 7.3.2 vào một bình định mức polipropylene 100 ml (5.3) được đánh dấu K_0 . Đồng thời dung dịch nội chuẩn (4.7) nếu nó được sử dụng.

7.3.4 Thêm 20 ml hỗn hợp axit tạo khói (4.6) vào hai bình định mức, pha loãng bằng nước và lắc kỹ.

7.3.5 Đo cường độ tuyệt đối hoặc tỷ đối cho dung dịch K_0 và K_2 hoặc K_{20} .

7.3.6 Đo cường độ tuyệt đối hoặc tỷ đối cho dung dịch phân tích, T_n .

7.3.7 Tính nồng độ gần đúng trong dung dịch mẫu phân tích bằng nội suy giữa cường độ tuyệt đối và tỷ đối của dung dịch K_0 và K_2 hoặc K_{20} .

7.4 Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn cho việc khoanh vùng, K_{Ln} và K_{Hn}

Đối với mỗi một mẫu, n , chuẩn bị hai mẫu chuẩn nền phù hợp, K_{Ln} và K_{Hn} , với nồng độ vonfram trong K_{Ln} hơi thấp hơn và trong K_{Hn} hơi cao hơn so với nồng độ trong mẫu chưa xác định như được miêu tả trong 7.4.1 và 7.4.2.

7.4.1 Sử dụng kết quả nhận được trong 7.3.7 và tính khối lượng gần đúng của W , m_s (ra mg), trong 0,1 g (hoặc 0,5 g) khối lượng mẫu chưa xác định đã hoà tan. Dùng pipet chia độ, thêm gần đúng $m_{Ln} = (m_s - 0,05 \times m_s)$ dung dịch tiêu chuẩn vonfram (4.8) hoặc (4.9) vào một cốc PTFE được đánh dấu K_{Ln} , và $m_{Hn} = (m_s + 0,05 \times m_s)$ vào cốc thứ hai được đánh dấu K_{Hn} .

7.4.2 Đối với tất cả các nguyên tố nền có hàm lượng trên 1 % (khối lượng) trong mẫu chưa xác định, sử dụng dung dịch tiêu chuẩn (4.10), thêm vào cùng những lượng các nguyên tố nền (tới % gần nhất) vào các mẫu K_{Ln} và K_{Hn} .

7.5 Phân tích dung dịch thử

7.5.1 Đo cường độ tuyệt đối hoặc cường độ tỷ đối của vạch phổ phân tích bắt đầu bằng dung dịch tiêu chuẩn thấp nhất K_{Ln} . Tiếp tục với dung dịch mẫu thử, T_n và sau đó với dung dịch tiêu chuẩn cao nhất K_{Hn} . Lập lại quá trình này ba lần và tính cường độ trung bình I_{Ln} , I_{Hn} cho dung dịch tiêu chuẩn thấp nhất và cao nhất và I_T cho dung dịch thử tương ứng.

7.5.2 Vẽ các cường độ đo được I_{Ln} và I_{Hn} so với lượng W , m_{Ln} và m_{Hn} , trong dung dịch chuẩn. Xác định hàm lượng W , m_W , trong dung dịch thử bằng phép nội suy cường độ I_T đo được trong phạm vi I_{Ln} và I_{Hn} .

8 Tính toán kết quả

8.1 Phương pháp tính

Hàm lượng vonfram, w_W , biểu thị bằng phần trăm khối lượng, được tính bằng công thức sau:

$$w_w = \frac{m_w \times 0,1}{m}$$

Trong đó:

m_w là khối lượng vonfram trong dung dịch phân tích, tính bằng miligram,;

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

8.2 Độ chụm

Việc kiểm tra độ chụm của phương pháp này được 7 phòng thí nghiệm thực hiện, với 9 mức vonfram, mỗi phòng thí nghiệm xác định ba kết quả cho từng mức vonfram (xem chú thích 1 và 2).

CHÚ THÍCH 1: Hai trong ba xác định được thực hiện trong những điều kiện có độ lặp lại như đã định rõ trong TCVN 6910-1 (ISO 5725-1); nghĩa là một nhân viên với cùng dụng cụ, điều kiện thao tác giống hệt nhau, cùng mẫu chuẩn và một phạm vi thời gian ngắn nhất.

