

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 8512:2010

ISO 10138:1991

Xuất bản lần 1

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

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

HÀ NỘI - 2010

Lời nói đầu

TCVN 8512:2010 hoàn toàn tương với ISO 10138:1991.

TCVN 8512:2010 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 crom - Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

*Steel and cast iron – Determination of chromium 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 crom trong thép, gang không hợp kim và thép hợp kim thấp.

Phương pháp này áp dụng cho hàm lượng crom trong phạm vi 0,002% (khối lượng) và 2,0 % (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 1811:2008 (TCVN 14284:1996), *Thép và gang – Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu 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 (ISO 5725), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả.*

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.*

TCVN 8512:2010

3 Nguyên tắc

Hoà tan khối lượng mẫu phân tích trong axit clohydric, tiếp theo ôxy hoá bằng axit nitric.

Lọc và nung cạn không tan trong axit. Loại bỏ silic bằng axit flohydric.

Nung chảy cạn không tan với kali bisunfat, hoà tách sản phẩm nung trong axit và nhập dung dịch hoà tách vào dung dịch lọc giữ lại ở trên.

Phun dung dịch vào một ngọn lửa axetylen-dinitơ monoxyt.

Đo phổ hấp thụ nguyên tử tại vạch phổ 357,9 nm hoặc 425,4 nm do đèn catot crom rỗng phát ra.

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, 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 loại 2 như đã quy định trong TCVN 4851 (ISO 3696).

4.1 Sắt tinh khiết, chứa ít hơn 0,0002% (khối lượng) crom.

4.2 Kali bisunfat (KHSO_4)

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

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

4.5 Axit flohydric, $\rho = 1,67$ g/ml;

4.6 Axit sunfuric, $\rho = 1,84$ g/ml;

4.7 Axit sunfuric, $\rho = 1,84$ g/ml, dung dịch pha loãng 1 + 3;

4.8 Dung dịch nền

Dùng cân có độ chính xác 0,01 g, cân 10,00 g sắt tinh khiết (4.1) cho vào cốc 1 lit. Thêm vào 10 g kali bisunfat (4.2) và 150 ml axit clohydric (4.3). Đun nóng nhẹ cho đến khi tan hết, sau đó ôxy hoá bằng cách cho vào từng lượng nhỏ một, 30 ml axit nitric (4.4). Để nguội, chuyển vào bình định mức 250 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

25 ml dung dịch nền này chứa 1,000 g Fe.

4.9 Crom, dung dịch tiêu chuẩn.

4.9.1 Dung dịch gốc, tương ứng với 1,0 g Cr trên lit.

Dùng cân có độ chính xác 0,001 g, cân 1,000 g crom kim loại (độ tinh khiết > 99,9% (khối lượng) Cr). Đặt vào cốc 250 ml, thêm vào 40 ml axit clohydric (4.3), đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ và đun nóng để hoà tan. Làm lạnh đến nhiệt độ phòng, chuyển vào bình định mức 1000 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

1 ml dung dịch gốc này chứa 1,0 mg Cr.

4.9.2 Dung dịch tiêu chuẩn A, tương ứng 400 mg Cr trên lit

Chuyển 100,0 ml dung dịch gốc (4.9.1) vào bình định mức 250 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Pha chế dung dịch tiêu chuẩn này ngay trước khi dùng.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn này chứa 400 µg Cr.

4.9.3 Dung dịch tiêu chuẩn B, tương ứng 100 mg Cr trên lit

Chuyển 10,0 ml dung dịch gốc (4.9.1) vào bình định mức 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Pha chế dung dịch tiêu chuẩn này ngay trước khi dùng.

1 ml dung dịch tiêu chuẩn này chứa 100 µg Cr.

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 Chén platin, dung tích 30 ml.**5.2 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa**

Có đèn catot crom rỗng, nguồn cấp dinitơ monoxit và axetilen hoàn toàn tinh khiết để có ngọn lửa gầy sáng trong bèn vũng, không có nước, dầu cũng như không có crom.

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa 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 hoàn toàn chấp thuận với các giá trị do nhà sản xuất nêu ra, nếu nó đáp ứng các chỉ tiêu về độ chính xác nêu trong 5.2.1 và 5.2.3.

