

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 12667-3-2:2020

IEC 62321-3-2:2020

Xuất bản lần 1

**XÁC ĐỊNH MỘT SỐ CHẤT
TRONG SẢN PHẨM KỸ THUẬT ĐIỆN –
PHẦN 3-2: SÀNG LỌC –
FLO, CLO VÀ BROM TRONG POLYME VÀ CHẤT ĐIỆN TỬ
SỬ DỤNG SẮC KÝ ION HÓA NGỌN LỬA (C-IC)**

*Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 3-2: Screening – Fluorine, chlorine and bromine in polymers and electronics by
combustion-ion chromatography (C-IC)*

HÀ NỘI – 2020

Mục lục

	Trang
Lời nói đầu	4
1 Phạm vi áp dụng	5
2 Tài liệu viện dẫn	6
3 Thuật ngữ, định nghĩa và chữ viết tắt	6
4 Nguyên tắc	9
5 Thuốc thử và vật liệu	9
6 Thiết bị đo	11
7 Lấy mẫu	12
8 Quy trình	12
9 Tính toán	15
10 Độ chụm	15
11 Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng	16
12 Báo cáo thử nghiệm	18
Phụ lục A (tham khảo) – Sàng lọc flo, clo, brom và iod trong polyme và chất điện tử bằng phương pháp sắc ký ion hóa ngọn lửa bom oxy	19
Phụ lục B (tham khảo) – Sàng lọc flo, clo, brom và iod trong polyme và chất điện tử bằng phương pháp sắc ký ion hóa ngọn lửa với bình định mức chứa oxy	26
Phụ lục C (tham khảo) – Ví dụ về thiết bị đốt cháy và hệ thống IC	30
Phụ lục D (tham khảo) – Sàng lọc đối với iod trong polyme và chất điện tử bằng phương pháp sắc ký ion hóa ngọn lửa (IC)	31
Phụ lục E (tham khảo) – Kết quả của việc nghiên cứu giữa các phòng thí nghiệm quốc tế (IIS 4A và IIS 3-2)	39
Phụ lục F (tham khảo) – Kết quả bổ sung của thử nghiệm TG 3-2	42
Phụ lục G (tham khảo) – Dữ liệu kiểm tra xác nhận bổ sung	44
Phụ lục H (tham khảo) – Dữ liệu IC bổ sung	46
Thư mục tài liệu tham khảo	48

Lời nói đầu

TCVN 12667-3-2:2020 hoàn toàn tương đương với IEC 62321-3-2:2020;

TCVN 12667-3-2:2020 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/E1 Máy điện và khí cụ điện biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 12667 (IEC 62321), *Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện*, gồm có các phần sau:

- TCVN 12667-1:2020 (IEC 62321-1:2013), Phần 1: Giới thiệu và tổng quan
- TCVN 12667-2:2020 (IEC 62321-2:2013), Phần 2: Tháo dỡ, tháo rời và chuẩn bị mẫu bằng cơ khí
- TCVN 12667-3-1:2020 (IEC 62321-3-1:2013), Phần 3-1: Sàng lọc – Chì, thủy ngân, cadimi, crom tổng và brom tổng sử dụng phương pháp phổ huỳnh quang tia X
- TCVN 12667-3-2:2020 (IEC 62321-3-2:2020), Phần 3-2: Sàng lọc – Flo, clo, brom trong polyme và chất điện tử sử dụng sắc ký ion hóa ngọn lửa (C-IC)
- TCVN 12667-4:2020 (IEC 62321-4:2017), Phần 4: Thủy ngân trong polyme, kim loại và chất điện tử sử dụng CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES và ICP-MS

Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện –

Phần 3-2: Sàng lọc – Flo, clo và brom trong polyme và chất điện tử sử dụng sắc ký ion hóa ngọn lửa (C-IC)

Determination of certain substances in electrotechnical products –

Part 3-2: Screening – Fluorine, chlorine and bromine in polymers and electronics by combustion-ion chromatography (C-IC)

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định về phép phân tích sàng lọc flo, clo và brom (Br) trong polyme và chất điện tử sử dụng sắc ký ion hóa ngọn lửa (C-IC). Quy trình phân tích sàng lọc C-IC đối với iod có thể xem trong Phụ lục D.

Phương pháp thử này được đánh giá đối với ABS (acrylonitrile butadien styren), EMC (hợp chất đúc epoxy), PE (polyethylen) và PC (polycacbonat) trong dải hàm lượng được quy định trong Bảng 1, Bảng 2 và Bảng 3. (Các kết quả chi tiết được thể hiện trong Bảng E.1 đến Bảng E.6 và trong Phụ lục F (Bảng F.1 và Bảng F.2))

Không đánh giá việc sử dụng phương pháp này đối với các loại vật liệu khác hoặc các dải hàm lượng nằm ngoài dải được quy định dưới đây.

Bảng 1 – Dải hàm lượng được thử nghiệm đối với flo bằng C-IC trong PC

Chất/nguyên tố	Flo	
Polyme	Đơn vị đo mg/kg	PC
Hàm lượng hoặc dải hàm lượng được thử nghiệm		575

Bảng 2 – Dải hàm lượng được thử nghiệm đối với clo bằng C-IC trong PE

Chất/nguyên tố	Clo	
Polyme	Đơn vị đo mg/kg	PE
Hàm lượng hoặc dải hàm lượng được thử nghiệm		102,2

Bảng 3 – Dài hàm lượng được thử nghiệm đối với brom bằng C-IC trong các vật liệu khác nhau

Chất/nguyên tố	Brom			
	Đơn vị đo	ABS	EMC	PE
Polyme	mg/kg	124 đến 890	195 đến 976	96
Hàm lượng hoặc dải hàm lượng được thử nghiệm				

Tiêu chuẩn này chủ yếu dùng cho các ban kỹ thuật tiêu chuẩn khi biên soạn các tiêu chuẩn theo nguyên lý trong IEC Guide 108.

Một trong các trách nhiệm của ban kỹ thuật tiêu chuẩn là sử dụng các tiêu chuẩn này để biên soạn các tiêu chuẩn của họ. Nội dung của tiêu chuẩn này sẽ không áp dụng nếu không được tham chiếu cụ thể hoặc được đưa vào các tiêu chuẩn liên quan.

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước sử dụng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Quy định kỹ thuật và phương pháp thử*

TCVN 6494-1:2011 (ISO 10304-1:2007), *Chất lượng nước – Xác định các ion âm hòa tan bằng phương pháp sắc kí lỏng ion – Phần 1: Xác định bromua, clorua, florua, nitrat, nitrit, phosphat và sunphat hòa tan*

TCVN 6661-1 (ISO 8466-1), *Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê – Phần 1: Đánh giá thống kê các hàm chuẩn tuyến tính*

TCVN 12667-2 (IEC 62321-2), *Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện – Phần 2: Tháo dỡ, tháo rời và chuẩn bị mẫu bằng cơ khí*

3 Thuật ngữ, định nghĩa và chữ viết tắt

3.1 Thuật ngữ và định nghĩa

Đối với mục đích của tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa dưới đây.

3.1.1

Độ chính xác (accuracy)

Mức độ gần nhau về sự phù hợp giữa kết quả thử nghiệm và giá trị tham chiếu được chấp nhận.

CHÚ THÍCH 1: Khi dùng cho một tập hợp các kết quả thử nghiệm, độ chính xác bao gồm tổ hợp các thành phần ngẫu nhiên và sai số hệ thống hoặc thành phần độ chệch chung.

[NGUỒN: TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), 3.6]

3.1.2**Độ chum** (precision)

Mức độ gần nhau về sự thống nhất giữa các kết quả thử nghiệm độc lập thu được trong điều kiện quy định.

[NGUỒN: TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), 3.12, có sửa đổi – Bỏ chú thích]

3.1.3**Độ lặp lại** (repeatability)

Độ chum trong các điều kiện lặp lại.

[NGUỒN: TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), 3.13]

3.1.4**Giới hạn độ lặp lại** (repeatability limit)

r

Giá trị mà độ lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm thu được trong điều kiện lặp lại nhỏ hơn hoặc bằng giá trị đó, có thể được kỳ vọng với xác suất là 95 %.

[NGUỒN: TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), 3.16]

3.1.5**Độ tái lập** (reproducibility)

Độ chum trong các điều kiện tái lập.

[NGUỒN: TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), 3.17]

3.1.6**Giới hạn độ tái lập** (reproducibility limit)

R

Giá trị mà độ lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm thu được trong điều kiện tái lập nhỏ hơn hoặc bằng giá trị đó, có thể được kỳ vọng với xác suất bằng 95 %.

[NGUỒN: TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), 3.20]

3.1.7**Sàng lọc** (screening)

Quy trình phân tích để xác định tồn tại hoặc không tồn tại các chất trong phần đại diện của một sản phẩm, liên quan đến giá trị hoặc các giá trị được chọn làm tiêu chí về sự tồn tại, không tồn tại hoặc thử nghiệm thêm.

CHÚ THÍCH: Nếu phương pháp sàng lọc tạo ra các giá trị chưa kết luận được thì có thể cần phân tích thêm hoặc các hoạt động tiếp theo khác để đưa ra quyết định về sự tồn tại/không tồn tại cuối cùng.

[NGUỒN: TCVN 12667-1:2020 (IEC 62321-1:2013, 3.1.10)]

TCVN 12667-3-2:2020

3.1.8

Mẫu thử (test sample)

Mẫu được chuẩn bị từ phòng thí nghiệm và từ các phần mẫu thử sẽ được lấy.

[NGUỒN: ISO 6206:1979, 3.2.13]

3.1.9

Phần mẫu thử (test portion)

Lượng vật liệu được lấy ra từ mẫu thử (hoặc từ mẫu của phòng thí nghiệm nếu cả hai mẫu giống nhau) và trên đó tiến hành thử nghiệm hoặc quan sát thực tế.

[NGUỒN: ISO 6206:1979, 3.2.14]

3.2 Chữ viết tắt

ABS	Acrylonitrile butadiene styrene	Acrylonitrin butadien styre
CCV	Continuing calibration verification	Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn liên tục
CD	Conductivity detector	Bộ phát hiện dẫn
C-IC	Combustion-Ion Chromatography	Hệ thống sắc ký ion hóa ngọn lửa
CRM	Certified reference material	Mẫu chuẩn được chứng nhận
EMC	Eposy molding compound	Hợp chất đúc epoxy
IC	Ion Chromatography	Hệ thống sắc ký ion
ICV	Initial calibration verification	Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn ban đầu
IS	Internal standard	Nội chuẩn
IUPAC	International Union of pure and Applied Chemistry	Liên minh quốc tế về hóa học thuần túy và hóa học ứng dụng
KRISS	Korean Research Institute of Standards and Science	Viện nghiên cứu tiêu chuẩn và khoa học Hàn Quốc
LCS	Laboratory control sample	Mẫu kiểm soát của phòng thí nghiệm
LCSD	Laboratory control sample duplicate	Mẫu lặp kiểm soát của phòng thí nghiệm
LOD	Limit of detection	Giới hạn phát hiện
LOQ	Limit of quantification	Giới hạn định lượng
MDL	Method detection limit	Giới hạn phát hiện của phương pháp
PC	Polycarbonate	Polycacbonat
PE	Polyethylene	Polyethylen
PP	Polypropylene	Polypropylen
SOP	Standard operation procedure	Quy trình hoạt động tiêu chuẩn
US EPA	United States Environmental Protection Agency	Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa kỳ

4 Nguyên tắc

Một mẫu có khối lượng hoặc thể tích đã biết được đặt trong một vật chứa mẫu dạng thuyền và được đưa vào một ống đốt nhiệt độ cao ở tốc độ được kiểm soát. Mẫu được đốt cháy trong môi trường thủy phân nhiệt cao giàu khí oxy. Các sản phẩm phụ dạng khí của mẫu sau khi đốt, được giữ lại trong một môi trường hấp thụ mà ở đó hydro halogenua (HF, HCl, HBr) được tạo ra trong quá trình đốt cháy phân ly thành ion âm tương ứng của nó (F⁻, Cl⁻ và Br⁻) và các ion dương (H₃O⁺). Ước số của thể tích đã biết của dung dịch hấp thụ được tiêm vào sắc ký ion (IC) bằng một van phun mẫu một cách thủ công hoặc tự động. Nhóm chất halogenua, bao gồm florua, clorua và bromua, được tách thành các dải tách rời nhau trên cột phân tách của IC. Độ dẫn của dung môi tách rời được giảm bằng một cơ cấu triệt ion âm trước khi đi vào bộ phát hiện độ dẫn của sắc ký ion mà ở đó các ion âm đang quan tâm được đo. Việc định lượng halogen trong mẫu được đốt cháy ban đầu đạt được bằng cách hiệu chuẩn hệ thống với một chuỗi các chuẩn có chứa lượng florua, clorua và bromua đã biết và sau đó phân tích các mẫu chưa biết ở điều kiện tương tự như các chuẩn. Hệ thống kết hợp đốt cháy thủy phân và sau đó là phát hiện sắc ký ion được gọi là hệ thống sắc ký ion hóa ngọn lửa (C-IC).

5 Thuốc thử và vật liệu

CẢNH BÁO – Tất cả các biện pháp phòng ngừa về sức khỏe và an toàn được công nhận phải có hiệu quả khi tiến hành các hoạt động được quy định trong tiêu chuẩn này. Việc không lưu ý đến các hướng dẫn được nêu trong tiêu chuẩn này hoặc các hướng dẫn của nhà chế tạo về cơ cấu được sử dụng, có thể gây thương vong hoặc hỏng thiết bị.

Chỉ sử dụng các thuốc thử có cấp phân tích được công nhận. Cân thuốc thử với độ chính xác ± 1 % khối lượng danh nghĩa, trừ khi có quy định khác. Các thuốc thử được liệt kê trong điểm b) và điểm g) đến điểm k) có thể được xem là các ví dụ đại diện để chuẩn bị dung môi tách rửa (điểm i)). Tất cả các thuốc thử được sử dụng không được chứa lượng halogenua cao hơn giới hạn phát hiện (LOD).

a) Nước, phù hợp với loại 1 như định nghĩa trong TCVN 4851 (ISO 3696).

b) Hydro peroxyt, tỷ lệ khối lượng là 30 % (H₂O₂).

Hydro peroxyt là chất ăn da, do đó người thao tác phải đeo kính bảo hộ và găng tay và làm việc ở bên dưới máy hút khói khi tiến hành thao tác với thuốc thử này. Vì phương pháp này sử dụng khí (khí oxy) ở nhiệt độ cao và có áp suất nên người thao tác phải thực hiện các biện pháp phòng ngừa.

c) Bông thạch anh, loại mịn hoặc môi chất thích hợp khác.

d) Khí agon, khí mang có độ tinh khiết tối thiểu 99,9 %.

