

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6626 : 2000

ISO 11969 : 1996

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH ASEN –
PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ
(KỸ THUẬT HYDRUA)**

*Water quality – Determination arsenic –
Atomic absorption spectrometric method (hydride technique)*

HÀ NỘI -2000

Lời nói đầu

TCVN 6626 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO 11969 : 1996.

TCVN 6626 : 2000 do Ban Kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 147 Chất lượng nước 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 – Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử (kỹ thuật hydrua)

Water quality – Determination of arsenic –

Atomic absorption spectrometric method (hydride technique)

Cảnh báo – Asen và hợp chất asen rất độc và coi là một nguồn gây ung thư trên người. Tránh hít phải. Mọi phòng hộ cá nhân cần làm tốt khi tiếp xúc với asen và hợp chất asen.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định asen, gồm cả asen liên kết với các hợp chất hữu cơ trong nước uống, nước ngầm và nước mặt ở nồng độ từ 1 µg/l đến 10 µg/l.

Nếu nồng độ asen lớn hơn thì dùng cách pha loãng mẫu.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 5667-1:1980 Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu.

TCVN 5992:1995 (ISO 5667-2:1991) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3:1991) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn bảo quản mẫu.

3 Nguyên tắc

Phương pháp dựa trên đo hấp thụ nguyên tử arsen được sinh ra do phân huỷ nhiệt arsen (III) hydrua.

Trong điều kiện của phương pháp này chỉ có As (III) được chuyển định lượng thành hydrua. Để tránh sai số khi xác định, mọi trạng thái oxy hóa khác cần chuyển về As (III) trước khi xác định.

As (III) được khử thành khí arsen hidrua AsH_3 bằng natri tetrahydroborat trong môi trường axit clohydric.

Độ hấp thụ được đo ở bước sóng 193,7 nm.

4 Thuốc thử

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích.

Hàm lượng arsen trong các thuốc thử và trong nước cất cần phải không đáng kể so với nồng độ thấp nhất cần xác định.

4.1 Axit sunfuric (H_2SO_4), $\rho = 1,84$ g/ml.

4.2 Axit clohydric (HCl), $\rho = 1,15$ g/ml.

4.3 Hydro peroxyt (H_2O_2), $w = 30$ % (m/m).

4.4 Natri hydroxyt (NaOH).

4.5 Dung dịch natri tetrahydroborat

Hòa tan 1 g natri hydroxit NaOH (4.4) trong khoảng 20 ml nước. Thêm 3 g natri tetrahydroborat $NaBH_4$. Pha loãng đến 100 ml bằng nước.

Dung dịch này pha để dùng trong ngày.

Chú thích 1 – Đối với hệ dòng chảy, đề nghị theo hướng dẫn của hãng sản xuất. Dùng một dung dịch $NaBH_4$ 0,5 % và NaOH 0,5 % là thích hợp. Dung dịch này bền ít nhất 1 tuần lễ.

4.6 Dung dịch kali iodua – axit ascorbic

Hòa tan 3 g kali iodua KI và 5 g L (+) – axit ascorbic $C_6H_8O_6$ trong 100 ml nước.

Dung dịch này pha để dùng trong ngày.

Chú thích 2 – Không cần dùng axit ascorbic nếu dùng dung dịch kali iodua KI 20 %.

4.7 Dung dịch asen gốc, 1000 mg As trong 1 lit.

Cân 1,320 g asen (III) oxyt (As_2O_3) và cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 2 g natri hydroxit NaOH (4.4) và thêm nước đến vạch.

Dung dịch này bền ít nhất 1 năm.

Dung dịch asen gốc có thể mua ngoài thị trường. Nếu dung dịch chứa As (V) thì phải được xử lý như mẫu nước trong bước khử (8.3.2).

4.8 Dung dịch tiêu chuẩn asen 1, 10 mg As/l

Dùng pipet hút 10 ml dung dịch asen gốc (4.7) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit clohydric HCl (4.2) và pha loãng bằng nước đến vạch mức.

Dung dịch bền khoảng 1 tháng.

Nếu dung dịch gốc là asen (V) thì cần khử đến asen (III) theo 8.3.2 trước khi pha loãng thành 1000 ml.

