

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA



TCVN 6665:2011

ISO 11885:2007

Xuất bản lần 2

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH NGUYÊN TỐ CHỌN
LỌC BẰNG PHỔ PHÁT XẠ QUANG PLASMA CẶP CẢM
ỨNG (ICP-OES)**

*Water quality – Determination of selected elements by
inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)*

HÀ NỘI – 2011

Lời nói đầu

TCVN 6665:2011 thay thế TCVN 6665:2000.

TCVN 6665:2011 hoàn toàn tương đương với ISO 11885:2007.

TCVN 6665:2011 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Khi áp dụng tiêu chuẩn này, trong từng trường hợp, tùy thuộc vào khoảng cần thử, điều quan trọng là xác định có hay không và ở mức độ nào các điều kiện bổ sung cần phải thiết lập.

Chất lượng nước – Xác định nguyên tố chọn lọc bằng phổ phát xạ quang plasma cặp cảm ứng (ICP-OES)

Water quality – Determination of selected elements by inductively couple plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

CẢNH BÁO – Người sử dụng tiêu chuẩn này cần phải có kinh nghiệm thực hành thành thạo trong phòng thí nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập tới mọi vấn đề an toàn liên quan đến sử dụng tiêu chuẩn. Trách nhiệm của người sử dụng là phải xác lập độ an toàn, đảm bảo sức khỏe phù hợp với các quy định của quốc gia.

QUAN TRỌNG – Chỉ những nhân viên được đào tạo phù hợp mới được tiến hành phép thử theo tiêu chuẩn này.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định các nguyên tố hoà tan, các nguyên tố liên kết với các hạt và tổng hàm lượng các nguyên tố trong các loại nước khác nhau (ví dụ nước ngầm, nước mặt, nước thô, nước uống và nước thải) sau đây: Nhôm, antimon, asen, bari, bery, bismut, bo, cadmi, canxi, crom, coban, đồng, gali, indi, sắt, chì, liti, magiê, mangan, molipden, niken, phospho, kali, selen, silic, bạc, natri, stronti, lưu huỳnh, thiếc, titan, vonfram, vanadi, kẽm, zirconi.

Khi tính đến các chất cản trở đặc trưng, các nguyên tố này có thể được xác định bằng thủy phân nước, bùn và trầm tích (ví dụ, thủy phân như qui định trong ISO 15587-1 hoặc ISO 15587-2). Phương pháp này phù hợp với nồng độ khối lượng của hạt rắn trong nước thải dưới 2 g/l. Phạm vi của tiêu chuẩn này có thể được áp dụng với các nền mẫu khác hoặc lượng hạt rắn cao hơn miễn là các chất cản trở được xem xét và hiệu chỉnh cẩn thận. Người sử dụng chứng minh được tính phù hợp với mục đích.

Bước sóng được khuyến nghị, giới hạn định lượng và các chất gây nhiễu phổ quan trọng cho các nguyên tố lựa chọn được nêu trong Bảng 1.

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 các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 4851 (ISO 3696), Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

TCVN 5993 (ISO 5667-3), Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

TCVN 6184 (ISO 7072) Chất lượng nước – Xác định độ đục;

TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 1: Hướng dẫn thiết kế chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu;

ISO 15587-1, Chất lượng nước – Sự thủy phân (digestion) để xác định các nguyên tố chọn lọc trong nước – Phần 1: Thủy phân trong nước cường thủy (*Water quality – Digestion for the determination of selected elements in water – Part 1: Aqua regia digestion*)

ISO 15587-2, Chất lượng nước – Sự thủy phân (digestion) để xác định các nguyên tố chọn lọc trong nước – Phần 2: Sự thủy phân trong axit nitrit (*Water quality – Digestion for the determination of selected elements in water – Part 2: Nitric acid digestion*)

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

3.1

Độ chính xác (accuracy)

Độ gần nhau giữa kết quả phép thử và giá trị chuẩn chấp nhận được.

CHÚ THÍCH: Thuật ngữ độ chính xác, khi áp dụng cho một dãy các giá trị quan sát được, được coi là một tập hợp các thành phần sai số ngẫu nhiên và sai số hệ thống thông thường. Độ chính xác bao gồm độ chụm và độ đúng.

3.2

Chất phân tích (analyte)

Các nguyên tố được xác định.

3.3

Nồng độ nền tương đương (background equivalent concentration)

BEC

Nồng độ nguyên tố cần tạo ra một tín hiệu chất phân tích với cùng cường độ như một tín hiệu nền.

3.4

Dung dịch hiệu chuẩn trắng (calibration blank solution)

Được chuẩn bị theo đúng cách với dung dịch hiệu chuẩn nhưng không có chất phân tích.

3.5

Dung dịch hiệu chuẩn (calibration solution)

Dung dịch được dùng để hiệu chuẩn thiết bị, được chuẩn bị từ dung dịch gốc hoặc từ dung dịch tiêu chuẩn đã được chứng nhận.

3.6

Dung dịch kiểm tra hiệu chuẩn (calibration check solution)

Dung dịch đã biết thành phần nằm trong dãy dung dịch hiệu chuẩn, nhưng được chuẩn bị một cách độc lập.

3.7

Xác định (determination)

Toàn bộ quá trình từ khi chuẩn bị dung dịch mẫu thử đến cuối và kể cả phép đo và tính toán kết quả thử nghiệm.

3.8

Dung dịch kiểm tra tính năng thiết bị (instrument performance check solution)

Dung dịch được dùng để xác định và kiểm soát độ trôi của thiết bị đối với các chất phân tích phù hợp.

3.9

Độ tuyến tính (linearity)

Đường thẳng tương quan giữa kết quả (trung bình) của phép đo (tín hiệu) và số lượng (nồng độ) của thành phần cần được xác định.

3.10

Giới hạn phát hiện (limit of detection)

X_{LD}

Nồng độ nhỏ nhất của chất phân tích trong mẫu thử có thể phân biệt chắc chắn với điểm "không".

CHÚ THÍCH: Giới hạn phát hiện được tính như sau:

$$X_{LD} = 3 s_0$$

Trong đó

X_{LD} là giới hạn phát hiện;

s_0 là độ lệch chuẩn của các kết quả đã loại giá trị ngoại lai của ít nhất 3 phép đo của dung dịch thuốc thử trắng (3.14).

[ISO 13530]

3.11

Giới hạn định lượng (limit of quantification)

X_{LQ}

Lượng nồng độ nhỏ nhất của chất phân tích trong mẫu thử có thể xác định được với độ chụm đã định trước.

VÍ DỤ Độ lệch chuẩn tương đối $s_{rel} = 33,3 \%$

$$X_{LQ} = 3 X_{LD} = 9 s_0$$

[ISO 13530]

3.12

Kết quả trung bình (mean result)

Giá trị trung bình của n kết quả, được tính theo mật độ (tỉ số) hoặc nồng độ khối lượng (ρ)

CHÚ THÍCH: Nồng độ khối lượng được thể hiện bằng đơn vị miligam trên lít, mg/l.

3.13

Độ chụm (precision)

Mức độ gần nhau giữa kết quả thử nghiệm độc lập thu được trong các điều kiện quy định.

CHÚ THÍCH: Độ chụm phụ thuộc vào sự phân bố sai số ngẫu nhiên và không liên quan đến giá trị thật hoặc giá trị cụ thể.

3.14

Dung dịch thuốc thử trắng (reagent blank solution)

Được chuẩn bị bằng cách thêm vào dung môi cùng lượng thuốc thử như thêm vào dung dịch mẫu thử (giống thể tích cuối cùng).

3.15

Độ tái lập (reproducibility)

Độ chụm trong điều kiện tái lập.

[ISO 3534-2:2006, định nghĩa 3.3.10]

3.16**Điều kiện tái lập** (reproducibility conditions)

Điều kiện quan sát khi thu được kết quả phép đo/thử nghiệm độc lập với cùng một phương pháp trên đối tượng đo/thử giống nhau trong phương tiện đo hoặc thử khác nhau do những người thao tác khác nhau sử dụng các thiết bị khác nhau.

[ISO 3534-2:2006, định nghĩa 3.3.11].

3.17**Độ lệch chuẩn tái lập** (reproducibility standard deviation)

Độ lệch chuẩn của kết quả thử hoặc kết quả đo thu được trong điều kiện tái lập.

[ISO 3534-2:2006, định nghĩa 3.3.12].

3.18**Giới hạn tái lập** (reproducibility limit)

R

Chênh lệch tới hạn của độ tái lập đối với xác suất đã định là 95 %.

[ISO 3534-2:2006, định nghĩa 3.3.14].

3.19**Độ lặp lại** (repeatability)

Độ chụm trong điều kiện lặp lại.

[ISO 3534-2:2006, định nghĩa 3.3.5].

3.20**Điều kiện lặp lại** (repeatability conditions)

Điều kiện quan sát khi thu được kết quả phép đo/thử nghiệm độc lập với cùng một phương pháp trên đối tượng đo/thử giống nhau trong cùng phương tiện đo hoặc thử do cùng người thao tác sử dụng các thiết bị giống nhau trong khoảng thời gian ngắn.

[ISO 3534-2:2006, định nghĩa 3.3.6].

3.21**Độ lệch chuẩn tái lập** (repeatability standard deviation)

Độ lệch chuẩn của kết quả thử nghiệm hoặc kết quả đo thu được trong các điều kiện lặp lại.

[ISO 3534-2:2006, định nghĩa 3.3.7].

