

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

**TCVN: 6193: 1996
ISO 8288: 1986 (E)**

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC - XÁC ĐỊNH COBAN, NIKEN,
ĐỒNG, KẼM, CADIMI VÀ CHỈ - PHƯƠNG PHÁP TRẮC
PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ NGỌN LỬA**

*Water quality - Determination of cobalt
nickel, copper, zinc, cadmium, and lead
Flame atomic absorption spectrometric methods*

HÀ NỘI 1996

LỜI NÓI ĐẦU

TCVN: 6193: 1996 hoàn toàn tương đương với ISO 8288: 1986 (E)

TCVN: 6193: 1996 do Tiểu ban kỹ thuật nước tinh lọc TCVN/TC/F9/SC1 thuộc Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC/F9 Đồ uống 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 coban, niken, đồng, kẽm, cadimi và chì - phương pháp trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

*Water quality - Determination of cobalt nickel, copper, zinc, cadmium, and lead
Flame atomic absorption spectrometric methods*

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định ba phương pháp xác định coban, niken, đồng, kẽm, cadimi và chì trong nước bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa.

Chương một: Phương pháp A. Xác định trực tiếp bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa;

Chương hai: Phương pháp B. Xác định bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa sau khi chelat hoá (APDC) và chiết (MIBK);

Chương ba: Phương pháp C. Xác định bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa sau khi chelat hoá (HMA-HMDC) và chiết (DIPK-Xylen).

2. Lĩnh vực áp dụng

2.1. Phương pháp A đặc biệt có thể được áp dụng khi nồng độ của các nguyên tố được phân tích là tương đối cao và khi không bị nhiễu.

Không sử dụng phương pháp A khi các mẫu thử phức tạp chưa rõ bản chất hoặc khi chúng chứa các chất rắn hoà tan có nồng độ cao (nước mặn hoặc hơi mặn) và phải chọn hoặc phương pháp B hoặc phương pháp C.

Nồng độ các nguyên tố có thể xác định bằng phương pháp A thay đổi tùy theo đặc tính của thiết bị trắc phổ hấp thụ nguyên tử được sử dụng, nhưng nói chung nó nằm trong khoảng xác định nêu trong bảng 1.

Bảng 1

Nguyên tố cần xác định	Khoảng xác định mg/l
Coban	0,1 đến 10
Niken	0,1 đến 10
Đồng	0,05 đến 6
Kẽm	0,05 đến 2
Cadimi	0,02 đến 2
Chì	0,2 đến 10

Nếu nồng độ của nguyên tố lớn hơn các giới hạn cao ghi trong bảng 1, mẫu thử có thể được pha loãng trước khi phân tích.

2.2. Có thể sử dụng phương pháp B và phương pháp C khi nồng độ của các nguyên tố cần phân tích trong mẫu thử (hoặc pha loãng mẫu) lớn hơn 0,5 μ m/l

2.2.1. Phương pháp B

Nồng độ của các nguyên tố có thể được xác định bằng phương pháp B có thể thay đổi tùy theo đặc tính của phổ kế hấp thụ nguyên tử được sử dụng, nhưng nói chung nó nằm trong khoảng xác định nêu trong bảng 2.

Bảng 2

Nguyên tố cần xác định	Khoảng xác định mg/l
Coban	1 đến 200
Niken	1 đến 200
Đồng	1 đến 200
Kẽm	0,5 đến 50
Cadimi	0,5 đến 50
Chì	5 đến 200

2.2.2. Phương pháp C

Với tỷ lệ của phần mẫu thử trên dung dịch chiết là 20 trên 1, tính theo thể tích như quy định trong 21.2, nồng độ của các nguyên tố có thể được xác định bằng phương pháp C như ghi trong bảng 3.

Bảng 3

Nguyên tố cần xác định	Khoảng xác định $\mu\text{g/l}$
Coban	0,5 đến 100
Niken	0,5 đến 100
Đồng	0,5 đến 100
Kẽm	0,2 đến 50
Cadimi	0,2 đến 50
Chì	2 đến 200

Các nồng độ thấp hơn có thể xác định được bằng cách chọn tỷ lệ của phần mẫu thử trên dung dịch chiết lớn hơn. Tỷ lên 50 trên 1, tính theo thể tích là có thể dùng được khi hỗn hợp dung môi hữu cơ chỉ có thể hoà tan được rất ít trong nước.

Với phương pháp C, việc tách các pha hữu cơ và pha nước phải làm nhanh hơn. Các chelat kim loại, đặc biệt là Cd-chelat là ổn định hơn trong hỗn hợp dung môi hữu cơ.

Chú thích

- 1) Khi xác định kim loại tổng, cần phải xử lý mẫu thử trước khi phân tích (xem thí dụ về trình tự thử trong phụ lục A).
- 2) Phương pháp B và phương pháp C không thể áp dụng khi nhu cầu oxy hoá học (COD) của mẫu thử (hoặc mẫu pha loãng) lớn hơn 500 miligam trên lít.

Chương một: Phương pháp A - Xác định trực tiếp bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

3. Nguyên tắc

Hút các phần mẫu thử đã lọc và đã axit hoá (hoặc mẫu pha loãng) vào ngọn lửa của phổ kế hấp thụ nguyên tử.