Ngoài ra thiết bị phải tuân thủ các yêu cầu hiệu suất bổ sung nêu trong 5.2.4

5.2.1 Độ chụm thấp nhất (xem Phụ lục A.1)

Tính toán độ lệch tiêu chuẩn của mười phép đo độ hấp thụ của dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao nhất. Độ lệch tiêu chuẩn không được vượt quá 1,5 % (khối lượng) 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 nhỏ nhất (không tính mẫu chuẩn "không"). Độ lệch tiêu chuẩn không được vượt quá 0,5 % (khối lượng) của độ hấp thụ trung bình của dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao nhất.

TCVN 8512:2010

5.2.2. Giới hạn phát hiện (xem Phụ lục A.2)

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

Giới hạn phát hiện của crom trong một nền tương tự như dung dịch mẫu phân tích cuối phải tốt hơn so với 0,05 $\mu\text{g Cr}$ trên mililit đối với bước sóng 357,9 nm và tốt hơn so với 0,15 $\mu\text{g Cr}$ trên mililit đối với bước sóng 425,4 nm.

5.2.3 Độ tuyến tính của đồ thị (xem Phụ lục A.3)

Độ dốc của đường chuẩn bao gồm 20% (khối lượng) phía trên của phạm vi nồng độ (biểu thị sự biến thiên đối sang độ hấp thụ) không được nhỏ hơn so với 0,7 lần giá trị độ dốc đối với 20% (khối lượng) phía dưới phạm vi nồng độ (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 có được số đo độ hấp thụ, sao cho thoả mãn các yêu cầu về độ tuyến tính của đồ thị.

5.2.4 Nồng độ đặc trưng (xem Phụ lục A.4)

Nồng độ đặc trưng đối với crom trong một nền tương tự như dung dịch mẫu phân tích cuối cùng phải tốt hơn so với 0,2 $\mu\text{g Cr}$ trên mililit đối với bước sóng 357,9 nm và tốt hơn so với 0,5 $\mu\text{g Cr}$ trên mililit đối với bước sóng 425,4 nm.

5.3 Thiết bị phụ trợ

Cần thiết phải trang bị một máy vẽ giàn đồ hoặc thiết bị màn hình hiện số để đánh giá các chỉ tiêu trong 5.2.1 và 5.2.3 và cho tất cả các phép đo tiếp theo.

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

6 Lấy mẫu

Tiến hành lấy mẫu thép và gang theo TCVN 1811 (ISO 14284).

7 Cách tiến hành

7.1 Khối lượng mẫu phân tích

Dùng cân có độ chính xác 0,001 g, cân 1,000 g mẫu phân tích.

7.2 Thí nghiệm trắng

Tiến hành thí nghiệm trắng song song và lần lượt theo cùng một cách thức với việc xác định mẫu phân tích, sử dụng cùng những số lượng với tất cả các thuốc thử kể cả sắt tinh khiết (4.1).

7.3 Tiến hành xác định

7.3.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu phân tích

7.3.1.1 Hoà tan mẫu phân tích

Chuyển khối lượng mẫu phân tích (7.1) vào cốc 250 ml. Thêm vào 15,0 ml axit clohydric (4.3), đặt cốc bằng mặt kính đồng hồ và đun nóng nhẹ cho đến khi axit ngừng tác dụng. Ôxy hoá bằng cách cho vào từng giọt một, 3 ml axit nitric (4.4) và đun sôi 1 min để đuổi hết các nitơ oxyt.

Để cho nguội, thêm vào 15 ml nước, lọc qua giấy lọc dày và thu dung dịch lọc vào cốc 250 ml. Rửa giấy lọc nhiều lần bằng nước nóng thu nước rửa vào trong cốc. Giữ dung dịch lọc như dung dịch chính.

7.3.1.2 Xử lý cặn không tan

Chuyển giấy lọc và cặn vào một chén platin (5.1), sấy khô và nung ở nhiệt độ thấp có thể cho đến khi loại hết toàn bộ cacbon và cuối cùng ở 800 °C ít nhất trong 15 min. Làm nguội và cho vào vài giọt axit sunfuric (4.7) và 2 ml axit flohydric (4.5). Bốc hơi đến khô và nung ở 800 °C và làm nguội. Cho vào 1,0 g kali bisunfat (4.2) và cẩn thận nung chảy cho đến khi có được sản phẩm nung trong suốt.

