

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 6197 : 2008**

**ISO 5961 : 1994**

Xuất bản lần 2

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH CADIMI BẰNG  
PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ**

*Water quality – Determination of cadimium by atomic absorption spectrometry*

**HÀ NỘI – 2008**

**Lời nói đầu**

**TCVN 6197 : 2008** thay thế TCVN 6197 : 1995.

**TCVN 6197 : 2008** hoàn toàn tương đương với ISO 5961 : 1994.

**TCVN 6197 : 2008** do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC 147 *Chất lượng nước* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## Chất lượng nước – Xác định cadimi bằng phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử

*Water quality – Determination of cadimium by atomic absorption spectrometry*

### Chương 1: Khái quát chung

#### 1.1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định hai phương pháp xác định cadimi: đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (AAS) (chương 2) và đo phổ hấp thụ nguyên tử hóa nhiệt điện (không ngọn lửa) (chương 3).

##### 1.1.1 Xác định cadimi bằng phương pháp AAS ngọn lửa không khí-axetylen

Phương pháp này được áp dụng để phân tích cadimi trong nước và nước thải khi nồng độ nằm trong khoảng từ 0,05 mg/l đến 1 mg/l. Có thể xác định được cadimi ở nồng độ cao hơn sau khi mẫu được pha loãng. Đối với nồng độ cadimi thấp hơn, cần axit hóa trước bằng axit nitric và cô đặc mẫu nước. Phương pháp có thể xác định cadimi trong các mẫu bùn và trầm tích sau khi phá mẫu bằng phương pháp thích hợp và chú ý tránh để tạo thành kết tủa.

##### 1.1.2 Xác định cadimi bằng phương pháp nguyên tử hóa nhiệt điện AAS (không ngọn lửa)

Phương pháp này thích hợp để xác định cadimi trong nước với khoảng nồng độ từ 0,3 µg/l đến 3 µg/l và thể tích phần mẫu thử là 10 µl. Có thể dùng cho những nồng độ cadimi cao hơn bằng cách pha loãng mẫu hoặc dùng thể tích phần mẫu thử nhỏ hơn. Có thể xác định cadimi trong các mẫu bùn và trầm tích sau khi phá mẫu bằng một phương pháp thích hợp.

#### 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 sửa đổi).

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

## Chương 2: Xác định cadimi bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) ngọn lửa không khí-axetylen

### 2.1 Các chất cản trở

Những ion sau không gây cản trở phương pháp khi nồng độ của chúng không vượt quá những giá trị quy định dưới đây:

Sulfat	10 000 mg/l
Clorua	10 000 mg/l
Phosphat	10 000 mg/l
Natri	10 000 mg/l
Kali	10 000 mg/l
Magiê	10 000 mg/l
Canxi	3 000 mg/l
Sắt	3 000 mg/l
Đồng	10 000 mg/l
Niken	3 000 mg/l
Coban	10 000 mg/l
Chì	10 000 mg/l
Silic	1 000 mg/l
Titan	3 000 mg/l

Hàm lượng muối tổng số trong dung dịch đo cần nhỏ hơn 15 g/l và độ dẫn điện cần thấp hơn 20 000 mS/m. Những mẫu có thành phần chưa biết cần được kiểm tra thích hợp. Ảnh hưởng của thành phần mẫu có thể được loại trừ bằng cách pha loãng mẫu hoặc được dùng phương pháp thêm chuẩn (xem 3.6.2.2).

### 2.2 Nguyên tắc

Hút mẫu đã axit hoá vào ngọn lửa không khí - axetylen của máy đo phổ hấp thụ nguyên tử. Đo nồng độ cadimi ở bước sóng 228,8 nm.

### 2.3 Thuốc thử

Chỉ dùng các loại thuốc thử tinh khiết phân tích, nước cất hoặc nước tinh khiết tương đương. Lượng cadimi trong nước được dùng để chuẩn bị mẫu trắng và chuẩn bị các dung dịch chuẩn cần phải không đáng kể so với nồng độ nhỏ nhất trong các mẫu.

