

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 12000:2018

ASTM F2617-15

Xuất bản lần 1

**THÔNG TIN ĐỊA LÝ – LƯỢNG ĐO THỜI GIAN
VẬT LIỆU POLYME - XÁC ĐỊNH ĐỊNH TÍNH VÀ
ĐỊNH LƯỢNG CROM, BROM, CADIMI,
THỦY NGÂN VÀ CHÌ BẰNG PHÉP ĐO QUANG
PHỔ TIA X TÁN XẠ NĂNG LƯỢNG**

*Standard Test Method for Identification and Quantification of Chromium,
Bromine, Cadmium, Mercury, and Lead in Polymeric Material Using Energy
Dispersive X-ray Spectrometry*

HÀ NỘI - 2018

Lời nói đầu

TCVN 12000:2018 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM F 2617-15, Standard Test method for identification and quantification of chromium, bromine, cadmium, mercury and lead in polymeric material using energy dispersive X-ray spectrometry, với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM F 2617-15 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 12000:2018 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Vật liệu polyme - Xác định định tính và định lượng crom, brom, cađimi, thủy ngân và chì bằng phép đo quang phổ tia X tán xạ năng lượng

Standard Test method for identification and quantification of chromium, bromine, cadmium, mercury and lead in polymeric material using energy dispersive X-ray spectrometry

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp quang phổ huỳnh quang tia X tán xạ năng lượng để phát hiện và định lượng crom, brom, cađimi, thủy ngân và chì có trong các vật liệu polyme.

1.2 Tiêu chuẩn này không áp dụng để xác định tổng nồng độ của polybromit biphenyl (PBB), ete polybromit diphenyl (PBDE) hoặc crom hóa trị VI. Tiêu chuẩn này không được sử dụng để xác định hóa trị của nguyên tử hoặc ion.

1.3 Tiêu chuẩn này áp dụng cho khoảng nồng độ của crom, brom, cađimi, thủy ngân và chì có trong các vật liệu polyme từ 20 mg/kg đến xấp xỉ 1 % khối lượng vật liệu.

1.4 Tiêu chuẩn này áp dụng cho vật liệu polyme đồng thể.

1.5 Các giá trị được biểu thị theo hệ đơn vị SI. Các giá trị cho trong ngoặc đơn chỉ có tính chất tham khảo.

1.6 Tiêu chuẩn này không áp dụng để xác định định lượng các mẫu thử có một hoặc nhiều lớp phủ bề mặt trên bề mặt cần phân tích; tuy nhiên, vẫn có thể đưa ra các thông tin về định tính. Ngoài ra, mẫu thử có độ dày không đủ để phân tích tia X không được phủ trên mặt đối diện hoặc được gắn trên một chất nền.

1.7 *Tiêu chuẩn này không đề cập đến yếu tố an toàn, nếu có liên quan đến việc sử dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm thiết lập các thực hành an toàn và sức khỏe phù hợp và xác định khả năng áp dụng của các giới hạn quy định trước khi sử dụng.*

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 12000:2018

2.1 Tiêu chuẩn ASTM

ASTM D 883, *Terminology relating to plastics* (Thuật ngữ liên quan đến chất dẻo).

ASTM D 3641, *Practice for injection molding test specimens of thermoplastic molding and extrusion materials* (Hướng dẫn để phun đúc mẫu thử bằng vật liệu đúc và đùn bằng nhựa nhiệt dẻo).

ASTM D 4703, *Practice for compression molding thermoplastic materials into test specimens, plaques or sheets* (Hướng dẫn đúc nén vật liệu nhựa nhiệt dẻo trong mẫu thử, bản hoặc tấm).

ASTM D 6299, *Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance* (Hướng dẫn áp dụng phương pháp quản lý thống kê và kỹ thuật lập biểu đồ kiểm soát để đánh giá tính năng hệ thống đo phân tích).

ASTM E 29, *Practice for using significant digits in test data to determine conformance with specifications* (Hướng dẫn sử dụng các số ý nghĩa trong dữ liệu thử để xác định sự phù hợp với các yêu cầu kỹ thuật).

ASTM E 135, *Terminology relating to analytical chemistry for metals, ores and related materials* (Thuật ngữ liên quan đến hóa học phân tích kim loại, quặng và vật liệu liên quan).

ASTM E 177, *Practice for use of the terms precision and bias in ASTM test method* (Hướng dẫn sử dụng độ chụm và độ chệch trong các phương pháp ASTM).

ASTM E 691, *Practice for conducting an interlaboratory study to determine the precision of a test method* (Hướng dẫn triển khai nghiên cứu liên phòng để xác định độ chụm của phương pháp).

ASTM E 1361, *Guide for correction of interelement effects in X-ray spectrometric analysis* (Hướng dẫn điều chỉnh hiệu ứng interelement trong phân tích phổ tia X).

ASTM F 2576, *Terminology relating to declarable substances in materials* (Thuật ngữ liên quan đến các chất có thể công bố trong vật liệu).

3 Thuật ngữ và định nghĩa

3.1.1 Các thuật ngữ và định nghĩa áp dụng cho XRF, chất dẻo và chất có thể công bố được nêu trong ASTM E 135, ASTM D 883 và ASTM F 2576.

3.1.2

Tán xạ Compton (Compton scatter)

Quá trình tán xạ không đàn hồi của photon tia X qua bề mặt liên kết của chúng với các electron liên kết của một nguyên tử; quá trình này còn được gọi là tán xạ không liên kết.

3.1.3

Tán xạ Rayleigh (Rayleigh scatter)

Quá trình tán xạ đàn hồi của photon tia X qua bề mặt liên kết của chúng với các electron liên kết của một nguyên tử; quá trình này còn được gọi là tán xạ liên kết.

3.1.3.1 Thảo luận - Tốc độ đếm đo được của bức xạ tán xạ Rayleigh và Compton thay đổi tùy thuộc vào thành phần mẫu thử và do đó có thể được sử dụng để bù cho hiệu ứng nền. Có thể lựa chọn sử dụng tốc độ đếm đo được của tán xạ Compton theo cùng một cách như đối với tốc độ đếm đo được của một nguyên tố chuẩn nội. Ngoài ra, tốc độ đếm đo được của tán xạ Compton hoặc tỷ số giữa tán xạ Compton/Rayleigh có thể được gián tiếp sử dụng để ước lượng hệ số hấp thụ khối lượng hiệu quả của mẫu thử, thường được sử dụng để bù cho hiệu ứng nền. Khái niệm của các điều chỉnh dựa trên hiệu ứng tán xạ Compton đã được thảo luận như là một phần không bắt buộc của một vài lựa chọn hiệu chuẩn trong tiêu chuẩn này.

3.1.4

Model thông số đặc trưng (fundamental parameters (FP) model)

Một mẫu để hiệu chuẩn sự đáp ứng huỳnh quang tia X, bao gồm việc điều chỉnh các hiệu ứng nền, dựa trên lý thuyết mô tả về quy trình vật lý của sự tương tác giữa tia X với vật chất.

3.1.5

Vật liệu polyme đồng thể (homogeneous polymeric material)

Vật liệu polyme được coi là đồng thể đối với XRF, khi thành phần nguyên tố không phụ thuộc vào vị trí đo trên mẫu thử cũng như giữa các mẫu riêng rẽ được chuẩn bị từ cùng một vật liệu polyme.

