

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13090:2020

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH CÁC KIM LOẠI BẰNG
QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ NGỌN LỬA –
PHƯƠNG PHÁP NGỌN LỬA KHÔNG KHÍ-AXETYLEN
TRỰC TIẾP**

*Water quality — Determination of metals by flame atomic absorption spectrometry –
Direct air-acetylene flame method*

HÀ NỘI – 2020

Lời nói đầu

TCVN 13090:2020 xây dựng trên cơ sở tham khảo SMEWW 3111B :2017
*Standard methods for examination of water and wastewater – Metals by flame
atomic absorption spectrometry – Direct air-acetylene flame method*

TCVN 13090:2020 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC147
Chất lượng nước biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng
đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Chất lượng nước – Xác định các kim loại bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa – Phương pháp ngọn lửa không khí-axetylen trực tiếp

Water quality — Determination of metals by flame atomic absorption spectrometry – Direct air-acetylene flame method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định quy trình xác định các kim loại (antimon, bismuth, cadimi, canxi, xezi, crom, coban, đồng, vàng, iridi, sắt, chì, liti, magiê, mangan, niken, palladi, bạch kim, kali, rodi, ruteni, bạc, natri, stronti, tali, thiếc và kẽm) trong môi trường nước bằng phương pháp quang phổ nguyên tử ngọn lửa không khí - axetylen trực tiếp.

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).

SMEWW 3020:2017 *Standard methods for examination of water and wastewater - Quality assurance/quality control*

3 Nguyên tắc

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa, mẫu được hút vào ngọn lửa và nguyên tử hóa. Chùm ánh sáng được hướng qua ngọn lửa, vào máy đơn sắc và vào detector đo lượng ánh sáng được hấp thụ bởi nguyên tử của nguyên tố trong ngọn lửa. Đối với một số kim loại, sự hấp thụ nguyên tử thể hiện rõ hơn độ nhạy phát xạ ngọn lửa. Vì mỗi kim loại đều có bước sóng hấp thụ đặc trưng, một đèn nguồn bao gồm nguyên tố đó được sử dụng; điều này làm cho phương pháp tương đối không có phổ hoặc bức xạ của nhiễu. Lượng năng lượng tại bước sóng đặc trưng được hấp thụ trong ngọn lửa tỷ lệ với nồng độ của nguyên tố trong mẫu trong một khoảng giới hạn nồng độ. Hầu hết các thiết bị hấp thụ nguyên tử

TCVN 13090:2020

cũng được trang bị để hoạt động ở chế độ phát xạ, có thể cung cấp độ tuyến tính tốt hơn cho một số nguyên tố.

4 Thiết bị, dụng cụ

4.1 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử bao gồm một nguồn sáng phát quang phổ vạch của một nguyên tố (đèn catốt rỗng hoặc đèn phóng điện không cực), một thiết bị để nguyên tử hóa hơi mẫu (thường là ngọn lửa), bộ đơn sắc hoặc bộ lọc và khe điều chỉnh và một detector quang với bộ khuếch đại điện tử liên quan và thiết bị đo hoặc tự ghi.

4.2 Đầu đốt: Loại đầu đốt phổ biến nhất là đầu đốt, đưa vòi phun vào buồng ngưng tụ để loại bỏ các giọt lớn. Đầu đốt có thể được lắp với một đầu thông thường có chứa một rãnh đơn; một đầu ba rãnh, có thể được ưu tiên hơn khi hút trực tiếp bằng ngọn lửa không khí-axetylen; hoặc đầu đặc biệt để sử dụng với oxit nitơ và axetylen. Sử dụng đầu đốt theo khuyến nghị của nhà sản xuất.

4.3 Bộ đọc và ghi kết quả: Hầu hết các thiết bị được trang bị bộ đọc đồng hồ kỹ thuật số hoặc đồng hồ đo. Hầu hết các thiết bị hiện đại được trang bị bộ vi xử lý hoặc máy tính điều khiển độc lập có khả năng tích hợp các tín hiệu hấp thụ theo thời gian và tuyến tính hóa đường chuẩn ở nồng độ cao.

4.4 Đèn: Sử dụng đèn catốt rỗng hoặc đèn phóng điện không điện cực (EDL). Sử dụng một đèn cho mỗi nguyên tố đo. Đèn ca tốt rỗng đa nguyên tố thường cung cấp độ nhạy thấp hơn đèn một nguyên tố. EDLs cần thời gian làm ấm và ổn định hơn.

4.5 Van giảm áp: Duy trì nguồn cung cấp nhiên liệu và chất oxy hóa ở áp suất cao hơn một chút so với áp suất vận hành được kiểm soát của thiết bị bằng cách sử dụng van giảm áp phù hợp. Sử dụng van giảm áp riêng biệt cho từng loại khí.

4.6 Cửa thông hơi: Đặt cửa thông hơi cao hơn đầu đốt khoảng 15 cm đến 30 cm để loại bỏ khói và hơi từ ngọn lửa. Thực hiện các biện pháp phòng ngừa này bảo vệ nhân viên phòng thí nghiệm khỏi hơi độc, bảo vệ thiết bị khỏi hơi ăn mòn và ngăn ngừa sự ảnh hưởng của gió lùa trong phòng đến ngọn lửa. Yêu cầu một van điều tiết hoặc bộ điều chỉnh tốc độ quạt gió để điều chỉnh luồng không khí và ngăn ngừa ngọn lửa bị xáo trộn. Chọn kích thước quạt gió để cung cấp lưu lượng khí theo khuyến nghị của nhà sản xuất thiết bị. Trong phòng thí nghiệm bị ô nhiễm không khí do bụi, cần sử dụng các phương tiện phòng thí nghiệm được làm sạch.

5 Thuốc thử

CẢNH BÁO: Khí axetylen có nguy cơ gây nổ trong phòng thí nghiệm. Thực hiện theo các hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị khí sử dụng khí này. Không được để khí tiếp xúc với đồng, đồng thau với hàm lượng đồng > 65 %, bạc hoặc thủy ngân lỏng; không sử dụng ống, bộ điều chỉnh hoặc phụ kiện bằng đồng hoặc đồng thau có hàm lượng đồng > 65 %.

5.1 Không khí, được làm sạch và sấy khô thông qua một bộ lọc phù hợp để loại bỏ dầu, nước và các chất lạ khác. Nguồn khí này có thể là máy nén khí hoặc khí đóng chai thương mại.

5.2 Axetylen, chuẩn thương mại. Axeton, luôn có trong bình axetylen, có thể được ngăn chặn xâm nhập và làm hồng đầu đốt bằng cách thay thế bình khí áp suất của axetylen giảm xuống 689 kPa (100 psi).

5.3 Nước không có kim loại: Sử dụng nước không có kim loại để chuẩn bị tất cả các thuốc thử và chuẩn hiệu chuẩn và cũng như nước pha loãng. Chuẩn bị nước không có kim loại bằng cách khử ion nước máy và/hoặc bằng cách sử dụng một trong các quy trình sau, tùy thuộc vào nồng độ kim loại trong mẫu: chưng cất một lần, chưng cất hai lần hoặc đun gần sôi. Luôn kiểm tra nước khử ion hoặc nước cất để các nguyên tố cần phân tích có mặt với lượng vết.

CHÚ THÍCH : Nếu nước nguồn chứa Hg hoặc các kim loại dễ bay hơi khác, nước chưng cất một lần hoặc chưng cất hai lần có thể không phù hợp để phân tích lượng vết vì các kim loại này chưng cất lõi cuốn với nước cất. Trong trường hợp đó, sử dụng đun gần sôi để chuẩn bị nước không có kim loại.

5.4 Dung dịch canxi: Hòa tan 630 mg canxi cacbonat (CaCO_3), trong 50 ml dung dịch HCl (1+5). Nếu cần, đun sôi nhẹ để thu được dung dịch hoàn chỉnh. Làm nguội và pha loãng tới 1000 mL với nước.

5.5 Axit clohydric (HCl), 1 %, 10 %, 20 % (thể tích), 1+5, 1+1, và đặc.

5.6 Dung dịch Lantan: Hòa tan 58,65 g oxit lantan, La_2O_3 , trong 250 ml HCl đặc. Thêm axit từ từ cho đến khi nguyên liệu được hòa tan và pha loãng tới 1000 mL bằng nước.

5.7 Hydro peroxit, 30 %.

5.8 Axit nitric (HNO_3), 2 % (thể tích), 1+1 và đặc.

5.9 Nước cường toan: Thêm 3 thể tích HCl đặc vào 1 thể tích HNO_3 đặc.

5.10 Dung dịch chuẩn kim loại : Chuẩn bị một dãy các dung dịch chuẩn kim loại trong khoảng nồng độ tối ưu bằng cách pha loãng thích hợp các dung dịch gốc kim loại sau với dung dịch HNO_3 có nồng độ 1,5 mL HNO_3 đặc trên 1 lít nước.

Dung dịch chuẩn kim loại có thể mua sẵn từ một số nhà cung cấp thương mại hoặc chuẩn bị như mô tả dưới đây.