Nên thực hiện việc lọc sạch để đảm bảo loại bỏ các chất cản trở được khuyến cáo ví dụ như độ ẩm (rây phân tử) và bộ lọc bẫy hydrocacbon (than hoạt tính hoặc tương đương).

e) Khí oxy, khí đốt có độ tinh khiết tối thiểu 99,6 %.

TCVN 12667-3-2:2020

- f) Chất trợ cháy, wolfram oxit (WO_3) hoặc sắt oxit (Fe_3O_4), có kích thước hạt nhỏ hơn $50 \mu m$ và độ tinh khiết lớn hơn 90 %. Trước khi sử dụng chất trợ cháy, cần kiểm tra xem thành phần halogen có nhỏ hơn mức MDL và ngoài ra luôn sử dụng mẫu trắng từ phương pháp.
- g) Dung dịch trắng, đổ nước (điểm a) Điều 5) vào bình định mức dung tích (ví dụ bình 100 mL).
- h) Dung dịch chuẩn hiệu chuẩn.

Sử dụng các chuẩn hiệu chuẩn được chứng nhận từ các nguồn thương mại hoặc chuẩn hiệu chuẩn được xây dựng trong phòng thí nghiệm, có chứa các nguyên tố đang quan tâm ở hàm lượng quan tâm. Tùy thuộc vào hàm lượng được kỳ vọng trong mẫu, sử dụng dung dịch chuẩn để chuẩn bị 5 đến 10 dung dịch hiệu chuẩn với hàm lượng được phân bố đều trên dải làm việc được kỳ vọng.

CHÚ THÍCH: Dung dịch được chuẩn bị từ một dung dịch chuẩn cơ bản hoặc dung dịch hiệu chuẩn.

- i) Dung môi tách rửa

Việc lựa chọn dung môi tách rửa phụ thuộc vào cột được chọn và bộ phát hiện (tham vấn thêm nhà cung cấp cột). Việc chuẩn bị dung môi tách rửa được tiến hành như quy định trong 5.10 của TCVN 6494-1:2011 (ISO 10304-1:2007).

- 1) Natri hydrocacbonat, $NaHCO_3$;
- 2) Natri cacbonat, Na_2CO_3 ;
- 3) Natri hydroxit, $NaOH$;
- 4) Kali hydroxit, KOH .

- j) Dung dịch nội chuẩn (tùy chọn)

Nội chuẩn có thể được sử dụng để hiệu chỉnh các lỗi phân tích.

Nội chuẩn được sử dụng trong dung dịch hấp thụ không được chứa bất kỳ thành phần mẫu nào và được lựa chọn căn cứ vào tình trạng của cột và pha động (ví dụ như photphat, axit hữu cơ, axit oxalic, axit sunfonic metan). Dung dịch nội chuẩn cần được chuẩn bị bằng cách chọn dải hàm lượng ở giữa trong dải đường cong hiệu chuẩn khi chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn (ví dụ 1 mg/L).

- k) Dung dịch hấp thụ, được sử dụng để giữ halogen – 3 mL H_2O_2 (điểm b) Điều 5), được đổ vào một bình định mức dung tích 1 000 mL, nước được đổ đến vạch mức và trộn đều. Dung dịch này chứa 900 mg/kg H_2O_2 .

Việc sử dụng H_2O_2 phải rất cẩn thận khi xử lý các mẫu có chứa hàm lượng flo cao. Khi các mẫu phân tích chứa hàm lượng flo cao, phải sử dụng lượng hydro peroxit tối thiểu để loại trừ được các vấn đề phát hiện giá trị đỉnh IC.

- l) Mẫu kiểm soát của phòng thí nghiệm (LCS) – Mẫu chuẩn có thể được sử dụng để đảm bảo tỷ lệ thu hồi halogen nằm trong khoảng từ 90 % đến 110 %. Mẫu chuẩn được chứng nhận là mẫu tốt nhất đối với mục đích này. Nếu không có sẵn mẫu chuẩn được chứng nhận thì có thể chuẩn bị một mẫu

chuẩn bằng cách trộn một lượng nhất định hợp chất halogen (flo, clo và brom), pha loãng bằng xenlulô hoặc nhôm oxit để thu được hàm lượng thích hợp và sau đó nghiền hỗn hợp để đồng nhất.

6 Thiết bị đo

Các thiết bị đo dưới đây phải được sử dụng. Xem thêm Phụ lục C.

- a) Cân – phân tích, có độ nhạy đến 0,000 1 g (0,1 mg).
- b) Kéo.
- c) Hệ thống đốt – thông thường gồm các thành phần sau (xem Hình C.1):
 - 1) Thiết bị lấy mẫu tự động (tùy chọn) – thiết bị lấy mẫu tự động có khả năng cung cấp chính xác từ 1 mg đến 100 mg mẫu vào thuyền chứa mẫu.
 - 2) Thuyền chứa mẫu – thuyền được làm bằng thạch anh, niken, gốm, platinum hoặc thép không gỉ;
 - 3) Hệ thống đưa mẫu vào – hệ thống cung cấp một cổng lấy mẫu đối với việc đưa mẫu vào thuyền chứa mẫu và được kết nối với cổng vào của ống đốt thủy phân nhiệt cao. Hệ thống được quét bằng một khí mang trơ được làm ẩm và phải có khả năng cho phép cung cấp định lượng vật liệu cần phân tích vào vùng oxy hóa thủy phân nhiệt cao ở tốc độ được kiểm soát và lặp lại được;
 - 4) Lò điện – có thể được gia nhiệt từ 900 °C đến 1 000 °C và có ống thạch anh được lắp bên trong và được nối với thiết bị dùng để tiêm mẫu. Do đó, nó được thiết kế sao cho khí đốt của mẫu có thể được thoát ra mà không tổn hao;
 - 5) Ống đốt thủy phân nhiệt cao – ống đốt thủy phân nhiệt cao được làm bằng thạch anh và có kết cấu sao cho khi mẫu bị đốt có khí oxy ẩm, các sản phẩm phụ của việc đốt cháy được quét vào vùng đốt thủy phân nhiệt cao được làm ẩm. Đầu lối vào phải cho phép đưa và đẩy từng nấc thuyền chứa mẫu vào vùng được gia nhiệt và phải có một cánh tay phụ để thực hiện việc đưa khí mang và khí oxy có độ ẩm vào. Ống đốt thủy phân nhiệt cao phải có dung tích rộng và có vùng được gia nhiệt bằng bông thạch anh hoặc bằng môi chất thích hợp khác với điều kiện diện tích bề mặt đủ để đảm bảo đốt thủy phân nhiệt cao mẫu một cách hoàn toàn. Nếu mẫu có chứa hàm lượng halogen cao thì một cột bẫy phải được lắp đặt giữa ống hấp thụ và ống đốt.
 - 6) Cơ cấu cấp nước – cơ cấu này có khả năng cấp nước loại 1 (điểm a), Điều 5) cho ống đốt ở tốc độ được kiểm soát đủ để cung cấp môi trường thủy phân nhiệt cao;
 - 7) Ống hấp thụ – ống thủy tinh có tổng thể tích sao cho 10 mL đến 20 mL dung dịch hấp thụ chỉ có thể chiếm khoảng một nửa tổng thể tích ống thủy tinh. Việc xả của ống khí từ lò nhiệt được ngập trong dung dịch hấp thụ để hấp thụ khí xả. Dung dịch hấp thụ có thể được tiêm vào hệ thống sắc ký ion qua cơ cấu kết nối. Để ngăn ngừa sự nhiễm bẩn từ các mẫu trước đó, ống hấp thụ phải được rửa sau khi phân tích mẫu.
- d) Hệ thống sắc ký ion – Gồm các thành phần sau (xem Hình C.2):

TCVN 12667-3-2:2020

- 1) vật chứa dung môi tách rửa;
- 2) bơm IC;
- 3) hệ thống tiêm mẫu – có lắp một vòng chứa mẫu có thể tích thích hợp (ví dụ 0,02 mL) hoặc cơ cấu lấy mẫu tự động;
- 4) cột trước hoặc cột bảo vệ;
- 5) cột phân tách;
- 6) bộ triết;
- 7) bộ phát hiện dẫn (CD);
- 8) cơ cấu ghi lại, ví dụ như máy tính, máy tích phân.

7 Lấy mẫu

Quá trình lấy mẫu phải được thực hiện như mô tả trong TCVN 12667-2 (IEC 62321-2). Việc lấy mẫu phải được thực hiện ngẫu nhiên và thu thập được các phần đại diện cho toàn bộ mẫu.

a) Mẫu chất rắn

Mẫu phải được cắt thành các mảnh nhỏ (xấp xỉ nhỏ hơn 3 mm × 3 mm) bằng kéo (điểm b) Điều 6).

b) Mẫu chất lỏng

Khi lấy mẫu chất lỏng, phải rửa bên trong ống pipet (hoặc bình tương tự) vài lần bằng chất lỏng lấy mẫu.

8 Quy trình

8.1 Đốt

a) Sau khi thuyền chứa mẫu được gia nhiệt đủ trong lò điện để loại bỏ các chất nhiễm bẩn, lấy thuyền chứa mẫu ra khỏi lò sử dụng một kẹp sạch, để nó nguội về nhiệt độ phòng, sau đó cân (thường từ 10 mg đến 100 mg) mẫu đến 0,1 mg gần nhất và đặt vào thuyền chứa mẫu. Nếu khó đốt mẫu (ví dụ chất gây cháy, kem hàn nóng chảy), thì phải sử dụng các chất trợ cháy (ví dụ như WO_3). Thông thường tỷ lệ 5:1 giữa chất trợ cháy và mẫu là đủ. Nếu sử dụng chất trợ cháy bất kỳ, bôi khoảng 1/4 tổng khối lượng chất trợ cháy thành một lớp mỏng trên bề mặt của thuyền chứa mẫu, đặt mẫu đã cân lên rồi sau đó phủ lên mẫu khoảng 3/4 tổng khối lượng chất trợ cháy.

b) Mẫu được gia nhiệt trong lò đốt trong thời gian từ 10 min đến 20 min cùng với agon, khí oxi và nước bằng cơ cấu tiêm mẫu được đặt tại tâm của ống thạch anh của lò đốt. Các điều kiện đốt thích hợp được mô tả trong Bảng G.1. Nếu thuyền đốt cho thấy bằng chứng về việc tạo ra muội than hoặc các hạt mẫu không cháy thì quy trình đốt phải được đánh giá là không đủ và phải lặp lại quy trình này. Vùng bị nhiễm bẩn phải được làm sạch hoàn toàn trước khi lặp lại quy trình.

CHÚ THÍCH 1: Nếu nghi ngờ việc đốt là không đủ (ví dụ có muội than trong thuyền đốt) thì việc đốt và việc ghi sắc ký ion còn dư có thể được lặp lại cho đến khi không phát hiện thêm halogenua. Bất cứ halogenua nào được

phát hiện đều có thể được cộng lại. Một cách khác, việc phân tích có thể lặp lại với mẫu sạch làm thay đổi các điều kiện (ví dụ giảm cỡ mẫu, tăng nhiệt độ hoặc thời gian đốt) để đạt được cháy hoàn toàn.

c) Sau khi hoàn thành thao tác đốt, rửa ống tại đầu ra xả khí đốt và đổ tất cả các dung dịch rửa vào chai hấp thụ để đo.

d) Đối với phép thử mẫu trắng, tiến hành thao tác tương tự nhưng không cần chèn mẫu hoặc thuyền trống, và sử dụng dung dịch hấp thụ thu được này làm dung dịch mẫu trắng. Tuân thủ quy trình quy định trong 8.3.

CHÚ THÍCH 2: Nếu lò đốt và IC được kết nối và hoạt động tự động thì dung dịch hấp thụ hấp thụ các chất đốt có thể được tiêm vào IC.

8.2 Phân tích IC

Phải tuân thủ các quy trình về phân tích sắc ký ion được mô tả trong TCVN 6494-1 (ISO 10304-1):

- Thiết lập IC theo hướng dẫn của nhà chế tạo thiết bị đo hoặc theo quy trình làm việc tiêu chuẩn của phòng thí nghiệm (SOP). Các điều kiện làm việc thích hợp đối với IC được thể hiện trong Bảng G.1;
- Vận hành dung môi tách rửa và đợi cho đường nền ổn định;
- Tiến hành hiệu chuẩn như mô tả trong 8.5. Đo mẫu, chất hiệu chuẩn (điểm h) Điều 5) và tối thiểu hai dung dịch mẫu trắng như mô tả trong 8.3.

Điều kiện làm việc phải được lựa chọn và ổn định theo nhà chế tạo thiết bị hoặc theo quy trình làm việc tiêu chuẩn (SOP).

8.3 Thử nghiệm mẫu trắng

Thử nghiệm mẫu trắng phương pháp được thực hiện bằng cách xác định số lượng tối thiểu hai dung dịch mẫu trắng được chuẩn bị bằng cách tuân thủ chính xác quy trình tương tự được mô tả ở trên (điểm h) Điều 5) nhưng không có mẫu thực. Dung dịch mẫu trắng (điểm g) Điều 5) không chứa halogenua (thấp hơn MDL hoặc thường là 0,1 mg/L) phải được sử dụng làm mẫu trắng của phương pháp.

8.4 Làm sạch và hiệu chuẩn lại

Làm sạch bất kỳ than cốc hoặc muối than khỏi ống đốt và thuyền chứa mẫu theo hướng dẫn của nhà chế tạo. Sau quá trình làm sạch, lắp ráp thiết bị đo và kiểm tra rò rỉ. Vận hành một mẫu kiểm soát của phòng thí nghiệm hoặc mẫu chuẩn để xác định xem thiết bị có cần phải hiệu chuẩn hoặc làm sạch lại hay không.

8.5 Hiệu chuẩn

Một đường cong hiệu chuẩn phải được xây dựng đối với phép phân tích định lượng. Đường cong hiệu chuẩn được chuẩn bị bằng cách sử dụng dung dịch chuẩn của florua, clorua và bromua.

TCVN 12667-3-2:2020

Khi hệ thống phân tích được đánh giá lần đầu và tại các khoảng đều nhau sau đó, thiết lập hàm hiệu chuẩn (ví dụ như được quy định trong TCVN 6661-1 (ISO 8466-1)) chứa dải hàm lượng halogenua kỳ vọng đối với phép đo. Ví dụ các dung dịch hiệu chuẩn và hàm lượng của nó đối với flo, clo và brom được thể hiện trong Phụ lục H (xem Bảng H.2, Bảng H.3 và Bảng H.4).

Ví dụ, các chuẩn hiệu chuẩn flo, clo và brom được chỉ ra trong Bảng H.2, Bảng H.3 và Bảng H.4 có thể được chuẩn bị bằng cách bổ sung thêm 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 và 8,0 mL dung dịch đối với từng halogenua vào bình định mức dung tích 1 000 mL bằng ống pipet và được đổ nước (điểm a) Điều 5) đến vạch mức.