3.1.6

Độ dày tới hạn (hoặc độ dày vô hạn) (infinite thickness or critical thickness)

Độ dày của mẫu thử khi mà tăng lên thì không làm tăng cường độ của tia X thứ cấp, do sự hấp thụ của nền polyme.

3.1.6.1 Thảo luận - Độ dày này thay đổi theo năng lượng tia X thứ cấp hoặc bước sóng.

3.2 Từ viết tắt

3.2.1 EDXRF – huỳnh quang tia X tán xạ năng lượng

3.2.2 FP – Thông số đặc trưng

3.2.3 PBB – Polybrominat biphenyl

3.2.4 PBDE – ete polybrominat diphenyl

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Mẫu thử tối ưu là một tấm hoặc đĩa nhẵn, rộng đủ lớn để che khoảng nhìn của quang phổ kế. Mẫu thử phù hợp có thể được cắt từ các tấm đùn hoặc đúc khuôn từ nhựa dạng hạt, dạng bột hoặc thanh.

4.2 Mẫu thử được đặt vào trong chùm tia X và vùng quang phổ thích hợp của chúng được đo để đưa ra các tốc độ đếm hoặc cường độ huỳnh quang của chì, thủy ngân, cadimi, crom và brom.

4.3 Máy quang phổ EDXRF được hiệu chuẩn theo một trong nhiều cách tiếp cận khác nhau, gồm các thông số đặc trưng và cấu tạo của đường cong kính hiển theo kinh nghiệm, với các hệ số ảnh hưởng theo kinh nghiệm hoặc theo lý thuyết, từ vật liệu polyme đối chứng được đo. Việc hiệu chuẩn có thể được tiến hành bởi nhà sản xuất hoặc người sử dụng.

4.4 Chọn các đường tia X đặc trưng phù hợp và điều kiện thử có thể thay đổi theo từng nguyên tố và với các yếu tố như cảm biến, khoảng nồng độ và các nguyên tố khác có mặt trong nền polyme.

5 Ý nghĩa và sử dụng

5.1 Tiêu chuẩn này được dùng để xác định crom, brom, cadimi, thủy ngân và chì trong vật liệu polyme đồng thể. Tiêu chuẩn này cũng có thể được dùng để xác minh sự phù hợp của sản phẩm được thử với các yêu cầu của nhà sản xuất. Thời gian đặc trưng của phép đo từ 5 phút đến 10 phút cho một mẫu, tùy thuộc vào nền mẫu thử và khả năng của máy quang phổ EDXRF.

6 Nhiễu

6.1 **Nhiễu phổ** - Hiện tượng nhiễu phổ do hoạt động của hệ thống cảm biến của máy quang phổ và do sự tán xạ tia X bởi mẫu thử, do mục tiêu thứ cấp hoặc một máy đơn sắc, nếu máy quang phổ có lắp đặt bộ phận này. Sự chồng lấn giữa các đường tia X phát ra từ các nguyên tố có trong mẫu thử là do khả năng phân giải hạn chế của hệ thống cảm biến. Tùy thuộc vào độ phân giải của hệ thống này, các peak của Zn, Br, Hg và Pb có thể chồng lấn lẫn nhau. Peak của Cd có thể chồng lấn lên peak của Ca, Sn hoặc các nguyên tố khác. Sự tương tác của các photon và electron bên trong hệ thống cảm biến dẫn đến gia tăng các peak bổ sung trong một phổ, được gọi là các peak escape và peak tổng. Các phương trình thông số đặc trưng yêu cầu tốc độ đếm đo được phải không bị hiệu ứng chồng lấn các đường. Một số tiếp cận theo kinh nghiệm đã có sự điều chỉnh hiện tượng chồng lấn đường trong các phương trình. Phần mềm của các nhà sản xuất có thể đưa ra các công cụ để bù lại phần peak bị chồng lấn, peak escape, peak tổng có trong phổ. Mức độ chồng lấn đường và phương pháp tốt nhất để tính hoặc điều chỉnh phải được xác minh trên các cơ sở riêng và phải được xem xét đến khi hiệu chuẩn thiết bị.

6.2 **Hiệu ứng nội nguyên tố** - Hiệu ứng nội nguyên tố nay còn gọi là hiệu ứng nền, tồn tại trong tất cả các nguyên tố là kết quả của sự hấp thụ tia X huỳnh quang (tia X thứ cấp) bởi các nguyên tử có trong mẫu thử. Sự hấp thụ giảm độ nhạy biểu kiến đối với nguyên tố. Ngược lại, nguyên tử hấp thụ tia X có thể phát ra tia X huỳnh quang, làm gia tăng độ nhạy biểu kiến đối với nguyên tố thứ hai. Các phương pháp toán học có thể được sử dụng để bù lại hiệu ứng nền. Một số quy trình điều chỉnh toán học thường hay được sử dụng bao gồm các xử lý FP toàn diện và mô hình toán học dựa trên các thuật toán hệ số tác động. Các hệ số tác động có thể được tính toán từ các nguyên tắc ban đầu hoặc từ dữ

liệu theo kinh nghiệm hoặc kết hợp của cả hai cách tiếp cận này. Nên tham vấn sổ tay phần mềm của máy quang phổ về thông tin các tiếp cận được cung cấp cùng với thiết bị. Tiếp cận bất kỳ đạt được độ chính xác phân tích cần thiết đều được chấp nhận. Các ví dụ về hiệu ứng nội nguyên tố thông thường được liệt kê trong Bảng 1.

Bảng 1 – Ảnh hưởng của hiệu ứng nội nguyên tố thường gặp trong chất dẻo gia công

Nguyên nhân	Hiệu ứng
Hấp thụ bởi Cl trong PVC	Độ nhạy của tất cả các chất phân tích giảm khi so sánh với khi chúng xuất hiện ở cùng một nồng độ trong polyolefin
Polyme có cùng thành phần nhưng khác nhau về nồng độ tương đối của H và C	Tỷ lệ C/H giữa các chất hiệu chuẩn và mẫu khác nhau có thể dẫn đến độ chệch khoảng một vài phần trăm (tương đối)
Các nguyên tố B, N, O và F không đo được có trong nền của polyme, ví dụ amit, florinat và hợp chất terephthalat	Nếu nồng độ không giống với nồng độ chất hiệu chuẩn, nồng độ thực của các nguyên tố này có thể gây ra những thay đổi đáng kể trong cả độ nhạy biểu kiến và tốc độ đếm nền
Hấp thụ bởi các nguyên tố có trong hợp chất chống cháy như PBB, PBDE và Sb_2O_3	Giảm độ nhạy biểu kiến đối với tất cả các chất phân tích
Hấp thụ bởi Na, P, S, Ca, Ti, Zn, Mo, Sn, Ba và các nguyên tố khác có trong chế phẩm như các chất độn hoặc phụ gia	Giảm độ nhạy biểu kiến đối với tất cả các chất phân tích

Bảng 2 - Đường tia X khuyến cáo cho các chất phân tích riêng

Chất phân tích	Đường ưu tiên	Đường thứ cấp
Crom, Cr	K-L _{2,3} ($K\alpha_{1,2}$)	
Brom, Br	K-L _{2,3} ($K\alpha_{1,2}$)	K-M _{2,3} ($K\beta_{1,3}$)
Cadimi, Cd	K-L _{2,3} ($K\alpha_{1,2}$)	K-M _{2,3} ($K\beta_{1,3}$)
Thủy ngân, Hg	L ₃ -M _{4,5} ($L\alpha_{1,2}$)	
Chì, Pb	L ₂ -M ₄ ($L\beta_1$)	L ₃ -M _{4,5} ($L\alpha_{1,2}$)

7 Thiết bị, dụng cụ

7.1 Máy quang phổ EDXRF, được thiết kế để phân tích huỳnh quang tia X với lựa chọn bức xạ tán xạ năng lượng. Máy quang phổ có lắp các giá giữ mẫu thử và một buồng chứa mẫu. Có thể sử dụng máy quang phổ EDXRF bất kỳ nếu nó được thiết kế với các đặc điểm sau.