CHÚ THÍCH 2: Kết quả xác định thứ ba được thực hiện tại một thời điểm khác (ở một ngày khác) cũng do chính nhân viên như trong Chú thích 1, sử dụng cùng dụng cụ nhưng với hiệu chuẩn mới.

Các mẫu thử sử dụng được thống kê trong Phụ lục B.

Kết quả được xử lý bằng phương pháp thống kê phù hợp với TCVN 6910 (ISO 5725), Phần 1,2 và 3.

Các dữ liệu nhận được cho thấy có sự tương quan logarit giữa hàm lượng vonfram và giới hạn độ lặp lại (r) hoặc giới hạn độ tái lập (R và R_w) của kết quả thử (xem chú thích 3) như đã được tóm tắt trong Bảng 4. Biểu diễn bằng đồ thị các dữ liệu được trình bày trong hình C.1.

CHÚ THÍCH 3: Từ hai kết quả thu được trong ngày 1, sử dụng phương pháp quy định trong TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), tính được độ lặp lại (r) và độ tái lập (R). Từ kết quả đầu tiên trong ngày 1 và kết quả có được trong ngày 2, sử dụng phương pháp quy định nêu trong TCVN 6910-3 (ISO 5725-3), tính được độ tái lập trong phạm vi phòng thí nghiệm (R_w).

Bảng 4 - Kết quả giới hạn độ lặp lại và giới hạn độ tái lập

Hàm lượng vonfram % (khối lượng)	Giới hạn độ lặp lại % (khối lượng) r	Giới hạn độ tái lập % (khối lượng)	
		R	R_w
0,100	0,002 2	0,005 0	0,013 6
0,200	0,003 6	0,007 4	0,021 0
0,500	0,006 7	0,012 4	0,037 2
1,00	0,010 7	0,018 4	0,057 4
2,00	0,017 2	0,027 3	0,088 5
5,00	0,032 2	0,045 9	0,156 9
10,00	0,051 7	0,067 9	0,242 1
20,00	0,083 0	0,100 6	0,373 3

9 Báo cáo thử

Báo cáo thử phải bao gồm các nội dung sau:

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

Phụ lục A

(Quy định)

Phương pháp dùng để xác định tiêu chuẩn thiết bị**A.1 Xác định độ phân giải thực của máy quang phổ**

Độ phân giải là tùy thuộc vào định nghĩa lý thuyết, nhưng đánh giá thực tế thông thường bao gồm quét một bước sóng ngang qua vạch phổ quan tâm, vẽ mặt cắt (profin), phép đo chiều rộng pik tại một nửa chiều cao pik và tính độ phân giải sang nanomet. Một ví dụ được trình bày trong Hình A.1.

A.2 Độ chính xác ngắn hạn nhỏ nhất

Một thông số quan trọng để đánh giá sự phù hợp của thiết bị đối với việc xác định cho trước là tính ổn định ngắn hạn của tín hiệu phát ra, cụ thể là sự gần giống nhau giữa các trị số thu được trên cùng một dung dịch mẫu phân tích khi các phép đo lặp lại liên tiếp.

Nó là độ lệch tiêu chuẩn của các kết quả trung bình, được biểu thị bằng phần trăm nồng độ (độ lệch tiêu chuẩn tương đối, RSD).

Thực hiện 10 phép đo liên tục trên cùng một dung dịch và tính độ lệch tiêu chuẩn tương đối.

A.3 Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOD)

Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng đại diện hai thông số cho một phương pháp phân tích. Cả hai đều được tính từ độ lệch tiêu chuẩn của độ lặp lại.

Chuẩn bị hai dung dịch có chứa nguyên tố phân tích quan tâm ở mức nồng độ zero và mức tương ứng, gấp mười lần giới hạn phát hiện. Các dung dịch này đồng thời phải có nồng độ các axit, các thuốc thử nung chảy và các nguyên tố nền tương tự như những nguyên tố trong mẫu sẽ được phân tích.

