

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 4656-1 : 2009**

**ISO 4687-1 : 1992**

Xuất bản lần 1

**QUẶNG SẮT – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG PHOSPHO –  
PHẦN 1: PHƯƠNG PHÁP ĐO MÀU XANH MOLYPDEN**

*Iron ores – Determination of phosphorus content –  
Part 1: Molybdenum blue spectrophotometric method*

HÀ NỘI – 2009

## Lời nói đầu

TCVN 4656-1 : 2009 thay thế TCVN 4656 : 1988

TCVN 4656-1 : 2009 hoàn toàn tương đương với ISO 4687-1 : 1992.

TCVN 4656-1 : 2009 do Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC102/SC2 *Quặng sắt – Phân tích hoá học* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 4656 (ISO 4687) *Quặng sắt – Xác định hàm lượng phospho*, gồm có phần sau:

– Phần 1: Phương pháp đo màu xanh molybden

Bộ tiêu chuẩn ISO 4687

– Phần 2: Phương pháp chuẩn độ sau khi khử bằng titan(III) clorua.

## Quặng sắt – Xác định hàm lượng phospho – Phần 1: Phương pháp đo màu xanh molybden

*Iron ores – Determination of phosphorus content –*

*Part 1: Molybdenum blue spectrophotometric method*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp đo màu xanh molybden để xác định hàm lượng phospho trong quặng sắt.

Phương pháp này áp dụng cho dải hàm lượng phospho từ 0,003 % (khối lượng) đến 2 % (khối lượng) trong quặng sắt nguyên khai, tinh quặng và sắt kết khối, kể cả các sản phẩm thiêu kết.

Sự có mặt của asen, bari hoặc titan không gây ảnh hưởng đến kết quả của phương pháp.

### 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 (nếu có).

TCVN 1664 (ISO 7764) Quặng sắt – Chuẩn bị mẫu thử đã sấy sơ bộ để phân tích hoá học.

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.

ISO 3082<sup>1</sup> Iron ores – Sampling and sample preparation procedures (Quặng sắt – Quy trình lấy mẫu và chuẩn bị mẫu).

### 3 Nguyên tắc

Nung chảy phần mẫu thử trong hỗn hợp natri cacbonat và natri tetraborat và hòa tan phần tan chảy đã để nguội trong axit clohydric.

---

<sup>1</sup> ISO 3082 : 2000 thay thế ISO 3081 : 1986, ISO 3082 : 1987 và ISO 3083 : 1986.

## TCVN 4656-1 : 2009

Xử lý phần dung dịch mẫu với natri sunfit và axit pecloric, sau đó xử lý phospho với molybdat và hydrazin sunfat để tạo phức chất xanh molybden.

Đo màu phức chất xanh molybden tại bước sóng của pic hấp thụ khoảng 820 nm.

### 4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử tinh khiết phân tích và chỉ sử dụng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Natri cacbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), khan.

4.2 Natri tetraborat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), khan.

4.3 Axit clohydric,  $\rho$  từ 1,16 g/ml đến 1,19 g/ml.

4.4 Axit clohydric,  $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$ .

Lấy một lượng axit clohydric (4.3) ứng với khối lượng riêng đã được xác định ở nhiệt độ phòng theo như quy định ở Bảng 1, cho vào bình định mức 1 000 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch mức, lắc đều và để nguội. Điều chỉnh lại thể tích và lắc lại.

Bảng 1 – Chuẩn bị axit clohydric 6 mol/l

Khối lượng riêng, g/ml	Axit clohydric (4.3) yêu cầu, ml
1,16	575
1,17	535
1,18	500
1,19	470

4.5 Axit pecloric,  $\rho$  1,54 g/ml, dung dịch 60 % (khối lượng) hoặc  $\rho$  1,70 g/ml, dung dịch 72 % (khối lượng).

4.6 Axit pecloric,  $c(\text{HClO}_4) = 3 \text{ mol/l}$ .

Chuyển 250 ml nước vào bình định mức 1 000 ml và cho thêm 250 ml axit percloric 72 % (khối lượng) (4.5) hoặc 325 ml axit percloric 60 % (khối lượng) (4.5), lắc và để nguội. Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

4.7 Natri sunfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), dung dịch 100 g/l.

Dung dịch này phải được chuẩn bị mới với một lượng đủ sử dụng trong ngày để thực hiện một số phép thử.