LƯU Ý: thuốc thử cần được làm khô hoàn toàn trước khi sử dụng. Sử dụng thuốc thử có độ tinh khiết cao nhất. Đối với hydrat, sử dụng thuốc thử mới.

5.10.1 Antimony Hòa tan 0,2669 g $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ trong nước, thêm 10 ml HCl (1 + 1) và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Sb.

5.10.2 Bismut – Hòa tan 0,100 g kim loại bismut trong một thể tích tối thiểu HNO_3 (1+1). Pha loãng tới 1000 mL với 2 % (thể tích) HNO_3 ; 1,00 mL = 100 μg Bi.

5.10.3 Cadimi – Hòa tan 0,100 g kim loại cadimi trong 4 ml HNO_3 đặc. Thêm 8,0 ml HNO_3 đặc và pha loãng thành 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Cd.

TCVN 13090:2020

5.10.4 Canxi – Cho 0,2497 g CaCO_3 (sấy khô ở 180° trong 1 giờ trước khi cân) trong nước và hòa tan cẩn thận với lượng nhỏ $\text{HNO}_3(1+1)$. Thêm 10,0 ml HNO_3 đặc và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Ca.

5.10.5 Xesi – Hòa tan 0,1267 g xesi clorua, CsCl, trong 1000 mL nước; 1,00 mL = 100 μg Cs.

5.10.6 Crom – Hòa tan 0,1923 g CrO_3 trong nước. Khi dung dịch hoàn tất, axit hóa bằng 10 mL HNO_3 đặc và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Cr.

5.10.7 Cobalt – Hòa tan 0,1000 g kim loại coban với lượng tối thiểu $\text{HNO}_3(1+1)$. Thêm 10,0 ml HCl (1+1) và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Co.

5.10.8 Đồng – Hòa tan 0,100 g kim loại đồng trong 2 mL HNO_3 đặc, thêm 10,0 ml HNO_3 đặc và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Cu.

5.10.9 Vàng – Hòa tan 0,100 g kim loại vàng trong một khối lượng tối thiểu của nước cường toan. Làm bay hơi đến khô, hòa tan cặn trong 5 mL dung dịch HCl, làm nguội và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Au.

5.10.10 Iridi – Hòa tan 0,1147 g ammonium chloroiridat, $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, trong một thể tích tối thiểu HCl 1 % (thể tích) và pha loãng tới 100 mL với HCl 1 % (thể tích); 1,00 mL = 500 μg Ir.

5.10.11 Sắt – Hòa tan 0,100 g dây sắt trong hỗn hợp 10 mL HCl (1+1) và 3 mL HNO_3 đặc. Thêm 5 ml HNO_3 đặc và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL 100 g Fe.

5.10.12 Chì – Hòa tan 0,1598 g chì nitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, với lượng tối thiểu $\text{HNO}_3(1+1)$, thêm 10 ml HNO_3 đặc, và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Pb.

5.10.13 Liti – Hòa tan 0,5323 g liti cacbonat, Li_2CO_3 , trong một thể tích tối thiểu $\text{HNO}_3(1+1)$. Thêm 10,0 ml HNO_3 đặc và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Li.

5.10.14 Magiê – Hòa tan 0,1258 g MgO với lượng tối thiểu $\text{HNO}_3(1+1)$. Thêm 10,0 ml HNO_3 đặc và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Mg.

5.10.15 Mangan – Hòa tan 0,1000 g kim loại mangan trong 10 ml HCl đặc cùng với 1 mL HNO_3 đặc. Pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Mn.

5.10.16 Niken – Hòa tan 0,1000 g kim loại niken trong 10 ml HNO_3 đặc nóng, làm lạnh và pha loãng tới 1000 mL với nước; 1,00 mL = 100 μg Ni.

5.10.17 Paladi – Hòa tan 0,100 g dây paladi trong một thể tích nhỏ nhất của nước cường toan và cho bay hơi đến khô. Thêm 5 mL HCl đặc và 25 mL nước và làm ấm cho đến khi hoàn tất hoà tan. Pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Pd.

5.10.18 Platin – Hòa tan 0,100 g kim loại platin trong một khối lượng nhỏ của nước cường toan và cho bay hơi đến khô. Thêm 5 mL HCl đặc và 0,1 g NaCl và cho bay hơi đến khô. Hòa tan cặn trong 20 mL dung dịch HCl (1+1) và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Pt.

5.10.19 Kali – Hòa tan 0,907 g kali clorua, KCl, (sấy khô ở 110°C) trong nước và pha tới 1000 mL; 1,00 mL = 100 μg K

5.10.20 Rodi – Hòa tan 0,336 g ammonium hexachlororhodat, $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, trong một thể tích tối thiểu HCl 10 % (thể tích) và pha loãng tới 1000 mL với HCl 10 % (thể tích); 1,00 mL = 100 μg Rh.

5.10.21 Ruteni – Hòa tan 0,205 g ruteni clorua, RuCl_3 , trong một thể tích tối thiểu HCl 20 % (thể tích) và pha loãng tới 1000 mL với HCl 20 % (thể tích); 1,00 mL = 100 μg Ru.

5.10.22 Bạc – Hòa tan 0,1575 g bạc nitrat, AgNO_3 , trong 100 mL nước, thêm 10 ml HNO_3 đặc, và tạo tới 1000 mL; 1,00 mL = 100 μg Ag.

5.10.23 Natri – Hòa tan 0,2542 g natri clorua, NaCl , sấy khô ở 140 °C, trong nước, thêm 10 ml HNO_3 đặc và tạo tới 1000 mL; 1,00 mL = 100 μg Na.

5.10.24 Stronti – Cho 0,1685 g SrCO_3 trong nước và hoà tan cẩn thận với lượng tối thiểu HNO_3 . (1+1). Thêm 10,0 ml HNO_3 đặc và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Sr.

5.10.25 Tali – Hòa tan 0,303 g tali nitrat, TlNO_3 , trong nước. Thêm 10 ml HNO_3 đặc và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Tl.

5.10.26 Thiếc – Hòa tan 1,000 g kim loại thiếc trong 100 mL HCl đặc và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 mg Sn.

5.10.27 Kẽm – Hòa tan 0,100 g kim loại kẽm trong 20 mL HCl (1+1) và pha loãng tới 1000 mL bằng nước; 1,00 mL = 100 μg Zn.

6 Cách tiến hành

6.1 Chuẩn bị mẫu

LƯU Ý: Đối với tất cả các mẫu, đảm bảo rằng nồng độ của axit và chất hỗ trợ nền của mẫu và các dung dịch chuẩn là như nhau.

Chuẩn bị mẫu cần thiết phụ thuộc vào dạng kim loại được đo:

Khi cần xác định kim loại dạng hòa tan: Chuẩn bị mẫu theo A.1.

Khi cần xác định kim loại tổng hoặc được chiết từ axit: chuẩn bị mẫu theo A.2 đến A.9.

Khi xác định Ca hoặc Mg, pha loãng và trộn 100 mL mẫu hoặc chuẩn với 10 mL dung dịch lantan (5.6) trước khi hút. Khi xác định Fe hoặc Mn, trộn 100 mL với 25 mL dung dịch Ca (5.10.4) trước khi hút. Khi xác định Cr, trộn 1 mL H_2O_2 30 % với mỗi 100 ml trước khi hút khí. Hoặc sử dụng thể tích nhỏ hơn tương ứng.

6.2 Vận hành thiết bị

Do sự khác biệt giữa các loại máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, không thể đưa ra các hướng dẫn áp dụng cho mọi thiết bị. Xem hướng dẫn vận hành của nhà sản xuất. Thông thường, tiến hành theo các cách sau:

TCVN 13090:2020

- Lắp đặt đèn catot rỗng đối với kim loại cần phân tích vào thiết bị và đặt thô bước sóng theo Bảng 1.
- Đặt độ rộng khe theo đề xuất của nhà sản xuất cho chất được xác định.
- Bật thiết bị, áp dụng cho đèn catốt rỗng mà nhà sản xuất đề xuất và để thiết bị nóng lên cho đến khi nguồn năng lượng ổn định, thường là khoảng 10 min đến 20 min.
- Điều chỉnh lại dòng điện nếu cần thiết sau khi khởi động.
- Tối ưu hóa bước sóng bằng cách điều chỉnh bước sóng cho đến khi thu được năng lượng tối ưu.
- Căn chỉnh đèn theo hướng dẫn của nhà sản xuất.
- Lắp đặt đầu đốt phù hợp và điều chỉnh vị trí đầu đốt.
- Bật không khí và điều chỉnh lưu lượng theo quy định của nhà sản xuất để tạo độ nhạy tối đa cho kim loại được đo.
- Bật axetylen, điều chỉnh lưu lượng đến giá trị được chỉ định và đốt lửa.
- Để ngọn lửa ổn định trong vài phút.
- Hút một mẫu trắng gồm nước khử ion có cùng nồng độ axit trong các chất chuẩn và mẫu.
- Cài đặt thiết bị về 0.
- Hút dung dịch chuẩn và điều chỉnh tốc độ hút của bộ phun sương để đạt được độ nhạy cao nhất.
- Điều chỉnh đầu đốt cả theo chiều dọc và chiều ngang để có được độ nhạy cao nhất.
- Hút mẫu trắng một lần nữa và cài đặt các thiết bị về 0.
- Hút dung dịch chuẩn nằm giữa khoảng tuyến tính.
- Ghi lại độ hấp thụ của dung dịch chuẩn này khi được chuẩn bị mới và với đèn catot rỗng mới.
- Tham khảo các dữ liệu này trong các xác định tiếp theo cùng nguyên tố để kiểm tra tính nhất quán của thiết lập dụng cụ và sự lão hóa của đèn catot rỗng và dung dịch chuẩn.
- Tiến hành các phép đo theo trình tự.
- Khi kết thúc phân tích, tắt ngọn lửa bằng cách tắt axetylen đầu tiên và sau đó là không khí.

