

**TCVN 7877 : 2008**

**ISO 5666 : 1999**

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH THỦY NGÂN**

*Water quality – Determination of mercury*

**HÀ NỘI - 2008**

**Lời nói đầu**

**TCVN 7877 : 2008** thay thế TCVN 5989 : 1995; TCVN 5990 : 1995 và TCVN 5991 : 1995.

**TCVN 7877 : 2008** hoàn toàn tương đương với ISO 5666 : 1999.

**TCVN 7877 : 2008** 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 và Công nghệ công bố.

## Lời giới thiệu

Trong các nguồn nước tự nhiên, các hợp chất thủy ngân nói chung xuất hiện ở nồng độ rất thấp (nhỏ hơn 0,1  $\mu\text{g/l}$ ). Cũng có thể ở nồng độ cao hơn, ví dụ trong nước thải công nghiệp. Thủy ngân cũng có thể tích tụ trong trầm tích và bùn. Thủy ngân xuất hiện ở dạng hợp chất vô cơ và hữu cơ.

Để phân hủy hoàn toàn tất cả các hợp chất của thủy ngân, cần phải có quá trình phá mẫu. Quá trình phá mẫu có thể loại bỏ chỉ khi chắc chắn đo được nồng độ thủy ngân mà không cần xử lý sơ bộ.

Đối với các phép đo trong khoảng nồng độ thấp, điều cần thiết là thuốc thử có độ tinh khiết cao, bình phản ứng sạch, không khí trong phòng thí nghiệm không bị nhiễm bẩn hơi thủy ngân và hệ thống đo phải rất ổn định. Các vấn đề cụ thể sẽ yêu cầu qui định thêm điều kiện bổ sung ngoài yêu cầu của tiêu chuẩn phải được nghiên cứu, xem xét.

Điều quan trọng là phép thử được tiến hành theo tiêu chuẩn này được thực hiện bởi nhân viên đã được đào tạo phù hợp.

## Chất lượng nước – Xác định thủy ngân

*Water quality – Determination of mercury*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định hai phương pháp xác định thủy ngân trong nước, ví dụ nước ngầm, nước mặt và nước thải công nghiệp.

Trong phương pháp nêu ở điều 4, thiếc (II) clorua được dùng như là chất khử. Trong phương pháp nêu ở điều 5, natri tetrahydroborat được dùng như là chất khử. Việc lựa chọn phương pháp tùy thuộc vào thiết bị có sẵn và các yếu tố cản trở (xem điều 3). Cả hai phương pháp này đều phù hợp để xác định thủy ngân với khoảng nồng độ từ 0,1 µg/l đến 10 µg/l. Nồng độ cao hơn có thể xác định được nếu mẫu nước được pha loãng.

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là 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 sửa đổi).

TCVN 6663-1 : 2002 (ISO 5667-1 : 1980<sup>1)</sup>) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 1 : Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu.

TCVN 5992 : 1995 (ISO 5667-2 : 1991<sup>1)</sup>) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 2 : Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

TCVN 6663-3 : 2008 (ISO 5667-3 : 2003) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3 : Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

### 3 Các yếu tố cản trở

Nguy cơ thay đổi phản ứng có thể xảy ra trên thành bình, đó là quá trình hấp thụ và giải hấp thủy ngân (xem 4.4).

<sup>1)</sup> ISO 5667-1 đã có phiên bản năm 2006 thay thế cho ISO 5667-1 : 1980 và ISO 5667-2 : 1991.

Hơi thủy ngân có thể khuếch tán qua chất dẻo, cần chú ý hiện tượng này khi chọn vật liệu làm bình chứa. Có thể dùng bình thủy tinh hoặc bằng chất dẻo đặc biệt như perflo (etylen-propylen) (FEP). Bình silicon là không phù hợp.

Các chất hữu cơ dễ bay hơi có thể hấp thụ trong dải tia UV và có thể nhầm lẫn với thủy ngân. Các chất này phần lớn được loại bỏ bằng cách thêm kali permanganat cho đến khi dung dịch có màu đỏ không đổi và sục khí trong 10 min, trước khi khử hợp chất thủy ngân. Thông thường, các chất cản trở do sự hấp thụ có thể được loại bỏ khi sử dụng hệ thống bổ chính nền.

Tất cả các dung dịch phải được đưa vào nhiệt độ giống nhau (nhỏ hơn 25 °C) trước khi khử và giải phóng hơi thủy ngân. Có thể tránh ngưng tụ nước lên của sổ cuvet bằng cách sấy nóng cuvet, ví dụ dùng đèn tia hồng ngoại.

Các chất cản trở có thể xảy ra do sự có mặt của các nguyên tố khác trong hỗn hợp phụ thuộc vào việc chọn chất khử. Nồng độ các nguyên tố vượt quá các giá trị nêu trong Bảng 1 có thể làm cho kết quả quá thấp.

Một số ít các chất cản trở khác sinh ra từ kim loại nặng nếu dùng thiếc (II) clorua làm chất khử thay cho dùng natri tetrahydroborat. Khi sử dụng hệ thống dòng chảy, hiệu ứng cản trở do kim loại nặng có thể giảm đi so với các giá trị nêu trong Bảng 1.

**Bảng 1 – Nồng độ có thể chấp nhận được của một số nguyên tố trong dung dịch đo, tính bằng miligam trên lít**

Chất khử (nguyên tố)	NaBH <sub>4</sub> trực tiếp	NaBH <sub>4</sub> trực tiếp	SnCl <sub>2</sub> trực tiếp
Trung bình	0,5 mol/l HCl	5 mol/l HCl + 0,2 g/l Fe (III)	0,5 mol/l HCl
Cu(II)	10	10	500
Ni(II)	1	500	500
Ag(I)	0,1	10	1
I <sup>-</sup>	100	10	0,1
As(V)	0,5	0,5	0,5
Bi(III)	0,05	0,5	0,5
Sb(III)	0,5	0,5	0,5
Se(IV)	0,005	0,05	0,05

Thiếc (II) clorua có thể gây nhiễm bẩn thiết bị nếu sử dụng natri tetrahydroborat sau đó. Do vậy, cần có hệ thống riêng để khử khi dùng thiếc (II) clorua và dùng natri tetrahydroborat.

