

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13091:2020

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC –
XÁC ĐỊNH CÁC KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP
QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ NHIỆT ĐIỆN**

*Water quality — Determination of metals by electrothermal atomic absorption
spectrometric method*

HÀ NỘI – 2020

Lời nói đầu

TCVN 13091:2020 xây dựng trên cơ sở tham khảo *SMEWW 3113B :2017 Standard methods for examination of water and wastewater - metals by electrothermal atomic absorption spectrometry*

TCVN13091:2020 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 phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử nhiệt điện

Water quality — Determination of metals by electrothermal atomic absorption spectrometric method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định quy trình xác định các kim loại (nhôm, antimon, asen, bari, berili, cadmi, crom, coban, đồng, sắt, chì, mangan, molybden, niken, selen, bạc và thiếc) trong môi trường nước

Giới hạn định lượng của phương pháp với nồng độ các kim loại trong nước nhỏ hơn 1,0 µg/L.

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 13090:2020 *Chất lượng nước – Xác định các kim loại bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa – Phương pháp ngọn lửa không khí-acetylen trực tiếp.*

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

4 Nguyên tắc

Phương pháp này dựa trên nguyên tắc lượng tử như phương pháp nguyên tử hóa ngọn lửa trực tiếp nhưng bộ ion hóa đốt nóng điện hoặc lò graphit thay thế đầu đốt tiêu chuẩn. Một thể tích mẫu rời rạc được phân phối vào ống (hoặc cốc) đựng mẫu bằng graphit. Thông thường, các phép xác định được thực hiện bởi gia nhiệt mẫu trong ba giai đoạn trở lên. Đầu tiên, dòng điện thấp làm nóng ống để làm khô mẫu. Giai đoạn thứ hai, hoặc nung than, phá hủy chất hữu cơ và làm bay hơi các thành phần chất nền khác ở nhiệt độ trung gian. Cuối cùng, dòng điện cao làm nóng ống đến sợi đốt và trong không khí tro, nguyên tử hóa nguyên tố đang được xác định. Các giai đoạn bổ sung thường được thêm vào để

TCVN 13091:2020

hỗ trợ quá trình làm khô và tro hóa, và để làm sạch và làm mát ống giữa các mẫu. Hơi nguyên tử trạng thái cơ bản thu được hấp thụ bức xạ đơn sắc từ nguồn. Một detector quang điện đo cường độ của bức xạ truyền qua. Logarit của đại lượng nghịch đảo bức xạ truyền qua tương ứng với độ hấp thụ, tỷ lệ thuận với mật độ số của các nguyên tử ở trạng thái cơ bản hóa hơi (định luật Beer-Lambert) trên một khoảng nồng độ giới hạn.

5 Thiết bị

5.1 Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử lò điện: Máy phải có khả năng để hiệu chỉnh nền.

Máy bao gồm nguồn sáng phát ra phổ vạch của nguyên tố (đèn catot rỗng hoặc đèn phóng điện không cực), thiết bị hóa hơi mẫu (thường là ngọn lửa, lò graphit,...), phương tiện cách ly đường hấp thụ (đơn sắc hoặc bộ lọc và khe điều chỉnh) và detector quang điện kèm theo thiết bị đo và khuếch đại điện tử.

5.2 Đèn nguồn

Sử dụng đèn catot rỗng hoặc đèn phóng điện không điện cực (EDL). Sử dụng một đèn cho mỗi nguyên tố được đo. Đèn catot rỗng đa nguyên tố thường cho độ nhạy thấp hơn so với đèn đơn nguyên tố. Đèn EDL mất nhiều thời gian hơn để làm nóng và ổn định.

5.3 Lò graphit

Sử dụng thiết bị gia nhiệt bằng điện có mạch điện tử điều khiển, thiết bị được thiết kế để chứa được cốc graphit hoặc ống graphit, nhờ chương trình gia nhiệt cung cấp đủ năng lượng nhiệt để nguyên tử hóa các nguyên tố cần định lượng. Bộ điều khiển gia nhiệt cho lò với (có) ba bước gia nhiệt chỉ thích hợp đối với nước ngọt có hàm lượng chất rắn hòa tan thấp. Đối với nước mặn, nước muối và các hỗn hợp phức tạp khác, thì nên sử dụng bộ điều khiển gia nhiệt cho lò với tối đa bảy bước gia nhiệt được lập trình riêng. Lắp lò graphit vào khoang chứa mẫu của máy quang phổ thay cho cụm đốt gia nhiệt thông thường. Sử dụng khí argon như một loại khí làm sạch để giảm thiểu quá trình oxy hóa của ống lò và để ngăn chặn sự hình thành các oxit kim loại. Sử dụng các ống graphit có thuyền chứa mẫu để giảm thiểu nhiễu và tăng độ nhạy.

