

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

**TCVN 6222 : 1996
ISO 9174 : 1990 (E)**

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC - XÁC ĐỊNH CROM TỔNG -
PHƯƠNG PHÁP TRẮC PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ**

*Water quality - Determination of total chromium-
Atomic absorption spectrometri methods*

HÀ NỘI - 1996

Lời nói đầu

TCVN 6222 : 1996 hoàn toàn tương đương với ISO 9174 : 1990 (E)

TCVN 6222:1996 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 crom tổng - Phương pháp trắc phổ hấp thụ nguyên tử

*Water quality - Determination of total chromium-
Atomic absorption spectrometri methods*

Chương 1 Qui định chung

1.1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định hai phương pháp xác định crom tổng trong nước bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử. Hai phương pháp được đề cập trong các mục riêng biệt như sau:

Chương 2: Phương pháp A- Xác định crom tổng trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa;

Chương 3: Phương pháp B - Xác định crom tổng bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử hoá nhiệt điện.

Phương pháp A có thể áp dụng cho việc phân tích nước và nước thải khi nồng độ từ 0,5 mg/l đến 20 mg/l crom. Khi nồng độ dưới 0,5 mg/l, có thể tiến hành xác định sau khi làm bay hơi cẩn thận mẫu đã được axit hoá, cẩn thận tránh tạo kết lửa.

Quan trọng: Việc sử dụng bay hơi sẽ làm tăng ảnh hưởng của các chất gây nhiễu và do đó với các nồng độ 0,1 mg/l phải theo phương pháp B

Các chất gây nhiễu, xem 2.7

Phương pháp có thể áp dụng cho việc phân tích nước và nước thải với nồng độ crom từ 5 µg/l đến 100 µg/l bằng cách phun một thể tích mẫu là 20 µg/l. Có thể áp dụng phương pháp này để xác định các nồng độ cao hơn bằng cách dùng một thể tích mẫu nhỏ hơn.

Các chất gây nhiễu, xem 3.7.

1.2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 5922:1995 (ISO 5667-2:1982): Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 2- Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu;

TCVN 6222 : 1996

TCVN 6993:1995 (ISO 5667-3:1995) Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

Chương 2 Phương pháp A - Xác định crom tổng bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

2.1 Nguyên tắc

Phương pháp dựa trên phép đo hấp thụ nguyên tử hàm lượng crom của mẫu đã axit hoá trong ngọn lửa nitơ oxit/axetylen. Đo ở bước sóng 357,9 nm. Thêm lantan để giảm sự gây nhiễu matrix.

2.2 Các thuốc thử

Tất cả các thuốc thử thuộc loại tinh khiết phân tích. Dùng nước đã khử ion hoặc nước được cất từ dụng cụ hoàn toàn bằng thủy tinh. Nước dùng để xác định mẫu trắng và để chuẩn bị thuốc thử và dung dịch chuẩn phải có hàm lượng crom rất thấp so với nồng độ nhỏ nhất cần xác định trong mẫu.

2.3.1 Axit clohydric, $\rho \approx 1,18$ g/ml

2.2.2 Axit nitric $\rho \approx 1,42$ g/ml

2.2.3 Axit nitric, $c(\text{HNO}_3) = 1,5$ mol/l

Thêm 100 ml axit nitric (2.2.2) vào 600 ml nước pha loãng đến 1000 ml.

2.2.4 Hydro peroxit dung dịch 30% (m/m)

2.2.5 Lantan clorua, (LaCl_3), trong 200 ml axit clohydric (2.2.1), pha loãng đến 1000 ml với nước và lắc.

Cẩn thận: Phải thận trọng khi chuẩn bị dung dịch này vì phản ứng của La_2O_3 với HCl phát nhiệt mạnh.

2.2.6 Dung dịch com

2.2.6.1 Crom, dung dịch gốc chứa 1.000 g Cr trên lít.

Sấy một phần kali dicromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ở $105^\circ\text{C} \pm 2$ h. Làm nguội và hoà tan $2,825 \text{ g} \pm 0,001$ g kali dicromat khô vào trong nước, thêm 5 ml axit nitric (2.2.2) và pha loãng đến 1.000 ml với nước trong một bình định mức một vạch.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 1,00 mg Cr. Bảo quản dung dịch này trong chai polyetylen hoặc chai thủy tinh bosilicat ở nhiệt độ phòng. Dung dịch bền ở nhiệt độ phòng trong 1 năm nếu được bảo quản trong chỗ tối và có pH từ 1 đến 2.