3.22

Giới hạn lặp lại (repeatability limit)

Chênh lệch tới hạn của độ lặp lại với xác suất đã định là 95 %.

[ISO 3534-2:2006, định nghĩa 3.3.9].

3.23

Dung dịch gốc (stock solution)

Dung dịch có nồng độ chất phân tích đã biết chính xác, được chuẩn bị từ hoá chất có độ tinh khiết phù hợp.

CHÚ THÍCH: Dung dịch gốc là chất chuẩn theo nghĩa của ISO Guide 30.

3.24

Mẫu thử (test sample)

Được chuẩn bị từ mẫu phòng thí nghiệm (ví dụ bằng cách nghiền, làm đồng nhất).

3.25

Dung dịch mẫu thử (test sample solution)

Dung dịch được chuẩn bị với phần mẫu thử (phần thử) theo các yêu cầu phù hợp, sao cho có thể dùng cho các phép đo định trước.

3.26

Nồng độ nguyên tố tổng số (total element concentration)

Nồng độ các nguyên tố xác định từ mẫu đã lọc phá mẫu hoặc tổng nồng độ của các nguyên tố được xác định trong dung dịch hoà tan (9.5.1) và trong phần cặn (9.5.2) của một mẫu.

3.27

Độ đúng (trueness)

Độ chệch (bias)

Mức độ gần nhau giữa giá trị trung bình thu được từ dãy kết quả thử và giá trị qui chiếu được chấp nhận.

CHÚ THÍCH: Độ đúng đo thường thể hiện là độ chệch (độ chệch = tổng các thành phần sai số hệ thống).

4 Nguyên tắc

Cơ sở của phương pháp là đo phát xạ ánh sáng bằng kỹ thuật quang phổ. Mẫu được tạo sương và sol khí tạo ra được chuyển vào vùng plasma, ở đó mẫu được kích thích. Phổ phát xạ đặc trưng được tạo ra nhờ plasma cặp cảm ứng tần số radio (ICP). Phổ này được phân tán nhờ máy đo phổ cách tử và

cường độ vạch được detector giám sát. Tín hiệu từ detector được hệ thống máy tính xử lý và kiểm soát. Sử dụng kỹ thuật hiệu chỉnh nền phù hợp để bổ chính khi xác định các nguyên tố vết.

5 Bước sóng khuyến nghị, giới hạn định lượng và các nhiễu phổ quan trọng

Bảng 1 liệt kê các nguyên tố áp dụng theo tiêu chuẩn này cùng với bước sóng và giới hạn định lượng ước lượng (LOQ) điển hình cũng như các số liệu có sẵn từ phép thử liên phòng thí nghiệm (xem Phụ lục B). Giới hạn phát hiện thực tế phụ thuộc vào loại thiết bị, thiết bị phát hiện và hệ thống đưa mẫu được dùng và thành phần mẫu. Do vậy, các nồng độ này có thể thay đổi theo các loại thiết bị khác nhau.

Ngoài ra, Bảng 1 liệt kê chất nhiễu phổ quan trọng ở bước sóng khuyến nghị cho phân tích.

Bảng 1 – Bước sóng khuyến nghị^a, giới hạn định lượng có thể đạt được (X_{LQ}^b) cho các loại thiết bị khác nhau và nhiễu phổ quan trọng

Nguyên tố	Bước sóng nm	Xấp xỉ X_{LQ}		Nguyên tố cản trở
		Đổi chiều qua tia $\mu\text{g/l}$	Đổi chiều qua trực $\mu\text{g/l}$	
Ag	328,068	(20)	(4)	Fe, Mn, Zr
	338,289	(20)	(10)	Cr, Fe, Zr, Mn
Al	167,079	1	2	Fe, Pb
	308,215	100	17	Fe, Mn, OH, V
	396,152	10	6	Cu, Fe, Mo, Zr
As	188,979	18	14	Al, Cr, Fe, Ti
	193,696	5	14	Al, Co, Fe, W, V
	197,197	(100)	31	Al, Co, Fe, Pb, Ti
B	182,528	(6)	–	S
	208,957	(5)	(7)	Al, Mo
	249,677	10	5	Co, Cr, Fe
	249,772	4	24	Co, Fe
Ba	230,425	–	3	–
	233,527	2	0,5	Fe, V
	455,403	6	0,7	Zr
	493,408	(3)	0,4	–
Be	313,042	(2)	(0,1)	Fe
	313,107	–	(0,3)	V
	234,861	(5)	(0,1)	–
Bi	233,060	(40)	(17)	Co, Cu, Ti, V
	306,770	(80)	(165)	Fe, Mo, V
Ca	315,887	100	13	Co, Mo
	317,933	26	4	Fe, V
	393,366	0,4	25	V, Zr
	422,673	–	–	V, Mo, Zr
Cd	214,441	1	0,9	As, Cr, Fe, Sc, Sb
	226,502	4	0,2	As, Co, Fe, Ni
	228,802	2	0,5	As, Co, Sc
Co	228,616	6	1	Ti
	238,892	10	3	Fe
Cr	205,559	1	5	Be, Fe, Mo, Ni, Ti
	267,719	4	2	Mn, P, V
	283,563	(10)	(2)	Fe, Mo, V, W
	284,324	(10)	–	Fe
Cu	324,754	9	2	Cr, Fe, Mo, Ti
	327,396	4	3	Co, Ti
Fe	238,204	14	(3)	Co
	259,940	6	2	Co
	271,441	–	–	–

Bảng 1 – (tiếp theo)

Nguyên tố	Bước sóng nm	Xấp xỉ X_{LQ}		Nguyên tố cản trở
		Đội chiếu qua tia $\mu\text{g/l}$	Đội chiếu qua trực $\mu\text{g/l}$	
Ga	287,424	–	–	Cr
	294,364	–	–	Fe, Ti
	417,204	–	–	Fe, V
In	230,605	–	–	Fe
	325,609	–	–	Mn
	410,175	–	–	Ce
K	766,490	66	20	Ar, Ba, Mg
	769,896	–	(230)	Ba
Li	460,290	900	(700)	Ar, Fe
	670,788	6	10	Ar
Mg	279,078	33	19	Fe
	279,553	1	7	Fe
	285,213	4	14	Cr
Mn	257,610	1	0,4	Cr, Fe, Mo, W
	293,305	(20)	(8)	Al, Cr, Fe, Ti
Mo	202,031	(30)	(2)	Al, Fe, Ni
	204,597	(50)	(6)	Co, Cr
Na	330,237	(20)	300	Zn
	588,995	20	200	Ar, V
	589,592	93	20	Ba
Ni	221,648	10	2	Si
	231,604	15	2	Co, Sb
P	177,434	500	(16)	Cu
	178,221	25	13	Fe, I
	213,618	500	50	Co, Cu, Fe, Mo, Zn
	214,915	330	9	Al, Co, Cu, Mg
Pb	220,353	14	5	Al, Co, Fe, Ti
	283,305	(70)	(20)	Cr, Fe
S	180,669	13	33	As, Ca
	181,975	39	17	Cr, Mo
Sb	206,834	(100)	(4)	Co, Cr, Fe, Mg, Mn
	217,582	(100)	(18)	Pb, Fe
Se	196,089	(100)	(7)	–
	203,984	(100)	(7)	Cr, Sb
Si	212,412	3	(13)	Mo
	251,611	20	10	–
	288,158	(30)	24	Cr
Sn	189,988	(100)	(60)	Cr, Ti
	235,485	(100)	(200)	Cd, Mo
	283,998	–	(120)	

Bảng 1 – (kết thúc)

Nguyên tố	Bước sóng nm	Xấp xỉ X_{LQ}		Nguyên tố cản trở
		Đổi chiều qua tia $\mu\text{g/l}$	Đổi chiều qua trực $\mu\text{g/l}$	
Sr	407,771	2,6	0,6	Cr
	421,552	0,1	0,1	-
	460,733	(10)	(3)	-
Ti	334,941	(5)	(2)	Cr
	336,123	(10)	(1)	-
	337,280	(10)	-	-
	368,521	(10)	-	Co, Cr
V	290,881	(10)	-	Fe, Mo
	292,402	(10)	(3)	Cr, Fe, Mo, V
	310,229	(10)	(0,7)	Cr, Mg
	311,071	(10)	(1)	Cr, Fe, Mn, Ti
W	202,998	(60)	-	Ni, Zn
	207,912	(30)	(10)	Ni, Mo, V
	209,860	(60)	(20)	-
	222,589	(60)	(30)	Cr, Cu, Ni
	239,711	(60)	-	-
Zn	202,548	-	(3)	Cr, Cu, Co, Ni
	206,200	13	5	Cr
	213,857	3,3	1	Cu, Fe, Ni
Zr	339,197	-	(2)	Mo
	343,823	(10)	(0,3)	-
	354,262	(50)	(1)	-

CHÚ THÍCH 1: X_{LQ} : Định nghĩa giới hạn định lượng (XLQ) theo định nghĩa 3.11.

CHÚ THÍCH 2: Phần lớn số liệu XLQ thu được từ phép thử liên phòng thí nghiệm (xem Phụ lục B). Các phòng thí nghiệm tham gia được yêu cầu báo cáo về XLQ được tính theo định nghĩa 3.11. Trong bảng 1, Giá trị trung vị của các số liệu đã báo cáo đối với nền mẫu nước uống được đưa ra. Số liệu báo cáo trong dấu ngoặc lấy từ các nguồn khác.

