

**TCVN 8624:2010
ISO 15633:2009**

Xuất bản lần 1

**QUẶNG SẮT – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NIKEN –
PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ
NGUYÊN TỬ NGỌN LỬA**

*Iron ores – Determination of nickel –
Flame atomic absorption spectrometric method*

HÀ NỘI – 2010

Lời nói đầu

TCVN 8624:2010 hoàn toàn tương đương với ISO 15633:2009.

TCVN 8624:2010 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 niken – Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

*Iron ores – Determination of nickel –
Flame atomic absorption spectrometric method*

CẢNH BÁO: Tiêu chuẩn này có thể liên quan đến các vật liệu, thao tác và thiết bị nguy hại. Tiêu chuẩn này không đề cập những vấn đề về an toàn liên quan đến việc sử dụng chúng. Trách nhiệm của người sử dụng tiêu chuẩn này là phải thiết lập các quy tắc phù hợp về sức khỏe, an toàn và xác định các giới hạn cho phép trước khi sử dụng.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa để xác định hàm lượng niken trong quặng sắt.

Phương pháp này áp dụng cho dải hàm lượng niken từ 0,001 % (khối lượng) đến 0,1 % (khối lượng) trong quặng sắt nguyên khai, tinh quặng sắt và sắt kết khối, kể cả các sản phẩm thiêu kết.

Phương pháp này không phải là phương pháp trọng tài.

2 Tài liệu viện dẫn

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

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

TCVN 4851 (ISO 3696) Nước dùng để phân tích trong phòng thí 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 8625 (ISO 3082) Quặng sắt – Quy trình lấy mẫu và chuẩn bị mẫu.

3 Nguyên tắc

TCVN 8624:2010

Phân hủy phần mẫu thử bằng cách xử lý với axit clohydric, axit nitric

Phần lớn sắt trong nước lọc được loại bỏ bằng cách chiết với 4-metylpentan-2-one.

Nung cạn, sau đó loại bỏ silic bằng cách xử lý với axit flohydric và axit sulfuric, để bay hơi. Nung cạn với hỗn hợp natri cacbonat và natri tetraborat, sau đó hòa tan bằng axit clohydric, và gộp với dung dịch chính.

Phun dung dịch vào ngọn lửa của máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa sử dụng đèn đốt không khí/acetylen.

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

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 của TCVN 4851 (ISO 3696).

4.1 Natri cacbonat (Na_2CO_3), bột khan.

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

4.3 Lithi tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), bột khan.

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

4.5 Axit clohydric, ρ từ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 2+1.

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

4.7 Axit clohydric, ρ từ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml, pha loãng 2+100.

4.8 Axit nitric, ρ 1,4 g/ml.

4.9 Axit nitric, ρ 1,4 g/ml, pha loãng 1+1.

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

4.11 Axit sulfuric, ρ từ 1,84 g/ml.

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

4.13 4-metylpentan-2-one, (metyl isobutyl keton, MIBK)

4.14 Dung dịch niken tiêu chuẩn A, 100 μg Ni/ml.

Hòa tan 0,1 000 g kim loại niken [độ tinh khiết lớn hơn 99,5 % (khối lượng)] (xem chú thích tại 4.15) trong 30 ml axit nitric (4.9). Sau đó làm nguội, chuyển một một cách định lượng vào bình định mức dung tích 1 000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

4.15 Dung dịch niken tiêu chuẩn B, 10 µg Ni/ml.

Chuyển 100,0 ml dung dịch niken tiêu chuẩn A (4.14) vào bình định mức dung tích 1 000 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

CHÚ THÍCH: Độ tinh khiết của kim loại thể hiện trong giấy chứng nhận thường không tính đến sự có mặt của khí hấp thụ như oxy, cacbon monoxit, v.v...

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ thường dùng trong phòng thí nghiệm, bao gồm pipet một vạch, bình định mức phù hợp với các quy định về độ chính xác của TCVN 7151 (ISO 648) và TCVN 7153 (ISO 1042), và các thiết bị, dụng cụ sau:

5.1 Chén platin, dung tích 25 ml

5.2 Lò múp.

5.3 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, có đầu đốt không khí/axetylen.