**4.8 Hydrazin sulfat** ( $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ ), dung dịch, 2 g/l.

Dung dịch này phải được chuẩn bị mới với một lượng đủ sử dụng trong ngày để thực hiện một số phép thử.

**4.9 Dung dịch nền**

Chuyển 1,6 g natri cacbonat (4.1) và 0,8 g natri tetraborat (4.2) vào cốc thủy tinh loại 250 ml và thêm vào 40 ml nước. Trong khi khuấy, cẩn thận thêm vào 70 ml axit clohydric (4.4). Đun đến khi sôi, để sôi trong 1 min, để nguội và chuyển vào bình định mức 200 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

**4.10 Amoni heptamolyphdat**,  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , dung dịch, 20 g/l.

Hòa tan 20 g amoni heptamolyphdat trong 500 ml nước. Khi đã hòa tan, từ từ vừa cho thêm vừa khuấy 250 ml axit perchloric 72 % (khối lượng) (4.5) hoặc 325 ml axit perchloric 60 % (khối lượng) (4.5) lắc và để nguội. Chuyển vào bình định mức 1 000 ml và pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

**4.11 Phospho**, dung dịch tiêu chuẩn, 20  $\mu\text{g}/\text{ml}$ .

Làm khô kali dihydro octophosphat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) ở 110 °C đến khối lượng không đổi và để nguội trong bình hút ẩm. Hoà tan 0,219 7 g muối khô trong nước, chuyển vào bình định mức 250 ml pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều. Chuyển 25,0 ml dung dịch này vào bình định mức 250 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

**5 Thiết bị, dụng cụ**

Các thiết bị phòng thí nghiệm thông thường, kể cả pipet một mức và bình định mức phải phù hợp với các quy định của TCVN 7151 (ISO 648) và TCVN 7153 (ISO 1042). và

**5.1 Chén bạch kim hoặc hợp kim bạch kim phù hợp**, dung tích không nhỏ hơn 25 ml.

**5.2 Lò núp**, có thể tạo nhiệt độ ở 1 020 °C.

**5.3 Máy khuấy từ/tám gia nhiệt.**

**5.4 Thanh khuấy**, được bọc polytetrafloetylen, dài 10 mm.

**5.5 Bể ổn nhiệt**, ở nhiệt độ đang sôi.

**5.6 Máy đo màu**, phù hợp để đo độ hấp thụ tại bước sóng khoảng 820 nm.

## **6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu**

### **6.1 Mẫu phòng thí nghiệm**

Để phân tích, sử dụng mẫu phòng thí nghiệm cỡ hạt nhỏ hơn 10  $\mu\text{m}$ , được lấy và chuẩn bị theo ISO 3082. Trong trường hợp quặng có hàm lượng đáng kể nước liên kết hoặc các hợp chất có thể bị oxy hoá, sử dụng cỡ hạt nhỏ hơn 160  $\mu\text{m}$ .

CHÚ THÍCH 1 Hướng dẫn về hàm lượng đáng kể nước liên kết và các hợp chất có thể bị oxy hoá theo TCVN 1664 (ISO 7764).

### **6.2 Chuẩn bị mẫu thử đã sấy sơ bộ**

Trộn đều mẫu phòng thí nghiệm và tiến hành lấy các mẫu đơn, từ đó lấy ra các mẫu thử sao cho đảm bảo tính đại diện cho toàn bộ mẫu trong thùng. Sấy mẫu thử ở  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  theo TCVN 1664 (ISO 7764). (Đây là mẫu thử đã sấy sơ bộ).

## **7 Cách tiến hành**

### **7.1 Số phép xác định**

Tiến hành phân tích độc lập ít nhất hai phép xác định trên một mẫu thử đã sấy sơ bộ, theo Phụ lục A.

CHÚ THÍCH 2 Khái niệm "độc lập" có nghĩa là kết quả thứ hai và bất kỳ kết quả ngoại suy nào không bị ảnh hưởng bởi các kết quả trước. Đối với phương pháp phân tích cụ thể này, điều kiện này hàm ý là việc lặp lại quy trình được thực hiện do cùng người thao tác tại thời điểm khác hoặc do một người thao tác khác, kể cả việc hiệu chuẩn lại thích hợp trong mỗi trường hợp.

### **7.2 Phần mẫu thử**

Lấy một số mẫu đơn, cân khoảng 0,5 g mẫu thử đã sấy sơ bộ theo 6.2, chính xác đến 0,000 2 g.