^a Bước sóng trong Bảng 1 theo bảng NIST dùng cho số liệu phổ nguyên tử cơ bản (<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/>)

^b Vì một số bước sóng chỉ là khuyến nghị cho các thiết bị chân không và không khuyến nghị cho các thiết bị khử trùng, nên việc lựa chọn bước sóng cho thiết bị đặc thù cần phải theo các khuyến nghị của nhà sản xuất.

Vì có nhiều kiểu máy nên không có hướng dẫn vận hành chi tiết. Nhà phân tích cần tham khảo hướng dẫn của các nhà sản xuất thiết bị cụ thể.

6 Cản trở

6.1 Khái quát

Một số loại hiệu ứng cản trở có thể đóng góp vào những sai số khi xác định các nguyên tố. Cản trở này được coi là hiệu ứng thành phần mẫu.

Để tránh cản trở, nếu một mẫu mới hoặc mẫu có thành phần bất thường, cần xem xét cẩn thận phép thử để xem liệu phép thử có phù hợp với loại mẫu này hay không hoặc cần xây dựng phương pháp mới. Để phê chuẩn phương pháp, cần tiến hành đo các mẫu chuẩn thích hợp. Ngoài ra, phải tiến hành những phép thử so sánh với kỹ thuật phân tích khác như phổ hấp thụ nguyên tử hoặc ICOP-MS.

Các chất cản trở có thể được phân loại như sau:

6.2 Nhiễu phổ

6.2.1 Khái quát

Loại nhiễu này gây ra bởi ánh sáng của nguyên tố khác có trong thành phần mẫu. Sai số được thêm vào. Điển hình là, chúng gây nên số đọc cao bất thường. Trong trường hợp nhiễu nền, số đọc thấp cũng có thể xảy ra. Nhiễu phổ quan trọng nhất được liệt kê trong Bảng 1.

6.2.2 Trùng vạch phổ

6.2.2.1 Trùng vạch phổ bởi các nguyên tố khác

Trong khi xây dựng phương pháp, mục tiêu là tránh trùng vạch do lựa chọn đường xen kẽ, không xáo trộn. Nếu không thực hiện được, hiệu ứng này có thể loại trừ bằng cách bổ chỉnh số liệu thô dùng máy tính.

6.2.2.2 Trùng băng phổ phân tử

Nếu có thể, nên chọn đường không xáo trộn. Nếu không thể thực hiện được, hiệu ứng này có thể loại trừ bằng cách bổ chỉnh số liệu thô bằng máy tính.

6.2.3 Ảnh hưởng nền

Ảnh hưởng nền bao gồm

- 1) sự đóng góp vào nền do các hiện tượng tự nhiên liên tục hoặc kết hợp lại, và
- 2) sự đóng góp do ánh sáng tán xạ của vạch phát xạ của các nguyên tố có nồng độ cao.

Hiệu ứng nhiễu nền thường được loại trừ bằng cách hiệu chỉnh nền ở sát vạch phân tích.

6.2.4 Phát hiện nhiễu phổ

Nếu hình dáng pic thay đổi khi so sánh hình dáng pic tạo ra do một dung dịch đơn nguyên tố, có thể nghi ngờ sự trùng vạch. Thay đổi nền là nhận dạng tốt nhất bằng cách trùng phổ mẫu trắng, dung dịch tiêu chuẩn và dung dịch mẫu. So sánh kết quả của các nguyên tố đo tại các vạch khác sẽ cho thấy nhiễu phổ.

6.3 Cản trở

6.3.1 Cản trở vật lý

Những cản trở vật lý thường được xem như hiệu ứng liên kết với dạng sương của mẫu và quá trình vận chuyển khác của mẫu từ vật chứa mẫu đến plasma.

Những cản trở này do sự thay đổi độ nhớt, mật độ và/hoặc sức căng bề mặt. Chúng có thể dẫn đến sai số đáng kể đặc biệt là mẫu chứa các chất rắn hoà tan ở nồng độ cao và/hoặc nồng độ axit. Các loại cản trở này có thể giảm đi bằng nền đối chứng (nếu nồng độ của chất phân tích đủ cao, có thể pha loãng mẫu), sử dụng phương pháp nội chuẩn (miễn là không kích thích chất cản trở) và/hoặc sử dụng phương pháp thêm chuẩn.

6.3.2 Chất cản trở kích thích

Tuỳ thuộc vào tương quan giữa nhiệt độ phòng (vận hành) với nhiệt độ plasma sự thay đổi nhiệt độ plasma do quá trình đưa mẫu có thể làm tăng hoặc giảm tín hiệu. Ngoài ra, các nguyên tố giải phóng electron có thể thay đổi mật độ electron trong plasma, có thể ảnh hưởng đến sự chuyển trạng thái từ nguyên tử sang ion. Các kim loại kiềm (Li, K, Na) dễ bị cản trở kích thích, đặc biệt là xem trên trục tọa độ.

6.3.3 Cản trở hoá học

Những cản trở hoá học đặc trưng bởi sự tạo thành hợp chất phân tử, sự thay đổi trạng thái oxy hoá và hiệu ứng chất tan bay hơi. Loại cản trở này rất ít gặp. Tuy nhiên, nếu gặp phải chúng có thể gây ra những sai số nghiêm trọng.

Ví dụ Sự giải phóng khí hydro sunfua hơn là sunfat, hơi iod hơn là iodua hoặc iodat.

Cần chú ý để đảm bảo rằng trạng thái hoá học như nhau nếu các hiệu ứng này được quan sát.

6.3.4 Phát hiện cản trở

Để phát hiện các cản trở, cần thực hiện các thí nghiệm

a) Pha loãng

Nếu nồng độ chất phân tích đủ lớn (ít nhất là gấp 10 lần giới hạn phát hiện của thiết bị sau khi pha loãng) thì kết quả phân tích phải nằm trong khoảng 10 % so với kết quả phân tích khi chưa pha loãng (hoặc nằm trong giới hạn kiểm tra đã được chấp nhận cho thành phần mẫu đó).

b) Thêm chuẩn (thu hồi chuẩn)

Thêm một lượng vào lần xác định đầu ít nhất 10 x giới hạn phát hiện của thiết bị (lớn nhất là 100 x) cần phải tìm được 80 % đến 120 % hoặc nằm trong giới hạn phát hiện đã thiết lập cho thành phần mẫu này. Nếu không, cản trở do thành phần mẫu có thể là nguyên nhân.

Việc sử dụng qui trình phân tích thêm chuẩn có thể khắc phục được các cản trở này.

6.4 Khắc phục cản trở bằng sử dụng chuẩn nội

Sử dụng chuẩn nội trong một số trường hợp là phương pháp phù hợp để hiệu chỉnh cản trở. Cách tiếp cận liên quan đến việc thêm một lượng đã biết chất hoặc vật liệu của mẫu. Sau đó, mẫu được phân tích và tín hiệu của các chất xác định và chất chuẩn thêm vào (nội chuẩn) được đo. Việc quan sát các chuẩn nội đã dùng gắn liền với tín hiệu chất cần xác định với nồng độ của chất cần xác định. Hiệu ứng lên sai số phân tích và loại giống như sai số sẽ thay đổi theo phương pháp tiếp cận chỉnh xác được chấp nhận.

Thông thường, hiệu chuẩn đầu liên quan tới tín hiệu của tất cả các nguyên tố với nồng độ của chúng. Hậu quả là, từng phân tích tiếp sau phụ thuộc vào chuẩn nội do phương pháp điều chỉnh sự thay đổi độ nhạy của thiết bị, có thể gây nên do sự thay đổi trong mẫu hấp thụ hoặc do trôi tín hiệu trả lời của detector. Cần chú ý để loại bỏ các yếu tố (như là khả năng kích thích) ảnh hưởng đến chất chuẩn và một hoặc nhiều chất cần xác định để mở rộng do chúng sẽ dẫn đến sai số hệ thống. Ngoại trừ kích thước tín hiệu của chuẩn nội giống với tất cả các nguyên tố cần quan tâm (phần lớn không xảy ra) các tín hiệu không tuyến tính có thể dẫn đến sai số. Hiện tượng này có thể không phát hiện được, vì ít khi tạo được khoảng thêm chuẩn nội.

Kết quả là, phương pháp hiệu chuẩn này sẽ làm tăng sai số ngẫu nhiên do độ biến động ngẫu nhiên liên quan đến phương pháp chuẩn nội. Tuy nhiên, độ chính xác tổng số có thể vẫn tốt hơn, vì độ chệch ngoài kiểm soát, ... có thể cải thiện được độ lệch chuẩn tổng số quan sát được.

7 Thuốc thử

7.1 Yêu cầu chung

Để xác định các nguyên tố ở mức vết hoặc siêu vết, sử dụng thuốc thử hoàn toàn tinh khiết. Nồng độ của chất phân tích hoặc các chất cản trở trong thuốc thử và trong nước cần phải rất nhỏ so với nồng độ cần xác định. (có thể bỏ qua).

Ngoại trừ có các qui định khác, sấy tất cả các muối trong 1 h ở 105 °C.

Dung dịch gốc chuẩn có thể mua ngoài thị trường hoặc chuẩn bị từ hoá chất hoặc kim loại có cấp độ tinh khiết cao. Dung dịch chuẩn vết được ưa dùng hơn.

7.2 Nước, phù hợp với cấp độ 1 theo qui định trong TCVN 4851 (ISO 3696) dùng cho tất cả các quá trình chuẩn bị mẫu và pha loãng.