- a) Chuẩn bị dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (điểm h) Điều 5).
- b) Tiêm trực tiếp dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (điểm h) Điều 5) vào IC.
- c) Nhận dạng các đỉnh đối với các iôn âm đặc trưng bằng cách so sánh thời gian lưu với thời gian lưu của các dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (điểm h) Điều 5). Độ sai lệch của thời gian lưu không được vượt quá $\pm 5\%$ trong một mẻ.
- d) Phải chuẩn bị tối thiểu năm dung dịch hiệu chuẩn theo các bước hàm lượng cách đều nhau. Việc định lượng được thực hiện dựa trên phép đo về vùng hoặc chiều cao đỉnh. Đường cong hiệu chuẩn nhìn chung được sử dụng ở hàm lượng từ 0,5 mg/L đến 8,0 mg/L. Tuy nhiên, hàm lượng này có thể được điều chỉnh nếu giới hạn phát hiện được giảm xuống hoặc tăng lên.

8.6 Đo mẫu

Sau khi xây dựng đường cong hiệu chuẩn, đo dung dịch mẫu và mẫu trắng phương pháp. Nếu hàm lượng của mẫu cao hơn dải đường cong hiệu chuẩn thì dung dịch phải được pha loãng bằng nước (điểm a) Điều 5) đến dải đường cong hiệu chuẩn, nếu có thể, đến một nửa dải và đo lại.

Cứ sau khi chạy mẫu thứ mười và khi kết thúc từng bộ các mẫu, phân tích chuẩn kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn liên tục (CCV). Việc thu hồi halogen tính theo phần trăm phải nằm trong khoảng từ 90 % đến 110 %. Nếu việc thu hồi F, Cl và Br trong chuẩn CCV nằm ngoài dải trên thì chuẩn CCV cần được phân tích lại trong vòng 12 h. Nếu việc thu hồi vẫn nằm ngoài dải trên sau khi phân tích lại chuẩn CCV thì phân tích này được dừng lại và phải thực hiện bảo dưỡng hệ thống để đưa hệ thống về các điều kiện làm việc tối ưu. Tất cả các mẫu được nạp vào trước chuẩn CCV thành công cuối cùng có thể được ghi vào báo cáo, nhưng tất cả các mẫu sau chuẩn CCV thành công cuối cùng phải được phân tích lại với lần hiệu chuẩn mới. Phân đoạn thích hợp đối với từng ion halogenua được thể hiện trên Hình H.1 đưa ra một ví dụ về sắc ký phổ của một dung dịch chuẩn (4 mg/L) bằng IC.

8.7 Các chất cản trở

Các chất mà chúng cùng tách rủa bằng iôn âm đang quan tâm được đưa vào thư viện và/hoặc cơ sở dữ liệu của phòng thí nghiệm. Iôn âm có hàm lượng cao có thể cản trở bằng các phần tử khác nếu thời

gian lưu của chúng gần đủ để ảnh hưởng đến độ phân giải của các đỉnh. Thông tin bổ sung về các chất cản trở đã kiểm tra được quy định trong Phụ lục B của TCVN 6494-1:2011 (ISO 10304-1:2007).

9 Tính toán

Hàm lượng của halogen chứa trong mẫu (vùng đỉnh hoặc chiều cao đỉnh của halogenua (florua, clorua và bromua)) được tính từ công thức sau:

$$F, Cl \text{ và } Br \text{ (mg/kg)} = [(A - Y) \times V_a] / (S \times M \times D_g) \quad (1)$$

hoặc

$$F, Cl \text{ và } Br \text{ (mg/kg)} = [(A - Y) \times V_a] / (S \times V \times D_v) \quad (2)$$

trong đó

- A là vùng đỉnh hoặc chiều cao đỉnh của thành phần tiêu chuẩn ion âm halogenua;
- C_g là hệ số pha loãng của phương pháp khối lượng, khối lượng của mẫu trong bộ mẫu/khối lượng của mẫu thử có môi chất pha loãng được đổ thêm, g/g;
- D_v là hệ số pha loãng của phương pháp thể tích, khối lượng của mẫu trong bộ mẫu/thể tích của mẫu thử có môi chất pha loãng được đổ thêm, g/mL;
- M là khối lượng của mẫu đưa vào thuyền chứa mẫu, g;
- S là độ dốc của đường cong hiệu chuẩn;
Độ dốc của đường cong tiêu chuẩn có vùng hoặc chiều cao của thành phần tiêu chuẩn ion âm (trục y) và hàm lượng của mẫu chuẩn (trục x, mg/L);
- V thể tích của mẫu được tiêm vào thuyền chứa mẫu, M/ ρ (tỷ trọng), mL;
- V_a là thể tích của dung dịch hấp thụ, mL;
- Y là điểm giao giữa đường cong hiệu chuẩn và trục y;
Điểm giao y của đường cong tiêu chuẩn với vùng hoặc chiều cao của thành phần tiêu chuẩn ion âm (trục y, $\mu\text{S/cm} \times \text{min}$) và hàm lượng của mẫu chuẩn (trục x, mg/L).

10 Độ chụm

Khi các giá trị của hai kết quả thử nghiệm đơn lẻ độc lập, thu được bằng cách sử dụng cùng phương pháp trên vật liệu thử nghiệm giống nhau trong cùng phòng thí nghiệm bởi cùng người thao tác bằng cách sử dụng cùng thiết bị trong khoảng thời gian ngắn, nằm trong dải các giá trị trung bình được viện dẫn dưới đây, sự chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử thu được sẽ không vượt quá giới hạn lặp lại r được suy ra bằng phép phân tích thống kê trên các kết quả nghiên cứu giữa các phòng thí nghiệm quốc tế (IIS 4A) và (IIS 3-2) trong quá 5 % các trường hợp. Xem Bảng 4, Bảng 5 và Bảng 6.

Bảng 4 – Các kết quả về florua của nghiên cứu giữa các phòng thí nghiệm quốc tế (IIS 4A)

Giá trị florua trung bình (mg/L):	575
r (mg/L):	40,62

Bảng 5 – Các kết quả về clorua của nghiên cứu giữa các phòng thí nghiệm quốc tế (IIS 4A)

Giá trị clorua trung bình (mg/L):	102,2
r (mg/L):	9,43

Bảng 4 – Các kết quả về bromua của nghiên cứu giữa các phòng thí nghiệm quốc tế (IIS 4A và IIS 3-2)

Giá trị bromua trung bình (mg/L):	94,8	896,2
r (mg/L):	18,97	137,49

Xem Phụ lục E “Các kết quả nghiên cứu giữa các phòng thí nghiệm (IIS 4A và IIS 3-2)” để hỗ trợ các số liệu.

11 Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng

11.1 Quy định chung

Các tham số dưới đây trong Bảng 7 được tính đến trong kiểm soát chất lượng.

Bảng 7 – Tiêu chí chấp nhận của các hạng mục trong kiểm soát chất lượng

Tham số	Hàm lượng mg/kg trong mẫu thử nghiệm	Tiêu chí chấp nhận
Đường cong hiệu chuẩn		$R^2 \geq 0,995$
Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn ban đầu (ICV)	ví dụ 1 mg/L đối với F, Cl, Br	Thu hồi: 90 % đến 110 %
Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn liên tục (CCV)	ví dụ 1 mg/L đối với F, Cl, Br	Thu hồi: 90 % đến 110 %
Mẫu trắng		< MDL
Mẫu kiểm soát của phòng thí nghiệm (LCS)	Dung dịch hoặc mẫu chuẩn ở trung bình dải hiệu chuẩn	Thu hồi: 80 % đến 120 %
Mẫu lập kiểm soát của phòng thí nghiệm (LCSD)	Dung dịch hoặc mẫu chuẩn ở trung bình dải hiệu chuẩn	Độ lệch tương đối < 20 %

CHÚ THÍCH: Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn ban đầu (ICV) được tiến hành khi đường cong hiệu chuẩn được thiết lập, bằng cách sử dụng một chuẩn từ một nguồn khác so với chuẩn hiệu chuẩn.

Một mẫu trắng cần được phân tích tối thiểu một lần mỗi mẻ của mẫu được thử nghiệm. Mẫu trắng phương pháp không chứa halogen có thể được sử dụng như một mẫu trắng phương pháp.

Một mẫu kiểm soát của phòng thí nghiệm (LCS) và một mẫu lặp kiểm soát của phòng thí nghiệm (LCSD) trong mỗi mẻ cần được phân tích bằng cách sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận (CRM) hoặc tăng hàm lượng cụ thể của halogenua trong chất nền mẫu trắng. Phần trăm thu hồi đối với halogen phải nằm trong dải từ 80 % đến 120 %. Nếu phần trăm thu hồi của F, Cl và Br trong chuẩn LCS và LCSD nằm ngoài dải này thì chuẩn LCS và LCSD cần được phân tích lại trong 12 h. Nếu phần trăm thu hồi vẫn nằm ngoài dải này sau khi phân tích lại chuẩn LCS và LCSD thì dừng việc phân tích và phải thực hiện bảo dưỡng hệ thống để mang nó trở về các điều kiện làm việc tối ưu.

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

C' dạng đơn giản nhất, giới hạn phát hiện (LOD) hoặc giới hạn phát hiện phương pháp (MDL) thường được mô tả là lượng hoặc hàm lượng thấp nhất của chất phân tích trong một mẫu thử có thể sai khác rõ ràng so với "không" đối với một hệ thống đo đã cho.

Giới hạn phát hiện của thiết bị đo thể hiện khả năng của thiết bị đo để phân biệt các chất phân tích có hàm lượng thấp so với "không" trong mẫu trắng hoặc dung dịch chuẩn và nhà chế tạo thường sử dụng chúng để chứng minh khả năng đo của một hệ thống. Trong khi các giới hạn phát hiện của thiết bị là hữu ích thì chúng thường thấp hơn đáng kể so với giới hạn phát hiện thể hiện cho một quy trình đo phương pháp phân tích hoàn chỉnh.

Giới hạn phát hiện phương pháp phân tích hoàn chỉnh hầu hết được xác định theo thực nghiệm một cách thích hợp bằng cách tiến hành tái tạo các phương pháp độc lập trên các chất nền mẫu mức thấp hoặc mẫu được làm giàu bằng một lượng chất phân tích đã biết (ví dụ như chất dẻo) được tiến hành trong một quy trình thử nghiệm toàn vẹn, bao gồm cả phá triết mẫu hoặc chiết tách mẫu. Đề xuất tối thiểu sáu mẫu lặp và các hàm lượng chất phân tích gấp 3 đến 5 lần giới hạn phát hiện phương pháp ước tính là thích hợp đối với phân tích này. Giới hạn phát hiện phương pháp hoàn chỉnh đối với một quy trình thử nghiệm toàn vẹn được xác định bằng cách nhân độ lệch chuẩn của các mẫu lặp với một hệ số thích hợp. Liên minh quốc tế về hóa học thuần túy và hóa học ứng dụng (IUPAC) khuyến cáo một hệ số là 3 đối với tối thiểu sáu mẫu lặp trong khi US EPA sử dụng khoảng tin cậy một phía với bội số bằng với giá trị t student được lựa chọn đối với số lượng các mẫu lặp và mức độ tin cậy (ví dụ như $t = 3,36$ dùng cho sáu mẫu lặp đối với độ tin cậy 99 %). Xem Bảng 8.

Tất cả các phân tích được sử dụng để tính MDL phải liên tục.

Bảng 8 – Giá trị t student được sử dụng cho tính toán giới hạn phát hiện của phương pháp

$$(MDL = t \times S_{n-1})$$

Số lượng mẫu	Thống kê t Student (độ tin cậy 99 %)
6	3,36
7	3,14
8	3,00
9	2,90
10	2,82

Giới hạn định lượng (LOQ) hoặc giới hạn định lượng ước tính đối với một hệ thống đo cho trước thường được mô tả là hàm lượng thấp nhất có thể xác định tin cậy trong các giới hạn quy định hoặc được chấp nhận về độ chụm trong điều kiện làm việc phòng thí nghiệm thông thường. Giới hạn độ chụm được chấp nhận thường được xác định bằng 10 % độ lệch chuẩn tương đối hoặc được tính đơn giản bằng bội số cố định (2 đến 10) của giới hạn phát hiện phương pháp.

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm cần bao gồm tối thiểu những thông tin sau:

- mẫu;
- tiêu chuẩn được sử dụng (bao gồm cả năm công bố);
- phương pháp được sử dụng (nếu tiêu chuẩn có một vài phương pháp);
- (các) kết quả, tham khảo theo Điều 9;
- sai lệch bất kỳ so với quy trình;
- các tính năng không bình thường quan sát được;
- ngày tháng thử nghiệm.

Phụ lục A

(tham khảo)

**Sàng lọc flo, clo, brom và iod trong polyme và chất điện tử
bằng phương pháp sắc ký ion hóa ngọn lửa bom oxy****A.1 Quy định chung**

Phụ lục này quy định phương pháp đốt cháy dùng để sàng lọc thành phần halogen (flo, clo, brom và iod) trong polyme và chất điện tử bằng đốt bom khí oxy với phương pháp sắc ký ion. Phương pháp này áp dụng cho mẫu chất rắn, nhão và lỏng có chứa nhiều hơn 0,025 g/kg hàm lượng halogen.

Giới hạn phát hiện phụ thuộc vào nguyên tố, chất nền và kỹ thuật xác định được sử dụng. Halogen không hòa tan trong mẫu gốc hoặc được tạo ra trong bước đốt cháy không xác định được hoàn toàn bằng phương pháp này.

A.2 Nguyên tắc

Mẫu được oxy hóa do đốt bom oxy trong hệ thống kín có áp suất. Các hợp chất halogen hóa (flo, clo, brom và iod) được biến tính thành halogenua, được hấp thụ và/hoặc hòa tan trong dung dịch hấp thụ. Nói chung, phương pháp này được áp dụng cho hàm lượng cao hơn 0,025 g/kg tùy thuộc vào nguyên tố, chất nền và kỹ thuật xác định. Nó có thể được sử dụng cho các mẫu nước hoặc các mẫu khó cháy, đòi hỏi phải sử dụng chất trợ cháy.