**Cảnh báo – Thủy ngân và hợp chất của thủy ngân là rất độc. Hết sức cẩn thận khi xử lý mẫu và dung dịch có hoặc có thể có thủy ngân.**

## 4 Xác định thủy ngân sau khi khử với thiếc (II) clorua không làm giàu

### 4.1 Nguyên tắc

Thủy ngân hóa trị một hoặc hai bị khử thành dạng nguyên tố bởi thiếc (II) clorua trong môi trường axit. Thủy ngân nguyên tố sau đó được loại khỏi dung dịch bằng dòng khí trơ hoặc không khí sạch và được chuyển vào cuvet, theo dạng khí nguyên tử. Đo độ hấp thụ ở bước sóng 253,7 nm trong chùm tia phóng xạ của máy đo phổ hấp thụ nguyên tử. Nồng độ được tính toán dựa trên đường chuẩn.

### 4.2 Cảnh trở

CHÚ THÍCH Xem điều 3.

Nồng độ iodua > 0,1 mg/l gây cản trở cho phép xác định do tạo phức thủy ngân. Trong trường hợp này, một phương pháp khác như khử bằng natri tetrahydroborat (xem điều 5) là cần thiết.

Do thế oxy hóa khử của dung dịch thiếc (II) clorua, các hợp chất thủy ngân vô cơ như thủy ngân sulfua và hợp chất thủy ngân hữu cơ không được khử hoàn toàn khi không tiến hành phá mẫu.

### 4.3 Thuốc thử

#### 4.3.1 Yêu cầu chung

Tối thiểu, sử dụng các thuốc thử tinh khiết phân tích hoặc các thuốc thử có hàm lượng thủy ngân thấp. Nước phải là nước cất hai lần hoặc có độ tinh khiết tương đương. Hàm lượng thủy ngân trong nước và thuốc thử phải thấp hơn nồng độ thủy ngân thấp nhất phân tích được.

4.3.2 Axit nitric,  $\rho$  (HNO<sub>3</sub>) = 1,40 g/ml.

4.3.3 Axit sulfuric,  $\rho$  (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1,84 g/ml.

4.3.4 Axit clohydric,  $\rho$  (HCl) = 1,16 g/ml.

#### 4.3.5 Dung dịch kali permanganat

Hòa tan 50 g kali permanganat (KMnO<sub>4</sub>), trong 1 000 ml nước.

#### 4.3.6 Dung dịch ổn định

Hòa tan 5 g kali dicromat, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, trong 500 ml axit nitric (xem 4.3.2) và pha loãng bằng nước đến 1 000 ml.

**Cảnh báo – Kali dicromat rất độc. Cần chú ý khi xử lý vật liệu rắn hoặc dung dịch của chúng.**

#### 4.3.7 Dung dịch kali peroxydisulfat

Hòa tan 40 g kali peroxydisulfat, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, trong 1 000 ml nước.

#### 4.3.8 Dung dịch hydroxylamoni clorua

## TCVN 7877 : 2008

Hòa tan 10 g hydroxylamoni clorua,  $\text{NH}_4\text{OCl}$ , trong 100 ml nước.

### 4.3.9 Dung dịch thiếc clorua

Hòa tan 5 g thiếc (II) clorua ngậm hai nước ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) trong 30 ml axit clohydric (4.3.4); pha loãng đến 100 ml bằng nước. Đối với hệ thống dòng chảy, sử dụng dung dịch có nồng độ thấp hơn, ví dụ 0,5 g trong 100 ml. Chuẩn bị dung dịch này trong ngày dùng từ dung dịch đậm đặc hơn bằng cách pha loãng với nước.

Nếu kết quả mẫu trắng (4.6) cao, loại hết vết thủy ngân bằng sục khí nitơ đi qua dung dịch trong 30 min.

### 4.3.10 Dung dịch gốc thủy ngân I, $\rho$ (Hg) = 100 mg/l

Hòa tan 108,0 mg oxit thủy ngân (II),  $\text{HgO}$  trong 10 ml dung dịch ổn định (4.3.6); pha loãng đến 1 000 ml bằng nước.

1 ml dung dịch này có chứa tương ứng với 0,1 mg thủy ngân.

Có thể chuẩn bị dung dịch gốc I từ dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân có bán sẵn trên thị trường. Dung dịch này bền được ít nhất một năm.

### 4.3.11 Dung dịch gốc thủy ngân II, $\rho$ (Hg) = 1 mg/l.

Thêm 10 ml dung dịch ổn định (4.3.6) vào 10 ml dung dịch gốc I (4.3.10) và pha loãng đến 1 000 ml bằng nước. 1 ml dung dịch này có chứa tương ứng 1  $\mu\text{g}$  thủy ngân.

Dung dịch này bền trong khoảng một tuần.

### 4.3.12 Dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân (1), $\rho$ (Hg) = 100 $\mu\text{g/l}$

Thêm 10 ml dung dịch ổn định (4.3.6) vào 100 ml dung dịch gốc II (4.3.11) và pha loãng đến 1 000 ml bằng nước. 1 ml dung dịch này có chứa tương ứng với 100 mg thủy ngân.

Chuẩn bị dung dịch này trong ngày dùng.

### 4.3.13 Dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân (2), $\rho$ (Hg) = 50 $\mu\text{g/l}$

Thêm 10 ml dung dịch ổn định (4.3.6) vào 50 ml dung dịch gốc II (4.3.11) và pha loãng đến 1 000 ml bằng nước. 1 ml dung dịch này có chứa tương ứng với 50 ng thủy ngân.