**2.3.1 Axit nitric.**  $\rho = 1,40$  g/ml.

**2.3.2 Hydro peoxit.**  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30$  % (m/m)

**2.3.3 Dung dịch gốc cadimi I,  $\rho$  (Cd) = 1 000 mg/l.**

Hoà tan 1,000 g  $\pm$  0,002 g cadimi trong 10 ml axit nitric (2.3.1) và 10 ml nước (xem 2.3) trong một bình định mức dung tích 1 000 ml. Pha loãng đến vạch mức bằng nước.

Bảo quản dung dịch trong bình polyetylen hoặc thủy tinh bosilicat.

Dung dịch có thể sử dụng trong khoảng một năm.

Cũng có thể dùng dung dịch gốc sẵn có trên thị trường, có nồng độ 1,000 g/l  $\pm$  0,002 g/l cadimi.

**2.3.4 Dây dung dịch tiêu chuẩn cadimi I,  $\rho$  (Cd) = 10 mg/l.**

Dùng pipet hút 10 ml dung dịch gốc cadimi (2.3.3), cho vào bình định mức dung tích 1 000 ml, thêm 10 ml axit nitric (2.3.1) và thêm nước đến vạch.

Bảo quản dung dịch trong bình polyetylen hoặc thủy tinh bosilicat. Nếu lưu giữ ở nhiệt độ phòng, dung dịch bền ít nhất khoảng một tháng.

**CHÚ THÍCH 1** Nếu dùng pipet cỡ microlit thì có thể chuẩn bị 100 ml dung dịch tiêu chuẩn.

**2.3.5 Dung dịch xây dựng đường chuẩn cadimi**

Chuẩn bị ít nhất năm dung dịch xây dựng đường chuẩn phù hợp với những nồng độ cadimi cần phân tích.

Ví dụ như pha dãy dung dịch từ 0,05 mg/l đến 1,0 mg/l tiến hành như sau:

Dùng pipet hút 0,5 ml; 2,0 ml; 4,0 ml; 6,0 ml; 8,0 ml và 10,0 ml dung dịch chuẩn cadimi (2.3.4) và cho vào các bình định mức dung tích 100 ml.

Thêm 1 ml axit nitric (2.3.1) vào mỗi bình, rồi định mức bằng nước và lắc đều.

Các dung dịch xây dựng đường chuẩn chứa tương ứng 0,05 mg/l; 0,2 mg/l; 0,4 mg/l; 0,6 mg/l; 0,8 mg/l và 1,0 mg/l cadimi.

**2.3.6 Dung dịch thử mẫu trắng**

Dùng pipet hút 1 ml axit nitric (2.3.1) cho vào bình định mức dung tích 100 ml và pha loãng bằng nước (2.3.4) đến vạch mức.

Nếu mẫu được xử lý trước bằng phá mẫu thì dung dịch thử mẫu trắng cũng phải xử lý đúng như vậy (xem 2.5.2).

**2.3.7 Dung dịch đặt điểm "không" cho máy**

Dùng nước (2.3.4) làm dung dịch đặt điểm "không". Cũng có thể dùng dung dịch thử mẫu trắng (2.3.6) để đặt điểm "không" nếu nồng độ cadimi của nó thấp đến mức có thể bỏ qua.

## 2.4 Thiết bị, dụng cụ

Tất cả dụng cụ thủy tinh trước khi dùng phải được rửa bằng axit nitric ẩm, loãng khoảng 2 mol/l (ví dụ có thể ngâm 24 h), rồi tráng kỹ bằng nước (2.3). Cần kiểm tra sự nhiễm bẩn cadimi tiềm ẩn ở từng đầu pipet và các bình chứa plastic bằng phép thử mẫu trắng (xem 2.6.1).

Sử dụng các dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường và:

**2.4.1 Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử**, có trang bị bộ phận hiệu chỉnh nền và nguồn bức xạ dùng để xác định cadimi, vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

**2.4.2 Nguồn cấp không khí và axetylen**. Cần phải tuân thủ mọi hướng dẫn về an toàn của nhà sản xuất. Áp suất axetylen dư trong bình chứa ít nhất phải là  $5 \times 10^5$  Pa.