Phun dung dịch "không" trong 10 s và lấy 10 số ghi tại những thời điểm tích hợp định trước. Sau đó thực hiện giống hệt cho dung dịch chứa 10 lần giới hạn phát hiện.

Từ những số ghi cường độ, tính cường độ trung bình X_{10} , X_0 và độ lệch tiêu chuẩn của mẫu chuẩn "không" s_0 .

Tính cường độ trung bình thực (X_{n10}) cho dung dịch với 10 lần giới hạn phát hiện dùng công thức sau:

$$X_{n10} = X_{10} - X_0$$

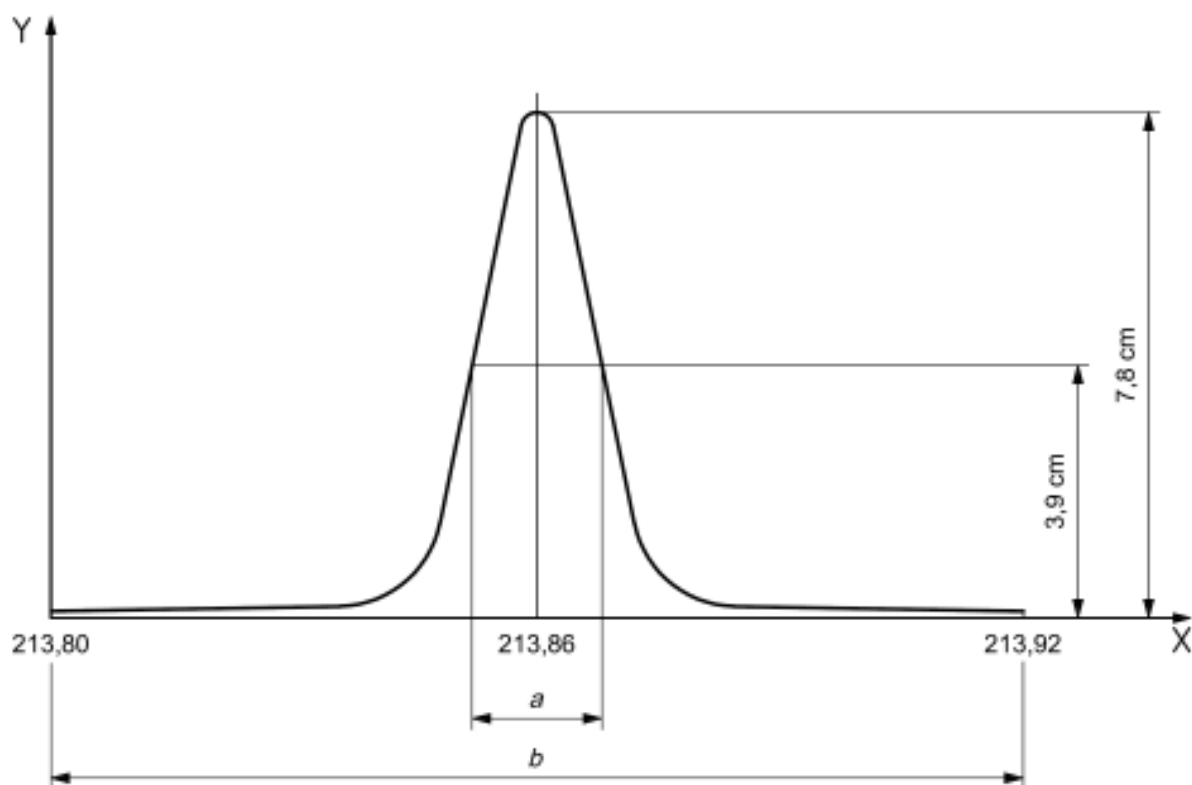
Tính giới hạn phát hiện bằng phương trình sau:

$$LOD = 3 \times s_0 \times \frac{\rho_{10}}{X_{n10}}$$

Trong đó ρ_{10} là nồng độ, tính bằng mg/ml, của dung dịch có nồng độ ở 10 lần giới hạn phát hiện.

