

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 9825:2013  
ISO 16042:2007**

Xuất bản lần 1

**QUẶNG SẮT – HƯỚNG DẪN SỬ DỤNG MẪU CHUẨN  
ĐƯỢC CHỨNG NHẬN (CRM)**

*Iron ores – Guidelines for the use of certified reference materials (CRMs)*

**HÀ NỘI – 2013**

**Lời nói đầu**

**TCVN 9825:2013** hoàn toàn tương đương với ISO 16042:2007.

**TCVN 9825:2013** do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC102 *Quặng sắt* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

### **Lời giới thiệu**

Tiêu chuẩn này được sử dụng kết hợp với tiêu chuẩn khác để phân tích hóa học của quặng sắt. Tiêu chuẩn mô tả các quy trình khuyến nghị cho việc sử dụng các mẫu chuẩn được chứng nhận (CRM) quặng sắt trong việc kiểm tra độ đúng của phân tích hóa học. Tiêu chuẩn khuyến cáo rằng các CRM cũng được sử dụng cho các mục đích đảm bảo chất lượng chung trong phòng thí nghiệm, nơi tiến hành phân tích quặng sắt thường xuyên.

Đôi khi tiêu chuẩn này cũng khuyến cáo CRM phải theo thời gian, được xem như là chưa biết quy trình thử nghiệm thành thạo trong phòng thí nghiệm.

## Quặng sắt – Hướng dẫn sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận (CRM)

*Iron ores –*

*Guidelines for the use of certified reference materials (CRMs)*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này mô tả quy trình sử dụng CRM được chuẩn bị và chứng nhận theo ISO 11459. Các CRM được phòng thí nghiệm sử dụng để tiến hành các thí nghiệm độ đúng như quy định trong các tiêu chuẩn về phân tích hóa học của quặng sắt, để kiểm tra việc phân tích mẫu chuyển hàng và độ tin cậy liên tục của kết quả phân tích.

### 2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 8056 (ISO Guide 33), *Sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận*

TCVN 8245 (ISO/IEC Guide 35), *Mẫu chuẩn – Nguyên tắc chung và nguyên tắc thống kê trong chứng nhận.*

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

TCVN 8890 (ISO Guide 30), *Thuật ngữ và định nghĩa sử dụng cho mẫu chuẩn*

ISO 8258, *Shewhart control charts (Biểu đồ kiểm soát Shewhart)*

ISO 11459, *Iron ores – Certified reference materials – Preparation and certification for use in chemical analysis (Quặng sắt – Mẫu chuẩn được chứng nhận – Chuẩn bị và chứng nhận để sử dụng trong phân tích hóa học)*

ISO 11323, *Iron ore and direct reduced iron – Vocabulary (Quặng sắt và sắt hoàn nguyên trực tiếp – Từ vựng)*

### **3 Thuật ngữ và định nghĩa**

Tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa nêu trong ISO 11323 và TCVN 8890 (ISO Guide 30).

### **4 Nguyên tắc**

Sử dụng CRM được quy định trong tiêu chuẩn này như sau:

- a) để kiểm tra độ đúng của phân tích mẫu chuyển hàng sử dụng để xác định giá trị thương mại của hàng hóa hoặc lượng mẫu quặng sắt quy định theo TCVN 8625 (ISO 3082) trong giao nhận giữa người bán và người mua;
- b) để chứng minh khả năng của phòng thí nghiệm đưa ra độ chính xác và độ chụm xác định của phép phân tích;
- c) Kiểm tra mức độ thành thạo của một phòng thí nghiệm để tiến hành phân tích hóa học quặng sắt;

Sử dụng CRM cho mục đích tiêu chuẩn hóa dung dịch chuẩn, hoặc hiệu chuẩn thiết bị phân tích, không được quy định trong tiêu chuẩn này.

Thông tin thêm về việc sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận được giới thiệu trong TCVN 8056 (ISO Guide 33).

### **5 Loại quặng**

Tiêu chuẩn quốc tế về phân tích hóa học quặng sắt quy định rằng mẫu chuẩn chứng nhận là loại quặng khoáng vật tương tự như các mẫu có thành phần hoá học cần được xác định. Dải hàm lượng của các nguyên tố được xác định giữa CRM và các mẫu thử được quy định tại Điều 6.

Các nguồn quặng lấy từ một hoặc nhiều mỏ, được pha trộn để sản xuất quặng sắt thương mại, có thể có đặc trưng rất khác nhau. Do đó khuyến cáo là các nhà sản xuất quặng sắt phải chủ động đảm bảo rằng hỗn hợp quặng sắt được tạo ra cho thương mại quốc tế được đại diện bởi các CRM cụ thể, với các hàm lượng nguyên tố gần mức điển hình.

