

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 12036:2017
ISO 23201:2015**

**NHÔM OXIT DÙNG ĐỂ SẢN XUẤT NHÔM - XÁC ĐỊNH
NGUYÊN TỐ LƯỢNG VẾT - PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ
HUỲNH QUANG BƯỚC SÓNG TÁN XẠ TIA X**

*Aluminium oxide primarily used for production of aluminium - Determination of trace elements
Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method*

HÀ NỘI - 2017

Mục lục

Trang

Lời nói đầu	4
1 Phạm vi áp dụng	5
2 Tài liệu viện dẫn	6
3 Nguyên tắc	6
4 Thuốc thử và vật liệu	6
5 Thiết bị, dụng cụ	8
6 Lấy mẫu và mẫu thử	11
7 Cách tiến hành	11
8 Tính toán	20
9 Kiểm tra tính phù hợp và kết quả báo cáo	23
10 Độ chụm	24
11 Độ chính xác	25
12 Kiểm soát và đảm bảo chất lượng	25
13 Báo cáo thử nghiệm	25
Phụ lục A (tham khảo) Các vấn đề về tạp chất và cản trở đối với dụng cụ bằng platin	26
Phụ lục B (quy định) Ví dụ về tối ưu hóa thiết bị	28
Phụ lục C (tham khảo) Tính khối lượng thuốc thử đối với sự kết hợp mẫu thử/hỗn hợp nung chảy khác nhau và đĩa hiệu chuẩn tổng hợp khi loại bỏ một số nguyên tố	32
Phụ lục D (tham khảo) Chuẩn bị đĩa kiểm soát	34
Phụ lục E (tham khảo) Phân tích chương trình thử nghiệm liên phòng của NIST 699 và ASCRM 27 nhóm oxit nhiệt luyện, mẫu chuẩn đã chứng nhận	36
Phụ lục F (tham khảo) Nhận xét về độ tinh khiết hỗn hợp nung chảy	39
Thư mục tài liệu tham khảo	41

Lời nói đầu

TCVN 12036:2017 hoàn toàn tương đương với ISO 23201:2015.

TCVN 12036:2017 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC47 Hóa học biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

**Nhôm oxit dùng để sản xuất nhôm -
Xác định nguyên tố lượng vết -
Phương pháp quang phổ huỳnh quang bước sóng tán xạ tia X**

Aluminium oxide primarily used for production of aluminium – Determination of trace elements – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp quang phổ huỳnh quang bước sóng tán xạ tia X để phân tích nhôm oxit đối với lượng vết của bất kỳ hoặc tất cả các nguyên tố sau: natri, silic, sắt, canxi, titan, phospho, vanadi, kẽm, mangan, gali, kali, đồng, crom và niken. Những nguyên tố này được biểu thị dưới dạng các oxit Na_2O , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , ZnO , MnO , Ga_2O_3 , K_2O , CuO , Cr_2O_3 và NiO ở trạng thái mẫu chưa được làm khô.

Phương pháp này áp dụng đối với nhôm oxit nhiệt luyện. Dải nồng độ áp dụng đối với từng thành phần được đưa ra trong Bảng 1.

Bảng 1 – Dải nồng độ áp dụng

Thành phần	Dải nồng độ %		
Na_2O	0,10	đến	1,00
SiO_2	0,003	đến	0,05
Fe_2O_3	0,003	đến	0,05
CaO	0,003	đến	0,10
TiO_2	0,0005	đến	0,010
P_2O_5	0,0005	đến	0,050
V_2O_5	0,0005	đến	0,010
ZnO	0,0005	đến	0,010
MnO	0,0005	đến	0,010
Ga_2O_3	0,0005	đến	0,020
K_2O	0,0005	đến	0,010
CuO	0,0005	đến	0,010
Cr_2O_3	0,0005	đến	0,010
NiO	0,0005	đến	0,010

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là cần thiết để 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, bổ sung (nếu có).

AS 2563, *Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometers – Determination of precision* (Thiết bị quang phổ huỳnh quang bước sóng tán xạ tia X – Xác định độ chụm)

AS 2706, *Numeric values – Rounding and interpretation of limiting values* (Giá trị số học – Làm tròn số và diễn giải giá trị giới hạn)

AS 4538.1-1999 (R2013), *Guide to the sampling of alumina – Sampling procedures* (Hướng dẫn lấy mẫu nhôm oxit – Quy trình lấy mẫu)

AS 4538.2-2000 (R2013), *Guide to the sampling of alumina – Preparation of sample* (Hướng dẫn lấy mẫu nhôm oxit – Chuẩn bị mẫu)

3 Nguyên tắc

Sử dụng kỹ thuật nung chảy để đồng nhất nhôm oxit trong khối thủy tinh borat dạng đĩa. Phép đo huỳnh quang tia X được thực hiện trên đĩa này.

Hiệu chuẩn được thực hiện bằng cách sử dụng các mẫu chuẩn được điều chế từ hóa chất tinh khiết dùng hồi quy hai điểm. Hiệu chỉnh nên có thể được thực hiện tuy nhiên do các mức thấp tại đó chất được phân tích hiện diện trong nền Al_2O_3 , sẽ có tác động không đáng kể trong phạm vi phương pháp.

Phép đo cường độ được hiệu chỉnh đối với độ trôi của thiết bị quang phổ.

Sử dụng mẫu chuẩn đã chứng nhận để kiểm tra xác nhận việc hiệu chuẩn (xem Phụ lục E).

4 Thuốc thử và vật liệu

4.1 Hỗn hợp nung chảy, trộn đều 12 phần lithi tetraborat đến 22 phần lithi metaborat.

Hỗn hợp nung chảy này có sẵn trên thị trường. Hỗn hợp nung chảy sẽ hấp thụ hơi ẩm khí quyển khi phơi nhiễm với không khí. Giảm thiểu việc hấp thụ nước bằng cách bảo quản hỗn hợp nung chảy trong hộp kín khí.

Xem Phụ lục F đối với các nhận xét về độ tinh khiết hỗn hợp nung chảy.

4.2 Nhôm oxit (Al_2O_3), độ tinh khiết cao, độ tinh khiết 99,999 %.

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $1200\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ khoảng 2 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

Để đảm bảo Al_2O_3 có độ tinh khiết cao không nhiễm bẩn bởi các nguyên tố phân tích, phân tích Al_2O_3 trước khi sử dụng bằng cách chuẩn bị một đĩa được làm từ nhôm oxit (được gọi là "đĩa trắng") và đo các cường độ thực tế đối với mỗi nguyên tố phân tích.

Phương pháp đo đĩa trắng được nêu trong 7.4.5. Nếu một số các nhôm oxit có độ tinh khiết cao có nguồn khác nhau được thử nghiệm, cần lựa chọn một loại có tỷ lệ tạp chất thấp nhất để sử dụng trong hiệu chuẩn và đĩa trắng. Điều A.3 đưa ra các chỉ dẫn đối với việc giảm nhiễm silica trong nhôm oxit có độ tinh khiết cao và có thể được sử dụng nếu được yêu cầu.

4.3 Natri tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), có độ tinh khiết 99,99 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $650\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ít nhất trong 4 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.4 Silic dioxit (SiO_2), có độ tinh khiết 99,9 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $1200\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 2 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.5 Sắt(III) oxit (Fe_2O_3), có độ tinh khiết 99,9 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ít nhất trong 1 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.6 Canxi cacbonat (CaCO_3), có độ tinh khiết 99,9 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 1 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.7 Titan dioxit (TiO_2), có độ tinh khiết 99,9 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ít nhất trong 1 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.8 Amoni dihydro octo-phosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), có độ tinh khiết 99,9 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 1 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.9 Vanadi pentoxit (V_2O_5), có độ tinh khiết 99,9 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $600\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 1 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.10 Kẽm oxit (ZnO), có độ tinh khiết 99,9 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong tối thiểu 1 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.11 Mangan oxit (Mn_3O_4), có độ tinh khiết 99,9 %

TCVN 12036:2017

Gia nhiệt mangan dioxit (độ tinh khiết 99,9 %) trong 24 h ở nhiệt độ $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong chén platin và làm nguội trong bình hút ẩm. Nghiền vật liệu cục tổng hợp thành bột mịn. Vật liệu sản phẩm là Mn_3O_4 .

4.12 Gali oxit (Ga_2O_3), có độ tinh khiết 99,9 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ít nhất trong 1 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.13 Kali cacbonat (K_2CO_3), có độ tinh khiết 99,9 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $600\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ít nhất trong 2 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.14 Đồng oxit (CuO), có độ tinh khiết 99,9 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ít nhất trong 1 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.15 Crom(III) oxit (Cr_2O_3), có độ tinh khiết 99,9 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ít nhất trong 1 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.16 Nickel(II) oxit (NiO), có độ tinh khiết 99,9 %

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ít nhất trong 1 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

4.17 Mẫu chuẩn đã chứng nhận (CRM), một hoặc cả hai vật liệu nhôm oxit NIST699 và ASCRM027.

Được chuẩn bị bằng cách gia nhiệt đến $300\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong tối thiểu 2 h và làm nguội trong bình hút ẩm.

CHÚ THÍCH: Chi tiết đối với NIST699 có thể được tìm thấy ở www.nist.gov. Báo cáo thử nghiệm đối với ASCRM027 hiện có từ SAI-Global, www.saiglobal.com, các chi tiết về tính sẵn có có thể được tìm thấy trong tiêu chuẩn này.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Chén platin, không ướt, hợp kim platin có nắp bằng platin và có dung tích thích hợp với các yêu cầu về vành chén.

Chén điển hình có dung tích 25 mL đến 40 mL.

Chén không được làm từ có các nguyên tố sẽ được xác định

CHÚ THÍCH: Silica được thấy là tạp chất thông dụng nhất đối với hợp chất kim loại platin và phương pháp được đề xuất để làm sạch dụng cụ bằng platin để loại bỏ silica được đưa ra trong A.2.

5.2 Bình hút ẩm, có chất hút ẩm không tạp chất và hiệu quả

Tất cả các thuốc thử được xử lý nhiệt (4.2 đến 4.17) phải được bảo quản trong bình hút ẩm.

CHÚ THÍCH: Rây phân tử ép viên và phospho pentoxide cho thấy là chất hút ẩm phù hợp. Silica gel không phải là chất hút ẩm phù hợp.