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

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

- Độ nhạy tối thiểu:** độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ cao nhất (xem 7.4.4) ít nhất là 0,3.
- Độ tuyến tính:** độ dốc của đường chuẩn bao trùm 20 % dải nồng độ phải trên của nồng độ (biểu thị bằng sự thay đổi độ hấp thụ) không nhỏ hơn 0,7 của giá trị độ dốc ở 20 % dải nồng độ phía dưới khi xác định theo cùng phương pháp.
- Độ ổn định tối thiểu:** độ lệch chuẩn của độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ cao nhất và độ lệch chuẩn của dung dịch hiệu chuẩn zero, được tính từ số lượng đủ lớn các phép đo lặp lại tương ứng, phải nhỏ hơn 1,5 % và 0,5 % của giá trị trung bình độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ cao nhất.

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

CHÚ THÍCH: Thông số thiết bị có thể thay đổi với từng loại. Các thông số sau đã được sử dụng tốt trong nhiều phòng thí nghiệm và có thể sử dụng như các hướng dẫn.

– Dòng đèn catốt rỗng niken, mA	10
– Bước sóng, nm	232,0
– Tốc độ dòng không khí, L/min	10

TCVN 8624:2010

– Tốc độ dòng axetylen, L/min 2,5

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

6 Lấy mẫu và mẫu thử

6.1 Mẫu phòng thí nghiệm

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

Đảm bảo mẫu trong lọ niken/crom không bị nghiền nhỏ.

6.2 Chuẩn bị mẫu thử đã sấy sơ bộ

Trộn đều mẫu phòng thí nghiệm và tiến hành lấy các mẫu đơn, từ đó lấy ra các mẫu thử sao cho đảm bảo tính đại diện cho toàn bộ mẫu trong thùng. Sấy mẫu thử ở $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ theo TCVN 1664 (ISO 7764). (Đây là mẫu thử đã sấy sơ bộ).

7 Cách tiến hành

7.1 Số phép xác định

Tiến hành phân tích độc lập ít nhất hai phép xác định trên 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 ngoại suy nào không bị ảnh hưởng bởi các kết quả trước. Riêng đối với phương pháp phân tích cụ thể này, điều kiện này hàm ý là việc lặp lại quy trình được thực hiện do cùng người thao tác tại thời điểm khác hoặc do một người thao tác khác, kể cả việc hiệu chuẩn lại thích hợp trong mỗi trường hợp.

7.2 Phần mẫu thử

Lấy một số mẫu đơn, cân khoảng 1 g mẫu thử đã sấy sơ bộ theo 6.2, chính xác đến 0,000 2 g.

Thao tác lấy mẫu và cân phần mẫu thử phải nhanh để tránh hấp thụ ẩm lại.

7.3 Phép thử trắng và phép thử kiểm tra

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

kiện. Mẫu thử đã sấy sơ bộ của mẫu chuẩn được chứng nhận phải được chuẩn bị như quy định tại 6.2.

Mẫu chuẩn được chứng nhận phải cùng loại với mẫu phân tích và tính chất của hai vật liệu phải gần giống nhau để đảm bảo, trong cả hai trường hợp không cần thiết có thay đổi đáng kể trong quy trình phân tích. Nếu không có sẵn mẫu chuẩn được chứng nhận thì có thể sử dụng một mẫu chuẩn (xem 8.2.4).

Khi thực hiện phân tích một số mẫu cùng lúc, có thể sử dụng giá trị phép thử trắng cho một lần thử, với điều kiện sử dụng cùng quy trình và sử dụng cùng chai thuốc thử.

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

7.4 Phép xác định

7.4.1 Phân hủy phần mẫu thử

Chuyển phần mẫu thử (7.2) vào cốc thành cao 250 ml, tắm ướt bằng vài mililit nước, sau đó thêm 25 ml axit clohydric (4.4), đặt cốc bằng nắp kính đồng hồ và gia nhiệt dung dịch trên bếp điện phẳng trong 1 h điều chỉnh để nhiệt độ trong cốc thử chứa một lượng tương đương axit sulfuric (4.11) ở 100 °C.

Nếu sau khi phân hủy một lượng cặn không tan lớn, tiếp tục gia nhiệt trên bếp điện phẳng ở vùng nhiệt độ cao hơn nhưng không để sôi dung dịch.

Sau khi gia nhiệt, thể tích của dung dịch phải giảm xuống còn khoảng 10 ml.

Thêm 5 ml axit nitric (4.8) và 0,2 ml axit sulfuric (4.12), phân rã trong 15 min và làm bay hơi dung dịch đến khô hoàn toàn.