Quy trình chứng nhận CRM được quy định chung trong TCVN 8245 (ISO Guide 35) và quy trình chứng nhận các CRM quặng sắt được quy định riêng trong ISO 11459.

### **6 Chênh lệch về hàm lượng**

Chênh lệch tuyệt đối cho phép theo hàm lượng của các nguyên tố khác nhau giữa mẫu thử và CRM có thể tính bằng cách sử dụng công thức sau đối với hàm lượng các nguyên tố nhỏ hơn bằng 10 % khối lượng.

$$R_c = C_s \pm \frac{(-10,771 \ln C_s + 25,4)C_s}{200}$$

trong đó

$R_c$  là dải hàm lượng;

$C_s$  là phân khối lượng mẫu.

Ví dụ để tính chênh lệch hàm lượng được nêu trong Phụ lục A

Khuyến cáo, đối với hàm lượng sắt tổng (% Fe), CRM không nên sai quá 0,5 % Fe so với phần mẫu thử.

## 7 Lấy phần mẫu thử

CRM quặng sắt thường được bán theo lô 100 g. Thông thường, với mục đích phân tích, sử dụng phần mẫu thử có khối lượng từ 0,38 g đến 1,00 g. Việc tách các phần mẫu thử cơ bản là lấy mẫu, nên được tiến hành trên lượng đầy đủ khối lượng mà CRM được cung cấp. Không nên lấy phần mẫu thử bằng cách giảm khối lượng một chai.

Khuyến cáo hàm lượng tổng của chai chứa CRM trước khi sử dụng lần đầu cần được chia thành các phần phù hợp với phần mẫu thử mong đợi. Mỗi phần sẽ được đóng gói trong vật chứa bằng nhựa trơn hoặc thủy tinh kín, nắp bằng nhựa có ren vặn chặt, tốt nhất là chén nhựa phía trên cùng của chai hoặc túi nhựa chắc hoặc lọ có nắp đậy chặt phù hợp. Vật chứa bằng nhựa và nắp cần được kiểm tra để đảm bảo đặc tính tĩnh điện của nhựa không gây ra các hạt dính với nhựa, đó là nguyên nhân gây ra sự phân tách vật liệu. Không đậy chai bằng nắp bìa các tông vì bìa các tông có thể làm bẩn mẫu. Mẫu không được đóng gói trong túi giấy vì giấy có thể làm bẩn mẫu được sử dụng đối với các nguyên tố có hàm lượng thấp. Vật chứa phải được dán nhãn như sau:

- a) nhận dạng bằng tên hoặc số của CRM;
- b) cung cấp số seri của chai CRM, nếu các nhà sản xuất CRM không cung cấp số chai, khuyến cáo các phòng thí nghiệm nên cung cấp cho mỗi chai một số riêng;
- c) số seri các phần mẫu thử được lấy.

VÍ DỤ: JSS 820-2/100/5 tương ứng với năm phần mẫu thử được lấy ra từ lọ thứ 100 CRM JSS 820-2

Việc chia CRM được thực hiện bằng dụng cụ chia mẫu kiểu quay hoặc máng chia mẫu. Trong mỗi trường hợp, tăng tối thiểu số mẫu đại diện của phần mẫu thử từ 15 đến 20.

Để giảm thiểu độ chệch khi lấy mẫu, phần mẫu thử phải được lấy ngẫu nhiên.

## 8 Phương pháp song song

Số phép phân tích tiến hành trên CRM lặp lại tối thiểu là hai lần. Nên tiến hành song song trên CRM trong các chai riêng biệt.

## **9 Các thay đổi của CRM**

Sự thay đổi các hàm lượng trên dữ liệu chứng nhận khác nhau của CRM có thể xảy ra trong một số phương pháp. Quy định nêu tại Điều 7 giúp tránh được vấn đề này hoặc ít nhất là hạn chế sự xuất hiện đơn lẻ. Phương pháp song song (Điều 8) hỗ trợ trong việc phát hiện ở trên. Quản lý tốt là một yêu cầu cơ bản của phòng thí nghiệm và cần phải có bằng chứng trong tất cả các phòng thí nghiệm.

Áp dụng các quy định sau:

- a) không sử dụng thìa khuấy từ hoặc dụng cụ có từ tính;
- b) thiết bị tĩnh điện phải được phóng điện hoặc tránh sử dụng;
- c) vật chứa được sử dụng để bảo quản CRM không được để tiếp xúc với bề mặt mang điện tích;
- d) không sử dụng thìa rung để định lượng phần mẫu thử;
- e) không bảo quản CRM trong tủ sấy;
- f) dụng cụ platin được sử dụng để nung phải được làm sạch và không gây nhiễm bẩn;
- g) dụng cụ thủy tinh được sử dụng trong phép phân tích phải được làm sạch và không gây nhiễm bẩn;
- h) tránh tiếp xúc với acid và các hơi khác;
- i) tránh bảo quản ở những nơi bị rung lắc.