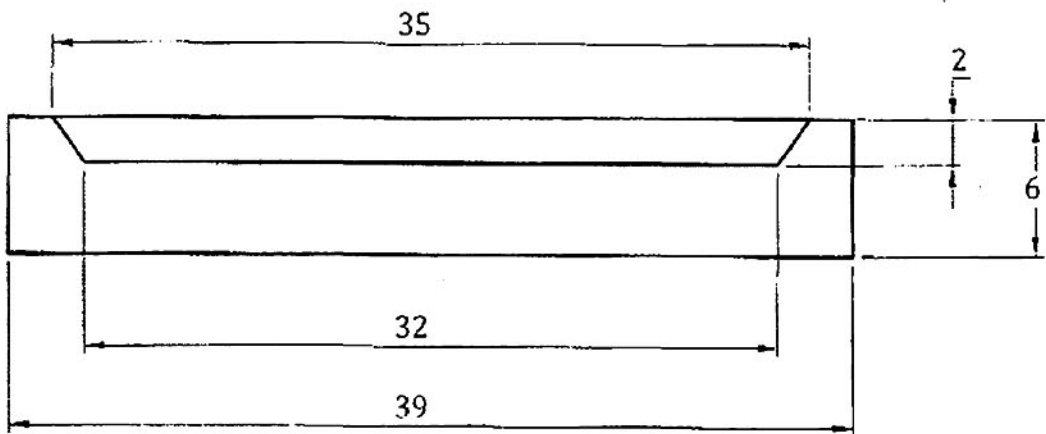
5.3 Lò nung điện, được lắp bộ điều khiển nhiệt độ tự động và có khả năng duy trì nhiệt độ $1200\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.4 **Khuôn platin**, không ướt, bằng platin hoặc hợp kim platin, dạng hình tròn theo loại như được thể hiện ở Hình 1 và các kích thước tương thích với cán giữ mẫu được sử dụng trong quang phổ kế cụ thể.

Ví dụ về khuôn 35 mm được đưa ra trong Hình 1.

Bề mặt của khuôn phải không có các nguyên tố được xác định, phẳng và được làm bóng như gương.

Kích thước tính bằng milimét



Hình 1 – Hình vẽ khuôn platin/5 % vàng

CHÚ THÍCH: Silica cho thấy là tạp chất thông dụng và phương pháp được đề xuất để làm sạch dụng cụ bằng platin và loại bỏ silica được đưa ra trong Điều A.2.

5.5 **Máy quang phổ huỳnh quang tia X**, máy quang phổ huỳnh quang tia X đường chân không, tán xạ bước sóng, miễn là tính năng thiết bị đã được kiểm tra xác nhận và cho thấy tuân thủ với các thông số của nhà sản xuất hoặc các yêu cầu về tính năng được đưa ra AS 2563, "Thiết bị quang phổ huỳnh quang bước sóng tán xạ tia X – Xác định độ chụm".

5.6 Máy rung, có các hợp phần nghiền không làm nhiễm bẩn kính hiệu chuẩn trung gian (ICG) bằng các nguyên tố phân tích.

Chú ý đảm bảo rằng các tạp chất từ thiết bị nghiền không ảnh hưởng việc phân tích.

CHÚ THÍCH: Nhôm oxit, vonfam cacbua và các thành phần nghiền zircon oxit cho thấy đáp ứng được điều kiện.

5.7 Thiết bị nung chảy, lò điện có khả năng duy trì nhiệt độ $1100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sử dụng bồn tản nhiệt bằng phẳng để làm mát khuôn điện nóng. Sử dụng cả bồn tản nhiệt bằng gốm và nhôm đều hiệu quả, giai đoạn đầu làm mát được thực hiện trên bồn tản nhiệt bằng gốm và làm mát đến môi trường thì nên sử dụng bồn tản nhiệt bằng nhôm.

Ngoài ra, có thể sử dụng thiết bị nung chảy tự động hiện có bán sẵn trên thị trường vì sự phát triển của thiết bị nung chảy tự động hiện đại làm cho việc chuẩn bị hạt nhanh hơn và giảm đáng kể việc phụ thuộc vào người vận hành. Hầu hết các máy sử dụng khuôn và chén có kích cỡ tương tự với khuôn và nồi được miêu tả trong phương pháp bằng thủ công và mô phỏng hoạt động được yêu cầu nhằm đảm bảo hòa tan hoàn toàn mẫu trong dòng nóng chảy. Sử dụng những thiết bị này để chuẩn bị hạt nung chảy có thể chấp nhận được miễn là bộ phận khuấy được cung cấp đủ để đảm bảo hòa tan hoàn toàn mẫu và nó có thể thể hiện được rằng các kết quả được tạo ra đạt các tiêu chí về độ chụm và độ chính xác như được nêu tại Điều 10 và Điều 11.

CẢNH BÁO: Thiết bị nung chảy ngọn lửa cho thấy giảm các mức Fe_2O_3 đã báo cáo đến 0,002 % do sự suy giảm và sự hợp kim hóa tiếp theo với chén platin. Các nguyên tố khác cũng có thể bị ảnh hưởng. Đối với thiết bị nung chảy loại đốt, phải sử dụng ngọn lửa oxy hóa.

5.8 Cân, cân phân tích có khả năng cân đến 100 g, chính xác đến 0,1 mg.

5.9 Kẹp bằng thép không gỉ có đầu bằng platin, để chuyển chén (5.1) và nắp chén vào và ra khỏi lò điện (5.3) và thiết bị nung chảy (5.7) có chiều dài và kết cấu phù hợp để thao tác an toàn.

Nên có tấm chắn nhiệt trước tay cầm của kẹp. Kẹp bằng titan cũng có thể được sử dụng những cần phải tránh bị nhiễm tạp chất titan.

5.10 Kẹp khuôn bằng thép không gỉ để chuyển khuôn (5.4) vào và ra khỏi lò điện (5.3) và thiết bị nung chảy (5.7) có chiều dài và kết cấu phù hợp để thao tác an toàn.

Thông thường thiết kế bao gồm hai thanh hình đĩa, thanh ngạnh khớp với mặt dưới của khuôn, đỡ chắc khuôn. Tấm chắn nhiệt vừa với mặt trước của tay cầm kẹp.

5.11 Đĩa kiểm soát, được mô tả trong 7.4.4

6 Lấy mẫu và mẫu thử

Mẫu đóng phải được lấy theo AS 4538.1 và mẫu thử nghiệm được chuẩn bị theo AS 4538.2. Cân phần mẫu thử được lấy từ mẫu thử nghiệm và có thể được làm khô hoặc phân tích như đã nhận. Mẫu thử như đã nhận thường chứa đến 3 % ẩm và việc làm khô phù hợp yêu cầu xử lý ở 300 °C. Các quy trình thực hiện theo TCVN 11656 (ISO 806).

Có thể nung chảy và sản xuất đĩa borat từ mẫu thử nghiệm như nhận được. Tuy nhiên, nhôm oxit được dùng để sản xuất nhôm thường chứa khối lượng nhỏ các hạt lớn hơn 150 micromet, tính lặp lại tốt hơn thường đạt được bằng cách nghiền trong máy rung (5.6). Nghiền được khuyến nghị nếu tạp chất thô xuất hiện trong quá trình sản xuất. Ví dụ về những tạp chất là các mảnh chịu lửa từ quá trình canxi hóa hoặc các hạt thạch anh không được loại bỏ trong quá trình tinh chế.

7 Cách tiến hành

7.1 Quy định chung

Hiệu chuẩn được thực hiện sử dụng hồi quy hai điểm. Xác định điểm nồng độ bằng không (zero) từ đĩa hiệu chuẩn trắng của hỗn hợp nung chảy và Al_2O_3 có độ tinh khiết cao, và điểm nồng độ cao từ đĩa hiệu chuẩn tổng hợp (SCD) sinh từ hỗn hợp nung chảy và kính hiệu chuẩn trung gian (ICG). Thực hiện hiệu chỉnh đối với khối lượng hao hụt khi nung của hỗn hợp nung chảy, bằng cách thiết lập giá trị đối với hao hụt khi nung của mỗi mẻ hỗn hợp nung chảy.

Các đĩa mẫu thử nghiệm được sản xuất sử dụng tỷ lệ xác định hỗn hợp nung chảy – mẫu thử là 2:1 và khối lượng được đưa ra trong Bảng 3, Bảng 5 và Bảng 6 được tính đối với tỷ lệ này. Các tỷ lệ khác cho thấy là phù hợp tuy nhiên yêu cầu tính lại khối lượng trong những bảng này (xem Phụ lục C). Tỷ lệ cao hơn tỷ lệ xác định 2:1 cải thiện sự hòa tan và dễ dàng đối với chuẩn bị đĩa tuy nhiên tốc độ đếm đối với chất được phân tích sẽ giảm. Tỷ lệ lên đến 5:1 được sử dụng thành công trên quang phổ kế hiện đại.

Các cỡ khuôn khác nhau cũng có thể được sử dụng, chỉ có yêu cầu rằng khối lượng nung chảy trong Bảng 3, Bảng 5 và Bảng 6 được điều chỉnh theo tỷ lệ đối với thể tích khuôn.

7.2 Chuẩn bị mẫu thử hiệu chuẩn

7.2.1 Xác định khối lượng hao hụt khi nung của hỗn hợp nung chảy và hiệu chỉnh hỗn hợp nung chảy

Xác định hao hụt khi nung như sau:

a) Cân chén platin (5.1) khô sạch chính xác đến 0,1 mg (m_1);

- b) Cân chính xác đến 0,1 mg khoảng 4 g hỗn hợp nung chảy (4.1) (m_2), cho vào chén và đặt trong lò nung tại nhiệt độ $300\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$. Tăng nhiệt độ từ từ đến $1100\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ trong hơn 1 h;
- c) Sau khi giữ ở $1100\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ trong 20 min, lấy ra khỏi lò nung, làm nguội trong bình hút ẩm và sau đó cân lại chính xác đến 0,1 mg (m_3);
- d) Tính hao hụt khi nung sử dụng công thức (1):

$$\text{Hao hụt khi nung (LOF)} = \frac{m_1 + m_2 - m_3}{m_2} \quad (1)$$

trong đó

m_1 là khối lượng của chén khô sạch, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng của hỗn hợp nung chảy trước khi gia nhiệt, tính bằng gam;

m_3 là khối lượng của chén cộng hỗn hợp nung chảy sau khi gia nhiệt, tính bằng gam.

Để xác định khối lượng của hỗn hợp nung chảy được thực hiện trong 7.2.2, 7.2.3, 7.2.4 và 7.3, sử dụng Công thức (2):

$$\text{Khối lượng hiệu chỉnh} = \text{khối lượng đã cho} / (1 - \text{LOF}) \quad (2)$$

7.2.2 Chuẩn bị kính hiệu chuẩn trung gian (ICG)

Chuẩn bị thuốc thử bằng cách gia nhiệt và làm nguội như được thể hiện trong Điều 4.

Lựa chọn các khối lượng thuốc thử sử dụng để chuẩn bị ICG theo Bảng 2.

Nếu bất kỳ nguyên tố nào trong Bảng 2 không được yêu cầu, chúng có thể được loại bỏ khỏi ICG. Trong trường hợp này, tăng khối lượng hỗn hợp nung chảy trong Bảng 2 bằng khối lượng tương đương của thuốc thử đó sau khi nung (xem Phụ lục C).

Khi thuốc thử bị loại bỏ, bổ sung thêm dòng sẽ thay đổi khối lượng của dòng và Al_2O_3 từ những giá trị ở Bảng 3. Sử dụng thông tin được cho trong Phụ lục C để tính khối lượng mới theo yêu cầu.

