TCVN **TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

TCVN 13666:2023

ASTM D5086-20

Xuất bản lần 1

PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CANXI, MAGIÊ, KALI VÀ NATRI LẮNG ĐỌNG ƯỚT TRONG KHÔNG KHÍ BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ NGỌN LỬA

Standard test method for determination of calcium, magnesium, potassium, and sodium in atmospheric wet deposition by flame atomic absorption spectrophotometry

HÀ NỘI – 2023

Lời nói đầu

TCVN 13666:2023 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D5086-20 *Standard test method for determination of calcium, magnesium, potassium, and sodium in atmospheric wet deposition by flame atomic absorption spectrophotometry* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D5086 – 20 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 13666:2023 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 146 *Chất lượng không khí* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Phương pháp xác định canxi, magiê, kali và natri lắng đọng ướt trong không khí bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

Standard test method for determination of calcium, magnesium, potassium, and sodium in atmospheric wet deposition by flame atomic absorption spectrophotometry

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Phương pháp này được áp dụng để xác định canxi, magiê, kali và natri lắng đọng ướt trong không khí (mưa, tuyết, mưa tuyết và mưa đá) bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (FAAS) [1].

1.2 Các phạm vi nồng độ được nêu dưới đây. Phạm vi thử đã được xác nhận bằng cách sử dụng thử liên phòng (xem Bảng 1 để biết tóm tắt thống kê về thử liên phòng).

	MDL (mg/L) (2)	Phạm vi của phương pháp (mg/L)	Phạm vi thử nghiệm (mg/L)
Canxi	0,009	0,03–3,00	0,168–2,939
Magiê	0,003	0,01–1,00	0,039–0,682
Kali	0,003	0,01–1,00	0,029–0,499
Natri	0,003	0,01–2,00	0,105–1,84

Bảng 1 – Độ chụm và độ chệch liên phòng của canxi, magiê, kali, và natri được xác định từ mẫu lắng đọng ướt trong không khí tổng hợp thêm chuẩn chất phân tích

Nguyên tố	Số quan sát	Lượng thêm, mg/L	Độ thu hồi trung bình, mg/L	S_t [A]	Giới hạn tái lập 95 %	S_o [B]	Giới hạn lặp lại 95 %	Độ chệch, mg/L	Độc chệch, %	Có ý nghĩa ở mức 5 %
Ca	18	0,168	0,160	0,0062	0,017	0,0063	0,018	−0,008	−4,76	Có
	21	0,382	0,332	0,027	0,076	0,011	0,031	−0,030	−7,85	Có
	19	0,769	0,722	0,018	0,050	0,0091	0,025	−0,047	−6,11	Có
	21	1,448	1,334	0,038	0,106	0,025	0,070	−0,114	−7,87	Có
	20	2,939	2,770	0,047	0,132	0,037	0,104	−0,169	−5,75	Có
Mg	18	0,039	0,037	0,0033	0,0092	0,0016	0,0045	−0,002	−5,13	Có
	17	0,089	0,090	0,0061	0,017	0,0019	0,0053	0,001	1,12	Không
	15	0,178	0,180	0,0057	0,016	0,0029	0,0081	0,002	1,12	Không
	17	0,336	0,336	0,014	0,039	0,0038	0,011	0,00	0,00	Không
	17	0,682	0,696	0,012	0,034	0,0037	0,010	0,014	2,05	Có
K	16	0,029	0,043	0,0036	0,010	0,0032	0,0090	0,014	48,3	Có
	16	0,065	0,068	0,0046	0,013	0,0012	0,0034	0,003	4,62	Có
	15	0,130	0,132	0,013	0,036	0,0038	0,011	0,002	1,54	Không
	17	0,246	0,239	0,020	0,056	0,010	0,028	−0,007	−2,84	Không
	17	0,499	0,507	0,025	0,070	0,014	0,039	0,008	1,60	Không
Na	18	0,225	0,219	0,014	0,039	0,0056	0,016	−0,006	−2,67	Không
	22	0,105	0,104	0,0010	0,027	0,0021	0,0059	−0,001	−0,95	Không
	20	0,239	0,235	0,0053	0,015	0,0038	0,011	−0,004	−1,67	Có
	17	0,481	0,475	0,0070	0,020	0,0046	0,013	−0,006	-1,24	Có
	18	0,906	0,856	0,0087	0,024	0,0073	0,020	−0,050	-5,52	Có
	22	1,84	1,85	0,041	0,115	0,021	0,059	0,01	0,54	Không

[A] Độ tái lập, độ chụm, giữa các phòng thử nghiệm
[B] Độ chụm trong phòng thử nghiệm (độ chụm do một người thực hiện), độ lặp lại

1.3 Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) được nêu trong 1.2 được dựa trên độ chụm do một người thực hiện. Giới hạn phát hiện thay đổi theo thiết bị. Phòng thử nghiệm có thể đạt được giới hạn phát hiện dưới. Giới hạn phát hiện của phương pháp này được nêu trong 1.2 đã được xác định năm 1987[2].

1.4 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Trong tiêu chuẩn này không sử dụng hệ đơn vị khác.