CHÚ THÍCH 3 Thao tác lấy và cân mẫu phải nhanh để tránh hấp thụ lại độ ẩm.

### **7.3 Phép thử trắng và phép thử kiểm tra**

Trong mỗi loạt phép thử, tiến hành song song một phép thử trắng và một phép thử mẫu chuẩn được chứng nhận cùng loại với mẫu quặng trong cùng một điều kiện. Mẫu chuẩn được chứng nhận phải được chuẩn bị như quy định trong 6.2.

CHÚ THÍCH 4 Mẫu chuẩn được chứng nhận phải cùng loại với mẫu phân tích và tính chất của hai mẫu phải gần giống nhau để đảm bảo, trong cả hai trường hợp, không cần có thay đổi đáng kể trong quy trình phân tích.

Khi thực hiện phân tích một số mẫu cùng lúc, có thể sử dụng giá trị phép thử trắng cho một lần thử, với điều kiện sử dụng cùng quy trình và sử dụng cùng chai thuốc thử.

Khi thực hiện phân tích cùng lúc một số mẫu của cùng loại quặng, có thể dùng chung kết quả phân tích của mẫu chuẩn được chứng nhận.

## 7.4 Phép xác định

### 7.4.1 Phân hủy phần mẫu thử

Cho thêm 0,80 g natri cacbonat (4.1) vào chén bạch kim hoặc chén hợp kim bạch kim (5.1). Dùng thanh bạch kim hoặc thép không gỉ chuyển phần mẫu thử đã cân (7.2) vào chén và trộn đều. Cho thêm 0,4 g natri tetraborat (4.2) và sử dụng thanh kim loại trộn đều lại. Đặt chén vào lò múp (5.2) ở nhiệt độ 1 020 °C trong 30 min. Lấy chén ra khỏi lò và khuấy nhẹ trong khi khối chảy rắn lại. Để nguội.

### 7.4.2 Chuẩn bị dung dịch thử

Đặt thanh khuấy được bọc polytetrafloetylen (5.4) vào chén đã để nguội và đặt chén vào trong cốc thành thấp dung tích 150 ml. Cho thêm 25 ml nước và 35 ml axit clohydric (4.4), đậy cốc bằng nắp kính đồng hồ, đặt trên máy khuấy từ/tám gia nhiệt (5.3), gia nhiệt và khuấy cho đến khi phân rã hoàn toàn phần tan chảy.

CHÚ THÍCH 5 Cần xoay chén để đảm bảo rằng dung dịch có thể tiếp xúc với toàn bộ khối chảy.

Để nguội dung dịch, lấy ra và tia rửa chén và chuyển dung dịch vào bình định mức 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều (Đây là dung dịch thử).

### 7.4.3 Xử lý dung dịch thử

Đối với mẫu thử có hàm lượng phospho nhỏ hơn 0,2 % (khối lượng), tiến hành như quy định trong 7.4.3.1. Đối với mẫu thử có hàm lượng phospho lớn hơn 0,2 % (khối lượng) tiến hành như quy định trong 7.4.3.2.

#### 7.4.3.1 Hàm lượng phospho thấp hơn 0,2 % (khối lượng)

Lần lượt lấy phần dung dịch thử (7.4.2) và phần dung dịch thử trắng theo Bảng 2, cho vào cốc thành cao 250 ml. Pha loãng bằng dung dịch nền (4.9) đến thể tích quy định (xem Bảng 2).

Chuẩn bị dung dịch bù sắt bằng cách đo trong cốc thành cao 250 ml một phần tương ứng dung dịch thử (7.4.2) và pha loãng bằng dung dịch nền (4.9) đến thể tích quy định (xem Bảng 2).

#### 7.4.3.2 Hàm lượng phospho trên 0,2 % (khối lượng)

Chuẩn bị dung dịch thử pha loãng và dung dịch thử trắng pha loãng như sau: cho vào hai bình định mức 100 ml, lần lượt lấy 10,0 ml phần dung dịch thử (7.4.2) và phần dung dịch thử trắng. Pha loãng bằng dung dịch nền (4.9) đến vạch mức và lắc đều.

## TCVN 4656-1 : 2009

Cho vào hai cốc thành cao 250 ml, lần lượt lấy phần dung dịch thử pha loãng và phần dung dịch thử trắng pha loãng theo Bảng 2. Pha loãng bằng dung dịch nền (4.9) đến thể tích quy định (xem Bảng 2).