Xác định trực tiếp nồng độ của mỗi nguyên tố, hoặc là từ độ hấp thụ đặc trưng của mỗi nguyên tố dùng phổ kế được gắn với hệ thống điều chỉnh nền liên tục, hoặc nếu không có hệ thống như vậy, tiến hành xác định sau khi đã điều chỉnh độ hấp thụ không đặc trưng.

4. Thuốc thử

Tất cả các thuốc thử phải loại tinh khiết phân tích sao cho việc sử dụng chúng không ảnh hưởng đến độ chính xác của phép thử. Sử dụng nước đã khử ion hoặc nước cất có chứa nồng độ của kim loại cần xác định nhỏ tới mức không thể phát hiện khi phân tích bằng phép thử trắng.

4.1. Axit nitric, $\rho = 1,4$ g/ml.

4.2. Axit nitric, $C(\text{HNO}_3) \approx 1,5$ mol/l

Thêm 100 ml axit nitric (4.1) vào 600 ml nước và pha loãng với nước tới 1000 ml.

4.3 Axit nitric, $C(\text{HNO}_3) \approx 0,03$ mol/l

Thêm 1 ml axit nitric (4.1) vào 400 ml nước và pha loãng với nước tới 500 ml.

4.4. Các kim loại, các dung dịch chuẩn tương ứng với 1,000 g kim loại trên một lít.

Đối với mỗi nguyên tố cần xác định, cân 1,000 g kim loại tinh khiết và hoà tan trong axit nitric (4.1), đun nóng đến khi hoà tan hoàn toàn. Để nguội và chuyển từng dung dịch sang bình định một vạch dung dịch 1000 ml, pha loãng với nước tới vạch và lắc đều.

Để chuẩn bị các dung dịch chuẩn, cho phép sử dụng các muối kim loại với thành phần chính xác biết trước.

Bảo quản từng dung dịch chuẩn trong chai polyetylen hoặc bằng thủy tinh bo silicat.

1 ml của mỗi dung dịch chuẩn này chứa 1,00 miligam kim loại tương ứng.

5. Thiết bị

Các thiết bị của phòng thí nghiệm thông thường, và

Phở kế hấp thụ nguyên tử, được gắn với các đèn catot rỗng kim loại thích hợp hoặc là đèn nạp không điện cực, và có bộ phận phù hợp để cho phép điều chỉnh độ hấp thụ không đặc trưng và có đèn phun khí với ngọn lửa axetylen - không khí.

Điều chỉnh tất cả các thông số của thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Chú ý khi rửa dụng cụ thuỷ tinh

Tất cả các dụng cụ thuỷ tinh phải được súc rửa bằng axit nitric (4.2) sau đó tráng bằng nước.

6. Lấy mẫu

6.1. Sử dụng các chai polyetylen hoặc thuỷ tinh bosilicat đã rửa sạch bằng axit nitric (4.2) sau đó tráng bằng nước để lấy mẫu.

6.2. Nếu phải xác định kim loại tổng, mẫu phải được xử lý bằng axit nitric (4.1) ngay sau khi thu thập để có độ pH từ 1 đến 2 (thường là 2 ml axit trên một lít mẫu là đủ). Ghi lại lượng axit đã được thêm vào và sử dụng một thể tích tương tự như thế trong việc chuẩn bị thử trắng (7.2).

Nếu phải xác định chế riêng kim loại hoà tan thì phải lọc mẫu càng sớm càng tốt sau khi thu thập qua màng lọc có đường kính lỗ danh nghĩa là 0,45 μ m và axit hoá ngay dịch lọc bằng axit nitric (4.1) để có độ pH từ 1 đến 2.

Trước khi sử dụng, các bộ lọc phải được rửa kỹ bằng axit nitric (4.2) và tráng bằng nước.

7. Cách tiến hành

7.1. Phần mẫu thử

Cho phần mẫu thử đã axit hoá (6.2) vào bình định mức dung dịch 100 ml, sao cho mẫu thử chứa từ 0,2 mg đến 1 mg kim loại (xem bảng 1 đối với giới hạn trên tương ứng với mỗi nguyên tố), thêm nước cho tới vạch.

7.2. Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng song song với việc xác định theo cùng một trình tự, sử dụng cùng một lượng tất cả các thuốc thử như trong khi lấy mẫu và xác định, nhưng thay phần mẫu thử bằng nước.

TCVN 6193:1996

7.3. Chuẩn bị dãy dung dịch hiệu chuẩn

Trước mỗi đợt xác định, chuẩn bị từ mỗi dung dịch chuẩn (4.4) ít nhất là bốn dung dịch hiệu chuẩn bao gồm khoảng các nồng độ cần xác định cho mỗi nguyên tố.

Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn này bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn (4.4) với axit nitric (4.3).