1.5 Tiêu chuẩn này không đề cập đến các quy tắc an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm lập ra các quy định thích hợp về an toàn và sức khỏe, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng 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 2117 (ASTM D1193), *Nước thuốc thử – Yêu cầu kỹ thuật*

ASTM D883, *Terminology relating to plastics* (Thuật ngữ liên quan đến chất dẻo)

ASTM D1129, *Terminology relating to water* (Thuật ngữ liên quan đến nước)

ASTM D1356, *Terminology relating to sampling and analysis of atmospheres* (Thuật ngữ liên quan đến lấy mẫu và phân tích không khí)

ASTM D2777, *Practice for determination of precision and bias of applicable test method of Commitee D19 on water* (Thực hành xác định độ chụm và độ chệch của phép thử áp dụng của Ban kỹ thuật D19 về nước)

ASTM D4453, *Practice for handling of purity water samples* (Xử lý mẫu nước có độ tinh khiết cao)

ASTM D4691, *Practice for measuring elements in water by flame atomic absorption spectrophotometry* (Đo các nguyên tố trong nước bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa)

ASTM D5012, *Guide for preparation of materials used for the collection and preservation of atmospheric wet deposition* (Hướng dẫn chuẩn bị vật liệu được sử dụng để thu thập và bảo quản lắng đọng ướt trong không khí)

ASTM E131, *Terminology relation to moclecular spectroscopy* (Thuật ngữ liên quan đến quang phổ phân tử)

ASTM E275, *Practice for describing and measuring performance of ultraviolet and visible spectrophotometry* (Mô tả và đo hiệu suất của máy đo quang phổ tia cực tím và khả kiến)

ASTM E694, *Specification for laboratory glass volumetric apparatus* (Đặc tính kỹ thuật cho thiết bị thủy tinh đo thể tích dùng trong phòng thí nghiệm)

IEEE/ASTM SI-10, *Standard for use of the International System of unit (SI): The Modern metric system* (Tiêu chuẩn sử dụng hệ đơn vị quốc tế (SI): Hệ đo lường hiện đại)

ISO 8655, *Piston-operated volumetric apparatus – Part 2: Piston pipettes* (Thiết bị đo thể tích vận hành bằng piston – Phần 2: Pipet piston)

3 Thuật ngữ, định nghĩa

3.1 Định nghĩa

3.1.1 Định nghĩa về các thuật ngữ được sử dụng trong tiêu chuẩn này xem các thuật ngữ trong ASTM D883, ASTM D1129, ASTM D1356, ASTM E131 và ASTM D4691, ASTM E275 và IEEE/ASTM SI-10.

3.1.2 Giới hạn phát hiện của phương pháp (method detection limit – MDL)

Nồng độ tối thiểu của một chất phân tích mà có thể báo cáo với độ tin cậy 99 % không phải là dương tính giả. Các phòng thí nghiệm phải thực hiện các nghiên cứu giới hạn phát hiện hoặc nghiên cứu thẩm định giới hạn phát hiện ít nhất 12 tháng một lần và bất kỳ lúc nào có thay đổi đối với hệ thống phân tích có thể ảnh hưởng đến độ nhạy. Các phòng thí nghiệm phải lập tài liệu cơ sở thống kê đối với giới hạn phát hiện của phương pháp. Quy trình xác định hoặc thẩm định giới hạn phát hiện phải bao gồm đánh giá thống kê về tối thiểu bảy tiêu chuẩn mức thấp được ước tính ở mức gấp ba đến năm lần giới hạn phát hiện và bảy mẫu trắng phương pháp. Cả mẫu chuẩn và mẫu trắng phải được xử lý theo phương pháp này. Một phương pháp mà có thể đạt được là bằng cách tuân theo phương pháp EPA "Định nghĩa và quy trình xác định giới hạn phát hiện của phương pháp, Sửa đổi 2"[3].

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Một dung dịch chứa (các) kim loại cần xác định được hút và phun sương đi qua ngọn lửa không khí axetylen, tại đó được chuyển đổi thành hơi nguyên tử bao gồm các nguyên tử ở trạng thái cơ bản. Các nguyên tử ở trạng thái cơ bản này có khả năng hấp thụ bức xạ điện từ với dãy các bước sóng rất hẹp, được phát ra từ một nguồn ánh sáng riêng biệt, thường là đèn catốt rỗng đặc trưng cho kim loại cần xác định, đi qua ngọn lửa. Ánh sáng từ chùm tia nguồn, ít hơn bất kỳ cường độ nào được hấp thụ bởi các nguyên tử của kim loại cần xác định, được phân lập bởi bộ đơn sắc hóa và được đo bằng detector quang học. Lượng ánh sáng được hấp thụ bởi chất phân tích được định lượng bằng cách so sánh ánh sáng truyền qua ngọn lửa với ánh sáng được truyền bởi một chùm tham chiếu. Lượng ánh sáng hấp thụ trong ngọn lửa tỷ lệ với nồng độ của kim loại trong dung dịch. Tương quan giữa độ hấp thụ và nồng độ được thể hiện bằng Định luật Beer:

$$\log(I_o / I) = abc = A \qquad (1)$$

Trong đó

I_o là cường độ bức xạ tới,

I là cường độ bức xạ truyền qua,

a là độ hấp thụ (hằng số cho một hệ thống nhất định),

b là chiều dài đường dẫn mẫu,

c là nồng độ của chất hấp thụ, và

A là độ hấp thụ

Máy đo quang phổ hấp thụ nguyên tử được hiệu chuẩn bằng các dung dịch tiêu chuẩn có chứa nồng độ đã biết của (các) nguyên tố cần xác định. Nồng độ của mỗi chất phân tích trong mẫu chưa biết được xác định từ các đường hiệu chuẩn được xây dựng.