Chú thích 1 - Dung dịch crom gốc bán sẵn trên thị trường.

2.2.6.2 Crom, dung dịch chuẩn chứa 50 µ g Cr trên mililit

Dùng pipet lấy 50 ml dung dịch crom gốc (2.2.6.1) cho vào một bình định mức dung tích 1000 ml. Thêm 1 ml axit nitric (2.2.2) thêm nước đến vạch và lắc.

Bảo quản dung dịch này trong chai polyetylen hoặc chai thủy tinh posilicat ở nhiệt độ phòng. Dung dịch bền ở nhiệt độ phòng trong 1 tháng nếu được bảo quản trong chỗ tối.

2.3. Thiết bị

Thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm, và

2.3.1 Trắc phổ kế hấp thụ nguyên tử, được trang bị một đèn catot rỗng crom và một đầu đốt khí nitơ oxit/axetylen và được vận hành theo hướng dẫn của nhà chế tạo.

Cẩn thận: Chủ yếu phải tuân thủ nghiêm ngặt những khuyến nghị về an toàn của nhà chế tạo khi dùng ngọn lửa nitơ oxit/axetylen.

2.3.2 Dụng cụ thủy tinh

Trước khi dùng ngâm tất cả các dụng cụ thủy tinh 24h trong axit nitric (2.2.3) sau đó súc kỹ bằng nước.

Quan trọng: Không dùng đồ thủy tinh làm sạch bằng axit cromic.

2.3.3 Màng lọc, đường kính danh nghĩa của lỗ 0,45 µ m, rửa bằng axit nitric (2.2.3) và súc bằng nước. (xem 2.2)

2.4 Lấy mẫu và chuẩn bị lượng mẫu thử

2.4.1 Lấy mẫu vào chai polyetylen hoặc chai thủy tinh bosilicat đã được rửa sạch bằng axit nitric (2.2.3) và súc bằng nước.

2.4.2 Crom tan trong axit

2.4.2.1 Xử lý mẫu bằng cách cho thêm lượng vừa đủ axit nitric (2.2.2) ngay sau khi lấy mẫu và điều chỉnh trị số pH đến giữa 1 và 2.

TCVN 6222 : 1996

2.4.2.2. Thêm 1 ml hydro peroxit (2.2.4) và 1 ml axit (2.2.2) vào 90 ml mẫu axit hoá hoặc một lượng thích hợp khác tùy theo nồng độ dự kiến. Đun sôi và làm bay hơi đến một thể tích vào khoảng 50 ml.

Quan trọng: Chủ yếu là mẫu không được khử đến khô.

2.4.2.3 Thêm 10 ml axit nitric (2.2.3) vào dung dịch đã bay hơi. Chuyển dung dịch vào bình định mức 100 ml có một vạch. Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch lantan clorua (2.2.5) cho vào bình, pha loãng đến vạch bằng nước (xem 2.2) và lắc.

2.4.3 Crom hoà tan

2.4.3.1 Lọc mẫu qua màng lọc (2.3.3), càng nhanh càng tốt sau khi lấy mẫu và axit hoá ngay dịch lọc bằng axit nitric (2.2.2) để có pH từ 1 đến 2.

2.4.3.2 Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch lantan clorua (2.2.5) cho vào một bình định mức một vạch dung tích 100 ml và thêm bằng dịch lọc đã axit hoá đến vạch (2.4.3.1), hoặc một lượng thích hợp khác tùy theo nồng độ dự kiến và lắc.

2.5 Cách tiến hành

2.5.1 Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng song song với việc xác định theo cùng một trình tự và dùng cùng lượng như nhau của các thuốc thử như khi xác định mẫu, nhưng thay mẫu bằng nước (xem 2.2).

2.5.2 Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn

Trong mỗi đợt xác định từ dung dịch hiệu chuẩn crom (2.2.6.2) chuẩn bị ít nhất 5 dung dịch hiệu chuẩn bao gồm khoảng nồng độ cần xác định như sau: dùng pipet lấy 1,00 ml; 2,50 ml; 5,00 ml; 10,00 ml và 20,00 ml dung dịch chuẩn crom (2.2.6.2) cho vào một loạt các bình định mức dung tích 100 ml. Cho vào mỗi bình 2 ml axit nitric (2.2.2) và 10 ml dung dịch lantan (2.2.5), dùng nước pha loãng đến vạch và lắc. Các dung dịch này có các nồng độ tương ứng crom là 0,5 mg/l; 1 mg/l; 2,5 mg/l, 5 mg/l và 10 mg/l tương ứng.