A.3 Thuốc thử và vật liệu

Tất cả các thuốc thử tối thiểu phải là loại dùng cho phân tích và phù hợp với mục đích cụ thể của chúng. Đặc biệt, chúng không được chứa halogen cao hơn các giá trị MDL.

e) Nước, phù hợp với loại 1 như được định nghĩa trong TCVN 4851 (ISO 3696).

b) Hydro peroxyt, H_2O_2 , tỷ lệ khối lượng là 30 %.

c) Hydrazin, tỷ lệ khối lượng là 35 % trong H_2O , (N_2H_4), (hydrazin chỉ yêu cầu đối với thử nghiệm iod).
CẢNH BÁO – Hydrazin là hợp chất vô cơ có công thức hóa học N_2H_4 (còn được viết là H_2NNH_2). Nó là chất lỏng không màu dễ cháy có mùi giống amoniac. Do đó, người thao tác phải đeo kính và găng tay bảo hộ và phải làm việc bên dưới máy hút khói khi thao tác với thuốc thử này. Hydrazin có độc tính cao và nguy hiểm do tính không ổn định trừ khi được thao tác ở dạng dung dịch.

d) Dung dịch hấp thụ - đối với việc xác định halogen, bản chất và hàm lượng có thể phụ thuộc vào kỹ thuật xác định cuối cùng và vào hàm lượng kỳ vọng của halogen. Ví dụ:

- nước (a); hoặc

TCVN 12667-3-2:2020

- 0,3 mol/L dung dịch kali hydroxit hoặc natri hydroxit: hòa tan các viên KOH 16,8 g hoặc NaOH 12,0 g trong nước (a) và pha loãng đến 1 L; hoặc
- dung dịch cacbonat/bicacbonat: hòa tan 2,52 natri bicacbonat NaHCO_3 và 2,54 g natri cacbonat Na_2CO_3 trong nước (a) và pha loãng đến 1 L.

CHÚ THÍCH: Axit ascorbic và lượng lớn nitrat có thể cản trở cùng với các halogen tách rửa ban đầu khi bị phát hiện bởi phương pháp sắc ký ion.

- e) Khí oxy – không có vật liệu cháy, có sẵn ở áp suất 3 MPa đến 4 MPa (30 atm đến 40 atm) (ví dụ loại dùng trong y tế).
- f) Chất trợ cháy (ví dụ parafin).
- g) Nhôm oxit, Al_2O_3 – trung tính, kích cỡ hạt nhỏ hơn 200 μm , gia nhiệt trước đến 600 °C.
- h) Mẫu chuẩn – đảm bảo tỷ lệ thu hồi nằm trong khoảng từ 90 % đến 110 %.
- i) Gelatin hoặc viên nang chứa aceto-butyrat.

A.4 Thiết bị

- a) Bom oxy (xem Hình A.1), có dung tích không nhỏ hơn 200 mL và được trang bị hệ thống lọc;
Bom này không được rò rỉ trong khi thử nghiệm và phải cho phép thu hồi định lượng chất lỏng. Bề mặt bên trong của nó có thể được làm bằng thép không gỉ hoặc vật liệu bất kỳ khác mà không bị ảnh hưởng bởi các khí cháy. Vật liệu được sử dụng để lắp ráp bom, ví dụ miếng đệm và cách điện của dây, phải chịu được tác động về nhiệt và hóa chất và không có bất kỳ phản ứng nào ảnh hưởng đến kết quả. Không bao giờ sử dụng bom có bề mặt rỉ vì có xu hướng giữ halogen. Sau khi sử dụng bom nhiều lần, một màng mỏng có thể tích tụ trên bề mặt bên trong. Màng này phải được loại bỏ bằng cách đánh bóng bom định kỳ theo hướng dẫn của nhà chế tạo.

CHÚ THÍCH: Bề mặt bên trong của một số bom nhiệt lượng có thể có lớp phủ bằng gốm hoặc cốc mẫu bằng platinum, có khả năng chịu ăn mòn tốt hơn.
 - b) Cốc mẫu, bạch kim hoặc thép không gỉ hoặc thạch anh.
 - c) Dây cháy, platinum hoặc thép không gỉ.
 - d) Mạch đánh lửa, có khả năng cung cấp một dòng điện đủ để đốt cháy mẫu mà không làm chảy dây.
 - e) Bình định mức hấp thụ, (ví dụ ống thử nghiệm 200 mL có ống thủy tinh đo mực nước dùng để tạo bọt các khí cháy).
 - f) Thiết bị dùng trong phòng thí nghiệm thông thường như thiết bị đồng nhất hóa (ví dụ máy trộn, máy khuấy, máy nghiền, máy xay), cân phân tích (độ chính xác tối thiểu đến 0,1 mg).
 - g) Biện pháp phòng ngừa an toàn.
- Bom không được chứa bất kỳ dung môi hữu cơ nào (hơi của dung môi hữu cơ, dầu mỡ, v.v...).

Tuân thủ các hướng dẫn của nhà chế tạo, đặc biệt liên quan đến áp suất khí oxy bên trong bom và giá trị nhiệt lượng tối đa cho phép của phần mẫu thử.

CHÚ THÍCH 2: Đốt cháy 1 g hydrocacbon như dầu bôi trơn tạo ra khoảng 40 kJ (năng lượng nhiệt của axit benzoic và isooctane là khoảng 26 MJ/kg và 48 MJ/kg tương ứng).

A.5 Lấy mẫu

Mẫu thử được chuẩn bị theo TCVN 12667-2 (IEC 62321-2). Mẫu rắn phải được cắt thành các mảnh nhỏ (kích thước nhỏ hơn xấp xỉ 1,5mm × 1,5 mm × 1,5 mm) bằng kéo (điểm b Điều 6). Khi chuẩn bị mẫu thử, cần tránh sử dụng polyme có chứa halogen (F, Br, Cl). Việc sấy khô mẫu trong phòng thí nghiệm có thể được tiến hành để đồng nhất nếu mẫu, theo độ chính xác của phương pháp, chỉ chứa lượng không đáng kể hợp chất halogen dễ bay hơi ở nhiệt độ dự kiến trong quy trình sấy khô.

CHÚ THÍCH: Các mẫu có độ ẩm không đồng nhất hoặc dạng hỗn hợp nhào có thể được trộn với nhôm oxit (điểm g) Điều A.3) cho đến khi thu được vật liệu dạng hạt và sau đó giảm thành bột dạng hạt, ưu tiên hạt có kích thước nhỏ hơn 200 µm. Trong trường hợp này, tỷ lệ nhôm oxit so với mẫu phải được đưa vào tính toán hàm lượng halogen và các chất trợ cháy được bổ sung nếu cần thiết.

A.6 Quy trình

A.6.1 Quy định chung

Trước mỗi chuỗi xác định, phải tiến hành kiểm tra mẫu trắng và kiểm tra chất lượng. Thử nghiệm mẫu trắng được thực hiện bằng cách xác định số lượng dung dịch mẫu trắng (điểm g) Điều 5) được chuẩn bị bằng cách tuân thủ chính xác quy trình tương tự được mô tả ở trên (điểm h Điều 5) nhưng không có mẫu thực.

Tránh thực hiện xen kẽ các mẫu có hàm lượng halogen cao và thấp bất cứ khi nào có thể vì khó rửa các vết ion cuối cùng từ bề mặt bên trong của thiết bị đo và quan sát thấy có xu hướng các nguyên tố dư được mang từ mẫu này đến mẫu khác. Khi một mẫu có hàm lượng halogen ở mức cao được tiến hành trước mẫu có hàm lượng thấp thì thử nghiệm trên mẫu thứ hai được lặp lại và một hoặc cả hai giá trị thấp thu được phải được kiểm tra lại nếu chúng không nằm trong giới hạn lặp lại của phương pháp này. Thông thường nên chèn một mẫu trắng vào giữa từng mẫu, trừ khi chuỗi mẫu được phân tích có hàm lượng kỳ vọng giống nhau. Khi chưa xác định được thành phần cấu tạo hoặc tính đồng nhất của mẫu thì tốt hơn là tiến hành phân tích trong hai lần hoặc ba lần và báo cáo kết quả trung bình từ tất cả các lần xác định.

Trong trường hợp việc mang nguyên tố dư giữa các mẫu là đáng kể thì nên thu thập khí xả của mẫu và mẫu trắng sau đó vào một chất lỏng hấp thụ. Sau đó, xác định độ nhiễm bẩn (lượng nguyên tố dư) và tiến hành các biện pháp để giảm hàm lượng bằng cách làm sạch.

TCVN 12667-3-2:2020

A.6.2 Chọn dung dịch hấp thụ

Khí đốt có thể được thu thập bên trong và/hoặc bên ngoài bom trong một dung dịch hấp thụ. Nước thường được sử dụng khi dự kiến hàm lượng halogen thấp (thường nhỏ hơn 10 g/kg). Nên bổ sung 0,5 mL dung dịch hydro peroxyt (điểm b) Điều A.3) vào dung dịch hấp thụ.

Kiểm soát độ pH của dung dịch hấp thụ là rất quan trọng khi phân tích iod. Do đó, dung dịch hấp thụ nên được chuẩn bị ở hàm lượng 90 mg/kg H₂O₂ và sau đó bổ sung thêm dung dịch hydrazin để điều chỉnh độ pH đến xấp xỉ 10. (Bổ sung tỷ lệ khối lượng là 35 % dung dịch hydrazin trong nước để đạt đến pH như đo được với pH kế hoặc giấy pH).

Trong trường hợp iod, mặc dù nó là một thành phần trong họ nguyên tố như F, Cl và Br, nhưng nó có nhiều khả năng ở dạng oxy hóa hơn là ở dạng trung tính (I₂) vì lực hút điện tử nhỏ hơn của nó. Chất lỏng hấp thụ (nước) là trung tính, nhưng khi mẫu bị đốt, khí bị cháy chứa các halogen bị giữ lại bởi chất lỏng hấp thụ và dung dịch tạo ra có tính axit nếu không bổ sung thêm vật liệu khác vào nước được sử dụng để giữ các halogen thoát ra. Tuy nhiên, halogen iodua trong nước sẽ phân hủy thành dạng iod nguyên tố (I₂) và không thể được phát hiện bởi IC và cần được biến tính trở lại thành (I⁻). Vì vậy, hydrazin (điểm c) Điều A.3) là chất gây biến tính tốt cho iod và cũng có tính kiềm yếu, là lựa chọn tuyệt vời như một thuốc thử được bổ sung vào dung dịch hấp thụ. Do đó, chất hấp thụ nên được làm từ chất có tính kiềm.

Dung dịch kiềm phải được sử dụng đối với các mẫu có hàm lượng halogen cao để đảm bảo trung tính hóa các hợp chất axit được tạo ra.

A.6.3 Chuẩn bị bom

Bom được chuẩn bị theo hướng dẫn của nhà chế tạo và các đầu tự do của dây cháy (điểm c) Điều A.4) được gắn vào đầu nối điện của mạch đánh lửa (điểm d) Điều A.4). Nếu sử dụng dung dịch hấp thụ bên trong bom, bổ sung 10 mL dung dịch hấp thụ (điểm d) Điều A.3) có hoặc không có hydro peroxyt (điểm b) Điều A.3) làm ướt các mặt của bom (điểm a) Điều A.4).

Cốc chứa mẫu không được tiếp xúc với dung dịch hấp thụ. Tùy thuộc vào thiết kế bom, và/hoặc dải hàm lượng kỳ vọng của chất phân tích đang quan tâm, có thể cần điều chỉnh lượng hấp thụ hoặc bẫy khí cháy trong bình định mức hấp thụ bên ngoài.

A.6.4 Đốt

Phụ thuộc vào hàm lượng halogen và giá trị calo trong mẫu (có được bằng phương pháp xác định), cân 0,05 g đến 1 g mẫu (đến 0,1 mg gần nhất) vào cốc chứa mẫu (điểm b) Điều A.4). Mẫu khó cháy (ví dụ các mẫu khoáng chất hoặc mẫu có hàm lượng nước cao) có thể yêu cầu bổ sung chất trợ cháy (điểm f) Điều A.3). Mẫu chất lỏng có thể được cân trong một viên nang (điểm i) Điều A.3). Để tránh khuấy mẫu khi bơm đầy bom bằng khí oxy, các mẫu dạng bột có thể được phủ bằng vật liệu trơ (ví dụ oxit nhôm (điểm g) Điều A.3) hoặc ngâm với chất trợ cháy (điểm f) Điều A.3), tùy thuộc vào hàm lượng

halogen. Tùy thuộc vào loại bom, tổng khối lượng mẫu cộng với chất tăng cường không được vượt quá 1 g đến 1,5 g để tránh áp suất cao nguy hiểm và có thể làm vỡ bom.

Năng lượng kết hợp từ mẫu và chất trợ cháy (điểm f) Điều A.3) là quan trọng để thu hồi halogen từ các hợp chất mẫu. Do đó, có thể cần tối ưu hóa tỷ lệ lượng chất tăng cường/mẫu. Đặt cốc chứa mẫu vào đúng vị trí và bố trí dây cháy (điểm c) Điều A.4) sao cho nó chỉ tiếp xúc với mẫu nhưng không chạm vào cốc chứa mẫu (điểm b) Điều A.4).

CHÚ THÍCH: Một số người thao tác sử dụng sợi dây nylon hoặc bắc bông và vòng xung quanh dây sao cho đầu của nó được nhúng trực tiếp vào mẫu chất lỏng hoặc tiếp xúc với mẫu chất rắn.

Lắp ráp bom và siết chặt nắp bảo vệ. Nạp cẩn thận khí oxy (điểm d) Điều A.3) (để tránh thổi mẫu khỏi cốc) đến áp suất thấp hơn áp suất an toàn được quy định bởi nhà chế tạo. Kết nối các đầu nối đến mạch điện để mở. Đóng mạch để đánh lửa mẫu. Để bom nguội về nhiệt độ môi trường, ví dụ như trong bồn nước.

A.6.5 Thu thập halogenua

Khi kỳ vọng các mức halogenua tương đối cao (ví dụ như trên 20 g/kg) và/hoặc khi không có dung dịch hấp thụ trong bom thì kết nối đầu lỏi ra của bom với một bình hấp thụ đã đổ đầy 20 mL cùng loại dung dịch hấp thụ (điểm d) Điều A.3) được sử dụng trong điểm d) Điều A.3 và giải phóng áp suất ở tốc độ chậm đều sao cho chỉ quan sát được các bong bóng nhỏ trong ống hấp thụ.

Nếu kỳ vọng mức độ halogen cao thì rất nên đo giá trị mẫu trắng giữa các mẫu.

Thể tích của dung dịch hấp thụ phụ thuộc vào loại và thể tích của bình hấp thụ. Trong các trường hợp khác, việc thu thập khí đốt trong bình hấp thụ là không cần thiết và có thể làm giải phóng áp suất một cách nhanh chóng. Mở bom và kiểm tra hàm lượng: nếu tìm thấy các vết của chất lắng bỏ hóng thì loại bỏ việc xác định và lắp lại lần nữa với chất trợ cháy và/hoặc cùng với một phần mẫu thử nhỏ hơn. Nếu nhìn thấy hơi bốc lên có màu hồng thì loại bỏ phép xác định và lắp lại bằng cách sử dụng các biện pháp phòng ngừa để chặn tất cả iod (ví dụ như phần mẫu thử nhỏ hơn và/hoặc bổ sung axit ascorbic). Rửa toàn bộ bên trong bom, các đầu nối, bề mặt bên trong của nắp che bom và cốc chứa mẫu bằng 20 mL dung dịch hấp thụ (xem A.6.2).