4.9 Dung dịch tiêu chuẩn asen 2, 0,1 mg As/l

Dùng pipet hút 10 ml dung dịch tiêu chuẩn asen 1 (4.8) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit clohydric HCl (4.2) và pha loãng bằng nước đến vạch mức.

Chuẩn bị dung dịch để dùng trong ngày.

5 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và:

5.1 Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử, phù hợp với hệ hydrua và có nguồn sáng để xác định asen, thí dụ đèn phóng điện hoặc đèn catot rỗng với thiết bị hiệu chỉnh đường nền nếu cần.

5.2 Cấp khí, argon hoặc nitơ.

TCVN 6626: 2000

5.3 Dụng cụ thủy tinh, cần được rửa ngay trước khi dùng bằng axit nitric loãng [10 % (V/V)], ấm, và tráng bằng nước.

6 Lấy mẫu

Lấy mẫu theo ISO 5667-1 và TCVN 5992: 1995 (ISO 5667-2)

Lấy mẫu vào bình polyetylen hay thủy tinh bosilicat đã rửa trước bằng axit nitric HNO₃ [thí dụ 10 % (V/V)] và tráng bằng nước.

Thêm ngay 20 ml axit clohydric (4.2) vào 1000 ml mẫu nước.

Nếu pH của mẫu vẫn lớn hơn 2 thì thêm axit clohydric nữa cho tới khi pH ≤ 2.

Lưu giữ mẫu theo TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3).

7 Cản trở

Hầu hết các chất hữu cơ cản trở việc xác định asen. Chúng được loại trừ trước khi phân tích bằng cách phân hủy mẫu theo 8.3.1. Những mẫu tạo bọt, khi thêm tetrahydroborat cần được xử lý trước (thí dụ thêm chất chống bọt hoặc bằng cách phân huỷ hoàn toàn). Khi thêm chất chống bọt thì cần thả cả vào mẫu trắng và các dung dịch hiệu chuẩn.

Phụ lục A cho chi tiết về các chất cản trở khi xác định asen. Các kết quả nhận được từ phòng thí nghiệm ở Anh. Trong các chất đã thử chỉ có đồng khi lớn hơn 2,0 mg/l, antimon lớn hơn 0,2 mg/l, selen lớn hơn 0,05 mg/l và nitrat lớn hơn 100 mg/l cản trở việc xác định asen ở nồng độ 1,0 µg/l.

Các kim loại quý như platin và paladi có thể làm giảm tín hiệu của asen (III) hydrua AsH₃.

8 Cách tiến hành

8.1 Mẫu trắng

Dùng pipet lấy 2 ml axit clohydric (4.2) vào bình định mức 100 ml rồi pha nước đến vạch.

Xử lý mẫu trắng giống như mẫu thật.

8.2 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị ít nhất 5 dung dịch hiệu chuẩn từ dung dịch asen tiêu chuẩn 2 (4.9) và có nồng độ tương ứng với khoảng dự kiến làm việc.

Thí dụ cho khoảng 1 µg/l đến 10 µg/l thì dùng pipet hút 1 ml, 3 ml, 5 ml, 8 ml và 10 ml dung dịch tiêu chuẩn 2 vào một dây bình định mức 100 ml. Thêm vào mỗi bình 2 ml axit clohydric (4.2) và thêm nước đến vạch. Các dung dịch này có nồng độ 1 µg/l, 3 µg/l, 5 µg/l, 8 µg/l và 10 µg/l.

Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn khi dùng đến.

Xử lý các dung dịch hiệu chuẩn giống như mẫu nước.

8.3 Xử lý trước

Hầu hết các hợp chất hữu cơ liên kết với arsen được phân hủy bằng phá mẫu theo 8.3.1. Nếu biết trước mẫu không chứa các hợp chất như vậy thì phá mẫu như 8.3.1 có thể bỏ qua và làm tiếp 8.3.2.

Lấy 50 ml mẫu (xem điều 6) vào bình cầu đáy tròn (hình 1).

8.3.1 Cách phân hủy mẫu

Cảnh báo – Khí bốc lên từ axit sunfuric đậm đặc (H_2SO_4) bị đun nóng gây kích thích, bởi vậy cần làm việc này trong tủ hút.

Thêm 5 ml axit sunfuric (4.1) và 5 ml hydro peroxit H_2O_2 (4.3) vào bình cầu tròn đáy (xem 8.3). Thêm vài hạt đá bọt và nối bình vào máy như chỉ trên hình 1. Đun đến sôi và thu phần hứng được vào bình hứng.