Nếu mẫu thử có hàm lượng bari đáng kể, có thể không cần thêm axit sulfuric (4.12)

Đậy nắp kính đồng hồ, tránh để clorua bay hơi. Trong khi làm bay hơi, mở hé nắp kính.

Thêm 20 ml axit clohydric (4.6), và gia nhiệt nhẹ để hòa tan muối. Để nguội, rửa nắp kính đồng hồ và thành cốc, và lọc qua giấy lọc định lượng có chứa bột giấy (từ 0,3 g đến 0,4 g khối lượng khô) vào cốc dung tích 200 ml. Cần thận lấy tất cả các hạt bám dính khỏi cốc bằng đũa bịt cao su hoặc giấy lọc ướt, rửa giấy bằng axit clohydric ẩm (4.7) cho đến khi giấy lọc không còn vết sắt, sau đó rửa bằng ba hoặc bốn lần nước ấm. Giữ lại phần lọc và nước rửa cho vào cốc 200 ml làm dung dịch chính. Chuyển giấy lọc và cặn vào chén platin (5.1).

7.4.2 Loại bỏ sắt

Gia nhiệt dung dịch chính và làm bay hơi đến khô hoàn toàn. Hòa tan muối trong 15 ml axit clohydric (4.5) và chuyển vào phễu chiết 200 ml. Tia rửa cốc bằng 20 ml axit clohydric (4.5) và chuyển phần nước rửa vào phễu.

Thêm 50 ml 4-metylpentan-2-one (4.13) vào phễu và lắc trong 1 min. Để tách thành hai lớp và tháo phần dung dịch phía dưới vào cốc 200 ml ban đầu. Rửa lớp hữu cơ bằng cách thêm 10 ml axit clohydric (4.5) vào phễu và lắc trong 30 s. Để tách thành hai lớp và tháo phần dung dịch phía dưới vào cốc 200 ml gộp vào phần dung dịch lấy đầu tiên. Loại bỏ lớp chất hữu cơ.

Gia nhiệt nhẹ dung dịch và loại bỏ hết 4-metylpentan-2-one trong dung dịch. Sau đó thêm 5 ml axit nitric (4.8) và làm bay hơi đến khô. Hòa tan muối trong 20 ml axit clohydric (4.6).

7.4.3 Xử lý cặn

Làm khô và đốt giấy lọc trong chén platin (5.1) ở nhiệt độ thấp (từ 500 °C đến 800 °C) và nung cặn. Để nguội, làm ẩm bằng 1 đến 2 giọt nước và thêm 3 giọt axit sulfuric (4.11) và thêm 5 ml axit flohydric (4.10). Làm bay hơi từ từ để loại bỏ silic dioxit và tiếp tục gia nhiệt để loại bỏ axit sulfuric. Nung ở 800 °C trong vài phút và sau đó để nguội. Thêm 1,2 g hỗn hợp gồm 0,8 g natri cacbonat (4.1) và 0,4 g natri tetraborat (4.2) để tạo cặn và lắc. Gia nhiệt từ từ trong vài phút, sau đó gia nhiệt ở 1000 °C khoảng 15 min trong lò múp (5.2) hoặc trên đầu đốt khí nén một khoảng thời gian đủ để làm khối tan chảy trong suốt.

Có thể sử dụng liti tetraborat (4.3) thay cho natri tetraborat (4.2). Trong trường hợp này phải thay natri tetraborat trong dung dịch hiệu chuẩn (7.4.4) và dung dịch tạo ngọn lửa (7.4.5) bằng liti tetraborat.

Làm nguội chén, thêm 10 ml axit clohydric (4.6) và gia nhiệt nhẹ để hòa tan khối chảy. Gộp dung dịch này với dung dịch chính ở 7.4.2, gia nhiệt để loại bỏ cacbon dioxit và làm nguội.

Đối với mẫu chứa hàm lượng niken lớn hơn hoặc bằng 0,01 % (khối lượng), chuyển vào bình định mức dung tích 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều. (Đây là dung dịch thử).

Đối với mẫu chứa hàm lượng niken nhỏ hơn 0,01 % (khối lượng), chuyển vào bình định mức dung tích 50 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều. (Đây là dung dịch thử).