7.1.1 Nguồn kích thích tia X, có khả năng kích thích các đường được khuyến nghị như nêu trong Bảng 2, thường là một ống tia X.

TCVN 12000:2018

7.1.2 **Cảm biến tia X**, có độ phân giải năng lượng thích hợp để phân giải các đường được khuyến nghị như nêu trong Bảng 2. Độ phân giải năng lượng tốt hơn 250 eV tại Mn K-L_{2,3} (K_α) là phù hợp.

7.1.3 **Hệ thống điện tử xử lý dữ liệu và đặt chế độ tín hiệu**, bao gồm phương trình đếm tia X và quá trình tạo peak.

7.2.2 **Các đặc điểm máy quang phổ và phụ kiện sau có thể tùy chọn:**

7.2.1 **Lọc chùm tia**, sử dụng để lãng độ nhạy của nguồn kích thích và giảm tốc độ đếm nền.

7.2.2 **Các mục tiêu thứ cấp**, sử dụng để tạo ra bức xạ bán đơn sắc, tăng cường độ nhạy đối với các đường tia X đã chọn và để giảm nền phổ đối với các giới hạn phát hiện được cải thiện. Việc sử dụng bức xạ đơn sắc cũng giúp đơn giản hóa các tính toán FP.

7.2.3 **Bộ phận quay mẫu**, làm giảm ảnh hưởng của sự không đồng đều bề mặt mẫu thử.

7.2.4 **Bơm chân không**, đối với các độ nhạy được cải thiện của số nguyên tử 20 (Ca) hoặc thấp hơn, đường quang tia X có thể được hút chân không bằng một bơm cơ học.

7.2.5 **Thổi khí heli**, đối với các độ nhạy được cải thiện của số nguyên tử 20 (Ca) hoặc thấp hơn, đường quang tia X có thể sẽ tuôn ra cùng với heli.

7.3 **Mẫu kiểm soát điều chỉnh độ trôi**, do sự không ổn định của hệ thống đo, độ nhạy và nền của máy quang phổ có thể trôi theo thời gian. Có thể sử dụng mẫu kiểm soát điều chỉnh độ trôi để điều chỉnh hiện tượng này. Các mẫu kiểm soát điều chỉnh độ trôi tối ưu là các vật liệu bền, ổn định với thời gian và được cho tiếp xúc lặp đi lặp lại với tia X [Chú thích 1].

CHÚ THÍCH 1 Mẫu kiểm soát điều chỉnh độ trôi phù hợp có thể là các mẫu hạt nóng chảy có chứa các nguyên tố tương ứng (Cr, Br, Cd, Hg và Pb) hoặc các nguyên tố có huỳnh quang với năng lượng giống như của các nguyên tố quan tâm.

8 Thuốc thử và vật liệu

8.1 **Độ tinh khiết của thuốc thử** - Sử dụng thuốc thử cấp hóa chất phân tích trong tất cả các phép thử. Trừ khi có quy định khác, tất cả các thuốc thử phải tuân theo các yêu cầu của Ủy ban thuốc thử phân tích của hiệp hội hóa học mỹ (ASC) khi có thể có các yêu cầu như vậy. Các thuốc thử cấp độ khác có thể được sử dụng nếu được chứng minh rằng có độ tinh khiết thích hợp để sử dụng mà không ảnh hưởng đến độ chính xác của phép xác định. Các thuốc thử được sử dụng bao gồm tất cả các vật liệu dùng để chuẩn bị vật liệu tham chiếu và làm sạch mẫu thử.

8.2 **Thuốc thử:**

8.2.1 Isopropanol hoặc etanol.

8.2.2 Axit nitric (HNO₃).

8.2.3 Hexan.

8.2.4 Nước khử ion.

8.3 **Găng tay**, nên sử dụng găng tay cotton dùng một lần để cầm vật liệu tham chiếu và các mẫu thử khác để giảm thiểu nhiễm bẩn.

8.4 Các phương tiện bảo vệ cá nhân thích hợp để thao tác xử lý với các thuốc thử.

8.5 Vật liệu đối chứng

8.5.1 Vật liệu đối chứng polyme từ nguồn các viện đo lường và ngoài thị trường. Một số ở dạng đĩa và một số ở dạng hạt hoặc thanh đùn.

8.5.2 Vật liệu đối chứng có thể được chuẩn bị bằng cách cho thêm một lượng hợp chất tinh khiết hoặc các phụ gia (hoặc cả hai) với một vật liệu nền polyme thích hợp. Nên làm vật liệu đối chứng sử dụng cùng một polyme cơ sở như của mẫu cần xác định.

8.5.2.1 Trộn đều các thành phần được yêu cầu để có sự đồng nhất tối ưu. Có thể chọn cách nghiền, melt-blending, đùn lặp lại và hòa tan bằng dung môi.

8.5.2.2 Nồng độ nguyên tố có thể được tính toán từ nồng độ và công thức phân tử của hợp chất và phụ gia được sử dụng.

8.5.2.3 Thành phần nguyên tố của vật liệu đối chứng được chuẩn bị bởi người sử dụng phải được xác nhận lại bằng một hoặc nhiều phương pháp phân tích độc lập.

8.6 Mẫu kiểm soát chất lượng

8.6.1 Để đảm bảo chất lượng của các kết quả, phân tích các mẫu kiểm soát chất lượng tại thời điểm bắt đầu và khi kết thúc từng mẻ mẫu thử hoặc sau một số lượng nhất định mẫu thử nhưng ít nhất là theo từng ngày vận hành. Nếu có thể, mẫu QC phải đại diện được cho mẫu đặc trưng được phân tích. Vật liệu phải đồng nhất và ổn định dưới các điều kiện lưu giữ xác định. Phải luôn sẵn có một nguồn cung cấp dồi dào vật liệu mẫu QC tương ứng với khoảng thời gian sử dụng đã định.

9 Các nguy cơ

9.1 Phải tuân thủ các tiêu chuẩn về an toàn và sức khỏe nghề nghiệp đối với việc sử dụng tia X và bức xạ ion. Nên tuân thủ theo các thực hành chuẩn được nêu trong các tài liệu của nhà sản xuất. Các hướng dẫn đối với các quy trình vận hành an toàn cũng được nêu trong sổ tay và các ấn bản của nhà sản xuất thiết bị. Có thể tham khảo các thông tin từ các sổ tay an toàn bức xạ.

9.2 **CẢNH BÁO** - Cần có những lưu ý thích hợp khi làm việc với các nguyên tố và hợp chất của crom, brom, cadimi, thủy ngân và chi khi tạo hỗn hợp polyme và hạt nóng chảy.

10 Chuẩn bị mẫu thử

10.1 Từ polyme được thử, lấy một mẫu phẳng và nhẵn, có kích thước đủ lớn để che phủ vùng quan sát của máy quang phổ [Chú thích 2]. Các mẫu thử không được có các lỗ rỗng trong vùng được đo.