Chuẩn bị dung dịch này trong ngày dùng.

### 4.3.14 Dung dịch chuẩn thủy ngân

Chuẩn bị dung dịch chuẩn phù hợp với thể tích và nồng độ thủy ngân của phép đo dung dịch mẫu như sau:

Ví dụ, đối với khoảng nồng độ từ 0,5  $\mu\text{g/l}$  đến 5  $\mu\text{g/l}$ , tiến hành như sau:

- Dùng pipét hút lần lượt 1 ml; 2 ml; 4 ml; 6 ml; 8 ml và 10 ml dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân (2) (4.3.13) vào 6 bình định mức 100 ml.
- Thêm 1 ml dung dịch ổn định (4.3.6) vào từng bình định mức 100 ml ở trên.
- Làm đầy đến vạch mức bằng nước và trộn đều.

Các dung dịch chuẩn này có chứa tương ứng 0,5 µg/l; 1 µg/l; 2 µg/l; 3 µg/l; 4 µg/l và 5 µg/l thủy ngân. Các dung dịch này cần phải được chuẩn bị mới trước mỗi dãy đo. Nếu các phép đo chuẩn phải tiến hành hai lần thì cần chuẩn bị dãy dung dịch khác.

#### 4.3.15 Dung dịch thuốc thử trắng

Chuẩn bị thể tích dung dịch trắng tương ứng với dung dịch đo bằng cách thêm 10 ml dung dịch ổn định (4.3.6) cho 1 000 ml nước. Sử dụng cùng qui trình phá mẫu như đối với mẫu (4.6) và thuốc thử trắng trong mỗi mẻ phân tích.

#### 4.3.16 Dung dịch rửa dụng cụ thủy tinh

Thêm khoảng 500 ml nước vào 150 ml axit nitric (4.3.2) và pha loãng đến 1 000 ml bằng nước.

### 4.4 Thiết bị, dụng cụ

#### 4.4.1 Yêu cầu chung

Mọi dụng cụ thủy tinh trước khi dùng phải được rửa cẩn thận bằng dung dịch axit nitric (4.3.16) và tráng nhiều lần bằng nước (4.3.1).

**4.4.2 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử có hệ thống monitoring.** Máy cân có hệ thống bố chính nền.

**4.4.3 Nguồn bức xạ** để xác định thủy ngân, ví dụ đèn catot rỗng hoặc đèn phát xạ không điện cực.

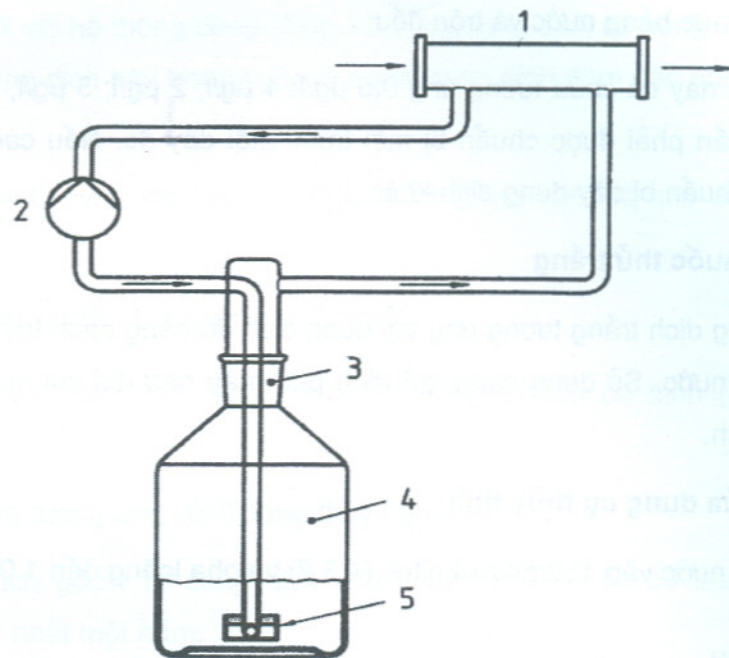
**4.4.4 Bộ hấp thụ hơi thủy ngân** (xem hình 1) bao gồm:

- Ngăn hấp thụ gồm có cuvet làm bằng thủy tinh bosilicat hoặc thạch anh, có đường kính trong khoảng 2 cm, chiều dài ít nhất 15 cm (phụ thuộc vào thiết bị AAS) có hai đầu làm bằng thạch anh.
- Bơm lưu thông khí (ví dụ bơm màng, bơm nhu động), công suất 1 l/min đến 2 l/min, với ống bằng nhựa (hệ thống kín) hoặc ống khí trơ có van giảm áp (hệ thống hở);
- Lưu lượng kế có ống nhựa (xem điều 3) (hệ thống hở). Đối với nồng độ thủy ngân cao, hệ thống hở là ưu việt hơn;
- Bình phản ứng bao gồm, ví dụ, bình đáy bằng dung tích 100 ml, 250 ml hoặc 1 000 ml như sơ đồ, có nút nhám thủy tinh, bình rửa bằng thủy tinh độ xốp 1;
- Nguồn nhiệt của ngăn đo, có thể ngăn cản sự ngưng tụ nước.

Nhiệt độ của ngăn đo phải không đổi trong suốt quá trình phân tích.



Hình 1 đưa ra ví dụ về một hệ thống kín.



**Chú giải**

- 1 Ngăn hấp thụ, đường kính trong 2 cm; chiều dài 15 cm
- 2 Bơm lưu thông khí, công suất 1 l/min đến 2 l/min.
- 3 Nút thủy tinh nhám 29/32
- 4 Bình phản ứng, dung tích 100 ml, 250 ml hoặc 1 000 ml.
- 5 Xốp thủy tinh

CHÚ THÍCH 1 Cần chú ý khi chọn vật liệu nhựa cho bơm và ống dẫn (xem điều 3).