2.5.3 Hiệu chuẩn

Bật máy theo hướng dẫn của nhà chế tạo ($\lambda = 357,9 \text{ nm}$) dùng ngọn lửa nitơ /axetylen.

Hút dung dịch hiệu chuẩn (2.5.2) và tận dụng một cách có hiệu quả nhất các điều kiện về hút, độ cao đèn khí và ngọn lửa. Điều chỉnh độ nhạy của dụng cụ đến độ hấp thụ "không" với nước.

Hút một loạt các dung dịch hiệu chuẩn (2.5.2) và, làm thành phần zero, dung dịch trắng (2.5.1). Vẽ đồ thị có các nồng độ crom của các dung dịch hiệu chuẩn bằng miligam trên lít trên trục hoành và các giá trị độ hấp thụ tương ứng trên trục tung.

2.5.4 Đo phần mẫu thử

Hút phần mẫu thử đã chuẩn bị (2.4.2 hoặc 2.4.3) vào ngọn lửa và đo độ hấp thụ của crom. Sau mỗi phép đo hút nước (xem 2.2) và chỉnh lại về không nếu cần.

2.6 Biểu thị kết quả

2.6.1 Dựa vào đồ thị hiệu chuẩn có được (xem 2.5.3) xác định nồng độ của crom tương ứng với các độ hấp thụ của phần mẫu thử (2.5.4) và của mẫu trắng (xem 2.5.1).

Tính toán nồng độ crom, biểu thị bằng mliligam trên lít của mẫu bằng công thức:

$$\rho(\text{Cr})_1 - \rho(\text{Cr})_0 \times \frac{100}{V}$$

trong đó

$\rho(\text{Cr})_0$ là nồng độ crom ứng với độ hấp thụ của mẫu thử trắng, tính bằng miligam trên lít;

$\rho(\text{Cr})_1$ là nồng độ crom, tương ứng với độ hấp thụ của phần mẫu thử, tính bằng miligam trên lít;

V là thể tích, của mẫu đã axit hoá lấy để phân tích tính bằng mililit.

2.6.2 Độ chính xác

Phép thử của liên phòng thí nghiệm được tiến hành vào tháng giêng năm 1985 cho các số liệu sau:

Loại mẫu	I	n	X_s	x	y	σ_r	VC_r	σ_R	VC_R
Dung dịch chuẩn	11	43	15,0	14,6	97,5	0,08	0,6	0,79	5,5
				4		4		8	
Nước với nồng độ được thêm vào	14	56	2,0	2,06	103,	0,05	2,6	0,21	10,6
					0	3		8	

trong đó

I là số lượng phòng thí nghiệm;

TCVN 6222 : 1996

n là số lượng mẫu (không tính số năm ngoài);

X_s là nồng độ của mẫu thử, tính bằng miligam trên lít

\bar{x} là số trung bình toàn phần, tính bằng microgam trên lít;

y là hiệu suất phát hiện, biểu thị bằng %;

σ_r là độ lệch chuẩn của độ lặp lại, tính bằng miligam/lít

VC_r là hệ số biến thiên của độ lặp lại, biểu thị bằng %;

σ_R là độ lệch chuyển của độ tái lập, tính bằng miligam/lít;

VC_R là hệ số biến thiên của độ tái lập, biểu thị bằng %.

2.7 Các chất gây nhiễu

Các ion sau đây đã được thử và chứng tỏ không gây nhiễu với các nồng độ nhỏ hơn mức chỉ ra dưới đây.

Bảng 1

Ion	Nồng độ mg/l	Ion	Nồng độ mg/l
Sunfat	10 000	Sắt	500
Clorua	2 000	Niken	100
Natri	9 000	Đồng	100
Kali	2 000	Coban	100
Magiê	2 000	Nhôm	100
Canxi	2 000	Kẽm	100

Tổng cặn kho của mẫu nước không được vượt quá 15 g/l và độ dẫn điện phải nhỏ hơn 20 mS/cm

Chú thích 2- ảnh hưởng của các chất có thể gây nhiễu, có thể được xác định bằng cách phân tích các mẫu có crom và các nồng độ khác nhau của chất gây nhiễu tiềm tàng bằng cách sử dụng phương pháp bổ sung chuẩn.