Chuẩn bị ICG như sau:

- a) Cho thuốc thử đã được cân (như trong Bảng 2, cân chính xác đến 0,1 mg) vào chén (5.1) và trộn kỹ, đảm bảo rằng không có tạp chất hoặc thất thoát vật liệu xảy ra. Đậy nắp chén và giữ chén được đậy kín trong suốt quá trình thực hiện, trừ khi khuấy;
- b) Cho chén đã đậy nắp cùng các thành phần bên trong chén vào lò nung điện (5.7), duy trì tại nhiệt độ $300\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$;
- c) Tăng từ từ nhiệt độ lò nung điện đến $1100\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ trong thời gian không ít hơn 1 h, tại cùng thời điểm tốc độ gia nhiệt như được sử dụng trong 7.2.1 (b);

- d) Duy trì nhiệt độ này trong 5 min sau đó khuấy chén và các thành phần để trộn khối lượng nung chảy;
- e) Sau 15 min tại nhiệt độ $1100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, lấy chén ra và làm nguội trong bồn tản nhiệt (như được mô tả trong 5.7). Khi nguội, kính có thể được lấy ra từ chén;
- f) Nghiền kính trong máy rung (5.6).
- Cho kính mờ vào hộp kín khí và lưu giữ trong bình hút ẩm (5.2).

Bảng 2 – Khối lượng thuốc thử đối với kính hiệu chuẩn trung gian

Thuốc thử	Khối lượng g	Hệ số chuyển đổi đối với khối lượng ô xít tương đương	Khối lượng tương đương của thuốc thử sau nung chảy g
Dòng	4,2475 ^a		4,2475
Na ₂ B ₄ O ₇	5,1913	0,3082	1,6000 Na ₂ O 3,5913 B ₄ O ₆ báo cáo hỗn hợp nung chảy
SiO ₂	0,0800	1,0000	0,0800
Fe ₂ O ₃	0,0800	1,0000	0,0800
CaCO ₃	0,2855	0,5604	0,1600
TiO ₂	0,0160	1,0000	0,0160
NH ₄ H ₂ PO ₄	0,1296	0,6170	0,0800
V ₂ O ₅	0,0160	1,0000	0,0160
ZnO	0,0160	1,0000	0,0160
Mn ₃ O ₄	0,0172	0,9301	0,0160 MnO 0,0012 báo cáo oxy với hỗn hợp nung chảy
Ga ₂ O ₃	0,0320	1,0000	0,0320
K ₂ CO ₃	0,0235	0,6812	0,0160
CuO	0,0160	1,0000	0,0160
Cr ₂ O ₃	0,0160	1,0000	0,0160
NiO	0,0160	1,0000	0,0160
Tổng khối lượng ICG			10,000

^a Khối lượng hỗn hợp nung chảy này phải được hiệu chỉnh hao hụt theo công thức (2)

7.2.3 Chuẩn bị đĩa hiệu chuẩn tổng hợp (SCD)

Các khối lượng thuốc thử SCD phù hợp với khuôn 35 mm và 40 mm được đưa ra trong Bảng 3. Những khối lượng này có thể được giảm hoặc tăng theo tỷ lệ để phù hợp với bất kỳ khuôn cỡ nào.

Bảng 3 – Khối lượng thuốc thử đối với đĩa hiệu chuẩn tổng hợp

Thuốc thử	Khối lượng đối với khuôn 35 mm g	Khối lượng đối với khuôn 40 mm g
Kính hiệu chuẩn trung gian	0,1250	0,1875
Hỗn hợp nung chảy ^{a,b}	3,9020	5,8530
Al ₂ O ₃ ^b độ tinh khiết cao	1,9730	2,9595
Tổng khối lượng	6,00	9,00

^a Khối lượng hỗn hợp nung chảy này phải được hiệu chỉnh hao hụt theo công thức (2)

^b Nếu các nguyên tố ở Bảng 2 bị loại bỏ và/hoặc sử dụng tỷ lệ hỗn hợp nung chảy-mẫu cao hơn 2:1, thì sử dụng Phụ lục C để tính khối lượng mới đối với Bảng 3.

Chuẩn bị SCD như sau:

- Cho thuốc thử đã được cân (chính xác đến 0,5 mg) vào chén (5.1) và trộn kỹ, đảm bảo rằng không có tạp chất hoặc thất thoát vật liệu xảy ra. Để giúp hòa tan, cần thiết phải trộn kỹ;
- Cho chén được đẩy và các thành phần bên trong vào lò nung (5.7), duy trì tại nhiệt độ 1100 °C ± 25 °C;
- Duy trì nhiệt độ này trong 5 min sau đó khuấy chén để hỗ trợ việc hòa tan;
- Sau 15 min tại nhiệt độ 1100 °C ± 25 °C, khuấy chén một lần nữa. Lặp lại việc khuấy này 5 min một lần cho đến khi tất cả nhôm oxit hòa tan hoàn toàn. Đặt khuôn (5.4) cạnh chén trong lò nung ít nhất 2 min trước khi đổ khuôn và sau đó đổ các thành phần trong chén vào khuôn. Cần thận để tối ưu hóa chuyển khối chảy vào khuôn;
- Lấy khuôn ra và làm nguội trên bồn tản nhiệt (5.7) trong môi trường không có tạp chất. Sau khoảng 2 min, kính sẽ kéo ra xa khuôn và có thể lấy ra khi nguội;
- Khi đĩa thủy tinh ở nhiệt độ môi trường xung quanh, cho đĩa thủy tinh vào hộp kín khí và bảo quản trong bình hút ẩm (5.2).

Những đĩa này có thể được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị nung chảy tự động (5.7), trong trường hợp này các bước 7.2.3 b đến e được thực hiện bằng thiết bị như trên.

Trước khi bảo quản, kiểm tra đĩa bằng mắt thường, đặc biệt chú ý đến bề mặt phân tích. Đĩa phải không được có vật liệu không hòa tan và không bị tinh thể hóa, nứt gãy và nổi bọt. Đĩa lỗi phải được nung lại trong chén, hoặc loại bỏ và thay thế đĩa đã được chuẩn bị.

Khi không được đo, đĩa được bảo quản trong bình hút ẩm sạch.

Để tránh bề mặt phân tích bị nhiễm tạp chất, cầm mẫu thử ở phần cạnh và không chạm vào bề mặt hoặc xử lý theo cách khác. Không nghiền, đánh bóng hoặc rửa bằng nước hoặc các dung môi khác.

Nếu nhãn giấy được sử dụng ở mặt sau của đĩa, cần trọng để đảm bảo rằng nhãn không tiếp xúc với bề mặt phân tích của đĩa. Không sử dụng phong bì giấy để lưu giữ đĩa.

CHÚ THÍCH: Nhãn giấy và phong bì được phủ đất sét và dễ dàng gây ra sự nhiễm tạp chất bởi silic và nhôm.

Thành phần của đĩa hiệu chuẩn tổng hợp được đưa ra trong Bảng 4.

Bảng 4 - Thành phần của đĩa hiệu chuẩn tổng hợp

Thành phần	Nồng độ, %
Na ₂ O	1,000
SiO ₂	0,050
Fe ₂ O ₃	0,050
CaO	0,100
TiO ₂	0,010
P ₂ O ₅	0,050
V ₂ O ₅	0,010
ZnO	0,010
MnO	0,010
Ga ₂ O ₃	0,020
K ₂ O	0,010
CuO	0,010
Cr ₂ O ₃	0,010
NiO	0,010

7.2.4 Chuẩn bị đĩa hiệu chuẩn trắng

Khối lượng của thuốc thử được yêu cầu để chuẩn bị mỗi đĩa hiệu chuẩn trắng được đưa ra trong Bảng 5. Khối lượng này có thể được giảm bớt hoặc gia tăng theo tỷ lệ để phù hợp với bất kỳ khuôn cỡ nào khác.

Chuẩn bị ít nhất hai đĩa trắng theo cùng cách thức như trong 7.2.3, nhưng cân chính xác đến 1 mg đối với những đĩa này.

Bảng 5 – Khối lượng thuốc thử đối với đĩa hiệu chuẩn trắng

Thuốc thử	Khối lượng đối với khuôn 35 mm	Khối lượng đối với khuôn 40 mm
	g	g
Hỗn hợp nung chảy ^{ab}	4,000	6,000
Al ₂ O ₃ ^b độ tinh khiết cao	2,000	3,000

^a Khối lượng hỗn hợp nung chảy này phải được hiệu chỉnh đối với khối lượng hao hụt khi nung.

^b Nếu sử dụng tỷ lệ hỗn hợp nung chảy-mẫu cao hơn 2:1, thì áp dụng Phụ lục C để tính khối lượng mới đối với Bảng 5.

7.3 Chuẩn bị đĩa mẫu thử

Khối lượng mẫu thử và khối lượng hỗn hợp nung chảy được yêu cầu để chuẩn bị đĩa thử nghiệm được đưa ra trong Bảng 6. Chúng có thể được giảm hoặc tăng theo tỷ lệ để phù hợp với bất kỳ khuôn cỡ nào. Đĩa được chuẩn bị theo cùng phương thức như trong 7.2.3.

Hỗn hợp nung chảy phải được cân chính xác đến 2 mg và mẫu chính xác đến 1 mg của khối lượng trong bảng.

Bảng 6 – Mẫu thử và khối lượng hỗn hợp nung chảy đối với việc chuẩn bị mẫu thử

	Khối lượng đối với khuôn 35 mm	Khối lượng đối với khuôn 40 mm
	g	g
Hỗn hợp nung chảy ^{ab}	4,000	6,000
Mẫu thử ^b	2,000	3,000

^a Khối lượng hỗn hợp nung chảy này phải được hiệu chỉnh đối với khối lượng hao hụt khi nung.

^b Nếu sử dụng tỷ lệ hỗn hợp nung chảy-mẫu cao hơn 2:1, thì áp dụng Phụ lục C để tính khối lượng mới đối với Bảng 5.

7.4 Phép đo huỳnh quang tia X

7.4.1 Các điều kiện thiết bị chúng

Nên sử dụng các đường phân tích $K\alpha$ và các điều kiện phép đo được nêu trong Bảng 7.

Tất cả các phép đo phải được thực hiện ở điều kiện chân không. Phải sử dụng vật liệu anot ống tia X thích hợp đối với các nguyên tố được xác định. Ống tia X a nốt rodi, scandi và scandi/molipden cho thấy đáp ứng đối với các nguyên tố được xác định trong tiêu chuẩn này. Ống crom cũng đáp ứng trừ khi crom là chất được phân tích.

Tốt nhất nên dùng phép đo nền không cao điểm là phép xác định tin cậy hơn đối với mẫu thử được mong đợi. Khi nền nghiêng, đo hai cường độ nền không cao điểm trên mỗi cạnh của vị trí đỉnh. Thực hiện phép đo không cao điểm đơn lẻ có thể chấp nhận được nếu nền phẳng.

Việc lựa chọn detector tia X xung cao nên được sử dụng. Nếu tinh thể PE được sử dụng đối với $P K\alpha$, máy dò đếm dòng tia X phải sử dụng lựa chọn xung cao để loại trừ tín hiệu bức xạ $CaK\beta$ lần thứ hai và đỉnh thoát của nó. Sử dụng tinh thể Ge đối với $P K\alpha$ được khuyến nghị do nó không làm nhiễu xạ bức xạ $CaK\beta$ lần thứ hai giao thoa.