5.4 Thiết bị đọc kết quả

Hầu hết các thiết bị đều được trang bị cơ chế đọc kỹ thuật số. Hầu hết các thiết bị hiện đại đều được trang bị bộ vi xử lý hoặc máy tính điều khiển đọc lập có khả năng tích hợp tín hiệu hấp thụ theo thời gian và tuyến tính hóa đường chuẩn ở nồng độ cao

5.5 Bộ phân phối mẫu

Sử dụng các pipet microlit (5 µl đến 100 µl) hoặc sử dụng thiết bị lấy mẫu tự động được thiết kế cho các thiết bị cụ thể.

5.6 Phễu thông gió

Đặt một phễu hút thông gió cách khoảng 15 cm đến 30 cm trên đầu đốt để loại bỏ khói và hơi từ ngọn lửa. 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 ổn định của ngọn lửa khỏi bị ảnh hưởng bởi dòng khí trong phòng. Nên

có van thông gió hoặc quạt hút điều chỉnh được tốc độ để điều chỉnh luồng không khí và ngăn ngừa sự xáo trộn ngọn lửa. Chọn kích thước quạt hút để đảm bảo luồng không khí theo khuyến cáo của nhà sản xuất. Trong các phòng thí nghiệm có không khí bị ô nhiễm bụi nặng, thì sử dụng các thiết bị làm sạch phòng thí nghiệm

5.7 Hệ thống cấp nước làm mát

Làm mát bằng nước từ hệ thống cấp nước, dòng chảy từ 1 L/min đến 4 L/min hoặc sử dụng thiết bị làm mát tuần hoàn.

5.8 Thiết bị lọc màng

Sử dụng thiết bị lọc bằng thủy tinh và các màngphin lọc có đường kính lỗ 0,45 µm hoặc nhỏ hơn. Để phân tích hàm lượng vết của nhôm, thì sử dụng các thiết bị lọc polypropylen hoặc TFE.

6 Thuốc thử

6.1 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 quan tâm 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 bị lôi cuốn khi chưng cất nước cất. Trong trường hợp đó, sử dụng đun gần sôi để chuẩn bị nước không có kim loại.

6.2 Axit clohydric (HCl), (1+1) và đậm đặc.

6.3 Axit nitric (HNO₃), (1+1) và đậm đặc.

6.4 Các dung dịch gốc để pha nền mẫu:

6.4.1 Magie nitrat, 10 000 mg Mg/l

Hòa tan 10,5 g Mg(NO₃)₂.6H₂O trong nước. Thêm nước đủ 100 ml.

6.4.2 Niken nitrat, 10 000 mg Ni/l

Hòa tan 4,96 g Ni(NO₃)₂.6H₂O trong nước. Thêm nước đủ 100 ml.

6.4.3 Axit phosphoric, 10 % (thể tích)

Cho 10 ml H₃PO₄ đậm đặc vào nước. Thêm nước đến 100 ml.

6.4.4 Paladi nitrat, 4000 mg Pd/l - Hòa tan 9,34 g Pd(NO₃)₂.H₂O trong nước. Thêm nước đến 100 ml.

6.4.5 Axit citric, 4 %

Hòa tan 40 g axit xitric trong nước. Thêm nước đến 100 ml.

CHÚ THÍCH: Tất cả các dung dịch bổ trợ được đề xuất trong Bảng 1 có thể được chuẩn bị bằng cách kết hợp thể tích của các dung dịch trên và nước. Để chuẩn bị các dung dịch bổ trợ nên khác, xem tài liệu tham khảo hoặc thực hiện theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