5 Ý nghĩa và sử dụng

5.1 Phương pháp này có thể được sử dụng để xác định canxi, magiê, kali và natri trong các mẫu lắng đọng ướt trong không khí.

5.2 Các mẫu lắng đọng ướt trong không khí có tính chất dễ bị nhiễm bẩn do nồng độ thấp của kim loại hòa tan thường xuất hiện.

6 Cản trở

6.1 Cản trở hóa học có thể ngăn cản, tăng cường hoặc làm giảm sự hình thành các nguyên tử trạng thái cơ bản trong ngọn lửa. Ví dụ, trong trường hợp xác định canxi, sự có mặt của phosphat hoặc sunfat có thể dẫn đến sự hình thành muối gây cản trở quá trình nguyên tử hóa thích hợp của dung dịch khi dung dịch được hút vào ngọn lửa. Điều này làm giảm số lượng nguyên tử tự do ở trạng thái cơ bản trong ngọn lửa, dẫn đến giá trị hấp thụ thấp hơn. Nhôm có thể gây cản trở tương tự khi đo magiê. Việc bổ sung các tác nhân tạo phức thích hợp, như lantan, vào dung dịch mẫu làm giảm hoặc loại bỏ cản trở hóa học và có thể làm tăng độ nhạy của phương pháp thử này.

6.2 Các kim loại kiềm, như kali và natri, có thể trải qua quá trình ion hóa trong ngọn lửa không khí-axetyen dẫn đến giảm các nguyên tử trạng thái cơ bản có sẵn để đo bằng hấp thụ nguyên tử. Việc bổ sung một lượng dư lớn nguyên tố dễ oxy hóa, như cesi, sẽ loại bỏ vấn đề này, vì cesi sẽ được ưu tiên ion hóa. Sự ion hóa ưu tiên của cesi làm tăng tín hiệu hấp thụ nguyên tử cho cả kali và natri.

6.3 Nếu một mẫu có chứa nồng độ thấp của kim loại được đo được phân tích ngay sau khi một mẫu có nồng độ vượt quá nồng độ của dung dịch chuẩn hiệu chuẩn cao nhất, mẫu có thể có kết quả đọc cao do kim loại dư từ mẫu trước đó. Để ngăn ngừa cản trở này, thường xuyên phải hút nước trong khoảng 15 s sau khi đo mẫu nồng độ cao. Tùy thuộc vào nồng độ của kim loại trong mẫu cuối cùng được phân tích, có thể cần phải rửa trong khoảng thời gian dài hơn. Việc làm sạch hoàn toàn hệ thống được xác định bằng cách hút nước cho đến khi kết quả đọc độ hấp thụ trở lại đường nền.

6.4 Các mẫu lắng đọng ướt trong không khí được đặc trưng bởi lực ion thấp và ít khi chứa đủ muối để gây cản trở do độ hấp thụ nền không đặc hiệu. Việc sử dụng các kỹ thuật hiệu chỉnh nền là không cần thiết và sẽ làm giảm tỷ lệ tín hiệu trên cản trở và độ chụm.

7 Thi độ chụm.hụ nề

7.1 Thiết bị phân tích

7.1.1 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa được trang bị đầu đốt không khí/axetylen và oxit dinito/axetylen.

7.1.2 Catôt rỗng hoặc đèn phát không điện cực, dùng cho mỗi nguyên tố được xác định.

7.1.3 Đèn deuteri liên tục.

7.1.4 Không khí nén. Bộ điều chỉnh giảm áp suất thích hợp với các kết nối cơ bản (xem hướng dẫn của nhà sản xuất).

7.1.5 Khí axetylen và bộ điều chỉnh. Một bình axetylen được trang bị bộ điều chỉnh giảm áp suất hai giai đoạn, với các kết nối ống (xem hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị).

7.2 Pipet. Duy trì một bộ pipet thể tích loại A (xem ASTM E694) chỉ được sử dụng khi pha loãng các dung dịch hiệu chuẩn để phân tích các mẫu lắng đọng ướt trong không khí. Ngoài ra, có thể sử dụng pipet vận hành bằng pít-tông đầu dùng một lần có thể tích thay đổi hoặc cố định nếu chúng phù hợp với ISO 8655.

7.3 Bình thể tích. Duy trì một bộ bình thể tích Loại A (xem ASTM E694) chỉ được sử dụng khi pha loãng các dung dịch hiệu chuẩn để phân tích các mẫu lắng đọng ướt trong không khí.

7.3.1 Bình thủy tinh sử dụng lần đầu để pha các dung dịch gốc và dung dịch tiêu chuẩn, làm sạch bằng HCl (1 + 1) và tráng kỹ bằng nước trước khi sử dụng.

7.3.2 Lưu giữ bình thủy tinh sạch chứa đầy nước và có nắp đậy.

7.4 Điều kiện phòng thử nghiệm. Các phòng thử nghiệm được sử dụng để phân tích các mẫu lắng đọng ướt trong không khí cần không có các nguồn ô nhiễm bên ngoài.

7.4.1 Nên sử dụng các buồng làm việc có không khí sạch lưu thông theo tầng để xử lý và chuẩn bị mẫu nhằm tránh đưa bụi và khí ô nhiễm trong không khí vào. Nếu không có buồng làm việc sạch thì mẫu cần được bảo vệ và che đậy trước khi phân tích.