Chiến lược thời gian đếm phải được sử dụng sao cho, đối với mẫu thử, sai số tiêu chuẩn liên quan đối với lỗi thống kê đếm được chỉ ra trong 7.4.6 đạt được. Sử dụng những lần đếm này, cường độ tia X của mỗi đường phải được ghi lại. Nếu được yêu cầu, cường độ nền cũng phải được ghi lại.

Nếu vanadi và/hoặc crom được xác định, hiệu chỉnh trùng lặp đường phổ là bắt buộc đối với tác động của $Ti K\beta$ trên $V K\alpha$ và $V K\beta$ trên $Cr K\alpha$.

7.4.2 Hướng dẫn đối với tối ưu hóa thiết bị

Hoạt động hiệu chỉnh thiết bị được đánh giá theo AS 2563. Thực hiện quét cường độ tia X đối với mỗi nguyên tố được xác định (không thực hiện được đối với dụng cụ đồng bộ). Điều này được thực hiện đối với tối thiểu $1,5^\circ$ mỗi cạnh của vị trí đỉnh 2θ theo lý thuyết. Các điều kiện đếm được khuyến nghị là thời gian đếm 10 s mỗi bước và sự gia tăng bước góc 2θ là $0,05^\circ$. Việc quét phải được thực hiện ít nhất một lần trước khi hiệu chuẩn và không cần phải lặp lại cho đến lần hiệu chuẩn sau. Quét được chạy trên đĩa trắng đã được chuẩn bị, đĩa hiệu chuẩn tổng hợp và ít nhất một đĩa loại nhôm oxit thử nghiệm sẽ được phân tích. Chúng cho phép kiểm tra sự xuất hiện của hiện tượng nhiễu nền và đỉnh, hiệu chỉnh các vị trí đỉnh 2θ theo lý thuyết và quan sát tỷ lệ đỉnh – nền. Nếu được yêu cầu, lựa chọn vị trí hiệu chỉnh nền phải được dựa trên những lần quét này. Lựa chọn cài đặt kênh (ví dụ năng lượng ống, loại ổn chuẩn trực và tinh thể) phải được cài đặt để tối ưu hóa tính nhạy và, nếu được yêu cầu giảm tác động trùng lặp. Sự xuất hiện của tạp chất trong đĩa trắng hoặc quang phổ kế phải được kiểm tra như được mô tả trong Điều B.3. Phụ lục B giải thích thêm về tối ưu hóa dụng cụ.

Bảng 7 – Các điều kiện được khuyến nghị đối với phép đo

Đường Kα	Tinh thể	Đỉnh theo lý thuyết 2θ góc, độ
Na	TIAP hoặc Nhiều lớp	55,1 Phụ thuộc vào khoảng cách "d"
Si	PE hoặc InSb hoặc Nhiều lớp	109,215 144,6 Phụ thuộc vào khoảng cách "d"
Fe	LiF (200)	57,49
Ca	LiF (200)	113,09
Ti	LiF (200)	86,14
P	PET hoặc Ge (III)	89,56 141,03
V	LiF (200)	76,94
Zn	LiF (200)	41,80
Mn	LiF (200)	62,97
Ga	LiF (200)	38,92
K	LiF (200)	136,76
Cu	LiF (200)	45,14
Cr	LiF (200)	69,54
Ni	LiF (200)	48,81

7.4.3 Tài mẫu

Đề bề mặt phân tích phẳng của đĩa vào chùm tia X để phân tích.

7.4.4 Đĩa kiểm soát: hiệu chỉnh đối với độ trôi thiết bị

Để bù độ trôi trong cường độ đầu ra ống tia X, đảm bảo tất cả phép đo tia X được hiệu chỉnh độ trôi bằng cách tham chiếu với phép đo kiểm soát. Phép đo kiểm soát ban đầu được thực hiện ngay trước khi đo đĩa hiệu chuẩn. Các mẻ tiếp theo của phép đo đĩa mẫu thử được hiệu chỉnh đến cường độ tương đương lẽ ra đã được đo mà chúng đã được thực hiện tại cùng thời điểm như đĩa hiệu chuẩn. Đây được gọi là hiệu chỉnh độ trôi.

Cập nhật cường độ đĩa kiểm soát thường xuyên để đảm bảo rằng bất kỳ độ trôi máy quang phổ nào đều được hiệu chỉnh. Nếu mẫu thử được đo với tần suất ít hơn một lần mỗi ngày, đo lại cường độ đĩa kiểm soát với mỗi mẻ mẫu thử được phân tích.

Thời gian đếm đối với mỗi nguyên tố được đo trong dụng cụ kiểm soát phải đủ dài để đảm bảo rằng sai số thống kê đếm đối với hệ số hiệu chỉnh độ trôi xem Công thức (4) không lớn hơn 0,2 % tương đối (tại một sai số tiêu chuẩn). Trong thực tiễn, điều này có nghĩa là ít nhất tổng 500 nghìn lần đếm phải được đo đối với mỗi nguyên tố được hiệu chỉnh kiểm soát mỗi lần tốc độ đếm đĩa kiểm soát được cập nhật. Đĩa kiểm soát phải được đo trong cùng cốc mẫu mỗi lần được đo. Cần thận để đảm bảo bề mặt kiểm soát không bị nhiễm tạp chất.

Các yêu cầu đối với đĩa kiểm soát được sử dụng đối với hiệu chỉnh độ trôi là phải đảm bảo tính ổn định liên quan đến hiệu suất cường độ và mang lại cường độ đối với các chất phân tích khác nhau lớn hơn nhiều so với cường độ từ đĩa thử nghiệm. Hiệu chỉnh độ trôi sử dụng thiết bị kiểm soát chỉ có thể thực hiện được nếu dụng cụ kiểm soát được sử dụng có tính ổn định. Tính ổn định của thiết bị kiểm soát phải được xác định bằng kỹ thuật kiểm soát chất lượng thông thường, nghĩa là bằng phân tích biểu đồ mẫu kiểm soát hoặc kết quả mẫu thử đối chứng, quan sát các biến động quan trọng thống kê và hiệu chỉnh các vấn đề quan sát được.

Đĩa kiểm soát có thể chứa nồng độ cao silic, đảm bảo rằng tốc độ đếm của thiết bị kiểm soát đối với silic không vượt quá ngưỡng bão hòa của thiết bị dò tỷ lệ dòng.

Phương pháp thực hiện đĩa kiểm soát phù hợp được đưa ra trong Phụ lục D. Thiết bị kiểm soát được cung cấp có bán sẵn trên thị trường và cho thấy là phù hợp.

7.4.5 Phép đo hiệu chuẩn

Do ít nhất hai đĩa hiệu chuẩn tổng hợp giống nhau (nghĩa là hai SCD được thực hiện từ cùng mẻ ICG) và đĩa trắng Al_2O_3 độ tinh khiết cao để tạo ra hiệu chuẩn. Sai số thống kê đếm cho phép tối đa (tại một sai số tiêu chuẩn) đối với SCD được đưa ra trong Bảng 8.

Tính thời gian phép đo đối với SCD sử dụng Công thức (B.1), Công thức (B.2), và công thức (B.3) để đạt được sai số tiêu chuẩn tương đối đếm được đưa ra trong Bảng 8. Đối với đĩa trắng, sử dụng cùng tổng thời gian như được tính đối với SCD. Thời gian dài hơn có thể được sử dụng, theo đó sai số thống kê đếm thấp hơn sẽ đạt được. Bảng B.1 đưa ra ví dụ về tính toán thời gian đếm dựa trên một số phép đo thực tế. Một số nguyên tố yêu cầu thời gian rất ngắn để đạt được sai số thống kê đếm được đưa ra trong Bảng 8. Đối với những nguyên tố này thời gian đếm có thể dễ dàng được nhân bốn lần với nửa hậu thức trong sai số thống kê đếm (ví dụ Ga chỉ yêu cầu tổng thời gian hai giây để đạt được sai số thống kê đếm 0,0003 %, nếu thời gian này được gia tăng tới tám giây, sai số thống kê đếm sẽ giảm xuống 0,00015 %).

Yêu cầu đo đối với hiệu chuẩn như sau:

a) Đĩa kiểm soát (7.4.4);

b) Ít nhất hai đĩa hiệu chuẩn tổng hợp (7.2.3);

c) Ít nhất hai đĩa hiệu chuẩn trắng (7.2.4).

Bảng 8 – Sai số tiêu chuẩn đối với sai số thống kê đếm đối với phép đo SCD

Chất phân tích	Sai số tiêu chuẩn, tuyệt đối	Sai số tiêu chuẩn tương đối (E)
	%	%
Na ₂ O	0,0030	0,3
SiO ₂	0,0005	1,0
Fe ₂ O ₃	0,0005	1,0
CaO	0,0005	0,5
TiO ₂	0,0003	3,0
P ₂ O ₅	0,0003	0,6
V ₂ O ₅	0,0003	3,0
ZnO	0,0003	3,0
MnO	0,0003	3,0
Ga ₂ O ₃	0,0003	1,5
K ₂ O	0,0003	3,0
CuO	0,0003	3,0
Cr ₂ O ₃	0,0003	3,0
NiO	0,0003	3,0

7.4.6 Phép đo đĩa thử nghiệm

Đo đĩa thử nghiệm đối với sai số thống kê đếm $\leq 1\%$ sai số tiêu chuẩn tương đối đối với Na₂O, SiO₂, Fe₂O₃ và CaO, và $\leq 3\%$ đối với tất cả các chất phân tích khác, như được tính từ tốc độ đếm được đo trên SCD (xem Phụ lục B đối với phương pháp tính).

8 Tính toán

8.1 Tính cường độ thực

Nếu cường độ hiệu chính nền được yêu cầu, tính cường độ thực đối với mỗi hợp phần sử dụng công thức (3):

$$I_n = I_p - 1_b$$

trong đó

I_n là cường độ thực, tính bằng lần đếm trên giây;

I_p là cường độ được đo, tính bằng lần đếm trên giây;

1_b là cường độ tại vị trí nền không đỉnh cao. Khi nền góc thấp và cao được đo, tham chiếu Điều B.4 đối với phương pháp tính.

8.2 So sánh phép đo lặp lại hai lần đối với đĩa hiệu chuẩn tổng hợp (SCD) và đĩa trắng Al_2O_3

8.2.1 Các tiêu chí SCD đối với tính chấp nhận của phép đo lặp lại hai lần

Sự chênh lệch về cường độ đối với SCD lặp lại hai lần phải trong phạm vi tương ứng với $3E$, trong đó E đề cập đến sai số thống kê đếm tương đối như được đề ra trong Bảng 8. Nếu tiêu chí này không được đáp ứng, xác định và hiệu chỉnh lý do đối với sai số và lặp lại phép đo.

8.2.2 Các tiêu chí đĩa trắng Al_2O_3 đối với tính chấp nhận của phép đo lặp lại hai lần

8.2.2.1 Chỉ các phép đo pic

Sai số thống kê đếm σ đối với đo cường độ chỉ pic đối với đĩa trắng là

$$\sigma = (I_p / t_p)^{1/2} \quad (4)$$

trong đó

I_p là cường độ pic đo được, tính bằng lần đếm trên giây;

t_p là thời gian đếm trên pic, tính bằng lần đếm trên giây.