TCVN 13091:2020

Bảng 1 – Những biến đổi nền mẫu tiềm năng cho nguyên tử hóa bằng nhiệt điện*

Thay đổi	Nguyên tố phân tích mà những thay đổi có thể hữu ích
1500 mg Pd/L + 1000 mg Mg(NO ₃) ₂ /L	Ag, As, Au, Bi, Cu, Ge, Mn, Hg, In, Sb, Se, Sn, Te, Tl
500-2000 mg Pb/L + chất khử ¹	Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb
5000 mg Mg(NO ₃) ₂ /L	Be, Co, Cr, Fe, Mn, V
100-500 mg Pb/L ²	As, Ga, Ge, Sn
50 mg Ni/L ²	As, Se, Sb
2 % PO ₄ ³⁻ + 1000 mg Mg(NO ₃) ₂ /L	Cd, Pb

* giả định 10 µL thay đổi/10 µL mẫu
¹ axit citric (1 % - 2 %) thích hợp; axit ascorbic hoặc H₂ được chấp nhận

6.4.6 Dung dịch gốc kim loại: Xem 5.10 TCVN 13090:2020.

6.4.7 Nhựa tạo phức: 100 mesh đến 200 mesh được tinh chế bằng cách đun nóng ở 60 °C trong NaOH 10 N trong 24 h. Để nguội nhựa và rửa 10 lần, mỗi lần bằng cách xen kẽ các phần dung dịch HCl 1 N, nước không có kim loại, dung dịch NaOH 1 N, và nước không có kim loại.

6.4.8 Nước biển (hoặc nước muối) không có kim loại: Đồ nhựa tạo phức đã được tinh chế vào đầy cột thủy tinh borosilicat có đường kính trong 1,4 cm, dài 20 cm, cách miệng cột 2 cm. Ngay trước khi sử dụng, tiến hành rửa giải nhựa tạo phức bằng các phần 50 ml dung dịch HCl 1 N, nước không kim loại, NaOH 1N và nước không kim loại luân phiên nhau ở tốc độ 5 ml/min. Cho nước biển hoặc nước muối chạy qua cột ở tốc độ 5 ml/min để chiết hết các vết kim loại có mặt. Loại bỏ 10 lần thể tích dịch rửa giải đầu tiên (300 ml).

7 Cách tiến hành

7.1 Xử lý sơ bộ mẫu

Trước khi phân tích, tất cả các mẫu cần được xử lý sơ bộ theo quy trình dưới đây:

Rửa sạch tất cả các dụng cụ thủy tinh bằng HNO₃ (1+1) và nước. Thực hiện các quy trình phân hủy tại khu vực trong phòng thí nghiệm sạch sẽ, không có bụi để tránh mẫu bị nhiễm bẩn. Để phân hủy hàm lượng vết nhôm, thì sử dụng dụng cụ bằng polypropylen hoặc TFE để tránh khả năng nhôm bị thoát ra từ dụng cụ thủy tinh.

7.1.1 Các kim loại hòa tan và các kim loại khi độ đục của mẫu < 1 NTU. Đối với các mẫu có yêu cầu phân tích arsen và/hoặc phân tích selen, thêm 3 ml hydro peroxid 30 % vào 100 ml mẫu và một thể tích thích hợp dung dịch niken nitrat (xem Bảng 1) trước khi phân tích. Không cần thêm niken nếu paladi được thêm vào trong quá trình phân tích. Đối với tất cả những kim loại khác thì không cần bất kỳ xử lý sơ bộ nào, ngoại trừ việc thêm một lượng dung dịch hỗ trợ nền khi cần thiết.

7.1.2 Tổng số các kim loại có thể được phát hiện (thu hồi được) (Al, Sb, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Ag và Sn)

CHÚ THÍCH: Sb và Sn không thể được phát hiện (được thu hồi) nếu không sử dụng HCl trong quá trình phân hủy. Xem A.3, TCVN 13090:2020. Chuyển định lượng mẫu đã phân hủy sang một bình định mức 100 ml, thêm một lượng thích hợp dung dịch hỗ trợ nền (xem Bảng 1) và pha loãng với nước đến 100 ml.

7.1.3 Tổng số các kim loại có thể được phát hiện (có thể thu hồi được) (As, Se)

Cho 100 ml mẫu đã được lắc đều, 1 ml HNO₃ đậm đặc và 2 ml H₂O₂ 30 % vào cốc dung tích 250 ml đã được rửa sạch bằng axit. Đun nóng cốc trên bếp điện, không để dung dịch sôi, cho đến khi thể tích giảm xuống còn khoảng 50 ml. Lấy cốc ra khỏi bếp điện và để nguội đến nhiệt độ phòng. Thêm một nồng độ niken thích hợp (xem Bảng 1), và pha loãng với nước trong bình định mức đến 100 ml. Đồng thời chuẩn bị một mẫu trắng phân hủy bằng cách thay mẫu thử bằng nước và tiến hành phân hủy như mô tả ở trên.