TCVN 12000:2018

Tốt nhất mẫu thử phải có độ dày tối hạn [Chú thích 3] hoặc có cùng độ dày với vật liệu đối chứng. Độ dày tối thiểu được khuyến nghị là 2 mm (0,08 in.) [Chú thích 4].

10.1.1 Các mẫu thử được lấy trực tiếp từ các thành phần đúc của một sản phẩm có thể được phân tích mà không cần thay đổi miễn là chúng có đặc tính hình học và bề mặt phù hợp. Uốn cong quá mức hoặc làm nhẵn bề mặt xử lý sẽ tác động đến kết quả phân tích.

10.1.2 Nén hoặc đúc phun - Các mẫu có thể được đúc nén từ thanh, hạt hoặc bột. Hướng dẫn chung cho quá trình đúc có thể tham khảo trong ASTM D 4703 đối với đúc nén và ASTM D 3641 đối với đúc phun. Các điều kiện riêng cho các mẫu đúc có thể theo các yêu cầu kỹ thuật vật liệu phù hợp, nếu có thể theo khuyến cáo của nhà sản xuất hoặc kinh nghiệm trước đây. Chọn lọc các điều kiện để chế tạo được bề mặt phẳng nhẵn không có lỗ rỗng. Ví mẫu thử sẽ không được sử dụng cho phép thử cơ học, tốc độ làm mát và gia nhiệt được quy định với một số vật liệu không quan trọng.

10.1.3 Có thể thu được các mẫu thử bằng cách cắt, đột hoặc dập từ các tấm vật liệu. Khi phân tích các tấm và màng mỏng, có thể xếp chồng các lớp màng có thành phần giống nhau để thu được độ dày mẫu yêu cầu. Cần thận để các lớp tiếp xúc hoàn toàn với nhau dọc theo diện tích quan sát trong máy quang phổ và không có không khí bị bẫy ở giữa các lớp.

10.1.4 Các mẫu không được có lớp phủ cũng như không được kết dính với một vật liệu nền nếu như mẫu thử mỏng hơn độ dày tối hạn đối với các tia X của chùm tia đầu tiên, nghĩa là từ nguồn tia X.

10.2 Trước khi đo, các mẫu polyme phải được rửa sạch bằng các dung môi thích hợp [Chú thích 5]. Nhìn chung các chất không phải dung môi đối với polyme đang nghiên cứu là phù hợp. Có thể sử dụng các hóa chất làm sạch sau.

10.2.1 Isopropan hoặc etanol, để loại bỏ các chất nhiễm bẩn/hydrophobic không phân cực (ví dụ, mỡ)

10.2.2 Dung dịch HNO₃ 5 % trong nước khử ion, dùng để loại bỏ các chất nhiễm bẩn phân cực/hydrophilic (ví dụ, muối và hầu hết các chất (tháo khuẩn)).

10.2.3 Hexan, dùng để làm sạch mẫu polyamit và polyeste.

10.3 Cần thận khi cầm mẫu sao cho dầu và muối từ da không làm nhiễm bẩn các vị trí trên mẫu mà sẽ được đặt vào đường đi của chùm tia trong máy quang phổ. Nên sử dụng găng tay cotton.

CHÚ THÍCH 2 Tham khảo Phụ lục X1 về kỹ thuật thao tác với mẫu.

CHÚ THÍCH 3 Các vật liệu có nền là các nguyên tố số nguyên tử thấp như vật liệu polyme thường thể hiện khả năng hấp thụ tia X tương đối thấp. Điều này dẫn đến yêu cầu mẫu thường phải dày hơn một vài milimét, tùy thuộc vào năng lượng tia X được đo và thành phần của nền. Cấu tạo hình học của thiết bị sử dụng cũng có tác động đến điều này. Thường hay sử dụng mẫu thử dày 2 mm; tuy nhiên, một số phòng thử nghiệm sử dụng mẫu dày hơn hoặc mỏng hơn (ví dụ, mẫu dày 6 mm thường tiếp cận gần hơn với độ dày tối hạn). Sự thuận lợi khi chế tạo các đĩa có độ dày bằng nhau đối với tất cả các mẫu thử thay cho độ dày tối hạn có thể là một yếu tố mà người sử dụng cần xem xét. Nhìn chung, có thể thu được các kết quả chính xác hơn khi vật liệu đối chứng và vật liệu chưa biết có độ dày tối hạn hoặc độ dày bằng nhau.

CHÚ THÍCH 4 Mức biến thiên 10 % độ dày tương đối ở độ dày 2 mm đã thấy cho kết quả tốc độ đếm khác nhau từ 5 % đến 10 %. Trong một số trường hợp, ảnh hưởng của các kết quả gây ra bởi biến thiên độ dày có thể được điều chỉnh bằng phần mềm của nhà sản xuất thiết bị hoặc bằng cách hiệu chuẩn, hoặc cả hai.

CHÚ THÍCH 5 Làm sạch các vật liệu đối chứng có thể làm mất hiệu lực của việc chứng nhận. Người sử dụng nên tham khảo các chứng nhận về phân tích hoặc liên hệ với người cung cấp vật liệu đối chứng để được hướng dẫn.

11 Chuẩn bị thiết bị, dụng cụ

11.1 Để thiết bị XRF ổn định vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

11.2 Thực hiện theo khuyến cáo của nhà sản xuất [Chú thích 6] và cài đặt các điều kiện đo (điện áp kích thích ống tia X, dòng điện của ống, bộ phận lọc v.v...) để đo tốc độ đếm của các đường ưu tiên của crom, brom, cadimi, thủy ngân và chì như nêu trong Bảng 2).

11.3 Nếu có thể, đo bức xạ tán xạ Compton gây ra bởi sự tán xạ các đường đặc tính ống tia X từ mẫu [Chú thích 7].

11.4 Tính thời gian đo tối thiểu dẫn đến sai số thống kê lớn nhất (%CSE) mà nhỏ hơn 5 % đối với một mẫu có chứa xấp xỉ 100 mg/kg chất phân tích. Thời gian đếm yêu cầu có thể được tính toán theo công thức (1):

$$\%CSE = 100/\sqrt{(R \times t)} \quad (1)$$

Trong đó

R là tốc độ đếm (tính bằng số lần đếm/s)

t là thời gian đếm, tính bằng s.

11.4.1 Tích R và t tương đương với diện tích bên dưới pic trong giá trị đo EDXRF. Thời gian này tương ứng với thời gian đo của nhiều hơn 400 lần đếm. Toàn bộ thời gian đo không được vượt quá 20 min cho mỗi mẫu [Chú thích 8].

11.5 Đảm bảo rằng phần mềm loại được pic thoát và pic tổng ra khỏi phổ.

11.6 Đảm bảo rằng phần mềm trừ đi phần nền của phổ. Đối với các vật liệu có số nguyên tử thấp, cần thiết phải trừ khi nền để bù vào sự thay đổi của các nền. Mục tiêu của phép đo là xác định tốc độ đếm sử dụng phổ thư viện hoặc sự tháo cuộn, có thể có sự bù trừ nền, trong trường hợp không yêu cầu riêng sự bù trừ nền.

CHÚ THÍCH 6 Nhiều máy quang phổ sử dụng các điều kiện đo được định sẵn bởi nhà sản xuất. Người sử dụng được khuyến cáo nên xác nhận lại các thiết bị đã được định sẵn phù hợp với tiêu chuẩn này.