**2.4.3 Đầu đốt axetylen - không khí**

**2.4.4 Bình định mức** dung tích 10 ml, 100 ml, và 1 000 ml.

**2.4.5 Pipet**, dung tích danh định 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml, 6 ml, 8 ml, 10 ml, 20 ml, 30 ml và 40 ml.

**2.4.6 Pipet microlit hoặc thiết bị pha loãng**.

**2.4.7 Cốc**, dung tích 250 ml.

**2.4.8 Dụng cụ đốt nóng**, ví dụ bếp điện.

**2.4.9 Thiết bị lọc màng**, cỡ lỗ 0,45  $\mu\text{m}$ , được rửa kỹ bằng axit nitric loãng và tráng bằng nước.

## 2.5 Lấy mẫu và xử lý mẫu

Xem TCVN 6663-3 : 2008 (ISO 5667-3 : 2003).

### 2.5.1 Lấy mẫu

Lấy mẫu vào các bình polyetylen hoặc thủy tinh bosilicat đã được làm sạch trước bằng axit nitric và nước.

### 2.5.2 Xử lý sơ bộ mẫu và chuẩn bị dung dịch mẫu

#### 2.5.2.1 Xử lý sơ bộ mẫu để xác định hàm lượng cadimi hoà tan

Sau khi lấy mẫu (2.5.1), lọc mẫu càng sớm càng tốt qua màng lọc có cỡ lỗ 0,45  $\mu\text{m}$ .

Để ổn định dịch lọc, cần thêm axit nitric (2.3.1) vào mỗi lít mẫu nước để  $\text{pH} < 2$ , ví dụ 10 ml. Nếu cần thêm axit để đảm bảo  $\text{pH} < 2$ .

#### 2.5.2.2 Xử lý sơ bộ mẫu để xác định cadimi sau khi vô cơ hoá

Sau khi lấy mẫu, axit hoá mẫu càng sớm càng tốt bằng cách thêm 1 ml axit nitric (2.3.1) cho một lít mẫu; nếu cần thì tăng lượng axit để đảm bảo  $\text{pH} < 2$ .

Trộn đều mẫu, lắc mạnh

Lấy 100 ml mẫu đã đông nhất cho vào cốc dung tích 250 ml. Thêm 1 ml axit nitric (2.3.1) và 1 ml hydro peoxit (2.3.2).

Cô mẫu trên bếp cho đến khi còn khoảng 0,5 ml.

Chú ý không được cô mẫu đến khô kiệt.

Nếu mẫu nước bị nhiễm bẩn nặng bởi các chất hữu cơ, có thể lặp lại việc thêm hydro peoxit (chú ý).

Hoà tan phần còn lại trong 1 ml axit nitric (2.3.1) và một ít nước, chuyển định lượng mẫu vào bình định mức dung tích 100 ml và pha loãng đến vạch bằng nước.

Nếu dùng thể tích mẫu khác với thể tích đã nêu thì cần chọn dụng cụ và điều chỉnh lượng thuốc thử theo tỷ lệ thể tích tương ứng.

Nếu không cần phá mẫu mà vẫn định lượng được cadimi chính xác thì chỉ cần axit hoá mẫu nước.

## 2.6 Cách tiến hành

Trước khi đo cần điều chỉnh các thông số của máy đo phổ (2.4.1) theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Tối ưu hoá mọi điều kiện cho ngọn lửa.

Đặt điểm "không" cho máy bằng cách hút dung dịch dùng để đặt điểm không (2.3.7) vào ngọn lửa.

### 2.6.1 Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng với dung dịch thử mẫu trắng (2.3.6) đồng thời khi đo mẫu, sử dụng cùng quy trình và lượng thuốc thử như khi lấy mẫu và xác định, nhưng thay phần mẫu thử bằng nước (2.3).

### 2.6.2 Dụng đường chuẩn

Lập đường chuẩn bằng cách lần lượt đo độ hấp thụ, dãy dung dịch xây dựng đường chuẩn (2.3.5) theo thứ tự nồng độ tăng dần.