**Bảng 2 – Phần dung dịch thử hoặc phần dung dịch thử pha loãng**

Hàm lượng phospho của mẫu thử % (khối lượng)	Phần dung dịch thử (7.4.2) ml	Phần dung dịch thử pha loãng (7.4.3.2) ml	Dung dịch nền (4.9) ml
0,003 đến 0,1	20,0		0
0,05 đến 0,2	10,0		10,0
0,2 đến 1		20,0	0
0,5 đến 2		10,0	10,0

CHÚ THÍCH Các dải nồng độ chõm lên nhau cho phép giá trị hàm lượng thu được khác với giá trị mong đợi. Thông thường dải đầu tiên quy định trong bảng sẽ được chấp nhận.

### 7.4.4 Đo màu

Cho thêm 15 ml dung dịch natri sunfit (4.7) vào dung dịch đã thu được theo 7.4.3.1 hoặc 7.4.3.2. Khuấy đều, đậy nắp và để yên ở nhiệt độ phòng trong 2 min. Chuyển vào bể ổn nhiệt ở nhiệt độ đang sôi (5.5) nhúng chìm cốc đến mức dung dịch, gia nhiệt trong 10 min và lấy cốc ra khỏi bể ổn nhiệt.

Đưa thanh khuấy vào, khuấy sau mỗi lần thêm dung dịch, trừ trường hợp bù sắt bằng 25 ml dung dịch axit perchloric (4.6), 20 ml nước và 10,0 ml dung dịch amoni heptamolyphdat (4.10) (xem Chú thích 6 và 7).

#### CHÚ THÍCH

6 Với dung dịch bù sắt, tăng thể tích axit perchloric (4.6) từ 25 ml lên 35 ml, cho thêm 20 ml nước, nhưng không cho thêm dung dịch amoni heptamolyphdat (4.10).

7 Để thuận tiện, trộn trước axit perchloric gốc (4.6) với nước theo tỷ lệ 25 ml và 20 ml, cần chuẩn bị một lượng đủ cho một loạt các phép thử. Để cung cấp cho bảy phép thử yêu cầu trong phép thử thông thường và các phép hiệu chuẩn, cho thêm 200 ml axit perchloric (4.6) vào 160 ml nước và lắc đều. Sử dụng 45 ml hỗn hợp pha loãng axit perchloric và nước thay cho việc thêm từng phần axit perchloric (4.6) và nước như quy định.

Cho thêm 2,0 ml dung dịch hydrazin sunfat (4.8), lắc đều và chuyển vào bể ổn nhiệt ở nhiệt độ đang sôi (5.5), nhúng chìm cốc đến mức dung dịch, và gia nhiệt đến nhiệt độ tối đa của bể trong 20 min. Để nguội trong bể ổn nhiệt, chuyển vào bình định mức 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều (xem Chú thích 8).

Đo độ hấp thụ của dung dịch trong các cuvet dày 10 mm ở độ hấp thụ lớn nhất tại bước sóng 820 nm sử dụng nước làm dung dịch so sánh và hiệu chỉnh giá trị thu được của dung dịch thử hoặc dung dịch thử pha loãng với giá trị thu được đối với phép thử trắng hoặc dung dịch thử trắng



pha loãng thích hợp (xem Chú thích 9). Nếu phép thử bù sắt để thực hiện (xem 7.4.3.1), trừ đi giá trị độ hấp thụ nhận được từ hiệu chỉnh của dung dịch thử.

#### CHÚ THÍCH

- 8 Đảm bảo không thay đổi màu sắc trong ít nhất 5 h.  
9 Nếu giá trị độ hấp thụ thu được từ phép thử trắng lớn hơn 0,025, phải sử dụng loại hóa chất có độ tinh khiết cao hơn.

### 7.4.5 Xây dựng đường chuẩn

#### 7.4.5.1 Chuẩn bị dung dịch gốc để xây dựng đường chuẩn, 5 µg/ml

Chuyển 0,8 g natri cacbonat (4.1) và 0,4 g natri tetraborat (4.2) vào cốc 250 ml và cho thêm 30 ml nước. Trong khi khuấy, cẩn thận cho thêm vào 35 ml axit clohydric (4.4). Đậy nắp, đun đến khi sôi, để sôi trong 1 min và để nguội. Cho thêm 25,0 ml dung dịch phospho tiêu chuẩn (4.11), lắc đều và chuyển sang bình định mức 100 ml. Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

#### 7.4.5.2 Xây dựng đường chuẩn

Chuyển vào bốn cốc cao thành 250 ml 0 ml; 5,0 ml; 10,0 ml; và 20,0 ml dung dịch xây dựng đường chuẩn phospho gốc (7.4.5.1). Cho thêm vào ba cốc đầu lần lượt 20,0 ml; 15,0 ml và 10,0 ml dung dịch nền (4.9), sau đó tiếp tục quy trình như quy định tại 7.4.4.