7.4.2 Một môi trường áp suất dương trong phòng thí nghiệm được khuyến nghị để giảm thiểu việc đưa các chất gây ô nhiễm bên ngoài vào. Cửa sổ trong phòng thí nghiệm luôn cần được đóng lại và làm kín nếu có rò rỉ.

7.4.3 Việc sử dụng thảm trải sàn dùng một lần ở lối vào phòng thí nghiệm rất hữu ích trong việc giảm tải lượng bụi trong phòng.

8 Thuốc thử và vật liệu

8.1 Độ tinh khiết của thuốc thử, sử dụng cấp thuốc thử hoặc tốt hơn. Trừ khi có quy định khác, tất cả các thuốc thử phải tuân theo quy định của Ủy ban Thuốc thử phân tích của Hiệp hội Hóa học Mỹ về thuốc thử ACS[7].

8.2 Độ tinh khiết của nước, trừ khi có quy định khác, các viện dẫn đến nước phải được hiểu đối với nước thuốc thử phù hợp với loại 1 của TCVN 2117 (ASTM D1193). Điểm sử dụng phin lọc 0,2 µm được khuyến nghị cho tất cả các vòi cung cấp nước để ngăn ngừa sự xâm nhập của vi khuẩn và/hoặc nhựa trao đổi ion vào các thuốc thử.

8.3 Axetylen (nhiên liệu). Độ tinh khiết tối thiểu chấp nhận được của axetylen là 99,5 % (v/v). Phải thay bình khi áp suất tới 517kPa (75 psig) nếu axetylen được nén trong axeton. Các độ tinh khiết trước đây có chứa các dung môi độc quyền có thể được sử dụng đến 207 kPa (30 psig) trước khi thay thế. Tránh thâm nhập những dung môi này vào thiết bị. Kết quả là có thể dẫn đến làm hỏng hệ thống ống

dẫn của thiết bị. Để phòng ngừa sự thâm nhập của dung môi, cần để bình khi axetylen yên ít nhất 24 h trước khi sử dụng.

Cảnh báo: Axetylen là khí dễ bắt lửa, cần tuân thủ các biên pháp phòng ngừa trong 9.3-9.6 về áp suất vận hành an toàn; và an toàn người vận hành.

8.4 Dung dịch cesi (dung dịch ion hóa) Hòa tan 126,7 g cesi clorua (CsCl), đã sấy khô ở 105 °C trong 1 h, trong nước và pha loãng đến 1 L. Bảo quản ở nhiệt độ phòng trong hộp chứa bằng polyetylen hoặc polypropylen mật độ cao. Ngoài ra, dung dịch đệm/dung dịch ion hóa cesi có thể được mua ngoài thị trường.

8.5 Axit clohydric (1+1, thể tích trên thể tích) Cẩn thận thêm một thể tích axit clohydric đậm đặc (HCl, d= 1,19) vào cùng một thể tích nước.

8.6 Axit clohydric (1+19, thể tích trên thể tích) Cẩn thận thêm 50 mL axit clohydric đậm đặc (HCl, d = 1,19) vào 900 mL nước và pha loãng thành 1 L.

8.7 Dung dịch lantan (Tác nhân bổ sung tạo phức). Trong bình định mức thủy tinh 1 L, cho 117,3 g oxit lantan (La_2O_3), sấy khô ở 105 °C trong 1 h. Làm ướt với nước và thêm dần một chút HCl (1+1) cho đến khi thêm tổng cộng 500 mL HCl (1+1). Làm mát dung dịch giữa các lần bổ sung. Pha loãng đến 1 L bằng nước. Lưu giữ ở nhiệt độ phòng trong hộp polyetylen hoặc polypropylen mật độ cao.

CẢNH BÁO – Hòa tan oxit lantan trong axit clohydric là một phản ứng tỏa nhiệt mạnh; sử dụng hết sức thận trọng khi hòa tan thuốc thử. Tham khảo 9.1 để biết các biện pháp phòng ngừa an toàn thích hợp khi chuẩn bị dung dịch này.

Ngoài ra, có thể mua các dung dịch lantan có sẵn trên thị trường.

8.8 Oxy (không khí) Không khí có thể được cung cấp từ một nguồn cung cấp đóng bình thương mại. Loại bỏ dầu, nước và các chất lạ khác khỏi không khí bằng bộ lọc do nhà sản xuất khuyến nghị. Tham khảo hướng dẫn của nhà sản xuất về áp suất giao hàng được khuyến nghị.

8.9 Dung dịch chuẩn gốc. Các dung dịch chuẩn gốc có thể được mua dưới dạng dung dịch được chứng nhận hoặc được chuẩn bị từ vật liệu cấp thuốc thử ACS như được nêu chi tiết trong 8.9.1 đến 8.9.4. Bảo quản các dung dịch ở nhiệt độ phòng trong các bình chứa polyetylen hoặc polypropylen mật độ cao.

8.9.1 Dung dịch canxi, dung dịch gốc (1,0 mL = 1,0 mg Ca*)* Thêm 2,497 g canxi cacbonat ($CaCO_3$), sấy khô ở 180 °C trong 1 h, đến khoảng 600 mL nước. Thêm axit clohydric đậm đặc (HCl d = 1,19) từ từ và cẩn thận cho đến khi tất cả chất rắn đã hòa tan. Pha loãng đến 1 L với nước.