CHÚ THÍCH 7 Vùng nền từ 23,5 đến 23,7 keV có thể được sử dụng thay cho bức xạ tán xạ Compton. Tùy thuộc vào vật liệu anot của ống tia X (hoặc mục tiêu thứ cấp), bức xạ tán xạ Compton có thể quan sát được. Ví dụ anot của ống có Mo, Ag, Rh thể hiện rõ bức xạ đáy K bị tán xạ Compton, trong khi tán xạ Compton sử dụng ống có

anot là Cr hoặc Ti thường ít hoặc không được sử dụng với mục đích điều chỉnh nền. Trong các trường hợp này việc sử dụng vùng nền chỉ là một lựa chọn. Ông có anot là Mo, Rh hoặc Ag phải được vận hành ở điện áp vượt quá 28 kV để sinh ra đường dây K và có pic tán xạ Compton mạnh.

CHÚ THÍCH 8 Các vật liệu polyme bị phá hủy bởi bức xạ ion. Độ nhạy phá hủy thay đổi nhiều giữa các polyme thông thường. Người sử dụng được khuyến cáo nên giữ thời gian đo càng ngắn càng tốt và để tránh đo lặp lại chỉ một mẫu.

12 Hiệu chuẩn

12.1 Hiệu chuẩn - Khi hiệu chuẩn sử dụng một trong các phương pháp hiệu chuẩn sau: hiệu chuẩn theo lý thuyết hoặc hiệu chuẩn FP. Cả hai phương pháp dựa trên việc sử dụng một bộ các chuẩn hoặc vật liệu đối chứng hoặc cả hai (xem 8.5) [Chú thích 9].

12.2 Hiệu chuẩn theo kinh nghiệm - Chuẩn bị hoặc lấy một bộ các mẫu hiệu chuẩn bao trùm một khoảng nồng độ quan tâm của từng chất phân tích được chuẩn bị trên nền quan tâm, gồm cả các nhiễu được mô tả trong Điều 6. Các chuẩn chứa chất phân tích phức hợp được ưu tiên hơn. Quan trọng là phải có các chuẩn có nồng độ thay đổi độc lập so với mẫu khác và khoảng nồng độ mong muốn trong mẫu chưa biết. Để đưa vào thực tế, tránh có các mối liên quan bằng cách đảm bảo rằng các nồng độ của chất phân tích khác nhau không thay đổi theo phần tỷ lệ với chất khác trong vật liệu đối chứng. Đảm bảo rằng nồng độ thấp của một chất phân tích được kết hợp với nồng độ cao của một chất phân tích khác. Quan trọng phải sẵn có một vài chuẩn đối với mỗi chất phân tích khi sử dụng phương pháp hiệu chuẩn theo kinh nghiệm để đưa ra mức độ độc lập vừa phải nhằm xác định hệ số tác động theo lý thuyết cũng như độ dốc và giao điểm của đường cong hiệu chuẩn. Trong cách tiếp cận theo kinh nghiệm, hệ số tác động có thể được xác định từ lý thuyết (sử dụng FP), từ đó có thể giảm số lượng chuẩn yêu cầu.

12.2.1 Đặt từng mẫu thử chuẩn vào chùm tia X và đo tốc độ đếm của từng nguyên tố, sử dụng các điều kiện đo được chọn từ Điều 11.

12.2.2 Đo từng chuẩn ít nhất hai lần, nên thực hiện với hai mẫu được chuẩn bị riêng.

12.2.3 Đối với từng chất phân tích, thực hiện theo hướng dẫn của nhà sản xuất để thiết lập đường hồi quy của tốc độ đếm với nồng độ.

12.2.3.1 Trước tiên có thể lựa chọn tốc độ đếm thực được chia bởi tốc độ đếm tán xạ Compton của mẫu thử (hoặc tốc độ đếm nền nếu không đo được tán xạ Compton).

12.2.4 Đưa các hiệu ứng nội nguyên tố quan trọng (xem 6.2) vào mô hình hồi quy bằng cách sử dụng các hệ số tác động.

12.2.5 Nếu các lựa chọn (phương án) chạy phổ không tính đến các điều chỉnh chồng lấn peak thì phải tính các điều chỉnh này trong mô hình hồi quy.

12.3 Hiệu chuẩn FP

12.3.1 Quy trình điều chỉnh nền bằng FP dựa trên các mô tả toán học của các tác động quan trọng nhất giữa photon tia X và vật chất. Việc hiệu chuẩn với FP có thể thực hiện bằng cách sử dụng rất ít chuẩn vì các thông số được xác định chỉ có độ dốc và giao điểm của đường cong hiệu chuẩn. Ít nhất phải có một chuẩn với mỗi chất phân tích. Các điều chỉnh đối với hiệu ứng nội nguyên tố được lấy theo lý thuyết.

12.3.2 Đặt từng mẫu chuẩn vào chùm tia X và đo tốc độ đếm của từng nguyên tố sử dụng điều kiện đo trong Điều 11.

12.3.3 Đo từng chuẩn ít nhất hai lần, nên thực hiện với hai mẫu được chuẩn bị riêng.

12.3.4 Đối với từng chất phân tích, thực hiện theo hướng dẫn của nhà sản xuất để thiết lập đường hồi quy của tốc độ đếm với nồng độ.

12.3.5 Nếu các lựa chọn (phương án) chạy phổ không tính đến các điều chỉnh chồng lấn peak thì phải tính các điều chỉnh này trong mô hình hồi quy. Các tiếp cận FP được dự đoán trên cơ sở giả thiết rằng dữ liệu tốc độ đếm đã được thiết lập để loại bỏ nhiễu nền và nhiễu phổ.

12.3.6 Phương pháp FP thường yêu cầu tổng cộng các thành phần được tính toán của một mẫu là 100%. Thông thường các kết quả được cải thiện khi nền của mẫu thử được làm mẫu là hợp chất của H, C, N và O xấp xỉ với thành phần thực của polyme.

12.3.7 Có thể lựa chọn kết luận của tốc độ đếm bức xạ tán xạ Compton (hoặc tỷ lệ bức xạ tán xạ Compton/Rayleigh) trong thuật toán FP có thể được sử dụng để bù trừ hiệu ứng nền gây ra bởi các nguyên tố mẫu không thể đo trực tiếp.

12.4 Xác minh việc hiệu chuẩn

12.4.1 Xác minh việc hiệu chuẩn bằng cách phân tích một hoặc nhiều vật liệu đối chứng, tốt nhất là polyme giống với vật liệu sẽ được phân tích. Đo vật liệu đối chứng ngay lập tức sau khi hoàn thành một hiệu chuẩn theo kinh nghiệm hoặc hiệu chuẩn thông số đặc trưng (FP). Khi sử dụng các hệ thống đã được hiệu chuẩn trước, chạy các vật liệu đối chứng trước khi đo chất chưa biết ngay lần đầu. Nồng độ được xác định từ các phép đo này phải thống nhất với các giá trị (được chứng nhận) đã biết [Chú thích 9].

12.5 Kiểm soát sự trôi và mẫu kiểm soát chất lượng:

12.5.1 Khi sử dụng hiệu chuẩn trôi, đo tốc độ đếm của mẫu kiểm soát điều chỉnh sự trôi theo cùng một cách giống như các chất hiệu chuẩn loại trừ thời gian đếm. Thành phần của mẫu kiểm soát và thời gian đếm đối với phép đo của một mẫu kiểm soát phải được tối ưu để đạt được ít nhất 2500 lần đếm cho mỗi nguyên tố với % CSE = 2.