6.3 Đường chuẩn Chọn ít nhất ba nồng độ của từng dung dịch kim loại tiêu chuẩn (được chuẩn bị như trong 5.10) để bao chọn nồng độ kim loại dự kiến của mẫu. Hút mẫu trắng và cài đặt thiết bị về 0. Sau đó hút lần lượt từng dung dịch chuẩn vào trong ngọn lửa và ghi lại độ hấp thụ.

Chuẩn bị đường chuẩn bằng cách vẽ đồ thị tuyến tính của độ hấp thụ của dung dịch chuẩn so với nồng độ của chúng. Đối với các thiết bị được trang bị bộ đọc nồng độ trực tiếp, bước này là không cần thiết. Với một số thiết bị, có thể cần phải chuyển đổi phần trăm hấp thụ thành độ hấp thụ bằng cách sử dụng bảng do nhà sản xuất cung cấp. Dụng cụ chuẩn cho Ca và Mg dựa trên nồng độ ban đầu của các dung dịch chuẩn trước khi pha loãng với dung dịch lantan. Dụng cụ chuẩn cho Fe và Mn dựa trên nồng độ gốc của các chuẩn trước khi pha loãng với dung dịch Ca. Dụng cụ chuẩn cho Cr dựa trên nồng độ ban đầu của chuẩn trước khi thêm H_2O_2 .

6.4 Phân tích mẫu

Rửa sạch đầu phun sương bằng cách hút nước chứa 1,5 ml HNO_3 đặc/L. Hút mẫu trắng và cài đặt thiết bị về 0. Hút mẫu và xác định độ hấp thụ.

Bảng 1 - Khoảng nồng độ hấp thụ nguyên tử với sự hấp thụ nguyên tử trực tiếp

Nguyên tố	Bước sóng nm	Khí ngọn lửa*	Mức phát hiện thiết bị mg/L	Độ nhạy mg/L	Khoảng nồng độ tối ưu mg/L
Ag	328,1	A-Ac	0,01	0,06	01-4
Al	309,3	N-Ac	0,1	1	5-100
Au	242,8	A-Ac	0,01	0,25	0,5-20
Ba	553,6	N-Ac	0,03	0,4	1-20
Be	234,9	N-Ac	0,005	0,03	0,05-2
Bi	223,1	A-Ac	0,06	0,4	1-50
Ca	422,7	A-Ac	0,003	0,08	0,2-20
Cd	228,8	A-Ac	0,002	0,025	0,05-2
Co	240,7	A-Ac	0,03	0,2	0,5-10
Cr	357,9	A-Ac	0,02	0,1	0,2-10
Cs	852,1	A-Ac	0,02	0,3	0,5-15
Cu	324,7	A-Ac	0,01	0,1	0,2-10
Fe	248,3	A-Ac	0,02	0,12	0,3-10
Ir	264,0	A-Ac	0,6	8	-
K	766,5	A-Ac	0,005	0,04	0,1-2
Li	670,8	A-Ac	0,002	0,04	0,1-2
Mg	285,2	A-Ac	0,0005	0,007	0,02-2
Mn	279,5	A-Ac	0,01	0,05	0,1-10
Mo	313,3	N-Ac	0,1	0,5	1-20
Na	589,0	A-Ac	0,002	0,015	0,03-1
Ni	232,0	A-Ac	0,02	0,15	0,3-10
Os	290,9	N-Ac	0,08	1	-
Pb [†]	283,3	A-Ac	0,05	0,5	1-20
Pt	265,9	A-Ac	0,1	2	5-75
Rh	343,5	A-Ac	0,5	0,3	-
Ru	349,9	A-Ac	0,07	0,5	-
Sb	217,6	A-Ac	0,07	0,5	1-40
Si	251,6	N-Ac	0,3	2	5-150
Sn	224,6	A-Ac	0,8	4	10-200
Sr	460,7	A-Ac	0,003	0,15	0,3-5
Ti	365,3	N-Ac	0,3	2	5-100
V	318,4	N-Ac	0,2	1,5	2-100
Zn	213,9	A-Ac	0,005	0,02	0,05-2

* A-Ac = khí axetylen; N-Ac= nitơ oxit - axetylen
† Bước sóng 217 nm nhạy hơn được khuyến nghị cho thiết bị với khả năng hiệu chỉnh nền

TCVN 13090:2020

7 Tính toán

Tính nồng độ của từng ion kim loại, tính bằng microgam trên lít đối với các nguyên tố vi lượng và tính bằng miligam trên lít đối với các kim loại phổ biến hơn, bằng cách tham khảo đường chuẩn thích hợp được chuẩn bị. Ngoài ra, đọc nồng độ trực tiếp từ thiết bị đọc nếu thiết bị được trang bị. Nếu mẫu đã được pha loãng, thì nhân với hệ số pha loãng thích hợp.

8 Đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng

Phân tích mẫu trắng giữa các dung dịch mẫu hoặc dung dịch chuẩn để xác minh độ ổn định đường cơ sở. Đặt lại điểm "không" khi cần thiết.

Cứ mười mẫu thì lấy một mẫu (hoặc một mẫu từ mỗi nhóm mẫu nếu ít hơn mười mẫu đang được phân tích) thêm lượng đã biết của kim loại cần phân tích và phân tích lại để xác nhận độ thu hồi. Lượng kim loại thêm vào cần xấp xỉ bằng lượng được tìm thấy. Nếu lượng kim loại là nhỏ thêm gần với giữa khoảng tuyến tính của phép thử. Độ thu hồi kim loại thêm vào cần đạt từ 85 % đến 115 %.

Phân tích một dung dịch chuẩn bổ sung sau mỗi mười mẫu hoặc với từng lô mẫu, tùy theo số lượng mẫu nào ít hơn, để xác nhận rằng thử nghiệm đang trong tầm kiểm soát. Các nồng độ khuyến nghị của các chất chuẩn được phân tích, giới hạn chấp nhận và được báo cáo dữ liệu độ chụm do người phân tích.

Thực hành kiểm soát chất lượng là một phần của phương pháp và được trình bày trong SMEWW 3020.

9 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần bao gồm các nội dung sau:

- a) Phương pháp đã dùng, viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- c) Tên của phòng thí nghiệm thực hiện thử nghiệm;
- d) Ngày và thời gian thử nghiệm;
- e) Kết quả xác định các kim loại;
- f) Mọi chi tiết thao tác không được quy định trong quy trình này, hoặc được xem là tùy chọn cùng với các chi tiết bất thường có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(Quy định)

Xử lý mẫu sơ bộ

A.1 Lọc đối với kim loại hòa tan và lơ lửng

A.1.1 Quy trình lọc

Nếu cần xác định kim loại hòa tan hoặc kim loại lơ lửng, thì tiến hành lọc mẫu tại thời điểm thu thập mẫu, sử dụng thiết bị lọc bằng nhựa đã được điều chỉnh trước về chân không hoặc áp suất, có bộ hỗ trợ lọc bằng nhựa hoặc fluorocarbon, tiến hành lọc qua bộ lọc có kích thước màng lọc 0,4 μm đến 0,45 μm đã được làm sạch trước (polycarbonat hoặc xenlulo este). Trước khi sử dụng, lọc một mẫu trắng bao gồm nước không chứa kim loại (đã khử ion) để đảm bảo không bị nhiễm tạp chất. Ôn định sơ bộ bộ lọc và thiết bị lọc bằng cách dùng 50 mL nước khử ion để tráng. Nếu mẫu trắng của bộ lọc có chứa nồng độ kim loại đáng kể, thì ngâm bộ lọc màng trong HCl khoảng 0,5 N hoặc HNO₃ 1 N (khuyến nghị đối với máy đo phổ hấp thụ nguyên tử nhiệt điện và Phân tích ICP-MS) và rửa sạch bằng nước khử ion trước khi sử dụng.

CHÚ THÍCH: Cần thận để tránh nhiễm bẩn trong quá trình lọc mẫu.