8.9.2 Dung dịch magiê, dung dịch gốc (1,0 mL = 1,0 mg Mg) Hòa tan 1,000 g bằng magiê trong một thể tích tối thiểu HCl (1+1) và pha loãng thành 1 L với nước.

8.9.3 Dung dịch kali, dung dịch gốc (1,0 mL = 1,0 mg K) Hòa tan 1,907 g kali clorua (KCl), đã sấy khô ở 105 ° C trong 1 h, trong nước và pha loãng đến 1 L.

8.9.4 Dung dịch natri, dung dịch gốc (1,0 mL = 1,0 mg Na) Hòa tan 1,907 g natri clorua (NaCl), đã sấy khô ở 105 °C trong 1 h, và pha loãng đến 1 L với nước.

8.10 Bình chứa mẫu sử dụng cốc chứa mẫu làm bằng polyolefin hoặc polystyren đã được rửa kỹ bằng nước trước khi sử dụng.

9 Các mối nguy

9.1 Sử dụng tủ hút khói, quần áo bảo hộ và kính an toàn khi xử lý axit hoặc chuẩn bị dung dịch lantan.

9.2 Cần có một hệ thống thông gió cố định để loại bỏ lượng lớn khí thải nóng được tạo ra trong quá trình vận hành thiết bị.

9.3 Axetylen là một loại khí dễ cháy; thực hiện các biện pháp phòng ngừa khi sử dụng. Để tránh cháy nổ, không bao giờ bơm axetylen qua các phụ kiện hoặc đường ống bằng đồng hoặc hợp kim đồng cao (đồng thau, đồng).

9.4 Người vận hành phải đeo kính an toàn thích hợp để tránh tổn thương mắt từ tia cực tím phát ra từ ngọn lửa.

9.5 Để tránh các vụ nổ dây chuyền, không cho phép áp suất của axetylen được vượt quá khoảng 100 kPa (15 psig). Trong trường hợp có tia lửa, tắt công tắc điều khiển gas, nguồn điện của thiết bị và bình chứa axetylen.

9.6 Thực hiện theo các hướng dẫn vận hành của nhà sản xuất một cách cẩn thận khi tối ưu hóa lưu lượng dòng khí. Tốc độ dòng khí quá thấp có thể dẫn đến quá trình đốt cháy buồng trộn khí và có tia lửa.

9.7 Kiểm tra xem ống thoát nước từ buồng trộn khí, được trang bị bẫy an toàn, có chứa đầy nước trước khi bật ngọn lửa hay không. Giữ cho ống thoát nước luôn đầy để tránh nổ trong buồng. Bẫy an toàn có thể được lặp lại hoặc có van.

9.8 Tránh tiếp xúc với đầu đốt nóng để phòng ngừa bỏng mô nghiêm trọng.

10 Lấy mẫu, mẫu thử và đơn vị thử

10.1 Một số thành phần hóa học có trong lắng đọng ướt trong không khí không ổn định và phải được bảo quản trước khi phân tích. Để biết thêm thông tin về việc thu thập và bảo quản lắng đọng ướt trong không khí, tham khảo hướng dẫn ASTM D5012.

10.2 Cần phải lựa chọn và làm sạch đúng cách các thùng chứa mẫu để giảm khả năng bị nhiễm bẩn[4], [5]. Xem ASTM D4453 để biết thông tin về bình chứa mẫu.

11 Hiệu chuẩn

11.1 Dung dịch hiệu chuẩn

11.1.1 Cần có năm dung dịch hiệu chuẩn được phân phối đồng đều và một dung dịch chuẩn zero để tạo ra một đường cong hiệu chuẩn phù hợp. Dung dịch hiệu chuẩn nồng độ thấp nhất phải chứa (các) chất phân tích cần xác định ở nồng độ gần hoặc bằng MDL. Dung dịch nồng độ cao nhất cần vượt quá

giới hạn trên dự kiến về nồng độ của chất phân tích một chút. Nồng độ hiệu chuẩn được đề xuất cho mỗi phân tích được liệt kê trong A.1.

11.1.2 Các dung dịch hiệu chuẩn được chuẩn bị bằng cách pha loãng các dung dịch chuẩn gốc với nước. Cần sử dụng bình định mức chuyên dụng đáp ứng các yêu cầu đối với các Loại A được đưa ra trong ASTM E694 để đạt được độ chính xác cần thiết.

CHÚ THÍCH 1 Độ chụm và độ chệch của pipet có piston cần được xác nhận giá trị sử dụng[6].

11.1.3 Các dung dịch hiệu chuẩn có thể được chuẩn bị bằng hai phương pháp khác nhau.

11.1.3.1 Dãy pha loãng là cần thiết khi sử dụng pipet thể tích thủy tinh. Không sử dụng nhiều hơn ba dung dịch pha loãng trong một dãy khi chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn sử dụng pipet thủy tinh.