CHÚ THÍCH: Việc thay thế paladi là không kinh tế. Không cần thêm niken, nếu paladi sẽ được thêm vào trong quá trình phân tích.

7.2 Vận hành thiết bị

Cài đặt và điều chỉnh thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Bật thiết bị và hệ thống thu thập dữ liệu hoạt động.

Chọn nguồn sáng thích hợp và điều chỉnh phần cài đặt điện cho phù hợp.

Chọn đúng bước sóng thích hợp và thiết lập tất cả các điều kiện theo hướng dẫn của nhà sản xuất, bao gồm cả việc hiệu chỉnh nền.

Việc hiệu chỉnh nền rất quan trọng, khi các nguyên tố được xác định ở bước sóng ngắn hoặc khi trong mẫu có hàm lượng chất rắn hòa tan cao. Việc hiệu chỉnh nền thông thường là không cần thiết ở những bước sóng dài hơn 350 nm. Nếu thấy cần phải hiệu chỉnh nền ở các bước sóng trên 350 nm, thì việc điều chỉnh nền bằng đèn deuteri không hữu ích và phải được sử dụng các loại khác.

Chọn đúng tốc độ dòng khí trợ. Trong một số trường hợp, nên làm gián đoạn dòng khí trợ trong thời điểm nguyên tử hóa. Làm gián đoạn dòng khí như vậy dẫn đến tăng độ nhạy do tăng thời gian khu trú của hơi nguyên tử trên đường quang. Việc gián đoạn khí trợ cũng làm tăng sự hấp thụ nền và làm tăng các hiệu ứng nhiễu, nhưng các phương pháp hiệu chỉnh nền hiện đại thường khắc phục được những vấn đề này. Xem xét ưu điểm và nhược điểm của tùy chọn này đối với mỗi hỗ trợ nền khi tối ưu hóa các điều kiện phân tích.

Để tối ưu hóa các điều kiện của lò graphit, cần thận điều chỉnh lò cài đặt nhiệt độ để tối đa hóa độ nhạy và độ chính xác và giảm nhiễu. Thực hiện theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Sử dụng nhiệt độ sấy cao hơn một chút nhiệt độ sôi của dung môi và cấp đủ thời gian và nhiệt độ để bay hơi hoàn toàn mà không bị sôi hoặc bắn tung tóe.

Chọn nhiệt độ nguyên tử hóa bằng cách xác định nhiệt độ thấp nhất mà bảo đảm được độ nhạy tối đa mà không làm giảm đáng kể độ chính xác. Tối ưu hóa bằng cách sử dụng một loạt liên tiếp các phép xác định ở các nhiệt độ nguyên tử hóa khác nhau chỉ sử dụng một dung dịch chuẩn có độ hấp thụ 0,2 đến 0,5.

TCVN 13091:2020

Nhiệt độ đốt (nung) phải đủ cao để tối đa hóa sự bay hơi của các thành phần gây nhiễu có trong hỗn hợp nền mẫu nhưng phải đủ thấp để làm bay hơi nguyên tố cần phân tích. Thiết lập giá trị nhiệt độ tối ưu của việc sấy và nguyên tử hóa, thực hiện phân tích dung dịch chuẩn ở nhiệt độ đốt tăng dần từ 50 đến 100 °C.

Khi vượt quá nhiệt độ đốt tối ưu, độ nhạy sẽ giảm đáng kể. Vẽ đồ thị sự tương quan giữa nhiệt độ đốt và độ hấp thụ của mẫu: nhiệt độ đốt tối ưu là nhiệt độ cao nhất mà không làm giảm độ nhạy. Xác minh nhiệt độ đốt tối ưu bằng cách thay đổi cơ bản trong hỗn hợp nền mẫu.

7.3 Hiệu chuẩn thiết bị

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn để hiệu chuẩn thiết bị bằng cách pha loãng dung dịch gốc kim loại. Chuẩn bị các dung dịch chuẩn cứ sau mỗi 2 tuần, hoặc thường xuyên hơn khi cần thiết, nếu sự đáp ứng của dung dịch chuẩn cho thấy sự xuống cấp của dung dịch tiêu chuẩn. Khi tín hiệu bị giảm hơn 10 % thì phải kiểm tra và cho biết cần có các dung dịch chuẩn mới.