7.4. Hiệu chuẩn và xác định

Tiến hành như sau đối với mỗi kim loại cần xác định. Trước khi thực hiện phép đo, bật phổ kế theo hướng dẫn của nhà sản xuất bằng việc hút dung dịch hiệu chuẩn (7.3) của kim loại cần xác định và sử dụng thông tin nêu trong bảng 4. Tối ưu hoá việc hút và điều kiện ngọn lửa (tốc độ hút, bản chất ngọn lửa, vị trí của thấu kính quang học trong ngọn lửa). Điều chỉnh độ nhạy của thiết bị với độ hấp thụ zero bằng nước.

Bảng 4

Nguyên tố cần xác định	Bước sóng nm	Ngọn lửa
Coban	240,7	Axetylen - không khí
Niken	232,0	Axetylen - không khí được oxy hoá
Đồng	324,7	Axetylen - không khí được oxy hoá
Kẽm	213,8	Axetylen - không khí
Cadimi	228,8	Axetylen - không khí
Chì	┌ 283,3	Axetylen - không khí
	└ 217,0	

Đối với mỗi kim loại cần xác định, hút dãy dung dịch hiệu chuẩn (7.3) và dung dịch thử trắng (7.2), làm thành phần zero. Vẽ đồ thị có hàm lượng kim loại của dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng miligam trên lít, trên trục hoành và các giá trị độ hấp thụ trên trục tung. Nên kiểm tra đồ thị hiệu chuẩn, thí dụ như đo độ hấp thụ của mỗi dung dịch hiệu chuẩn tất cả 5 mẫu thử.

Hút phần mẫu thử (7.1) vào ngọn lửa của đầu đốt.

Đo độ hấp thu của kim loại cần xác định và sau mỗi lần đo hút axit nitric (4.3) để tráng hệ thống ống dẫn.

Lưu ý về điều chỉnh độ hấp thu không đặc trưng

Nếu phổ kế được sử dụng không phù hợp với hệ thống điều chỉnh nền cung cấp tự động tín hiệu tương ứng với độ hấp thu đặc trưng A của kim loại cần xác định, cần phải đo độ hấp thu không đặc trưng A_0 . Để làm được việc này, tiến hành như sau:

Chọn vạch phổ trong trạng thái gần của phổ kim loại cần xác định để khẳng định rằng sự khác nhau giữa các bước sóng của 2 vạch phổ không vượt quá 1 nm.

Sử dụng vạch phổ của khí chứa trong đèn catốt rỗng (argon hoặc neon), hoặc vạch phổ được phát ra từ đèn catốt rỗng zirconium hoặc là deuteri (xem bảng 5).

Đo độ hấp thu A_0 tương ứng với vạch phổ này bằng cách hút lại phần mẫu thử.

Tính toán hấp thu đặc trưng như sau:

$$A = A_1 - A_0$$

trong đó

A_1 là độ hấp thu tổng ở bước sóng phân tích

Điều kiện ngọn lửa và năng lượng quy định trên đèn phải giữ nguyên trong suốt quá trình đo độ hấp thu A_1 và A_0 .

Bảng 5

Nguyên tố	Bước sóng đo A_1 nm	Bước sóng đo A_0 nm
Coban	240,72	241 (D)
Niken	232,00	232 (D)
Đồng	324,75	325 (Zr)
Kẽm	213,86	214 (D)
Cadimi	228,80	229 (D)
Chì	283,30	283,7 (Zr)

TCVN 6193:1996

7.5. Thử kiểm tra

Tiến hành thử kiểm tra để phát hiện bất kỳ ảnh hưởng nào của matrix. Để làm được việc này, sử dụng phương pháp thêm chuẩn.

Nếu thấy xuất hiện ảnh hưởng của matrix, phương pháp này không thể áp dụng được: nên xác định theo phương pháp B hoặc phương pháp C hoặc dùng kết quả thu được bằng phương pháp thêm chuẩn.

8. Biểu thị kết quả

Tra đồ thị hiệu chuẩn đối với mỗi kim loại, xác định nồng độ tương ứng với độ hấp thụ của phần mẫu thử (7.4) và của mẫu thử trắng (7.2).

Đối với mỗi kim loại cần xác định, nồng độ của mẫu thử, tính bằng miligam trên lít, theo công thức sau:

$$(p_t - p_b) \times \frac{100}{V}$$

trong đó

ρ_t là nồng độ kim loại tương ứng với độ hấp thụ của phần mẫu thử, tính bằng miligam trên lít;

ρ_b là nồng độ kim loại tương ứng với độ hấp thụ của mẫu thử trắng, tính bằng miligam trên lít;

V là thể tích của mẫu thử đã axit hoá được lấy để phân tích, tính bằng millilit (xem 7.1).

9. Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả bao gồm các thông tin sau:

- a) ghi tham khảo của tiêu chuẩn này;
- b) ghi tham khảo phương pháp đã sử dụng;
- c) nhận biết hoàn toàn mẫu thử;
- d) kết quả của phép xác định;
- e) các chi tiết của quy trình không chỉ ra trong tiêu chuẩn này, hoặc các chi tiết bất thường khác làm ảnh hưởng tới kết quả.

Chương hai: Phương pháp B- Xác định bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa sau khi chelat hoá (APDC) và chiết (MIBK)

10. Nguyên tắc

Tạo phức giữa các kim loại cần xác định và amoni 1 - Pyrolidindithiocacamat (APDC) và chiết ở pH 2,5 với metyl - isobutylketon (MIBK).