Trước khi lọc, ly tâm các mẫu có độ đục cao trong ống fluorocarbon rửa sạch bằng axit hoặc ống nhựa tỷ trọng cao để giảm tải trên bộ lọc. Bộ lọc áp suất, được khuấy, ít hơn bộ lọc chân không; lọc tại áp suất 70 kPa đến 130 kPa. Sau khi lọc, axit hóa dịch lọc đến pH 2 bằng HNO₃ đặc và bảo quản cho đến khi tiến hành phân tích. Nếu kết tủa hình thành khi axit hóa, thì cần phá mẫu dịch lọc đã axit hóa trước khi phân tích theo hướng dẫn (xem A.4). Giữ lại giấy lọc và phá mẫu để xác định trực tiếp các kim loại lơ lửng.

Nếu không thể lọc mẫu tại chỗ mà không làm nhiễm bẩn mẫu, thì lấy mẫu trong một chai "không bảo quản" như trên và nhanh chóng làm lạnh đến 4 °C. Không bảo quản mẫu bằng axit. Sau đó, ngay lập tức, lọc mẫu trong điều kiện sạch hơn trong phòng thí nghiệm.

Kiểm tra độ pH của một phần mẫu nước khi nhận được trong phòng thí nghiệm để đảm bảo rằng mẫu đã được lọc và bảo quản axit đúng cách.

CHÚ THÍCH Các phin lọc khác nhau cho phần mẫu nước và đặc tính lọc khác nhau; đối với phân tích vết kim loại, thử nghiệm phin lọc và hệ thống lọc để xác minh độ thu hồi hoàn toàn của kim loại.

Khi xác định kim loại lơ lửng, thì lọc mẫu như đối với kim loại hòa tan, nhưng không thực hiện ly tâm trước khi lọc. Giữ lại giấy lọc và phá mẫu để xác định trực tiếp các kim loại lơ lửng. Ghi lại thể tích mẫu đã lọc và giấy lọc để xác định mẫu trắng.

Thận trọng: Không sử dụng axit pecloric để phá mẫu màng lọc. Xem A.7 về xử lý HClO₄.

TCVN 13090:2020

A.2 Xử lý kim loại có thể chiết bằng axit

Kim loại chiết được bị hấp phụ nhẹ trên vật liệu dạng hạt. Trong một số quá trình phá mẫu có thể không tránh khỏi một lượng nhỏ kim loại chiết bị hấp phụ trên vật liệu dạng hạt, sử dụng các điều kiện được kiểm soát chặt chẽ để thu được các kết quả có ý nghĩa và có tính tái lập. Duy trì thể tích mẫu, thể tích axit và thời gian tiếp xúc không đổi. Biểu thị kết quả dưới dạng kim loại chiết được và xác định các điều kiện chiết.

Khi thu thập mẫu, axit hóa toàn bộ mẫu đến pH <2 bằng 5 mL HNO₃/L mẫu. Để chuẩn bị mẫu, trộn đều, chuyển 100 mL vào cốc thử hoặc bình tam giác và cho vào 5 mL HCl (1+1) có độ tinh khiết cao. Đun 15 min trên nồi cách thủy. Lọc qua màng lọc (đã được ổn định trước như A.1 và cẩn thận chuyển dịch lọc vào bình định mức đã cân bì trước. Điều chỉnh thể tích đến 100 mL bằng nước không có kim loại, trộn đều và tiến hành phân tích. Nếu thể tích lớn hơn 100 mL, xác định thể tích chính xác đến 0,1 mL theo khối lượng, phân tích và hiệu chỉnh phép đo nồng độ cuối cùng bằng cách nhân với hệ số pha loãng (thể tích cuối cùng 100).

A.3 Phá mẫu kim loại

Sử dụng một trong các phương pháp phá mẫu nêu dưới đây để giảm sự cản trở (nhiều) do chất hữu cơ và chuyển các kim loại liên kết với các hạt thành dạng (thường là ion kim loại tự do) mà có thể xác định được bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử nhiệt điện hoặc quang phổ cảm ứng plasma. Sử dụng phương pháp phá mẫu ít nghiêm ngặt nhất cần thiết để thu được sự thu hồi chấp nhận được và phù hợp với phương pháp phân tích và kim loại đang được phân tích.

A.3.1 Lựa chọn axit

Axit nitric sẽ phá hầu hết các mẫu. Nitrat là chất nền được chấp nhận cho cả phương pháp hấp thụ nguyên tử ngọn lửa và nhiệt điện và là chất nền được ưa dùng cho ICP-MS. Một số mẫu có thể yêu cầu thêm axit pecloric, hydrochloric, hydrofluoric hoặc sulfuric để phá mẫu hoàn toàn. Các axit này có thể gây trở ngại cho phép phân tích một số kim loại và tất cả đều cung cấp chất nền kém hơn cho cả phương pháp phân tích điện nhiệt và ICP-MS. Xác nhận sự thu hồi kim loại cho mỗi quy trình phá mẫu và phân tích được sử dụng. Sử dụng Bảng A.1 làm hướng dẫn để xác định axit nào (ngoài HNO₃) cần sử dụng để phá mẫu hoàn toàn. Theo nguyên tắc chung, chỉ riêng HNO₃ là đủ đối với các mẫu sạch hoặc các vật liệu dễ bị oxy hóa; Phá mẫu bằng HNO₃-H₂SO₄ hoặc HNO₃-HCl là thích hợp cho các chất hữu cơ dễ oxy hóa; Quá trình phá mẫu HNO₃-HClO₄ hoặc HNO₃-HClO₄-HF là cần thiết để phá mẫu các chất hữu cơ khó oxy hóa hoặc khoáng chất có chứa silicat. Mặc dù tro khô thường không được khuyến khích vì làm thất thoát nhiều nguyên tố dễ bay hơi, nhưng nó có thể hữu ích nếu có một lượng lớn chất hữu cơ.

Bảng A.1 - Các axit được sử dụng với HNO₃ để chuẩn bị mẫu

Axit	Khuyến nghị đối với	Có thể hữu ích đối với	Không khuyến nghị đối với
HCl	Ag	Sb, Ru, Sn	Th, Pb
H ₂ SO ₄	Ti	–	Ag, Pb, Ba
HClO ₄	–	Các chất hữu cơ và silica	–
HF	–		–

A.3.2 Quy trình phá mẫu

Pha loãng các mẫu có nồng độ Ag lớn hơn 1 mg/L để còn chứa ít hơn 1 mg Ag/L đối với phương pháp hấp thụ nguyên tử ngọn lửa và nhỏ hơn hoặc bằng 25 µg /L đối với phép phân tích nhiệt điện. Để hòa tan bạc halogenua trong HNO₃, thực hiện phá mẫu theo phương pháp A.5.

Báo cáo phương pháp/kỹ thuật phá mẫu đã áp dụng.

Các phương pháp phá mẫu bằng axit (A.4 đến A.8) thường có độ chính xác và độ chệch có thể so sánh được đối với hầu hết các loại mẫu mà được phá mẫu hoàn toàn theo phương pháp này. Vì axit sử dụng trong quá trình phá mẫu sẽ bổ sung thêm kim loại vào các mẫu và mẫu trắng, giảm thiểu khối lượng axit đã sử dụng

Do các phương pháp phá mẫu bằng axit (A.4 đến A.5) thường không phải là phá mẫu toàn bộ, nên có thể sử dụng quy trình phá mẫu bằng lò vi sóng (A.9) làm phương pháp thay thế. Phương pháp sử dụng lò vi sóng là quy trình trong bình kín và do đó dự kiến sẽ cung cấp độ chính xác được cải thiện khi so sánh với các phương pháp sử dụng bếp điện. Phá mẫu bằng lò vi sóng được khuyến nghị đối với các mẫu được phân tích theo ICP-MS. Phương pháp phá mẫu bằng lò vi sóng được khuyến nghị để phân tích Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V và Zn. Việc phá mẫu bằng lò vi sóng có thể được chấp nhận đối với các chất phân tích bổ sung miễn là hiệu suất của nó đối với các nguyên tố đó đã được đánh giá xác nhận.

Các thể tích mẫu đề xuất nêu dưới đây đối với phép đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa. Các thể tích nhỏ hơn, tối thiểu là 5 mL, thích hợp cho lò graphit, ICP và ICP-MS. Không lấy các mẫu có thể tích nhỏ hơn 5 mL, đặc biệt khi có các hạt. Thay vào đó, pha loãng các mẫu có nồng độ chất phân tích cao sau khi phá mẫu. Nếu thể tích khuyến nghị vượt quá dung tích của bình phá mẫu, thì bổ sung thêm mẫu trong quá trình bay hơi tiếp theo. Đối với các mẫu có chứa hạt, dùng pipet loại lỗ rộng có thể tốt cho việc lấy và chuyển thể tích.

Khi mẫu được cô đặc trong quá trình phá mẫu (ví dụ, sử dụng > 100 mL mẫu), xác định lượng kim loại thu hồi đối với mỗi chất nền được phá mẫu, để đánh giá xác nhận giá trị của phương pháp. Nếu sử dụng các mẫu lớn hơn sẽ yêu cầu bổ sung thêm axit, điều này cũng có thể làm tăng nồng độ tạp chất.