Đối với cặn chứa crom cacbit, cần nung lâu hơn để nóng chảy hoàn toàn. Kali bisunfat có thể tái sinh bằng cách để cho sản phẩm nung nguội, thêm vào 2 giọt axit sunfuric và lặp lại việc nung chảy cho đến khi cặn tan hết.

Sau khi làm nguội, thêm 10 ml nước và 2 ml axit clohydric (4.3) vào sản phẩm nung rắn trong chén, chuyển hết vào trong cốc 250 ml và đun nóng từ từ cho đến khi chất rắn tan hết. Làm lạnh và cho dung dịch hoà tách này vào dung dịch chính (xem 7.3.1.1).

7.3.1.3 Pha loãng dung dịch phân tích

Tùy theo hàm lượng crom dự tính, pha loãng dung dịch phân tích (xem 7.3.1.2) đến các thể tích sau:

- a) Đối với hàm lượng crom nhỏ hơn 0,1 % (khối lượng), thể tích chính xác 100 ml;
- b) Đối với hàm lượng crom trong phạm vi 0,1 % (khối lượng) và 2 % (khối lượng), thể tích chính xác 500 ml;

7.3.2 Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn

Tùy theo hàm lượng crom, chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn bằng các phương pháp sau.

- a) Đối với hàm lượng crom <0,1 % (khối lượng), cho 25,0 ml dung dịch nền (4.8) vào một loạt 7 bình định mức 100 ml, sau đó dùng pipet hay buret, thêm vào những thể tích tương ứng dung dịch tiêu chuẩn crom B (4.9.3) như trong Bảng 1. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Bảng 1

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn crom B (4.9.3), ml	Khối lượng crom tương ứng, mg
0 ¹⁾	0
1,0	0,10
2,0	0,20
4,0	0,40
6,0	0,60
8,0	0,80
10,0	1,00
¹⁾ Mẫu chuẩn "không"	

b) Đối với hàm lượng crom trong phạm vi 0,1 % (khối lượng) và 0,5 % (khối lượng), cho 5,0 ml dung dịch nền (4.8) vào một loạt 7 bình định mức 100 ml, sau đó dùng pipet hay buret, thêm vào những thể tích tương ứng dung dịch tiêu chuẩn crom B (4.9.3) như trong Bảng 1. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

c) Đối với hàm lượng crom trong phạm vi 0,5 % (khối lượng) và 2,0 % (khối lượng), cho 5,0 ml dung dịch nền (4.8) vào một loạt 7 bình định mức 100 ml, sau đó dùng pipet hay buret, thêm vào những thể tích tương ứng dung dịch tiêu chuẩn crom B (4.9.2) như trong Bảng 2. Pha loãng bằng nước đến vạch và lắc kỹ.

Bảng 2

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn crom B (4.9.2), ml	Khối lượng crom tương ứng, mg
0 ¹⁾	0
1,0	0,4
2,0	0,8
4,0	1,6
6,0	2,4
8,0	3,2
10,0	4,0
¹⁾ Mẫu chuẩn "không"	

7.3.3 Điều chỉnh máy quang phổ hấp thụ nguyên tử

Kiểu đèn	Cathod rỗng crom
Bước sóng	Hàm lượng crom đến 0,5 % (khối lượng):357,9 nm Hàm lượng crom lớn hơn 0,5 % (khối lượng):425,4 nm
Ngọn lửa	Ngọn lửa gây nhiên liệu axetylen- dinitơ monoxyt, được điều chỉnh để có độ nhạy crom lớn nhất
Dòng điện cho đèn	Theo khuyến nghị của nhà sản xuất
Độ rộng dải phổ	Theo khuyến nghị của nhà sản xuất

CHÚ THÍCH: Những đề xuất của nhà chế tạo thiết bị cần được thực hiện chặt chẽ và đặc biệt chú ý là những điểm an toàn sau đây:

- Bản chất gây nổ của khí axetylen, những quy định liên quan đến việc sử dụng nó.
- Cần thiết phải che chắn mắt người vận hành khỏi bức xạ cực tím bằng kính màu.
- Cần phải giữ đầu mỏ đốt sạch không có vảy cặn vì mỏ đốt bị bít kín có thể gây nên cháy nổ.
- Phải đảm bảo ống đo khí áp kế luôn có nước.