Sau mỗi lần đo từng dung dịch xây dựng đường chuẩn, kiểm tra lại điểm "không" với dung dịch dùng để đặt điểm "không" (2.3.7).

### 2.6.3 Đo phần mẫu thử

Tiếp tục vừa đo dung dịch thử mẫu trắng (2.6.1) và đo các dung dịch mẫu (2.5.2) và ghi độ hấp thụ của chúng.

Sau mỗi loạt đo, ít nhất là sau 10 đến 20 phép đo, cần phải đo lại dung dịch thử mẫu trắng và một dung dịch xây dựng đường chuẩn có nồng độ ở khoảng giữa đường chuẩn để kiểm tra sự phù hợp của đường chuẩn.

Nếu hàm lượng cadimi trong dung dịch đo vượt quá thang chuẩn thì pha loãng dung dịch đo bằng dung dịch thử mẫu trắng.

## 2.7 Đánh giá kết quả

### 2.7.1 Tính toán

Lập hàm chuẩn theo phương pháp hồi quy tuyến tính dựa trên các kết quả thu được từ phép đo dãy dung dịch xây dựng đường chuẩn.

Tính nồng độ cadimi trong mẫu nước  $\rho$  (Cd) bằng miligam trên lít, theo công thức sau:

$$\rho(Cd) = \frac{(A_1 - A_0) \times V_1}{b \times V_2}$$

Trong đó:

- $A_0$  là độ hấp thụ quang của dung dịch thử mẫu trắng;
- $A_1$  là độ hấp thụ quang của dung dịch đo;
- $b$  là độ dốc của đường chuẩn theo 2.6.2, tính bằng lít trên miligam;
- $V_1$  là thể tích của dung dịch đo, tính bằng millilit;
- $V_2$  là thể tích của phần mẫu nước dùng để chuẩn bị dung dịch đo, tính bằng millilit.

Nếu có những bước pha loãng khác với các điều nêu ở trên thì cần phải tính đến trong khi tính toán.

### 2.7.2 Thể hiện kết quả

Các giá trị cần được làm tròn chính xác đến 0,01 mg/l.

VÍ DỤ

Cadimi (Cd): 0,07 mg/l

Cadimi (Cd): 0,41 mg/l

## 2.8 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần bao gồm những thông tin sau.

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Nhận dạng đầy đủ về mẫu nước;
- c) Thể hiện kết quả, theo 2.7.2;
- d) Chi tiết về xử lý sơ bộ mẫu, nếu có;
- e) Những sai khác với quy trình này và mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm.