7.4.4 Chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn

Cho vào sáu cốc dung tích 200 ml, mỗi cốc 30 ml axit clohydric (4.6), 0,2 ml axit sulfuric (4.12) và hỗn hợp 0,8 g natri cacbonat (4.1) và 0,4 g natri tetraborat (4.2). Gia nhiệt để loại bỏ cacbon dioxit và để nguội.

Sử dụng pipet hoặc buret, thêm 0; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 và 10,0 ml dung dịch niken tiêu chuẩn A (4.14) đối với mẫu có hàm lượng niken từ 0,01 % (khối lượng) đến 0,1 % (khối lượng), hoặc

dung dịch niken tiêu chuẩn B đối với mẫu có hàm lượng niken từ 0,001 % (khối lượng) đến 0,01 % (khối lượng).

Chuyển vào sáu bình định mức dung tích 100 ml đối với mẫu có hàm lượng niken từ 0,01 % (khối lượng) đến 0,1 % (khối lượng) hoặc bình định mức dung tích 50 ml đối với mẫu có hàm lượng niken từ 0,001 % (khối lượng) đến 0,01 % (khối lượng). Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều. Dung dịch hiệu chuẩn có dải nồng độ niken từ 0 µg/ml đến 10 µg/ml trong trường hợp dung dịch tiêu chuẩn A, hoặc từ 0 µg/ml đến 2 µg/ml trong trường hợp dung dịch tiêu chuẩn B.

7.4.5 Điều chỉnh máy quang phổ hấp thụ nguyên tử

Tối ưu hóa độ nhạy của thiết bị như quy định tại 5.3. Đặt bước sóng 232,0 nm để nhận được độ hấp thụ cực tiểu và điều chỉnh số đọc độ hấp thụ bằng zero. Bật ngọn lửa không khí-axetylen. Sau 10 min gia nhiệt đầu đốt, phun nước và nếu cần điều chỉnh số đọc độ hấp thụ bằng zero. Phun dung dịch hiệu chuẩn có hàm lượng niken cao nhất (7.4.4) vừa chỉnh dòng nhiên liệu và vị trí đầu đốt để thu được độ hấp thụ cực đại

Kiểm tra điều kiện để có thể duy trì độ hấp thụ bằng zero, và đánh giá các tiêu chí ở 5.3.

Lặp lại việc phun nước và dung dịch hiệu chuẩn hàm lượng niken cao nhất để chắc chắn rằng số đọc độ hấp thụ không bị trôi. Đặt số đọc độ hấp thụ của nước bằng zero.

7.4.6 Phép đo độ hấp thụ nguyên tử

Phun các dung dịch hiệu chuẩn (7.4.4) và dung dịch thử (7.4.3) theo thứ tự độ hấp thụ tăng dần, bắt đầu từ dung dịch hiệu chuẩn zero (7.4.4) và dung dịch thử trắng. Khi nhận được tín hiệu ổn định cho từng dung dịch, ghi lại số đọc. Phun nước giữa mỗi lần phun dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch thử.

Độ hấp thụ thực của mỗi dung dịch hiệu chuẩn thu được bằng cách trừ đi độ hấp thụ trung bình của dung dịch hiệu chuẩn zero và xây dựng đường chuẩn bằng cách dựng đồ thị giá trị độ hấp thụ thực theo nồng độ niken tính bằng microgam trên mililit. Nếu đồ thị là đường tuyến tính của giá trị thực, thì độ hấp thụ của dung dịch thử thu được trừ đi độ hấp thụ của phép thử trắng và sử dụng đồ thị chuyển giá trị độ hấp thụ thực của dung dịch thử ra microgam niken trên mililit.

Nếu bất kỳ đường cong nhận được sát với giới hạn quy định trong 5.3.b), dựng lại đồ thị với việc sử dụng các giá trị không hiệu chỉnh đối với tất cả các dung dịch và xác lập nồng độ của dung dịch hiệu chuẩn zero từ giao điểm của đồ thị với nhánh giá trị âm của trục nồng độ. Cộng giá trị này vào giá trị nồng độ danh định của dung dịch hiệu chuẩn rồi vẽ lại đồ thị. Từ đồ thị, xác định nồng độ niken trong dung dịch thử trắng và dung dịch thử, tính bằng microgam trên mililit, rồi hiệu chỉnh nồng độ của dung dịch thử với nồng độ của phép thử trắng.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính hàm lượng niken

Hàm lượng niken, w_{Ni} tính bằng phần trăm khối lượng, lấy đến năm số thập phân, sử dụng công thức sau:

Đối với hàm lượng niken nhỏ hơn 0,01 % (khối lượng)

$$w_{Ni} \% = \frac{\rho_{Ni} \times 50}{m \times 10^6} \times 100 = \frac{\rho_{Ni} \times 0,005}{m} \quad (1)$$

Đối với hàm lượng niken lớn hơn hoặc bằng 0,01 % (khối lượng)

$$w_{Ni} \% = \frac{\rho_{Ni} \times 100}{m \times 10^6} \times 100 = \frac{\rho_{Ni} \times 0,01}{m} \quad (2)$$

trong đó

w_{Ni} là hàm lượng niken trong phần mẫu thử, tính bằng phần trăm khối lượng;

ρ_{Ni} là nồng độ niken trong dung dịch thử cuối cùng, tính bằng microgam trên mililit;

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

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 biểu thị bằng các phương trình hồi quy sau. Xem Phụ lục B và Phụ lục C.

$$R_d = 0,0043 X^{0,3051} \quad (3)$$

$$P = 0,0215 X^{0,4977} \quad (4)$$

$$\sigma_d = 0,0015 X^{0,3051} \quad (5)$$

$$\sigma_L = 0,0076 X^{0,5242} \quad (6)$$

trong đó

X là hàm lượng niken trong mẫu thử, tính bằng phần trăm khối lượng và được tính như sau:

- dùng Công thức (3) và (5) trong cùng phòng thí nghiệm: trung bình số học của kết quả song song;
- dùng Công thức (4) và (6) giữa các phòng thí nghiệm: trung bình số học kết quả cuối cùng (8.2.5) của hai phòng thí nghiệm.

R_d là giới hạn kết quả song song độc lập;

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

σ_d là độ lệch chuẩn của kết quả song song độc lập;

σ_L là độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm;

8.2.2 Xác định kết quả phân tích

Sau khi tính được các kết quả song song độc lập theo Công thức (1) hoặc (2), so sánh với giới hạn kết quả song song độc lập (R_d), sử dụng quy trình nêu trong Phụ lục A., Hình A.1 và thu được kết quả phòng thử nghiệm cuối cùng μ (xem 8.2.5).

8.2.3 Độ chụm giữa các phòng thí nghiệm

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

Tính đại lượng sau

$$\mu_{1,2} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \quad (7)$$

trong đó

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

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

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

Thay $\mu_{1,2}$ cho X trong Công thức (4) và tính P .

Nếu $|\mu_1 - \mu_2| \leq P$, kết quả cuối cùng được chấp nhận.

8.2.4 Kiểm tra độ đúng

Độ đúng của phương pháp phân tích phải được kiểm tra bằng cách sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận (CRM) hoặc mẫu chuẩn (RM) (xem đoạn thứ 2 của 7.3). Tính kết quả phân tích cuối cùng đối với CRM/RM sử dụng các quy trình trong 8.1 và 8.2, rồi so sánh với giá trị chuẩn hoặc giá trị chuẩn chứng nhận A_c . Có hai khả năng:

- $|\mu_c - A_c| \leq C$ trong trường hợp này chênh lệch giữa kết quả phân tích và giá trị chuẩn/chứng nhận không có ý nghĩa về mặt thống kê;
- $|\mu_c - A_c| > C$ trong trường hợp này chênh lệch giữa kết quả phân tích và giá trị chuẩn/chứng nhận có ý nghĩa về mặt thống kê;

trong đó

μ_c là kết quả phân tích trên CRM;

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

C là giá trị phụ thuộc vào loại mẫu chuẩn CRM/RM được sử dụng.

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

Đối với mẫu CRM do chương trình thử nghiệm giữa các phòng thí nghiệm chứng nhận

$$C = 2 \left[\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} + V(A_c) \right]^{1/2}$$

trong đó

$V(A_c)$ là dung sai của giá trị được chứng nhận A_c ($= 0$ đối với CRM/RM được chứng nhận bởi một phòng thí nghiệm);

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

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

σ_L là độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm.

Nếu giấy chứng nhận được cấp bởi một phòng thí nghiệm hoặc nếu kết quả giữa các phòng thí nghiệm không chính xác thì không nên sử dụng mẫu mẫu này. Trong trường hợp sử dụng thay $V(A_c)$ bằng σ_L^2 .