Xác định các kim loại trong pha hữu cơ này bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa.

11. Thuốc thử

Xem điều 4

11.1. Axit nitric, $\rho = 1,4$ g/ml

11.2. Natri hidroxit, $c(\text{NaOH}) = 2,5$ mol/l

Hoà tan cẩn thận 100 g natri hidroxit trong nước và pha loãng tới 1 lít.

11.3. Axit clohidric, $c(\text{HCl}) = 0,3$ mol/l

Hoà tan cẩn thận 25 ml axit clohidric đậm đặc ($\rho = 1,19$ g/ml) với nước và pha loãng tới 1 lít.

11.4. Metyl - isobutylketon (MIBK)

11.5. Amoni 1 - pyrolidindithiocacamat (APDC), dung dịch 20 g/ml.

Hoà tan 2,0 g APDC trong nước. Thêm nước cho đến 100 ml và lắc. Lọc dung dịch nếu có chất kết tủa. Nếu dung dịch có màu, tiến hành tinh lọc bằng chiết lặp lại với MIBK (11.4) cho đến khi dung dịch trở nên không màu.

Chuẩn bị dung dịch mới cho mỗi đợt mẫu thử.

11.6. Bromophenol xanh dung dịch chỉ thị, 1 g bromophenol xanh trên một lít dung dịch etanol 50% (V/V).

11.7. Các kim loại, các dung dịch chuẩn tương ứng với 1,000 g kim loại trên lít. Xem điều 4.4.

12. Thiết bị

Xem điều 5

13. Lấy mẫu

TCVN 6193:1996

Xem điều 6

14. Cách tiến hành

14.1. Phạm mẫu thử

Cho phần mẫu thử đã được axit hoá (xem điều 6) và bình định mức dung tích 100 ml có chứa 5 μ g đến 20 μ g kim loại cần xác định (xem bảng 2 đối với các giới hạn trên tương ứng với mỗi nguyên tố). Thêm nước cho tới vạch.

14.2. Chelat hoá và chiết

Cho phần mẫu thử (14.1) và 100 ml của mỗi dung dịch hiệu chuẩn (14.4) vào một loạt phễu chiết dung tích 250 ml được đậy bằng nút polytetrafluoroetylen (PTFE).

Thêm vào mỗi phễu chiết từ 2 đến 3 giọt chất chỉ thị bromophenol xanh (11.6) và natri hidroxit (11.2) cho đến khi có màu xanh bên.

Vừa khuấy vừa thêm từng giọt axit clohidric (11.3) cho đến khi màu xanh vừa biến mất. Sau đó thêm 2 ml axit clohidric (11.3) dư. Chỉ số pH sẽ từ 2,3 đến 2,5 (xem Chú thích 1).

Thêm 5 ml APDC (11.5), trộn đều sau đó thêm 10,0 ml MIBK (11.4). Lắc mạnh trong vòng 2 phút. Độ pH sẽ khoảng 2,8.

Để cho hỗn hợp lắng trong phễu chiết có nút đậy ít nhất 1 giờ tránh ánh sáng và nóng. Thời gian lắng phải được ấn định chính xác như nhau cho tất cả các dung dịch. Thu các lớp hữu cơ cẩn thận không được để bất cứ vết của pha nước nào lẫn vào (cho quay ly tâm nếu thấy cần thiết) (xem Chú thích 2).

Chú thích:

- 1) Có thể dùng pH mét để thay cho chất chỉ thị
- 2) Nếu được tiến hành trong bóng tối ở nhiệt độ khoảng 5°C thì thuận lợi cho việc kéo dài thời gian lắng. Trong trường hợp này có thể không cần thiết phải ly tâm pha hữu cơ.

14.3. Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng song song với việc xác định mẫu theo cùng một quy trình (14.2), sử dụng cùng một lượng thuốc thử như khi lấy mẫu và chelat hoá và chiết, nhưng thay phần mẫu thử bằng nước.

14.4. Chuẩn bị dãy dung dịch hiệu chuẩn

Pha loãng bằng nước¹⁾ ngay trước khi sử dụng từng dung dịch chuẩn (4.4) tương ứng với các nguyên tố cần được xác định để có được dung dịch pha loãng có chứa 10 miligam nguyên tố trên 1 lít.

Cho vào bình định mức dung tích 500 ml:

- 5 ml của mỗi dung dịch kẽm và cadimi có chứa 10 miligam trên lít kim loại tương ứng;
- 20 ml của mỗi dung dịch đồng, coban, niken và chì có chứa 10 miligam trên lít kim loại tương ứng;
- 0,5 ml axit nitric (11.1).

Thêm nước vào bình cho tới vạch. Dung dịch này dung dịch S, chuẩn bị ít nhất là bốn dung dịch hiệu chuẩn bằng cách pha loãng dung dịch S bằng nước để có thể chứa cả các khoảng nồng độ sau:

Zn, Cd từ 0 đến 50 μ g trên lít. Cu, Co, Ni, Pb từ 0 đến 200 μ g trên lít.