7.3 Axit nitric, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$

CHÚ THÍCH: Axit nitric có sẵn hai loại $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$ [$w(\text{HNO}_3) = 650 \text{ g/kg}$] và $\rho(\text{HNO}_3) = 1,42 \text{ g/ml}$ [$w(\text{HNO}_3) = 690 \text{ g/kg}$]. Cả hai loại này đều thích hợp sử dụng trong phương pháp này miễn là hàm lượng chất cần phân tích có thể bỏ qua.

7.4 Hydro peroxit, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \%$

. CVN 6665:2011

Trong phép xác định phospho, cần chú ý đến độ ổn định của hydro peroxit (H_2O_2) với axit phosphoric vì độ bền này ảnh hưởng đến việc xác định phospho.

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

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

7.7 Axit clohydric, $c(HCl) = 0,2$ mol/l.

7.8 Amoni sunfat, $(NH_4)_2SO_4$

7.9 Dung dịch gốc các nguyên tố, của

Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr.

$\rho = 1000$ mg/l mỗi nguyên tố.

Dung dịch gốc là chuẩn chính được định nghĩa trong ISO Guide 30. Cả dung dịch gốc đơn nguyên tố và dung dịch gốc nhiều nguyên tố với đặc tính kỹ thuật hoàn toàn các axit đã dùng và kỹ thuật chuẩn bị đều có thể mua ngoài thị trường. Dung dịch gốc nguyên tố có nồng độ các chất phân tích khác nhau (ví dụ 100 mg/l) cũng được chấp nhận.

Về tính bền, các dung dịch này có thể bền trong nhiều năm, nhưng cần cân nhắc các khuyến nghị của nhà sản xuất.

7.10 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp

7.10.1 Khái quát

Tùy thuộc vào phạm vi, dung dịch chuẩn nhiều nguyên tố khác có thể là cần thiết. Nói chung, nếu chuẩn bị dung dịch chuẩn nhiều nguyên tố, cần chú ý đến sự tương tác hoá học cũng như khả năng thủy phân của các thành phần. Cần chú ý để phòng ngừa/tránh phản ứng hoá học (ví dụ, sự kết tủa).

Các ví dụ đưa ra dưới đây cũng được xem xét về độ nhạy của các máy phổ khác nhau.

Dung dịch chuẩn nhiều nguyên tố được xem như bền trong vài tháng, nếu bảo quản ở nơi tối.

Về tính bền của tất cả các dung dịch chuẩn, xem khuyến nghị của nhà sản xuất.

Tùy thuộc vào độ phức tạp của nền mẫu, cần sử dụng chuẩn nền đối chứng. Điều này cần được kiểm tra cẩn thận.

Khi kết hợp dung dịch chuẩn nhiều nguyên tố, cần phải xem xét sự tương tác hoá học và khả năng thủy phân của các hợp chất trước tiên, cũng như các chất gây nhiễu phổ. Để tránh nhiễu, nên thêm các thuốc thử vô cơ hoá (ví dụ axit nitric, axit sunfuric, nước cường thủy) vào dung dịch chuẩn.

7.10.2 Dung dịch chuẩn nhiều nguyên tố A

$$\rho(\text{Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, In, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, V, Zn, Bi, Si, W, Zr}) = 1 \text{ mg/l.}$$

Lấy khoảng 250 ml nước (7.2) vào bình định mức 1 000 ml.

Thêm 5 ml axit nitric (7.3).

Dùng pipét hút ($1 \pm 0,01$) ml dung dịch gốc từng nguyên tố (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, In, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, V, Zn, Bi, Si, W, Zr) (7.9) vào bình định mức 1 000 ml.

Thêm nước (7.2) đến vạch mức và chuyển sang bình bảo quản phù hợp.

7.10.3 Dung dịch chuẩn nhiều nguyên tố B

$$\rho(\text{Sn, Ti, As, Se, Sb}) = 10 \text{ mg/l.}$$

Lấy khoảng 250 ml nước (7.2) vào bình định mức 1 000 ml.

Thêm 5 ml axit clohydric (7.6).

Dùng pipét hút ($10 \pm 0,1$) ml dung dịch gốc từng nguyên tố (Sn, Ti, As, Se, Sb) (7.9) vào bình định mức 1 000 ml.

Thêm nước (7.2) đến vạch mức và chuyển sang bình bảo quản phù hợp.

7.10.4 Dung dịch chuẩn nhiều nguyên tố C

$$\rho(\text{Ba, Be, Sr}) = 0,1 \text{ mg/l.}$$

Lấy khoảng 250 ml nước (7.2) vào bình định mức 1 000 ml.

Thêm 5 ml axit nitric (7.3).

Dùng pipét hút ($0,1 \pm 0,002$) ml dung dịch gốc từng nguyên tố (Ba, Be, Sr) (7.9) vào bình định mức 1 000 ml.

Thêm nước (7.2) đến vạch mức và chuyển sang bình bảo quản phù hợp.

7.10.5 Dung dịch chuẩn nhiều nguyên tố D

$$\rho(\text{Ag}) = 1 \text{ mg/l.}$$

Lấy khoảng 250 ml nước (7.2) vào bình định mức 1 000 ml.

Thêm 5 ml axit nitric (7.3). Thêm 10 ml axit clohydric (7.6) để ổn định bạc theo AgCl_2 .

Dùng pipét hút ($1,0 \pm 0,01$) ml dung dịch gốc bạc (7.9) vào bình định mức 1 000 ml.

Thêm nước (7.2) đến vạch mức và chuyển sang bình bảo quản phù hợp.

7.10.6 Dung dịch chuẩn nhiều nguyên tố E

$$\rho(\text{B}) = 10 \text{ mg/l.}$$

Lấy khoảng 250 ml nước (7.2) vào bình định mức 1 000 ml.

CVN 6665:2011

Thêm 5 ml axit nitric (7.3).

Dùng pipét hút ($10 \pm 0,1$) ml dung dịch gốc bo (7.9) vào bình định mức 1 000 ml.

Thêm nước (7.2) đến vạch mức.

Chuẩn bị dung dịch chuẩn này trong bình polymethylpenten (PMP) hoặc các bình khác làm bằng vật liệu nhựa phù hợp. Dung dịch chuẩn nguyên tố C, D và E, nghĩa là Ba, Ag và B hay gây kết tủa trong một số tình huống; nên chuẩn bị các dung dịch này riêng rẽ.

Bo sẽ làm mòn hệ thống đưa mẫu, và dẫn đến kết quả cao bất thường. Vì vậy, nồng độ B càng thấp càng tốt để khắc phục hiện tượng này.

7.10.7 Dung dịch chuẩn nhiều nguyên tố F

$$\rho(\text{Ca, Mg, Na, K, S, P}) = 100 \text{ mg/l.}$$

Dùng pipét hút ($100 \pm 0,1$) ml dung dịch gốc từng nguyên tố (Ca, Mg, Na, K, S, P) (7.9) vào bình định mức 1 000 ml.

Thêm 5 ml axit nitric (7.3).

Thêm nước (7.2) đến vạch mức và chuyển sang bình bảo quản phù hợp.

7.11 Dung dịch thuốc thử trắng

Lấy 50 ml axit nitric (7.3) và 1000 ml nước (7.2) vào bình chứa làm bằng HDPE hoặc PP. Đối với các phân tích siêu vết, cần dùng bình chứa làm bằng polytetrafluoetylen (PTFE). Trước khi phân tích, cần đảm bảo rằng thành phần axit và nồng độ của dung dịch thuốc thử trắng là như nhau khi chuẩn bị dung dịch chuẩn và dung dịch mẫu.

8 Thiết bị, dụng cụ

8.1 Yêu cầu chung

Độ bền của mẫu, dung dịch đo và hiệu chuẩn phụ thuộc vào mức độ của vật liệu làm bình chứa. Kiểm tra vật liệu theo các mục đích cụ thể. Để xác định các nguyên tố có khoảng nồng độ rất thấp, không dùng bình chứa làm bằng thủy tinh hoặc polyvinyl clorua (PVC). Thay vào đó, nên dùng bình chứa làm bằng perfluoroalkoxy (PFA), hexafluoreten propen (FEP) hoặc thạch anh, được rửa sạch bằng axit nitric nóng, đậm đặc trong hệ kín. Để các định các nguyên tố có khoảng nồng độ cao hơn, bình chứa làm bằng polyeten mật độ cao (HDPE) hoặc polytetrafluoeten (PTFE) cũng có thể được chấp nhận để thu thập mẫu.

Ngay trước khi dùng, rửa kỹ tất cả các dụng cụ phòng thí nghiệm bằng axit nitric loãng [ví dụ, $w(\text{HNO}_3) = 10\%$], và tráng vài lần bằng nước (7.2).

Có thể dùng pipet piston. Nếu có thể, chuẩn bị lượng nhỏ dung dịch hiệu chuẩn. Cũng có thể dùng các máy pha loãng. Thử từng mẻ đầu chóp pipét và các bình nhựa dùng một lần để tránh nhiễm bẩn.

CHÚ THÍCH: Điều kiện vận hành: Vì có rất nhiều loại thiết bị khác nhau nên không đưa ra hướng dẫn vận hành cụ thể.

8.2 Máy phát tần số radio

8.3 Máy kiểm soát khối lượng-lưu lượng

Nên lắp máy kiểm soát khối lượng-lưu lượng trên hệ cung cấp khí sương.