Chênh lệch về các cường độ pic đối với đĩa trắng giống nhau phải trong phạm vi tương ứng với 3σ [Công thức (4)]. Nếu tiêu chí này không được đáp ứng, xác định và hiệu chỉnh lý do đối với sai số và lặp lại phép đo.

8.2.2.2 Phép đo cường độ thực

Sai số thống kê đếm σ' để đo cường độ thực đối với đĩa trắng là

$$\sigma' = (I_p / t_p + I_b / t_b)^{1/2} \quad (5)$$

trong đó

I_p là cường độ pic đo được, tính bằng lần đếm trên giây;

I_b là cường độ tại vị trí nền không phải pic, tính bằng lần đếm trên giây, hoặc khi nền góc thấp và cao được đo, tham chiếu Điều B.4 để tính con số này;

t_p là thời gian đếm trên đỉnh, tính bằng giây;

t_b là thời gian đếm trên nền tính bằng giây.

Chênh lệch về cường độ thực đối với đĩa trắng giống nhau phải trong phạm vi tương ứng với 3 σ [công thức (5)]. Nếu tiêu chí này không được đáp ứng, xác định và hiệu chỉnh lý do đối với sai số và lặp lại phép đo.

8.3 Hiệu chỉnh độ trôi của cường độ đo được

Tính cường độ hiệu chỉnh kiểm soát từ cường độ đo được sử dụng công thức (6):

$$I' = I \times M_0 / M \quad (6)$$

trong đó

I' là cường độ hiệu chỉnh kiểm soát, tính bằng lần đếm trên giây;

I là cường độ trên pic đo được, hoặc nếu sử dụng cường độ hiệu chỉnh nền cường độ thực được tính sử dụng công thức (3);

M_0 là cường độ kiểm soát ban đầu đạt được trong quá trình hiệu chuẩn, tính bằng lần đếm trên giây;

M là cường độ kiểm soát cập nhật, tính bằng lần đếm trên giây.

M_0/M được tham chiếu với hệ số hiệu chỉnh độ trôi kiểm soát.

8.4 Tính các thông số hiệu chuẩn

Cường độ hiệu chỉnh độ trôi C được chuyển đổi sang nồng độ sử dụng công thức (7)

$$C = E \times I' - D \quad (7)$$

trong đó

C là nồng độ, tính bằng phần trăm;

E là hằng số nghiêng hiệu chuẩn, tính bằng lần đếm trên giây;

I' là cường độ thực hiệu chỉnh kiểm soát;

D là nồng độ tương đương nền lắng dưới điểm pic.

Các hệ số D và E được giải thích và xác định như sau:

Hệ số D có nguồn gốc từ phép đo trắng Al_2O_3 đối với mỗi chất phân tích. D đại diện tổng nồng độ nền tương đương từ các tạp chất trong hỗn hợp nung chảy, Al_2O_3 trắng và từ quang phổ kế. Nếu cường độ nền không phải đỉnh không bị trừ cường độ đỉnh khi đó giá trị D sẽ lớn hơn nhiều do nền từ tia X phân tán trong ống được bao gồm trong phép đo chỉ đo đỉnh. Trừ nền không phải đỉnh từ cường độ đỉnh loại trừ hầu hết thành phần nền bức xạ ống phân tán.

Nếu Al_2O_3 trắng có chứa tạp chất của chất phân tích được đo, hệ số D sẽ rất lớn, chênh lệch kết quả thử nghiệm thấp. Tạp chất phân tích trong mẻ hỗn hợp nung chảy phải đồng nhất để đạt được kết quả thử nghiệm phù hợp nhưng các mẻ hỗn hợp nung chảy khác nhau sẽ chứa nồng độ tạp chất khác nhau. Khi một mẻ hỗn hợp nung chảy khác nhau được sử dụng, thay đổi đối với giá trị D phải được xác định và áp dụng để bù cho những thay đổi này. Hệ số D cũng có thể được sử dụng để biểu thị sự biến đổi trong độ tinh khiết hỗn hợp nung chảy từ từng mẻ một. (xem Phụ lục F).

Thông số E và D được xác định như sau:

$$E = C_0 / (I'_s - I'_b) \quad (8)$$

$$D = I'_b \times E \quad (9)$$

trong đó

C_0 là nồng độ phần trăm trong đĩa hiệu chuẩn tổng hợp của chất phân tích được xem xét (Bảng 3)

I'_s là cường độ trên pic kiểm soát trung bình của đĩa hiệu chuẩn giống nhau, hoặc nếu hiệu chỉnh nền được yêu cầu, cường độ thực hiệu chỉnh kiểm soát trung bình được tính sử dụng công thức (3)

I'_b là cường độ trên đỉnh kiểm soát trung bình của đĩa hiệu chuẩn giống nhau, hoặc nếu hiệu chỉnh nền được yêu cầu, cường độ thực hiệu chỉnh kiểm soát trung bình được tính sử dụng công thức (3)

Máy quang phổ hiện đại kết hợp gói hiệu chuẩn phần mềm với một số hệ thống phương pháp tính không được để lộ. Khi phương pháp luận được công bố và chấp nhận, gói này có thể được sử dụng miễn là các tiêu chí về độ chính xác trong Điều 11 đạt được.

9 Kiểm tra tính phù hợp và kết quả báo cáo

Nếu các đĩa bản sao của mẫu thử được thực hiện và trung bình các phân tích được báo cáo, phân tích bản sao phải phù hợp với "r" độ lặp lại thống kê 95 % thời gian. Nếu các phép xác định lặp lại nằm ngoài dãy này, loại bỏ khỏi phép tính trung bình. Các giá trị lặp lại được đưa ra trong Bảng 9.

Báo cáo số trung bình đến hai chữ số thập phân đối với natri oxit và ba chữ số thập phân đối với tất cả các oxit khác có nồng độ lớn hơn 0,005 %. Vết mức thấp hơn (nhỏ hơn 0,005 %) có thể được báo cáo đến bốn chữ số thập phân nếu đặc tính độ chụm tại một sai số tiêu chuẩn là 0,0002 % tuyệt đối hoặc ít hơn. Nếu số trung bình nằm dưới dãy nồng độ thấp hơn được đưa ra trong Bảng 1, báo cáo kết quả là nhỏ hơn giới hạn nồng độ thấp hơn này. Các kết quả phải được làm tròn theo AS 2706.

10 Độ chụm

Các giá trị đối với độ chụm trong phòng thử nghiệm (nghĩa là độ lặp lại, r) và độ chụm giữa các phòng thử nghiệm (độ tái lập, R) không vượt quá giá trị được đưa ra trong bảng 9. Những giá trị này có nguồn gốc từ một chương trình thử nghiệm liên phòng thử nghiệm được thực hiện theo AS 2850. Tám mẫu thử có các thành phần khác nhau và được lấy từ một số cơ sở tinh chế đã được phân tích bốn lần lặp lại. Tám phòng thử nghiệm tham gia chương trình thử nghiệm này.

CHÚ THÍCH: Độ lặp lại, r , được đưa ra trong Bảng 9 dành cho phân tích mẫu đơn lẻ. Phép phân tích bốn lần lặp lại được sử dụng trong chương trình thử nghiệm căn tính số thống kê này.

Bảng 9 – Kết quả độ chụm (tuyệt đối) của phân tích XRF đối với chương trình thử nghiệm mẫu (tại độ tin cậy 95 %)

Chất phân tích	Độ lặp lại, r %	Độ tái lập, R %
Na ₂ O	0,011 8c + 0,007	0,052 1c + 0,005
SiO ₂	0,0063	0,0077
Fe ₂ O ₃	0,0024	0,0032
CaO	0,0014	0,0022
TiO ₂	0,0012	0,0013
P ₂ O ₅	0,0007	0,0009
V ₂ O ₅	0,0009	0,0010
ZnO	0,0007	0,0008
MnO	0,0004	0,0005
Ga ₂ O ₃	0,0007	0,0010
K ₂ O	0,0006	0,0009
CuO	0,0007	0,0008
Cr ₂ O ₃	0,0006	0,0007
NiO	0,0007	0,0009

CHÚ THÍCH 1: Kết quả chương trình thử nghiệm liên phòng thử nghiệm đối với ASCRM 27 và NIST 699 được đưa ra trong Phụ lục E.

CHÚ THÍCH 2: Các giá trị r và R đối với Na₂O được biểu thị là hàm của giá trị phân tích trung bình (c) do số liệu chương trình thử nghiệm liên phòng thử nghiệm cho thấy giá trị này. Trong đây mẫu thử nghiệm, hàm tương tự không thể được dẫn xuất đối với các nguyên tố khác; đối với những hàm này các giá trị cố định được tính được đưa ra

11 Độ chính xác

Trước khi phân tích mẫu thử hiệu chuẩn phải được kiểm tra xác nhận bằng cách phân tích mẫu chuẩn đã chứng nhận ASCRM 027 và/hoặc NIST 699 (4.17). Các giá trị trung bình đối với các phép xác định ba lần lặp lại phải nằm trong thống kê độ tái lập "R" của giá trị được xác nhận (xem Bảng E.1 và E.2). Nếu chúng không nằm trong thống kê, tìm hiểu lý do và hiệu chỉnh nguyên nhân.

Các kết quả có mức độ chệch thấp có thể do tạp chất bởi nguyên tố nhôm oxit độ tinh khiết cao (4.2) được sử dụng trong sản xuất đĩa hiệu chuẩn. Vấn đề này có thể được khắc phục bằng cách tìm nguồn cung ứng và thử nghiệm nhôm oxit độ tinh khiết cao như được giải thích trong 4.2.

12 Kiểm soát và đảm bảo chất lượng

Mẫu kiểm soát đồng nhất phù hợp phải được phân tích với mỗi mẻ mẫu thử nghiệm hoặc ít nhất vào mỗi ngày mẫu thử được phân tích. Phân tích kiểm soát phải được vẽ biểu đồ và xu hướng và sai số thống kê đáng kể từ các giá trị trung bình được điều tra và nguyên nhân được giải quyết.

Dụng cụ chuẩn đoán hữu dụng để đo số lần trên cùng đĩa trong chuỗi trên quang phổ kế XRF. Sai số tiêu chuẩn đối với phép đo lặp lại đối với mỗi chất phân tích nên gần với sai số thống kê đếm được mong đợi và điều này có thể được tính bằng cách sử dụng Công thức (4), hoặc Phụ lục B [Công thức (B.3)]. Nếu tính biến động lớn hơn đáng kể sai số thống kê đếm, điều tra và hiệu chỉnh nguyên nhân. Tính biến động này thường là kết quả của các vấn đề về dụng cụ.

13 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm thông tin sau:

- a) Nhận dạng mẫu thử;
- b) Viện dẫn tiêu chuẩn này, nghĩa là TCVN 12036 (ISO 23201);
- c) Ngày tiến hành thử nghiệm;
- d) Hàm lượng natri, silicon, sắt, canxi, titan, phospho, vanadi, kẽm, mangan, gali, kali, đồng, crom và niken, được biểu thị là oxit, và trạng thái báo cáo, nghĩa là được làm khô hoặc chưa được làm khô. Nếu mẫu được làm khô, các điều kiện làm khô đã sử dụng phải được chỉ ra;
- e) Trong bất kỳ trường hợp nào, liệu phân tích được thực hiện trên mẫu đã được làm khô hoặc chưa được làm khô, các điều kiện làm khô phải được bao gồm trong báo cáo;
- f) Bất kỳ quan sát bất thường nào được nhận thấy trong quá trình thử nghiệm có thể có tác động đến kết quả.