Axit hoá mỗi dung dịch hiệu chuẩn bằng cách thêm cùng lượng axit nitric (11.1) đã được thêm từ trước để bảo quản mẫu (xem điều 6.2). Thể tích được thêm vào sẽ là thể tích mà nồng độ của axit nitric giống như có trong mẫu thử và trong các dung dịch hiệu chuẩn.

14.5. Hiệu chuẩn và xác định

Tiếp tục tiến hành như sau cho mỗi kim loại cần được xác định. Trước khi tiến hành đo phổ, bật phổ kế theo hướng dẫn của nhà sản xuất bằng cách hút phần chiết hữu cơ (14.2) của dung dịch hiệu chuẩn của kim loại cần xác định và sử dụng thông tin trong bảng 4. Tối ưu hoá việc hút và điều kiện ngọn lửa như trước (7.4). Điều chỉnh độ nhạy của thiết bị tới độ hấp thụ zero với MIBK (11.4).

Đối với mỗi kim loại cần xác định, hút loạt phần chiết hữu cơ của các dung dịch hiệu chuẩn. Vẽ đồ thị có hàm lượng kim loại, tính bằng microgam trên lít, của dung dịch hiệu chuẩn theo hoành độ và các giá trị tương ứng của độ hấp thụ theo tung độ. Cần lưu ý rằng phải kiểm tra đồ thị hiệu chuẩn, thí dụ như bằng cách đo độ hấp thụ của một dung dịch hiệu chuẩn cho năm mẫu một.

Hút phần chiết hữu cơ của phần mẫu thử.

¹⁾ Khi xác định kim loại trong nước biển hoặc nước có hàm lượng natri clorua cao thì chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn để thử mẫu trắng với nước có cùng hàm lượng natri clorua như nước cần phân tích.

TCVN 6193:1996

Đo độ hấp thu của kim loại cần xác định và sau mỗi lần đo tiến hành hút MIBK để tráng hệ thống mao dẫn. Để điều chỉnh độ hấp thu không đặc trưng xem chú thích cho điều 7.4.

Chú thích - Điều quan trọng là phải bảo vệ dung dịch hữu cơ khỏi sự hun nóng và ánh sáng bởi vì các hợp chất của coban, đồng, kẽm và đặc biệt là cadimi là không thể ổn định trong MIBK. Cadimi cần được đo ngay. Các kim loại khác có thể bảo quản được trong vài giờ.

15. Biểu thị kết quả

15.1. Tính toán

Từ đồ thị hiệu chuẩn đối với mỗi kim loại, xác định nồng độ tương ứng với độ hấp thu của phần mẫu thử và của mẫu thử trắng.

Đối với mỗi kim loại cần xác định, nồng độ của mẫu thử, miligam trên lít được tính theo công thức sau:

$$(p_t - p_b) \times \frac{100}{V}$$

Trong đó:

ρ_t là nồng độ kim loại tương ứng với độ hấp thu của phần mẫu thử, tính bằng microgam trên lít;

ρ_b là nồng độ kim loại tương ứng với độ hấp thu của mẫu thử trắng, tính bằng microgam trên lít;

V là thể tích, của mẫu thử đã axit hoá được lấy ra để phân tích, tính bằng mililit (xem điều 14.1).

15.2. Độ chính xác

Kết quả thử nghiệm của liên phòng thí nghiệm quốc tế được tổ chức năm 1981 để so sánh độ lặp lại và độ tái lập của hai phương pháp bằng chiết (phương pháp B và phương pháp C).

Thành phần của hai mẫu phân tích được ghi trong bảng 6.

Bảng 6

Mẫu thử L (mức thấp) μ g/l		Mẫu thử H (mức cao) μ g/l
Chì	50	100
Cadimi	4	30
Đồng	6	40
Coban	5	120
Niken	10	100

Phân tích thống kê kết quả thử theo ISO 5725 được đưa ra trong bảng 7.

15.3. Các chất gây nhiễu

Các chất khác khi tồn tại ở nồng độ nhỏ hơn 5 miligam trên lít thông thường không gây nhiễu.

16. Báo cáo kết quả

Xem điều 9.

Bảng 7

Kim loại	Chì		Cadimi		Đồng		Coban		Niken	
	Thấp	Cao	Thấp	Cao	Thấp	Cao	Thấp	Cao	Thấp	Cao
Số phòng thí nghiệm tham gia	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
Số phòng thí nghiệm còn lại sau khi loại bằng phương pháp thống kê	14	12	11	13	12	14	13	14	14	14
Trung bình (μ g/l)	19,7	96	4	30,2	5,7	40,6	5,1	121,3	10,7	103,2
Độ lặp lại độ lệch chuẩn, σ r	1,5	2,6	0,1	0,7	0,2	1,7	0,4	1,9	0,4	2,3
Hệ số biến thiên của	7,6%	2,7%	2,5%	2,3%	3,5%	4,2%	7,8%	1,6%	3,7%	2,2%