Một số bom khí oxy được kết nối với nguồn cấp nước đã được khử khoáng, cho phép tự động rửa bên trong bom trước khi mở ra. Trong trường hợp này, nước rửa được đẩy ra khỏi bom do quá áp yếu và được kết hợp với dung dịch hấp thụ. Truyền dung dịch vào bình định mức thể tích. Pha loãng bằng nước (điểm a) Điều A.3) hoặc dung dịch hấp thụ (điểm c) Điều A.3) đến vạch đo. Việc lựa chọn thể tích cuối cùng phụ thuộc vào hàm lượng của halogen cũng như phương pháp cuối cùng được sử dụng để phân tích.

TCVN 12667-3-2:2020

A.6.6 Quy trình làm sạch

Tháo bỏ sợi dây chảy còn sót lại khỏi các đầu nối của bơm và cốc. Sử dụng nước nóng, rửa bên trong bơm, cốc chứa mẫu, đầu nối và bề mặt bên trong của nắp che bơm. Rửa toàn bộ bơm, nắp và cốc bằng nước (điểm a) Điều A.3).

A.7 Phân tích sắc ký ion

Xem 8.2 đến 8.6.

A.8 Tính toán

Tính toán hàm lượng halogen, bằng g/kg, của phân loại bỏ bằng cách sử dụng Công thức (A.1):

$$X = (C \times V) / 1\,000 \times m \quad (\text{A.1})$$

trong đó

X là hàm lượng nguyên tố (flo, clo, brom và iod) trong mẫu thử tính bằng gam trên kilogam (g/kg);

C là hàm lượng được biểu diễn bằng miligam trên lít (mg/L) của hàm lượng flo, clo, brom và iod này trong dung dịch hấp thụ;

V là thể tích cuối cùng của dung dịch hấp thụ, biểu diễn bằng mililit (mL);

m là khối lượng của phần mẫu thử, được biểu diễn bằng gam (g).

Nếu mẫu chứa các vật liệu trợ như oxit nhôm, đã được bổ sung trong quá trình chuẩn bị mẫu thì tỷ lệ của bổ sung này phải được đưa vào tính toán.

Hàm lượng nguyên tố từ Công thức (A.1) được tính trên cơ sở chất khô theo Công thức (A.2):

$$X_d = X \times 100 / W_{dw} \quad (\text{A.2})$$

trong đó

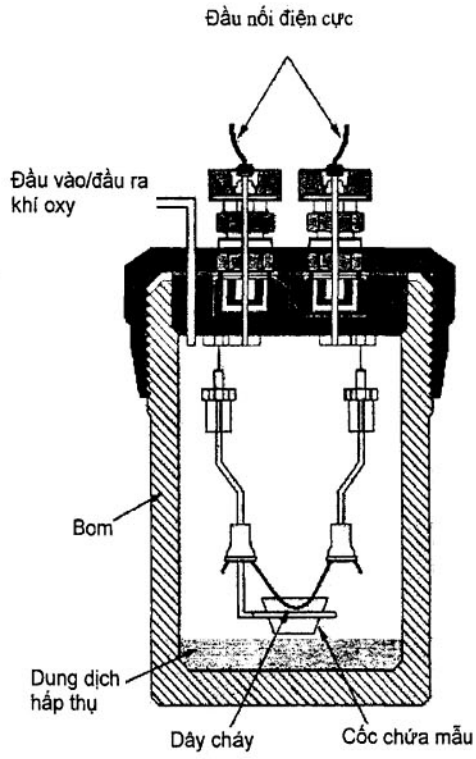
X_d là hàm lượng nguyên tố (flo, clo, brom và iod) được tính được trên chất khô, tính bằng gam trên kilogam (g/kg);

W_{dw} là chất khô của mẫu ban đầu, theo Điều A.5, là tỷ lệ khối lượng tính bằng phần trăm (%).

Các kết quả này cũng có thể tính và báo cáo bằng miligam trên kilogam (mg/kg) hoặc bằng tỷ lệ khối lượng của %. Hàm lượng flo, clo, brom và iod thường được xác định dựa trên một mẫu chưa khô nhưng luôn được báo cáo dựa trên chất khô.

A.9 Đảm bảo chất lượng, kiểm soát chất lượng và báo cáo thử nghiệm

Thông tin về các phép đo kiểm soát và báo cáo thử nghiệm được cho trong Điều 11 và Điều 12.



Hình A.1 – Ví dụ về cơ cấu cháy trong bom khí oxy

Phụ lục B

(tham khảo)

Sàng lọc flo, clo, brom và iod trong polyme và chất điện tử bằng phương pháp sắc ký ion hóa ngọn lửa với bình định mức chứa oxy

B.1 Quy định chung

Phụ lục này quy định phương pháp đốt cháy để sàng lọc hàm lượng halogen (flo, clo, brom và iod) trong vật liệu bằng cách đốt cháy trong hệ thống kín chứa khí oxy (đốt cháy bình định mức chứa oxy (bình định mức Schoeniger), và sau đó phân tích sản phẩm cháy sử dụng phương pháp sắc ký ion hóa ngọn lửa.

Phương pháp áp dụng được cho mẫu chất rắn, chất nhão và chất lỏng chứa nhiều hơn 0,25 g/kg hàm lượng halogen. Giới hạn phát hiện phụ thuộc vào nguyên tố, chất nền và kỹ thuật xác định được sử dụng. Halogen không hòa tan trong mẫu ban đầu hoặc được tạo ra trong quá trình cháy, không xác định được hoàn toàn bằng phương pháp này.

B.2 Nguyên tắc

Mẫu được oxy hóa bằng cách đốt trong hệ thống kín (bình định mức bằng thủy tinh có thành dày – thiết bị Schoeniger – chứa khí oxy). Các hợp chất chứa halogen (flo, clo, brom và iod) được biến tính thành florua, clorua, bromua và iodua được hấp thụ và/hoặc hòa tan trong dung dịch hấp thụ. Phương pháp sắc ký ion hóa ngọn lửa có thể được sử dụng để xác định hàm lượng halogen trong dung dịch hấp thụ.

Khi sử dụng một lượng mẫu nhỏ hơn, cần lưu ý hơn về đồng nhất hóa. Nói chung, có thể áp dụng đối với hàm lượng trên 0,25 g/kg, phụ thuộc vào chất nền và kỹ thuật xác định.

B.3 Thuốc thử và vật liệu

Áp dụng các thuốc thử và vật liệu sau:

- giấy lọc, ví dụ 3 cm × 3 cm với phần mở rộng 3,5 cm × 1 cm (xem Hình B.2);
- tất cả các thuốc thử và hỗn hợp kiểm soát khác được đề cập trong Điều A.3.

B.4 Thiết bị

Phải sử dụng các thiết bị sau:

- Bình đốt (xem Hình B.1), thành dày chịu được hóa chất, bình Erlenmeyer dung tích 500 mL đến 1 000 mL, được trang bị có cổ hơi mở rộng, vừa với nút đậy thủy tinh thon tiêu chuẩn.

Bình không được chứa bất kỳ cặn hoặc hơi dung môi hữu cơ được sử dụng để rửa và làm khô. Nếu có các vật liệu này thì có thể xảy ra nổ nghiêm trọng khi đưa giấy lọc đang cháy vào. Sau khi đưa giấy

đang cháy vào trong bình, nút đậy phải được giữ chắc chắn. Một sự giảm nhẹ áp suất bên trong bình ở giai đoạn đốt cháy ban đầu thường xảy ra, trong khi chân không được hình thành không đáng kể sau khi hấp thụ hoàn toàn các sản phẩm cháy. Quá trình đốt cháy phải được tiến hành bên dưới máy hút khói và người vận hành phải đeo kính và găng tay bảo hộ.

- b) Vật mang mẫu có gác bằng bạch kim, được gắn vào nút đậy thủy tinh thon tiêu chuẩn khác (xem Hình B.1).
- c) Thiết bị thí nghiệm thông thường bao gồm cơ cấu đồng nhất hóa (ví dụ máy trộn, máy khuấy, máy nghiền, máy xay) và cân phân tích (độ chính xác tối thiểu đến 0,1 mg), v.v..

E.5 Lấy mẫu

E.5.1 Quy định chung

Mẫu thử được chuẩn bị theo TCVN 12667-2 (IEC 62321-2). Từ 10 mg đến 50 mg mẫu đồng nhất (hoặc được đồng nhất hóa) được cân đến 0,1 mg gần nhất. Mẫu đã cân phải chứa không quá 10 mg đến 20 mg halogen.

B.5.2 Mẫu chất rắn và mẫu bột nhão

Gấp giấy lọc (điểm a) Điều B.3) được sử dụng để bọc mẫu để tạo thành một chiếc thuyền như thể hiện trên Hình B.2. Đợi một vài giây trước khi cân để cho phép giấy lọc cân bằng với điều kiện độ ẩm của phòng và ghi lại khối lượng bì với độ chính xác đến 0,1 mg. Sử dụng một que trộn nhỏ đặt lượng mẫu ước tính lên giấy đã cân bì và cân lại với độ chính xác đến 0,1 mg. Sau đó, sử dụng que trộn gấp giấy lọc như thể hiện trên Hình B.2. Ép giấy lọc đã gói bằng các kẹp sạch.

Đặt mẫu trong vật mang mẫu làm bằng bạch kim (điểm b) Điều B.4).

B.5.3 Mẫu chất lỏng

Đặt các giọt kích cỡ nhỏ lên giấy, đưa lượng mẫu đã ước tính vào trong viên nang đã cân bì (điểm i) Điều A.3) chứa một mẫu nhỏ giấy lọc đã gấp. Ngay lập tức cân lại viên nang với độ chính xác đến 0,1 mg. Bọc viên nang trong giấy lọc (điểm a) Điều B.3) như trong trường hợp mẫu chất rắn và đưa vào vật chứa mẫu làm bằng bạch kim (điểm b) Điều B.4).

B.6 Quy trình

B.6.1 Quy định chung

Trước mỗi chuỗi xác định, phải tiến hành kiểm tra mẫu trắng và chất lượng (tức là kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn ban đầu và kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn liên tục, xem Bảng 7). Thử nghiệm mẫu trắng được thực hiện bằng cách định lượng dung dịch mẫu trắng (điểm g) Điều 5) được chuẩn bị bằng cách tuân thủ chính xác quy trình tương tự được mô tả ở trên (điểm h) Điều 5) nhưng không có mẫu thực. Tánh thực hiện xen kẽ các mẫu có hàm lượng halogen cao và thấp bất cứ khi nào có thể vì khó rửa

TCVN 12667-3-2:2020

các vết ion cuối cùng từ bề mặt bên ngoài của thiết bị đo và xu hướng các nguyên tố dư được mang từ mẫu này sang mẫu tiếp theo được quan sát. Khi một mẫu có hàm lượng halogen ở mức cao được tiến hành trước mẫu có hàm lượng thấp thì thử nghiệm trên mẫu thứ hai phải được lặp lại và một hoặc cả hai giá trị thấp thu được cần được kiểm tra lại nếu chúng không nằm trong giới hạn lặp lại của phương pháp này. Thông thường nên chèn một mẫu trắng vào giữa từng mẫu, trừ khi chuỗi mẫu được phân tích có hàm lượng kỳ vọng giống nhau. Khi chưa xác định được thành phần cấu tạo hoặc tính đồng nhất của mẫu thì tốt hơn là tiến hành phân tích trong hai lần hoặc ba lần và báo cáo kết quả trung bình từ tất cả các lần xác định.

Trong trường hợp việc tồn dư chất phân tích là đáng kể thì nên thu thập các khí xả của mẫu và mẫu trắng tiếp theo vào một chất lỏng hấp thụ.

B.6.2 Lựa chọn dung dịch hấp thụ

Xem A.6.2.

B.6.3 Đốt

Thêm 10 ml dung dịch hấp thụ (điểm k) Điều 5) vào bình đốt (điểm a) Điều B.4). Nạp ôxy vào bình đốt trong thời gian 1 min, giữ ống nhận khí gần đáy của bình đốt để chiếm chỗ không khí. Đậy bình đốt bằng nút đậy tiêu chuẩn.

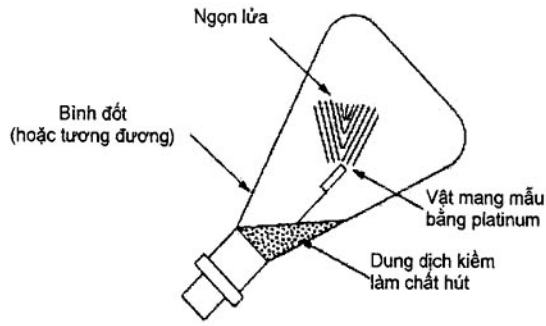
Mỗi chày gói giấy lọc chứa mẫu, rút nút đậy tiêu chuẩn và nhanh chóng nhét nút đậy (điểm b) Điều B.4) cùng với giấy chày vào bình. Ngay lập tức lộn ngược bình đã được đậy nút sao cho dung dịch hấp thụ tạo ra một lớp gắn kín xung quanh nút đậy.

CHÚ THÍCH: Cũng có thể áp dụng hệ thống có môi chày từ xa bằng điện.

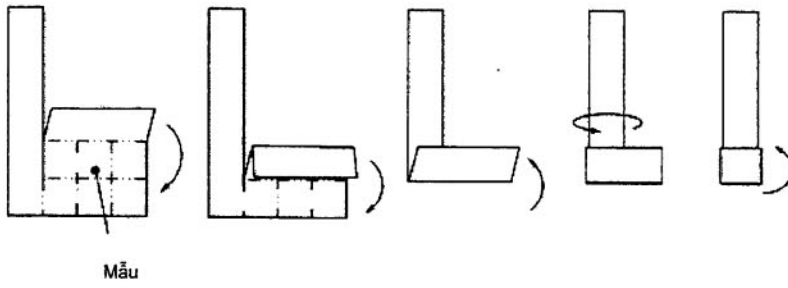
Như thể hiện trên Hình B.1, bình đốt phải được giữ sao cho phần hở của vật đựng mẫu bằng bạch kim hướng lên để mẫu không thể rơi ra trong quá trình đốt. Sau khi đã cháy hết, bình đã lộn lại được để nguội trong thời gian 1 min và sau đó lắc mạch trong 3 min để hấp thụ các sản phẩm cháy. Để yên trong 5 min ở vị trí bình thường. Cẩn thận nhỏ 10 ml dung dịch hấp thụ (điểm k) Điều 5) vào cổ bình. Nhấc nút đậy nhẹ nhàng để chất lỏng được hút vào bình. Sau đó để nguội từ từ bình đã đậy nắp trong 15 min. Chuyển các thành phần của bình sang một bình định mức dung tích, làm loãng bằng nước (điểm a) Điều A.3) hoặc dung dịch hấp thụ (điểm k) Điều 5) đến vạch mức. Việc lựa chọn thể tích cuối cùng phụ thuộc vào hàm lượng dự kiến của dung dịch và vào phương pháp phân tích cuối.

