

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 8502:2010

ISO 11652:1997

Xuất bản lần 1

**THÉP VÀ GANG - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG COBAN -
PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ
NGUYÊN TỬ NGỌN LỬA**

*Steel and cast iron – Determination of cobalt content –
Flame atomic absorption spectrometric method*

HÀ NỘI - 2010

Lời nói đầu

TCVN 8502:2010 hoàn toàn tương với ISO 11652:1997.

TCVN 8502:2010 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 17 *Thép* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Thép và gang - Xác định hàm lượng coban - Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

*Steel and cast iron – Determination of cobalt content –
Flame atomic absorption spectrometric method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa để xác định hàm lượng coban trong thép và gang.

Phương pháp này áp dụng cho hàm lượng coban trong phạm vi 0,003 % (khối lượng) và 5,0 % (khối lượng).

2 Tài liệu viện dẫn

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

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

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

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

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

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

TCVN 8502:2010

TCVN 7149 (ISO 385), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh - Buret.*

TCVN 7151 (ISO 648), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh - Pipet một mức.*

TCVN 7153 (ISO 1042), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh - Bình định mức.*

3 Nguyên tắc

Hoà tan khối lượng mẫu phân tích trong axit clohydric, axit nitric và axit pecloric

Phun dung dịch vào ngọn lửa axetylen-không khí. Đo phổ hấp thụ nguyên tử tại vạch phổ 240,7 nm do đèn catod coban rỗng phát ra.

4 Thuốc thử

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

4.1 Sắt tinh khiết, hàm lượng coban nhỏ hơn 0,0003% (khối lượng).

4.2 Niken tinh khiết, hàm lượng coban nhỏ hơn 0,0003% (khối lượng).

4.3 Axit clohydric, $\rho = 1,19$ g/ml.

4.4 Axit nitric, $\rho = 1,40$ g/ml.

4.5 Axit pecloric, $\rho = 1,67$ g/ml.

4.6 Coban, dung dịch tiêu chuẩn.

4.6.1 Dung dịch tiêu chuẩn A, tương ứng với 1 g Co trên lit.

Dùng cân có độ chính xác 0,002 g, cân 1,000 g coban kim loại (có độ tinh khiết >99,9% (khối lượng) Co). Chuyển vào cốc 250 ml. Cho vào 15 ml nước và 15 ml axit nitric (4.4). Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ, đun nóng chậm đến khi mẫu tan hết và đun sôi tiếp để loại các oxyt nitơ.

Làm lạnh và chuyển dung dịch vào bình định mức 1000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn A tương ứng 1,0 mg Co.

4.6.2 Dung dịch tiêu chuẩn B, tương ứng 0,2 g Co trên lit.

Cho 20,0 ml dung dịch A (4.6.1) vào bình định mức 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn này chứa 0,2 mg Co.

4.6.3 Dung dịch tiêu chuẩn C, tương ứng 0,08g Co trên lit

Cho 8,0 ml dung dịch A (4.6.1) vào bình định mức 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Pha chế dung dịch tiêu chuẩn này trước khi dùng.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn C này chứa 0,08 mg Co

5 Thiết bị, dụng cụ

Tất cả dụng cụ thủy tinh đo thể tích phải là loại A phù hợp với TCVN 7149 (ISO 385), TCVN 7151 (ISO 648) hoặc TCVN 7153 (ISO 1042).

Dụng cụ thông dụng của phòng thí nghiệm, và

5.1 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, được trang bị đèn catod coban rỗng và có nguồn cung cấp không khí và axetilen đủ tinh khiết để có ngọn lửa gầy nhỏ sáng trong ổn định, không lẫn hơi nước, hơi dầu cũng như không có coban.

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng được coi là thoả mãn yêu cầu nếu sau khi tối ưu hoá theo 7.3.4, giới hạn phát hiện và nồng độ đặc trưng được nhất trí chấp nhận so với chỉ số của nhà sản xuất nêu ra, nếu nó đáp ứng các chỉ tiêu nêu trong 5.1.1 đến 5.1.3

5.1.1 Độ chính xác nhỏ nhất (xem A.1)

Tính toán độ lệch tiêu chuẩn với mười phép đo độ hấp thụ của dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao nhất. Độ lệch tiêu chuẩn không được vượt quá 1,0 % độ hấp thụ trung bình.

Tính toán độ lệch tiêu chuẩn của mười phép đo độ hấp thụ với dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ thấp nhất (trừ mẫu chuẩn "không"). Độ lệch tiêu chuẩn không được vượt quá 0,5 % của độ hấp thụ trung bình của dung dịch đậm đặc nhất.

5.1.2 Giới hạn phát hiện (xem A.2)

Giới hạn phát hiện được định nghĩa bằng hai lần độ lệch tiêu chuẩn của 10 phép đo độ hấp thụ của dung dịch chứa nguyên tố thích hợp với mức nồng độ lựa chọn để cho một độ hấp thụ ở ngay phía trên của mẫu chuẩn "không".

Giới hạn phát hiện của coban trong một ma trận tương tự như dung dịch cuối của mẫu phân tích phải tốt hơn so với 0,05 $\mu\text{g Co/ml}$ tại bước sóng 240,7 nm.