Giới hạn định lượng khi đó được tính như sau :

$$LOQ = 5 \times LOD$$



$$\text{Độ phân giải} = (213,92 - 213,80) \times \frac{2}{15} = 0,016 \text{ nm}$$

CHÚ DẪN:

X Bước sóng đối với kẽm, nm

Y Cường độ, đo theo đơn vị bất kỳ

a Chiều rộng nửa pic = 2 cm

b Cửa sổ pic = 15 cm

Hình A.1 - Ví dụ cách tính toán độ phân giải thực

Phụ lục B

(Tham khảo)

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

Bảng 4 là kết quả nhận được từ sự thử nghiệm phân tích quốc tế tiến hành trong năm 2002 trên 9 mẫu thử ở 4 quốc gia gồm 7 phòng thí nghiệm thực hiện.

Kết quả của sự thử nghiệm được báo cáo trong tài liệu ISO/TC17/SC 1/N 1364, 2002-08-30.

Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm được nêu trong Phụ lục C.

Các mẫu thử sử dụng và kết quả nhận được được trình bày trong Bảng B.1 và tương ứng trong B.2.

Bảng B.1 - Các mẫu phân tích sử dụng tại phòng thí nghiệm quốc tế

Mẫu	Thành phần hoá học								
	% (khối lượng)								
	W	Si	Cr	Mn	Mo	Co	V	Ti	Khác
NBS 364	0,10	-	-	0,3	0,5	0,2	0,1	0,2	Cu 0,2
NBS 362	0,20	0,4	0,3	0,1	-	0,3	-	-	Cu 0,5; Ni 0,6
JK 22B	0,48	0,1	-	0,9	-	-	-	-	-
SRM 153 ^a	1,76	0,3	4	0,2	9	8,5	2	-	-
ES 153 ^a	4,3	0,6	4	0,4	3	-	8	-	-
ES 454 ^a	5,5	0,4	4	0,4	4,5	-	4	-	-
ES 447 ^a	9,4	0,4	4	0,4	3,5	10	3	-	-
ES 152 ^a	10,0	0,4	5	0,4	2	8	5	-	-
ES 425 ^a	18,0	0,4	4	0,4	-	-	1	-	-
^a Không được công nhận									