B.7 Phân tích sắc ký ion, tính toán, đảm bảo chất lượng, kiểm soát chất lượng và báo cáo thử nghiệm

Xem Điều A.7, Điều A.8 và Điều A.9.



Hình B.1 – Ví dụ về bình đốt ôxi

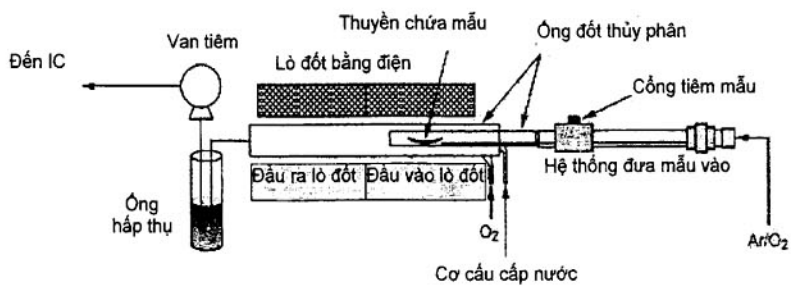


Hình B.2 – Ví dụ về gấp mẫu

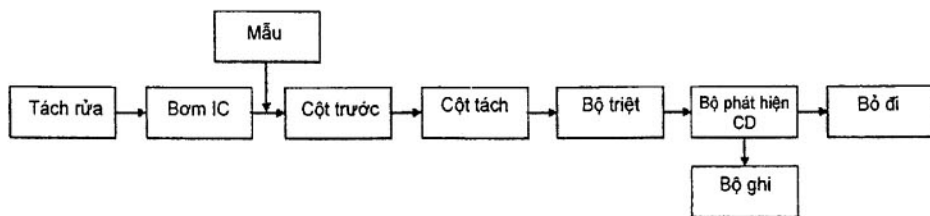
Phụ lục C

(tham khảo)

Ví dụ về thiết bị đốt và hệ thống IC



Hình C.1 – Ví dụ về thiết bị đốt được nối đến thiết bị đo sắc ký ion (IC)



Hình C.2 – Ví dụ về hệ thống sắc ký ion

Phụ lục D

(tham khảo)

**Sàng lọc đối với iod trong polyme và chất điện tử
bằng phương pháp sắc ký ion hóa ngọn lửa (IC)****D.1 Quy định chung**

Phụ lục D quy định phương pháp đốt cháy dùng để sàng lọc iod trong polyme và chất điện tử bằng phương pháp sắc ký ion hóa ngọn lửa.

D.2 Nguyên tắc

Nói chung, phương pháp phân tích-iod trong polyme và chất điện tử tương tự như mô tả trong phần nội dung của tiêu chuẩn này. Tuy nhiên, trong trường hợp iod, việc thu hồi chỉ được đảm bảo khi sử dụng các điều kiện pH kiềm (8 đến 10) trong dung dịch hấp thụ. Do đó, trong phụ lục này, phân tích iod được tiến hành riêng bằng cách sử dụng nguyên tắc này.

D.3 Thuốc thử và vật liệu

CẢNH BÁO – Tất cả các phòng ngừa về sức khỏe và an toàn đã được thừa nhận phải có hiệu lực khi tiến hành các thao tác quy định trong tiêu chuẩn này. Việc không lưu ý đến các chỉ dẫn trong tiêu chuẩn này hoặc các chỉ dẫn của nhà chế tạo thiết bị được sử dụng có thể gây thương tích hoặc hỏng thiết bị.

Chỉ sử dụng thuốc thử loại dùng cho phân tích đã được công nhận. Cân thuốc thử với độ chính xác ± 1 % khối lượng danh nghĩa, nếu không có quy định khác. Tất cả các thuốc thử được sử dụng không được chứa lượng halogenua quan sát được.

a) Nước, phù hợp với loại 1 như định nghĩa trong TCVN 4851 (ISO 3696).

b) Hydro peroxyt, tỷ lệ khối lượng là 30 %, (H_2O_2).

CẢNH BÁO – Hydro peroxyt là chất rất ăn da, do đó người thao tác phải đeo kính và găng tay bảo hộ và phải làm việc bên dưới máy hút khói khi thao tác với thuốc thử này. Vì phương pháp này sử dụng khí (oxy) ở nhiệt độ cao và dưới áp suất cao nên người thao tác phải thực hiện các biện pháp phòng ngừa.

c) Hydrazin, tỷ lệ khối lượng là 35 % trong H_2O , (N_2H_4).

CẢNH BÁO – Hydro peroxyt là hợp chất vô cơ có công thức hóa học N_2H_4 (còn được viết là H_2NNH_2). Nó là chất lỏng không màu dễ cháy có mùi giống amoniac. Do đó, người thao tác phải đeo kính và găng tay bảo hộ và phải làm việc bên dưới máy hút khói khi thao tác với thuốc thử này. Hydrazin có độc tính cao và nguy hiểm do tính không ổn định trừ khi được thao tác ở dạng dung dịch.

TCVN 12667-3-2:2020

d) Bông thạch anh, loại mịn hoặc môi chất thích hợp khác.

e) Agon, khí mang với độ tinh khiết tối thiểu là 99,9 %.

CHÚ THÍCH 1: Có thể sử dụng bộ lọc sạch ví dụ như độ ẩm (rây phân tử) và bộ lọc bẫy hydrocacbon (than hoạt tính hoặc tương đương) để đảm bảo loại bỏ các tạp chất.

f) Khí oxy, khí đốt có độ tinh khiết tối thiểu 99,6 %.

g) Chất trợ cháy, wolfram oxit (WO_3) hoặc sắt oxit (Fe_3O_4), v.v. Kích thước hạt nhỏ nhất của chất trợ cháy phải nhỏ hơn 50 μm . Độ tinh khiết của WO_3 hoặc Fe_3O_4 phải lớn hơn 90 %. Trước khi sử dụng chất trợ cháy, cần kiểm tra xem có chứa thành phần halogen không hoặc có nhỏ hơn mức MDL không bằng cách sử dụng mẫu trắng từ phương pháp.

h) Dung dịch trắng, đổ nước (điểm a) Điều D.3) vào bình định mức dung tích (ví dụ bình 100 mL).

i) Dung dịch chuẩn hiệu chuẩn

Sử dụng các chuẩn hiệu chuẩn được chứng nhận từ các nguồn thương mại hoặc chuẩn hiệu chuẩn được xây dựng trong phòng thí nghiệm, có chứa các nguyên tố đang quan tâm ở hàm lượng quan tâm. Tùy thuộc vào hàm lượng được kỳ vọng trong mẫu, sử dụng dung dịch chuẩn để chuẩn bị 5 đến 10 dung dịch hiệu chuẩn với hàm lượng được phân bố đều trên dải làm việc được kỳ vọng.

CHÚ THÍCH 2: Dung dịch được chuẩn bị từ một dung dịch chuẩn cơ bản hoặc dung dịch hiệu chuẩn.

j) Dung môi tách rửa

Việc lựa chọn dung môi tách rửa phụ thuộc vào cột được chọn và bộ phát hiện (tham vấn thêm nhà cung cấp cột). Việc chuẩn bị dung môi tách rửa được tiến hành như quy định trong 5.10 của TCVN 6494-1:2011 (ISO 10304-1:2007).

1) Natri hydrocacbonat, $NaHCO_3$;

2) Natri cacbonat, Na_2CO_3 ;

3) Natri hydroxit, $NaOH$;

4) Kali hydroxit, KOH .

k) Dung dịch nội chuẩn (tùy chọn)

Nội chuẩn có thể được sử dụng để hiệu chỉnh các lỗi phân tích.

Nội chuẩn được sử dụng trong dung dịch hấp thụ không được chứa bất kỳ thành phần mẫu nào và cần được lựa chọn căn cứ vào tình trạng của cột và pha động (ví dụ như photphat, axit hữu cơ, axit oxalic, axit sunfonic metan).

l) Dung dịch hấp thụ, được sử dụng để giữ halogen – 3 mL H_2O_2 (điểm b) Điều D.3) được đổ vào một bình định mức dung tích 1 000 mL và nước được đổ đến vạch và trộn đều. Dung dịch này chứa 900 mg/kg H_2O_2 tùy thuộc vào thử nghiệm các mẫu mục tiêu. Đặc biệt, kiểm soát độ pH của

dung dịch hấp thụ rất quan trọng trong việc phân tích iod. Do đó, dung dịch hấp thụ nên được chuẩn bị ở hàm lượng 90 mg/kg H_2O_2 và sau đó bổ sung dung dịch hydrazin để điều chỉnh độ pH đến xấp xỉ 10. (Bổ sung một tỷ lệ khối lượng 35 % dung dịch hydrazin trong nước để đạt được độ pH là 10 bằng pH kế hoặc giấy pH.)

Việc sử dụng H_2O_2 phải rất cẩn thận khi xử lý các mẫu có chứa hàm lượng flo cao. Khi các mẫu phân tích chứa hàm lượng flo cao, phải sử dụng lượng hydro peroxyt tối thiểu để loại trừ được các vấn đề phát hiện giá trị đỉnh IC.

Trong trường hợp iod, mặc dù nó là một thành phần trong họ nguyên tố như F, Cl và Br, nó có nhiều khả năng ở dạng oxy hóa hơn là ở dạng trung tính (I_2) vì lực hút điện tử nhỏ hơn của nó. Chất lỏng hấp thụ (nước) là trung tính, nhưng khi mẫu bị đốt, khí bị cháy chứa các halogen bị giữ lại bởi chất lỏng hấp thụ và dung dịch tạo ra có tính axit nếu không bổ sung thêm vật liệu khác vào nước được sử dụng để giữ các halogen thoát ra. Tuy nhiên, halogen ioda trong nước sẽ phân hủy thành dạng iod nguyên tố (I_2) và không thể được phát hiện bởi IC và cần được biến tính trở lại thành (I^-). Vì vậy, hydrazin (điểm c) Điều D.3) là chất gây biến tính tốt cho iod và cũng có tính kiềm yếu, là lựa chọn tuyệt vời như một thuốc thử được bổ sung vào dung dịch hấp thụ.

Mẫu chuẩn – Mẫu chuẩn có thể được sử dụng để đảm bảo tỷ lệ thu hồi halogen nằm trong khoảng từ 90 % đến 110 %. Mẫu chuẩn được chứng nhận là mẫu tốt nhất đối với mục đích này. Nếu không có sẵn mẫu chuẩn được chứng nhận thì có thể chuẩn bị một mẫu chuẩn bằng cách trộn một lượng nhất định hợp chất iod, pha loãng bằng xenlulô hoặc nhôm oxit để thu được hàm lượng thích hợp và sau đó nghiền hỗn hợp để đồng nhất.

D.4 Thiết bị

Các thiết bị đo dưới đây phải được sử dụng.

- a) Cân – phân tích, có độ nhạy đến 0,000 1 g (0,1 mg).
- b) Kéo.
- c) Hệ thống đốt – thông thường gồm các thành phần sau (xem Hình C.1):
 - 1) Thiết bị lấy mẫu tự động (tùy chọn) – thiết bị lấy mẫu tự động có khả năng cung cấp chính xác từ 1 mg đến 100 mg mẫu vào thuyền chứa mẫu. Thiết bị lấy mẫu tự động có thể được sử dụng với điều kiện độ chính xác và tính năng của phương pháp không bị suy giảm.
 - 2) Thuyền chứa mẫu – thuyền được làm bằng thạch anh, niken, gốm, platinum hoặc thép không gỉ.
 - 3) Hệ thống đưa mẫu vào – hệ thống cung cấp một cổng lấy mẫu đối với việc đưa mẫu vào thuyền chứa mẫu và được kết nối với cổng vào của ống đốt thủy phân nhiệt cao. Hệ thống được quét bằng một khí mang trở được làm ẩm và phải có khả năng cho phép cấp định lượng của vật liệu cần phân tích vào vùng oxy hóa thủy phân nhiệt cao ở tốc độ được kiểm soát và lặp lại được.

TCVN 12667-3-2:2020

- 4) Lò điện – có thể được gia nhiệt từ 900 °C đến 1 000 °C và có ống thạch anh hoặc ống gốm được lắp bên trong và được nối với thiết bị dùng để tiêm mẫu. Do đó, nó được thiết kế sao cho khí đốt của mẫu có thể được thoát ra mà không bị mất đi.
 - 5) Ống đốt thủy phân nhiệt cao - ống đốt thủy phân nhiệt cao được làm bằng thạch anh và có kết cấu sao cho khi mẫu bị đốt có mặt khí oxy ẩm, các sản phẩm phụ của việc đốt cháy được quét vào vùng đốt thủy phân nhiệt cao được làm ẩm. Đầu lối vào phải cho phép đưa và đẩy từng nấc thuyền chứa mẫu vào vùng được gia nhiệt và phải có một cánh tay phụ để thực hiện việc đưa khí mang và khí oxy ẩm vào. Ống đốt thủy phân nhiệt cao phải có dung tích rộng và có vùng được gia nhiệt bằng bóng thạch anh hoặc bằng môi chất thích hợp khác với điều kiện diện tích bề mặt đủ để đảm bảo đốt thủy phân nhiệt cao hoàn toàn mẫu. Nếu mẫu có chứa hàm lượng halogen cao thì một cột bẫy phải được lắp đặt giữa ống hấp thụ và ống đốt.
 - 6) Cơ cấu cấp nước – cơ cấu này có khả năng cấp nước loại 1 (điểm a) Điều D.3) cho ống đốt ở tốc độ được kiểm soát đủ để cung cấp môi trường thủy phân nhiệt cao;
 - 7) Ống hấp thụ – ống thủy tinh có kích cỡ sao cho có khả năng duy trì khoảng một nửa tổng thể tích bằng cách đưa vào 10 mL đến 20 mL dung dịch hấp thụ. Ống này có cấu hình sao cho ống khí xả của lò nhiệt được ngập trong dung dịch hấp thụ để hấp thụ khí xả. Ngoài ra, nó có cấu hình sao cho dung dịch hấp thụ của máy sắc ký ion có thể được tiêm vào qua cơ cấu kết nối. Để ngăn ngừa sự nhiễm bẩn từ các mẫu trước đó, ống hấp thụ cần được rửa sau khi phân tích mẫu.
- d) Hệ thống sắc ký ion – Thường bao gồm các thành phần sau (xem Hình C.2):
- 1) vật chứa dung môi tách rửa;
 - 2) bơm IC;
 - 3) hệ thống tiêm mẫu – có lắp một vòng chứa mẫu có thể tích thích hợp (ví dụ 0,02 mL) hoặc cơ cấu lấy mẫu tự động;
 - 4) cột trước hoặc cột bảo vệ;
 - 5) cột phân tách;
 - 6) bộ triệt;
 - 7) bộ phát hiện dẫn (CD);
 - 8) cơ cấu ghi lại, ví dụ như máy tính, máy tích phân.