TCVN 13090:2020

Nồng độ kim loại ước tính, mg/L	Thể tích mẫu*, mL
<0,1	1000
0,1-10	100
10-100 +	10

* Đối với phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

Báo cáo kết quả như sau:

$$\text{Nồng độ kim loại, mg/L} = A \times (B/C)$$

Trong đó:

A là nồng độ kim loại trong dung dịch phá mẫu, mg/L,

B là thể tích cuối cùng của dung dịch phá mẫu, mL, và

C là lượng mẫu, mL.

Chuẩn bị các mẫu rắn hoặc bùn lỏng có hàm lượng chất rắn cao trên cơ sở khối lượng. Trộn mẫu và chuyển trực tiếp một lượng thích hợp (thường là 1 g bùn với 15 % tổng chất rắn) vào bình phá mẫu đã được cân trước. Cân lại và tính khối lượng của mẫu. Tiến hành theo một trong các phương pháp phá mẫu nêu dưới đây. Tuy nhiên, vì các phương pháp phá mẫu này chủ yếu dành cho các kim loại hòa tan và có thể chiết được trong các mẫu nước, nên các phương pháp khác có thể phù hợp hơn đối với các mẫu rắn. Để khoáng hóa hoàn toàn các mẫu rắn, cần tham khảo các phương pháp có sẵn trong các tài liệu tham khảo khác^{1,4,6,7}. Báo cáo kết quả trên cơ sở khối lượng ướt hoặc khô như sau:

$$\text{Metal concentrations, mg/kg (wet-weight basis)} = \frac{A \times B}{\text{g sample}}$$

$$\text{Metal concentration, mg/kg (dry-weight basis)} = \frac{A \times B}{\text{g sample}} \times \frac{100}{D}$$

Trong đó:

A là nồng độ kim loại trong dung dịch phá mẫu, mg / L,

B là thể tích cuối cùng của dung dịch đã phá mẫu, mL và

D là tổng chất rắn, %.

Luôn luôn phải chuẩn bị các mẫu trắng axit cho từng loại phá mẫu được thực hiện. Mặc dù tốt nhất là phải loại bỏ tất cả các nguồn nhiễm bẩn liên quan, chuẩn bị mẫu trắng với cùng một loại axit và thực hiện theo cùng một quy trình phá mẫu như mẫu có thể hiệu chỉnh các tạp chất có trong axit và nước thuốc thử.

A.4 Phá mẫu bằng axit nitric

Do sự thay đổi lớn về mức nồng độ khi được phát hiện bằng các phương pháp sử dụng công cụ khác nhau và sự cần thiết phải xử lý thỏa đáng với các nguồn nhiễm bẩn ở mức vết, phương pháp này đưa

ra một cách tiếp cận cho các chất phân tích mức cao (> 0,1 mg/L) và một phương pháp khác cho các mức vết (< 0,1 mg/L).

A.4.1 Phá mẫu đối với phương pháp hấp thụ nguyên tử ngọn lửa và nồng độ cao

a) Thiết bị:

- 1) Bếp điện
- 2) Bình nón (Erlenmeyer), 125 mL, hoặc cốc Griffin, 150 mL, rửa bằng axit và tráng bằng nước.
- 3) Bình định mức, 100 mL.
- 4) Kính đồng hồ, có gân và không có gân.
- 5) Tấm chắn an toàn
- 6) Kính bảo hộ

b) Thuốc thử: Axit nitric, HNO₃, đậm đặc, hoặc kim loại vết hoặc siêu tinh khiết.

c) Cách tiến hành: Sử dụng thiết bị bảo vệ được nêu tại A.4.1 a) ở trên. Chuyển một lượng mẫu (khuyến nghị 100 mL) đã trộn đều, được bảo quản bằng axit thích hợp với các nồng độ kim loại dự kiến vào bình hoặc cốc thử (xem A.3 về thể tích mẫu). Cho vào 5 mL HNO₃ đậm đặc, thực hiện trong tủ hút. Nếu sử dụng cốc thử (có mỏ), thì phải đậy bằng kính đồng hồ có gân để giảm thiểu ô nhiễm. Có thể thêm các hạt sỏi, hạt thủy tinh hoặc hạt Hengar để hỗ trợ quá trình sôi và giảm thiểu hiện tượng bắn ra khi tiến hành với các mức có nồng độ cao (>10 mg/L). Gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu khoảng 95 °C để đạt sôi chậm và làm bay hơi trên bếp điện đến thể tích thấp nhất có thể (khoảng 10 mL đến 20 mL) trước khi xuất hiện kết tủa. Tiếp tục gia nhiệt và thêm HNO₃ đặc nếu cần cho đến khi quá trình phá mẫu hoàn toàn bằng cách quan sát thấy dung dịch trong, màu nhạt. Không để khô mẫu trong quá trình phá mẫu. Rửa thành bình hoặc thành cốc và nắp kính đồng hồ (nếu sử dụng) bằng nước không có kim loại. Tiến hành lọc nếu cần thiết, sử dụng TFE hoặc bộ lọc sợi thủy tinh (xem A.1). Chuyển dịch lọc vào bình định mức 100 mL với hai phần nước (cấp thuốc thử), cho phần nước rửa này vào bình định mức. Làm nguội, pha loãng đến vạch mức và trộn kỹ. Dùng các phần của dung dịch này để thực hiện các phép xác định kim loại theo yêu cầu.

A.4.2 Phá mẫu đối với các nồng độ có mức vết (<0,1 mg/L) cho ICP và ICP-MS

a) Thiết bị:

- 1) Bộ gia nhiệt dạng khối, khô, có kiểm soát nhiệt độ.
- 2) Ống polypropylen, có chia độ, đáy tròn, có nắp, kích thước 17 mm x 100 mm, được rửa bằng axit và tráng bằng nước không chứa kim loại. Tốt nhất là sử dụng các ống đồng thời phù hợp với bộ lấy mẫu tự động của dụng cụ phân tích và bộ phá mẫu khối. Phù hợp với máy ly tâm là thứ yếu nhưng cũng nên có.
- 3) Pipet, các loại kích thước hoặc có thể điều chỉnh
- 4) Đầu pipet

TCVN 13090:2020

5) Máy ly tâm

6) Tấm chắn an toàn

7) Kính bảo hộ.

b) Thuốc thử: Axit nitric (HNO_3), đặc, cất hai lần.

c) Cách tiến hành: Sử dụng thiết bị bảo vệ như nêu trong A.4.1 a). Ngâm ống và nắp polypropylene mới qua đêm hoặc vài ngày trong 2 N HNO_3 . Rửa sạch ba lần bằng nước không có kim loại, và tốt nhất là sấy khô trong tủ sấy nhiệt độ thấp qua đêm. Bảo quản ống đã sạch trong túi nhựa trước khi sử dụng. Đầu pipet cũng có thể cần làm sạch; tiến hành đánh giá trước khi sử dụng.

Dùng pipet lấy 10 mL mẫu đã trộn đều, bảo quản bằng axit cho vào ống đã được làm sạch trước, và dán nhãn. Cho thêm lượng chất phân tích thích hợp cho các mẫu nền tăng cường với sự thay đổi thể tích tối thiểu (<0,5 mL). Dùng pipet cho 0,5 mL HNO_3 đặc (hoặc 1,0 mL HNO_3 1+1) vào tất cả các mẫu, mẫu trắng, mẫu chuẩn và mẫu kiểm soát chất lượng.

Đặt các ống vào khối gia nhiệt trong tủ hút và điều chỉnh nhiệt độ đến 105 °C. Đậy nắp từng ống để thoát hơi axit đồng thời ngăn ngừa ô nhiễm.

CHÚ THÍCH: Không vận nắp lúc này. Phá mẫu tối thiểu trong 2 h. Không để mẫu sôi. Cho thêm axit nitric đặc nếu cần thiết cho đến khi quá trình phá mẫu hoàn tất bằng cách quan sát thấy dung dịch trong.

Lấy ống ra khỏi khối gia nhiệt và làm mát. Pha loãng thể tích 10 mL ban đầu bằng nước không có kim loại. Điều chỉnh các mẫu có thể tích lớn hơn để thuận tiện tiến hành tiếp theo cho các phép tính và ghi lại thể tích. (Áp dụng hiệu chỉnh nồng độ theo A.3.2). Nếu các ống có chứa hạt, thì cần ly tâm và gạn phần trong sang một ống khác đã được làm sạch trước. Vặn chặt nắp và bảo quản ở 4 °C để sẵn sàng dùng cho phân tích.

A.5 Phá mẫu bằng axit nitric -axit clohydric

A.5.1 Thiết bị

Xem A.4.1. và cũng có thể cần:

Nồi hấp cách thủy

A.5.2 Thuốc thử

a) Axit nitric, HNO_3 , đặc, kim loại mức vết loại hoặc siêu tinh khiết.

b) Axit clohydric, HCl , 1 + 1.

c) Axit nitric, HNO_3 , 1 + 1.