11.1.3.2 Micropipet có thể được sử dụng để pha loãng trực tiếp dung dịch gốc. Khi sử dụng micropipet hãy rửa sạch mỗi đầu tip mới trước khi sử dụng bằng cách phun dòng nước vào bên ngoài, sau đó hút và loại bỏ tối thiểu bốn lượng nước riêng biệt. Thêm một lượng dung dịch gốc được tính từ Công thức sau vào bình định mức, thêm một phần nước, và pha loãng đến vạch mức và lắc trộn đều.

$$\text{Lượng dung dịch gốc được sử dụng} = \frac{(\text{Thể tích cuối mong muốn,mL})\,(\text{Nồng độ cuối mong muốn,mg/L})}{\text{Nồng độ dung dịch gốc,mg/L}} \qquad (2)$$

11.1.4 Sau khi chuẩn bị các chuẩn hiệu chuẩn theo thể tích, thêm dung dịch lantan vào chuẩn magiê và canxi để thu được nồng độ cuối cùng là 1000 mg/L lantan (1+100). Thêm dung dịch cesi vào các chuẩn kali và natri cho nồng độ cuối cùng là 1000 mg/L cesi (1+100). Trộn đều. Sử dụng cùng một dung dịch gốc tác nhân bổ sung hoặc chất khử ion hóa cho các mẫu và chuẩn hiệu chuẩn.

CHÚ THÍCH 2 Thể tích cuối cùng của mỗi dung dịch chuẩn làm việc vượt quá thể tích danh định bằng 1 %. Điều chỉnh này là cần thiết để duy trì tính phù hợp khi thể tích thích hợp của bộ triệt tiêu hoặc giải phóng dung dịch được thêm vào các mẫu lắng đọng ướt trong không khí.

11.2 Thiết lập các thông số thiết bị và tối ưu hóa theo Điều 12.

11.3 Đường hiệu chuẩn

11.3.1 Thiết lập đường nền phân tích bằng cách hút chuẩn zero và thiết lập số đọc độ hấp thụ bằng 0,000.

11.3.2 Hút các chuẩn hiệu chuẩn, cho phép thời gian cho mỗi chuẩn cân bằng trong ngọn lửa và buồng trộn khí trước khi đo độ hấp thụ. Dựng đường hiệu chuẩn giữa độ hấp thụ với nồng độ hiệu chuẩn cho mỗi phân tích theo Điều 13.

11.4 Các chuẩn ổn định trong tám tuần khi được bảo quản ở nhiệt độ phòng trong các bình chứa polyetylen hoặc polypropylen mật độ cao.

12 Quy trình

12.1 Thiết lập các thông số thiết bị và tối ưu hóa độ nhạy của thiết bị.

12.1.1 Điều chỉnh các thông số vận hành của máy đo quang phổ (chiều rộng khe cách tử, bộ khuếch đại, dòng điện, đèn, v.v.) theo các giá trị được khuyến nghị của nhà sản xuất thiết bị.

12.1.2 Chùm ánh sáng: Đặt một thẻ nhỏ trên khe đầu đốt để chặn chùm ánh sáng từ đèn. Kiểm tra xem chùm tia tập trung ở giữa dọc theo khe và, nếu cần hội tụ theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Xoay đèn trong giá đỡ của nó để cho số đọc năng lượng tối đa.

12.1.3 Chỉnh đầu đốt: Đặt một thẻ nhỏ trên khe đầu đốt để chặn chùm ánh sáng từ đèn catốt rỗng. Để có độ nhạy tối ưu khi đo canxi, magiê, kali và natri, điều chỉnh chiều cao đầu đốt sao cho tâm của chùm tia cao khoảng 6 mm trên bề mặt của khe đầu đốt. Điều chỉnh đầu đốt và ngưỡng xoay mà chùm ánh sáng trùng với toàn bộ chiều dài của khe đầu đốt. Tối ưu hóa thông số này để có độ nhạy thiết bị tối đa như được hướng dẫn trong 12.2.

12.1.4 Bước sóng: Đặt bước sóng của máy quang phổ cho mỗi chất phân tích theo A.1 bằng cách làm theo hướng dẫn vận hành của nhà sản xuất. Sau khi thiết bị đã làm ấm với ngọn lửa đang cháy (khoảng 30 min) kiểm tra bước sóng và điều chỉnh lại nếu cần.

12.1.5 Băng thông quang phổ. Việc lựa chọn băng thông tối ưu phụ thuộc vào phổ của kim loại cụ thể được phân tích. Để xác định canxi, magie và kali, độ rộng tương đối của băng thông (1,0 nm) là phù hợp. Bởi vì phổ natri được đặc trưng bởi một cặp, sử dụng một băng thông nhỏ hơn bằng 0,5 nm.

12.1.6 Cài đặt khí bên ngoài: Tuân thủ áp suất phân phối trực tiếp của nhà sản xuất đối với không khí và axetylen. Áp suất của axetylen không được vượt quá khoảng 100 kPa (15 psig).

12.1.7 Tỉ lệ phun sương: Đặt tỉ lệ dòng không khí và axetylen theo khuyến nghị của nhà sản xuất. Điều chỉnh tốc độ phun sương mẫu khoảng 5 mL/min. Nếu một máy phun sương bi thủy tinh có thể điều chỉnh được sử dụng, cố định nó theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Vị trí chính xác của bi thủy tinh là rất quan trọng để đảm bảo rằng hơi đồng nhất của các hạt có kích thước nhỏ nhất được đưa vào ngọn lửa. Khoảng cách không đúng của bi từ đáy đầu phun sương sẽ dẫn đến độ chụm và độ nhạy kém. Tối ưu hóa tỷ lệ hút mẫu để có độ nhạy tối đa theo chỉ dẫn trong 12.2.

CHÚ THÍCH 3 Máy phun sương có thể dễ dàng bị tắc nếu các hạt có trong các mẫu. Các biểu hiện tắc nghẽn là giảm độ nhạy hoặc tăng đáng kể tín hiệu cản trở, hoặc cả hai, đặc biệt mức nồng độ cao hơn. Làm sạch kỹ bằng dây đường kính nhỏ để tránh làm tắc nghẽn máy phun sương.