2.8 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả có các thông tin sau:

- a) ghi tham khảo tiêu chuẩn này;
- b) ghi tham khảo phương pháp sử dụng;
- c) nhận biết toàn bộ mẫu thử;
- d) mọi thông tin khác liên quan đến cách tiến hành.

Chương 3 Phương pháp B - Xác định crom tổng bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử hoá nhiệt điện

3.1 Nguyên tắc

Crom được xác định trực tiếp trong các mẫu đã axit hoá bằng trắc phổ hấp thụ nguyên tử hoá nhiệt điện. Mẫu được phun vào một ống graphit đốt nóng bằng điện và độ hấp thụ được đo ở bước sóng 357,9 nm. Nếu cần, sử dụng kỹ thuật bổ sung chuẩn.

3.2 Thuốc thử

3.2.1 Xem 2.2.

3.2.2 Crom, dung dịch chuẩn chứa 0,5 μ m Cr trên mililit.

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch chuẩn crom (2.2.6.2) cho vào bình định mức dung tích 1000 ml một vạch. Thêm 10 ml axit nitric (2.2.2) và dùng nước pha loãng đến vạch.

Bảo quản trong chai polyetylen ở nhiệt độ phòng. Dung dịch này bền ít nhất trong 1 tháng.

3.3 Thiết bị

Các thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm, và

3.3.1 Trắc phổ kế hấp thụ nguyên tử, có trang bị bằng một máy nguyên tử hoá nhiệt điện, đèn catot rỗng crom và một thiết bị thích hợp để hiệu chỉnh các chất hấp thụ không đặc thù.

3.3.2 ống nguyên tử hoá

Những ống này thay đổi tùy thuộc vào dụng cụ được sử dụng nhưng phải phủ nhiệt phân và được cho vào phòng điều hoà trước khi sử dụng theo hướng dẫn của nhà chế tạo.

Chú thích 3- Cho phép sử dụng một bộ L'vov.

3.3.3. ống phun mẫu tự động hoặc vòi bơm tiêm, có thể tích thích hợp.

Để có độ chính xác tốt cần phải có một ống phun mẫu tự động.

3.4 Lấy mẫu và chuẩn bị các phần mẫu

Theo các trình tự mô tả ở 2.4 nhưng bỏ dung dịch lantan.

Quan trọng: Do mức crom được xác định rất thấp, điều quan trọng là phải đặc biệt chú ý tránh gây nhiễm bẩn ở tất cả các giai đoạn lấy mẫu và phân tích.

3.5 Cách tiến hành

3.5.1 Thử mẫu trắng

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

3.5.2 Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn

Trước mỗi đợt xác định, dùng dung dịch chuẩn crom (3.2.2) chuẩn bị ít nhất năm dung dịch hiệu chuẩn với phạm vi các nồng độ cần xác định. Dùng dung dịch trắng làm thành phần zero (xem 3.5.1). Độ tuyến tính của đồ thị hiệu chuẩn sẽ phụ thuộc vào loại dụng cụ được sử dụng, do vậy cần kiểm tra độ tuyến tính của đồ thị trước khi dùng. Nếu đồ thị hiệu chuẩn đi chệch đáng kể so với tuyến tính, sử dụng dung dịch có nồng độ lớn hơn nhất làm dung dịch hiệu chuẩn cao nhất, chuẩn hiệu chuẩn cao nhất trên phần tuyến tính của đường con hiệu chuẩn, và sau đó điều chỉnh tùy theo phạm vi nồng độ của phương pháp.

Ví dụ, để bao gồm phạm vi giữa 5 μ g/l và 25 μ g/l dùng pipet lấy 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, và 5 ml dung dịch chuẩn crom (3.2.2) cho vào một bình định mức 100 ml, thêm 1 ml axit nitric (2.2.2) vào mỗi bình. Dùng nước pha loãng đến vạch và khuấy. Các dung dịch này chứa 5 μ g/l, 10 μ g/l, 15 μ g/l, 20 μ g/l và 25 μ g/l Cr tương ứng.

3.5.3 Hiệu chuẩn và xác định

Bật máy theo hướng dẫn của nhà chế tạo.