TCVN 6193:1996

độ lặp lại										
Độ lặp lại $r (=2,83 \sigma_r)$	4,24	7,36	0,28	1,98	0,57	4,8	1,13	5,38	1,13	6,51
Độ tái lập Độ lệch chuẩn, σ_R	3,2	5,3	0,3	1,3	0,7	5,9	1,4	7,6	1,4	16,2
Hệ số biến thiên của độ tái lập	16,2 %	5,5%	7,5%	4,3%	12,3 %	14,5 %	27,5%	6,3%	13,1%	15,7%
Độ tái lập $R (=2,83 \sigma_R)$	9,05	15	0,85	3,68	1,98	16,7	3,96	21,51	3,96	45,85

Chương ba: Phương pháp C - Xác định bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa sau khi chelat hoá (HMA - HMDC) và chiết (DIPK - Xylen)

17. Nguyên tắc

Tạo phức giữa kim loại và hexametylen-ammoni - hexametylendithiocacamat (HMA - HMDC) và chiết với diisopropylketon - xylen trong môi trường đệm có độ pH từ 2 đến 4.

Xác định các kim loại trong pha hữu cơ bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa.

18. Thuốc thử

Xem điều 4.

18.1. Axit nitric, $\rho = 1,4$ g/ml

18.2. Hexametylenamoni - hexametylendithiocacamat (HMA-HMDC) (1)

Vừa thêm vừa khuấy và làm lạnh liên tục trong vòng 30 phút 60 ml cacbon disunphit đã được cất (có điểm sôi $46,2^{\circ}\text{C}$) vào 224 ml dung dịch hexametylen imin đã được cất (có điểm sôi 136 0C đến 139°C) trong 300 ml xylen đã được làm lạnh bằng nước đá.

Tiếp tục làm lạnh và khuấy trong 1 giờ. Lọc dung dịch và gạn lấy kết tủa màu trắng, rửa sạch ba lần bằng dietyl ete và làm khô giữa hai tờ giấy lọc.

18.3. HMA - HMDC, 6,8 g/l dung dịch chiết.

Hoà tan 1,7 g HMA - HMDC (18.2) trong 75 ml xylen trong bình định mức khô có dung tích 250 ml, đun nóng từ từ. Thêm bằng diisopropylketon (2) (DIPK) (có điểm sôi $124,5^{\circ}\text{C}$) cho tới vạch.

Dung dịch này ổn định trong vòng 1 tuần nếu bảo quản ở 5°C trong bóng tối.

18.4. HMA - HMDC, 55 g trên lít dung dịch trong metanol.

Hoà tan 5,5 g HMA - HMDC (18.2) trong metanol trong bình định mức dung tích 100 ml khô, đun nóng từ từ. Làm mát tới nhiệt độ trong phòng và thêm metanol cho tới vạch.

18.5. Focmat, dung dịch đệm.

Hoà tan 368 g axit focmic [(98 đến 100% (m/m))] và 14 g axit xitric monohydrat trong 350 ml nước. Thêm từ từ 243 g natri hidroxit trong khi khuấy và làm lạnh liên tục. Thêm 50 mg m-cresolsunfonephtalein (metacresol đỏ tía). Tinh chế dung dịch này bằng chiết hai lần liên tục với dung dịch chiết (18.3) trong khi vẫn khuấy liên tục.

TCVN 6193:1996

18.6. Các kim loại, các dung dịch chuẩn tương ứng với 1,000 g kim loại trên lít.

Hoà tan cùng với 1,000 g của từng kim loại cần xác định trong axit nitric (18.1) bằng việc đun nóng cho đến khi hoà tan hoàn toàn. Làm nguội và thêm nước cho tới 1000 ml. Nồng độ axit của dung dịch này sẽ vào khoảng từ 0,1 đến 0,5 mol trên lít.

Khi chuẩn bị các dung dịch chuẩn cũng có thể cho phép sử dụng các muối kim loại với thành phần chính xác biết trước.

18.7. Kim loại, dung dịch chuẩn hữu cơ tương ứng với 50 miligam trên lít.

Cho 5 ml dung dịch chuẩn thể nước (18.6) vào trong bình định mức khô dung tích 100 ml. Trên 50 ml axit fomic [98 đến 100% (m/m)] và 0,2 đến 0,5 g axit xitric monohydrat. Thêm diisopropylketon cho tới vạch.

19. Thiết bị

Các thiết bị quy định trong điều 5, và

Pipet microlit.

Rửa sạch đầu nhựa của pipét microlit bằng cách súc trong axit nitric (4.2) trong vài giờ. Tránh nhiệt độ cao hơn 40°C. Tráng bằng nước trước khi sử dụng.

20. Lấy mẫu

Xem điều 6.

21. Cách tiến hành

21.1. Phần mẫu thử

Phần mẫu thử của mẫu đã axit hoá (xem điều 6) thường là 400 ml.

Các thể tích khác cho tỷ lệ của pha nước trên pha hữu cơ lên tới 50 trên 1 do thể tích có thể được sd khi cần để có được hệ số làm giàu lớn hơn hoặc nhỏ hơn.

21.2. Chelat hoá và chiết

Cho phần mẫu thử (21.1) vào bình định mức dung tích 500 ml. Thêm 20 ml dung dịch đệm format (18.5). Màu của chất chỉ thị là màu vàng. Nếu xuất hiện màu đỏ, thêm 20 ml dung dịch đệm focmat bổ sung.