12.1.8 Các điều kiện ngọn lửa: Sự phân ly hoặc ion hóa chất phân tích không hoàn toàn có thể xảy ra nếu nhiệt độ ngọn lửa quá thấp hoặc quá cao, dẫn đến sự giảm nồng độ rõ ràng của chất phân tích. Nói chung, canxi thể hiện độ nhạy tối đa ở lưu lượng dòng nhiên liệu và chất oxy hóa cao hơn. Độ nhạy tối đa đối với kali thu được với lưu lượng dòng khí tối thiểu tạo ra nhiệt độ thấp hơn và cho phép thời gian lưu lâu hơn của hơi nguyên tử trong ngọn lửa. Độ nhạy đủ lớn đối với magiê và natri thu được trong một khoảng rộng của điều kiện ngọn lửa. Tối ưu hóa thông số này để có độ nhạy thiết bị tối đa theo chỉ dẫn trong 12.2.

Cảnh báo: Tuân thủ hướng dẫn vận hành của nhà sản xuất cần thận khi thiết lập lưu lượng dòng khí để ngăn ngừa quá trình đốt cháy trong buồng trộn khí. Xem Điều 9.

12.2 Tối ưu hóa. Để sấy máy (khoảng nửa giờ) với ngọn lửa đang cháy trước khi tối ưu hóa. Đặt chỉ số của thiết bị thành các đơn vị hấp thụ và đặt thời gian tích hợp tín hiệu <0,5 s. Hút một chuẩn hiệu

chuẩn ở nồng độ gần điểm giữa của khoảng làm việc. Trong khi xem các số đọc độ hấp thụ, trong phần mềm của thiết bị hoặc trên máy ghi biểu đồ, điều chỉnh các thông số của thiết bị với những thay đổi gián đoạn nhỏ cho đến khi thu được giá trị tối đa.

CHÚ THÍCH 4 Các thông số như điều kiện ngọn lửa, lưu lượng phun và khoảng nồng độ nguyên tử cực đại trong ngọn lửa có liên quan đến nhau. Khi điều chỉnh một trong ba thông số này, thường đòi hỏi phải điều chỉnh hai thông số còn lại.

12.3 Thời gian đáp ứng của thiết bị: Xác định thời gian hấp thụ mẫu tối thiểu trước khi thực hiện phép đo trên mẫu hoặc dung dịch chuẩn. Theo dõi kết quả đọc độ hấp thụ bằng phần mềm của thiết bị hoặc máy ghi biểu đồ. Sau khi làm sạch hệ thống với nước, hút chuẩn hiệu chuẩn nồng độ cao nhất và đo khoảng thời gian cần thiết để có được kết quả đọc ổn định. Hút nước và đo thời gian cần thiết để đường nền trở lại bằng zero.

CHÚ THÍCH 5 Nếu thời gian cần để đường nền trở về zero là dài hơn 15 s hoặc tăng trong quá trình phân tích mẫu, đó là dấu hiệu của đầu phun sương hoặc ống hút mẫu bị tắc nghẽn.

12.4 Chuẩn bị tất cả các chuẩn và dựng các đường hiệu chuẩn theo Điều 11.

12.5 Dùng pipet lấy 30 µL dung dịch cesi hoặc lantan vào cốc trống (1+100). Để xác định canxi và magiê, sử dụng dung dịch lantan được mô tả trong 8.7. Để xác định kali và natri, sử dụng dung dịch cesi được mô tả trong 8.4. Dùng pipet lấy 3 ml mẫu vào cốc và trộn đều.

12.6 Hút mẫu, chờ cân bằng trong ngọn lửa và ghi lại độ hấp thụ đo được bằng cách sử dụng phần mềm của thiết bị hoặc máy ghi đồ thị.

12.7 Nếu độ hấp thụ cho một mẫu nhất định vượt quá khoảng làm việc của hệ thống, pha loãng một phần riêng biệt mẫu với nước. Chuẩn bị và đo theo 12.5 và 12.6.

12.8 Kiểm tra xác nhận đường cong hiệu chuẩn bằng cách phân tích dung dịch kiểm soát chất lượng (QCS) ngay sau khi hiệu chuẩn. Một chuẩn có nồng độ ở giữa phải được hút với tần suất đủ lớn (nghĩa là cứ sau 10 mẫu một lần) để đảm bảo độ chính xác của việc xác định mẫu. Nồng độ của dung dịch kiểm soát hiệu chuẩn ban đầu (QCS) và dung dịch kiểm tra hiệu chuẩn liên tục phải nằm trong giới hạn kiểm soát được xác định trước gấp hai lần độ lệch chuẩn của QCS. Nếu kết quả của việc kiểm tra hiệu chuẩn nằm ngoài các hướng dẫn này, phân tích một phần bổ sung của chuẩn. Nếu sự cố vẫn tiếp diễn, hiệu chuẩn lại thiết bị và phân tích lại tất cả các mẫu đã đo kể từ lần kiểm tra hiệu chuẩn được chấp nhận cuối cùng [4, 5].

12.9 Khi phân tích hoàn tất, rửa sạch hệ thống bằng cách hút nước trong 10 min. Thực hiện theo các hướng dẫn của nhà sản xuất để tắt thiết bị.