CHÚ THÍCH: Plasma rất nhạy với sự biến động của tốc độ lưu lượng khí của khí sương.

8.4 Máy tạo sương, có bơm nhu động tốc độ thay đổi

Máy tạo sương thông thường là máy tạo sương dày đặc (ví dụ Meinhard), máy tạo sương dòng chéo, máy tạo sương đường chữ V và buồng xoáy có hoặc không có vách ngăn. Các loại máy tạo sương khác cũng có thể được dùng nếu cho thấy các loại này phù hợp với mục đích.

8.5 Máy tạo sương siêu âm

Nếu cần đạt được nồng độ thấp, nên sử dụng máy tạo sương siêu âm. Trong loại máy tạo sương đặc biệt này, dung dịch mẫu được bơm qua một ống mà phần cuối của ống gắn với đĩa chuyển có thể tạo rung ở tần số siêu âm. Lượng sol khí được tạo ra (hiệu suất) thường điển hình là 10 % đến 20% lượng dung dịch đã bơm. Vì lượng này rất lớn, khí sol cần được làm khô trước khi được đưa vào plasma, nếu không nó sẽ bị dập tắt. Sol khí được chuyển đến plasma bằng dòng máy tạo sương khí.

Nhược điểm của máy tạo sương siêu âm là tính nhạy với hiệu ứng nền lớn hơn, dung sai giảm với lượng chất rắn hòa tan lớn (xấp xỉ >0,5 %) và thời gian xả dài hơn.

Có thể dung thiết bị tạo hơi lạnh hoặc hydrua để đưa mẫu.

8.6 Máy phổ phát xạ quang plasma cặp cảm ứng

Máy phổ phát xạ quang điều khiển bằng máy tính có hiệu chỉnh nền.

8.7 Nguồn cấp khí argon

Khí argon có cấp độ tinh khiết > 99,95 %.

8.8 Bình thủy tinh thông thường

Các bình có dung tích danh định, bình Erlenmeyer và pipet.

8.9 Bình bảo quản, cho dung dịch gốc, dung dịch chuẩn, dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch mẫu.

Để xác định các nguyên tố có nồng độ thông thường, bình làm bằng polyeten mật độ cao (HDPE) hoặc polytetrafluoroeten (PTFE) được dung để bảo quản mẫu. Khi xác định các nguyên tố ở mức siêu vết, dung bình được làm bằng perfluoroalkoxy (PFA) hoặc hexafluoroeten propen (FEP). Kiểm tra sự phù hợp với các bình đã chọn.

8.10 Dụng cụ pha axit, có dung tích thay đổi

8.11 Thiết bị lọc

Thiết bị lọc màng và màng lọc có cỡ lỗ trung bình 0,45 µm dung cho xác định nguyên tố vết.

Nên dùng thiết bị lọc làm bằng thủy tinh hoặc PTFE để tránh sự nhiễm bẩn có thể xảy ra hoặc hấp phụ các nguyên tố kim loại. Thử từng mé màng lọc về độ tinh khiết.

9 Lấy mẫu và lưu giữ

9.1 Yêu cầu chung

Tiến hành lấy mẫu như quy định trong TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) và TCVN 6663-2 (ISO 5667-2).

Nồng độ khối lượng của các nguyên tố có thể thay đổi nhanh sau khi lấy mẫu vì sự hấp phụ và hiệu ứng giải hấp, ví dụ trong trường hợp các nguyên tố As, Ag, B, Bi, Sb, Se, Sn, Ti, W và Zr. Lựa chọn vật liệu làm bình chứa sẽ tùy thuộc vào nồng độ khối lượng của các nguyên tố cần xác định.

Rửa dụng cụ thủy tinh, kể cả bình mẫu bằng axit nitric loãng [ví dụ $\omega(\text{HNO}_3) = 10\%$], và sau đó rửa vài lần bằng nước (7.2) trước khi dùng. Đảm bảo rằng nồng độ của các chất phân tích giải hấp từ thành bình thủy tinh có thể bỏ qua so với nồng độ thấp nhất cần xác định.

Tiếp theo là tiến hành bảo quản và xử lý sơ bộ (lọc và bảo quản bằng axit), ngay sau khi lấy mẫu hoặc càng sớm càng tốt. Đối với các nền mẫu khác, cần phải có quá trình bảo quản khác (Xem ví dụ ISO 5667-15 về lưu giữ trầm tích).

9.2 Lấy mẫu để xác định các nguyên tố hòa tan

Khi xác định các phần hòa tan của các nguyên tố, lọc mẫu ngay sau khi lấy càng sớm càng tốt, qua màng lọc có cỡ lỗ 0,45 µm (8.11). Dùng vài ml mẫu để rửa cái lọc, đổ bỏ và sau đó lấy phần thể tích dịch lọc cần.

Nếu thực nghiệm cho thấy lượng chất rắn là không đáng kể thì quá trình lọc có thể bỏ qua. Các mẫu này không màu và có độ đục 1,5 FNU (đơn vị đục focmazin, được đo theo qui định của ISO 7027).

Thêm 0,5 ml axit nitric (7.3) cho mỗi 100 ml mẫu. Đảm bảo rằng pH nhỏ hơn 2, nếu không, thêm axit nitric như yêu cầu.

Trong trường hợp xác định các nguyên tố tạo nên hợp chất có xu hướng kết tủa, ví dụ Ag và sau khi thủy phân Bi, Sb, Sn hoặc Zr, thêm mẫu 10 ml axit clohydric (7.6) cho mỗi 100 ml nước. Đảm bảo rằng pH nhỏ hơn 1; nếu không, thêm tiếp axit clohydric như yêu cầu.

9.3 Lấy mẫu để xác định các nguyên tố dạng hạt

Lọc thể tích mẫu cần đo chưa được lưu giữ qua màng lọc cỡ lỗ 0,45 µm ngay sau khi lấy càng sớm càng tốt. Chuyển cái lọc có chứa các hạt vào bình chứa để bảo quản hoặc vận chuyển. Không cần thêm chất bảo quản.

9.4 Lấy mẫu để xác định nguyên tố tổng số

Axit hóa mẫu bằng 0,5 ml axit nitric (7.3) cho mỗi 100 ml mẫu; nếu cần, thêm tiếp axit nitric để $\text{pH} \leq 2$. Đối với các phân tích trực tiếp các chất phân tích có thể thu hồi tổng số trong mẫu nước uống có độ đục $< 1,5$ FNU (đơn vị đục focmazin, được đo theo qui định trong ISO 7072) bước phá mẫu được mô tả trong 9.5.3 có thể bỏ qua.

9.5 Xử lý sơ bộ mẫu

9.5.1 Xác định nồng độ khối lượng của các nguyên tố hòa tan

Phân tích mẫu đã được lọc, lưu giữ như đã thu được. Đảm bảo rằng thành phần axit và nồng độ của mẫu và dung dịch chuẩn hiệu chuẩn là như nhau. Nếu kết tủa tạo thành khi axit hóa mẫu hoặc trong quá trình vận chuyển hoặc bảo quản, hòa tan lại trước khi bổ sung axit và/hoặc đun nóng trên bếp.

9.5.2 Xác định nồng độ khối lượng của các nguyên tố dạng hạt

Thông thường, thủy tinh bosilicat là phù hợp với các phần tiếp xúc với với dung dịch phá mẫu. Nếu nồng độ dịch chiết các nguyên tố thấp được phân tích, có thể dùng các vật liệu khác, ví dụ thạch anh (nhiệt độ cao), và polyeten hoặc polypropen (nhiệt độ thấp). Ví dụ nguyên tố có thể chiết là B, Na, K và Al.

9.5.2.1 Thiết bị

9.5.2.1.1 Bình phá mẫu, làm bằng thủy tinh bosilicat, PTFE hoặc TPX, ví dụ 50 ml.

9.5.2.1.2 Bình ngưng reflux, làm bằng thủy tinh bosilicat.

9.5.2.1.3 Hạt thủy tinh nhám, đường kính 2 mm đến 3 mm (hoặc nhiều hạt sỏi), đã rửa bằng axit.

9.5.2.1.4 Thiết bị vi sóng, gồm có máy lập chương trình và thiết bị vi sóng có khả năng làm nóng bình phá mẫu đến điểm sôi. Cách khác, có thể dùng bếp điện.

9.5.2.2 Cách tiến hành

Chuyển màng lọc có các vật liệu không tan (9.3) vào bình phá mẫu (9.5.2.1.1) và thêm 4 ml axit nitric (7.3) và 4 ml hydro peroxit (7.4). Nối bình phá mẫu với bình ngưng (9.5.2.1.2) và đun nóng nhẹ.

Tăng nhiệt độ dùng hệ thống vi sóng có lập chương trình nhiệt độ và phá mẫu. Nếu cần, thêm 3 ml axit nitric (7.3) và 3 ml hydro peroxit (7.4). Tiếp tục đun nóng đến khi sự phá mẫu hoàn thành, được chỉ thị bằng dung dịch có màu sáng.

Tháo bình ngưng tụ và làm bay hơi đến gần khô (2 ml), để nguội, thêm 10 ml axit clohydric (7.6) và 15 ml nước (7.2) cho 100 ml pha loãng. Đun nóng nhẹ bình trong 15 min để hòa tan hết vật liệu kết tủa hoặc cặn dư. Làm mát, tráng thành bình bằng nước (7.2) và lọc mẫu để loại bỏ hết các hạt không tan có thể làm tắc buồng/bộ tạo sương. Điều chỉnh thể tích trên cơ sở nồng độ dự đoán của nguyên tố có mặt. Thể tích này thay đổi theo nguyên tố cần xác định. Mẫu đã sẵn sàng để phân tích. Nồng độ được xác định như vậy sẽ được báo cáo là "dạng hạt".