## 2.9 Độ chụm

Xem Bảng 1



Bảng 1 – Dữ liệu về độ chụm

TT mẫu	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> <sub>0</sub> %	<i>x</i> mg/l	$\bar{x}$ mg/l	$\sigma_x$ mg/l	VC %	$\sigma_R$ mg/l	VC <sub>R</sub> %	WFR %	Thích hợp cho
A <sup>1) 2)</sup>	23	63	0	0,113	0,118	0,0097	8,2	0,0058	5,0	104,1	
B <sup>3) 4)</sup>	23	60	5	0,563	0,587	0,0309	5,3	0,0092	1,6	104,3	
C <sup>5) 6)</sup>	23	63	0	0,968	1,008	0,0733	7,3	0,0121	1,2	104,1	
			%	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	%	%	
D <sup>4) 5)</sup>	52	133	2	0,91	1,292	0,3196	24,7	0,0830	6,4	141,9	Cả hai phương pháp <sup>5)</sup>
	22	55	2	0,91	1,148	0,2704	23,5	0,0483	4,2	126,2	Phương pháp 3.6.2.1
	17	45	0	0,91	1,363	0,3568	26,2	0,1159	8,5	149,8	Phương pháp thêm: thủ công
	13	31	11	0,91	1,39	0,1718	12,4	0,0643	4,6	152,7	Phương pháp thêm: tự động
E <sup>4) 5)</sup>	52	136	0	2,70	2,96	0,6399	21,6	0,2663	9,0	109,6	Cả hai phương pháp <sup>5)</sup>
	22	56	0	2,70	2,78	0,6318	22,8	0,1994	7,2	102,9	Phương pháp 3.6.2.1
	17	40	11	2,70	2,99	0,3445	11,5	0,1951	6,5	110,7	Phương pháp thêm: thủ công
	13	35	0	2,70	3,22	0,5592	17,4	0,1583	4,9	119,2	Phương pháp thêm: tự động
F <sup>4) 6)</sup>	53	135	7	16,2	18,34	3,3487	18,3	1,4208	7,7	113,2	Cả hai phương pháp <sup>5)</sup>
	23	56	11	16,2	17,14	2,2328	13,0	0,7567	4,4	105,8	Phương pháp 3.6.2.1
	17	43	7	16,2	18,33	3,9697	21,7	1,4976	8,2	113,1	Phương pháp thêm: thủ công
	13	33	8	16,2	20,17	3,1077	15,4	1,3096	6,5	124,5	Phương pháp thêm: tự động
<i>l</i> là số phòng thí nghiệm tham gia							$\sigma_x$ là độ lệch chuẩn lặp lại				
<i>n</i> là số lượng các giá trị							VC <sub>x</sub> là hệ số biến thiên lặp lại				
<i>n</i> <sub>0</sub> là phần trăm số liệu bị loại bỏ							$\sigma_R$ là độ lệch chuẩn tái lập				
<i>x</i> là giá trị thực							VC <sub>R</sub> là hệ số biến thiên tái lập				
$\bar{x}$ là giá trị trung bình							WFR là hiệu suất phát hiện				
1) Phương pháp AAS ngọn lửa không khí - axetylen 2) Nước thải công nghiệp với mức ô nhiễm nhẹ. 3) C: nước uống đã thêm chuẩn. 4) Phương pháp AAS nguyên tử hóa nhiệt điện. 5) "Cả hai phương pháp" nghĩa là phương pháp thêm thủ công và thêm tự động đều tính đến trong tính toán. 6) F: nước cất đã thêm chuẩn.											

### Chương 3: Xác định cadimi bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử hóa nhiệt điện (không ngọn lửa)

#### 3.1 Cản trở

Các ion sắt, đồng, niken, coban và chì không gây cản trở nếu chúng có mặt riêng rẽ với những nồng độ không quá 100 mg/l

Natri, kali, canxi, magiê, sulfat, clorua ở nồng độ dưới 1 000 mg/l không gây cản trở.

Nếu các ion nêu trên cùng tồn tại đồng thời trong dung dịch thì chúng có thể làm tăng hoặc giảm tín hiệu đo thậm chí khi chúng ở những nồng độ rất thấp. Một vài ion khác gây cản trở ngay ở những nồng độ rất thấp. Bởi vậy nên dùng phương pháp thêm chuẩn để xây dựng đường chuẩn và để phân tích những mẫu có thành phần chưa biết. Ảnh hưởng cản trở gây ra do hấp thụ nên có thể được loại bỏ bằng cách áp dụng hệ thống bổ chính nền.

#### 3.2 Nguyên tắc

Bơm mẫu đã axit hoá vào cuvet điện bằng graphit của máy đo phổ hấp thụ nguyên tử nguyên tử hóa nhiệt điện. Đo độ hấp thụ ở bước sóng 288,8 nm. Dùng kỹ thuật thêm chuẩn nếu cần.

#### 3.3 Thuốc thử

Yêu cầu về độ tinh khiết của các thuốc thử đã nêu ở 2.3.

**3.3.1 Axit nitric,**  $\rho = 1,40$  g/ml.

**3.3.2 Hydro peoxit,**  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$  (m/m).

**3.3.3 Dung dịch gốc cadimi I,**  $\rho(\text{Cd}) = 1\,000$  mg/l.

Xem 2.3.3.

**3.3.4 Dung dịch gốc cadimi II,**  $\rho(\text{Cd}) = 10$  mg/l.

Xem 2.3.4.