Thêm 20 ml dung dịch HMA - HMDC trong methanol (18.4) lắc và để yên trong vòng 3 tới 5 phút.

Thêm 20,0 ml dung dịch chiết (18.3) và lắc mạnh bình ít nhất là 3 phút.

Để hỗn hợp lắng trong vòng 10 đến 15 phút để phân lớp tốt. Sau đó thêm nước vào một cách cẩn thận cho đến khi lớp hữu cơ hoàn toàn nằm ở cổ bình.

Việc hút lớp hữu cơ (21.5) để xác định, có thể được lấy trực tiếp ở cổ bình. Nếu lớp hữu cơ đã bị giữ lâu thì dùng pipet hút ra, không được để pha nước lẫn vào và bảo quản ở chỗ mát và tối.

21.3. Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng song song với việc xác định theo cùng trình tự (21.2), sử dụng cùng lượng thuốc thử như trong lấy mẫu, chelat hoá và chiết, nhưng thay phần mẫu thử bằng axi nitric (4.3).

21.4. Chuẩn bị loạt dung dịch hiệu chuẩn

21.4.1. Dung dịch thể nước

Trước mỗi đợt xác định, chuẩn bị ít nhất là 4 dung dịch hiệu chuẩn thể nước bao gồm các khoảng nồng độ cần xác định. Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn này bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn thể nước (18.6) với axit nitric (4.3).

Chú thích - Loạt dung dịch thể nước này được sử dụng để kiểm tra sự kết thúc của việc chiết, các phòng thí nghiệm không quen với việc chiết nên kiểm tra quá trình chiết hoàn toàn theo quy trình được mô tả trong phụ lục B.

21.4.2. Dung dịch hữu cơ

Chuẩn bị ít nhất bốn dung dịch hiệu chuẩn hữu cơ bao gồm các khoảng nồng độ cần được xác định trước khi sử dụng.

Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn này bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn hữu cơ (18.7) với dung dịch chiết (18.3) sử dụng bình định mức dung tích 25 ml và pipét microlít (điều 19).

21.5. Hiệu chuẩn và xác định

Tiến hành như sau đối với mỗi kim loại. Trước khi thực hiện phép đo trắc phổ, bật phổ kế theo hướng dẫn của nhà sản xuất bằng cách hút một trong số các dung dịch hiệu chuẩn hữu cơ (21.4.2) và sử dụng thông tin trong bảng 4. Tối ưu hoá việc hút và điều kiện ngọn lửa như trước (7.4). Điều chỉnh độ nhạy của thiết bị với độ hấp thụ zero bằng dung dịch chiết (18.3).

TCVN 6193:1996

Đối với mỗi kim loại cần xác định, hút hãy dung dịch hiệu chuẩn hữu cơ (21.4.2). Vẽ đồ thị có trục hoành là hàm lượng kim loại, microgam trên lít của dung dịch hiệu chuẩn hữu cơ và giá trị tương ứng của độ hấp thu trên trục tung.

Hút chất chiết hữu cơ của phần mẫu thử (21.2).

Đo độ hấp thu của kim loại cần được xác định. Sau mỗi lần đo tráng hệ thống máy phun khí bằng cách hút metanol để tránh tắc nghẽn.

Nếu cần thiết, điều chỉnh độ hấp thu không đặc trưng (xem chú thích cho 7.4)

22. Biểu thị kết quả

22.1. Tính toán

Từ đồ thị hiệu chuẩn, xác định đối với mỗi kim loại nồng độ tương ứng với độ hấp thu của phần mẫu thử và của mẫu trắng.

Đối với mỗi kim loại cần xác định, nồng độ của mẫu thử tính bằng microgam trên lít theo công thức sau:

$$(p_t - p_b) \times \frac{20}{V}$$

trong đó

p_t là nồng độ kim loại tương ứng với độ hấp thu của lượng mẫu thử, tính bằng microgam trên lít;

p_b là nồng độ kim loại, tương ứng với độ hấp thu của dung dịch trắng, tính bằng microgam trên lít;

V là thể tích của mẫu thử đã axit hoá được lấy để phân tích, tính bằng mililit (xem điều 21.1).

22.2. Độ lặp lại và độ tái lập

Kết quả thí nghiệm của liên phòng thí nghiệm quốc tế được tổ chức năm 1981 để so sánh độ lặp lại và độ tái lập của 2 phương pháp dùng chiết (phương pháp B và phương pháp C).

Thành phần của hai cần phân tích được đưa trong bảng 6.

Phân tích thống kê các kết quả theo ISO 5725 được đưa trong bảng 8.

22.3. Các chất gây nhiễu

Nồng độ tổng của các kim loại nặng, kể cả sắt lên tới 20 mg/l là có thể có bỏ qua. Nếu nồng độ tổng của kim loại nặng vượt quá 20 mg/l, tỷ lệ của phần mẫu thử trên dung dịch chiết nhỏ hơn 20 trên 1 theo thể tích thì phải tính đến.