A.5.3 Cách tiến hành

a) HNO_3/HCl tổng: Sử dụng thiết bị bảo vệ quy định trong A.4.1 a). Chuyển một thể tích đã đo của mẫu đã được trộn đều, bảo quản bằng axit thích hợp với nồng độ kim loại dự kiến vào bình hoặc cốc thử (xem A.3 về thể tích mẫu). Trong tủ hút, cho vào 3 mL HNO_3 đặc và đậy bằng kính đồng hồ có gân. Đặt bình hoặc cốc thử (có mỏ) lên bếp điện và cẩn thận làm bay hơi cho đến khi còn ít hơn 18

5 mL, đảm bảo rằng mẫu không sôi và không để đáy bình bị khô. Để nguội. Tráng thành bình và kính đồng hồ bằng lượng tối thiểu nước không chứa kim loại và cho vào thêm 5 mL HNO₃ đặc.

Đậy bình hoặc cốc thử bằng kính đồng hồ không có rãnh gân và đặt trở lại bếp điện. Tăng nhiệt độ bếp để xảy ra phản ứng trào nhẹ nhàng. Tiếp tục đun nóng, cho thêm axit bổ sung nếu cần, cho đến khi quá trình phá mẫu hoàn tất (thường được chỉ định khi dịch phá mẫu có màu nhạt hoặc không thay đổi về hình thức khi tiếp tục hồi lưu). Để nguội. Cho thêm 10 mL HCl (1+1) và 15 mL nước cho 100 mL thể tích cuối cùng dự kiến. Đun thêm 15 min để hòa tan kết tủa hoặc cặn. Để nguội, rửa sạch thành cốc và kính đồng hồ bằng nước, cần lọc để loại bỏ chất không hòa tan có thể làm tắc nghẽn máy phun sương (xem A.1), và chuyển dịch lọc vào bình định mức 100 mL cùng nước tráng. Tiếp theo cho ly tẩm hoặc để lắng qua đêm. Điều chỉnh đến thể tích quy định và khuấy kỹ.

b) HNO₃/HCl có thể thu hồi: Đối với quy trình phá mẫu ít khắt khe hơn này, chuyển một thể tích đã đo của mẫu đã trộn đều, bảo quản bằng axit vào bình hoặc cốc thử. Cho thêm 2 mL HNO₃ (1+1) và 10 mL HCl (1+1) và đậy bằng kính đồng hồ. Đun nóng trên bếp cách thủy hoặc bếp điện cho đến khi thể tích giảm xuống còn khoảng gần 25 mL, thao tác cho mẫu không bị sôi. Làm nguội và lọc để loại bỏ chất không tan hoặc có thể áp dụng cách khác là ly tâm hoặc để lắng qua đêm. Chuyển định lượng mẫu vào bình định mức, điều chỉnh thể tích đến 100 mL và lắc đều.

Đối với việc phá mẫu ở mức độ vết, sử dụng các biện pháp phòng ngừa tương tự như các biện pháp đã nêu tại A.4.

A.6 Phá mẫu bằng axit nitric- axit sunphuric

A.6.1 Thiết bị

Xem A.4.1 a).

A.6.2 Thuốc thử

a) Axit nitric, HNO₃, đặc, kim loại vết loại hoặc siêu tinh khiết.

b) Axit sunfuric, H₂SO₄ đặc.

A.6.3 Cách tiến hành

Sử dụng thiết bị bảo vệ quy định trong A.4.1 a). Chuyển một thể tích đã đo được trộn đều, bảo quản bằng axit thích hợp với nồng độ kim loại dự kiến vào bình hoặc cốc thử (xem A.3 về thể tích mẫu). Cho vào 5 mL HNO₃ đặc và đậy bằng nắp kính đồng hồ. Đun đến sôi chậm trên bếp điện và làm bay hơi đến khi còn 15 mL đến 20 mL. Cho vào 5 mL HNO₃ đặc và 10 mL H₂SO₄ đặc, làm nguội bình hoặc cốc thử giữa các lần cho vào. Làm bay hơi trên bếp điện cho đến khi vừa xuất hiện khói trắng dày đặc của SO₃. Nếu dung dịch không trong, cho thêm 10 mL HNO₃ đặc và làm bay hơi lặp lại cho đến khi xuất hiện khói SO₃. Đun nóng để loại bỏ hết HNO₃ trước khi tiếp tục xử lý. Tất cả HNO₃ sẽ bị loại bỏ khi dung dịch trong và không có khói màu nâu. Không để khô mẫu trong quá trình phá mẫu.

Để nguội và pha loãng với nước đến khoảng 50 mL. Đun nóng đến gần sôi để hòa tan các muối tan

TCVN 13090:2020

chậm. Lọc nếu cần, sau đó hoàn tất quy trình theo chỉ dẫn trong A.4.1 c), bắt đầu bằng, "Chuyển dịch lọc. . ."

A.7 Phá mẫu bằng axit nitric -axit percloric

A.7.1 Thiết bị

Xem A.4.1 a).

A.7.2 Thuốc thử

- a) Axit nitric, HNO_3 , đặc, kim loại vết loại hoặc siêu tinh khiết.
- b) Axit pecloric, HClO_4 .
- c) Dung dịch amoni axetat: Hòa tan 500 g $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ trong 600 mL nước.

A.7.3 Cách tiến hành

CẢNH BÁO Hỗn hợp HClO_4 và chất hữu cơ bị đun nóng có thể phát nổ dữ dội. Để tránh nguy cơ này bằng cách thực hiện các biện pháp phòng ngừa sau đây:

- Không cho HClO_4 vào dung dịch nóng có chứa chất hữu cơ;
- Luôn luôn phải xử lý sơ bộ các mẫu có chứa chất hữu cơ bằng HNO_3 trước khi cho vào HClO_4 ;
- Tránh bốc khói lặp đi lặp lại với HClO_4 trong các tủ hút thông thường (Đối với các hoạt động thông thường, sử dụng máy bơm nước gắn với dụng cụ khử khói bằng kính. Tủ hút bằng thép không gỉ có bán sẵn với đủ các thiết bị rửa sạch bằng nước và được chấp nhận để sử dụng với HClO_4); và
- Không bao giờ để mẫu được phá mẫu bằng HClO_4 bay hơi đến khô.

Sử dụng thiết bị bảo vệ quy định trong A.4.1 a).

Chuyển một thể tích đã đo của mẫu được trộn đều, bảo quản bằng axit thích hợp với nồng độ kim loại dự kiến vào bình hoặc cốc thử (xem A.3 về thể tích mẫu). Cho 4 mL HNO_3 đặc vào, thực hiện trong tủ hút và đậy bằng kính đồng hồ có gân. Làm bay hơi mẫu đến khi còn 15 mL đến 20 mL trên bếp điện. Cho vào 10 mL HNO_3 và HClO_4 , làm nguội bình hoặc cốc thử giữa các lần cho vào này. Cho bay hơi nhẹ trên bếp điện cho đến khi vừa xuất hiện khói trắng dày đặc của HClO_4 . Nếu dung dịch không trong, tiếp tục đun sôi dung dịch cho đến khi vừa đạt trong; nếu cần, cho thêm 10 mL HNO_3 đặc để phá mẫu hoàn toàn. Để nguội, pha loãng với nước đến khoảng 50 mL và đun sôi để loại bỏ clo hoặc oxit nitơ. Lọc, sau đó hoàn tất quy trình theo hướng dẫn trong A.4.1 c), bắt đầu bằng, "Chuyển dịch lọc. . ."

Nếu cần xác định chì khi có lượng sunfat cao (ví dụ xác định Pb trong mẫu tro bay của nhà máy điện), thì hòa tan kết tủa PbSO_4 như sau: Cho 50 mL dung dịch amoni axetat vào bình hoặc cốc thử mà trong đó đã thực hiện phá mẫu và gia nhiệt đến bắt đầu vừa sôi. Thành thạo xoay vật chứa để làm ướt tất cả các bề mặt bên trong và làm tan hết cặn bẩn. Lấp lại giấy lọc và từ từ cho chảy qua đó. Chuyển dịch lọc vào bình định mức 100 mL, để nguội, pha loãng đến vạch mức, khuấy kỹ và để riêng để sử dụng cho phép xác định chì.

A.8 Phá mẫu axit nitric bằng axit pecloric axit flohydric

A.8.1 Thiết bị

- a) Bếp điện.
- b) Cốc thử TFE, 250 mL, được rửa bằng axit và tráng bằng nước.
- c) Bình định mức, 100 mL, polypropylen hoặc nhựa thích hợp khác.
- d) Tấm chắn an toàn.
- e) Kính bảo hộ.