5.1.3 Độ tuyến tính của đồ thị (xem A.3)

Độ dốc của đường chuẩn bao gồm 20% phạm vi nồng độ phía trên (biểu thị sự biến thiên sang độ hấp thụ) không được nhỏ hơn 0,7 lần giá trị độ dốc của 20 % phạm vi nồng độ phía dưới (biểu thị sự biến thiên sang độ hấp thụ) được xác định theo cùng phương pháp.

Đối với thiết bị được chuẩn hoá tự động sử dụng 2 hoặc nhiều mẫu tiêu chuẩn, nó phải được thiết lập trước khi tiến hành phân tích bằng cách thực hiện đo độ hấp thụ, sao cho thoả mãn các yêu cầu về độ tuyến tính của đồ thị.

TCVN 8502:2010

5.1.4 Nồng độ đặc trưng (xem A.4)

Nồng độ đặc trưng của coban trong một ma trận tương tự như dung dịch cuối của mẫu phân tích phải tốt hơn so với 0,3 μg Co trên mililit đối với bước sóng 240,7 nm.

5.2 Thiết bị phụ trợ

Cần thiết trang bị một máy ghi giản đồ hoặc thiết bị màn hình hiện số để đánh giá các chỉ tiêu từ 5.1.1 đến 5.1.3 và tất cả các phép đo tiếp theo.

Thang đo mở rộng có thể được sử dụng cho tới khi độ nhiễu quan sát thấy lớn hơn so với sai số đọc được và thường xuyên yêu cầu đối với độ hấp thụ là nhỏ hơn 0,1. Nếu thang đo mở rộng cần được sử dụng và máy không có phương tiện đọc các trị số của hệ số thang đo mở rộng, trị số đó có thể được tính toán bằng cách đo một dung dịch phù hợp với hoặc không thang đo mở rộng và chia dễ dàng cho tín hiệu nhận được.

Bộ chỉnh sửa phòng được trang bị với đèn catod deuterium rỗng là thích hợp cho việc phân tích thép hợp kim cao, nhằm loại trừ cản trở dải hấp thụ phân tử FeO tại bước sóng của coban.

6 Lấy mẫu

Lấy mẫu thép và gang phù hợp với TCVN 1811 (ISO 14284).

7 Cách tiến hành

CẢNH BÁO: Hơi axit pecloric có thể gây nổ khi có mặt của hơi amoniac, khói nitơ hoặc chất hữu cơ nói chung.

7.1 Khối lượng mẫu phân tích

Cân một khối lượng mẫu phân tích phù hợp với hàm lượng coban dự tính theo cách sau:

- a) Đối với hàm lượng coban đến 2,0% (khối lượng), khối lượng mẫu là 1,0 g, độ chính xác 0,001 g;
- a) Đối với hàm lượng coban từ 2,0% (khối lượng) đến 5 % (khối lượng), khối lượng mẫu là 0,50 g, độ chính xác 0,0005 g;

7.2 Thí nghiệm trắng

Xác định song song và lần lượt theo cùng một cách thức xác định, tiến hành phân tích thí nghiệm trắng sử dụng cùng số lượng với tất cả các thuốc thử, bao gồm cả sắt tinh khiết (4.1) nhưng bỏ qua khối lượng mẫu phân tích.

7.3 Tiến hành xác định

7.3.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu phân tích

7.3.1.1 Hòa tan phần mẫu thử

Chuyển khối lượng mẫu phân tích (7.1) vào trong cốc 250 ml. Cho vào 10 ml axit clohydric (4.3) và 4 ml axit nitric (4.4) và đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ. Sau khi ngừng sủi bọt, cho 10 ml axit pecloric và đun nóng. Đun đến khi khói trắng dày đặc của axit pecloric hồi lưu êm ả trong cốc.

Để yên cho nguội, thêm vào 30 ml nước và đun nóng từ từ cho tan muối. Làm lạnh lần nữa và chuyển vào bình định mức 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Lọc bằng cách gạn qua một giấy lọc khô chảy trung bình để loại bất cứ cặn hay kết tủa, thí dụ graphit, axit silicic hoặc axit vonfamic, thu dung dịch lọc vào một cốc khô, sau khi đổ bỏ những phần dung dịch lọc đầu tiên.

7.3.1.2 Pha loãng dung dịch mẫu phân tích

Tuỳ thuộc vào hàm lượng coban dự tính trong mẫu phân tích, chuẩn bị dung dịch mẫu phân tích phù hợp với a), b), c) hoặc d) như sau.

a) Nếu hàm lượng coban đến 0,08 % (khối lượng), sử dụng dung dịch lọc (xem 7.3.1.1) không pha loãng.

b) Nếu hàm lượng coban dự tính trong khoảng 0,08 % (khối lượng) và 0,40 % (khối lượng), pha loãng dung dịch lọc như sau.

Hút 20 ml dung dịch lọc cho vào bình định mức 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

c) Nếu hàm lượng coban dự tính trong khoảng 0,40 % (khối lượng) và 2,0 % (khối lượng), pha loãng dung dịch lọc như sau.

Hút 10 ml dung dịch lọc cho vào bình định mức 250 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

d) Nếu hàm lượng coban dự tính trong khoảng 2,0 % (khối lượng) và 5,0 % (khối lượng), pha loãng dung dịch lọc như sau.

Hút 5 ml dung dịch lọc cho vào bình định mức 250 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ (xem chú thích 1).

