

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6182 : 1996

~~ISO 6595 : 1982 (E)~~

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH ASEN TỔNG –  
PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ DÙNG BẠC  
DIETHYDITHIOCARBAMAT**

*Water quality – Determination of total arsenic –  
Silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method*

HÀ NỘI - 1996

## Lời nói đầu

TCVN 6182 : 1996 hoàn toàn tương đương với ISO 6595 : 1982 (E).

TCVN 6182 : 1996 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN / TC 135 / F9  
SC1 Nước tinh lọc biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn - Đo lường - Chất  
lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

## Chất lượng nước – Xác định asen tổng – Phương pháp quang phổ dùng bạc dietyldithiocacbammat

*Water quality – Determination of total arsenic –  
Silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method*

Phương pháp nêu ra trong tiêu chuẩn này dùng cho các nhà hoá học hoặc các kỹ thuật viên đã được huấn luyện hoặc được hướng dẫn. Cần chú ý đặc biệt vì độc tính của asen, các dung dịch của chúng và thuốc thử dùng để phân tích. Cần chú ý khi sử dụng và đổ dung dịch sau khi phân tích. Pyridin và clorofom phải dùng trong tủ hút độc có hiệu lực. Efedrin là một loại thuốc trong danh mục "Độc chất" phải được sử dụng phù hợp với các qui định.

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định asen trong nước và nước thải bằng quang phổ dùng bạc dietyldithiocacbammat.

Có thể áp dụng để xác định nồng độ asen trong khoảng từ 0,001 đến 0,1 mg/l. Trong trường hợp các chất asen khó phân huỷ, phân huỷ chúng bằng phương pháp mô tả trong phụ lục A, điều A1. Có thể xác định nồng độ của nó cao hơn bằng cách pha loãng thích hợp các mẫu thử với nước không chứa asen.

Antimon ảnh hưởng tới việc xác định asen (xem phụ lục A, điều A2), crom, coban, molipden, niken, thủy ngân, bạc, bạch kim với nồng độ tới 5 mg/l không ảnh hưởng tới việc xác định.

## 2 Định nghĩa

Sử dụng các định nghĩa sau đây cho mục đích của tiêu chuẩn này :

**Asen tổng:** tổng trọng lượng nguyên tố asen ở dạng nguyên tử hoặc trong các hợp chất vô cơ, hữu cơ.

Chú thích – Phụ thuộc vào thế oxi hoá khử và độ pH của nước, asen có thể ở dạng hoá trị 3 (ví dụ: ion asenit  $\text{AsO}_3^{3-}$ ) hoặc asen có hoá trị 5 (ví dụ: ion asenat  $\text{AsO}_4^{3-}$ ), hoặc As trong trường hợp chất hữu cơ.

## 3 Nguyên tắc

3.1 Oxi hoá các chất hữu cơ hoặc sunphit bằng cách đun nóng với kali pemanganat và kali perodisunfat.

3.2 Khử asen hoá trị V sang hoá trị III.

3.3 Khử asen hoá trị III sang  $\text{AsH}_3$  (asin) bằng  $\text{NaBH}_3$  trong môi trường axit.

3.4 Hấp thụ asin trong dung dịch bạc dietylthiocacbammat trong clorofom hoặc pyridin và đo quang phổ [của phức chất màu đỏ - tím được tạo thành] ở bước sóng 510 nm hoặc 525 nm tương ứng với mỗi dung môi.

## 4 Thuốc thử

Nếu không có qui định nào khác, dùng các loại thuốc thử thuộc loại tinh khiết phân tích và sử dụng nước cất hoặc nước khử ion.

Asen trong thuốc thử và trong nước phải không đáng kể.

4.1 Axit sunfuric,  $\rho = 1,84 \text{ mg/l}$ .

4.2 Dung dịch axit sunfuric  $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/l}$ .

4.3 Dung dịch natri hidroxit  $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/l}$  đựng trong chai nhựa polyetylen.