Tiếp tục đun cho đến khi khói của axit sunfuric xuất hiện. Quan sát mẫu. Nếu mẫu đục và không mẫu thì thêm 5 ml hydro peroxit H_2O_2 (4.3) nữa và tiếp tục đun như trước.

Khi mẫu không màu và không đục thì để nguội bình, đổ phần hứng được vào bình cầu đáy tròn và làm tiếp như 8.3.2.

Cẩn thận không để mẫu bị cạn khô.

8.3.2 Khử As (V) đến As (III)

Thêm 20 ml axit clohydric (4.2) và 4 ml dung dịch kali iodua (KI) - axit ascorbic (4.6) vào bình cầu đáy tròn chứa mẫu đã phá (8.3.1) hoặc mẫu không phá (8.3).

Đun nóng nhẹ ở 50 °C trong 15 min.

Để nguội dung dịch và chuyển hoàn toàn vào bình định mức 100 ml. Thêm nước đến vạch.

8.4 Hiệu chuẩn và xác định

Tùy theo hệ thống hydrua được dùng, thể tích có thể lấy lớn hơn hay nhỏ hơn thể tích mô tả dưới đây. Tuy nhiên cần giữ tỷ lệ đã định.

TCVN 6626: 2000

Đặt mọi thông số máy đo phổ hấp thụ nguyên tử (5.1) theo hướng dẫn của hãng sản xuất (độ dài sóng 193,7 nm) và đặt cuvet ở vị trí thích hợp nhất để thu được chùm sáng truyền qua cực đại.

Cho một dòng argon hoặc nitơ (5.2) qua hệ thống và đặt điểm "không" cho máy.

Đo độ hấp thụ của các dung dịch theo thứ tự sau:

- dung dịch mẫu trắng;
- dung dịch hiệu chuẩn;
- mẫu, chuẩn bị như sau

Chuyển một thể tích mẫu thích hợp (xem 8.3.2) vào bình phản ứng.

Nối bình phản ứng với hệ thống hydrua.

Cho argon hoặc nitơ qua dung dịch cho đến khi độ hấp thụ chỉ trên máy đo phổ hấp thụ nguyên tử trở về không.

Với 20 ml dung dịch mẫu (8.3.2) thì thêm 5 ml \pm 0,1 ml dung dịch natri tetrahydroborat (4.5) và ghi tín hiệu.

Lặp lại với mỗi dung dịch. Dùng kết quả trung bình.

Thiết lập đường chuẩn bằng các giá trị trung bình của mẫu trắng và dung dịch hiệu chuẩn.

Chú thích

- 3 Cần thỉnh thoảng kiểm tra lại đường chuẩn.
- 4 Với các mẫu lạ, nên thêm một thể tích đã biết arsen vào ít nhất một mẫu để xem độ tin cậy của phương pháp.

9 Tính kết quả dùng đường chuẩn

Tính nồng độ arsen trong mẫu bằng cách dựa vào đường chuẩn (8.4).

Mọi sự pha loãng đều cần tính đến.

10 Biểu thị kết quả

Kết quả tính bằng microgam trên lit với 2 số có nghĩa và một số lẻ sau dấu phẩy.