TCVN 6665:2011

- a) Thay cho việc lọc, mẫu sau khi pha loãng và trộn đều có thể ly tâm hoặc để lắng qua đêm để loại chất không tan.
- b) Các dung dịch hiệu chuẩn/Dung dịch kiểm tra chất lượng phân tích cần được chuẩn bị ở cùng nồng độ axit và nền axit.
- c) Có thể lọc mẫu trắng ở qui trình nhận dạng giống như mẫu và kết quả phân tích mẫu được khấu trừ ở bước tính toán.

Phá mẫu trong hệ hở làm bằng bosilicat là không thích hợp để xác định Al, B và Si vì có thể bị nhiễm bẩn nền. Trong những trường hợp này, nên sử dụng bình chứa làm bằng PTFE hoặc TPX.

9.5.3 Xác định nguyên tố tổng số

Nồng độ khối lượng được xác định theo điều này trong tất cả các trường hợp không đại diện cho nồng độ khối lượng tổng số. Chỉ phần được xác định theo qui trình phá mẫu riêng đối với thành phần các nguyên tố đã cho sẽ được phân tích.

Nên phá mẫu bằng axit nitric và tiến hành như qui định trong ISO 15587-2. Nếu dịch chiết cường thủy được chọn, qui trình nên được tiến hành như qui định trong ISO 15587-1.

Một số các nguyên tố và các hợp chất của chúng (ví dụ silicat và oxit nhôm) chỉ bị hòa tan một phần khi áp dụng qui trình này. Trong trường hợp đó, có thể hòa tan cặn còn lại trong axit hydrofluoric để xác định nguyên tố tiếp sau.

Phương pháp phá mẫu đối với thiếc và titan được mô tả trong A.1 và A.2.

Phương pháp phá mẫu đặc biệt có thể là cần thiết nếu xác định Sb hoặc Zr.

Nếu thực nghiệm cho thấy các nguyên tố được thu hồi định lượng mà không có phân hủy, có thể bỏ qua bước phá mẫu.

10 Cách tiến hành

10.1 Khái quát

Theo hướng dẫn của nhà sản xuất đối với mỗi thiết bị cụ thể.

CHÚ THÍCH: Độ nhạy, giới hạn phát hiện của thiết bị, độ chính xác, khoảng động học tuyến tính và những hiệu ứng cản trở cần được nghiên cứu và thiết lập cho từng vạch của từng chất phân tích trên thiết bị cụ thể.

Đặt các thông số vận hành của thiết bị phù hợp theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Để cho thiết bị ổn nhiệt trước khi đo.

Đặt cấu hình vận hành của máy tính phù hợp.

Hiệu chuẩn thiết bị theo qui trình hướng dẫn của nhà sản xuất dùng dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp trung gian (7.10). Mỗi tương quan giữa nồng độ và cường độ là tuyến tính đến bậc 6. Tuy nhiên, một số nguyên tố cho thấy khoảng tuyến tính nhỏ chỉ bậc một, ví dụ kim loại kiềm (Li, K, Na). Trong nhiều

trường hợp, chỉ dùng hai dung dịch hiệu chuẩn là đủ: Dung dịch hiệu chuẩn giới hạn trên và dung dịch hiệu chuẩn giới hạn dưới. Nếu dùng hai dung dịch hiệu chuẩn, kiểm tra hàm hiệu chuẩn đối với mẫu đã được chuẩn bị độc lập.

Trước khi bắt đầu phân tích mẫu, phân tích lại dung dịch chuẩn so sánh có nồng độ cao nhất như phân tích mẫu. Đảm bảo giá trị nồng độ đo được không lệch quá $\pm 5\%$ so với giá trị thực (hoặc so với giới hạn kiểm tra đã thiết lập, tùy thuộc giá trị nào nhỏ hơn). Nếu quá 5%, thì cần điều chỉnh theo khuyến nghị của nhà sản xuất thiết bị đối với điều kiện này.

Đội rửa hệ thống bằng dung dịch thuốc thử trắng (7.11) giữa mỗi dung dịch chuẩn.

Bắt đầu phân tích mẫu bằng cách đội rửa hệ thống dùng dung dịch thuốc thử trắng (7.11) giữa mỗi mẫu.

Phân tích dung dịch kiểm tra hiệu chuẩn (3.6) và dung dịch trắng hiệu chuẩn (3.4) cho từng 10 mẫu.

10.2 Kiểm tra tính năng kỹ thuật của thiết bị

Phân tích một dung dịch tiêu chuẩn kiểm tra thiết bị thích hợp có chứa các nguyên tố cần xác định trong từng khoảng thời gian đều nhau thích hợp. Dung dịch kiểm tra này được dùng để xác định độ trôi của thiết bị. Nếu giá trị xác định được không nằm trong khoảng giá trị được dự tính (ví dụ trong khoảng 10%) hoặc không nằm trong giới hạn kiểm tra đã thiết lập, tùy thuộc giá trị nào thấp hơn, thì phân tích không được kiểm soát. Ngừng phân tích, điều chỉnh chỗ sai và hiệu chuẩn lại thiết bị.

Để kiểm tra hệ số bổ chính nền và giữa các nguyên tố cần phân tích dung dịch đối chứng kiểm tra mẫu ở đầu, cuối, và các khoảng khi phân tích mẫu. Kết quả phải nằm trong giới hạn kiểm tra đã định. Nếu không, phải ngừng phân tích, điều chỉnh chỗ sai và hiệu chuẩn lại thiết bị.

10.3 Đánh giá

Nồng độ khối lượng cho từng nguyên tố được xác định theo mục đích của phần mềm của thiết bị. Tiến hành từng bước như sau cho mỗi nguyên tố.

Lập tương quan giữa tín hiệu phát ra từ dung dịch hiệu chuẩn trắng và dung dịch hiệu chuẩn với tín hiệu từ nguyên tố đối chứng [chuẩn nội] và thiết lập các điểm hiệu chuẩn.

Xác định nồng độ khối lượng của mẫu với mục đích phát thải và đường hiệu chuẩn.

Hiệu chỉnh kết quả có tính đến nồng độ khối lượng từ các dung dịch hiệu chuẩn trắng và kết hợp với các bước pha loãng trong tính toán. Nếu cần phá mẫu, sử dụng phép hiệu chỉnh đối với dung dịch trắng qui trình, nếu thích hợp (dung dịch trắng phá mẫu).

Theo các yêu cầu đặt ra bằng kiểm soát chất lượng phân tích, xác định nồng độ khối lượng dùng phần mềm của thiết bị cần phải được kiểm định và lập thành văn bản. Trong mọi trường hợp, việc hiệu chỉnh cần phải tiến hành với mục đích của phần mềm.

10.4 Kiểm tra hiệu chuẩn độc lập

10.4.1 Yêu cầu chung

Sử dụng một dung dịch hiệu chuẩn độc lập từ nguồn ngoài để kiểm định ban đầu các dung dịch hiệu chuẩn. Phân tích dung dịch mới được pha loãng của mẫu này hàng tuần để kiểm tra sự ổn định của chúng. Nếu kết quả không nằm trong $\pm 10\%$ giá trị thực của dung dịch kiểm tra, thì phải chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn mới và hiệu chuẩn lại máy. Nếu vẫn không giải quyết được vấn đề thì phải chuẩn bị dung dịch gốc mới và một dung dịch tiêu chuẩn mới rồi lặp lại sự hiệu chuẩn.

Chuẩn bị dung dịch kiểm tra với tất cả nguyên tố từ dung dịch gốc dành cho mục đích này có thành phần tương tự như mẫu và tiến hành toàn bộ quá trình phân tích.

Phân tích một dung dịch hiệu chuẩn và một dung dịch trắng cho mỗi lô 25 mẫu với toàn bộ quá trình phân tích (kể cả pha loãng, lọc và phá mẫu,...).

10.4.2 Phương pháp thêm chuẩn để phân tích

CHÚ THÍCH: Phương pháp thêm chuẩn là thêm một lượng đã biết của dung dịch chuẩn vào một hay nhiều thành phần của mẫu. Kỹ thuật này cân bằng cho thành phần của một mẫu mà mẫu đó làm tăng hay giảm tín hiệu phân tích, như vậy tạo ra một độ dốc khác độ dốc đường chuẩn. Không điều chỉnh nhiều do bổ sung thêm. Cách đơn giản nhất của kỹ thuật này là phương pháp bổ sung đơn lẻ.

Lấy hai phần giống nhau của một mẫu, mỗi phần có thể tích V_x . Thêm vào phần thứ nhất (ký hiệu A) một thể tích nhỏ V_s dung dịch chuẩn có nồng độ chất phân tích trong dung dịch chuẩn ρ_s . Đo tín hiệu phân tích của A và B và hiệu chỉnh đối với tín hiệu không có chất phân tích. Tính nồng độ của mẫu chưa biết ρ_x như sau:

$$\rho_x = \frac{S_A \cdot S_B \cdot \rho_s}{(S_A - S_B) \cdot (V_x + V_s) + S_B \cdot V_s} \quad (1)$$

Trong đó

S_A, S_B là tín hiệu phân tích (đã hiệu chỉnh đối với dung dịch trắng) các dung dịch A và B;

V_s là thể tích dung dịch chuẩn đã thêm, tính bằng mililit, ml;

V_x là thể tích phần dung dịch mẫu thứ đã lấy tính bằng mililit, ml;

ρ_s là nồng độ khối lượng của dung dịch chuẩn, tính bằng miligam trên lít, mg/l.