4.4 Kali pemanganat ( $\text{KMnO}_4$ ), dung dịch 50 g/l.

Hoà tan 50 g  $\text{KMnO}_4$  trong trong nước và pha loãng tới 1 000ml.

Chú ý hoà tan hoàn toàn thuốc thử.

Bảo quản trong chai thuỷ tinh tối màu.

4.5 Dung dịch kali peroxodisunfat, 40 g/l.

Hoà tan 40 g kali peroxodisunfat trong nước và pha loãng tới 1 000 ml.

**4.6 Dung dịch hydroxylamin hydroclorua, 100 g/l.**

Hoà tan 10 g hydroxylamin hydroclorua trong nước và pha loãng tới 100 ml.

Dung dịch này bền vững ít nhất là 1 tháng.

**4.7 Dung dịch kali iodua, 150 g/l.**

Hoà tan 15 g kali iodua trong nước và pha loãng tới 100 ml.

Bảo quản trong chai thủy tinh tối màu.

Dung dịch này bền vững ít nhất là 1 tháng.

**4.8 Dung dịch thiếc clorua.**

Hoà tan 55 g thiếc (II) clorua ngậm 2 phân tử nước trong 25 ml axit clohydric đậm đặc ( $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$ ) và pha loãng với nước tới 100 ml.

Dung dịch này ổn định nếu bảo quản trong tủ lạnh.

**4.9 Dung dịch hấp thu A.**

Hoà tan 0,500 g bạc dietyldithiocacbammat và 0,330 g 1 - ephedrin trong clorofom và pha loãng với clorofom tới 200 ml.

Dung dịch này có thể bền vững ít nhất 1 tháng nếu bảo quản trong chai thủy tinh tối màu và nút kín.

**4.10 Dung dịch hấp thu B**

Hoà tan 1,000 g bạc dietyldithiocacbammat trong pyridin và pha loãng với pyridin tới 200 ml.

Bảo quản dung dịch trong chai tối màu.

**4.11 Bột kẽm, cỡ hạt 0,5 - 1 mm.****4.12 Dung dịch đồng (II) sunfat.**

Hoà tan 15 g đồng (II) sunfat ngậm 5 phân tử nước trong nước và pha loãng tới 100 ml.

**4.13 Asen, dung dịch chuẩn chứa 350 mg As trên lít.**

Hoà tan đúng 0,4620 g asen (III) oxit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) đã được làm khô bằng silicagen trong 12 ml dung dịch natri hydroxit (4.3). Trung hoà với dung dịch axit sunfuric (4.2) và pha loãng với nước tới 1 000 ml.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 0,35 mg asen.

**4.14 Asen, dung dịch chuẩn chứa 3,5 mg asen trên lít.**

Pha loãng 10 ml dung dịch chuẩn asen (4.13) trong nước và thêm nước tới 1 000 ml.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 3,5 µg asen.

Dung dịch này chỉ ổn định trong vài ngày.

Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi sử dụng.

4.15 Asen, dung dịch chuẩn chứa 0,35 mg asen trên lít.

Pha loãng 1 ml dung dịch asen chuẩn (4.13) trong nước và pha loãng tới 1 000 ml.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 0,35 µg asen.

Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi sử dụng.

## 5 Thiết bị

Sử dụng các thiết bị của phòng thí nghiệm thông thường, và

5.1 Quang phổ kế, lắp các cuvét có chiều dài quang học từ 10 đến 50 mm [đối với các chiều dài quang học lớn hơn 10 mm, dùng các microcuvét có dung tích nhỏ (tối đa 5 ml)].