12.5.2 Sau khi xác minh việc hiệu chuẩn lần đầu tiên, người sử dụng có thể thực thi một biểu đồ kiểm soát, sử dụng một hoặc nhiều mẫu kiểm soát chất lượng. Khi sử dụng biểu đồ kiểm soát chất lượng,

TCVN 12000:2018

đo các mẫu kiểm soát giống như mẫu hiệu chuẩn. Tại cùng điểm này, đo từng mẫu QC ít nhất bảy lần. Sử dụng dữ liệu này để xây dựng biểu đồ kiểm soát. Độ lặp lại của dữ liệu mẫu QC phải được kiểm tra lại với độ chụm trong 16.1.1 để đảm bảo sự thực hiện của phòng thử nghiệm so sánh được với độ lặp lại được thiết lập trong quá trình phê chuẩn tiêu chuẩn này. Phân tích các kết quả từ mẫu thử phải được tiến hành theo ASTM D 6299 hoặc quy trình kiểm soát riêng trong phòng thử nghiệm. Khi kết quả mẫu QC chỉ ra rằng phòng thử nghiệm ở ngoài kiểm soát, ví dụ vượt ra ngoài giới hạn kiểm soát của phòng thử nghiệm thì cần phải có hành động điều chỉnh.

CHÚ THÍCH 9 Nhiều máy quang phổ được hiệu chuẩn bởi nhà sản xuất. Người sử dụng phải xác nhận rằng thiết bị đã hiệu chuẩn trước phù hợp với tiêu chuẩn này.

13 Cách tiến hành

13.1 Điều hòa

13.1.1 Nên lưu mẫu thử ở cùng điều kiện với vật liệu đối chứng để tránh những sai khác đáng kể của các thông số môi trường như nhiệt độ, độ ẩm và hàm lượng ẩm. Ví dụ polyamit hấp thụ hàm lượng ẩm tương đối cao từ môi trường xung quanh và sai lệch về hàm lượng ẩm giữa vật liệu đối chứng và vật liệu chưa biết có thể dẫn đến các kết quả sai lệch. Mức độ của ảnh hưởng này chưa được nghiên cứu và vẫn chưa được biết rõ.

13.2 Đo các mẫu chưa biết

13.2.1 Để thiết bị ổn định theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

13.2.2 Đặt mẫu thử vào thiết bị và thực hiện phép đo theo các điều kiện đã chọn trong Điều 12.

13.2.3 Lập phổ theo quy trình tương tự đã chọn trong Điều 11 và 13, gồm quy trình xử lý peak escape, peak tổng, mô hình và loại trừ nền và chồng lấn phổ.

13.3 Mẫu kiểm soát chất lượng

13.3.1 Khi sử dụng mẫu kiểm soát chất lượng (QC), đo chúng trước khi đo mẫu chưa biết bất kỳ [Chú thích 10].

13.3.2 Để đảm bảo chất lượng của kết quả, phân tích vật liệu đối chứng bổ sung khi bắt đầu và khi kết thúc một mẻ mẫu thử hoặc sau một số lượng nhất định các mẫu thử nhưng ít nhất một lần mỗi ngày vận hành.

13.3.3 Việc phân tích các kết quả từ các mẫu thử này phải được thực hiện theo D6299 hoặc quy trình riêng của phòng thử nghiệm. Khi kết quả của mẫu QC chỉ ra rằng phòng thử nghiệm ở ngoài kiểm soát, ví dụ vượt ra ngoài giới hạn kiểm soát của phòng thử nghiệm thì cần phải có hành động điều chỉnh.

13.4 Điều chỉnh trôi

13.4.1 Khi sử dụng điều chỉnh trôi, đo mẫu kiểm soát điều chỉnh trôi trước khi phân tích mẫu. Bằng cách so sánh tốc độ đếm hiện tại của kiểm soát điều chỉnh trôi với tốc độ đếm tại thời điểm hiệu chuẩn

có thể tính toán được hệ số điều chỉnh, sau đó được sử dụng để điều chỉnh hiện tượng trôi bất kỳ của độ nhạy. Nên sử dụng quy trình điều chỉnh trôi của nhà sản xuất thiết bị.

13.4.2 Điều chỉnh trôi thường được thực hiện tự động trong phần mềm của nhà sản xuất thiết bị mặc dù việc hiệu chuẩn có thể thực hiện bằng tay. Đối với thiết bị tia X có độ ổn định cao, mức độ của hệ số điều chỉnh trôi có thể không khác nhiều.

CHÚ THÍCH 10 Việc xác nhận sự kiểm soát hệ thống bằng cách sử dụng mẫu QC và biểu đồ kiểm soát được đặc biệt khuyến dùng.

14 Tính toán

14.1 Sử dụng tốc độ đếm đối với một mẫu và hiệu chuẩn được thiết lập theo Điều 12, tính toán kết quả theo mg/kg (ppm). Thông thường, các tính toán này có thể được thực hiện bằng phần mềm của thiết bị.

15 Báo cáo thử nghiệm

15.1 Báo cáo thử nghiệm bao gồm các thông tin sau.

15.1.1 Nhận biết đầy đủ về mẫu. Nhận biết này có thể khác nhau tùy theo hướng dẫn của công ty và mục đích thử.

15.1.2 Ngày và thời gian thử.

15.1.3 Kết quả của phép thử chính xác đến 0,1 mg/kg đối với nồng độ nhỏ hơn 50 mg/kg và đến 1 mg/kg đối với nồng độ lớn hơn. Thực hiện theo quy trình tương ứng trong E29.

15.1.4 Viện dẫn tiêu chuẩn này.

15.1.5 Nguồn gốc của mẫu.

15.1.6 Mô tả về loại mẫu: ví dụ, dạng đĩa, hạt v.v...

15.1.7 Mô tả về việc chuẩn bị mẫu.

15.1.8 Sai khác so với tiêu chuẩn này, nếu có.

16 Độ chụm và độ chệch

16.1 Độ chụm của phương pháp thử này dựa trên thử nghiệm liên phòng tiến hành theo tiêu chuẩn này, thực hiện năm 2012. Mười lăm phòng thử nghiệm đã tham gia, thử cho bốn loại polyme khác nhau ở cả dạng đĩa và dạng hạt. Các phòng tham gia báo cáo nồng độ nguyên tố thu được theo một hoặc nhiều kỹ thuật phân tích sau: thiết bị để bàn, thiết bị cầm tay hoặc thiết bị đặt trên sàn phân cực. Do số lượng giới hạn các phòng tham gia, dữ liệu thống kê của thiết bị XRF đặt trên sàn phân cực chỉ để tham khảo trong Phụ lục X2. Tất cả các phân tích được thiết kế báo cáo năm kết quả song song với

TCVN 12000:2018

mỗi vật liệu trong nghiên cứu này. Quy trình thử nghiệm được thực hiện theo ASTM E 691; chi tiết được nêu trong báo cáo F40-1005 của ASTM.

16.1.1 Độ lặp lại (r) - Sai khác giữa các kết quả lặp lại thu được từ cùng một người thực hiện trong phòng thí nghiệm, áp dụng cùng phương pháp, cùng thiết bị dưới các điều kiện vận hành không đổi trên vật liệu thử tương đương trong các khoảng thời gian ngắn, ở điều kiện vận hành thông thường và có điều chỉnh của phương pháp thử, vượt quá các giá trị sau chỉ trong 1 trường hợp của 20 trường hợp.