Chọn V_s và ρ_s sao cho S_A khoảng gấp đôi S_B . Tốt nhất nếu V_s cần rất nhỏ so với V_x và do vậy ρ_s lớn hơn rất nhiều ρ_x , để tránh quá pha loãng mẫu. Nếu tách hoặc làm giàu mẫu được áp dụng thì thêm trước, sau đó tiến hành toàn bộ quá trình phân tích. Để kết quả của phương pháp này có giá trị cần đáp ứng mọi yêu cầu sau:

- Tín hiệu phân tích phải tuyến tính;
- Dạng hoá học của chất phân tích thêm phải có tín hiệu giống như chất phân tích trong mẫu
- Những cản trở phải hằng định trong khoảng làm việc;
- Tín hiệu phải được hiệu chỉnh cho nhiễu do bổ sung thêm.

11 Biểu thị kết quả

Trình bày kết quả theo các số có nghĩa như chấp nhận được theo độ chính xác của giá trị đo, nhưng không nhiều quá 3 chữ số có nghĩa.

VÍ DỤ	Đồng (Cu)	0,142 mg/l
	Cadimi (Cd)	0,5 µg/l

12 Báo cáo thử nghiệm

Điều này qui định các thông tin cần phải có trong báo cáo thử nghiệm. Điều này yêu cầu thông tin được đưa ra ít nhất như sau theo các khía cạnh của thử nghiệm:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Nhận dạng đầy đủ mẫu;
- c) Thể hiện kết quả như qui định trong điều 11;
- d) Các phương pháp xử lý sơ bộ mẫu, nếu thích hợp;
- e) Mọi sai lệch so với phương pháp này và chi tiết các tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A
(tham khảo)

Phương pháp phá mẫu đặc biệt

A.1 Phá mẫu đối với thiếc

Thêm 1 ml axit sunfuric đậm đặc (7.5) và 1 ml hydro peroxit (7.4) vào 100 ml mẫu đã được làm đồng nhất.

Đun nóng hỗn hợp đến khi có khói bay ra. Qui trình này có thể tiến hành trong hệ lò vi sóng mở phù hợp hoặc trong một cốc mở trên bếp điện.

Nếu quá trình phá mẫu không thực hiện được, sau khi làm mát, thêm một ít nước (7.2) và khoảng 1 ml hydro peroxit (7.4) và lặp lại qui trình.

Quá trình phá mẫu thường được xem là không hoàn toàn nếu dung dịch đục và vẫn còn có các hạt rắn.

Hoà tan phần cặn dư trong axit clohyric (7.7), thêm nước (7.2) thành 100 ml và tiếp tục qui trình như Điều 10.

A.2 Phá mẫu đối với titan

Thêm vào 100 ml dung dịch mẫu đã được làm đồng nhất 2 g amoni sunfat (7.8) và 3 ml axit sunfuric (7.5).

Đun nóng và khuấy cho đến khi có khói bay ra. Qui trình này có thể tiến hành trong hệ lò vi sóng mở phù hợp hoặc trong một cốc mở trên bếp điện.

Quá trình phá mẫu thường được xem là không hoàn toàn nếu dung dịch đục và vẫn còn có các hạt rắn.

Hoà tan phần cặn dư trong axit clohyric (7.7), thêm nước (7.2) thành 100 ml và tiếp tục qui trình như Điều 10.

Phụ lục B

(tham khảo)

Dữ liệu độ đúng

Một phép thử liên phòng thí nghiệm do Trung tâm nghiên cứu nước IWW Muelheim/Đức thực hiện trong tháng hai năm 2006. Hai mươi tám phòng thí nghiệm từ sáu nước tham gia (Phần Lan: 4; Pháp: 8; Đức: 8; Na Uy 4; Thụy Điển: 3; Anh: 1). Có 22 thông số được phân tích trong nước uống, nước mặt và nước thải, được phá mẫu như qui định trong ISO 15587-1 hoặc ISO 15587-2. Các đặc tính số liệu được nêu trong các bảng từ Bảng B.1 đến B.3.

Bảng B.1 – Số liệu đặc tính của thành phần mẫu nước uống

Thông số	l	n	o	\bar{x}	x_{ass}	η	s_R	CV_R	s_r	CV_r
Al	24	71	4,1	120	125,3	95,7	11,8	9,8	3,4	2,9
As	18	54	0,0	63,3	62,5	101,2	5,41	8,6	6,68	5,8
B	20	60	9,1	64,1	63,6	100,9	5,21	8,1	2,23	3,5
Ba	23	68	4,2	330	—	—	12,7	3,9	7,1	2,1
Ca	26	76	0,0	66 900	66 310	100,9	3 806	5,7	1 476	2,2
Cd	23	69	4,2	13,5	14,0	96,3	0,75	5,5	0,24	1,8
Co	22	66	4,3	19,4	20,0	96,8	0,87	4,5	0,49	2,5
Cr	23	69	0,0	16,2	16,0	100,9	1,45	9,0	0,51	3,1
Cu	25	74	0,0	634	662,7	95,7	23,7	3,7	7,9	1,2
Fe	24	72	4,0	196	208,5	93,9	9,18	4,7	3,39	1,7
K	21	63	4,5	5 490	5 443	100,9	137,1	5,8	126,6	2,3
Li	16	48	5,9	131	134	97,8	14,3	10,9	3,3	2,5
Mg	26	77	3,8	10 160	10 223	99,4	266,3	2,6	122,5	1,2
Mn	27	80	0,0	51,0	63,0	96,3	2,52	4,9	0,91	1,8
Na	24	71	0,0	49 500	47 720	103,8	2 374	4,8	777	1,6
Ni	23	69	0,0	25,9	26,9	96,4	1,91	7,4	0,99	3,8
P	21	63	4,5	884	901,6	98,0	60,4	6,8	11,5	1,3
Pb	20	60	0,0	18,4	20,0	92,1	2,91	15,8	1,50	8,2
S	16	47	11,3	19 180	—	—	895	4,7	398	2,1
Si	17	50	10,7	3 280	3 269	100,9	154	4,7	76,2	2,3
Sr	20	59	0,0	495	—	—	21,7	4,4	7,8	1,6
Zn	23	68	4,2	124	127,5	97,3	6,1	4,9	2,3	1,9

Các ký hiệu trong bảng

- l là số phòng thí nghiệm sau khi loại các giá trị ngoại lai;
- n là số kết quả phân tích sau khi loại các giá trị ngoại lai;
- o là phần trăm giá trị ngoại lai;
- \bar{x} là trung bình tổng của các kết quả (không có ngoại lai);
- x_{ass} giá trị ấn định;
- η là độ thu hồi;
- s_R là độ lệch chuẩn tái lập;
- CV_R là hệ số biến động tái lập;
- s_r là độ lệch chuẩn tái lập;
- CV_r là hệ số biến động tái lập.

CHÚ THÍCH: η : tối thiểu 92,1 %; tối đa 103,8 %.

CV_R : tối thiểu 2,6 %; tối đa 15,8 %.

CV_r : tối thiểu 1,2 %; tối đa 8,2 %.

Bảng B.2 – Số liệu đặc tính của thành phần mẫu nước mặt (đã lọc)

Thông số	l	n	σ , %	\bar{x} , $\mu\text{g/l}$	x_{ass} , $\mu\text{g/l}$	η , %	s_R , $\mu\text{g/l}$	CV_R , %	s_r , $\mu\text{g/l}$	CV_r , %
Al	24	72	4,0	242	248,8	97,2	15,0	6,2	4,35	1,8
As	18	54	0,0	143	144,2	99,2	9,25	6,5	4,83	3,4
B	20	60	9,1	51,0	50,5	101,0	4,54	8,9	1,63	3,2
Ba	23	67	4,3	431	--	--	17,8	4,1	6,88	1,6
Ca	26	76	0,0	37 340	37 150	100,5	1 960	5,3	412	1,1
Cd	23	69	4,2	15,5	16,0	97,1	1,18	7,6	0,37	2,4
Co	22	66	7,0	29,3	30,4	96,3	1,14	3,9	0,50	1,7
Cr	23	69	0,0	30,2	30,5	98,9	1,75	5,8	0,62	2,1
Cu	25	73	1,4	802	814,4	98,5	31,1	3,9	9,31	4,6
Fe	26	77	3,8	302	309,9	97,4	14,6	4,8	5,69	1,9
K	20	60	9,1	4 450	4 447	100,0	222	5,0	68,9	1,6
Li	16	48	5,9	169	174	96,8	13,3	7,9	4,41	2,6
Mg	27	80	0,0	6 540	6 600	99,1	292	4,5	89	1,4
Mn	27	80	0,0	129	135,1	95,3	5,96	4,6	2,18	1,7
Na	24	71	0,0	44 410	43 280	102,6	2 379	5,4	1 013	2,3
Ni	22	66	4,3	52,3	53,1	98,6	3,34	6,4	1,44	2,8
P	21	63	4,5	1 114	1 066	104,5	67,2	6,0	20,0	1,8
Pb	22	65	0,0	57,6	60,6	95,1	5,30	9,2	1,97	3,4
S	16	47	11,3	12 210	--	--	605	5,0	245	2,0
Si	17	50	10,7	2 896	2 803	103,3	145	5,0	66,6	2,3
Sr	20	59	0,0	453	--	--	16,8	3,7	8,23	1,8
Zn	24	71	4,1	187	197,1	94,6	9,15	4,9	2,76	1,5

Giải thích các ký hiệu, xem Bảng B.1.