Đo độ hấp thụ của mỗi dung dịch, sử dụng nước làm dung dịch chuẩn và hiệu chỉnh các giá trị đối với dung dịch phospho bằng zero. Vẽ lại độ hấp thụ thực theo khối lượng phospho tính bằng microgam tính đến ba chữ số.

CHÚ THÍCH Giá trị độ hấp thụ thu được từ 100 µg phospho có thể hiệu chuẩn bằng  $0,870 \pm 0,03$ .

## 8 Biểu thị kết quả

### 8.1 Tính hàm lượng phospho

Hàm lượng phospho,  $w_p$ , tính bằng phần trăm khối lượng, tính đến sáu số thập phân đối với các hàm lượng nhỏ hơn 0,1 %, tính đến năm số thập phân đối với các hàm lượng trong khoảng từ 0,1 % đến 1 % và tính đến bốn số thập phân đối với các hàm lượng cao hơn 1 %, theo công thức.

$$w_p = \frac{m_1 f}{100 m_0 V} \quad (1)$$

trong đó

- $m_0$  khối lượng của phần mẫu thử (7.3), tính bằng gam;
- $m_1$  khối lượng phospho có trong phần mẫu thử lấy được tại 7.4.3 và xác định theo đường chuẩn, tính bằng microgam;

## TCVN 4656-1 : 2009

- $f$  hệ số pha loãng (lấy  $f = 10$  khi pha loãng dung dịch thử theo quy định tại 7.4.3.2, hoặc theo cách khác lấy  $f = 1$ );
- $V$  thể tích phần mẫu thử lấy tại 7.4.3, tính bằng mililit.

CHÚ THÍCH 11 Nếu hàm lượng asen trong mẫu lớn hơn 100  $\mu\text{g/g}$  và lớn hơn hai lần hàm lượng phospho, hiệu chỉnh giá trị phospho bằng cách lấy hàm lượng phospho tính được trừ đi 1 % hàm lượng asen.

### 8.2 Xử lý chung các kết quả

#### 8.2.1 Độ lặp lại và sai số cho phép

Độ chụm của phương pháp phân tích này được biểu thị bằng các phương trình hồi quy sau<sup>2</sup>:

$$r = 0,020\ 6\ X + 0,000\ 9 \quad (2)$$

$$P = 0,067\ 3\ X - 0,001\ 4 \text{ (giá trị tối thiểu: } 0,001\ 3) \quad (3)$$

$$\sigma_r = 0,007\ 3\ X + 0,000\ 3 \quad (4)$$

$$\sigma_L = 0,023\ 2\ X + 0,000\ 6 \text{ (giá trị tối thiểu: } 0,000\ 4) \quad (5)$$

trong đó

$X$  là hàm lượng phospho của mẫu thử đã sấy sơ bộ, biểu thị bằng phần trăm khối lượng, được tính như sau:

- dùng công thức (2) và (4) trong cùng phòng thí nghiệm: trung bình số học của kết quả song song;
- dùng công thức (3) và (5) giữa các phòng thí nghiệm: trung bình số học kết quả cuối cùng (8.2.3) của hai phòng thí nghiệm.

$r$  là sai số cho phép trong một phòng thí nghiệm (độ lặp lại);

$P$  là sai số cho phép giữa các phòng thí nghiệm;

$\sigma_r$  là độ lệch chuẩn trong cùng phòng thí nghiệm;

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

CHÚ THÍCH 12 Giá trị nhỏ nhất là giá trị của độ chụm thực tế, thu được từ chương trình thử nghiệm quốc tế, đối với mẫu thử có hàm lượng thấp nhất. Các giá trị như vậy là cần thiết khi áp dụng các công thức hồi quy tuyến tính có thể cho các giá trị độ chụm âm tính tại các nồng độ rất thấp.

---

<sup>2</sup> Các thông tin bổ sung được nêu trong Phụ lục B và C.