Chuẩn bị mẫu trắng và ít nhất ba mẫu chuẩn để hiệu chuẩn trong khoảng nồng độ thích hợp (xem Bảng 2) mà tương quan với nồng độ của nguyên tố và với sự đáp ứng của thiết bị. Điều chỉnh hỗn hợp dung dịch chuẩn càng khớp với các mẫu càng tốt.

Trong hầu hết các trường hợp, điều này chỉ đơn giản là yêu cầu có được sự phù hợp với nền axit của các mẫu. Tuy nhiên, đối với nước biển hoặc nước muối, thì cần sử dụng hỗn hợp nền mẫu không kim loại để làm dung dịch pha loãng các chuẩn. Ngoài ra, nên thêm cùng một nồng độ của dung dịch bổ trợ nền vào các dung dịch chuẩn (nếu có yêu cầu đối với mẫu phân tích).

Bơm một phần thích hợp của từng dung dịch chuẩn, theo thứ tự nồng độ tăng dần. Thực hiện phân tích từng dung dịch chuẩn, mỗi dung dịch thực hiện hai lần, để xác minh độ chính xác của phương pháp.

Dùng đường cong phân tích bằng cách vẽ đồ thị tương quan giữa độ hấp thụ trung bình hoặc giữa diện tích pic của dung dịch chuẩn với nồng độ của dung dịch trên giấy kẻ ô li để vẽ đồ thị. Ngoài ra, có thể sử dụng hiệu chuẩn thiết bị điện tử nếu thiết bị có khả năng này.

7.4 Phân tích mẫu

Tiến hành phân tích tất cả các mẫu ngoại trừ các mẫu đã được chứng minh là không có nhiễu đối với hỗn hợp nền mẫu bằng phương pháp thêm chuẩn (dựa trên độ thu hồi được từ 85 % đến 115 % đối với các nguyên tố đã biết được thêm vào mẫu). Tiến hành phân tích tất cả các mẫu, tối thiểu mỗi mẫu thực hiện hai lần, hoặc cho đến khi thu được kết quả có độ tái lập. Các kết quả có độ biến thiên 10 % được coi là độ tái lập chấp nhận được. Lấy giá trị trung bình cộng của hai lần thực hiện.

Bảng 2 – Mức phát hiện và dải nồng độ cho nguyên tử hóa bằng nhiệt điện

Nguyên tố	Bước sóng nm	Mức phát hiện ước lượng $\mu\text{g/L}$	Dải nồng độ tối ưu $\mu\text{g/L}$
Al	309,3	3	20-200
Sb	217,6	0,8	20-300
As	193,7	0,5	5-100
Ba	553,6	2	10-200
Be	234,9	0,02	1-30
Cd	228,8	0,05	0,5-10
Cr	357,9	0,1	5-100
Co	240,7	0,7	5-100
Cu	234,7	0,7	5-100
Fe	248,3	1	5-100
Pb *	283,3	0,7	5-100
Mn	279,5	0,2	1-30
Mo	313,3	1	3-60
Ni	232,0	0,6	5-100
Se	196,0	0,6	5-100
Ag	328,1	0,2	1-25
Sn	224,6	1,7	20-300

* bước sóng 217 nm nhạy hơn được khuyến nghị cho thiết bị có khả năng hiệu chỉnh nền

7.4.1 Xác định trực tiếp

Bơm phần mẫu cần đo và đã được xử lý sơ bộ vào lò graphit. Sử dụng lượng mẫu thử đúng bằng lượng dung dịch chuẩn đã sử dụng trước đó để dựng đường chuẩn. Thường cho thêm dung dịch hỗ trợ nền sau khi bơm mẫu, tốt nhất là sử dụng bộ dụng cụ lấy mẫu tự động hoặc micropipet. Một số phương pháp yêu cầu bơm dung dịch hỗ trợ nền trước khi bơm mẫu. Có thể chấp nhận được việc cho đồng thời cả dung dịch hỗ trợ nền và dung dịch mẫu vào lò.

Sử dụng cùng một thể tích và nồng độ của dung dịch hỗ trợ nền cho tất cả các chuẩn và các mẫu. Làm khô, đốt và nguyên tử hóa theo chương trình đã định sẵn. Lập lại các thao tác phân tích cho đến khi thu được kết quả lặp lại.