CHÚ THÍCH: Nếu dung dịch lọc (7.3.1.1) đã pha loãng để tạo dung dịch phân tích, thì pha loãng dung dịch thí nghiệm trắng (7.2) theo cùng một cách.

7.3.2 Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn

7.3.2.1 Hàm lượng coban đến 0,08 % (khối lượng)

Cho $(1,00 \pm 0,001)$ g sắt tinh khiết (4.1) vào trong một loạt gồm 6 cốc 250 ml. Cho vào mỗi cốc 10 ml axit clohydric (4.3) và 5 ml axit nitric (4.4) sau đó đậy mặt kính đồng hồ.

TCVN 8502:2010

Sau khi ngừng sủi bọt, làm lạnh, khi đó dùng buret cho các thể tích dung dịch tiêu chuẩn C (4.6.3) tương ứng như nêu trong Bảng 1.

Tiến hành như quy định trong 7.3.1.1 từ “cho 10 ml axit pecloric (4.5) ...” (bỏ qua giai đoạn lọc) đến mục a) trong 7.3.1.2.

Bảng 1 – Dung dịch tiêu chuẩn, hàm lượng coban đến 0,08 % (khối lượng)

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn C (4.6.3) ml	Nồng độ coban tương ứng trong dung dịch thử cuối µg/ml	Phần trăm coban tương ứng trong mẫu thử % (khối lượng)
0 ¹⁾	0	0
2,0	1,6	0,016
4,0	3,2	0,032
6,0	4,8	0,048
8,0	6,4	0,064
10,0	8,0	0,080

1) Mẫu chuẩn "không"

7.3.2.2 Hàm lượng coban trong phạm vi 0,08 % (khối lượng) và 0,40 % (khối lượng)

Cho $(1,00 \pm 0,001)$ g sắt tinh khiết (4.1) vào trong một loạt gồm 6 cốc 250 ml. Cho vào mỗi cốc 10 ml axit clohydric (4.3) và 5 ml axit nitric (4.4) sau đó đậy mặt kính đồng hồ.

Sau khi ngừng sủi bọt, làm lạnh, rồi dùng buret cho các thể tích dung dịch tiêu chuẩn B (4.6.2) tương ứng như nêu trong Bảng 2.

Tiến hành như quy định trong 7.3.1.1 từ “cho 10 ml axit pecloric (4.5) ...” (bỏ qua giai đoạn lọc) đến mục b) trong 7.3.1.2.

Bảng 2 – Dung dịch tiêu chuẩn, hàm lượng coban 0,08 % (khối lượng) tới 0,40% (khối lượng)

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn B (4.6.2) ml	Nồng độ coban tương ứng trong dung dịch thử cuối µg/ml	Phần trăm coban tương ứng trong mẫu thử % (khối lượng)
0 ¹⁾	0	0
4,0	1,6	0,080
8,0	3,2	0,160
12,0	4,8	0,240
16,0	6,4	0,320
20,0	8,0	0,400
1) Mẫu chuẩn "không"		

7.3.2.3 Hàm lượng coban trong phạm vi 0,40 % (khối lượng) và 2,0 % (khối lượng)

Cho $(1,00 \pm 0,001)$ g sắt tinh khiết (4.1) vào trong một loạt gồm 6 cốc 250 ml. Cho vào mỗi cốc 10 ml axit clohydric (4.3) và 5 ml axit nitric (4.4) sau đó đậy mặt kính đồng hồ.

Sau khi ngừng sủi bọt, làm lạnh, rồi dùng buret cho các thể tích dung dịch tiêu chuẩn A (4.6.1) tương ứng như nêu trong Bảng 3.

Tiến hành như quy định trong 7.3.1.1 từ "cho 10 ml axit pecloric (4.5) ..." (bỏ qua giai đoạn lọc) đến mục c) trong 7.3.1.2.

Bảng 3 – Dung dịch tiêu chuẩn, hàm lượng coban 0,40 % (khối lượng) tới 2,0% (khối lượng)

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn A (4.6.1) ml	Nồng độ coban tương ứng trong dung dịch thử cuối µg/ml	Phần trăm coban tương ứng trong mẫu thử % (khối lượng)
0 ¹⁾	0	0
4,0	1,6	0,40
8,0	3,2	0,80
12,0	4,8	1,20
16,0	6,4	1,60
20,0	8,0	2,00
1) Mẫu chuẩn "không"		

7.3.2.4 Hàm lượng coban trong phạm vi 2,0 % (khối lượng) và 5,0 % (khối lượng)

Cho $(0,50 \pm 0,0005)$ g sắt tinh khiết (4.1) vào trong một loạt gồm 6 cốc 250 ml. Cho vào mỗi cốc 10 ml axit clohydric (4.3) và 5 ml axit nitric (4.4) sau đó đậy mặt kính đồng hồ.

TCVN 8502:2010

Sau khi ngừng sủi bọt, làm lạnh, rồi dùng buret cho các thể tích dung dịch tiêu chuẩn A (4.6.1) tương ứng như nêu trong Bảng 4.

Tiến hành như quy định trong 7.3.1.1 từ "cho 10 ml axit pecloric (4.5) ..." (bỏ qua giai đoạn lọc) đến mục d) trong 7.3.1.2.