Trong mọi trường hợp, CRM phải được bảo quản theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

## **10 Biểu đồ kiểm soát Shewhart**

Đối với mỗi CRM được sử dụng thường xuyên trong phòng thí nghiệm, biểu đồ kiểm soát Shewhart được xây dựng phù hợp với ISO 8258. Biểu đồ riêng rẽ nên được xây dựng đối với chai 1 và chai 2 hoặc các chai khác có thể nhận biết trên biểu đồ. Khi kiểm tra độ đúng đối với mỗi lần sử dụng CRM, việc sử dụng biểu đồ Shewhart được khuyến khích để xác định giá trị ngoại lai, Phương pháp và tiến hành theo các nguyên tắc nêu trong ISO 8258, Hình 2 "Kiểm tra nguyên nhân". Biểu đồ Shewhart nên được cập nhật đối với các phân tích hoàn toàn mới của CRM.

## **11 Chấp nhận giá trị phân tích**

Kết quả thu được đối với mẫu chuẩn được chứng nhận phải đảm bảo chênh lệch giữa kết quả này và giá trị chứng nhận của mẫu chuẩn được chứng nhận không có ý nghĩa về mặt thống kê. Đối với mẫu chuẩn được chứng nhận phải phân tích bởi ít nhất trong 10 phòng thí nghiệm bằng cách sử dụng các phương pháp so sánh cả độ chính xác và độ chụm, các điều kiện sau đây có thể sử dụng để kiểm tra ý nghĩa của chênh lệch.

$$|A_c - A| \leq 2 \sqrt{\frac{S_{Lc}^2 + \frac{S_{wc}^2}{n_{wc}}}{N_c} + \sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n}}$$

trong đó

$A_c$  là giá trị được chứng nhận;

$A$  là kết quả hoặc giá trị trung bình các kết quả thu được đối với mẫu chuẩn chứng nhận;

$S_{Lc}$  là độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm được công nhận;

$S_{wc}$  là độ lệch chuẩn trong cùng phòng thí nghiệm được công nhận;

$n_{wc}$  là giá trị trung bình của phép xác định lặp lại của phòng thí nghiệm được công nhận;

$N_c$  số phòng thí nghiệm được công nhận;

$n$  số phép thử lặp lại trên mẫu chuẩn (ít nhất  $n = 2$ );

$\sigma_L$  là độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm;

$\sigma_d$  là độ lệch chuẩn trong cùng phòng thí nghiệm.

Nếu điều kiện được thỏa mãn, tức là nếu phía bên trái ít hơn hoặc bằng phía bên phải, chênh lệch  $A_c - A$  là không có ý nghĩa về mặt thống kê; mặt khác nó có ý nghĩa về mặt thống kê.

Nếu chênh lệch là đáng kể, phải đồng thời lặp lại phép phân tích với phép phân tích mẫu thử. Nếu chênh lệch vẫn là đáng kể, phải tiến hành lặp lại bằng cách sử dụng mẫu chuẩn chứng nhận khác của cùng một loại quặng.

Nếu phạm vi của hai giá trị đối với mẫu thử ở ngoài giới hạn song song độc lập được tính theo tiêu chuẩn này, phải tiến hành một hoặc nhiều thử nghiệm bổ sung.

Trong mỗi trường hợp, phải chấp nhận các kết quả đối với mẫu thử, tùy thuộc vào sự chấp nhận các kết quả đối với các mẫu chuẩn được chứng nhận.

Không dùng các mẫu chuẩn chứng nhận bởi một phòng thí nghiệm.

## 12 Báo cáo thử nghiệm

Phải báo cáo kết quả phân tích của một CRM được sử dụng để xác nhận việc phân tích mẫu chuyển hàng, cùng với các số liệu thu được trên mẫu chuyển hàng nếu các bên mua bán yêu cầu. Phòng thí nghiệm phải lưu giữ hồ sơ kết quả thử nghiệm CRM.



**Phụ lục A**

(tham khảo)

**Ví dụ để tính chênh lệch hàm lượng**

Thay dải hàm lượng các chất phân tích bằng 0,235%

$$R_c = 0,235 \pm \frac{(-10,771 \times \ln(0,235) + 25,4) \times 0,235}{200} \%$$

Tìm loga tự nhiên của 0,235

$$R_c = 0,235 \pm \frac{(-10,771 \times (-1,4882) + 25,4) \times 0,235}{200} \%$$

Tìm tử số

$$R_c = 0,235 \pm \frac{9,6346}{200} \%$$

Tìm dải hàm lượng

$$R_c = 0,235 \pm 0,048 \%$$

Theo cách đó, tại hàm lượng chất phân tích bằng 0,235 %, hàm lượng CRM nên từ 0,187 % đến 0,283 %.