Phụ lục A

(tham khảo)

Các vấn đề về tạp chất và cẩn trọng đối với dụng cụ bằng platin**A.1 Tổng quát**

Nhiều quang phổ có thể xảy ra từ các nguyên tố được phân tích xuất hiện trong thiết bị tia X, thuốc thử và môi trường chuẩn bị mẫu, bao gồm hỗn hợp nung chảy và nhôm oxit có độ tinh khiết cao được sử dụng cho mẫu trắng. Điều quan trọng là nguồn nhiễm tạp chất được nhận dạng. Nếu tạp chất trong mẫu trắng hoặc nguồn biến đổi, tạp chất phải bị loại bỏ. Các nguồn thường có, ví dụ tạp chất trong ống tia X được bù bằng hiệu chỉnh mẫu trắng.

A.2 Dụng cụ platin

Nhiễm tạp chất của đĩa thủy tinh nung chảy mẫu thử và hiệu chuẩn có thể do silic trong dụng cụ platin và từ môi trường phòng thí nghiệm chuyển sang thủy tinh nung chảy trong quá trình chuẩn bị đĩa. Dụng cụ platin mới có chứa silic là một tạp chất. Dụng cụ platin đã được sử dụng cho các mục đích khác có thể hấp thụ silic, sắt và các nguyên tố khác trong những ứng dụng đó. Ví dụ, nếu vật liệu có silic cao được chuẩn bị cho phân tích XRF trong dụng cụ platin, nhiễm silic sẽ xảy ra. Thực hiện các bước để loại bỏ tất cả các nguồn nhiễm tạp chất trong quá trình chuẩn bị mẫu. Đối với mục đích này, dụng cụ platin phải được xông khói bằng axit hydrofluoric để loại bỏ silic. Hoạt động này chỉ cần thực hiện một lần miễn là nhiễm tạp chất không xảy ra. Rửa lần cuối bằng axit clohydric 20 % nóng, sau đó rửa bằng nước khử ion, hoàn thành quá trình và sẽ loại bỏ các tạp chất khác như sắt.

Nếu dụng cụ platin phơi nhiễm với vật liệu có silic cao tại nhiệt độ nung chảy, có thể cần phải xử lý lặp lại axit flohydric.

Nhôm oxit của phân tích đã biết có thể được phân tích sử dụng dụng cụ platin đã được xử lý để kiểm tra việc nhiễm tạp chất của đĩa được thực hiện sử dụng dụng cụ platin.

CẢNH BÁO – HÉT SỨC CẦN TRỌNG KHI THAO TÁC VỚI AXIT FLOHYDRIC. PHẢI CÓ CÁC THIẾT BỊ BẢO ĐẢM AN TOÀN PHÙ HỢP VÀ TUÂN THEO KỸ THUẬT XỬ LÝ. (XEM tài liệu dữ liệu về an toàn vật liệu). SỬ DỤNG TỦ HÚT HƠI ĐỘC TRONG BƯỚC LÀM BAY HƠI.

Làm sạch toàn bộ khu vực chuẩn bị mẫu thử và loại bỏ các nguồn nhiễm tạp chất cụ thể. Bảo quản khuôn platin theo hướng úp mặt khuôn xuống để tránh bụi rơi vào bề mặt đánh bóng của khuôn.

Khi sử dụng hàng ngày, chén và khuôn phải được làm sạch giữa mỗi lần nung. Ngâm trong axit clohydric, axit nitric, axit citric hoặc axit acetic loãng nóng (5 % đến 10 % khối lượng/thể tích) trong khoảng 1 h là đủ, kiểm tra đảm bảo rằng tất cả các cặn thủy tinh đã được loại bỏ.

Phương pháp làm sạch nhanh chóng là cho chén hoặc khuôn vào cốc lớn có chứa axit clohydric. Đặt trong bồn siêu âm nhỏ trong 20 min hoặc cho đến khi tất cả cặn thủy tinh bị loại bỏ. Rửa bằng nước khử ion và làm khô trước khi sử dụng.

Phương pháp làm sạch khác là nung một vài gam hỗn hợp nung chảy trong chén, tráng khối chảy xung quanh để làm sạch toàn bộ mặt trong chén. Khối chảy hỗn hợp nung chảy khi đó được rót từ chén. Nếu giọt dính vào chén, nó có thể dễ dàng bung ra khi chén nguội.

A.3 Mẫu trắng

Nếu nghi ngờ Al_2O_3 độ tinh khiết cao được sử dụng để tạo mẫu trắng nhiễm tạp chất silic, xử lý Al_2O_3 bằng axit flohydric. Axit này bay hơi và loại bỏ silic hiệu quả. Trong bình platin, gia nhiệt từ từ 10 g nhôm oxit, 20 ml nước và 1 ml axit flohydric 50 % đến $150\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ và xông khói đến khi khô. Nung nhôm oxit trong 2 h tại nhiệt độ $1200\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Phụ lục B

(qui định)

Ví dụ về tối ưu hóa thiết bị**B.1 Tổng quát**

Phụ lục này đưa ra một số ví dụ về chiến lược đếm và vị trí hiệu chỉnh nền liên quan đến nhiễm tạp chất ở mẫu trắng hoặc thiết bị quang phổ.

B.2 Chiến lược đếm**B.2.1 Dụng cụ theo dây**

Ví dụ về việc phát triển chiến lược đếm, trường hợp của titan được miêu tả sử dụng hiệu chỉnh nền không phải cao điểm. Tất cả các cường độ được sử dụng để tính số lần đếm và sai số thống kê đếm không được hiệu chỉnh độ trôi kiểm soát. Công thức sau được sử dụng:

$$t = t_p + t_b \quad (\text{B.1})$$

$$t_p / t_b = (I_p / I_b)^{1/2} \quad (\text{B.2})$$

$$t = \left\langle [(100/E)] \times 1 / (I_p^{1/2} - I_b^{1/2}) \right\rangle^2 \quad (\text{B.3})$$

trong đó

t là tổng thời gian đếm, tính bằng giây;

t_p là thời gian đếm trên pic;

t_b là thời gian đếm trên nền;

I_p là cường độ pic đo được, tính bằng lần đếm trên giây;

I_b là cường độ nền đo được, tính bằng lần đếm trên giây;

E là sai số tiêu chuẩn tương đối theo tỷ lệ được yêu cầu từ phân tích.

Thuật ngữ mẫu số trong công thức (B.3): $(I_p^{1/2} - I_b^{1/2})$ là giá trị "hệ số chất lượng" có thể được sử dụng để so sánh sự phù hợp của các cài đặt máy quang phổ khác nhau để đo một đường cụ thể. Hệ số này càng lớn, pic sẽ càng tốt hơn đối với sự phân biệt nền. Ví dụ về sử dụng hệ số này là việc lựa chọn ống chuẩn trực. Đo pic và nền (nền hoặc không ở pic trên cùng đĩa hoặc trên đỉnh trên đĩa trắng) đối với cùng đĩa. Sử dụng cùng các điều kiện ngoại trừ ống chuẩn trực, mà ống chuẩn trực thô và mịn được sử dụng. Bất kỳ ống chuẩn trực nào mang lại giá trị hệ số chất lượng lớn hơn đều sẽ được sử dụng (tất cả các hệ số khác đều bằng nhau, ví dụ đan xen

quang phổ không loại trừ việc sử dụng ống chuẩn trực thô. Tương tự, cài đặt năng lượng ống tia X và lựa chọn tinh thể có thể được tối ưu.

Cường độ tia X được đo đối với mẫu thử nghiệm loại điển hình:

- $86,70^\circ 2\theta$ 163 cps = I_b
- $86,21^\circ 2\theta$ 197 cps = I_p

Do đó, đối với sai số tiêu chuẩn 0,0002 % TiO_2 tại mức 0,003 % TiO_2 , $E = 6,7\%$ và $t = 140$ s.

Từ công thức (B.1) và công thức (B.2)

- $t_p = 73$ s
- $t_b = 67$ s

B.2.2 Dụng cụ kênh cố định

Công thức được trình bày trong B.2.1 có thể được sử dụng nhưng I_b được đo thay cho mẫu trắng nhôm oxit. Nếu mẫu trắng nhôm oxit có chứa một lượng nhỏ tạp chất, nó sẽ khiến cho giá tăng nhỏ về tổng thể thời gian đếm.

B.3 Nhiễu quang phổ

B.3.1 Mẫu thử – liên quan

Titan thường xuất hiện trong nhôm oxit với nồng độ cao hơn nhiều so với vanadi, đỉnh đối với Ti $K\beta$ sẽ trùng lặp quang phổ với đỉnh V $K\alpha$. Để hiệu chỉnh nhiễu như vậy, kính hiệu chuẩn trắng được thực hiện, có pha lượng nhỏ TiO_2 . Phép đo cường độ tia X trong bảng B.1 được thực hiện tại vị trí nền và pic vanadi, và tại vị trí pic titan.

Bảng B.1 – Ví dụ về hiệu chỉnh trùng lặp

	Cường độ (lần đếm trên giây)			
	V $K\alpha$	V $K\alpha BG1$	V $K\alpha BG2$	Ti $K\alpha$
Kính hiệu chuẩn trắng	237	233	214	162
Kính hiệu chuẩn trắng nhọn	268	237	219	904
Tác động	31	4	5	Thực 742

Từ những kết quả này, thực hiện các phép tính sau.

- a) Tác động của Ti trên V $K\alpha = 31/742 = 0,0418$.
- b) Tác động của Ti trên V $K\alpha BG1 = 4/742 = 0,0054$.
- c) Tác động của Ti trên V $K\alpha BG2 = 5/742 = 0,0067$.

Hiệu chỉnh trùng lặp quang phổ có thể được thực hiện trên cường độ tia X vanadi được đo, nghĩa là.

$$V_{K\alpha} \text{ được hiệu chỉnh} = V_{K\alpha} \text{ chưa được hiệu chỉnh} - (Ti_{K\alpha} \times 0,0418).$$

Đây được tham chiếu là hiệu chỉnh trùng lặp đường dựa trên cường độ.

Hiệu chỉnh trùng lặp quang phổ dựa trên nồng độ thường được sử dụng. Trong trường hợp này, các hệ số được xác định để biểu thị tác động nồng độ đối với nguyên tố bị trùng lặp bằng nồng độ được cho của nguyên tố trùng lặp. Để sử dụng phương thức này thực hiện đĩa trắng có nồng độ nguyên tố nhiễu chưa biết.