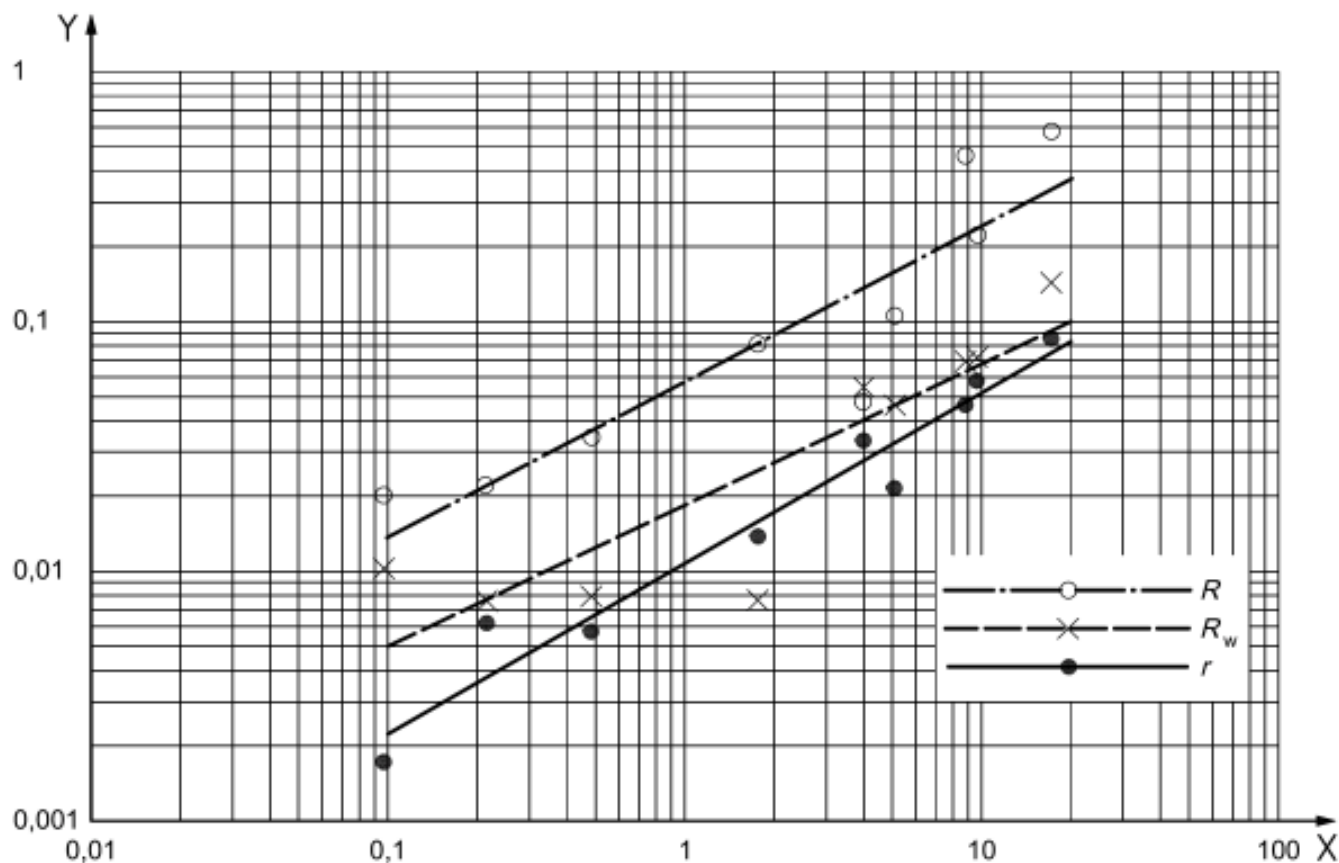
Bảng B.2 - Kết quả nhận được trong sự thử nghiệm quốc tế.

Mẫu	Hàm lượng vonfram			Dữ liệu về độ chụm		
	% (khối lượng)			% (khối lượng)		
	Công nhận	Tìm được	Tìm được	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập	
		$w_{N,1}$	$w_{N,2}$	r	R	R_w
NBS 364	0,10	0,0963	0,0968	0,001 7	0,019 6	0,010 2
NBS 362	0,20	0,2155	0,2153	0,006 2	0,021 9	0,007 6
JK 22B	0,48	0,4895	0,4837	0,005 7	0,032 7	0,008 0
SRM 153 ^a	1,76	1,768	1,764	0,013 8	0,081 6	0,007 6
ES 153 ^a	4,3	4,045	4,007	0,033 5	0,047 1	0,054 7
ES 454 ^a	5,5	5,194	5,107	0,021 5	0,107 9	0,046 1
ES 447 ^a	9,4	8,885	8,816	0,046 1	0,460 9	0,069 3
ES 152 ^a	10,0	9,786	9,670	0,057 7	0,222 7	0,071 9
ES 425 ^a	18,0	17,057	17,206	0,0085 3	0,573 0	0,145 1
$w_{N,1}$: Trung bình trong ngày $w_{N,2}$: Trung bình khác ngày ^a Không được công nhận						

Phụ lục C

(Tham khảo)

Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm



CHÚ GIẢI:

X hàm lượng vonfram, % (khối lượng)

Y độ chụm, %

$$\lg r = 0,638 \, 1 \lg \bar{w}_w - 1,196 \, 5$$

$$\lg R_w = 0,566 \, 7 \lg \bar{w}_w - 1,734 \, 8$$

$$\lg R = 0,625 \, 1 \lg \bar{w}_w - 1,241 \, 2$$

Trong đó $\bar{w}_w$ là hàm lượng vonfram trung bình, biểu thị ra phần trăm khối lượng, tính được từ ba lần xác định trong mỗi phòng thí nghiệm.

Hình C.1 – Mối tương quan logarit giữa hàm lượng vonfram w_w và giới hạn độ lặp lại (r) hoặc giới hạn độ tái lập R_w và R