D.5 Lấy mẫu

Quá trình lấy mẫu phải được thực hiện như mô tả trong TCVN 12667-2 (IEC 62321-2). Việc lấy mẫu phải được thực hiện ngẫu nhiên và thu thập được các phần đại diện cho toàn bộ mẫu.

a) Mẫu chất rắn

Mẫu phải được cắt thành các mảnh nhỏ (xấp xỉ nhỏ hơn 3 mm x 3 mm) bằng kéo (điểm b) Điều D.4).

b) Mẫu chất lỏng

Đối với lấy mẫu chất lỏng, việc lấy mẫu cần được thực hiện sau khi rửa bên trong ống pipet vài lần bằng chất lỏng lấy mẫu.

D.6 Quy trình**D.6.1 Đốt**

Các quy trình đốt chung sử dụng lò điện được mô tả trong IEC 60754-3:2018, Điều 7 (Quy trình thử nghiệm).

a) Sau khi thuyền chứa mẫu được gia nhiệt đủ trong lò điện để loại bỏ các chất nhiễm bẩn, lấy thuyền chứa mẫu ra khỏi lò sử dụng một kẹp sạch, để nó nguội về nhiệt độ phòng, sau đó cân mẫu, thường từ 10 mg đến 100 mg, đến độ chính xác 0,1 mg và đặt vào thuyền chứa mẫu. Nếu khó đốt mẫu (ví dụ chất gây cháy, kem hàn nóng chảy), thì phải sử dụng các chất trợ cháy (ví dụ như WO_3). Thông thường tỷ lệ 5:1 giữa chất trợ cháy và mẫu là đủ. Nếu sử dụng chất trợ cháy bất kỳ, bôi khoảng 100 mg chất trợ cháy thành một lớp mỏng trên bề mặt của thuyền chứa mẫu, dải đều mẫu đã cân lên rồi sau đó phủ lên mẫu khoảng 300 mg chất trợ cháy.

b) Mẫu được gia nhiệt trong lò đốt trong thời gian từ 10 min đến 20 min cùng với agon, khí oxi và nước bằng cơ cấu tiêm mẫu được đặt tại tâm của ống thạch anh của lò đốt. Các điều kiện đốt thích hợp được mô tả trong Bảng G.1. Nếu thuyền đốt cho thấy bằng chứng về việc tạo ra muối than hoặc các hạt mẫu không cháy thì quy trình đốt phải được đánh giá là không đủ và phải lặp lại quy trình này. Vùng bị nhiễm bẩn phải được làm sạch hoàn toàn trước khi lặp lại quy trình.

c) Sau khi hoàn thành thao tác đốt, rửa ống tại đầu ra xả khí đốt và đổ tất cả các dung dịch rửa vào chai hấp thụ để đo.

d) Đối với phép thử mẫu trắng, tiến hành thao tác tương tự nhưng không cần chèn mẫu hoặc thuyền trống, và sử dụng dung dịch hấp thụ thu được này làm dung dịch mẫu trắng. Tuân thủ quy trình quy định trong D.6.3.

CHÚ THÍCH: Nếu lò đốt và IC được kết nối và hoạt động tự động thì dung dịch hấp thụ hấp thụ các chất đốt có thể được tiêm vào IC.

D.6.2 Phân tích IC

Phải tuân thủ các quy trình về phân tích sắc ký ion được mô tả trong TCVN 6494-1 (ISO 10304-1):

a) Thiết lập IC theo hướng dẫn của nhà chế tạo thiết bị đo hoặc theo quy trình làm việc tiêu chuẩn của phòng thí nghiệm (SOP). Các điều kiện làm việc thích hợp đối với IC được thể hiện trong Bảng H.1.

b) Vận hành dung môi tách rửa và đợi cho đường nền ổn định.

TCVN 12667-3-2:2020

c) Tiến hành hiệu chuẩn như mô tả trong D.6.5. Đo mẫu, chất hiệu chuẩn (Điều D.6.5) và tối thiểu hai dung dịch mẫu trắng như mô tả trong D.6.3.

Điều kiện làm việc phải được lựa chọn và ổn định theo nhà chế tạo thiết bị hoặc theo quy trình làm việc tiêu chuẩn (SOP).

D.6.3 Thử nghiệm mẫu trắng

Thử nghiệm mẫu trắng phương pháp được thực hiện bằng cách xác định số lượng tối thiểu hai dung dịch mẫu trắng được chuẩn bị bằng cách tuân thủ chính xác quy trình tương tự được mô tả ở trên (điểm h) Điều 5) nhưng không có mẫu thực. Dung dịch mẫu trắng (điểm h) Điều D.3) không chứa halogen (thấp hơn MDL hoặc thường là 0,1 mg/L) phải được sử dụng làm mẫu trắng của phương pháp.

D.6.4 Làm sạch và hiệu chuẩn lại

Làm sạch bất kỳ than cốc hoặc muội than theo hướng dẫn của nhà chế tạo. Sau quá trình làm sạch, lắp ráp thiết bị đo và kiểm tra rò rỉ. Vận hành một mẫu kiểm tra để xác định xem thiết bị có cần phải hiệu chuẩn lại hay không.

D.6.5 Hiệu chuẩn

Một đường cong hiệu chuẩn phải được xây dựng đối với phép phân tích định lượng. Đường cong hiệu chuẩn được chuẩn bị bằng cách sử dụng dung dịch chuẩn của ioda.

Khi hệ thống phân tích được đánh giá lần đầu và tại các khoảng đều nhau sau đó, thiết lập hàm hiệu chuẩn (ví dụ như được quy định trong TCVN 6661-1 (ISO 8466-1)) chứa dải hàm lượng ioda kỳ vọng đối với phép đo.

Ví dụ, các chuẩn hiệu chuẩn iod có thể được chuẩn bị bằng cách bổ sung thêm 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 và 8,0 mL dung dịch đối 1 000 mg/L vào bình định mức dung tích 1 000 mL bằng ống pipet và được đổ nước (điểm a) Điều 5) đến vạch mức.

- a) Chuẩn bị dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (điểm i) Điều D.3).
- b) Tiêm trực tiếp dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (điểm i) Điều D.3) vào IC.
- c) Nhận dạng các đỉnh đối với các ion âm đặc trưng bằng cách so sánh thời gian lưu với thời gian lưu của các dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (điểm i) Điều D.3). Độ sai lệch của thời gian lưu không được vượt quá $\pm 5\%$ trong một mẻ.
- d) Phải chuẩn bị tối thiểu năm dung dịch hiệu chuẩn theo các bước hàm lượng cách đều nhau. Việc định lượng được thực hiện dựa trên phép đo về vùng hoặc chiều cao đỉnh. Đường cong hiệu chuẩn nhìn chung được sử dụng ở hàm lượng từ 0,5 mg/L đến 8,0 mg/L.

D.7 Đo mẫu

Sau khi xây dựng đường cong hiệu chuẩn, đo dung dịch mẫu và mẫu trắng phương pháp. Nếu hàm lượng của mẫu cao hơn dải đường cong hiệu chuẩn thì dung dịch phải được pha loãng bằng nước (điểm a) Điều D.3) đến dải đường cong hiệu chuẩn, nếu có thể đến nửa dải, và đo lại. Kiểm tra độ chụm của phép đo với các dung dịch chuẩn hiệu chuẩn ở các khoảng đều nhau (ví dụ cứ 10 mẫu một lần). Nếu cần, xây dựng lại đường cong hiệu chuẩn.

Sắc ký phổ đạt được cần thể hiện phân đoạn giống nhau đối với từng ion halogenua được thể hiện trên Hình H.1 đưa ra một ví dụ về sắc ký phổ của một dung dịch chuẩn (4 mg/L) bằng IC. Các kết quả IIS bổ sung (Chênh lệch giữa tỷ lệ thu hồi iod theo chất hấp thụ (H₂O₂, Hydrazin)) được thể hiện trong Bảng G.4.

D.8 Chất cản trở

Các chất cùng tách rửa bằng ion âm đang quan tâm được đưa vào thư viện và/hoặc cơ sở dữ liệu của phòng thí nghiệm. Ion âm có hàm lượng cao có thể cản trở bằng các phân tử khác nếu thời gian lưu của chúng gần đủ để ảnh hưởng đến độ phân giải của các đỉnh. Thông tin bổ sung về các chất cản trở đã kiểm tra được quy định trong Phụ lục B của TCVN 6494-1:2011 (ISO 10304-1:2007).

D.9 Tính toán

Hàm lượng iod chứa trong các mẫu (vùng đỉnh hoặc chiều cao đỉnh của iod) được tính từ công thức sau:

$$I \text{ (mg/kg)} = [(A - Y) \times V_a] / (S \times M \times D_g) \quad (D.1)$$

hoặc

$$I \text{ (mg/kg)} = [(A - Y) \times V_a] / (S \times V \times D_v) \quad (D.2)$$

trong đó

- A là vùng đỉnh hoặc chiều cao đỉnh của thành phần tiêu chuẩn ion âm halogenua;
- C_g là hệ số pha loãng của phương pháp khối lượng, khối lượng của mẫu trong bộ mẫu/khối lượng của mẫu thử có môi chất pha loãng được đổ thêm, g/g;
- C_v là hệ số pha loãng của phương pháp thể tích, khối lượng của mẫu trong bộ mẫu/thể tích của mẫu thử có môi chất pha loãng được đổ thêm, g/mL;
- M là khối lượng của mẫu đưa vào thuyên chứa mẫu, g;
- S là độ dốc của đường cong hiệu chuẩn;

Độ dốc của đường cong tiêu chuẩn có vùng hoặc chiều cao của thành phần tiêu chuẩn ion âm (trục y) và hàm lượng của mẫu chuẩn (trục x, mg/L);

TCVN 12667-3-2:2020

V thể tích của mẫu được tiêm vào thuyên chứa mẫu, M/ρ (tỷ trọng), mL;

V_a là thể tích của dung dịch hấp thụ, mL;

Y là điểm giao giữa đường cong hiệu chuẩn và trục y;

Điểm giao y của đường cong tiêu chuẩn với vùng hoặc chiều cao của thành phần tiêu chuẩn ion âm (trục y, $\mu\text{S}/\text{cm} \times \text{min}$) và hàm lượng của mẫu chuẩn (trục x, mg/L).

Phụ lục E

(tham khảo)

Kết quả của nghiên cứu giữa các phòng thí nghiệm quốc tế (IIS 4A và IIS 3-2)

Bảng E.1 – Kết quả trung bình và tỷ lệ thu hồi đối với brom
thu được trong nghiên cứu IIS4A bằng cách sử dụng C-IC

Đánh số mẫu	Mô tả mẫu	Giá trị được chứng nhận của Br mg/kg	Kết quả trung bình của Br mg/kg	Độ lệch chuẩn mg/kg	Tỷ lệ thu hồi ^a %	Dải tỷ lệ thu hồi %	Tổng số bộ dữ liệu ^b	Số lượng bộ dữ liệu được sử dụng
IIS4A-04	KRISS CRM 113-01-015 (acrylonitril butadien styren)	890	896	47,2	101	90 – 111	10	9
IIS4A-07	ERM CRM 680 k (polyethylen)	96	95	6,9	99	84 – 112	10	10

^a Tỷ lệ thu hồi được định nghĩa là tỷ số giữa hàm lượng chất phân tích đo được thực tế với hàm lượng chất phân tích dự kiến và được nhân với 100. Nói cách khác, nó minh họa độ không chính xác của các kết quả.
^b Mỗi bộ dữ liệu đặc trưng thể hiện ba phép phân tích mẫu lặp.

Bảng E.2 – Dữ liệu thống kê brom đối với các kết quả IIS4A bằng cách sử dụng C-IC

Mẫu	Tham số	m mg/kg	v mg/kg	N	s(r) mg/kg	r mg/kg	s(R) mg/kg	R mg/kg
IIS4A-04	Br	896,2	890	25	12,14	34,00	49,10	137,49
IIS4A-07	Br	94,8	96	27	2,14	6,01	6,78	18,97

CHÚ DẪN

m là trung bình số học của các kết quả thử nghiệm.
v là giá trị dự kiến.
N là số lượng kết quả được chấp nhận.
s(r) là độ lệch chuẩn lặp lại.
r là giới hạn lặp lại
s(R) là độ lệch chuẩn tái lập.
R là giới hạn tái lập.

**Bảng E.3 – Kết quả trung bình và tỷ lệ thu hồi đối với flo
thu được trong nghiên cứu IIS 3-2 bằng cách sử dụng C-IC**

Đánh số mẫu	Mô tả mẫu	Giá trị được ước lượng của F mg/kg	Kết quả trung bình của F mg/kg	Độ lệch chuẩn mg/kg	Tỷ lệ thu hồi ^a %	Dải tỷ lệ thu hồi %	Tổng số bộ dữ liệu ^b	Số lượng bộ dữ liệu được sử dụng
IIS3-B02	Mẫu làm theo yêu cầu khách hàng (polycarbonat)	575	535,2	82,5	93	76 đến 121	18	18

^a Tỷ lệ thu hồi được định nghĩa là tỷ số giữa hàm lượng chất phân tích đo được thực tế với hàm lượng chất phân tích dự kiến và được nhân với 100. Nói cách khác, nó minh họa độ không chính xác của các kết quả.
^b Mỗi bộ dữ liệu đặc trưng thể hiện ba phép phân tích mẫu lặp.

Bảng E.4 – Dữ liệu thống kê flo đối với các kết quả IIS 3-2 bằng cách sử dụng C-IC

Mẫu	Tham số	m mg/kg	v mg/kg	N	s(r) mg/kg	r mg/kg	s(R) mg/kg	R mg/kg
IIS3-B02	F	535,2	575	18	14,5	40,62	87,67	245,48

CHÚ DẪN
 m là trung bình số học của các kết quả thử nghiệm.
 v là giá trị dự kiến.
 N là số lượng kết quả được chấp nhận.
 s(r) là độ lệch chuẩn lặp lại.
 r là giới hạn lặp lại
 s(R) là độ lệch chuẩn tái lập.
 R là giới hạn tái lập.