CHÚ THÍCH 2 Có thể thay hệ thống dòng chảy liên tục bằng hệ thống bơm mẫu. Cần thực hiện theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

**Hình 1 – Bộ xác định thủy ngân dùng thiết bị phân chia do nguy cơ nhiễm bẩn vết có thể giảm đáng kể.**

**4.4.5 Bình định mức, dung tích 100 ml, 200 ml và 1 000 ml.**

**4.4.6 Pipet, 1 ml, 5 ml và 10 ml.**

CHÚ THÍCH Ngoài pipet, để thuận lợi hơn dùng thiết bị phân chia do nguy cơ nhiễm bẩn vết có thể giảm đáng kể.

#### 4.5 Lấy mẫu và xử lý sơ bộ mẫu

Tiến hành lấy mẫu theo TCVN 6663-1 (ISO 5667-1), TCVN 5992 (ISO 5667-2) và TCVN 6663-3 (ISO 5667-3).

Sử dụng các bình lấy mẫu làm bằng thủy tinh bosilicat, thạch anh, polysulfon (PSU) hoặc fluorit etylen-propylen polyme (FEP)

Cần đảm bảo rằng các bình lấy mẫu không chứa thủy ngân hoặc không làm mất thủy ngân do hấp phụ lên thành bình.

Để hạn chế sự mất thủy ngân do hấp phụ lên thành bình, ví dụ thêm 10 ml dung dịch ổn định (4.3.6) và làm đầy đến 1 000 ml bằng mẫu.

Kiểm tra xem pH của mẫu đạt khoảng 1 và xuất hiện màu vàng cam, điều này cho thấy dư dicromat.

Nếu cần, thêm dung dịch ổn định và đưa hệ số hiệu chỉnh thể tích phù hợp trong tính toán kết quả.

#### 4.6 Phương pháp phá mẫu bằng kali permanganat/ kali peoxydisulfat

Tiến hành qui trình phá mẫu với thuốc thử ướt như sau. cách khác, sử dụng một trong những phương pháp phá mẫu được nêu ở Phụ lục A, B và C nhưng phải kiểm tra hiệu suất các phương pháp đó so với phương pháp phá mẫu ướt là tương đương nhau.

- Chuyển 100 ml mẫu nước đã ổn định (xem 4.5) hoặc mẫu có thể tích phù hợp (tối đa 1 000 ml) vào bình được làm từ các vật liệu nêu ở 4.5.
- Thêm cẩn thận 15 ml dung dịch kali permanganat (4.3.5), 1 ml axit nitric (4.3.2) và 1 ml axit sulfuric (4.3.3).
- Lắc kỹ hỗn hợp sau khi thêm.
- Để yên dung dịch trong 15 min, sau đó thêm 10 ml dung dịch kali peroxodisulfat (4.3.7).
- Đặt bình được đóng hờ nút vào nguồn nhiệt hoặc bình cách thủy và phá mẫu ở 95 °C trong 2 h.
- Trong suốt quá trình phá mẫu, đảm bảo rằng lượng kali permanganat luôn đảm bảo là dư. Nếu cần, tăng lượng kali permanganat thêm vào hoặc bắt đầu với thể tích mẫu ít hơn.
- Để dung dịch nguội đến nhiệt độ phòng.
- Nếu dùng thể tích mẫu khác nhau hoặc thể tích thuốc thử khác nhau, pha loãng tới thể tích cụ thể.
- Phân tích càng sớm càng tốt.
- Chuẩn bị dung dịch thuốc thử trắng theo cách giống như đối với mẫu sử dụng thể tích nước (4.3.1) tương ứng với dung dịch ổn định (4.3.6) thêm vào thay cho mẫu nước.

## TCVN 7877 : 2008

CHÚ THÍCH Permanganat có thể gây ảnh hưởng đối với mẫu trắng. Trong trường hợp này, cần giảm nồng độ permanganat sao cho hàm lượng chất hữu cơ là thấp hoặc sử dụng phương pháp phá mẫu khác (xem Phụ lục A, Phụ lục B hoặc Phụ lục C).

### 4.7 Tiến hành

#### 4.7.1 Yêu cầu chung

Trước khi bắt đầu qui trình đo, cài đặt các thông số của máy (4.4.2) theo hướng dẫn của nhà sản xuất và điều chỉnh ngăn hấp thụ.

Nếu dung dịch thủy phân được chuẩn theo hướng dẫn nêu trong 4.6, ngay trước khi đo, thêm vào dung dịch thủy phân (hoặc hơn, nếu cần) 5 ml dung dịch hydroxylamonium (4.3.8). Thường 5 ml dung dịch hydroxylamonium clorua là đủ để khử thuốc thử oxy hóa dư và để hoàn tan hết kết tủa oxyt mangan. Nếu sau 30 min, dung dịch chưa được trong thì thêm tiếp hydroxylamonium clorua.

Nếu một phần mẫu được lấy để phân tích, cần làm tới một thể tích cụ thể, ví dụ 200 ml.

Chuyển dung dịch đo (dung dịch thủy phân hoặc dung dịch đã pha loãng) vào bình phản ứng và nối bình với thiết bị phân tích.

Thêm 2 ml dung dịch thiếc (II) clorua (4.3.9) cho mỗi 100 ml dung dịch đo.

Nếu thuốc thử được thêm bằng tay, nối bình phản ứng với thiết bị phân tích ngay sau khi thêm dung dịch thiếc (II) clorua.

Đối với thể tích dung dịch đo lớn hơn (tới 1 000 ml), cần tăng thể tích thuốc thử khử tới đa 5 ml.