**3.3.5 Dung dịch tiêu chuẩn cadimi II,**  $\rho(\text{Cd}) = 100$   $\mu\text{g/l}$ .

Dùng pipet hút 10,0 ml dung dịch gốc cadimi II (3.3.4) cho vào bình định mức dung tích 1 000 ml, thêm 10 ml axit nitric (3.3.1) và pha loãng đến vạch mức bằng nước.

Bảo quản dung dịch trong bình polyetylen hoặc bình thủy tinh bosilicat. Chuẩn bị dung dịch này ngay trước khi dùng.

**3.3.6 Dung dịch tiêu chuẩn cadimi III,**  $\rho(\text{Cd}) = 5$   $\mu\text{g/l}$ .

Dùng pipet hút 50 ml dung dịch chuẩn cadimi II (3.3.5) cho vào bình định mức dung tích 1 000 ml, thêm 10 ml axit nitric (3.3.1) và pha loãng tới vạch mức (2.3)

Bảo quản dung dịch trong bình polyetylen hoặc bình thủy tinh bosilicat. Chuẩn bị dung dịch này ngay trước khi dùng.

### 3.3.7 Dây dung dịch xây dựng đường chuẩn cadimi

Từ dung dịch tiêu chuẩn cadimi II (3.3.5) chuẩn bị ít nhất năm dung dịch xây dựng đường chuẩn phù hợp với những nồng độ cadimi cần phân tích.

Ví dụ, pha dây dung dịch từ 0,3 µg/l đến 3 µg/l cadimi tiến hành như sau:

Dùng pipet hút lần lượt 0,3 ml; 1,0 ml; 1,7 ml; 2,4 ml và 3,0 ml dung dịch tiêu chuẩn cadimi II (3.3.5) cho vào năm bình định mức dung tích 100 ml.

Thêm vào mỗi bình 1 ml axit nitric (3.3.1) pha loãng đến vạch mức bằng nước và lắc đều.

Các dung dịch xây dựng đường chuẩn tương ứng chứa 0,3 µg/l; 1,0 µg/l; 1,7 µg/l; 2,4 µg/l và 3,0 µg/l cadimi.

Chuẩn bị các dung dịch xây dựng đường chuẩn ngay trước khi dùng.

### 3.3.8 Dung dịch thử mẫu trắng

Dùng pipet hút 1 ml axit nitric (3.3.1) cho vào bình định mức dung tích 100 ml và pha loãng đến vạch mức bằng nước.

Nếu mẫu được xử lý sơ bộ bằng phá mẫu thì dung dịch trắng cũng phải được làm đúng như vậy (xem 2.5.2).

### 3.3.9 Dung dịch đặt điểm "không"

Dùng nước (2.3) làm dung dịch đặt điểm "không". Cũng có thể dùng dung dịch thử mẫu trắng (3.3.8) để đặt điểm "không" nếu nồng độ cadimi của nó thấp ở mức có thể bỏ qua.

### 3.3.10 Các dung dịch dùng làm giảm ảnh hưởng của các chất cản trở (xem [2] trong phụ lục A)

Hoà tan 1,0 g bột paladi trong 3 ml axit nitric (2.3.1) và 20 ml axit clohydric ( $\rho = 1,19$  g/ml) khi đun nóng rồi pha loãng đến 100 ml bằng nước.

Hoà tan 10 g amoni nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) trong nước, pha loãng thành 100 ml bằng nước.

#### 3.3.10.1 Dung dịch dùng cho mẫu nước có độ muối cao

Trộn hai thể tích bằng nhau dung dịch paladi và dung dịch amoni nitrat (xem 3.3.10)

10 µl dung dịch hỗn hợp này chứa 50 µg Pd và 500 µg  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

#### 3.3.10.2 Dung dịch dùng cho mẫu nước ít bị ô nhiễm

Trộn 15 ml dung dịch paladi và 15 ml dung dịch amoni nitrat trong bình định mức dung tích 100 ml rồi pha loãng đến vạch mức bằng nước.