Đối chiếu giá trị hấp thụ (mật độ quang) trung bình hoặc diện tích pic với đường chuẩn để xác định nồng độ của nguyên tố cần phân tích. Ngoài ra, có thể đọc kết quả trực tiếp nếu thiết bị được trang bị khả năng này. Nếu độ hấp thụ (hoặc nồng độ) hoặc diện tích pic của mẫu lớn hơn độ hấp thụ (nồng độ) hoặc diện tích pic của dung dịch hiệu chuẩn đậm đặc nhất, thì tiến hành pha loãng mẫu và phân tích lại. Nếu thấy cần pha loãng rất lớn, thì sử dụng phương pháp khác (ví dụ: ngọn lửa AA hoặc ICP) có thể phù hợp hơn đối với mẫu này. Hệ số pha loãng lớn sẽ làm tăng các lỗi nhỏ khi tính toán kết quả cuối cùng. Duy trì ổn định nền axit và nồng độ của dung dịch hỗ trợ nền (nếu chất cải biến có trong các dung dịch). Pha loãng các dung dịch mẫu trắng của axit và của dung dịch hỗ trợ nền.

TCVN 13091:2020

Tính toán kết quả theo 8.1

7.4.2 Phương pháp thêm chuẩn vào mẫu

Xem thêm 7.3

Các phương pháp thêm chuẩn chỉ có giá trị khi nó nằm trong phần tuyến tính của đường chuẩn. Ngay khi độ nhạy của thiết bị đã được tối ưu hóa cho nguyên tố (cần phân tích và phạm vi tuyến tính cho nguyên tố đó đã được thiết lập, thì hãy tiến hành phân tích mẫu.

Bơm một phần mẫu đã được đo vào lò graphit. Làm khô, đốt hoặc hóa tro và nguyên tử hóa theo chương trình đã định sẵn. Lập lại các thao tác phân tích cho đến khi thu được kết quả đạt độ tái lập. Ghi lại sự đáp ứng của thiết bị về độ hấp thụ hoặc về nồng độ một cách thích hợp. Thêm một nồng độ đã biết của nguyên tố cần phân tích vào một phần mẫu riêng biệt sao cho không làm thay đổi đáng kể khối lượng của mẫu. Lập lại phép xác định.

Thêm một nồng độ đã biết (tốt nhất là một lượng gấp đôi lượng đã được sử dụng trong lần thêm đầu tiên) vào một phần mẫu riêng. Trộn đều và lập lại phép xác định.

CHÚ THÍCH: Các bước này phải cho kết quả nằm trong phạm vi tuyến tính của phương pháp.

Sử dụng giấy kẻ ô li để vẽ đồ thị, trên trục tung thể hiện độ hấp thụ trung bình hoặc đáp ứng của thiết bị đối với mẫu và các lượng được bổ sung, tương ứng với nồng độ của nguyên tố được thêm vào thể hiện trên trục hoành, sử dụng điểm 0 thể hiện nồng độ của mẫu.

Kẻ một đường thẳng nối ba điểm và ngoại suy tới độ hấp thụ bằng không. Điểm giao cắt với trục hoành là giá trị âm của nồng độ nguyên tố trong mẫu. Trục hoành (trục nồng độ) phần bên trái tính từ gốc tọa độ phải là hình phản chiếu của phần trục từ phía bên phải.

Một số thiết bị có thể thực hiện và tính toán các phương pháp thêm chuẩn và việc sử dụng này được chấp nhận.

8 Tính toán

8.1 Xác định trực tiếp

Nồng độ kim loại được xác định trực tiếp được tính theo Công thức (1).

$$\mu\text{g kim loại} / L = C \times F \quad (1)$$

Trong đó:

C là nồng độ kim loại như đọc được trực tiếp từ các thiết bị hoặc từ đồ thị hiệu chuẩn, $\mu\text{g/l}$; và
F là hệ số pha loãng.

8.2 Phương pháp thêm chuẩn

Nồng độ kim loại được xác định theo phương pháp thêm chuẩn được tính theo Công thức (2)

$$\mu\text{g kim loại} / L = C \times F \quad (2)$$

Trong đó:

C là nồng độ kim loại như đọc được từ đồ thị của phương pháp thêm chuẩn, $\mu\text{g/l}$; và
F là hệ số pha loãng.