Bảng 4 – Dung dịch tiêu chuẩn, hàm lượng coban 2,0 % (khối lượng) tới 5,0% (khối lượng)

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn A (4.6.1) ml	Nồng độ coban tương ứng trong dung dịch thử cuối µg/ml	Phần trăm coban tương ứng trong mẫu thử % (khối lượng)
0 ¹⁾	0	0
5,0	1,0	1,00
10,0	2,0	2,00
15,0	3,0	3,00
20,0	4,0	4,00
25,0	5,0	5,00

1) Mẫu chuẩn "không"

7.3.3 Điều chỉnh máy quang phổ hấp thụ nguyên tử

Sử dụng các đặc tính và cách bố trí được nêu trong Bảng 5

Bảng 5 - Các đặc tính của máy quang phổ

Chi tiết	Đặc tính
Kiểu đèn	Catod coban rỗng
Bước sóng	240,7 nm
Ngọn lửa	Ngọn lửa nghèo nhiên liệu axetilen-không khí, được điều chỉnh để có độ nhạy lớn nhất
Dòng điện đèn	Theo khuyến nghị của nhà sản xuất
Độ rộng dải phổ	Theo khuyến nghị của nhà sản xuất

CẢNH BÁO – Các khuyến nghị của nhà sản xuất phải được thực hiện cẩn thận và đặc biệt chú ý tới những điểm an toàn sau đây:

- Bản chất gây nổ của khí axetilen, những quy định liên quan đến việc sử dụng nó.
- Cần thiết phải che chắn bảo vệ mắt của người thao tác khỏi bức xạ cực tím bằng kính màu.
- Cần phải giữ đầu mỏ đốt sạch không cặn bẩn vì khi mỏ đốt bị bít bẩn có thể gây nổ sớm.
- Phải đảm bảo ống xiphông đo áp lực khí luôn chứa đầy nước.
- Cần liên tục phun nước giữa các dung dịch mẫu phân tích, thí nghiệm trắng và dung dịch mẫu chuẩn.

7.3.4 Tối ưu hoá máy quang phổ hấp thụ nguyên tử

Sau đây là những hướng dẫn của nhà sản xuất cho việc chuẩn bị thiết bị vào sử dụng.

Điều chỉnh cường độ dòng điện đèn, bước sóng, tốc độ dòng khí. Thấp sáng mở đốt và phun nước cho tới khi có dấu hiệu ổn định.

Sắp đặt trị số hấp thụ bằng 0 đối với mẫu chuẩn "không"

Lựa chọn cách bố trí giảm chấn hoặc tích hợp thời gian để có tín hiệu tương đối ổn định nhằm thoả mãn các chỉ tiêu về độ chính xác nêu trong 5.1.1 đến 5.1.3

Điều chỉnh ngọn lửa thành nghèo nhiên liệu và có chiều cao mở đốt cách dưới đường truyền sang khoảng 1 cm. Phun xen kẽ các dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao nhất và mẫu chuẩn "không", điều chỉnh dòng khí gas và vị trí mở đốt (ngang, đứng hoặc quay) cho đến khi hiệu số độ hấp thụ giữa hai dung dịch là một số lớn nhất. Hãy kiểm tra để máy quang phổ có được căn chỉnh chuẩn xác theo bước sóng yêu cầu.

Sự có mặt của các nguyên tố hợp kim hoá, đặc biệt là niken và crôm, sẽ gây cản trở về mặt hoá học trong ngọn lửa. Để loại trừ ảnh hưởng này, điều chỉnh trạng thái ngọn lửa theo như những kết quả phân tích sơ bộ. Quá trình dùng cho phân tích sơ bộ như sau.

Chuẩn bị hai loạt dung dịch chuẩn có hàm lượng coban đến 0,8 % (khối lượng) giống như trong 7.3.2.1, nhưng sử dụng 0,700 g sắt tinh khiết (4.1) và 0,300 g niken tinh khiết thay vì (1,00 ±0,001) g sắt tinh khiết.

Ghi lại tốc độ dòng khí cho từng hàm lượng coban mà có cùng độ hấp thụ và tính tốc độ dòng khí trung bình. Tốc độ dòng khí phải được dùng khi thực hiện các phép đo trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử.

Đánh giá theo chỉ tiêu 5.1.1 đến 5.1.3 và các yêu cầu bổ sung về hiệu suất 5.1.4 đảm bảo rằng thiết bị là thích hợp cho việc phân tích.

7.3.5 Đo quang phổ

Điều chỉnh thang đo mở rộng sao cho dung dịch tiêu chuẩn với nồng độ lớn nhất tạo độ lệch gần hết thang đo. Sau khi thiết bị đã đạt được độ ổn định phù hợp với chỉ tiêu về độ chính xác nêu trong 5.1.1, chọn 2 dung dịch tiêu chuẩn, một dung dịch có độ hấp thụ thấp hơn ngay dưới so với mẫu phân tích và một cao hơn ngay trên .

Phun những dung dịch này trước tiên theo thứ tự tăng dần, sau đó theo thứ tự giảm dần, dung dịch mẫu phân tích được coi như dung dịch trung gian, trong từng trường hợp đo độ hấp thụ so với nước. Phun một lần nữa toàn bộ dãy dung dịch tiêu chuẩn kể cả mẫu chuẩn "không" theo thứ tự tăng rồi thứ tự giảm dần. Giá trị trung bình của loạt tăng lên và giảm xuống cuối cùng của các dung dịch tiêu chuẩn được sử dụng cho đồ thị chuẩn.