Đối với ví dụ về V Kβ trùng lặp Cr Kα;

Chế tạo đĩa trắng có khối lượng được cân V₂O₅ (4.9) và giả định khối lượng như Bảng 5. Đối với khuôn 40 mm, nếu 0,1500 g V₂O₅ được bỏ sung vào đĩa thành phần trắng, nó sẽ sản sinh đĩa 5,00 % V₂O₅ [(0,15/3,0) x 100 = 5,00 %]. Nếu đĩa này được đo đối với % Cr₂O₃ nó sẽ có "nồng độ biểu kiến" Cr₂O₃ từ trùng lặp V Kβ. Nếu nồng độ biểu kiến là 0,25 % khi đó hiệu chỉnh trùng lặp dựa trên nồng độ đối với V Kβ trùng lặp CrKα sẽ là:

$$0,25 \% Cr_2O_3 \text{ đối với } 5,00\% V_2O_5 \text{ đó là } 0,050 \% Cr_2O_3 \text{ đối với } 1,00\% V_2O_5$$

Do vậy, 0,05 x % V₂O₅ phải được trừ từ nồng độ Cr₂O₃ như được xác định bởi Công thức (7).

Hệ số hiệu chỉnh trùng lặp dựa trên nồng độ đối với V Kβ trùng lặp CrKα là -0,005 trong ví dụ này.

$$\% Cr_2O_3 \text{ được hiệu chỉnh} = \% Cr_2O_3 \text{ chưa được hiệu chỉnh} - (\%V_2O_5 \times 0,05).$$

Những hệ số này được tính sử dụng gói phần mềm có bán sẵn trên thị trường. Các đĩa có chứa khối lượng đơn lẻ và biến đổi của các nguyên tố trùng lặp/bị trùng lặp có thể được đo và hiệu chỉnh trùng lặp dựa trên nồng độ được tính bằng hồi quy tuyến tính.

B.3.2 Máy quang phổ – Liên quan

Giao thoa quang phổ từ tạp chất a nốt trong ống tia X hoặc từ các phần khác của máy quang phổ là không đổi và được bù trong hiệu chỉnh trắng.

B.4 Tính nền pic phía dưới từ phép đo nền không pic

Cường độ thực được tính từ phép đo pic và nền sử dụng công thức (B.4):

$$I_n = I_p - I_b \tag{B.4}$$

trong đó

- I_n là cường độ thực, tính bằng lần đếm trên giây;
- I_p là cường độ đo được, tính bằng lần đếm trên giây;
- I_b là cường độ của "nền dưới pic", tính bằng lần đếm trên giây.

Trong phương pháp này, thuật ngữ, l_b có thể được xác định theo ba cách.

- Một nền không pic đơn lẻ được đo và sử dụng trực tiếp là l_b . Cách tiếp cận này có hiệu lực đối với các nền không nghiêng.
- Hai nền không pic được đo, một nền trên mỗi cạnh của pic và cả hai đều cùng khoảng cách góc từ pic. Trong trường hợp này lấy trung bình của cường độ không pic và sử dụng là l_b .
- Hai nền không pic được đo, một nền trên mỗi cạnh của pic và mỗi nền tại khoảng cách góc khác nhau từ pic. Trong trường hợp này tính l_b như sau:

$$l_b = [(l_{b1} \cdot x d) + (l_{b2} \cdot x f)] / (d + f) \quad (B.5)$$

trong đó

l_{b1} là cường độ nền không pic góc thấp hơn, tính bằng lần đếm trên giây;

l_{b2} là cường độ nền không pic góc cao hơn, tính bằng lần đếm trên giây;

d là độ (b2-P);

f là độ (P-b1).

trong đó

b2 là vị trí °2θ nền không pic góc cao hơn;

P là vị trí °2θ pic;

b1 là vị trí °2θ nền không pic góc thấp hơn.

Phụ lục C

(tham khảo)

Tính khối lượng thuốc thử đối với sự kết hợp mẫu thử/hỗn hợp nung chảy khác nhau và đĩa hiệu chuẩn tổng hợp khi loại bỏ một số nguyên tố**C.1 Tổng quát**

Phụ lục này giải thích làm thế nào để sửa đổi ICG để loại trừ các chất phân tích không được yêu cầu và làm thế nào để chế tạo SCD bằng dòng khác nhau theo tỷ lệ mẫu thử có nồng độ các chất phân tích tại các giá trị như trong Bảng 4.

Khối lượng thuốc thử trong Bảng 2 tạo ra tổng khối lượng 10 g kính hiệu chuẩn trung gian (ICG). Nếu các nguyên tố cụ thể không được đo, chúng có thể bị loại bỏ khỏi ICG và được thay thế bằng khối lượng hỗn hợp nung chảy tương đương nhằm đảm bảo rằng tổng khối lượng ICG giữ nguyên là 10 g sau khi nung chảy. Ví dụ, nếu phospho bị loại bỏ, 0,1296 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ trong ICG (xem Bảng 2) được thay bằng 0,0800 g hỗn hợp nung chảy đã hiệu chỉnh thất thoát. Điều này thay thế khối lượng của P_2O_5 vẫn còn trong SCD từ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Từ $2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{P}_2\text{O}_5$ khi nung chảy

Đồng thời khối lượng được đưa ra trong Bảng 3 dành cho tỷ lệ hỗn hợp nung chảy - mẫu thử 2:1. Nếu sử dụng tỷ lệ hỗn hợp nung chảy - mẫu thử khác nhau, thì phải tính lại khối lượng của thuốc thử cần thiết để thực hiện đĩa hiệu chuẩn tổng hợp (SCD). Ví dụ, trường hợp đĩa có chứa 5 g hỗn hợp nung chảy và 1 g mẫu (nghĩa là tỷ lệ hỗn hợp nung chảy - mẫu là 5:1) được thảo luận. Đĩa 6 g này sẽ được đúc trong khuôn 35 mm (xem Bảng 3).

C.2 Ví dụ về tính toán

Phương pháp tính tổng quát như sau:

- a) Sử dụng tổng khối lượng SCD 6,00 g, biểu thị sự kết hợp dòng/mẫu là W gam của mẫu và vì vậy (6 - W) gam của hỗn hợp nung chảy

Khối lượng ICG được yêu cầu là

$$\text{Khối lượng}_{\text{ICG}} = 0,0625 \times W \text{ gam} \quad (\text{C.1})$$

Khối lượng của ICG sẽ đưa lại nồng độ chất phân tích như trong Bảng 4.

- b) Từ Bảng 2 và biết khối lượng của mỗi hợp phần trong ICG, tổng khối lượng của các oxit chất phân tích trong 10 g của ICG, Ox_{ICG} được tính

Tổng khối lượng hỗn hợp nung chảy trong 10 g ICG là

$$F_{\text{ICG}} = 10 - \text{Ox}_{\text{ICG}} \quad (\text{C.2})$$

trong đó

F_{ICG} là khối lượng của hỗn hợp nung chảy trong ICG

$O_{X_{ICG}}$ là khối lượng tổng của các oxit chất phân tích trong ICG

c) Khối lượng của Al_2O_3 được yêu cầu để tạo nên SCD, Al_{SCD} khi đó là

$$Al_{SCD} = W (1 - 0,0625 \times O_{X_{ICG}} / 10) \quad (C.3)$$

d) Và khối lượng của hỗn hợp nung chảy F_{SCD} được yêu cầu để tạo nên SCD, khi đó là

$$F_{SCD} = 6 - W (1 + 0,0625 \times F_{ICG} / 10) \quad (C.4)$$

C.3 Ví dụ

Ví dụ, xem xét đĩa có tỷ lệ 5:1 (6 g) không bao gồm phospho:

- Khối lượng mẫu trong đĩa, $W = 1$ g;
- Khối lượng của ICG được yêu cầu [Công thức (C.1)], khối lượng $_{ICG} = 0,0625 \times W = 0,0625$ g
- Từ Bảng 2, tổng khối lượng các thành phần oxit, không bao gồm P_2O_5 , trong 10 g ICG, $O_{X_{ICG}} = 2,0800$ g
- Vì vậy, tổng khối lượng dòng trong 10 g ICG [Công thức (C.3)]

$$F_{ICG} = 10 - O_{X_{ICG}} = 10 - 2,0800 = 7,9200 \text{ g}$$

CHÚ THÍCH: Có ba thành phần của hỗn hợp nung chảy này, 3,5913 g B_4O_6 từ 5,1913 g $Na_2B_4O_7$ cộng 0,0012 g "O" từ 0,0172 g Mn_3O_4 và 4,3275 g của hỗn hợp nung chảy đã điều chỉnh hao hụt 12:22.

Khối lượng Al_2O_3 được yêu cầu để tạo nên SCD [(Công thức (C.3)), Al_{SCD} khi đó là

$$Al_{SCD} = W (1 - 0,0625 \times O_{X_{ICG}} / 10) = 1(1 - 0,0625 \times 2,08 / 10) = 0,9870 \text{ g}$$

Khối lượng của dòng được yêu cầu để tạo nên SCD [(công thức (C.4)), F_{SCD} khi đó là

$$F_{SCD} = 6 - W (1 + 0,0625 \times F_{ICG} / 10) = 6(1 + 0,0625 \times 7,9200 / 10) = 4,9505 \text{ g}$$

Đối với mẫu thử nghiệm và đĩa hiệu chuẩn nhôm oxit độ tinh khiết cao, 1000 g mẫu và 5000 g hỗn hợp nung chảy đã được điều chỉnh hao hụt được sử dụng [Công thức (2)].

Phụ lục D

(tham khảo)

Chuẩn bị đĩa kiểm soát

Phương pháp đề xuất chuẩn bị đĩa kiểm soát phù hợp với phân tích nhôm oxit nhiệt luyện như sau.

- a) Cân khối lượng của thuốc thử khô trong Bảng D.1. Nếu một số vật liệu được cân dạng cục, nghiền vật liệu thuốc thử đã cân kết hợp trong cối giã; cách khác trộn kỹ thuốc thử bằng dao trộn.
- b) Cho thuốc thử vào chén platin rộng (ví dụ 70 ml) và đặt trong lò nung tại nhiệt độ $500\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Đậy chén bằng nắp platin. Trong khoảng ít nhất 2 h, nâng nhiệt độ lên đến $1200\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Xoáy kỹ chén (sử dụng kẹp lò nung bằng thép có mũi bằng platin hoặc titan) khi nhiệt độ đạt đến $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- c) Làm sạch ba khuôn platin và đánh bóng khuôn để đảm bảo đĩa kiểm soát rời khỏi khuôn không bị vỡ. Đặt ba khuôn vào trong lò nung để gia nhiệt trong 5 min. Trước khi rót kính nung chảy, một khối lượng nhỏ (0,1 g đến 0,2 g) chất không ướt (NH_4I hoặc LiBr) có thể được cho vào khối chảy để hỗ trợ việc rót và giảm khả năng nứt vỡ kính trong khi làm nguội. Xoáy chén và rót khối chảy vào ba khuôn. Lấy khuôn ra khỏi lò nung và để nguội trên tấm gốm.
- d) Khi được làm nguội đến nhiệt độ phòng, gõ để đĩa rời khỏi khuôn. Các cạnh của đĩa sắc có thể được mài bằng đá mài. Bất kỳ tạp chất nào nhìn thấy được trên bề mặt của đĩa kiểm soát phải được loại bỏ bằng cách sử dụng este dầu mỏ. Đĩa giờ đây sẵn sàng để đo.