Trong hệ kín có bơm không khí, cho dòng khí đi qua bình phản ứng và ngăn hấp thụ ở tốc độ 1 l/min đến 2 l/min, cho tới khi đạt được sự hấp thụ ổn định.

Trong hệ hở, làm sạch dung dịch đo bằng dòng khí nén không thủy ngân hoặc khí trơ và đo chiều cao pic hoặc diện tích pic.

Điều chỉnh lưu lượng dòng theo hướng dẫn của nhà sản xuất và duy trì lưu lượng này trong suốt phép đo.

Đo độ hấp thụ của dung dịch xây dựng đường chuẩn (4.3.14) và dung dịch thuốc thử trắng (4.3.15) theo cách như đối với mẫu nước.

#### 4.7.2 Phân tích bằng phương pháp đường chuẩn

Xây dựng đường chuẩn như sau:

- Chuẩn bị dung dịch xây dựng đường chuẩn thủy ngân như mô tả trong 4.3.14.
- Đo độ hấp thụ của dung dịch xây dựng đường chuẩn và dung dịch thuốc thử trắng như mô tả trong 4.7.1.
- Thiết lập công thức đối với đường chuẩn tuyến tính từ dãy kết quả thu được.

#### 4.7.3 Phân tích bằng phương pháp thêm chuẩn

Việc sử dụng phương pháp thêm chuẩn có thể bổ chính được sai số do hiệu ứng cản trở, miễn là độ hấp thụ của dung dịch đo đã thêm chuẩn nằm trong khoảng làm việc tuyến tính. Cần đảm bảo rằng thủy ngân thêm vào tương ứng với thể tích và hàm lượng thủy ngân dự kiến của mẫu. Đối với thể tích mẫu 50 ml và hàm lượng thủy ngân dự kiến là 1 µg/l tiến hành như sau:

- Cho 50 ml dung dịch đo (4.7.1) vào bốn bình phản ứng 100 ml;
- Thêm vào ba bình lần lượt 0,5 ml; 1,0 ml hoặc 1,5 ml dung dịch thủy ngân tiêu chuẩn (1) (4.3.12). Dung dịch đã thêm chuẩn tương ứng với 1 µg/l; 2 µg/l và 3 µg/l thủy ngân.
- Đo nồng độ thủy ngân của bốn bình theo hướng dẫn trong 4.7.1.
- Đối với dung dịch trắng (4.3.15), cũng tiến hành theo cùng qui trình như đối với mẫu nước.

#### 4.8 Tính toán

##### 4.8.1 Tính toán bằng đường chuẩn

Tính nồng độ thủy ngân dùng công thức sau:

$$\rho = \frac{(A - A_s)V_M}{b.V_p}$$

Trong đó

$\rho$  là nồng độ thủy ngân trong mẫu, tính bằng microgam trên lít;

$A$  là độ hấp thụ của độ hấp thụ tổng hợp của mẫu nước;

$A_s$  là độ hấp thụ của độ hấp thụ tổng hợp của dung dịch thử mẫu trắng;

$b$  là độ dốc của đường chuẩn và của phép đo độ nhạy, tính bằng lít trên microgam;

$V_p$  là thể tích của mẫu đã dùng để chuẩn bị dung dịch đo, tính bằng mililit;

$V_M$  là thể tích của dung dịch đo, tính bằng mililit.

##### 4.8.2 Tính toán đối với phương pháp thêm chuẩn

Lập đường chuẩn dùng độ hấp thụ đo được của dung dịch đo đã thêm chuẩn (4.7.3). Dung dịch đối chứng được chuẩn bị bằng cách thêm mẫu vào dung dịch tiêu chuẩn và kể cả bước thêm nồng độ thủy ngân.

Ghi lại nồng độ của dung dịch mẫu bằng cách ngoại suy từ đường chuẩn với độ hấp thụ  $A = 0$ . Xác định tương tự nồng độ thủy ngân của dung dịch trắng và trừ đi các kết quả thu được đối với mẫu. Cách khác, tiến hành đánh giá bằng hồi qui tuyến tính.

Cần tính toán hệ số pha loãng khi cần thiết.

#### 4.9 Thể hiện kết quả

Báo cáo kết quả theo microgam trên lít và làm tròn chính xác đến 0,1 µg/l.

VÍ DỤ Thủy ngân (Hg) 0,7 µg/l.

Thủy ngân (Hg) 2,0 µg/l.

#### 4.10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm cần phải viện dẫn tiêu chuẩn này và bao gồm những thông tin sau:

- Nhận dạng đầy đủ mẫu nước;
- Kết quả trình bày như 4.9;
- Xử lý sơ bộ mẫu và phương pháp phá mẫu;
- Tất cả các chi tiết khác với phương pháp này và mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

### 5 Xác định thủy ngân bằng khử natri tetrahydroborat, không làm giàu mẫu

#### 5.1 Nguyên tắc

Thủy ngân hóa trị một hoặc hai được khử về dạng nguyên tố bằng natri tetrahydroborat trong môi trường axit. Thủy ngân nguyên tố sau đó được loại khỏi dung dịch bằng dòng khí trơ, dưới dạng khí nguyên tử và cùng hydro được giải phóng, sau đó vào cuvet. Độ hấp thụ được đo ở bước sóng 253,7 nm trong chùm bức xạ của máy hấp thụ nguyên tử. Nồng độ được tính toán dựa vào đường chuẩn.

#### 5.2 Cản trở

CHÚ THÍCH Xem điều 3.

Nồng độ niken > 1 mg/l và nồng độ bạc > 0,1 mg/l trong dung dịch đo gây cản trở với việc xác định thủy ngân. Dung dịch sắt (III), niken tới 500 mg/l và bạc tới 10 mg/l có mặt trong axit clohydric đã pha loãng với nước tỉ lệ 1:1 không gây cản trở.