TCVN 8502:2010

Thừa nhận là các phương pháp này không thể thực hiện tiếp với thiết bị tự động mà thiết bị này chỉ chấp nhận hai dung dịch tiêu chuẩn. Trong trường hợp này có một đề xuất là hai dung dịch "xen giữa" không được sử dụng làm tiêu chuẩn đầu nhưng phải được phân tích xen kẽ với dung dịch mẫu phân tích

Dung dịch tiêu chuẩn phải được phun thường xuyên ở những khoảng thời gian trong suốt quá trình đo của một đợt phân tích. Phải làm sạch mỏ đốt nếu kết quả mất độ chính xác do bị tắc bẩn.

Ghi kết quả độ hấp thụ trung bình của từng dung dịch tiêu chuẩn.

Ghi kết quả độ hấp thụ của dung dịch mẫu phân tích và độ hấp thụ trung bình của thí nghiệm trắng.

CHÚ THÍCH: Khi kết thúc phép đo, phải phun nước để loại bỏ hết các vết bẩn peclorat (xem cảnh báo ở điều 7).

7.4 Vẽ đồ thị chuẩn

Cần thiết phải xây dựng đồ thị mới cho từng đợt phân tích và cho dãy hàm lượng coban dự tính.

Nếu mẫu chuẩn "không" có một độ hấp thụ lớn, yêu cầu một phương pháp phức tạp hơn. Trong trường hợp này nồng độ coban trong mẫu chuẩn "không" được tính theo công thức sau:

$$\rho_{Co,z} = \rho_{Co,C1} \times \frac{A_z}{A_{Co,C1} - A_z}$$

Trong đó:

$\rho_{Co,C1}$ là nồng độ coban cho vào dung dịch tiêu chuẩn đầu tiên, biểu thị ra microgram trên mililit;

A_z là độ hấp thụ của mẫu chuẩn "không";

$A_{Co,C1}$ là độ hấp thụ của dung dịch chuẩn đầu tiên;

Trị số được tính sau đó thêm vào cho từng nồng độ chuẩn biểu kiến để nhận được đồ thị chuẩn trung bình chạy qua gốc tọa độ.

Xây dựng đồ thị chuẩn bằng cách vẽ các kết quả độ hấp thụ trung bình của các dung dịch chuẩn so với hàm lượng coban biểu thị bằng microgram Co trên mililit.

8 Tính toán kết quả

8.1 Phương pháp tính toán

Chuyển đổi độ hấp thụ của dung dịch mẫu phân tích và của dung dịch thí nghiệm trắng ra microgram Co trên mililit bằng đồ thị chuẩn (7.4)

Hàm lượng coban, w_{Co} , biểu thị bằng phần trăm theo khối lượng được tính bằng công thức sau:

$$W_{Co} = \frac{(\rho_{Co,1} - \rho_{Co,0}) \times D \times 100}{10^6} \times \frac{100}{m} = \frac{(\rho_{Co,1} - \rho_{Co,0}) \times D}{10^2 \times m}$$

Trong đó:

$\rho_{Co,0}$ là nồng độ coban, tính bằng microgram trên mililit, trong dung dịch thí nghiệm trắng (xem 7.2);

$\rho_{Co,1}$ là nồng độ coban, tính bằng microgram trên mililit, trong dung dịch mẫu phân tích thu được từ đồ thị chuẩn (7.4).

D là hệ số pha loãng [tức là 1 đối với 7.3.1.2 a); 5 đối với 7.3.1.2 b); 25 đối với 7.3.1.2 c); 50 đối với 7.3.1.2d];

m là khối lượng mẫu phân tích, tính bằng gam

8.2 Độ chụm

Việc kiểm tra độ chụm được thực hiện bởi 13 phòng thí nghiệm, sử dụng 13 mức hàm lượng coban, mỗi một phòng thí nghiệm phân tích xác định ba kết quả cho từng mức hàm lượng coban (xem chú thích 3 và 4).

CHÚ THÍCH:

3. Hai trong ba kết quả xác định được tiến hành trong điều kiện độ lặp lại được định rõ trong TCVN 6910-1 (ISO 5725-1); nghĩa là một người vận hành, cùng dụng cụ, điều kiện làm việc giống hệt nhau, cùng mẫu chuẩn và khoảng thời gian ngắn nhất.

4. Kết quả thứ ba được tiến hành trong một thời gian khác (ngày khác) do cùng một người vận hành như trong Chú thích 3, dùng cùng dụng cụ với mẫu chuẩn mới.

Chi tiết các mẫu phân tích sử dụng và kết quả trung bình thu được được nêu trong Bảng B.1 và B.2.

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

Các dữ liệu nhận được cho thấy có sự tương quan logarit giữa hàm lượng coban và giới hạn độ lặp lại r và giới hạn độ tái lập R hay R_w của kết quả mẫu phân tích (xem chú thích 5), như được tóm tắt trong Bảng 6. Biểu diễn bằng đồ thị các kết quả được trình bày trong Hình C.1.