16.1.1.1 Độ lặp lại có thể được hiểu là sai khác lớn nhất giữa hai kết quả, thu được dưới các điều kiện lặp lại, được chấp nhận là đáng tin cậy do các nguyên nhân ngẫu nhiên trong hoạt động thông thường và hoạt động có điều chỉnh của phương pháp thử.

16.1.1.2 Giới hạn độ lặp lại được nêu trong Bảng 3 đến Bảng 12.

16.1.2 Độ tái lập (R) - Sai khác giữa hai kết quả riêng lẻ và độc lập thu được bởi hai người thực hiện khác nhau, áp dụng cùng phương pháp trong phòng thử nghiệm khác nhau, sử dụng thiết bị khác nhau trên vật liệu thử tương đương, trong thời gian dài ở điều kiện vận hành thông thường và có điều chỉnh phương pháp thử, vượt quá các giá trị sau chỉ trong 1 trường hợp của 20 trường hợp.

16.1.2.1 Độ tái lập có thể được hiểu là sai khác lớn nhất giữa hai kết quả thu được dưới các điều kiện tái lập, được chấp nhận là đáng tin cậy do các nguyên nhân ngẫu nhiên trong hoạt động thông thường và hoạt động có điều chỉnh của phương pháp thử.

16.1.2.2 Giới hạn độ tái lập được nêu trong Bảng 3 đến Bảng 12.

16.1.3 Thuật ngữ giới hạn độ lặp lại và giới hạn độ tái lập được sử dụng theo quy định trong ASTM E 177.

16.1.4 Đánh giá bất kỳ theo 16.1 và 16.1.2 thường có xác suất đúng xấp xỉ 95 %, tuy nhiên các thống kê thu được theo thử nghiệm liên phòng này không phải xử lý như các con số toán học chính xác để có thể áp dụng cho mọi trường hợp và các ứng dụng. Số lượng giới hạn các phòng thử nghiệm báo cáo kết quả trong một số trường hợp đảm bảo rằng có những lần các sai khác lớn hơn giá trị được dự đoán bởi kết quả thử nghiệm liên phòng sẽ tăng, đôi khi sẽ lớn hơn hoặc nhỏ hơn giới hạn xác suất 95%. Coi như giới hạn độ lặp lại và giới hạn độ tái lập là hướng dẫn chung và xác suất 95% chỉ là một chỉ báo đơn giản của những giá trị mong muốn.

16.2 Tại thời điểm nghiên cứu, không có vật liệu chuẩn đối chứng được chấp nhận phù hợp cho việc xác định độ chệch của phương pháp này, vì vậy chưa báo cáo về độ chệch.

16.3 Báo cáo về độ chụm được xác định bởi các kiểm tra thống kê của tất cả các kết quả thử được chấp nhận từ tổng số 15 phòng thử nghiệm trên 4 loại vật liệu polyme khác nhau.

Bảng 3 – Xác định Crom (mg/kg) bằng thiết bị để bàn trong 8 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	15	13	13	36	36
Mẫu hạt A	548	82	121	230	340
Mẫu hạt B	611	66	120	185	337
Mẫu hạt C	380	47	86	131	240
Mẫu đĩa trắng	5,20	0,67	0,67	1,9	1,9
Mẫu đĩa A	537	12	57	33	161
Mẫu đĩa B	584	11	72	30	202
Mẫu đĩa C	362	4,8	37	14	104

^A Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm

Bảng 4 – Xác định Brom (mg/kg) bằng thiết bị để bàn trong 8 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	-1,68	0,04	0,04	0,13	0,13
Mẫu hạt A	529,44	10	47	28	131
Mẫu hạt B	244,44	5,4	18	15	51
Mẫu hạt C	255,34	6,2	20	17	57
Mẫu đĩa trắng	-1,62	0,08	0,08	0,23	0,23
Mẫu đĩa A	514,5	3,1	34	8,7	96
Mẫu đĩa B	240,7	2,6	16	7,4	46
Mẫu đĩa C	250,4	2,3	18	6,4	52

^A Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm

Bảng 5 – Xác định Cadimi (mg/kg) bằng thiết bị để bàn trong 8 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	15,6	1,3	13	3,6	37
Mẫu hạt A	19,8	1,8	7,4	5,0	21

Mẫu hạt B	143,1	6,2	12	17	33
Mẫu hạt C	168	16	18	44	50
Mẫu đũa trắng	7,7	5,3	16	15	45
Mẫu đũa A	18,1	1,7	6,1	4,7	17
Mẫu đũa B	142,4	5,7	12	16	34
Mẫu đũa C	172,2	5,04	8,0	14	22,44
^A Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm					

Bảng 6 – Xác định Thủy ngân (mg/kg) bằng thiết bị để bàn trong 8 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	2,59	0,48	0,54	1,4	1,5
Mẫu hạt A	242,0	9,2	14	26	39
Mẫu hạt B	119,5	6,0	17	17	48
Mẫu hạt C	120,4	8,1	12	23	35
Mẫu đũa trắng	2,94	0,63	0,63	1,8	1,8
Mẫu đũa A	253,9	4,9	23	14	64
Mẫu đũa B	114,7	3,6	9,9	10	28
Mẫu đũa C	121,3	3,1	13	8,6	37
^A Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm					

Bảng 7 – Xác định Chi (mg/kg) bằng thiết bị để bàn trong 8 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	2,6	1,3	7,2	3,7	20
Mẫu hạt A	596	15	57	44	161
Mẫu hạt B	630	11	39	30	109
Mẫu hạt C	432	19	74	54	208
Mẫu đũa trắng	7,72	0,18	0,18	0,50	0,50
Mẫu đũa A	960	23	458	64	1283
Mẫu đũa B	1067	21	543	60	1520
Mẫu đũa C	634	16	299	45	838
^A Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm					

Bảng 8 – Xác định Crom (mg/kg) bằng thiết bị cầm tay trong 6 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	2,6	1,3	7,2	3,7	20
Mẫu hạt A	596	15	57	44	161
Mẫu hạt B	630	11	39	30	109
Mẫu hạt C	432	19	74	54	208
Mẫu đĩa trắng	7,72	0,18	0,18	0,50	0,50
Mẫu đĩa A	960	23	458	64	1283
Mẫu đĩa B	1067	21	543	60	1520
Mẫu đĩa C	634	16	299	45	838

^A Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm

Bảng 9 – Xác định Brom (mg/kg) bằng thiết bị cầm tay trong 6 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	-0,42	0,08	0,08	0,23	0,23
Mẫu hạt A	529	19	50	53	141
Mẫu hạt B	239	5,6	17	16	47
Mẫu hạt C	250,5	6,2	19	17	53
Mẫu đĩa trắng	0,40	0,12	0,12	0,34	0,34
Mẫu đĩa A	572,4	4,5	94	13	262
Mẫu đĩa B	248,8	2,1	40	5,8	113
Mẫu đĩa C	261,6	5,1	40	14	111

^A Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm

Bảng 10 – Xác định Cadimi (mg/kg) bằng thiết bị cầm tay trong 6 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	-0,2	1,4	1,4	4,0	4,0
Mẫu hạt A	17,0	4,2	6,0	12	17
Mẫu hạt B	138,3	5,7	11	16	31

Mẫu hạt C	162	7,9	15	22	43
Mẫu đĩa trắng	3,4	4,14	4,14	12	12
Mẫu đĩa A	21,2	4,5	7,4	13	21
Mẫu đĩa B	150,3	9,3	20	26	55
Mẫu đĩa C	177,0	8,1	26	23	72
^ Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm					