#### 5.3 Thuốc thử

Ngoài các thuốc thử đã liệt kê trong 4.3, trừ dung dịch thiếc (II) clorua, các dung dịch sau được yêu cầu

##### 5.3.1 Dung dịch natri tetrahydroborat

Hoà tan 3 g natri tetrahydroborat,  $\text{NaBH}_4$  và 1 g natri hydroxit,  $\text{NaOH}$  vào một lượng ít nước. Pha loãng bằng nước tới 100 ml và lọc qua giấy lọc.

Dung dịch này chỉ bền trong vài ngày.

Trong hệ thống dòng chảy liên tục, có thể sử dụng nồng độ thấp hơn, ví dụ 0,02 g natri tetrahydroborat và 0,03 g natri hydroxyt trong 100 ml nước.

Chuẩn bị dung dịch này trong ngày dùng.

### 5.3.2 Dung dịch đậm sắt

Hoà tan 14 g sắt (III) nitrat ngâm chín nước,  $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  trong nước và pha loãng đến 100 ml bằng nước.

Chuẩn bị dung dịch hàng ngày.

## 5.4 Thiết bị, dụng cụ

### 5.4.1 Thiết bị chiết

Phương pháp này sinh ra thể tích lớn hydro. Do vậy, cần có thiết bị này để loại bỏ hydro.

**5.4.2 Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)** có hệ thống monitoring thích hợp. Nên có hệ thống hiệu chỉnh nền.

**5.4.3 Nguồn bức xạ** để xác định thủy ngân, ví dụ đèn catốt rỗng hoặc đèn phát xạ không điện cực.

**5.4.4 Bộ xác định thủy ngân**, bao gồm:

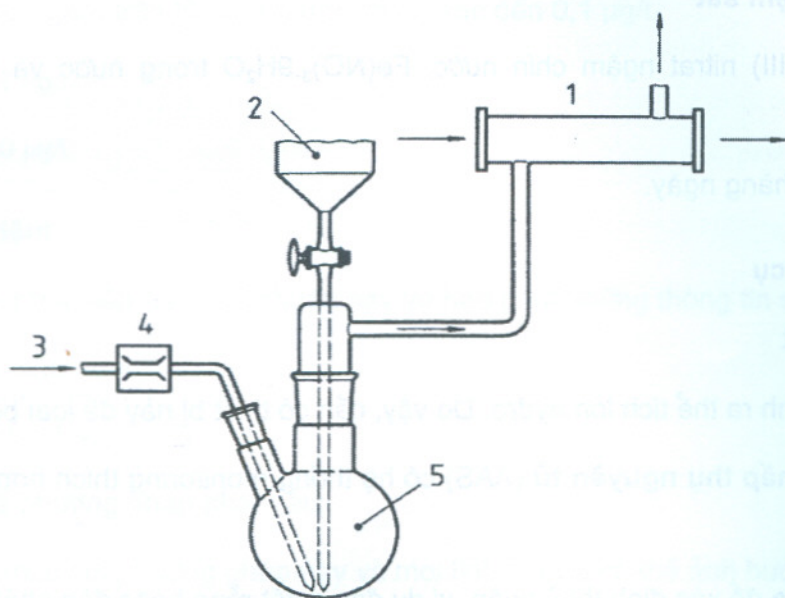
- Ngăn hấp thụ gồm cuvet làm bằng thủy tinh bosilicat hoặc thạch anh, đường kính trong khoảng 2 cm, chiều dài ít nhất 15 cm (phụ thuộc vào thiết bị AAS) có hai đầu làm bằng thạch anh,
- Ống đựng khí trơ (ví dụ nitơ hoặc argon) có van giảm áp;
- Lưu lượng kế có ống dẫn bằng nhựa;
- Bình phản ứng ví dụ bình đáy tròn hai cổ dung tích 100 ml hoặc 250 ml, có nút thủy tinh 29/32, bình rửa và ống để dẫn khí;
- Nguồn nhiệt cho ngăn đo, có khả năng ngăn cản ngưng tụ nước.

Nhiệt độ của ngăn đo phải giống như trong phân tích.

Hình 2 nêu ra ví dụ về một hệ thống hở.

**CHÚ THÍCH 1** Cần chú ý khi chọn vật liệu nhựa cho bơm và ống dẫn (xem điều 3).

**CHÚ THÍCH 2** Có thể thay hệ thống dòng liên tục bằng hệ thống bơm mẫu. Cần thực hiện theo hướng dẫn của nhà sản xuất.



**Chú giải**

- 1 Ngăn hấp thụ, đường kính trong 2 cm; chiều dài 15 cm
- 2 Dung dịch  $\text{NaBH}_4$
- 3 Khí trơ
- 4 Lưu lượng kế
- 5 Bình phản ứng, hai cổ, đáy tròn, 100 ml hoặc 200 ml

**Hình 2 – Bộ xác định thủy ngân với natri tetrahydroborat (hệ thống hở)**

**5.5 Lấy mẫu và xử lý sơ bộ mẫu**

Tiến hành theo qui trình nêu trong 4.5.

**5.6 Phương pháp phá mẫu**

Tiến hành theo qui trình nêu trong 4.6.

**5.7 Cách tiến hành**

**5.7.1 Bước chuẩn bị**

- a) Trước khi bắt đầu qui trình đo, cài đặt các thông số của máy (xem 5.4.1) theo hướng dẫn của nhà sản xuất và đặt ngăn hấp thụ vào máy.
- b) Nếu dung dịch phá mẫu được chuẩn bị theo hướng dẫn nêu trong 4.6, ngay trước khi đo thêm vào dung dịch phá mẫu 5 ml (hoặc hơn, nếu cần) dung dịch hydroxylamonium clorua (4.3.8). Thông thường 5 ml dung dịch hydroxylamonium clorua là đủ để khử lượng thuốc thử oxy hóa còn dư và để hòa tan kết tủa oxit mangan. Nếu sau 30 min dung dịch không được trong, thêm tiếp dung dịch hydroxylamonium clorua.