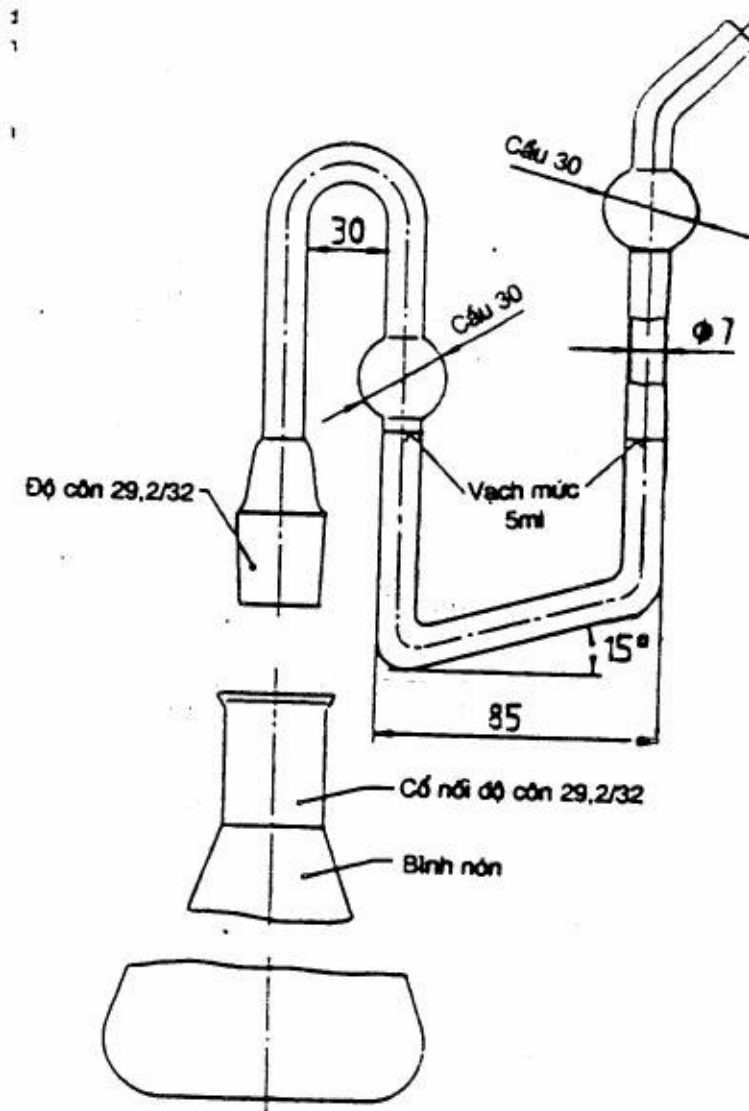
5.2 Thiết bị phản ứng (theo hình 1 hoặc các thiết bị tương đương), gồm:

- bình nón dung tích 500 ml có ống nối thủy tinh theo qui định của ISO 383;
- ống hấp thu có ống nối thủy tinh theo qui định của ISO 383;

5.3 Bình định mức dung tích 1 000 ml.

5.4 Pipet có dung tích 1 -2 -5 -10 và 20 ml.

5.5 Ống đồng hình trụ có dung tích 25, 100 và 500 ml.



Hình 1 - Mẫu của thiết bị phản ứng

## 6 Cách tiến hành

### 6.1 Phấn mẫu thử

Chuyển 350 ml mẫu vào ống đong. Nếu hàm lượng asen dự tính lớn hơn 0,1 mg/l, lấy một lượng mẫu nhỏ hơn và pha loãng tới 350 ml.

### 6.2 Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng, dùng các thuốc thử như trong phân tích mẫu theo cùng một trình tự kể cả xử lý sơ bộ nhưng thay mẫu thử bằng 350 ml nước không chứa asen.

### 6.3 Chọn dung dịch hấp thụ

Việc chọn dung dịch hấp thụ A (4.9) hoặc B (4.10) là do người phân tích. Pyridin tuy có mùi khó chịu nhưng ít bay hơi hơn clorofom và thể tích dung dịch B đòi hỏi ít phải điều chỉnh hơn trong khi phân tích. Hệ số hấp thụ

phân tử khi dùng dung dịch hấp thu B lớn hơn khi dùng dung dịch hấp thu A là 30%. Do vậy cần sử dụng cùng một loại dung dịch hấp thu cho cả thử mẫu trắng, để xác định lần khi chuẩn bị để lập đường chuẩn.