10 µl dung dịch hỗn hợp này chứa 15 µg paladi (Pd) và 150 µg  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

### 3.4 Thiết bị, dụng cụ

Xem 2.4 về làm sạch dụng cụ thủy tinh.

Các dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường và:

**3.4.1 Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử, có trang bị bộ phận hiệu chỉnh nền và nguồn bức xạ để xác định cadimi.**

**3.4.2 Lò graphit có bộ kiểm soát**

**3.4.3 Cuvet graphit được phủ lớp chịu nhiệt và có bề gá.**

CHÚ THÍCH 2 Nếu không thấy các yếu tố cản trở thì sử dụng cuvet thông thường.

**3.4.4 Nguồn cấp khí argon**

**3.4.5 Các thiết bị khác (xem 2.4)**

CHÚ THÍCH 3 Để đạt độ chính xác cao, nên dùng một bộ phận bơm mẫu tự động.

### 3.5 Lấy mẫu và xử lý sơ bộ mẫu

Tiến hành như quy định nêu trong 2.5.

### 3.6 Cách tiến hành

Trước khi đo cần điều chỉnh các thông số của máy đo phổ hấp thụ nguyên tử (3.4.1) theo hướng dẫn của nhà sản xuất

Đạt điểm "không" cho máy bằng dung dịch đạt điểm "không" (3.3.9)

#### 3.6.1 Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng với dung dịch thử mẫu trắng đồng thời khi đo mẫu, dùng cùng quy trình, lượng thuốc thử như khi lấy mẫu và xác định, nhưng thay phần mẫu thử bằng nước

#### 3.6.2 Dụng cụ chuẩn và xác định

Trước khi đo mỗi loạt mẫu, cần chuẩn bị ít nhất năm dung dịch xây dựng đường chuẩn bao trùm khoảng nồng độ cần xác định từ dung dịch tiêu chuẩn cadimi II (3.3.5)

##### 3.6.2.1 Đo trực tiếp

Chỉ dùng cách đo trực tiếp khi các yếu tố cản trở như đã nêu ở 3.1 có thể bỏ qua. Nếu không, phải dùng phương pháp thêm chuẩn như nêu ở 3.6.2.2.

Đo độ hấp thụ hay độ hấp thụ tích phân (diện tích pic) của các dung dịch xây dựng đường chuẩn (3.3.7), dung dịch thử mẫu trắng (3.3.8) và dung dịch mẫu (xem 2.5.2) theo hướng dẫn của nhà sản xuất máy.

Trước khi đo, bơm 10 µl dung dịch làm giảm ảnh hưởng của các chất cản trở (3.3.10.2 hoặc 3.3.10.1 tùy thuộc vào loại mẫu nước) và dung dịch mẫu vào lò graphit (3.4.2).

Mỗi dung dịch đo ít nhất hai lần để phát hiện những kết quả bất thường.

### 3.6.2.2 Quy trình khi dùng phương pháp thêm chuẩn

Tiến hành như mô tả ở trong 3.6.2.2.1 hoặc 3.6.2.2.2.

**CHÚ THÍCH 4** Quy trình này cho phép làm giảm bớt được ảnh hưởng cản trở của thành phần dung dịch trong nhiều trường hợp, loại trừ được nhiều sai số khác mà hàm lượng cadimi, kể cả dung dịch mẫu đã thêm, vẫn nằm trong khoảng tuyến tính của đường chuẩn.

#### 3.6.2.2.1 Thêm thủ công

Dùng 4 bình định mức dung tích 10 ml, lấy vào mỗi bình 0,10 ml axit nitric (3.3.1) và 5,0 ml dung dịch mẫu (2.5.2).

Thêm nước vào bình thứ nhất đến vạch mức; thêm 0,05 ml dung dịch tiêu chuẩn cadimi (3.3.5) vào bình thứ hai; 0,1 ml vào bình thứ ba; 0,15 ml vào bình thứ tư. Pha loãng đến vạch mức bằng nước.

Quy trình này cho ba dung dịch mẫu đã thêm chuẩn.