9 Độ chụm và độ chệch

Dữ liệu điển hình về độ chụm và độ chệch của hệ thống được nêu trong trong Bảng 3, Bảng 4 và Bảng 5.

Bảng 3- Số liệu độ chụm liên phòng thí nghiệm của một phân tích viên đối với phương pháp nguyên tử hóa bằng nhiệt điện

Nguyên tố	Nồng độ $\mu\text{g/L}$	Độ chụm của một phân tích viên % RSD					
		Nước sạch thí nghiệm	Nước uống	Nước mặt	Nước thải 1	Nước thải 2	Nước thải 3
Al	28	66	108	70	—	—	66
	125	27	35	24	—	—	34
	11000	11	—	—	22	—	—
	58300	27	—	—	19	—	—
	460	9	—	—	—	30	—
	2180	28	—	—	—	4	—
	10,5	20	13	13	13	56	18
	230	10	18	13	21	94	14
As	9,78	40	25	15	74	23	11
Ba	227	10	6	8	11	15	6
	56,5	36	21	29	59	23	27
Be	418	14	12	20	24	24	18
	0,45	18	27	15	30	2	11
Cd	0,9	14	4	9	7	12	12
	0,43	72	49	1	121	35	27
Cr	12	11	17	22	14	11	15
	9,87	24	33	10	23	15	10
Co	236	16	7	11	13	16	7
	29,7	10	17	10	19	24	12
Cu	420	8	11	13	14	9	5
	10,1	49	47	17	17	—	30
	234	8	15	6	21	—	11
	300	6	—	—	—	11	—

Bảng 3 (kết thúc)

Nguyên tố	Nồng độ µg/L	Độ chụm của một phân tích viên % RSD					
		Nước sạch thí nghiệm	Nước uống	Nước mặt	Nước thải 1	Nước thải 2	Nước thải 3
Fe	1670	11	—	—	—	6	—
	26,1	144	52	153	—	—	124
	455	48	37	45	—	—	31
	1030	17	—	—	30	—	—
	5590	6	—	—	32	—	—
	370	14	—	—	—	19	—
Pb	2610	9	—	—	—	18	—
	10,4	6	19	17	21	19	33
	243	17	7	17	18	12	16
Mn	0,44	187	180	—	—	—	275
	14,8	32	19	—	—	—	18
	91,0	15	—	—	48	—	—
	484,0	4	—	—	12	—	—
	111,0	12	—	—	—	21	—
Ni	666,0	6	—	—	—	20	—
	26,2	20	26	25	24	18	9
	461,0	15	11	9	8	11	4
Se	10,0	12	27	16	35	41	13
	235,0	6	6	15	6	13	14
Ag	8,48	10	—	—	15	27	16
	56,5	14	—	—	7	16	23
	0,45	27	166	48	—	—	—
	13,6	15	4	10	—	—	—

Bảng 4 - Số liệu độ chum liên phòng thí nghiệm tổng thể đối với các phương pháp nguyên tử hóa bằng nhiệt điện

Nguyên tố	Nồng độ $\mu\text{g/L}$	Độ chum tổng thể %RSD					
		Nước sạch thí nghiệm	Nước uống	Nước mặt	Nước thải 1	Nước thải 2	Nước thải 3
Al	28	99	114	124	—	—	131
	125	45	47	49	—	—	40
	11000	19	—	—	43	—	—
	58300	31	—	—	32	—	—
	460	20	—	—	—	47	—
	2180	30	—	—	—	15	—
	10,5	37	19	22	50	103	39
As	230	26	16	16	17	180	21
	9,78	43	26	37	72	50	39
Ba	227	18	12	13	20	15	14
	56,5	68	38	43	116	43	65
Be	418	35	35	28	38	48	16
	0,45	28	31	15	67	50	35
Cd	10,9	33	15	26	20	9	19
	0,43	73	60	5	88	43	65
Cr	12	19	25	41	26	20	27
	9,87	30	53	24	60	41	23
Co	236	18	14	24	20	14	20
	29,7	13	26	17	18	21	17
Cu	420	21	21	17	18	13	13
	10,1	58	82	31	32	—	74
	234	12	33	19	21	—	26
	300	13	—	—	—	14	—
Fe	1670	12	—	—	—	13	—
	26,1	115	93	306	—	—	204
	455	53	46	53	—	—	44
	1030	32	—	—	25	—	—
	5590	10	—	—	43	—	—
	370	28	—	—	—	22	—
Pb	2610	13	—	—	—	22	—
	10,4	27	42	31	23	28	47
Mn	243	18	19	17	19	19	25
	0,44	299	272	—	—	—	248
Ni	14,8	52	41	—	—	—	29
	91,0	16	—	—	45	—	—
	484,0	5	—	—	17	—	—
	111,0	15	—	—	—	17	—
	666,0	8	—	—	—	24	—
Se	26,2	35	30	49	35	37	43
	461,0	23	22	15	12	21	17
Ag	10,0	17	48	32	30	44	51
	235,0	16	18	18	17	22	34
Ag	8,48	23	—	—	16	35	34
	56,5	15	—	—	24	32	28
	0,45	57	90	368	—	—	—
	13,6	19	19	59	—	—	—