3.5.3.1 Phun vào ống nguyên tử hoá (3.3.2) một thể tích dung dịch hiệu chuẩn (3.5.2) đủ để có được một độ nhạy thích hợp với dụng cụ đang sử dụng (xem chú thích 1).

Dùng một dụng cụ tự lấy mẫu hoặc bơm tiêm (3.3.3) phun dung dịch trắng (xem 3.5.1) và các dung dịch hiệu chuẩn (3.5.2). Độ nhạy của dụng cụ bằng diện tích đỉnh (hoặc chọn chiều cao đỉnh) và vẽ đồ thị hiệu chuẩn như mô tả ở 2.5.3.

Phun phần mẫu thử (2.4.2 hoặc 2.4.3) và đo độ nhạy bằng cách xác định diện tích đỉnh (hoặc chiều cao đỉnh). Tiến hành mỗi xác định hai lần.

Chú thích:

TCVN 6222 : 1996

4- Tùy thuộc vào dụng cụ sử dụng, thể tích phân mẫu thử thích hợp nên lấy trong khoảng từ 5 Gml đến 30 μ l. Lượng thể tích như vậy phải như nhau đối với tất cả các phần mẫu thử, dung dịch hiệu chuẩn và mẫu trắng.

5- Một số chất làm giảm nhẹ matrix đối với phép xác định này đã được kiến nghị áp dụng. Hầu hết các nhà chế tạo đều có khuyến nghị các chất làm giảm nhẹ đối với thiết bị của mình.

3.5.3.2 Trình tự dùng phương pháp thêm chuẩn

Khi nghi ngờ có các gây nhiễu matrix, phải sử dụng trình tự này.

Dùng pipet lấy 5 ml của phần mẫu thử đã được xử lý trước (2.4.2 hoặc 2.4.3) cho vào mỗi bình trong số bốn bình đo thể tích: 10 ml. Thêm 0,5 ml axit nitric (2.2.2) vào mỗi bình. Dùng pipet cho lần lượt vào loạt bình này 0,0 ml, 0,10 ml; 0,30 ml, và 0,60 ml dung dịch chuẩn crom (3.2.2). Thêm nước đến vạch vào mỗi bình (xem 2.2) và khuấy.

3.6 Biểu thị kết quả

3.6.1 Nếu thấy là không có nhiễu (3.7), xác định nồng độ của crom từ đồ thị hiệu chuẩn tương ứng với diện tích đỉnh (hoặc độ cao đỉnh) của mẫu và của mẫu thử trắng như mô tả ở điều 2.6.

3.6.2 Nếu phương pháp thêm chuẩn (3.5.3.2) được dùng để vẽ đồ thị với các giá trị độ hấp thụ trên trục tung và nồng độ crom trên trục hoành. Tính nồng độ crom của các mẫu nước từ giá trị của khoảng chắn âm trên trục hoành, có tính đến giá trị của mẫu thử trắng và mọi sự pha loãng mẫu trong quá trình xử lý trước.

3.6.3 Độ chính xác

Pép thử giữa các phòng thí nghiệm tiến hành trong tháng giêng năm 1985 cho các dữ liệu sau:

Loại mẫu	l	n	X_s	x	y	σ_r	VC_r	σ_R	VC_R
Dung dịch chuẩn	18	71	25,0	23,9	96,0	0,68	2,9	3,58	14,9
				9	3	9		6	
Nước với nồng độ được thêm vào	18	72	10,0	10,9	109,	0,69	6,2	4,04	37,0
				4	4	0		5	

trong đó:

l là số lượng phòng thí nghiệm;

n là số lượng mẫu (không tính số nằm ngoài);

X_s là nồng độ của mẫu thử, tính bằng miligam trên lít

x là số trung bình toàn phần, tính bằng microgam trên lít;

y là hiệu suất phát hiện, biểu thị bằng %;

σ_r là độ lệch chuẩn của độ lặp lại, tính bằng miligam/lít

VC_r là hệ số biến thiên của độ lặp lại, biểu thị bằng %;

σ_R là độ lệch chuyển của độ tái lập, tính bằng miligam/lít;

VC_R là hệ số biến thiên của độ tái lập, biểu thị bằng %.

3.7 Các chất gây nhiễu

Xác định ảnh hưởng của các chất gây nhiễu tiến hành bằng cách phân tích của các mẫu được thêm crom và các nồng độ và các chất gây nhiễu tiềm tàng với nồng độ khác nhau.

3.8 Báo cáo kết quả

Xem 2.8.