CHÚ THÍCH 5: Từ hai kết quả của ngày 1, tính được giới hạn độ lặp lại (r) và giới hạn độ tái lập (R) sử dụng phương pháp quy định trong TCVN 6910-2 (ISO 5725-2). Từ kết quả đầu tiên trong ngày 1 và kết quả trong ngày 2, tính được giới hạn độ tái lập (R_w) trong phạm vi phòng thí nghiệm sử dụng phương pháp quy định trong TCVN 6910-3 (ISO 5725-3).

Bảng 6 - Kết quả đối với giới hạn độ lặp lại và giới hạn độ tái lập

Hàm lượng coban % (khối lượng)	Giới hạn độ lặp lại r	Giới hạn độ tái lập	
		R	R_w
0,003	0,00019	0,00058	0,00043
0,005	0,00028	0,00087	0,00065
0,010	0,00050	0,0015	0,0011
0,020	0,00088	0,0026	0,0019
0,050	0,0019	0,0054	0,0040
0,100	0,0033	0,0093	0,0069
0,200	0,0058	0,016	0,012
0,500	0,012	0,033	0,024
1,00	0,022	0,057	0,042
2,00	0,038	0,099	0,073
5,00	0,081	0,204	0,150

9 Báo cáo thử

Báo cáo thử phải bao gồm các nội dung sau:

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

Phụ lục A

(Quy định)

Phương pháp dùng để xác định các tiêu chuẩn thiết bị

Để xây dựng phương pháp phân tích tiêu chuẩn có sử dụng máy quang phổ hấp thụ ngọn lửa, các dữ liệu dùng cho tiêu chuẩn thiết bị được quyết định từ các kết quả thử của phòng thí nghiệm quốc tế do một nhóm công tác chịu trách nhiệm.

A.1 Xác định độ chụm nhỏ nhất

Phun dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao nhất 10 lần để có 10 độ hấp thụ riêng rẽ A_{Ai} và tính giá trị trung bình \bar{A}_A .

Phun dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ thấp nhất (không kể mẫu chuẩn "không") 10 lần để có 10 độ hấp thụ riêng rẽ A_{Bi} và tính giá trị trung bình \bar{A}_B .

Sai lệch tiêu chuẩn S_A và S_B của số đo độ hấp thụ của dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao nhất và thấp nhất tương ứng được tính toán theo công thức sau:

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum (A_{Ai} - \bar{A}_A)^2}{9}}$$

$$S_B = \sqrt{\frac{\sum (A_{Bi} - \bar{A}_B)^2}{9}}$$

Độ chụm nhỏ nhất dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao nhất và thấp nhất thu được từ $S_A \times 100/\bar{A}_A$ và tương ứng $S_B \times 100/\bar{A}_B$

A.2 Xác định giới hạn phát hiện, $\rho_{Co, min}$

Điều chế 2 dung dịch, từng dung dịch chứa cùng nồng độ ma trận như dung dịch mẫu, nhưng với nguyên tố quan tâm tại những nồng độ biết trước sau đây.

- ρ_{Co} $\mu\text{g/ml}$ để có độ hấp thụ A' với độ gần đúng 0,01;
- Thí nghiệm trắng ma trận để có độ hấp thụ A_0 .

Phun dung dịch ρ_{Co} và dung dịch thí nghiệm trắng 10 lần mỗi loại, ghi lại số đo của mỗi lần trong 10 giây và sử dụng thang đo mờ rộng đủ để tạo nên sự biến thiên tín hiệu quan sát được một cách rõ ràng.

Tìm được độ hấp thụ trung bình \bar{A}' và \bar{A}_0 .

TCVN 8502:2010

Sai lệch tiêu chuẩn $S_{A'}$ được tính theo công thức:

$$S_{A'} = \sqrt{\frac{\sum (A'_i - \bar{A}')^2}{9}}$$

Trong đó:

A'_i là số ghi độ hấp thụ riêng rẽ đo được

\bar{A}' là giá trị trung bình của A'_i

Giới hạn phát hiện $\rho_{Co,min}$ được tính theo công thức:

$$\rho_{Co,min} = \frac{\rho_{Co} \times S_{A'} \times k}{A' - A_0}$$

(k thường được lấy bằng 2)

A.3 Tiêu chuẩn đối với độ tuyến tính của đồ thị

Thiết lập đồ thị chuẩn (xem hình A.1) trước khi sử dụng bất cứ một dụng cụ chiếu từ đường cong để tìm giá trị thực độ hấp thụ A_A tương ứng với 20 % phía trên dãy nồng độ và giá trị thực của độ hấp thụ A_B tương ứng với 20 % phía dưới dãy nồng độ. Tính toán A_A/A_B . Tỷ số này không được nhỏ hơn 0,7.