Sản xuất đĩa kiểm soát không bị nứt gãy và không chứa bong bóng hoặc thuốc thử chưa hòa tan yêu cầu sự kiên nhẫn và thường trải qua một vài lần thử. Các điều kiện làm nguội khác nhau để giảm sự nứt gãy của đĩa có thể được yêu cầu. Khối chảy kiểm soát cũng có xu hướng cao dính vào khuôn và chén và có thể làm tổn hại khuôn và chén. Vì những lý do này, nên thực hiện kiểm soát thương mại.

Bảng D.1 – Các hợp phần của kính kiểm soát

Thuốc thử	Khối lượng, g
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	8,44
Li_2CO_3	6,58
SiO_2	10,00
Al_2O_3	5,6
MgO	5,6
Fe_2O_3	1,12
TiO_2	0,56
CaCO_3	0,96
Ga_2O_3	0,20
Na_2CO_3	4,79
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1,84
V_2O_5	0,56
ZnO	0,20
Mn_3O_4	0,60
K_2CO_3	1,00
NiO	0,40
CuO	0,20
Cr_2O_3	0,56

Phụ lục E

(tham khảo)

Phân tích chương trình thử nghiệm liên phòng thí nghiệm của NIST 699 và ASCRM 27 nhôm oxit nhiệt luyện, mẫu chuẩn đã chứng nhận

E.1 Tổng quát

NIST 699 and ASCRM 27 có thể được sử dụng làm vật liệu xác nhận để kiểm tra độ chính xác của hiệu chuẩn được thực hiện theo phương pháp này.

NIST 699 hiện có sẵn tại Viện tiêu chuẩn và công nghệ quốc gia Hoa Kỳ.

<http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials> tìm:"699"

Báo cáo thử nghiệm ASCRM 27 hiện có sẵn từ SAI Global. ASCRM027 hiện có sẵn ở các phòng thí nghiệm và cơ sở tinh chế sau với số lượng có hạn và trên cơ sở phi thương mại; Alcoa (Kwinana), BHP (Worsley) và QAL (Gladstone) – những phòng thí nghiệm này có đại diện ở Ủy ban Úc MN/9.

<http://www.saiglobal.com/shop> tìm "mẫu chuẩn nhôm oxit"

Phương pháp này, ISO/WD 23201, dựa trên phương pháp AS 2879.7-1997. Sau thời gian ngắn xây dựng phương pháp AS, tám phòng thí nghiệm ngành công nghiệp nhôm ô xit Úc đã phân tích NIST 699 với bốn bản sao sử dụng phương pháp AS. Sau đó, tháng 7/2006 22 phòng thử nghiệm quốc tế (bao gồm các thành viên Úc) đã phân tích ASCRM 27. Các giá trị được xác nhận và số liệu độ chụm đạt được từ những chương trình thử nghiệm này được đưa ra trong Bảng E.1 và Bảng E.2.

Đối với NIST 699, năm trong số giá trị trung bình của các chất phân tích thấp hơn giới hạn dài nồng độ thấp hơn của phương pháp là 0,0005 %. Những giá trị trung bình này được bao gồm chỉ là chỉ số và được xem xét liên quan đến tính giá trị độ lặp lại (R). Các giá trị không phù hợp với việc kiểm tra độ chính xác của chất phân tích có trong nồng độ rất thấp trong nhôm oxit, nghĩa là < 0,0005 %

ASCRM 27 được xây dựng trong các năm 2005 và 2010 do ủy ban AS MN/9 xây dựng (các nhà xây dựng phương pháp AS 2879.7) để cải thiện số hiệu chuẩn chất phân tích có thể được kiểm tra tại mức thông thường nhận thấy trong ngành công nghiệp nhôm oxit. Vật liệu này chứa các mức có thể đo được bằng phương pháp này đối với tất cả ngoại trừ một trong số các nguyên tố được liệt kê (Ni). Báo cáo thử nghiệm ASCRM 27 hiện có sẵn tại SAI Global. ASCRM027 hiện có sẵn với số lượng có hạn và trên cơ sở phi thương mại từ các phòng thí nghiệm của các cơ sở tinh chế sau: Alcoa (Kwinana), BHP (Worsley) và QAL (Gladstone) – những phòng thí nghiệm này có đại diện ở Ủy ban Úc MN/9.

E.2 Quy trình thực hiện

Mẫu được làm khô trong 2 h tại nhiệt độ $300\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ và làm nguội trong bình hút ẩm trước khi phân tích, như được xác định trên chứng nhận phân tích. Số liệu quan trọng bổ sung đối với những thứ được yêu cầu theo Mục 9 được trích dẫn đối với "phân tích trung bình" để tăng cường tính hữu dụng của số liệu. Số liệu trong cột phân tích trung bình là từ chương trình thử nghiệm gốc đối với AS 2879.7-1997.

Bảng E.1 – Kết quả độ chụm và phân tích NIST 699. Giá trị xác nhận NIST được bao gồm

Thành phần	Phân tích trung bình %	Giá trị chứng nhận %	Độ lặp lại r^a	Độ tái lập R^a
Na ₂ O	0,61	0,59	0,0137	0,0377
SiO ₂	0,012	0,012	0,0029	0,0049
Fe ₂ O ₃	0,013	0,013	0,0020	0,0027
CaO	0,037	0,036	0,0007	0,0015
TiO ₂	0,0007	0,001 ^b	0,0010	0,0012
P ₂ O ₅	0,0004	0,0002	0,0005	0,0006
V ₂ O ₅	0,0001	0,0005	0,0007	0,0010
ZnO	0,0136	0,013	0,0008	0,0011
MnO	0,0005	0,0005	0,0004	0,0006
Ga ₂ O ₃	0,0107	0,010	0,0007	0,0007
K ₂ O	0,0071	0,005 ^b	0,0006	0,0012
CuO	0,0002	0,0005 ^b	0,0006	0,0006
Cr ₂ O ₃	0,0001	0,0002	0,0003	0,0006
NiO	0,0000		0,0006	0,0009

^a tại độ tin cậy 95 %

^b những giá trị này là chỉ số, chưa được chứng nhận

Bảng E.2 – Kết quả độ chụm và phân tích ASCRM 027

Thành phần	Giá trị chứng nhận %	Độ lặp lại r^a	Độ tái lập R^a
Na ₂ O	0,395	0,010	0,035
SiO ₂	0,0138	0,0013	0,0026
Fe ₂ O ₃	0,0153	0,0010	0,0027
CaO	0,0462	0,0015	0,0049
TiO ₂	0,0032	0,0008	0,0013
P ₂ O ₅	0,0012	0,00027	0,00057
V ₂ O ₅	0,0018	0,00046	0,00062
ZnO	0,0090	0,00035	0,00089
MnO	0,0015	0,00024	0,00102
Ga ₂ O ₃	0,0053	0,0003	0,0009
K ₂ O	0,0007	0,00029	0,00114
CuO	0,0016	0,00028	0,00032
Cr ₂ O ₃	0,0010	0,00021	0,00049
NiO	0,0003	0,00033	0,00047
^a tại độ tin cậy 95 %			

Phụ lục F

(tham khảo)

Nhận xét về độ tinh khiết hỗn hợp nung chảy

Do khó khăn trong việc đạt được nồng độ đáng tin cậy của tạp chất trong các dòng tia X được sử dụng cho phân tích nhôm oxit nhiệt luyện, phương pháp tiếp cận khác có thể được thực hiện sử dụng thông số D (xem 8.4). Các giá trị D bao gồm sự đóng góp cường độ từ hỗn hợp nung chảy, máy quang phổ và phôi nhôm oxit độ tinh khiết cao. Phương pháp tiếp cận này cung cấp phương tiện hữu dụng để kiểm soát mức tạp chất hỗn hợp nung chảy dành cho kiểm soát và sự biến động giữa các mẻ hỗn hợp nung chảy.

Phương pháp tiếp cận này có hiệu lực khi các giá trị D được xác định đối với cường độ hiệu chỉnh nền không đỉnh cao. Nếu nền không bị trừ, các giá trị D sẽ lớn hơn do sự đóng góp của nền continuum ống tia X và các nguồn liên quan dụng cụ khác.

Do các tạp chất hỗn hợp nung chảy thay đổi theo mẻ, nồng độ “trắng” phải được kiểm tra và hiệu chuẩn được cập nhật đối với mỗi mẻ hoặc bằng cách điều chỉnh thông số D hoặc tái hiệu chuẩn. Nồng độ điển hình có thể chấp nhận được tính từ các giá trị D được trình bày trong Bảng F1 dưới đây. Những số liệu này đạt được từ 19 mẻ hỗn hợp nung chảy được sử dụng bởi các phòng thí nghiệm Úc. Sự cần thiết đối với tái hiệu chuẩn các giá trị D có thể được giảm thiểu bằng cách mua số lượng lớn hơn của mẻ được cho, nếu việc sử dụng là phù hợp.

Bảng F1 – Nồng độ tạp chất được tính từ các giá trị D đối với dòng tia X

Chất phân tích	Dãy nồng độ (ppm) đối với 19 mẻ	Nồng độ trung bình (ppm)
Na ₂ O	-150 đến 70	20
SiO ₂	18 đến 60	35
Fe ₂ O ₃	18 đến 55	25
CaO	2 đến 15	10
TiO ₂	-2 đến 3	1
P ₂ O ₅	1 đến 3	2
V ₂ O ₅	-2 đến 0	0
ZnO	1 đến 15	4
MnO	2 đến 5	3
Ga ₂ O ₃	-2 đến 2	1
K ₂ O	0 đến 2	1
CuO	10 đến 16	11
Cr ₂ O ₃	4 đến 5	5
NiO	3 đến 50	18

CHÚ THÍCH 1: Nồng độ ppm của một chất phân tích trong hỗn hợp nung chảy được giả định gần với:

- 10000 XD/ (tỷ lệ của hỗn hợp nung chảy so với mẫu)

trong đó: tỷ lệ của hỗn hợp nung chảy so với mẫu = khối lượng hỗn hợp nung chảy/khối lượng mẫu

CHÚ THÍCH 2: Như được thấy trong bảng đối với Na₂O, có thể nhận giá trị D âm do nền cong hoặc nghiêng. Các giá trị âm nhỏ cũng có thể do sự biến động có thể chấp nhận được trong quá trình hiệu chuẩn như được thấy đối với TiO₂, Ga₂O₃ và V₂O₅ khi hỗn hợp nung chảy đã được giả định bao gồm tạp chất gần bằng không.

CHÚ THÍCH 3: Các giá trị D cao hơn cũng có thể xảy ra từ sự giao thoa trong máy quang phổ hoặc từ ống tia X. Ví dụ trong bảng trên NiO cho thấy giá trị D là 50 ppm đối với một dụng cụ trong khi điển hình là 10 ppm ở dụng cụ khác. Do sự giao thoa này không đổi và thường thấy đối với tất cả các phép đo, có thể bỏ qua được.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 11656 (ISO 806), *Nguyên liệu nhôm oxit dùng để sản xuất nhôm – Xác định khối lượng hao hụt ở nhiệt độ 300 °C và 1000 °C.*
-