Luôn luôn phun nước giữa các lần phun dung dịch phân tích, dung dịch thí nghiệm trắng và dung dịch tiêu chuẩn.

Khi không có những quy định về độ rộng dải phổ của nhà sản xuất (như được nêu trong Bảng 3), định hướng sau được nêu ra:

Crom 357,9 nm - Độ rộng dải phổ trong phạm vi 0,2 nm và 1,0 nm

Crom 425,4 nm - Độ rộng dải phổ trong phạm vi 0,2 nm và 1,0 nm

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 đưa thiết bị vào sử dụng.

Khi cường độ dòng điện đèn, bước sóng và tốc độ dòng khí đã được điều chỉnh cũng như mỏ đốt đã thấp sáng, tiến hành phun nước cho tới khi các chỉ số trở nên ổn định.

Dùng nước điều chỉnh trị số hấp thụ về 0.

Lựa chọn cách bố trí giảm nén hoặc thời gian tích phân để có tín hiệu tương đối ổn định nhằm thoả mãn các yêu cầu về độ chính xác nêu trong 5.2.1 đến 5.2.3.

Điều chỉnh ngọn lửa thành nghèo nhiên liệu và có chiều cao mỏ đốt cách dưới đường truyền sáng phạm vi 1 cm. Phun xen kẽ các dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao nhất và mẫu chuẩn "không", điều chỉnh tốc độ dòng khí và vị trí mỏ đốt (ngang, đứng hoặc quay) cho đến khi hiệu số giữa độ hấp

TCVN 8512:2010

thụ giữa các dung dịch tiêu chuẩn này là lớn nhất. Hãy kiểm tra để máy có được sự căn chỉnh chuẩn xác so với bước sóng yêu cầu.

Đánh giá theo chỉ tiêu 5.2.1 đến 5.2.3 và yêu cầu bổ sung tính hiệu quả 5.2.4 để đảm bảo được rằng thiết bị thích hợp cho phân tích.

7.3.5 Phép đo phổ

Điều chỉnh thang đo mở rộng sao cho dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ lớn nhất đạt độ lệch gần hết thang đo. Sau khi thiết bị đạt được độ ổn định phù hợp với các chỉ tiêu về độ chính xác nêu trong 5.2.1, chọn hai dung dịch tiêu chuẩn, một có độ hấp thụ nhỏ hơn ngay dưới so với dung dịch 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, với dung dịch mẫu phân tích như dung dịch trung gian, trong từng trường hợp đo độ hấp thụ so với nước. Phun toàn bộ dãy dung dịch tiêu chuẩn.

Tuy nhiên 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 như tiêu chuẩn đầu nhưng chúng phải được phân tích xen kẽ với dung dịch phân tích.

Phun dung dịch tiêu chuẩn ở những phạm vi thời gian liên tục trong suốt quá trình đo của một đợt phân tích. Phải làm sạch mồi đốt nếu kết quả có biểu hiện mất độ chính xác do bị tắc bần.

Ghi kết quả độ hấp thụ 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.

7.4 Vẽ đồ thị chuẩn

Cần thiết phải vẽ đường chuẩn mới cho từng loạt mẫu phân tích hay đối với một phạm vi hàm lượng crom dự tính.

Thông thường mẫu chuẩn "không" phải có độ hấp thụ nhỏ không đáng kể, nhưng nếu mẫu chuẩn "không" có một độ hấp thụ đáng kể, yêu cầu một phương pháp phức tạp hơn. Trong trường hợp này nồng độ crom $\rho_{Cr,z}$ trong mẫu chuẩn "không" được tính theo công thức sau:

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

Trong đó:

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

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

A_{C1} là độ hấp thụ của dung dịch tiêu chuẩn đầu tiên;

Trị số $\rho_{Cr,z}$ tìm được sau đó thêm vào cho từng nồng độ tiêu chuẩn biểu kiến để nhận được đồ thị chuẩn trung bình chạy qua gốc tọa độ. Xem xét độ hấp thụ của dung dịch thí nghiệm trắng, dung dịch phân tích và của hai dung dịch tiêu chuẩn liền kề so với đồ thị này. Lấy các nồng độ khác trừ đi nồng độ của dung dịch thí nghiệm trắng.