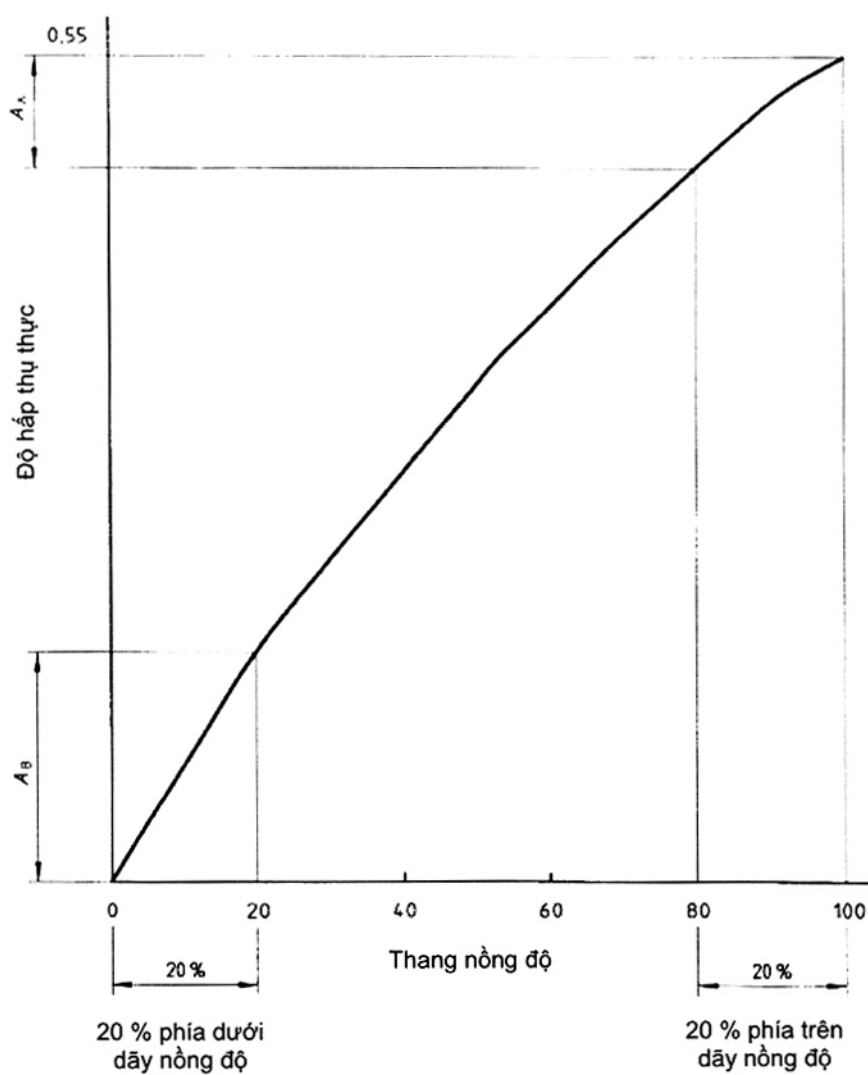
A.4 Xác định nồng độ đặc trưng

Chuẩn bị dung dịch có cùng nồng độ ma trận như dung dịch mẫu nhưng có nguyên tố cần tìm ở nồng độ đã biết như sau:

ρ_{Co} μ g/ml để có được độ hấp thụ A khoảng 0,1.

Phun dung dịch có ρ_{Co} và dung dịch thí nghiệm trắng không dùng thang đo phóng đại và đo độ hấp thụ a và A_0 . Nồng độ đặc trưng $\rho_{Co,min}$ được tính theo công thức:

$$\rho_{Co,min} = \frac{\rho_{Co} \times 0,0044}{A - A_0}$$



Hình A.1 - Đồ thị chuẩn

Phụ lục B

(Tham khảo)

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

Bảng 6 được lấy từ những kết quả phân tích của các thử nghiệm quốc tế đã tiến hành năm 1993 trên 11 mẫu thép và 2 mẫu gang ở 8 quốc gia do 13 phòng thí nghiệm thực hiện

Kết quả thử nghiệm được báo cáo trong tài liệu ISO/TC 17/SC 1 N 1021, tháng 3 năm 1994 và được chỉ ra trong Bảng B.2. Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm cho trong Phụ lục C.

Các mẫu phân tích sử dụng được liệt kê trong Bảng B.1

Bảng B.1 – Các mẫu phân tích sử dụng trong các thử nghiệm quốc tế

Mẫu	Thành phần hoá học, % (khối lượng)						
	Co	C	Si	Mn	Ni	Cr	khác
JSS 002-2 (sắt tinh khiết)	0,0029	<0,01	<0,01	vết	vết	vết	
CMSI 1527 (gang)	0,0050	3,66	2,52	0,71			
CMSI 1529 (gang)	0,020	3,58	2,72	0,50			
JSS 172-5 (thép dẻo)	0,052	0,05					Nb 0,054
BCS 287-1 (thép không gỉ)	0,148	0,02	0,57	1,48	10,35	18,61	Mo 0,25, B 0,9
BCS 475 (thép không gỉ)	0,22	0,05	0,21	0,89	5,66	14,14	Mo 1,6, Cu 1,9
BCS 494 (thép Mn)	0,43 ¹⁾	1,24	0,26	13,55	0,69	0,56	Cu 0,4
JSS 611-9 (thép dụng cụ)	0,53	0,87	0,33	0,30	0,12	4,09	Mo 4,9 W 6,2
ARMCO A-32 (thép không gỉ)	1,09 ¹⁾	0,04	0,48	1,67	12	17	Mo 2,3
BCS 483 (thép hợp kim cao)	1,94	0,67	0,11	0,29		3,21	W 10,8
DAIDO (thép hợp kim cao)	3,0 ¹⁾	0,01		0,21	0,04	14,2	Mo 6,0
ECRM 251-1 (thép hợp kim cao)	5,70	0,84	0,21	0,27	0,15	5,35	W 19,9
BCS 487-1 (thép hợp kim cao)	7,95	1,02	0,18	0,26	0,14	3,91	W 1,8, Mo 9,4