#### 6.4 Chuẩn bị đường chuẩn

##### 6.4.1 Chuẩn bị dung dịch so sánh chuẩn

6.4.1.1 Dùng pipet lấy các lượng dung dịch asen chuẩn (4.14 và 4.15) như trong bảng 1 cho vào hai loại bình nón (5.2) và thêm nước vào mỗi bình tới 350 ml.

Bảng 1

Thể tích dung dịch asen chuẩn (4.14) ml	Hàm lượng asen tương ứng $\mu\text{g/l}$
0*	0
1,0	10
2,0	20
5,0	50
10,0	100
Thể tích dung dịch asen chuẩn ml	
0*	0
1,0	1
2,0	2
5,0	5
10,0	10
20,0	20

\* Thuốc thử của mẫu thử trắng dùng để hiệu chuẩn.

6.4.1.2 Thêm 20 ml dung dịch axit sunfuric (4.1) vào mỗi bình.

6.4.1.3 Thêm 10 ml dung dịch kali iodua (4.7) và 1 ml dung dịch kẽm (II) clorua (4.8).

6.4.1.4 Chuyển 5 ml dung dịch hấp thu A (4.9) hoặc dung dịch hấp thu B (4.10) thích hợp (xem 6.3) vào ống hấp thu.



Thêm 1 ml dung dịch đồng (II) sunfat (4.12) và 15 g kẽm (4.11) vào mỗi bình. Nối ngay ống hấp thụ với bình. Phải đảm bảo cho dụng cụ phản ứng được kín, có thể bôi một ít mỡ không chứa asen vào chỗ nối thuỷ tinh.

Để yên trong 2 giờ để asen chuyển hoá hoàn toàn. Thêm clorofom (trong trường hợp dùng dung dịch hấp thụ A) hoặc pyridin (trong trường hợp dùng dung dịch hấp thụ B) để có thể tích dung dịch hấp thụ 5 ml bù vào lượng đã bị bay hơi.

Thỉnh thoảng lắc nhẹ bình để tránh tạo kết tủa trong vùng vào của dung dịch hấp thụ.

Phức chất màu có thể ổn định trong khoảng 2 giờ nếu được bảo vệ khỏi ánh sáng; do vậy sau khi asen chuyển hoá hoàn toàn phải tiến hành đo quang phổ ngay trong khoảng thời gian này.

#### 6.4.2 Đo quang phổ

Đối với từng dung dịch so sánh chuẩn (6.4.1.1), đổ dung dịch từ ống hấp thụ đầy vào một cuvet và đổ đầy vào cuvet đối chiếu bằng dung môi của dung dịch hấp thụ thích hợp (clorofom hoặc pyridin tương ứng).

Đo mật độ quang của dung dịch thử bằng quang phổ kế (5.1), khi dùng dung dịch hấp thụ A (4.9) thì đo ở 510 nm, hoặc dùng dung dịch hấp thụ B (4.10) thì ở 540 nm.

#### 6.4.3 Dung đường chuẩn

Chỉnh mật độ quang đo được của các dung dịch từ ống hấp thụ (6.4.2) tương ứng với mỗi dung dịch so sánh chuẩn (6.4.1.1) bằng cách trừ đi mật độ quang của thuốc thử trắng.

Đối với mỗi dãy dung dịch chuẩn tương ứng (4.14 và 4.15), dung đó thì có độ hấp thụ trên trục tung, ứng với nồng độ asen tính bằng microgam trên lít trên trục hoành.

Cả hai đường phải tuyến tính.

Xây dựng các đường chuẩn thường xuyên, ít nhất là trong mỗi lần sử dụng thuốc thử mới.