Bảng 8

Kim loại	Chi		Cadimi		Đồng		Coban		Niken	
	Thấp	Cao	Thấp	Cao	Thấp	Cao	Thấp	Cao	Thấp	Cao
Mức										
Số phòng thí nghiệm tham gia	16	16	16	16	16	16	15	16	15	16
Số phòng thí nghiệm còn lại sau khi loại bằng phương pháp thống kê	14	14	13	13	15	16	14	14	11	14
Trung bình (μ g/l)	20,3	97,7	4	29,8	6,4	41	5,8	115,8	10,9	100,2
Độ lặp lại độ lệch chuẩn, σ_r	1,06	3,8	0,3	0,8	0,5	3,3	0,6	3,6	1,8	4,7
Hệ số biến thiên của độ lặp lại	5,2%	3,9%	7,5%	2,7%	7,8%	8,0%	10,3%	3,1%	16,5%	4,7%
Độ lặp lại r ($=2,83 \sigma_r$)	3,0	10,7	0,85	2,26	1,41	9,34	1,7	10,2	5,1	13,3
Độ tái lập Độ lệch chuẩn, σ_R	2,8	3,4	0,4	2,7	1,1	4,8	1,2	8,2	4	13,7
Hệ số biến thiên của độ tái lập	13,8%	3,5%	10%	9,1%	17,2%	11,7%	20,7%	7,1%	36,7%	13,7%
Độ tái lập R ($=2,83 \sigma_R$)	7,9	9,62	1,13	7,64	3,11	13,6	3,4	23,21	11,3	38,8

Nồng độ của axit nitriloaxetic 250 miligam trên lít là có thể bỏ quan. Axit etylenđiamintetraaxetic (EDTA) gây nhiễu việc chiết của niken; nồng độ 25 miligam trên lít của

TCVN 6193:1996

etylendiamintetraaxetic axit của muối dinatri dihydrat ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) là có thể bỏ qua trong việc chiết 5 kim loại khác.

Axit humic có chứa trong mẫu nước trung tính kết tủa nhờ axit hoá. Lọc để loại bỏ phần kết tủa này. Nhưng kết tủa này không được chứa kim loại nặng. Việc chiết kim loại nặng từ phần nước lọc như hexanetylen dithiocacbammat với diisopropylketon - xylen có thể được tiến hành hồi thu hoàn toàn.

Phụ lục A

XỬ LÝ SƠ BỘ MẪU THỬ KHÍ XÁC ĐỊNH KIM LOẠI TỔNG

A.0. Đối với đa số mẫu thử, nên sử dụng axit clohidric hoặc axit nitric để khoáng hoá. Tuy nhiên, thí dụ như với nước thải bị ô nhiễm nặng cần có các quy trình phức tạp hơn.

Thí dụ các quy trình khoáng hoá như sau:

A.1. Thêm 5 ml axit clohidric ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$) đối với mỗi phần mẫu thử 100 ml.

Đun cách thuỷ cho đến khi thể tích giảm xuống đến khoảng từ 15 và 20 ml, giữ cho mẫu thử không được sôi.

Làm nguội và lọc để loại bỏ các chất không hoà tan mà có thể làm tắc hệ thống mao dẫn. Thu thập phần nước lọc vào bình định mức dung tích 100 ml.

Rửa bộ lọc vài lần với nước

A.2. Thêm 4 ml axit nitric 15 mol trên lít vào 100 ml mẫu thử và đun nóng cho đến khi thể tích giảm xuống còn 50 ml.

Cho mẫu cần xử lý vào bình đun. Thêm 12 ml axit clohidric ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$). Nối bình đun với ống sinh hàn ngược và để lưu dung dịch trong vòng 2,5 giờ.

Làm mát và lọc để loại bỏ các chất không tan mà có thể làm tắc hệ thống mao dẫn. Lấy dịch lọc vào bình định mức dung tích 100 ml.

Tráng bình đun, ống sinh hàn và bộ lọc vài lần với nước, đổ nước tráng vào bình định mức trên và thêm nước cho tới vạch.

Phụ lục B

KIỂM TRA VIỆC CHIẾT HOÀN TOÀN (PHƯƠNG PHÁP C)

Trước khi phân tích mẫu, chuẩn bị song song với việc thử nghiệm ít nhất là 2 dung dịch hiệu chuẩn thể nước (21.4.1) với nồng độ tương ứng bao gồm các khoảng nồng độ của mẫu thử.

Chelat và chiết các dung dịch hiệu chuẩn thể nước này theo hướng dẫn trong điều 21.2.

Hút phần chiết hữu cơ vào nguồn lửa và đo độ hấp thụ của phần chiết hữu cơ theo hướng dẫn ở điều 21.5.

Chuẩn bị song song ít nhất là 2 dung dịch hiệu chuẩn hữu cơ (21.4.2) có nồng độ 20 và 50 lần cao hơn nồng độ của dung dịch hiệu chuẩn thể nước tương ứng (phụ thuộc vào yếu tố làm giàu mẫu đã chọn). Hút các dung dịch hữu cơ này và đo độ hấp thụ theo hướng dẫn ở điều 21.5.

Việc chiết được hoàn thành nếu các phần chiết hữu cơ của dung dịch hiệu chuẩn thể nước cho các giá trị độ hấp thụ giống như của dung dịch hiệu chuẩn hữu cơ.