**Bảng E.5 – Kết quả trung bình và tỷ lệ thu hồi đối với clo
thu được trong nghiên cứu IIS 3-2 bằng cách sử dụng C-IC**

Đánh số mẫu	Mô tả mẫu	Giá trị được ước lượng của Cl mg/kg	Kết quả trung bình của Cl mg/kg	Độ lệch chuẩn mg/kg	Tỷ lệ thu hồi ^a %	Dải tỷ lệ thu hồi %	Tổng số bộ dữ liệu ^b	Số lượng bộ dữ liệu được sử dụng
IIS3-A01	ERM® - EC680k ^c (polyetylen)	102,2	103,5	8,68	101	92 đến 116	18	18

^a Tỷ lệ thu hồi được định nghĩa là tỷ số giữa hàm lượng chất phân tích đo được thực tế với hàm lượng chất phân tích dự kiến và được nhân với 100. Nói cách khác, nó minh họa độ không chính xác của các kết quả.
^b Mỗi bộ dữ liệu đặc trưng thể hiện ba phép phân tích mẫu lặp.
^c ERM® (European Reference Materials) là thương hiệu đã được đăng ký của Ủy ban Châu Âu.

Bảng E.6 – Dữ liệu thống kê clo đối với các kết quả IIS 3-2 bằng cách sử dụng C-IC

Mẫu	Tham số	m mg/kg	v mg/kg	N	s(r) mg/kg	r mg/kg	s(R) mg/kg	R mg/kg
IIS3-A01	Cl	103,5	102,2	18	3,4	9,43	9,16	25,64
CHÚ DẪN								
m là trung bình số học của các kết quả thử nghiệm.								
v là giá trị dự kiến.								
N là số lượng kết quả được chấp nhận.								
s(r) là độ lệch chuẩn lặp lại.								
r là giới hạn lặp lại								
s(R) là độ lệch chuẩn tái lập.								
R là giới hạn tái lập.								

Phụ lục F
(tham khảo)

Kết quả bổ sung của thử nghiệm TG 3-2

**Bảng F.1 – Kết quả trung bình và tỷ lệ thu hồi đối với brom
thu được trong nghiên cứu thử nghiệm nội bộ TG 3-2 bằng cách sử dụng C-IC**

Đánh số mẫu	Mô tả mẫu	Giá trị được chứng nhận của Br mg/kg	Kết quả trung bình của Br mg/kg	Độ lệch chuẩn mg/kg	Tỷ lệ thu hồi ^a %	Dải tỷ lệ thu hồi %	Tổng số bộ dữ liệu ^b	Số lượng bộ dữ liệu được sử dụng
TG 3-2-01	KRISS CRM 113-01-013 (acrylonitril butadien styren)	124,4	120	8,0	97	80 đến 104	10	10
TG 3-2-02	KRISS CRM 113-01-015 (acrylonitril butadien styren)	890	872	55,3	98	89 đến 107	10	10
TG 3-2-03	EMC (hợp chất đúc epoxy)	195	178	13,0	91	82 đến 99	9	9
TG 3-2-04	EMC (hợp chất đúc epoxy)	976	902	82,4	92	79 đến 102	9	9

^a Tỷ lệ thu hồi được định nghĩa là tỷ số giữa hàm lượng chất phân tích đo được thực tế với hàm lượng chất phân tích dự kiến và được nhân với 100. Nói cách khác, nó minh họa độ không chính xác của các kết quả.

^b Mỗi bộ dữ liệu đặc trưng thể hiện ba phép phân tích mẫu lặp.

Bảng F.2 – Kết quả trung bình và tỷ lệ thu hồi đối với brom
thu được trong nghiên cứu thử nghiệm nội bộ TG 3-2 bằng cách sử dụng bom-IC khí oxy

Đánh số mẫu	Mô tả mẫu	Giá trị được chứng nhận của Br mg/kg	Kết quả trung bình của Br mg/kg	Độ lệch chuẩn mg/kg	Tỷ lệ thu hồi ^a %	Dải tỷ lệ thu hồi %	Tổng số bộ dữ liệu ^b	Số lượng bộ dữ liệu được sử dụng
TG 3-2-01	KRISS CRM 113-01-013 (acrylonitril butadien styren)	124,4	113	10,7	91	80 đến 107	8	8
TG 3-2-02	KRISS CRM 113-01-015 (acrylonitril butadien styren)	890	788	73,8	89	81 đến 101	10	8
TG 3-2-03	EMC (hợp chất đúc epoxy)	195	146	18,7	75	58 đến 85	8	8
TG 3-2-04	EMC (hợp chất đúc epoxy)	976	736	60,9	75	64 đến 83	8	8

^a Tỷ lệ thu hồi được định nghĩa là tỷ số giữa hàm lượng chất phân tích đo được thực tế với hàm lượng chất phân tích dự kiến và được nhân với 100. Nói cách khác, nó minh họa độ không chính xác của các kết quả.

^b Mỗi bộ dữ liệu đặc trưng thể hiện ba phép phân tích mẫu lặp.

Phụ lục G
(tham khảo)

Dữ liệu kiểm tra xác nhận bổ sung

Bảng G.1 – Điều kiện chung đối với lò đốt và dung dịch hấp thụ

Tham số	Điều kiện
Nhiệt độ của lò đốt	900 °C đến 1 000 °C
Tốc độ lưu lượng khí ôxi	400 mL/min
Tốc độ lưu lượng agon	200 mL/min
Tốc độ lưu lượng nước	0,01 mL/min đến 0,04 mL/min
Lượng dung dịch hấp thụ	10 mL đến 20 mL

Bảng G.2 – Thông tin bổ sung – Chênh lệch về kích thước mẫu và giá trị brom đo được trong kem hàn có chất trợ cháy (bột WO₃)

Lượng mẫu mg	Kết quả của brom bằng IC mg/kg
7,9	1 670
18,3	1 672
36,1	1 794
55,6	1 788
72,8	1 824
93,5	1 833

Bảng G.3 – Thông tin bổ sung – Chênh lệch về nhiệt độ cháy và giá trị brom đo được trong kem hàn có chất trợ cháy (bột WO₃)

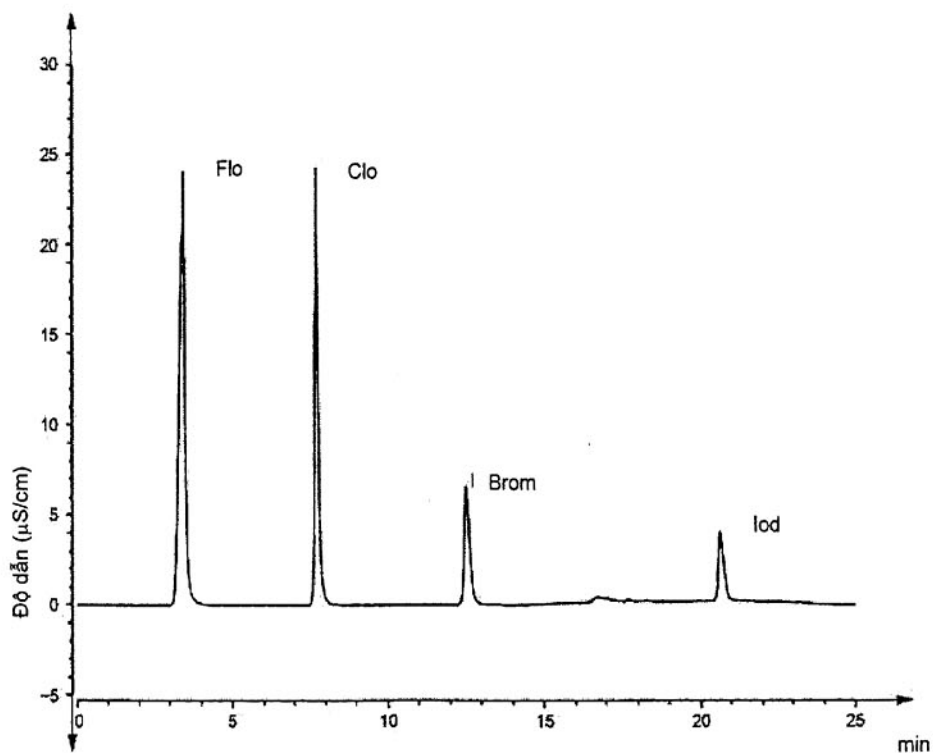
Nhiệt độ cháy Đầu vào (°C)/Đầu ra (°C)	Lượng mẫu mg	Kết quả của brom bằng IC mg/kg
500/500	38,5	880
600/600	36,9	1 461
700/700	40,3	1 573
800/800	36,8	1 708
900/900	38,0	1 728
1 000/1 000	37,9	1 760

**Bảng G.4 – Thông tin bổ sung –
Chênh lệch về tỷ lệ thu hồi iod theo chất hấp thụ (H₂O₂, hydrazin)**

Mẫu	Chất hấp thụ	Kết quả trung bình của iod mg/kg	Giá trị iod kỳ vọng mg/kg	Đài đo mg/kg	Độ lệch chuẩn mg/kg	Độ lệch chuẩn tương đối %	Tỷ lệ thu hồi mg/kg	Tổng số bộ dữ liệu
IIS3-C03 (Nylon 66)	H ₂ O ₂	1 263	1 775	951	255,1	20,2	71,2	12
IIS3-D04 (Nylon 66)	H ₂ O ₂	2 416	3 320	3 079	1 100,3	45,5	72,8	12
IIS3-C03 (Nylon 66)	Hydrazin	1 462	1 775	178	34,00	3,8	82,4	12
IIS3-D04 (Nylon 66)	Hydrazin	3 505	3 320	801	6,01	6,9	105,6	12

Phụ lục H
(tham khảo)

Dữ liệu IC bổ sung



Hình H.1 – Ví dụ về sắc ký phổ của dung dịch chuẩn (4 mg/L mỗi dung dịch chuẩn) bằng IC

Bảng H.1 – Điều kiện làm việc điển hình đối với IC

Tham số	Điều kiện
Cột phân tích	Cột thay đổi iôn âm (4 mm × 250 mm)
Tách rửa	1,8 mmol/L Na ₂ CO ₃ /1,7 mmol/L NaHCO ₃
Tốc độ lưu lượng	1,0 mL/min
Thể tích tiêm	100 μL
Phát hiện	Độ dẫn (bảng bộ triết)

Bảng H.2 – Ví dụ về dung dịch hiệu chuẩn flo đối với IC

Số thứ tự	Hàm lượng của dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (F) mg/L	Diện tích đỉnh của dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (F) $\mu\text{S} \times \text{min}$	Chiều cao đỉnh của dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (F) μS
1	0,5	0,658	6,91
2	1,0	1,264	11,65
3	2,0	2,438	18,41
4	4,0	4,762	27,48
5	8,0	9,294	39,60

Bảng H.3 – Ví dụ về dung dịch hiệu chuẩn clo đối với IC

Số thứ tự	Hàm lượng của dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (Cl) mg/L	Diện tích đỉnh của dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (Cl) $\mu\text{S} \times \text{min}$	Chiều cao đỉnh của dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (Cl) μS
1	0,5	0,373	4,36
2	1,0	0,753	8,73
3	2,0	1,485	17,09
4	4,0	3,007	34,21
5	8,0	6,112	66,48

Bảng H.4 – Ví dụ về dung dịch hiệu chuẩn brom đối với IC

Số thứ tự	Hàm lượng của dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (Br) mg/L	Diện tích đỉnh của dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (Br) $\mu\text{S} \times \text{min}$	Chiều cao đỉnh của dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (Br) μS
1	0,5	0,157	1,53
2	1,0	0,322	3,09
3	2,0	0,653	6,05
4	4,0	1,306	11,30
5	8,0	2,663	20,03

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] IEC Guide 108, *Guidelines for ensuring the coherence of IEC publications - Horizontal functions, horizontal publications and their application* (Hướng dẫn đảm bảo độ gắn kết của các tài liệu IEC – Chức năng ngang, tiêu chuẩn ngang và ứng dụng của chúng)
- [2] IEC PAS 62596:2009, *Electrotechnical products - Determination of restricted substances - Sampling procedure – Guidelines* (Sản phẩm kỹ thuật điện – Xác định chất hạn chế - Quy trình lấy mẫu – Hướng dẫn)
- [3] TCVN 12667-1:2020 (IEC 62321-1:2013), *Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện – Phần 1: Giới thiệu và tổng quan*
- [4] TCVN 9619-1 (IEC 60754-1), *Thử nghiệm các khí sinh ra trong quá trình cháy vật liệu cáp – Phần 1: Xác định hàm lượng khí axit halogen*
- [5] IEC 60754-3:2018, *Test on gases evolved during combustion of materials from cables - Part 3: Measurement of low level of halogen content by ion chromatography* (Thử nghiệm các khí sinh ra trong quá trình cháy vật liệu cáp – Phần 3: Đo mức thấp của hàm lượng halogen bằng phương pháp sắc ký ion)
- [6] TCVN 6663-1 (ISO 5667-1), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu*
- [7] 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*
- [8] TCVN 6910-1 : 2001 (ISO 5725-1:1994), *Độ chính xác (Độ đúng và độ chụm) của phương pháp và kết quả đo – Phần 1: Nguyên tắc chung và các định nghĩa*
- [9] ISO 6206:1979, *Chemical products for industrial use – Sampling – Vocabulary* (Sản phẩm hóa học dùng trong công nghiệp – Lấy mẫu – Từ vựng)
- [10] ASTM D 4327, *Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography* (Phương pháp thử nghiệm ion âm trong nước bằng phương pháp sắc ký ion)
- [11] ASTM D7359, *Standard Test Method for Total Fluorine, Chlorine and Sulfur in Aromatic Hydrocarbons and Their Mixtures by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion followed by Ion Chromatography Detection (Combustion Ion Chromatography-CIC)* (Phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn dùng cho flo, clo và lưu huỳnh tổng trong hydrocacbon thơm và hỗn hợp của nó bằng cách đốt thủy phân oxy hóa theo sau bởi phát hiện bằng sắc ký ion)
- [12] KS M 0180, *Standard test method for halogen (F, Cl, Br) and sulfur content by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatography detection* (Combustion ion chromatography)

- CIC) (Phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn đối với hàm lượng halogen (F, Cl, Br) và lưu huỳnh bằng cốt cháy thủy phân oxy hóa theo sau bởi phát hiện bằng sắc ký ion)

[13] EN 14582, *Characterization of waste-halogen and sulfur content-oxygen combustion in closed systems and determination methods* (Đặc trưng của việc đốt dư halogen và thành phần lưu huỳnh trong hệ thống kín và phương pháp xác định)

[14] JEITA ET-7304A, *Definition of halogen-free soldering materials* (Xác định vật liệu hàn không halogen)

[15] ASTM D808-16, *Standard Test Method for Chlorine in New and Used Petroleum Products (Bomb Method)* (Phương pháp thử tiêu chuẩn đối với clo trong các sản phẩm xăng dầu mới và đã qua sử dụng (phương pháp bom))

[16] EN 15002, *Characterization of waste. Preparation of test portions from the laboratory sample* (Đặc trưng của phần bỏ đi – Chuẩn bị các phần mẫu từ mẫu của phòng thí nghiệm)