### 6.5 Xác định

#### 6.5.1 Xử lý sơ bộ

Chuyển mẫu thử vào bình nón (xem 5.2) và thêm 20 ml dung dịch axit sunfuric (4.1), 5 ml dung dịch kali pemanganat (4.4) và 50 ml kali peroxodisunfat (4.5). Đun ở nhiệt độ 90°C trong 2 giờ (có thể dùng bếp điện hay nối cách thuỷ). Để nguội tới nhiệt độ trong phòng và thêm 20 ml dung dịch hidroxylamin hydroclorua (4.6).

Chú thích – Lượng chất oxi hoá cần đủ cho nhu cầu oxi hoá học lên tới 100 mg/l.

### 6.5.2 Phát triển màu

Tiến hành theo mô tả ở 6.4.1.3 và 6.4.1.4.

### 6.5.3 Đo quang phổ

Tiến hành theo mô tả ở 6.4.2.

## 7 Biểu thị kết quả

Từ đồ thị hiệu chuẩn, xác định nồng độ asen tương ứng với mật độ quang của dung dịch mẫu thử và dung dịch thử mẫu trắng. Phải tính tới hệ số pha loãng của mẫu thử (xem 6.1).

Hàm lượng asen, tính bằng miligam trên lít theo công thức:

$$\frac{(A_2 - A_1)xf}{l}$$

trong đó

$A_1$  là mật độ quang của dung dịch mẫu thử trắng;

$A_2$  là mật độ quang của dung dịch mẫu thử;

$f$  là hệ số hiệu chuẩn, milimet miligam trên lít;

$l$  là độ dài quang học của cuvet, milimet.

Báo cáo kết quả hàm lượng asen, miligam trên lít, tính chính xác đến 0,001 mg/l trong trường hợp hàm lượng nhỏ hơn 0,1 mg/l; tính chính xác đến 0,01 mg/l nếu hàm lượng asen lớn hơn 0,1 mg/l. (Ví dụ: hàm lượng asen là 0,42 mg/l). Có thể biểu thị hàm lượng asen bằng milimol trên lít (đối với asen, 1 mmol = 74,9 mg).

## 8 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả bao gồm các thông tin sau:

- ghi tham khảo tiêu chuẩn này;
- nhận biết mẫu;
- ghi kết quả và phương pháp biểu thị đã sử dụng;
- ghi những đặc điểm bất thường trong quá trình xác định;
- ghi bất kỳ các chi tiết thao tác không chỉ ra trong tiêu chuẩn này hoặc sự tự ý lựa chọn khác.

**Phụ lục A****Trường hợp đặc biệt và các chất gây nhiễu****A.1 Các hợp chất arsen khó phân huỷ**

Để xác định As tổng trong nước chứa silic florua ( thí dụ: nước thải của nhà máy sản xuất thủy tinh), hoặc trong nước có hợp chất As hữu cơ khó phân huỷ, phải dùng phương pháp xử lý với axit sunfuric và  $H_2O_2$ . Trong trường hợp này đun nóng với axit sunfuric và thêm nhiều lần  $H_2O_2$ . Tiếp tục qui trình đến khi xuất hiện khói  $SO_3$ . Sau đó pha loãng mẫu với nước và tiến hành như trong 6.4.2.

**A.2 Antimon**

Muối antimon bị khử trong điều kiện thử tạo thành  $SbH_3$ , chất này phản ứng với dung dịch hấp thụ tạo thành hỗn hợp màu đỏ. Nếu dùng cuvet có chiều dài đường quang 10 mm, hàm lượng antimon 0,5 mg/l sẽ tăng mật độ quang lên 0,015%. Khi phân tích nước thải antimon ảnh hưởng rất lớn. Nếu antimon có mặt trong nước với hàm lượng lớn thì không thể sử dụng phương pháp này để phân tích.

---