Xây dựng đồ thị chuẩn bằng cách vẽ các kết quả độ hấp thụ trung bình của các dung dịch tiêu chuẩn so với hàm lượng crom biểu thị bằng microgram trên mililit. Xem xét độ hấp thụ trung bình của dung dịch phân tích và độ hấp thụ của hai dung dịch tiêu chuẩn liền kề trên đồ thị. Nếu số ghi của hai dung dịch tiêu chuẩn này so với đồ thị không sai lệch nhiều hơn chỉ tiêu cho phép về độ chính xác thì khi đó số ghi của dung dịch mẫu phân tích được chấp nhận.

8 Tính toán kết quả

8.1 Phương pháp tính

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

Tính hàm lượng crom, biểu thị bằng phần trăm theo khối lượng w_{Cr} (%), bằng công thức sau:

$$w_{Cr} = \frac{(\rho_{Cr,1} - \rho_{Cr,0}) \times \frac{V}{100} \times 100}{10^6} \times \frac{100}{m}$$

$$= \frac{(\rho_{Cr,1} - \rho_{Cr,0}) \times V}{10^4 \times m}$$

Trong đó:

$\rho_{Cr,0}$ là nồng độ của crom trong thí nghiệm trắng (7.2), tính bằng microgram trên mililit;

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

V Thể tích của dung dịch mẫu phân tích pha loãng, tính bằng mililit;

m là khối lượng của khối lượng mẫu phân tích, tính bằng gam.

8.2 Độ chụm

Việc kiểm tra độ chụm của phương pháp này được 19 phòng thí nghiệm thực hiện, ở tám mức crom, mỗi một phòng thí nghiệm phân tích ba kết quả (xem chú thích 1 và 2) cho từng mức hàm lượng crom.

Các mẫu phân tích sử dụng được nêu trong Phụ lục B.

Kết quả được xử lý bằng phương pháp thống kê phù hợp với TCVN 6910 (ISO 5725).

TCVN 8512:2010

Các dữ liệu nhận được cho thấy có sự tương quan logarit giữa hàm lượng crom và độ lặp lại r và độ tái lập (R và R_w) của kết quả phân tích (xem chú thích 3) như được tóm tắt trong Bảng 4. Biểu diễn bằng đồ thị các dữ liệu có trong Phụ lục C.

Bảng 4

Hàm lượng crom % (khối lượng)	Độ lặp lại r	Độ tái lập	
		R	R_w
0,002	0,000 30	0,000 74	0,000 44
0,005	0,000 53	0,001 31	0,000 81
0,01	0,000 83	0,002 03	0,001 28
0,02	0,001 30	0,003 15	0,002 03
0,05	0,002 35	0,005 62	0,003 75
0,1	0,003 66	0,008 70	0,005 96
0,2	0,005 72	0,013 5	0,009 47
0,5	0,010 3	0,024 0	0,017 5
1,0	0,016 1	0,037 2	0,027 8
2,0	0,025 1	0,057 6	0,044 1

CHÚ THÍCH :

- 1 Hai trong ba kết quả xác định được tiến hành trong điều kiện độ lặp lại như đã định rõ trong TCVN 6910 (ISO 5725), nghĩa là một người vận hành, cùng dụng cụ, điều kiện vận hành giống hệt nhau, cùng mẫu chuẩn và phạm vi thời gian ngắn nhất.
- 2 Kết quả thứ ba được tiến hành trong một thời gian khác (trong một ngày khác) do cùng một người vận hành như trong Chú thích 1 ở trên, dùng cùng dụng cụ với đường chuẩn mới.
- 3 Sử dụng phương pháp quy định trong TCVN 6910 (ISO 5725) tính được giới hạn độ lặp lại (r) và giới hạn độ tái lập (R) từ các kết quả của ngày 1. Từ kết quả đầu tiên trong ngày 1 và kết quả có được trong ngày 2, tính được giới hạn của độ tái lập (R_w) trong phạm vi phòng thí nghiệm.