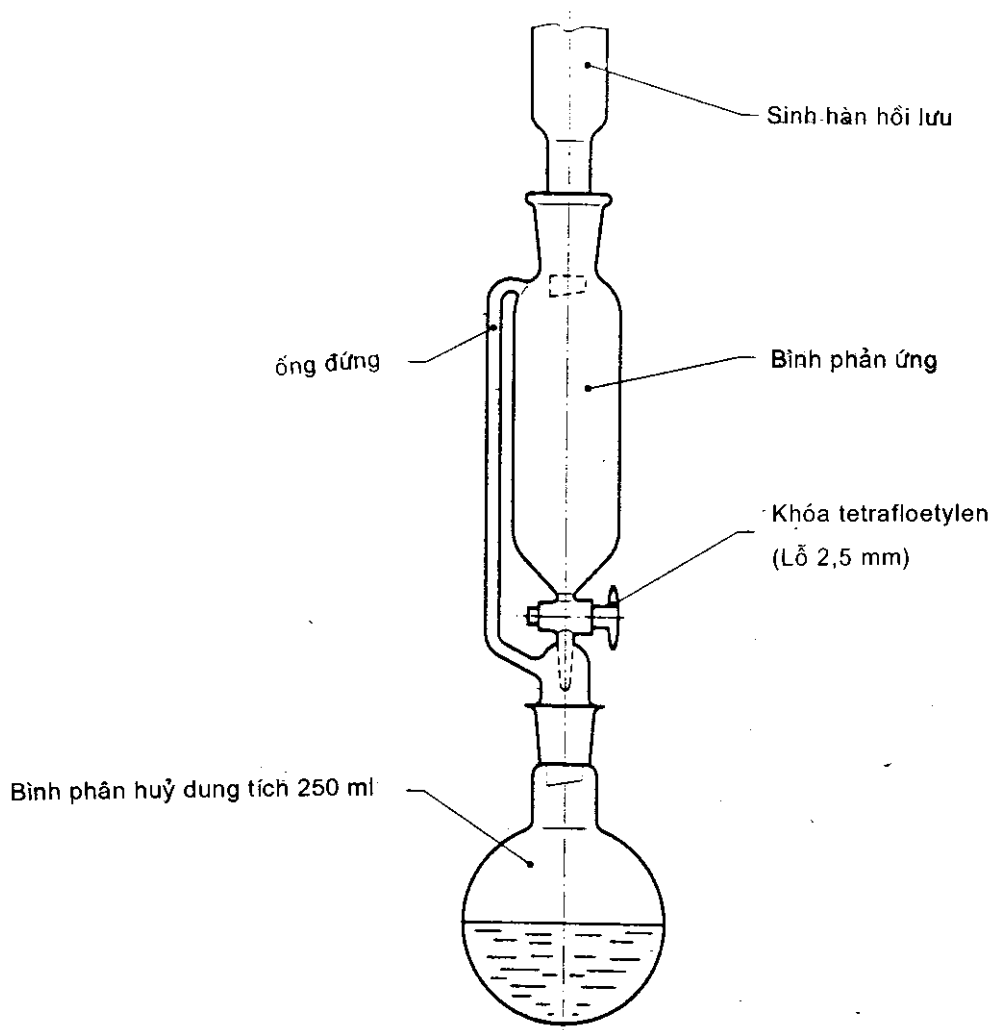
11 Độ chính xác

Một phép thử liên phòng thí nghiệm tiến hành năm 1982 bằng phương pháp có cùng nguyên tắc, dựa trên mẫu nước uống có bổ sung bằng nước đã biết nồng độ asen, kết quả cho trong phụ lục B.

12 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần có những thông tin sau

- trích dẫn tiêu chuẩn này;
- nhận dạng mẫu;
- biểu thị kết quả như chỉ ra ở điều 10;
- mọi chi tiết không nằm trong tiêu chuẩn này và các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả.



Hình 1 – Thí dụ về thiết bị phân hủy mẫu

Phụ lục A

(tham khảo)

Ảnh hưởng của các chất khác đến sự xác định arsen

Chất khác	Chất thêm vào	Nồng độ chất khác mg/l	Ảnh hưởng của chất khác($\mu\text{g/l}$) đến sự xác định arsen ở nồng độ		
			0,0 $\mu\text{g/l}$	1,0 $\mu\text{g/l}$	
Bạc	Ag^+	Perclorat	10,0	+ 0,06	+ 0,02
Nhôm	Al^{3+}	Perclorat	10,0	0,00	- 0,03
Cadmi	Cd^{2+}	Perclorat	10,0	+ 0,12	+ 0,03
Crôm	Cr^{3+}	Perclorat	10,0	0,00	- 0,01
Đồng	Cu^{2+}	Perclorat	0,5		- 0,04
Đồng	Cu^{2+}	Perclorat	1,0		- 0,06
Đồng	Cu^{2+}	Perclorat	2,0		- 0,06
Đồng	Cu^{2+}	Perclorat	5,0		- 0,15
Đồng	Cu^{2+}	Perclorat	10,0		- 0,19
Đồng	Cu^{2+}	Perclorat	20,0	0,00	- 0,30
Sắt	Fe^{3+}	Perclorat	10,0	0,00	0,00
Thủy ngân	Hg^{2+}	Perclorat	10,0	+ 0,13	- 0,04
Mangan	Mn^{2+}	Perclorat	10,0	+ 0,09	+ 0,04
Niken	Ni^{2+}	Perclorat	0,5		- 0,02
Niken	Ni^{2+}	Perclorat	1,0		- 0,03
Niken	Ni^{2+}	Perclorat	2,0		- 0,03
Niken	Ni^{2+}	Perclorat	10,0	0,00	- 0,10
Chì	Pb^{2+}	Perclorat	10,0	0,00	- 0,05
Antimon	Sb^{5+}	Clorua	0,2	0,00	- 0,04
Antimon	Sb^{5+}	Clorua	0,5		- 0,12
Antimon	Sb^{5+}	Clorua	1,0		- 0,23
Antimon	Sb^{5+}	Clorua	2,0		- 0,26