A.8.2 Thuốc thử

- a) Axit nitric, HNO₃, đặc, (1+1), kim loại vết loại hoặc siêu tinh khiết
- b) Axit pecloric, HClO₄
- c) Axit flohydric, HF, 48 % đến 51 %

A.8.3 Cách tiến hành

Thận trọng: Xem cảnh báo khi sử dụng HClO₄ như qui định tại A.7; thận trọng khi xử lý HF và đảm bảo thông gió tốt, đặc biệt là đối với dung dịch đã được gia nhiệt. Tránh tất cả các sự tiếp xúc với da (dễ trần). Có sẵn dịch vụ chăm sóc y tế đối với các vết bỏng HF.

Sử dụng lá chắn và kính bảo hộ an toàn

Chuyển một thể tích đã đo của mẫu được trộn đều, bảo quản bằng axit thích hợp với nồng độ kim loại dự kiến vào cốc thử TFE 250 mL (xem A.3 về thể tích mẫu). Cho bay hơi trên bếp điện đến khi còn khoảng 15 mL đến 20 mL. Cho 12 mL HNO₃ đặc vào và để bay hơi đến gần khô. Lặp lại quá trình cho thêm và bay hơi HNO₃. Để nguội dung dịch, cho vào 20 mL HClO₄ và 1 mL HF, đun sôi cho đến khi dung dịch trong và xuất hiện khói trắng HClO₄. Để nguội, cho thêm khoảng 50 mL nước, lọc và tiến hành theo hướng dẫn nêu tại A.4.1 c), bắt đầu bằng "Chuyển dịch lọc. . ."

A.9 Phá mẫu có hỗ trợ bằng lò vi sóng

A.9.1 Thiết bị

- a) Thiết bị lò vi sóng có công suất có thể lập trình (tối thiểu 545 W) trong phạm vi ± 10 W so với công suất yêu cầu, có khoang chống ăn mòn, thông gió tốt và có tất cả các thiết bị điện tử được bảo vệ chống ăn mòn để đảm bảo vận hành an toàn. Sử dụng thiết bị có bàn xoay, quay với tốc độ tối thiểu 3 vòng/phút để đảm bảo phân bố đồng nhất bức xạ sóng. Chỉ sử dụng thiết bị lò vi sóng loại sử dụng trong phòng thí nghiệm và bình phá mẫu kín có van giảm áp được thiết kế đặc biệt cho axit nóng.
- b) Bình: Cấu tạo phải có lớp lót bên trong bằng perfluoro-alkoxy (PFA) Teflon™, TFE khác, hoặc polyme tổng hợp flo hóa, có khả năng chịu áp suất ít nhất 760 ± 70 kPa (110 ± 10 psi) và có khả năng giảm áp được kiểm soát ở mức áp suất tối đa của nhà sản xuất qui định.
- c) Rửa tất cả các bình phá mẫu bằng axit và tráng bằng nước (A.9.2). Đối với các bình mới hoặc khi thay

TCVN 13090:2020

đổi giữa các mẫu có nồng độ cao và thấp, thì phải làm sạch bằng cách rửa bằng axit clohydric nóng (1:1) trong tối thiểu 2 h và sau đó bằng axit nitric nóng (1:1) trong tối thiểu 2 h; tráng bằng nước và làm khô trong môi trường sạch. Sử dụng quy trình này bất cứ khi nào chưa rõ việc sử dụng trước đây của các bình phá mẫu hoặc nghi ngờ có sự nhiễm bẩn chéo từ các bình.

c) Hệ thống điều khiển luân hồi nhiệt độ, sử dụng cấp nhiệt điện có che chắn, đầu dò sợi quang hoặc đầu dò hồng ngoại

d) Chai, polyetylen, 125 mL, có nắp

e) Nhiệt kế, chính xác đến $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

f) Cân, dung tích lớn (1500 g), chính xác đến 0,1 g.

g) Thiết bị lọc hoặc ly tâm (tùy chọn).

h) Hộp nhựa có nắp đậy, dung tích 1 L, tốt nhất là làm bằng PFA Teflon.

A.9.2 Thuốc thử

a) Nước không có kim loại: Xem 5.3.

b) Axit nitric (HNO_3), đặc, được chưng cất khi sôi: Có thể sử dụng axit không sôi dưới mức nếu chúng được chứng minh là không có trong mẫu trắng

A.9.3 Hiệu chuẩn thiết bị lò vi sóng

CHÚ THÍCH: Đối với các thiết bị lò vi sóng được trang bị bộ điều khiển điện tử luân hồi nhiệt độ, thì không cần hiệu chuẩn thiết bị đó với điều kiện các thông số kỹ thuật về hiệu suất có thể trùng lặp (giống nhau).

Đối với thiết bị lò vi sóng kiểu khoang, đánh giá công suất tuyệt đối (watt) bằng cách đo độ tăng nhiệt độ trong 1 kg nước tiếp xúc với bức xạ lò vi sóng trong một thời gian cố định. Với phép đo này, mối quan hệ giữa công suất khả dụng (W) và cài đặt công suất riêng phần (%) của thiết bị có thể được ước tính và mọi công suất tuyệt đối tính bằng watt có thể được chuyển từ đơn vị này sang đơn vị khác. Định dạng hiệu chuẩn được yêu cầu tùy thuộc vào loại hệ thống điện tử được nhà sản xuất sử dụng để cung cấp công suất lò vi sóng riêng phần. Rất ít đơn vị có mối quan hệ tuyến tính đúng và chính xác giữa công suất cài đặt phần trăm và công suất hấp thụ. Khi sử dụng mạch tuyến tính, xác định đường chuẩn bằng phương pháp hiệu chuẩn ba điểm; nếu không, thì cần áp dụng phương pháp hiệu chuẩn nhiều điểm.

a) Phương pháp hiệu chuẩn ba điểm: Đo công suất tại 50 % và 100 % công suất theo quy trình được mô tả tại c) dưới đây và tính toán công suất cài đặt tương ứng với công suất theo yêu cầu tính bằng watt như được qui định trong quy trình từ đường hai điểm. Đo công suất hấp thụ tại công suất cài đặt riêng phần được tính toán. Nếu công suất hấp thụ đo được không tương ứng với công suất tính toán trong khoảng $\pm 10\text{ W}$, thì cần áp dụng phương pháp hiệu chuẩn nhiều điểm, b) bên dưới. Sử dụng điểm này định kỳ để xác minh tính chính xác của phép hiệu chuẩn.

b) Phương pháp hiệu chuẩn nhiều điểm: Đối với mỗi thiết bị lò vi sóng, đo các công suất cài đặt sau: 100 %, 99 %, 98 %, 97 %, 95 %, 90 %, 80 %, 70 %, 60 %, 50 % và 40 % bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại c) dưới đây. Những dữ liệu này được tập hợp về các dải công suất làm việc thông thường.

Tính phi tuyến thường gặp ở đầu trên của đường chuẩn. Nếu các bộ phận điện tử của thiết bị được cho là có sai lệch phi tuyến tính trong bất kỳ vùng điều khiển công suất tỷ lệ nào, thì phải thực hiện một tập hợp các phép đo xác định mức công suất (chặn trên và chặn dưới) được sử dụng. Điểm hiệu chuẩn cuối cùng phải ở công suất cài đặt riêng phần mà sẽ được sử dụng trong phép thử. Kiểm tra cài đặt này định kỳ để đánh giá tính chính xác của phép hiệu chuẩn. Nếu phát hiện sự thay đổi đáng kể (± 10 W), thì phải đánh giá lại toàn bộ quá trình hiệu chuẩn.

Cân bằng một lượng lớn nước về nhiệt độ phòng ($23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cân 1 kg nước ($1000\text{ g} \pm 1\text{ g}$) hoặc đong ($1000\text{ mL} \pm 1\text{ mL}$) vào vật chứa (hộp) bằng nhựa, không phải thủy tinh, và đo nhiệt độ chính xác đến $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Điều hòa thiết bị lò vi sóng bằng cách đun nóng cốc thử bằng thủy tinh có chứa 500 mL đến 1000 mL nước máy (nước vòi) ở công suất tối đa trong 5 phút với quạt hút đang bật. Đậy nhẹ hộp nhựa để giảm thất thoát nhiệt và đặt vào đường dẫn mẫu bình thường (ở mép ngoài của bàn xoay); luân chuyển liên tục qua trường vi sóng trong 120 s tại công suất cài đặt mong muốn trong khi vẫn bật quạt thông gió như trong quá trình hoạt động bình thường. Lấy hộp nhựa ra và khuấy mạnh nước. Sử dụng thanh khuấy từ được lắp ngay sau khi chiếu tia vi sóng; ghi lại nhiệt độ tối đa trong vòng 30 s đầu tiên chính xác đến $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sử dụng một mẫu mới cho mỗi lần đo bổ sung. Nếu nước được sử dụng lại, đưa cả nước và cốc về nhiệt độ $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Thực hiện ba phép đo ở mỗi công suất cài đặt. Khi bất kỳ bộ phận nào của mạch điện cao áp, nguồn điện hoặc các bộ phận điều khiển trong thiết bị đã được bảo dưỡng hoặc thay thế, thì phải kiểm tra lại nguồn điện hiệu chuẩn. Nếu công suất đầu ra đã thay đổi nhiều hơn ± 10 W, thì phải đánh giá lại toàn bộ quá trình hiệu chuẩn. Tính công suất hấp thụ theo Công thức sau:

$$P = \frac{(K)(C_p)(m)(\Delta T)}{t}$$

Trong đó:

- P là công suất biểu kiến được mẫu hấp thụ, W
- K là hệ số chuyển đổi calo nhiệt hóa giây⁻¹ trên watt (4,184)
- C_p là nhiệt dung, hoặc nhiệt dung riêng (cal g⁻¹ °C⁻¹) của nước
- M là khối lượng mẫu nước, g,
- AT là nhiệt độ cuối trừ nhiệt độ ban đầu, °C, và
- t là thời gian, s.