- c) Nếu lượng mẫu nhỏ được lấy để phân tích, pha loãng dung dịch mẫu đến thể tích quy định, ví dụ 200 ml.
- d) Thêm 0,5 ml axit clohydric (4.3.4) cho 10 ml dung dịch đo vào bình phản ứng.
- e) Chuyển dung dịch đo (dung dịch phá mẫu hoặc phần mẫu pha loãng) vào bình phản ứng và nối bình với máy phân tích (xem hình 2).
- f) Đối với 10 ml dung dịch đo, thêm 2,5 ml dung dịch natri tetrahydroborat (5.3.1).  
Đối với 50 ml dung dịch đo, thêm 7,5 ml dung dịch natri tetrahydroborat.
- g) Nếu dùng dòng khí trơ, chuyển thủy ngân vào ngăn hấp thụ. Điều chỉnh lưu lượng dòng theo hướng dẫn của nhà sản xuất và duy trì lưu lượng dòng trong suốt quá trình đo.
- h) Nếu hàm lượng niken hoặc bạc trong dung dịch mẫu cao (xem Bảng 1), thêm 25 ml axit clohydric (4.3.4) và 0,5 ml dung dịch đệm sắt (5.3.2) vào bình phản ứng trước khi thêm 25 ml dung dịch đo. Nếu dùng thể tích lượng đo nhỏ hơn, pha loãng dung dịch này đến 25 ml bằng nước.
- i) Đo dung dịch chuẩn (4.3.14) và dung dịch trắng (4.3.15) theo đúng qui trình như đối với mẫu nước.

#### 5.7.2 Phân tích dùng phương pháp đường chuẩn

Tiến hành theo qui trình nêu trong 4.7.2.

#### 5.7.3 Phân tích dùng phương pháp thêm chuẩn vào dung dịch chuẩn

Tiến hành theo qui trình nêu trong 4.7.3.

#### 5.8 Tính toán

Tiến hành theo qui trình nêu trong 4.8.

#### 5.9 Thể hiện kết quả

Tiến hành theo qui trình nêu trong 4.9.

#### 5.10 Báo cáo thử nghiệm

Tiến hành theo qui trình nêu trong 4.10.

### 6 Dữ liệu độ chụm

Phép thử liên phòng thí nghiệm được tiến hành ở Đức vào tháng 1 năm 1996. Kết quả được đưa ra trong Bảng 2.



Bảng 2 – Dữ liệu độ chum

Tất cả các phòng thí nghiệm										
Mẫu	L	n	NAP %	Giá trị thực $\mu\text{g/l}$	$\bar{x}$ $\mu\text{g/l}$	$\sigma_R$ $\mu\text{g/l}$	$VC_R$ %	$\sigma_r$ $\mu\text{g/l}$	$VC_r$ %	Hiệu suất %
A	21	62	9	0,891	0,831	0,2500	30,1	0,1310	15,8	101,5
B	20	59	13	1,474	1,459	0,3918	26,9	0,1855	12,7	99,0
C	21	68	0	5,732	5,799	1,3745	23,7	0,5746	9,9	101,2
Khử với thiếc (II) clorua										
Mẫu	L	n	NAP %	Giá trị thực $\mu\text{g/l}$	$\bar{x}$ $\mu\text{g/l}$	$\sigma_R$ $\mu\text{g/l}$	$VC_R$ %	$\sigma_r$ $\mu\text{g/l}$	$VC_r$ %	Hiệu suất %
A	13	37	14	0,819	0,737	0,2165	29,4	0,0729	9,9	90,0
B	13	36	14	1,474	1,335	0,3800	28,5	0,1949	14,6	90,6
C	13	37	14	5,732	5,588	0,8359	15,0	0,2359	4,2	97,5
Khử với natri tetrahydroborat										
Mẫu	L	n	NAP %	Giá trị thực $\mu\text{g/l}$	$\bar{x}$ $\mu\text{g/l}$	$\sigma_R$ $\mu\text{g/l}$	$VC_R$ %	$\sigma_r$ $\mu\text{g/l}$	$VC_r$ %	Hiệu suất %
A	8	22	0	0,819	0,991	0,2424	24,5	0,1932	19,5	121,0
B	7	21	13	1,474	1,68	0,3339	19,9	0,1691	10,1	114,0
C	8	23	0	5,732	6,51	1,3047	20,0	0,2811	4,3	113,6

Mẫu A: nước uống;  
 Mẫu B: nước mặt;  
 Mẫu C: nước thải;  
 L là số phòng thí nghiệm;  
 n là số giá trị;  
 NAP là tỷ lệ phần trăm bị loại bỏ;  
 $\bar{x}$  là trung bình tổng;  
 $\sigma_R$  là độ lệch chuẩn tái lập;  
 $VC_R$  là hệ số biến thiên tái lập;  
 $\sigma_r$  là độ lệch chuẩn lặp lại;  
 $VC_r$  là hệ số biến thiên lặp lại.

**Phụ lục A**

(tham khảo)

**Phương pháp phá mẫu bằng siêu âm****A.1 Thiết bị bổ sung**

**A.1.1 Lò siêu âm điều chỉnh được nhiệt độ** có công suất ít nhất 240 W/l và kích thước phù hợp với kích thước và số lượng của bình phá mẫu.

**A.1.3 Bình phá mẫu bằng thủy tinh bosilicat hoặc nhựa** (ví dụ polysunfon) có nút, để phá mẫu siêu âm.

**A.2 Phá mẫu**

Chuyển 100 ml mẫu nước, đã được ổn định theo 4.5, hoặc thể tích mẫu nhỏ hơn vào bình phá mẫu.

Cẩn thận thêm 1 ml dung dịch kali permanganat (4.3.5), 1 ml axit nitric, 1 ml axit sulfuric (4.3.3) và 2 ml kali peroxodisulfat (4.3.7).