Bảng 5 – Dữ liệu sai số tương đối liên phòng thử nghiệm đối với
các phương pháp nguyên tử hóa bằng nhiệt điện

Nguyên tố	Nồng độ µg/L	Sai số tương đối %					
		Nước sạch thí nghiệm	Nước uống	Nước mặt	Nước thải 1	Nước thải 2	Nước thải 3
Al	28,0	86	150	54	—	—	126
	125,0	4	41	39	—	—	30
	11000,0	2	—	—	14	—	—
	58300,0	12	—	—	7	—	—
	460,0	2	—	—	—	11	—
Sb	2180,0	11	—	—	—	9	—
	10,5	30	32	28	24	28	36
As	230,0	35	14	19	13	73	39
	9,78	36	1	22	106	13	16
Ba	227,0	3	7	10	19	6	13
	56,5	132	54	44	116	59	40
Be	418,0	4	0	0	13	6	60
	0,45	40	16	11	16	10	15
Cd	10,9	13	2	9	7	8	8
	0,43	58	45	37	66	16	19
Cr	12,0	4	6	5	22	18	3
	9,87	10	9	4	2	5	15
Co	236,0	11	0	9	13	5	8
	29,7	7	7	1	6	3	13
Cu	420,0	12	8	8	11	5	18
	10,1	16	48	2	5	—	15
Fe	234,0	8	7	0	4	—	19
	300,0	4	—	—	—	21	—
	1670,0	6	—	—	—	2	—
	26,1	85	60	379	—	—	158
	455,0	43	22	31	—	—	18
Pb	1030,0	8	—	—	8	—	—
	5590,0	2	—	—	12	—	—
	370,0	4	—	—	—	11	—
	2610,0	35	—	—	—	2	—
	10,4	16	10	17	1	34	14
Mn	243,0	5	15	8	18	15	29
	0,44	332	304	—	—	—	556
	14,8	10	1	—	—	—	36
	91,0	31	—	—	10	—	—
	484,0	42	—	—	4	—	—
Ni	111,0	1	—	—	—	29	—
	666,0	6	—	—	—	23	—
	26,2	9	16	10	7	33	54
Se	461,0	15	19	18	31	16	18
	10,0	12	9	6	36	17	37
Ag	235,0	7	7	0	13	10	17
	8,48	12	—	—	1	51	20
	56,5	16	—	—	8	51	22
	0,45	34	162	534	—	—	—
	13,6	3	12	5	—	—	—

10 Kiểm soát chất lượng

Các thực hành kiểm soát chất lượng được coi là một phần không thể thiếu của mỗi phương pháp được trình bày ở SMEWW 3030:2017.

Mặc dù các chỉ dẫn trước đây là có thể đạt được khoảng nồng độ tối ưu rất thấp đối với hầu hết các kim loại (xem Bảng 2), các dữ liệu trong Bảng 3, có sử dụng các biến thể của các cách thức này, cho thấy điều này có thể không phải như vậy. Cần đặc biệt cẩn trọng khi áp dụng phương pháp này cho các khoảng nồng độ thấp hơn. Tiến hành xác nhận độ chụm của phân tích ngay khi bắt đầu mỗi lần chạy phân tích, bằng cách thực hiện phân tích mỗi mẫu ba lần. Xác nhận độ chụm của bộ cấp mẫu tự động bằng cách kiểm tra thể tích (theo khối lượng) của mẫu được cung cấp bởi bộ cấp mẫu tự động trong việc bơm thể tích mẫu đã cài đặt để sử dụng thường xuyên.

11 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.
-