1) Kết quả chưa được công nhận

Bảng B.2 – Kết quả chi tiết nhận được từ những thử nghiệm
của các phòng thí nghiệm quốc tế

Mẫu	Hàm lượng coban			Độ chụm của dữ liệu		
	Chuẩn	Tìm được		Độ lặp lại r	Độ tái lập	
		$\bar{W}_{Co,1}$	$\bar{W}_{Co,2}$		R	R_w
JSS 002-2 (sắt tinh khiết)	0,0029	0,00311	0,00303	0,00047	0,00075	0,00069
CMSI 1527 (gang)	0,0050	0,00513	0,00504	0,00034	0,00108	0,00094
CMSI 1529 (gang)	0,020	0,0197	0,0197	0,00050	0,00210	0,00094
JSS 172-5 (thép dẻo)	0,052	0,0523	0,0523	0,0011	0,0031	0,0018
BCS 287-1 (thép không gỉ)	0,148	0,152	0,153	0,0027	0,0123	0,0106
BCS 475 (thép không gỉ)	0,22	0,216	0,216	0,0036	0,0178	0,0154
BCS 494 (thép Mn)	0,43 ¹⁾	0,406	0,407	0,0121	0,0233	0,0206
JSS 611-9 (thép dụng cụ)	0,53	0,533	0,536	0,0181	0,0429	0,0367
ARMCO A-32 (thép không gỉ)	1,09 ¹⁾	1,108	1,104	0,0256	0,0776	0,0527
BCS 483 (thép hợp kim cao)	1,94	1,94	1,93	0,0579	0,135	0,0580
DAIDO (thép hợp kim cao)	3,0 ¹⁾	2,98	2,99	0,0488	0,121	0,123
ECRM 251-1 (thép hợp kim cao)	5,70	5,75	5,74	0,113	0,272	0,151
BCS 487-1 (thép hợp kim cao)	7,95	7,95	7,95	0,121	0,219	0,224

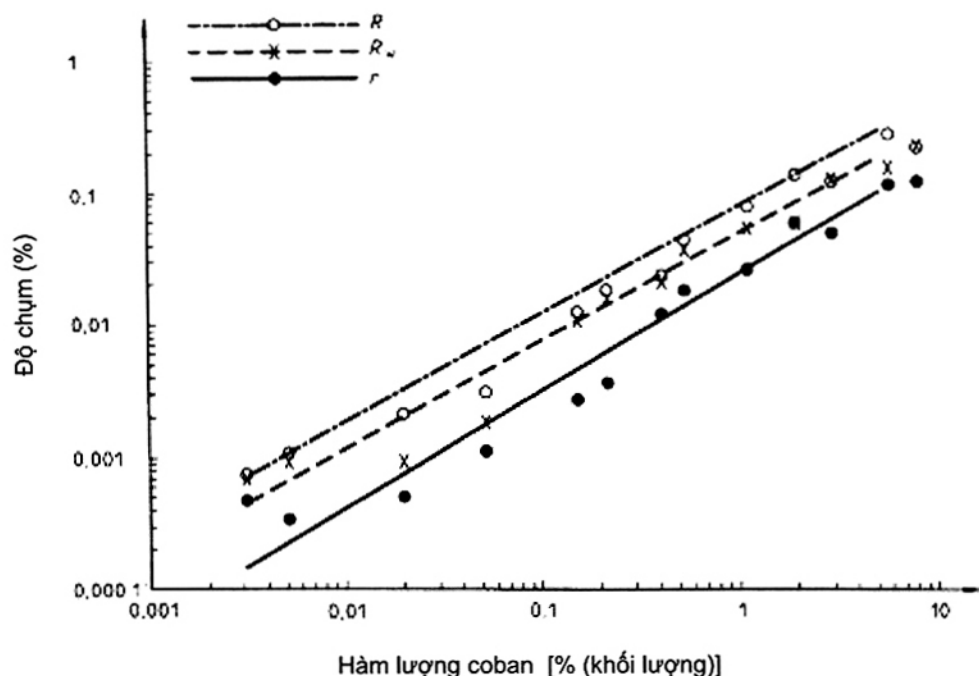
1) Chưa được công nhận

Phụ lục C

(Tham khảo)

Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chum

Hình C.1 thể hiện Mối tương quan logarit giữa hàm lượng coban (\bar{w}_{Co}) và giới hạn độ lặp lại r , hoặc giới hạn độ tái lập (R và R_w)



$$\lg r = 0,8202 \lg \bar{w}_{Co,1} - 1,6638$$

$$\lg R_w = 0,7873 \lg \bar{w}_{Co,2} - 1,3749$$

$$\lg R = 0,7900 \lg \bar{w}_{Co,1} - 1,2430$$

Trong đó:

$\bar{w}_{Co,1}$ là hàm lượng coban trung bình phân tích trong một ngày, biểu thị ra phần trăm khối lượng;

$\bar{w}_{Co,2}$ là hàm lượng coban trung bình phân tích giữa các ngày, biểu thị ra phần trăm khối lượng;

Hình C.1 – Mối tương quan logarit giữa hàm lượng coban (\bar{w}_{Co}) và giới hạn độ lặp lại r , hoặc giới hạn độ tái lập (R và R_w)