13 Tính toán

13.1 Đối với mỗi chất phân tích, tính bình phương nhỏ nhất tuyến tính của nồng độ chuẩn như một hàm của độ hấp thụ đo được. Công thức bình phương nhỏ nhất tuyến tính được thể hiện như sau:

$$y = B_o + B_1 x \qquad (1)$$

Trong đó

y là nồng độ tiêu chuẩn tính bằng mg/L,

x là độ hấp thụ đo được,

B_o là giao cắt trục y, và

B_1 là độ dốc.

CHÚ THÍCH 6 Nếu tương quan giữa nồng độ và hấp thụ là phi tuyến tính, sử dụng công thức bình phương nhỏ nhất đa thức bậc hai để thu được một đường cong.

13.2 Một hệ thống tích hợp hoặc phần mềm hiệu chuẩn nội bộ cũng có thể được sử dụng để cung cấp số đọc trực tiếp nồng độ của chất phân tích.

13.3 Báo cáo nồng độ bằng mg/L tính theo Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, và K^{+}. Báo cáo tất cả dữ liệu. Số liệu thấp hơn giới hạn phát hiện phương pháp, (MDL), phải được xác định như vậy.

14 Báo cáo kết quả

14.1 Dữ liệu báo cáo ít nhất phải bao gồm những nội dung sau:

14.1.1 Tất cả thông tin nhận mẫu và chuỗi hành trình sản phẩm;

14.1.2 Kết quả phân tích mẫu;

14.1.3 Dữ liệu đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng áp dụng;

14.1.4 Nhận diện phòng thử nghiệm và người phân tích;

14.1.5 Thông tin về (các) quy trình chuẩn bị mẫu được sử dụng;

14.1.6 Thông tin về thiết bị được sử dụng; và

14.1.7 Bất kỳ thông tin nào khác được coi là thích hợp.

15 Độ chụm và độ chệch

15.1 Một thử nghiệm hợp tác của phương pháp thử này đã được thực hiện bằng cách sử dụng các mẫu lắng đọng ướt tổng hợp. Tám phòng thí nghiệm đã tham gia với ba lần được thực hiện ở mỗi mức nồng độ.

15.2 Độ chụm và độ chệch của phương pháp thử này đối với canxi, magiê, kali và natri đã được xác định phù hợp với ASTM D2777 và được tóm tắt trong Bảng 1.

15.3 Những dữ liệu này có thể không áp dụng cho nước của các nền mẫu khác và chỉ dành cho mẫu lắng đọng ướt trong không khí.

Phụ lục A

(Quy định)

Các điều kiện vận hành và nồng độ hiệu chuẩn đề nghị

A.1 Các điều kiện vận hành và nồng độ chuẩn hiệu chuẩn đề nghị

Xem Bảng A.1

Bảng A.1 – Các điều kiện vận hành và nồng độ chuẩn hiệu chuẩn đề nghị đối với phép đo canxi, magie, kali và natri trong mẫu lắng đọng ướt trong không khí[A]

Chất phân tích	Cài đặt bước sóng, nm	Độ rộng phổ, nm	Chuẩn làm việc mg/L
Canxi	422,7	1,0	0
			0,03
			0,75
			1,50
			2,25
			3,00
Magie	285,2	1,0	0
			0,01
			0,25
			0,50
			0,75
			1,00
Kali	766,5	1,0	0
			0,01
			0,25
			0,50
			0,75
			1,00
Natri	589,0	0,5	0
			0,01
			0,25
			0,50
			0,75
			1,00

[A] Dựa trên MDL và nồng độ ở mức tin cậy 95 % của mỗi chất phân tích thu được từ các phân tích trên 5000 mẫu lắng đọng ướt của mạng lưới lắng đọng NADP/NTN. [4]

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] Intersociety Committee, Methods of Air Sampling and Analysis, Third Edition, J. P. Lodge, Jr., editor, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI, 1989.

[2] James, K. O. W., "1987 Quality Assurance Report NADP/NTN Deposition Monitoring," Laboratory Operations, Central Analytical Laboratory, 1987, National Atmospheric Deposition Program, Illinois State Water Survey, Champaign, IL.

[3] United States Environmental Protection Agency, "Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2," Office of Water, EPA 821-R-16-006, December 2016, Online, Available: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/mdl-procedure_rev2_12-13-2016.pdf, 9 April 2019.

[4] Peden, M. E., Bachman, S. R., Brennan, C. J., Demir, B., James, K. O., Kaiser, B. W., Lockard, J. M., Rothert, J. E., Sauer, J., Skowron, L. M., and Slater, M. J., "Development of Standard Methods for the Collection and Analysis of Precipitation", Illinois State Water Survey, Champaign, ISWS Report 381, 1986. Available through NTIS No. PB 86-201 365/AS.

[5] Topol, L. E., Lev-on, M., Flanagan, J., Schwall, R. J., and Jackson, A. E., "Quality Assurance Manual for Precipitation Measurement Systems," U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Research Triangle Park, NC, 27711, 1985.

[6] Schwartz, L. M., "Calibration of Pipets: A Statistical View," Analyti-cal Chemistry, Vol 61, 1989, pp. 1080–1083.

[7] *Reagent chemical American chemical society specifications, American chemical society*, Washington, D.C. For suggestions on testing of reagents not listed by *American chemical society, see Analar standards for Laboratory chemicals*, BDH Ltd., Pooole, Dorset, U.K. and the United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, Jnc. (USPC), Rockville, MD.