Lắc kỹ sau khi thêm.

Đậy chặt nút bình phản ứng và đặt bình vào lò siêu âm ở 50 °C trong 30 min.

Để dung dịch nguội đến nhiệt độ phòng.

Nếu dùng lượng mẫu và thuốc thử khác nhau, pha loãng dung dịch phá mẫu tới thể tích cụ thể.

Phân tích các dung dịch phá mẫu này càng sớm càng tốt.

Chuẩn bị và phân tích dung dịch trắng theo đúng qui trình, nhưng dùng lượng nước (4.3.1) tương ứng với dung dịch ổn định (4.3.6) thay cho mẫu nước.

**Phụ lục B**  
(tham khảo)

**Phương pháp phá mẫu dùng nồi hấp**

**B.1 Thiết bị bổ sung**

**B.1.1 Chai phá mẫu**, dung tích 100 ml, làm bằng thủy tinh pyrex không màu có nắp vít bằng polypropylen hoặc nút phù hợp. Chai và nút chịu được nhiệt độ 120 °C và áp suất 200 kPa.

**B.1.2 Nồi hấp phù hợp với chai phá mẫu**

Tính chống chịu nhiệt độ và áp suất của nồi hấp ít nhất cần phải bằng với nhiệt độ của chai vô cơ. Nồi hấp cần có kim thoát khí, van khử trùng có thể điều chỉnh cho thiết bị đo áp suất và cài đặt nhiệt độ. Nồi hấp cũng cần có thiết bị nhiệt hoặc đĩa nhiệt có bộ phận điều chỉnh.

**B.2 Phá mẫu**

Chuyển 40 ml mẫu nước, đã ổn định như mô tả trong 4.5, vào chai phá mẫu.

Thêm 10 ml axit nitric (4.3.2).

Đóng chặt nút chai và đặt chai vào nồi hấp.

Đun nóng ở 120 °C trong 30 min theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Để nguội đến nhiệt độ phòng, và để cho chất không tan kết tủa và dùng chất lỏng trong để phân tích. Lọc qua màng lọc 0,45 µm hoặc ly tâm mẫu sau khi phá mẫu.

Nếu dùng thể tích mẫu và thuốc thử khác, thì pha loãng mẫu đến thể tích cụ thể.

Phân tích dung dịch đã phá mẫu càng sớm càng tốt.

Chuẩn bị dung dịch trắng theo đúng qui trình, nhưng dùng lượng nước tương đương (4.3.1) với dung dịch ổn định (4.3.6) thay cho mẫu nước.

**Phụ lục C**

(tham khảo)

**Phương pháp phá mẫu dùng lò vi sóng****C.1 Thuốc thử bổ sung****C.1.1 Axit clohydric**,  $\rho(\text{HCl}) = 1,19 \text{ g/ml}$ .**C.2 Thiết bị bổ sung****C.2.1 Lò vi sóng**, có bộ phận đặt chương trình năng lượng sao cho năng lượng có thể phân bố đều cho mẫu.**CHÚ THÍCH** Lò vi sóng phải chịu được ăn mòn và thông gió tốt, sao cho hơi axit bị hút vào bộ phận hút hơi. Tất cả các thiết bị điện tử phải được bảo vệ khỏi sự ăn mòn trong khi vận hành hệ thống một cách an toàn.**C.2.2 Bình nhựa**, dung tích 100 ml, tổng thể tích xấp xỉ 140 ml, làm bằng polytetrafluoetan (PTFE) hoặc perfluoroalkoxy (PFA), có trang bị van giảm áp/trợ giúp có khả năng chịu được áp suất khoảng 1 000 kPa.**CHÚ THÍCH** Cần tuân thủ nghiêm ngặt hướng dẫn của nhà sản xuất.**C.3 Tiến hành**

Chuyển 50 ml mẫu nước, đã ổn định như mô tả trong 4.5, vào bình phá mẫu.

Thêm 8 ml axit nitric (4.3.2) và 24 ml axit clohydric (C.1).

Lắc tròn và để yên ít nhất trong 5 min.

Đóng chặt nút bình và đặt chai vào lò vi sóng.

Bật lò theo qui trình điều chỉnh qui định trong C.4.

Lấy bình ra khỏi lò và để nguội đến nhiệt độ phòng. Làm thông gió để giảm áp quá cao (hộp chứa hơi).

Nếu dùng thể tích mẫu và thuốc thử khác, thì pha loãng mẫu đến thể tích qui định.

Phân tích dung dịch đã phá mẫu càng sớm càng tốt.

Chuẩn bị dung dịch trắng theo đúng qui trình, nhưng dùng lượng nước tương đương (4.3.1) với dung dịch ổn định (4.3.6) thay cho mẫu nước.

**C.4 Điều chỉnh lò vi sóng**

Điều chỉnh lò vi sóng là một bước cần thiết trước khi sử dụng. Qui trình này phải thiết lập được cách điều chỉnh năng lượng cung cấp thực sự của lò vi sóng (hiệu suất).

Lò vi sóng phải được điều chỉnh định kỳ. Việc điều chỉnh lò vi sóng phụ thuộc vào hệ thống điện tử mà nhà sản xuất lắp đặt. Nếu lò vi sóng có năng lượng cung cấp phụ thuộc tuyến tính với thang điều chỉnh thì có thể hiệu chuẩn ở hai mức cài đặt (ví dụ 40 % và 100 % năng lượng). Tuy nhiên, nên điều chỉnh ở nhiều mức năng lượng để thiết lập được độ tuyến tính.

Nếu thang cài đặt không phụ thuộc trực tiếp với năng lượng cung cấp, thì cần điều chỉnh ở nhiều mức năng lượng. Cần phải tuân thủ các hướng dẫn của nhà sản xuất.