9 Báo cáo thử

Báo cáo thử phải bao gồm các nội dung sau:

- a) Tất cả thông tin cần thiết cho việc phân biệt được mẫu, phòng thí nghiệm và ngày tháng phân tích;
- b) Phương pháp sử dụng được viện dẫn cho tiêu chuẩn này;
- c) Kết quả và hình thức chúng được biểu thị;
- d) Những nét đặc biệt khác thường được ghi lại trong quá trình xác định;

- e) 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

(Tham khảo)

Phương pháp dùng để xác định các tiêu chuẩn thiết bị

Để chuẩn bị các phương pháp phân tích tiêu chuẩn sử dụng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa, các chỉ số này phải do nhóm công tác có trách nhiệm quyết định từ các kết quả của phòng thí nghiệm quốc tế.

A.1 Xác định độ chính xác nhỏ nhất

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

Độ sai lệch tiêu chuẩn S_A và S_B của số ghi 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 độ chính xác 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, $\rho_{Cr, \min}$

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

- ρ_{Cr} $\mu\text{g/ml}$ để có độ hấp thụ A' phạm vi 0,01;

- Nền trắng để có độ hấp thụ A_0 .

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

Tim được độ hấp thụ trung bình \bar{A}' và A_0 .

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

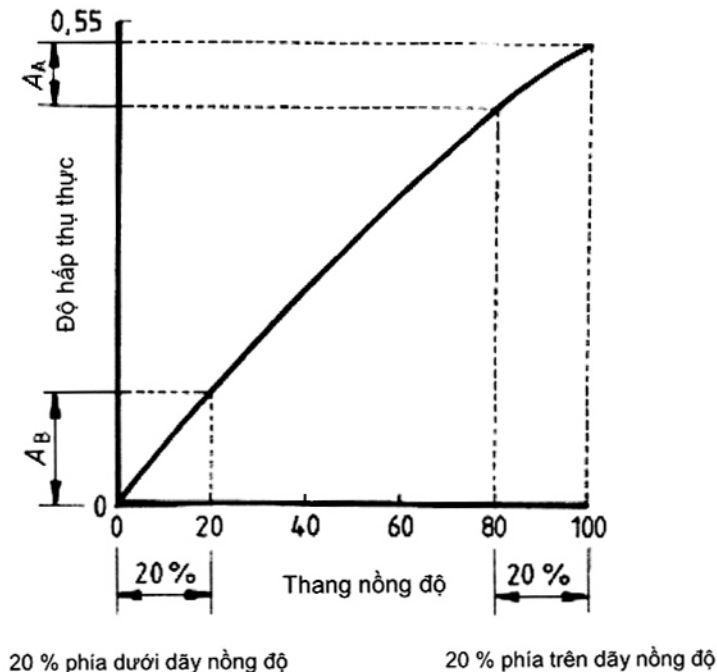
Giới hạn phát hiện $\rho_{Cr,min}$ được tính theo công thức:

$$\rho_{Cr,min} = \frac{\rho_{Cr} \times s_{A'} \times k}{A' - A_0}$$

(k thường được lấy bằng 2)

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

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



Hình A.1

TCVN 8512:2010

A.4 Xác định nồng độ đặc trưng $\rho_{Cr,k}$

Chuẩn bị dung dịch có cùng nồng độ nền như dung dịch mẫu nhưng có nguyên tố liên quan có nồng độ đã biết như sau:

ρ_{Cr} μ g/ml để cho độ hấp thụ A phạm vi 0,1.

Phun dung dịch có ρ_{Cr} và dung dịch thí nghiệm trắng không dùng thang đo mờ rộng và đo độ hấp thụ A và A_0 . Nồng độ đặc trưng $\rho_{Cr,k}$ được tính theo công thức:

$$\rho_{Cr,k} = \frac{\rho_{Cr} \times 0,0044}{A - A_0}$$

Phụ lục B

(Tham khảo)

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

Các dữ liệu về độ lặp lại và độ tái lập trong Bảng 4 được lấy từ kết quả phân tích thử nghiệm quốc tế được tiến hành trong năm 1987 trên năm mẫu thép và ba mẫu gang ở 7 quốc gia do 19 phòng thí nghiệm thực hiện.

Kết quả phân tích thử nghiệm được báo cáo trong tài liệu 17/1 N 738, tháng 2 năm 1988. Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm được nêu trong Phụ lục C.