Bảng 11 – Xác định Thủy ngân (mg/kg) bằng thiết bị cầm tay trong 6 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	0,18	0,08	0,08	0,23	0,23
Mẫu hạt A	247,14	7,9	38	22	106
Mẫu hạt B	118,2	4,7	21	13	60
Mẫu hạt C	127,5	6,0	30	17	84
Mẫu đĩa trắng	0,30	0,20	0,20	0,56	0,56
Mẫu đĩa A	291,44	5,6	68	16	191
Mẫu đĩa B	135,1	3,4	45	9,5	127
Mẫu đĩa C	140,4	4,5	48	13	136
^ Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm					

Bảng 12 – Xác định Chì (mg/kg) bằng thiết bị cầm tay trong 6 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	2,47	0,42	1,9	1,2	5,2
Mẫu hạt A	68,6	1,5	14	4,2	39
Mẫu hạt B	560	14	28	39	77
Mẫu hạt C	702,7	7,9	34	22	95
Mẫu đĩa trắng	6,7	1,8	2,7	5,2	7,7
Mẫu đĩa A	74,0	2,34	11	6,6	30
Mẫu đĩa B	674,2	7,8	74	22	207
Mẫu đĩa C	797	12	81	32	226
^ Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm					

Phụ lục X1
(Tham khảo)
Kỹ thuật chuẩn bị mẫu thử

X1.1 Giới thiệu

X1.1.1 Trong một vài trường hợp, có thể yêu cầu hoặc cố tình sử dụng các mẫu thử không phải ở dạng đúc nén, đúc phun hoặc mẫu lấy từ các tấm đùn phù hợp. Có thể phân tích mẫu ở dạng thanh, bột, hạt hoặc dạng tương tự.

X1.1.2 Các hạt được chuẩn bị từ các phần đúc có thể được sử dụng. Khi các thành phần của một sản phẩm quá nhỏ để đo trực tiếp, có thể mài một hoặc nhiều miếng thành các hạt nhỏ. Khi có thể sử dụng khuôn nén hoặc phun để tạo thành đĩa từ các hạt, phòng thử nghiệm có thể không có những thiết bị cần thiết.

X1.1.3 Các lựa chọn này không cung cấp mẫu thử mong muốn mà có thể tạo thành bằng cách đúc các mẫu như mô tả trong Điều 10. Hình dạng, sự phân bố kích thước, tỷ trọng đóng gói, hàm lượng lỗ rỗng và các đặc tính tương tự sẽ ảnh hưởng đến các kết quả phân tích. Cuối cùng, các kết quả thu được có thể thể hiện độ lặp lại và độ tái lập kém hơn quy định trong điều độ chụm và độ chệch. Hơn nữa, kết quả có thể chệch với kết quả thu được từ cùng vật liệu đó nhưng ở dạng đĩa.

X1.2 Mẫu thử bột, thanh hoặc hạt

X1.2.1 Một lượng vật liệu phù hợp được đặt trong dụng cụ chứa thích hợp, ví dụ một cell lồng có khả năng giữ mẫu trong suốt quá trình phân tích.

X1.2.2 Một lượng vật liệu phù hợp được dãi thành một lớp đồng đều trên một mặt phẳng. Tuy nhiên, phải chứng minh được là mặt phẳng đỡ không chứa chất phân tích có thể đo được hoặc nguyên tố nhiễu bất kỳ.

X1.2.3 Các phép đo và tính toán có thể thực hiện như mô tả trong tiêu chuẩn.

X1.2.4 Kết quả được báo cáo phải nêu rõ rằng đã chuẩn bị mẫu thử theo cách khác.

Phụ lục X2
(Tham khảo)
Dữ liệu độ chụm đối với thiết bị XRF để trên sàn phân cực

X2.1 Các dữ liệu thống kê sau (Bảng X2.1 - X2.5) được thu thập từ hai phòng thử nghiệm sử dụng thiết bị XRF để trên sàn phân cực. Dữ liệu này chỉ để tham khảo.

Bảng X2.1 – Thiết bị để trên sàn phân cực – Crom (mg/kg) 2 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	0,69	0,13	0,43	0,35	1,2
Mẫu hạt A	525,4	2,5	18	6,9	51
Mẫu hạt B	558,5	2,8	26	7,7	72
Mẫu hạt C	349,1	2,8	13	7,7	37
Mẫu đĩa trắng	2,00	0,37	1,5	1,0	4,3
Mẫu đĩa A	543,9	1,6	4,4	4,4	12
Mẫu đĩa B	567,6	9,0	24	25	66
Mẫu đĩa C	361,5	0,7	9,0	2,1	25

^A Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm

Bảng X2.2 – Thiết bị để trên sàn phân cực – Brom (mg/kg) 2 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	0	0	0	0	0
Mẫu hạt A	504,2	4,5	16	13	46
Mẫu hạt B	232,2	0,6	3,7	1,6	10
Mẫu hạt C	244,8	1,8	3,8	5,0	11
Mẫu đĩa trắng	0	0	0	0	0
Mẫu đĩa A	514,1	1,5	13	4,2	38
Mẫu đĩa B	235,8	5,6	5,6	16	16
Mẫu đĩa C	249,69	0,90	4,1	2,5	11

^A Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm

Bảng X2.3 – Thiết bị để trên sàn phân cực – Cadimi (mg/kg) 2 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	0,13	0,28	0,31	0,79	0,87
Mẫu hạt A	17,43	0,59	0,98	1,64	2,8
Mẫu hạt B	150,9	1,1	4,9	3,1	14
Mẫu hạt C	177,3	2,0	7,7	5,6	22
Mẫu đĩa trắng	0,24	0,16	0,37	0,45	1,0
Mẫu đĩa A	16,99	0,47	0,47	1,3	1,3
Mẫu đĩa B	147,8	1,0	6	2,9	19
Mẫu đĩa C	173,90	0,90	9,14	2,5	26

^A Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm

Bảng X2.4 – Thiết bị để trên sàn phân cực – Thủy ngân (mg/kg) 2 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	2,34	0,12	2,9	0,33	8,2
Mẫu hạt A	240,9	6,3	6,3	18	18
Mẫu hạt B	110,7	0,67	0,67	1,9	1,9
Mẫu hạt C	113,81	0,78	2,2	2,2	6,1
Mẫu đĩa trắng	0,30	0,32	0,32	0,89	0,89
Mẫu đĩa A	238,8	1,3	15	3,6	42
Mẫu đĩa B	107,5	1,6	9,2	4,5	26
Mẫu đĩa C	112,82	0,86	9,7	2,4	27

^A Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm

Bảng X2.5 – Thiết bị để trên sàn phân cực – Chì (mg/kg) 2 phòng thử nghiệm

Vật liệu	Trung bình	Độ lặp lại	Độ tái lập	Giới hạn độ lặp lại	Giới hạn độ tái lập
	\bar{X}	s_r	s_R	r	R
Mẫu hạt trắng	0,67	0,24	0,54	0,68	1,5
Mẫu hạt A	69,99	0,85	6,3	2,4	17
Mẫu hạt B	617,6	2,74	3,0	7,7	8,3
Mẫu hạt C	735,6	2,4	5,8	6,7	16
Mẫu đĩa trắng	0,65	0,17	0,39	0,48	1,1
Mẫu đĩa A	71,20	0,79	6,2	2,2	17
Mẫu đĩa B	627	18	24	50	68
Mẫu đĩa C	750,6	3,8	11	11	32
^ Giá trị trung bình của các giá trị tính toán trong phòng thử nghiệm					