8.2.5 Tính kết quả cuối cùng

Kết quả cuối cùng là trung bình số học của các giá trị phân tích được chấp nhận cho mẫu thử, hoặc được xác định theo quy định tại Phụ lục A, tính đến năm số thập phân và giá trị được làm tròn đến số thập phân thứ ba như sau.

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

9.3 Tính hàm lượng niken oxit

Hàm lượng niken oxit biểu thị bằng phần trăm khối lượng, tính theo công thức

$$w_{NiO} = 1,2725 w_{Ni} (\%)$$

10 Báo cáo thử nghiệm

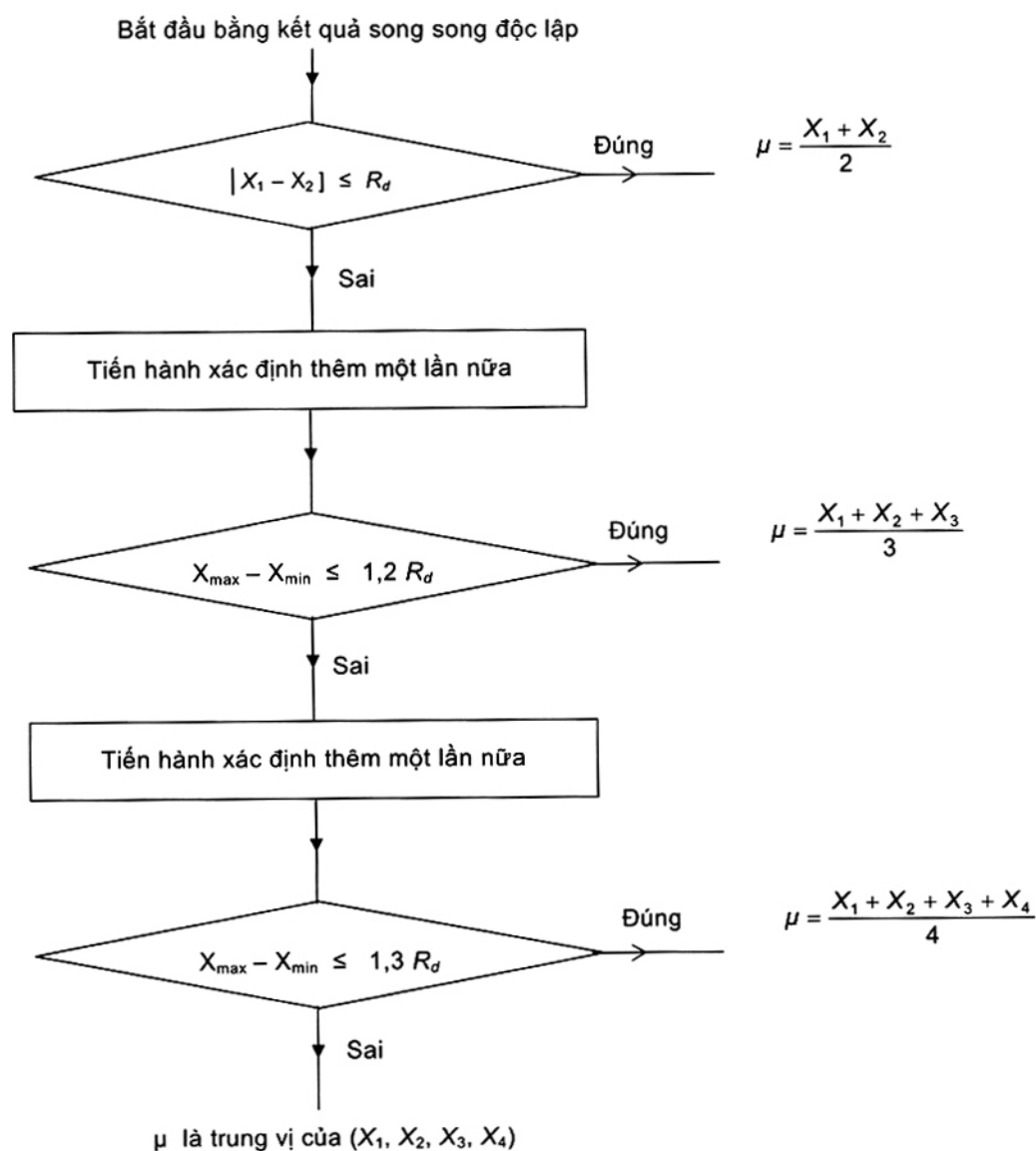
Báo cáo thử nghiệm gồm các thông tin sau:

- a) tên và địa chỉ phòng thử nghiệm;
- b) ngày báo cáo kết quả;
- c) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- d) các chi tiết cần thiết để nhận biết mẫu;
- e) kết quả phân tích;
- f) số tham chiếu của phiếu kết quả;
- g) bất kỳ các đặc điểm đã ghi nhận trong quá trình xác định, các thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này có thể ảnh hưởng đến kết quả của mẫu thử hoặc mẫu chuẩn được chứng nhận.