### 8.2.2. Chấp nhận kết quả phân tích

Kết quả nhận được đối với mẫu chuẩn được chứng nhận phải đảm bảo sao cho chênh lệch giữa kết quả này và giá trị chứng nhận của mẫu chuẩn là không đáng kể về mặt thống kê. Đối với mẫu chuẩn được chứng nhận đã phân tích tại ít nhất là 10 phòng thí nghiệm sử dụng phương pháp so sánh về cả độ chính xác và độ chụm, có thể sử dụng công thức sau để thử độ lớn của chênh lệch:

$$|A_c - A| \leq 2 \sqrt{\frac{s_{Lc}^2 + \frac{s_{wc}^2}{n_{wc}}}{N_c} + \sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} \quad (6)$$

trong đó

$A_c$  là giá trị chứng nhận;

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

$s_{Lc}$  là độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm của các phòng thí nghiệm đã tiến hành công nhận;

$s_{wc}$  là độ lệch chuẩn trong cùng phòng thí nghiệm của các phòng thí nghiệm đã tiến hành công nhận;

$n_{wc}$  là số lượng trung bình của các phép thử lặp lại trong các phòng thí nghiệm đã tiến hành công nhận;

$N_c$  là số các phòng thí nghiệm đã tiến hành công nhận;

$n$  là số lần thử lặp lại trên mẫu chuẩn (trong hầu hết các trường hợp  $n = 1$ );

$\sigma_L$  và  $\sigma_r$  như đã xác định trong 8.2.1.

Nếu thoả mãn điều kiện (6), tức là nếu vế trái của đẳng thức nhỏ hơn hoặc bằng vế phải thì hiệu  $|A_c - A|$  là không có ý nghĩa về mặt thống kê, còn trong các trường hợp khác thì nó có ý nghĩa về mặt thống kê.

Khi chênh lệch là có ý nghĩa, phải lặp lại phép phân tích đồng thời với phân tích của mẫu thử. Nếu chênh lệch vẫn là đáng kể, thì phải lặp lại quy trình, sử dụng mẫu chuẩn được chứng nhận khác của cùng loại quặng.

Khi khoảng của hai giá trị của mẫu thử nằm ngoài giới hạn của  $r$  tính theo phương trình (2) của 8.2.1 thì phải tiến hành một hoặc một số phép thử bổ sung theo sơ đồ nêu ở Phụ lục A, đồng thời với tiến hành phân tích mẫu chuẩn được chứng nhận của cùng loại quặng.

Khả năng chấp nhận các kết quả đối với mẫu thử trong mỗi trường hợp cần đối chiếu với khả năng chấp nhận các kết quả của mẫu chuẩn được chứng nhận.

**CHÚ THÍCH 13** Khi không có thông tin đầy đủ về mẫu chuẩn được chứng nhận phải sử dụng quy trình sau:

## TCVN 4656-1 : 2009

- a) Nếu các dữ liệu không đủ để đánh giá về độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm, bỏ biểu thức  $S_{wc}^2/n_{wc}$  và coi  $s_{Lc}$  là độ lệch chuẩn trung bình của các phòng thí nghiệm.
- b) Nếu việc chứng nhận chỉ do một phòng thí nghiệm thực hiện hoặc nếu kết quả giữa các phòng thí nghiệm là không có, thì không nên dùng chất này cho mục đích này. Trong trường hợp không thể tránh được, sử dụng công thức sau:

$$|A_c - A| \leq 2\sqrt{2\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} \quad (7)$$

### 8.2.3 Tính kết quả cuối cùng

Kết quả cuối cùng là trung bình số học của các giá trị phân tích được chấp nhận cho mẫu thử, hoặc cách khác được xác định theo quy định trong Phụ lục A, tính đến sáu số thập phân đối với hàm lượng phospho nhỏ hơn 0,1 % (khối lượng), tính đến năm số thập phân đối với hàm lượng phospho trong khoảng từ 0,1 % (khối lượng) đến 1 % (khối lượng) và tính đến bốn số thập phân đối với hàm lượng phospho lớn hơn 1 % (khối lượng).

Đối với hàm lượng phospho nhỏ hơn 0,1 % (khối lượng), giá trị tính toán đến sáu số thập phân được làm tròn đến số thập phân thứ tư như sau:

- a) khi số thập phân thứ năm nhỏ hơn 5 thì bỏ đi và giữ nguyên số thập phân thứ tư;
- b) khi số thập phân thứ năm bằng 5 và số thập phân thứ sáu khác 0, hoặc số thập phân thứ năm lớn hơn 5 thì tăng số thập phân thứ tư lên một đơn vị;
- c) khi số thập phân thứ năm bằng 5 và số thập phân thứ sáu bằng 0 thì bỏ số 5 và giữ nguyên số thập phân thứ tư khi nó là 0, 2, 4, 6 hoặc 8 và tăng lên một đơn vị khi nó là 1, 3, 5, 7 hoặc 9.