CHÚ THÍCH: η : tối thiểu 94,6 %; tối đa 104,5 %.

CV_R : tối thiểu 3,7 %; tối đa 9,2 %.

CV_r : tối thiểu 1,1 %; tối đa 4,6 %.

Bảng B.3 – Số liệu đặc tính của thành phần mẫu nước thải
(đã phá mẫu như quy định trong ISO 15587-1 hoặc ISO 15587-2)

Thông số	l	n	ρ %	\bar{x} $\mu\text{g/l}$	x_{ass} $\mu\text{g/l}$	η %	s_R $\mu\text{g/l}$	CV_R %	s_r $\mu\text{g/l}$	CV_r %
Al	22	66	4,3	607	625,2	97,1	53,0	8,7	15,9	2,6
As	17	50	7,4	198	--	--	13,7	6,9	5,87	3,0
B	21	62	8,8	519	522,2	99,3	33,2	6,4	14,9	2,9
Ba	23	68	4,2	608	--	--	29,6	4,9	10,3	1,7
Ca	23	67	8,2	77 800	76 650	101,5	3 175	4,1	1 056	1,4
Cd	25	74	0,0	56,3	60,0	93,8	3,82	6,8	1,64	2,9
Co	24	71	0,0	76,0	81,6	93,1	4,19	5,5	1,19	1,6
Cr	23	69	6,8	98,3	103,9	94,6	5,46	5,6	3,28	3,3
Cu	23	68	8,1	1 957	2 012	97,3	86,4	4,4	27,7	1,4
Fe	25	74	3,9	817	878,2	93,0	47,9	5,9	14,8	1,8
K	19	56	9,7	21 760	20 870	104,3	1 474	6,8	331	1,5
Li	17	51	0,0	314	313,5	100,1	36,0	11,5	6,35	2,0
Mg	26	77	0,0	11 820	11 670	101,3	763	6,5	238	1,3
Mn	26	77	0,0	483,3	502,8	96,1	29,21	6,0	6,21	1,6
Na	23	68	0,0	103 710	97 717	106,1	6 746	6,5	1 630	1,6
Ni	24	71	4,1	192	208,7	92,1	9,78	5,1	3,00	2,3
P	21	63	4,5	1 580	1 650	95,6	116	7,4	35,8	2,9
Pb	22	66	2,9	147	163,4	89,7	10,5	7,2	4,27	2,1
S	17	50	5,7	43 200	--	--	2 700	6,3	93	2,6
Si	17	50	5,7	5 197	5 123	101,4	502	9,7	135	1,5
Sr	21	62	0,0	642	--	--	34,4	5,4	9,61	2,4
Zn	25	74	0,0	1 210	1 251	96,7	71,2	5,9	29,6	

Giải thích các ký hiệu, xem trong Bảng B.1.

CHÚ THÍCH: η : tối thiểu 89,7 %; tối đa 106,1 %.

CV_R : tối thiểu 4,1 %; tối đa 11,5 %.

V_r : tối thiểu 1,3 %; tối đa 3,3 %.

Phụ lục C

(Tham khảo)

Mô tả thành phần nền mẫu được dùng cho phép thử liên phòng thí nghiệm

C.1 Nước uống

Mẫu nước uống dùng cho phép thử liên phòng thí nghiệm (xem Bảng B.1) được lấy từ hệ thống cung cấp nước công cộng ở Muelheim/Ruhr (Đức). Mẫu được axit hoá bằng axit nitric siêu tinh khiết đến pH < 2. Các nguyên tố trong thành phần mẫu đã được định lượng (xem Bảng C.1).

Bảng C.1 – Thành phần nước uống được dùng cho phép thử liên phòng thí nghiệm

Thông số	Đơn vị	Kết quả
Giá trị pH		7,80
Độ dẫn điện (25 °C)	µS/cm	670
Canxi (Ca ²⁺)	mg/l	66,9
Magie (Mg ²⁺)	mg/l	10,2
Natri (Na ⁺)	mg/l	49,5
Kali (K ⁺)	mg/l	5,5
Sắt (Fe ²⁺)	mg/l	0,20
Clo (Cl ⁻)	mg/l	71
Sunfat (SO ₄ ²⁻)	mg/l	57
Nitrat (NO ₃ ⁻)	mg/l	18,5
Hydro cacbonat (HCO ₃ ⁻)	Mmol/l	2,82

C.2 Nước mặt

Mẫu nước uống dùng cho phép thử liên phòng thí nghiệm (xem Bảng B.2) được lấy từ sông Ruhr gần Muelheim/Ruhr (Đức). Mẫu được làm đồng nhất và lọc qua màng lọc có cỡ lỗ 0,45 µm. Sau đó mẫu được axit hoá bằng axit nitric siêu tinh khiết đến pH < 2. Các nguyên tố sau trong thành phần mẫu đã được định lượng (xem Bảng C.2).

Bảng C.2 – Thành phần nước mặt được dùng cho phép thử liên phòng thí nghiệm

Thông số	Đơn vị	Kết quả
Giá trị pH		7,95
Độ dẫn điện (25 °C)	μS/cm	528
Canxi (Ca ²⁺)	mg/l	37,3
Magie (Mg ²⁺)	mg/l	6,5
Natri (Na ⁺)	mg/l	44,4
Kali (K ⁺)	mg/l	4,5
Sắt (Fe ²⁺)	mg/l	0,30
Clo (Cl ⁻)	mg/l	62
Sunfat (SO ₄ ²⁻)	mg/l	37
Nitrat (NO ₃ ⁻)	mg/l	16,8
Hydro cacbonat (HCO ₃ ⁻)	Mmol/l	1,99

C.3 Nước thải

Mẫu nước thải dùng cho phép thử liên phòng thí nghiệm (xem Bảng B.3) được lấy từ đầu ra của trạm xử lý nước thải công nghiệp tại sông Rhine gần Leverkusen (Đức). Mẫu nước thải phải có hàm lượng SPM rất thấp (< 50 mg/l). Mẫu được làm đồng nhất và sau đó axit hoá bằng axit nitric siêu tinh khiết đến pH < 2. Các nguyên tố trong thành phần mẫu đã được định lượng (xem Bảng C.3).

Bảng C.3 – Thành phần nước thải được dùng cho phép thử liên phòng thí nghiệm

Thông số	Đơn vị	Kết quả
Giá trị pH		8,95
Độ dẫn điện (25 °C)	μS/cm	1 685
Canxi (Ca ²⁺)	mg/l	77,8
Magie (Mg ²⁺)	mg/l	11,8
Natri (Na ⁺)	mg/l	104
Kali (K ⁺)	mg/l	21,8
Sắt (Fe ²⁺)	mg/l	0,82
Clo (Cl ⁻)	mg/l	256
Sunfat (SO ₄ ²⁻)	mg/l	129
Nitrat (NO ₃ ⁻)	mg/l	25,3
Hydro cacbonat (HCO ₃ ⁻)	Mmol/l	4,62

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] ISO 3534-2 : 2006, *Statistics – Vocabulary and symbols – Part 2: Applied statistics*
- [2] TCVN 6661-1 (ISO 8466-1), *Chất lượng nước - Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê. Phần 1: Đánh giá thống kê các hàm chuẩn tuyến tính.*
- [3] ISO 5667-15, *Water quality – Sampling – Part 15: Guidance on preservation and handling of sludge and sediment samples*
- [4] ISO 13530¹⁾, *Water quality – Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis*
- [5] NOELTE, J. *ICP Emission Spectrometry – A Practical Guide*. Wiley VCH, Federal Republic of Germany Weinheim, 2003, ISBN 3-527-30672-2
- [6] WANG, T. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, In: *Ewing's Analytical instrumentation Handbook*, third edition, (ed. CAZES, J. and DEKKER, M.), New York, 2005, ISBN 0-8247-5348-8
- [7] HILL, S.J. and FISHER, A. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, In: *Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis* (ed. CULLEN, M.), Sheffield Academic Press Ltd, Sheffield, 2004, ISBN 1-84127-333-3
- [8] THOMAS, P. *Metal analysis*. In: *Chemical Analysis of Contaminated Land* (ed. THOMPSON, K. C. and NATHANAIL, C.P.), Sheffield Academic Press Ltd., Sheffield, 2003, pp. 64-99, ISBN 1-84027-334-1
- [9] MERMET, J.M. *Fundamental principles of inductively coupled plasma*. In: *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its applications* (ed. HILL, S.J.), Sheffield Academic Press Ltd, Sheffield, 2003, ISBN 1-85075-936-7
- [10] TOLDOLI, J.L., GRAS, P., HERMANDIS, V. and MORA, J. *Elemental matrix effects in ICP-AES*. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 2002, pp.142-169
- [11] WELZ, B and SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectroscopy*, Wiley VCH, Federal Republic of Germany, 1999, ISBN 3-527-28571-7
- [12] BOUMANS, P.W.J.M. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, Part 1: Methodology, Instrumentation, Performance*, Wiley, New York, 1987