Phụ lục A

(quy định)

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

CHÚ THÍCH: R_d : như xác định ở 8.2.1

Hình A.1 – Quy trình chấp nhận giá trị phân tích

Phụ lục B

(tham khảo)

Nguồn gốc của các phương trình độ lặp lại và sai số cho phép

Các phương trình trong 8.2.1 được rút ra từ những kết quả thử của chương trình phân tích quốc tế tiến hành trong năm 2000 thực hiện trên bảy mẫu quặng sắt do bảy phòng thí nghiệm của năm quốc gia thực hiện.

Đồ thị xử lý các dữ liệu về độ chụm được nêu trong Phụ lục C.

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

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

Mẫu	Hàm lượng niken, % (khối lượng)
Quặng ASCRM 007	0,001
Quặng JSS 812-3	0,002 2
Quặng ECRM 680-1	0,006 8
Quặng JSS 851-4	0,008 1
Quặng ECRM 681-1	0,015 9
Quặng JSS 852-2	0,044 6
Quặng MW-1	0,081

CHÚ THÍCH 1: Báo cáo của chương trình thử nghiệm quốc tế (tài liệu ISO/TC102/SC2 N 1420 E, tháng 10/2001) được lưu tại Ban thư ký ISO/TC102/SC2.

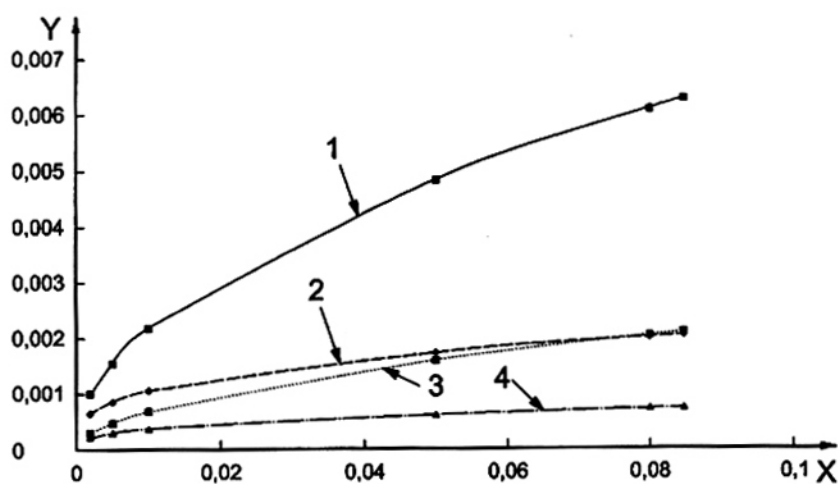
CHÚ THÍCH 2: Phân tích thống kê được trình bày phù hợp với các nguyên tắc của TCVN 6910-2 (ISO 5725-2).

Phụ lục C

(tham khảo)

Số liệu độ chụm thu được từ thử nghiệm phân tích quốc tế

Hình C.1 đồ thị biểu diễn các phương trình trong 8.2.1



CHÚ DẪN

X Hàm lượng niken, % khối lượng

Y Độ chụm, %

1 P

2 R_d3 σ_L4 σ_d

Hình C.1 – Tương quan bình phương tối thiểu của độ chụm so với hàm lượng niken X

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 8245 (ISO/IEC Guide 35) *Mẫu chuẩn – Nguyên tắc chung và nguyên tắc thống kê để chứng nhận.*
- [2] TCVN 6398-0 (ISO 31-0), *Đại lượng và đơn vị đo – Phần 0: Nguyên tắc chung*¹.
- [3] TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) *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 của phương pháp đo tiêu chuẩn.*
-

¹ TCVN 6398-0 (ISO 31-0) sẽ được thay thế bằng TCVN 7870-1 (ISO 80000-1)