Bằng cách tương tự với các số thứ tự giảm đi một giá trị đối với hàm lượng phospho trong khoảng từ 0,1 % (khối lượng) đến 1 % (khối lượng) được làm tròn đến số thập phân thứ ba và với số thứ tự giảm hai giá trị đối với hàm lượng phospho lớn hơn 1 % (khối lượng) được làm tròn đến số thập phân thứ hai.

### 8.3 Tính hàm lượng phospho oxit

Hàm lượng phospho oxit được tính theo công thức sau:

$$w_{P_2O_5} (\%) = 2,291w_P (\%)$$

## 9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các thông tin sau:

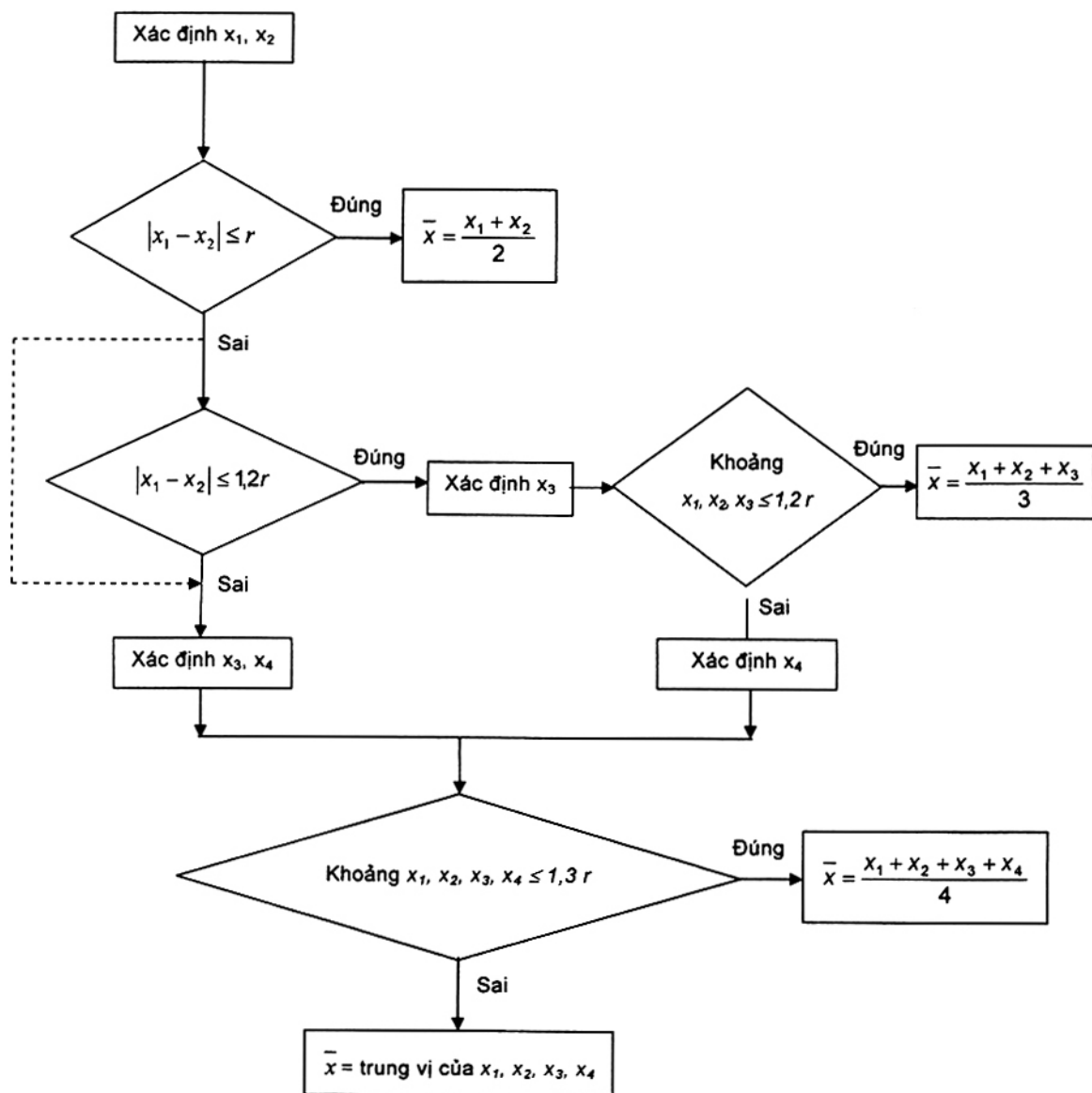
- a) tên và địa chỉ phòng thử nghiệm;