Đối với các điều kiện thực nghiệm là 120 s và 1 kg nước (C_p ở 25 °C = 0,9997), phương trình hiệu chuẩn đơn giản hóa thành:

$$P = (\Delta T)(34.85)$$

Điện áp lưới không đổi trong tiêu chuẩn kỹ thuật của nhà sản xuất là cần thiết để hiệu chuẩn đạt lặp lại và hoạt động chính xác. Trong quá trình đo và vận hành, điện áp không được chênh lệch quá ± 2 V. Có

TCVN 13090:2020

thể cần nguồn điện không đổi nếu điện áp lưới không ổn định.

A.9.4 Cách tiến hành

CẢNH BÁO: Phương pháp này chỉ được thiết kế để phá mẫu nước bằng lò vi sóng. Nó không dùng để phá mẫu chất rắn, vì nồng độ cao của các hợp chất hữu cơ có thể dẫn đến áp suất cao và có thể dẫn đến các tình huống không an toàn.

Để đảm bảo an toàn, không bao giờ để lẫn các bình của các nhà sản xuất khác nhau để sử dụng trong cùng một quy trình. Các bình được cấu tạo khác nhau sẽ duy trì nhiệt ở các tốc độ khác nhau; kiểm soát các điều kiện gia nhiệt già định rằng tất cả các bình đều có cùng các đặc tính truyền nhiệt. Kiểm tra các vết nứt và ăn mòn hóa học. Không duy trì tính toàn vẹn của bình có thể dẫn đến hỏng hóc nghiêm trọng.

Nội dung kiểm soát theo nguyên tắc và kiểm soát hiệu suất đều được cung cấp cho quy trình này. Kiểm soát hiệu suất là chung nhất và chính xác nhất. Khi tính năng của thiết bị cho phép, thì phải sử dụng tiêu chí hiệu suất.

a) *Tiêu chí hiệu suất:* Quy trình sau đây dựa trên việc gia nhiệt các mẫu đã axit hóa trong hai giai đoạn trong đó giai đoạn đầu tiên đạt đến $160\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 10 min và giai đoạn thứ hai cho phép nhiệt độ tăng chậm từ $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ đến $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 10 min. Tiêu chí hiệu suất này dựa trên khả năng kiểm soát nhiệt độ luân hồi của hệ thống được các nhà sản xuất khác nhau thực hiện theo nhiều cách khác nhau. Vì nhiệt độ của axit không chế phản ứng, nên đây là điều kiện thiết yếu sẽ tái lập kết quả trong quá trình chuẩn bị này. Việc xác minh các điều kiện nhiệt độ bên trong bình tại những thời điểm cụ thể này là đủ để xác nhận các yêu cầu quan trọng của quy trình.

b) *Tiêu chí về nguyên tắc:* Đối với tất cả các bình PFA không có lớp lót, một chương trình xác nhận mà đáp ứng cấu hình nhiệt độ dựa trên hiệu suất là 545 W trong 10 min, tiếp là 344 W trong 10 min sử dụng năm bình vách-đơn PFA Teflon™ hoặc tương đương. Bất kỳ chương trình đã được xác nhận nào đối với một thiết bị lò vi sóng cho trước đều phụ thuộc vào công suất thiết bị và công suất hoạt động cài đặt, thời gian đun nóng, số lượng, loại và vị trí của các bình phá mẫu trong thiết bị cũng như thể tích mẫu và axit. Sự thay đổi về công suất, thời gian và nhiệt độ là không tỷ lệ thuận với sự thay đổi số lượng bình chứa mẫu. Bất kỳ sai lệch nào so với các điều kiện chương trình đã xác minh đều sẽ yêu cầu xác minh cấu hình thời gian-nhiệt độ để phù hợp với cấu hình hai giai đoạn cho trước. Việc này có thể được thực hiện bởi nhân viên phòng thí nghiệm nếu có sẵn thiết bị thử nghiệm phù hợp hoặc bởi nhà sản xuất thiết bị lò vi sóng.

c) *Điều kiện chung:* Cân toàn bộ cụm bình phá mẫu chính xác đến 0,1 g trước khi sử dụng và ghi lại (A). Chuyển chính xác 45 mL mẫu đã lắc kỹ vào bình phá mẫu. Dùng pipet lấy 5 mL HNO_3 đặc vào mỗi bình. Gắn tất cả các thiết bị an toàn cần thiết để vận hành bình phù hợp và an toàn theo tiêu chuẩn kỹ thuật của nhà sản xuất. Vặn chặt nắp theo yêu cầu kỹ thuật của nhà sản xuất. Cân từng bình có nắp, chính xác đến 0,1 g (B).

Đặt số lượng bình thích hợp được phân bố đều trong băng chuyền. Xử lý các mẫu trắng, các phần cho

vào và lặp lại theo cách tương tự như các mẫu. Đối với cách kiểm soát theo nguyên tắc, khi phá mẫu ít mẫu hơn số lượng quy định, thì đổ đầy các bình còn lại với 45 mL nước và 5 mL HNO₃ đặc để có được đủ các bình cho chương trình cụ thể đang áp dụng.

Đặt băng chuyền vào thiết bị và để cẩn thận trên bàn xoay. Lập trình thiết bị lò vi sóng để làm nóng mẫu đến 160 °C ± 4 °C trong 10 min và sau đó, đối với giai đoạn thứ hai, cho phép nhiệt độ tăng chậm đến 165 °C đến 170 °C trong 10 min. Khởi động máy vi sóng, đảm bảo rằng bàn xoay đang quay và quạt hút đang bật.

Khi hoàn thành chương trình vi sóng, để các bình nguội ít nhất 5 min trong thiết bị trước khi lấy ra. Làm nguội mẫu tiếp ở bên ngoài thiết bị bằng cách tháo băng chuyền và để nguội trên bàn hoặc trong nồi cách thủy. Khi đã nguội đến nhiệt độ phòng, cân từng bình (chính xác đến 0,1 g) và ghi lại khối lượng (C).

Nếu khối lượng tịnh của mẫu cộng với axit giảm đi hơn 10 % thì loại bỏ mẫu.

Hoàn thành việc chuẩn bị mẫu bằng cách cẩn thận mở nắp và cho từng bình vào tủ hút. Tuân theo các thông số kỹ thuật của từng nhà sản xuất để giảm áp suất trong các loại bình riêng lẻ. Chuyển vào chai nhựa không nhiễm khuẩn đã được làm sạch bằng axit. Nếu mẫu phá có chứa các hạt, thì cần lọc, ly tâm, hoặc để lắng qua đêm và gạn.

A.9.5 Tính toán

a) *Hiệu chỉnh độ pha loãng*: Nhân kết quả với 50/45 hoặc 1,11 để tính độ pha loãng do thêm 5 mL axit vào 45 mL mẫu.

b) *Loại bỏ mẫu*: Để xác định xem khối lượng tịnh của mẫu cộng với axit có giảm đi hơn 10 % trong quá trình phá mẫu hay không, sử dụng công thức sau:

$$\frac{[(B - A) - (C - A)]}{(B - A)} \times 100 > 10\% \text{ (1\% for multilayer vessels)}$$

A.9.6 Kiểm soát chất lượng

CHÚ THÍCH: Khi sử dụng phương pháp phá mẫu bằng axit nitric, lượng thu hồi bạc và antimon trong một số chất nền có thể thấp đến mức không chấp nhận được. Kiểm tra xác nhận các lượng thu hồi bằng cách sử dụng các chất bổ sung thích hợp đã biết.

Nên lấy một mẫu kiểm tra chất lượng trong mỗi băng chuyền chất tải. Chuẩn bị mẫu theo các lô bao gồm chuẩn bị mẫu trắng, mẫu tái lập và các chất bổ sung trước-phá mẫu đã biết. Xác định cỡ lô và tần suất lấy các mẫu kiểm tra chất lượng bằng phương pháp phân tích và thực hành của phòng thí nghiệm. Công suất của thiết bị vi sóng và cỡ lô có thể ngăn cản việc bao gồm một hoặc nhiều mẫu kiểm tra chất lượng trong mỗi băng chuyền. Không nhóm các mẫu kiểm soát chất lượng lại với nhau mà phải phân phối chúng trên các băng chuyền khác nhau để giám sát tốt nhất quá trình phá mẫu.