Chất khác		Chất thêm vào	Nồng độ chất khác mg/l	Ảnh hưởng của chất ($\mu\text{g/l}$) đến sự xác định arsen ở nồng độ	
				0,0 $\mu\text{g/l}$	1,0 $\mu\text{g/l}$
Antimon	Sb^{5+}	Clorua	5,0		- 0,28
Antimon	Sb^{5+}	Clorua	10,0	+ 0,24	- 0,57
Selen	Se^{4+}	Nitrat	0,01		+ 0,03
Selen	Se^{4+}	Nitrat	0,02		+ 0,01
Selen	Se^{4+}	Nitrat	0,05		- 0,07
Selen	Se^{4+}	Nitrat	0,1		- 0,28
Selen	Se^{4+}	Nitrat	0,2		- 0,42
Selen	Se^{4+}	Nitrat	0,5	0,00	- 0,81
Thiếc	Sn^{4+}	Clorua	0,5		0,00
Thiếc	Sn^{4+}	Clorua	1,0		- 0,05
Thiếc	Sn^{4+}	Clorua	2,0		- 0,04
Thiếc	Sn^{4+}	Clorua	5,0		- 0,05
Thiếc	Sn^{4+}	Clorua	10,0	+ 0,09	- 0,08
Kẽm	Zn^{2+}	Clorua	10,0	+ 0,04	+ 0,01
Nitrat	NO_3^-	Axit nitric	10,0		- 0,04
Nitrat	NO_3^-	Axit nitric	50,0		0,00
Nitrat	NO_3^-	Axit nitric	100,0		- 0,09
Nitrat	NO_3^-	Axit nitric	250,0	0,00	- 0,21
Perclorat	ClO_4^-	Axit percloric	10,0	+ 0,09	- 0,07
Phosphat	PO_4^{3-}	Kali dihydro	10,0	0,00	+ 0,02
Sunfat	SO_4^{2-}	Axit sunfuric	250,0	+ 0,04	+ 0,01

1) Nếu các chất khác không gây ảnh hưởng, hiệu ứng sẽ là $0,00 \mu\text{g/l} \pm 0,02 \mu\text{g/l}$ và $0,00 \mu\text{g/l} \pm 0,08 \mu\text{g/l}$ ở nồng độ arsen tương ứng là $0,0 \mu\text{g/l}$ và $1,0 \mu\text{g/l}$.

Phụ lục B

(tham khảo)

Dữ liệu về độ chính xác

Mẫu	n	o	n_a %	\bar{x} $\mu\text{g/l}$	x_{theor} $\mu\text{g/l}$	RR %	s_r $\mu\text{g/l}$	VC_r %	s_R $\mu\text{g/l}$	VC_R %
1	60	1	2	1,40	1,30	108	0,084	6,0	0,268	19
2	60	1	2	4,38	4,00	109	0,172	3,9	0,509	12
3	60	–	0	7,99	7,50	107	0,572	7,1	0,919	12
n	là giá trị đo dùng được				RR	tìm thấy				
o	là giá trị đo loại bỏ				s_r	là độ lệch chuẩn lặp lại				
n_a	là phần trăm loại bỏ				VC_r	là hệ số độ lệch lặp lại				
\bar{x}	là giá trị trung bình				s_R	là độ lệch chuẩn tái lập				
x_{theor}	là giá trị lý thuyết				VC_R	là hệ số độ lệch tái lập				