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

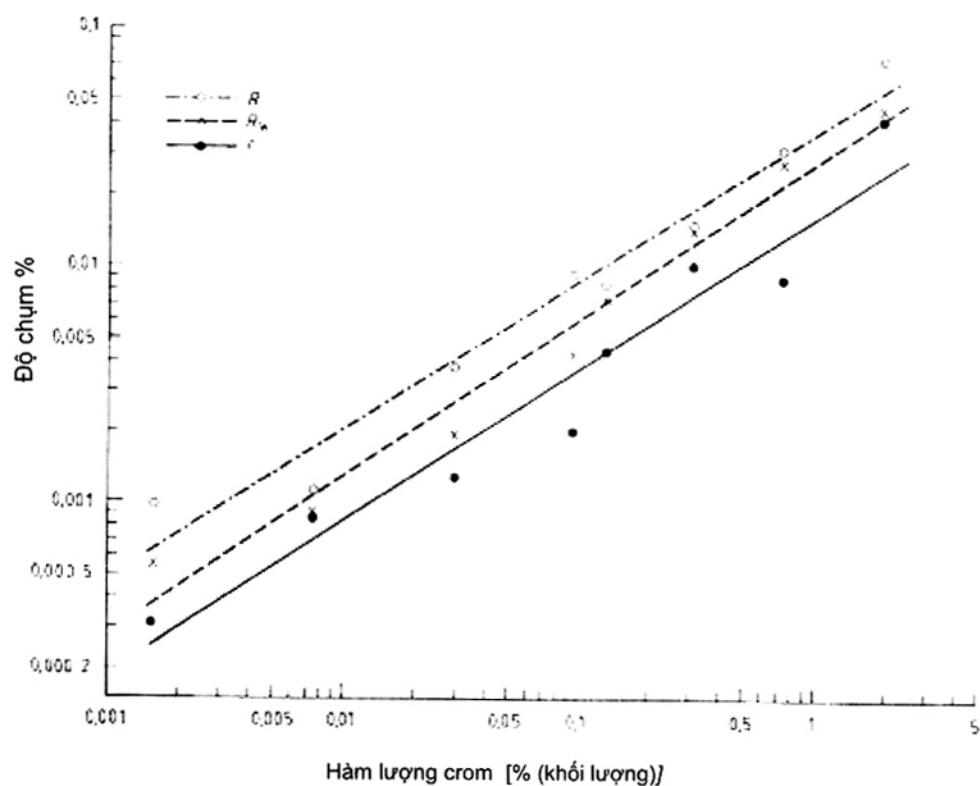
Bảng B.1

Mẫu	Hàm lượng crom			Bước sóng nm
	Công nhận	% (khối lượng)		
		Tìm được		
		$\bar{W}_{Cr,1}$	$\bar{W}_{Cr,2}$	
ECRM 097-1 (Sắt tinh khiết cao)	0,001 6	0,001 56	0,001 60	357,9
NBS 365 (Sắt điện phân)	0,007 2	0,007 48	0,007 46	
JSS 102-4 (Gang thời)	0,030	0,029 8	0,029 9	
BCS 408 (Thép hợp kim thấp)	0,09	0,095 0	0,095 0	
JSS 151-9 (Thép hợp kim thấp)	0,13	0,13 2	0,132	
JSS 150-8 (Thép hợp kim thấp)	0,30	0,311	0,312	
JSS 504-5 (Thép hợp kim thấp)	0,73	0,741	0,743	425,4
JSS 154-9 (Thép hợp kim thấp)	1,98	1,975	1,973	
$\bar{W}_{Cr,1}$: Trung bình đại diện trong phạm vi một ngày				
$\bar{W}_{Cr,2}$: Trung bình đại diện giữa các ngày				

Phụ lục C

(Tham khảo)

Đồ thị biểu diễn các dữ liệu về độ chụm



$$\lg r = 0,64278 \lg \bar{w}_{Cr} - 1,7934$$

$$\lg R_w = 0,66799 \lg \bar{w}_{Cr} - 1,5566$$

$$\lg R = 0,63108 \lg \bar{w}_{Cr} - 1,4296$$

Hình C.1 – Mối tương quan logarit giữa hàm lượng crom w_{Cr} và độ lặp lại r , hoặc độ tái lập, R và R_w