- b) ngày tháng báo cáo kết quả;
- c) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- d) các chi tiết cần thiết để nhận biết mẫu;
- e) kết quả phân tích;
- f) số tham chiếu của phiếu kết quả;
- g) bất kỳ các đặc điểm đã ghi nhận trong quá trình xác định, các thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này có thể ảnh hưởng đến kết quả của mẫu thử hoặc mẫu chuẩn được chứng nhận.

## Phụ lục A

(quy định)

## Sơ đồ quy trình chấp nhận giá trị phân tích đối với mẫu thử



$r$ : như xác định trong 8.2.1.

**Phụ lục B**

(tham khảo)

**Nguồn gốc của các phương trình độ lặp lại và sai số cho phép**

Các phương trình hồi quy trong 8.2.1 được rút ra từ những kết quả thử của chương trình phân tích quốc tế tiến hành trong năm 1986 thực hiện trên sáu mẫu quặng do 28 phòng thí nghiệm của 12 quốc gia khác nhau thực hiện.

Xử lý đồ thị các dữ liệu về độ chụm nêu trong Phụ lục C.

Các mẫu thử đã sử dụng được liệt kê trong Bảng B.1.

**CHÚ THÍCH**

14 Báo cáo của chương trình thử nghiệm quốc tế và phân tích thống kê các kết quả (tài liệu ISO/TC102/SC2 N 828, tháng 9/1986 và N 900, tháng 3/1988) được lưu tại Ban thư ký ISO/TC102/SC2 hoặc Ban thư ký ISO/TC102.

15 Phân tích thống kê được trình bày phù hợp với các nguyên tắc của TCVN 6910 (ISO 5725) *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp thử tiêu chuẩn bằng các phép thử giữa các phòng thí nghiệm..*

**Bảng B.1 – Hàm lượng phospho trong các mẫu thử**

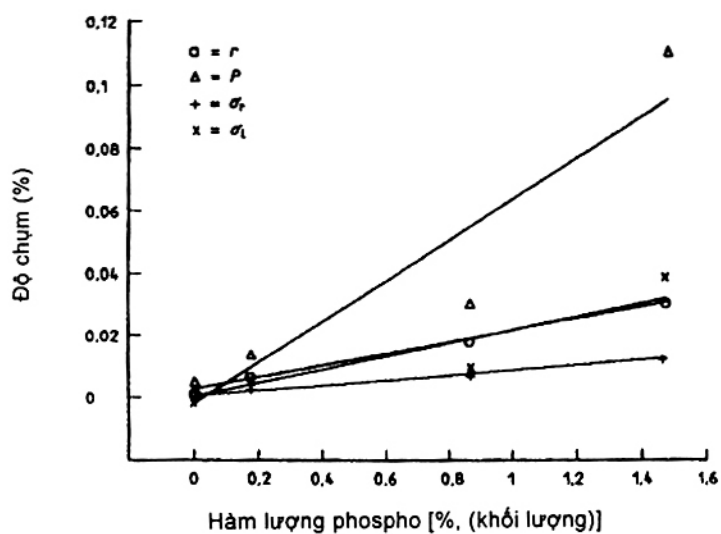
<b>Mẫu</b>	<b>Hàm lượng phospho % (khối lượng)</b>
Quặng cục vùng Damiper	0,003 5
Quặng vùng Brazin	0,006 0
Quặng Purpurerz	0,015 7
Cát chứa sắt Philipin	0,120
Quặng Thụy Điển KDF	0,864
Quặng Thụy Điển KD	1,47

**Phụ lục C**

(tham khảo)

**Các dữ liệu về độ chụm thu được từ chương trình phân tích quốc tế**

CHÚ THÍCH Hình C.1 là sự biểu thị bằng đồ thị các phương trình nêu trong 8.2.1.



**Hình 2 – Tương quan bình phương tối thiểu của độ chụm so với hàm lượng phospho X**

\_\_\_\_\_