Nếu hàm lượng cadimi ở một trong ba bình dung dịch mẫu đã thêm chuẩn vượt quá 3 µg/l thì cần phải làm lại cả bốn bình với thể tích mẫu nhỏ hơn. Điều này cần phải tính đến khi tính toán kết quả.

Tiến hành giống như trên với dung dịch thử mẫu trắng (3.3.8), cũng dùng bốn bình và cũng thêm dung dịch tiêu chuẩn cadimi như trên.

Quy trình này cho ba dung dịch thử mẫu trắng đã thêm chuẩn.

**CHÚ THÍCH 5** Thêm như trên tương ứng với việc tăng nồng độ cadimi lên 1 µg/l với thể tích thêm 0,05 ml, 2 µg/l với thể tích thêm 0,1 ml, và 3 µg/l với thể tích thêm 0,15 ml vào 5 ml mẫu và dung dịch thử mẫu trắng. Vì mức bằng nước nên không cần chú ý đến hệ số pha loãng trong tính toán.

Đo độ hấp thụ của các dung dịch mẫu đã thêm chuẩn, mẫu thêm, dung dịch thử mẫu trắng đã thêm chuẩn như nêu ở (3.6.2.1).

Mỗi dung dịch đo ít nhất hai lần.

#### 3.6.2.2.2 Thêm tự động

Đặt dung dịch đo (mẫu đã xử lý sơ bộ 2.5.2), dung dịch tiêu chuẩn cadimi III (3.3.6), dung dịch thử mẫu trắng (3.3.8), dung dịch dùng đặt điểm "không" (3.3.9) và dung dịch làm giảm ảnh hưởng chất cản trở (3.3.10) vào thiết bị lấy mẫu tự động.

Cài đặt chương trình theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị để các dung dịch sau được bơm vào lò graphit (3.4.2).

## TCVN 6197 : 2008

- 10 µl dung dịch đo, 10 µl dung dịch đặt điểm "không", 10 µl dung dịch làm giảm ảnh hưởng chất cản trở;
- 10 µl dung dịch đo, 2 µl dung dịch tiêu chuẩn cadimi III, 8 µl dung dịch đặt điểm "không", 10 µl dung dịch làm giảm ảnh hưởng chất cản trở.
- 10 µl dung dịch đo, 4 µl dung dịch tiêu chuẩn cadimi III, 6 µl dung dịch đặt điểm "không", 10 µl dung dịch làm giảm ảnh hưởng chất cản trở.
- 10 µl dung dịch đo, 6 µl dung dịch tiêu chuẩn cadimi III, 4 µl dung dịch đặt điểm "không", 10 µl dung dịch làm giảm ảnh hưởng chất cản trở.

Xử lý dung dịch thử mẫu trắng như dung dịch đo.

Thêm như trên tương ứng với với thêm 1 µg/l, 2 µg/l, 3 µg/l cadimi vào dung dịch đo và dung dịch thử mẫu trắng.

Nồng độ của các dung dịch đo và dung dịch thử mẫu trắng có thể đọc trực tiếp trên máy.

### 3.7 Xác định

#### 3.7.1 Xác định trực tiếp

Xem 2.7, chỉ khác là nồng độ được tính bằng microgam trên lít.

#### 3.7.2 Xác định theo phương pháp thêm chuẩn

Vẽ đồ thị với các giá trị đo hấp thụ của các dung dịch mẫu, dung dịch mẫu đã thêm chuẩn đặt trên trục tung, nồng độ cadimi tương ứng đặt trên trục hoành.

Đường thẳng đi qua ba điểm sẽ cắt trục hoành ở chiều âm. Điểm cắt này cho biết nồng độ cadimi trong dung dịch mẫu. Hiệu số của hai nồng độ là nồng độ cadimi trong mẫu nước. Cũng làm như vậy với các dung dịch thử mẫu trắng, dung dịch thử mẫu trắng đã thêm chuẩn.

CHÚ THÍCH 6 Có thể đánh giá kết quả dùng phương pháp hồi quy tuyến tính.

### 3.8 Biểu thị kết quả

Các giá trị cần phải làm tròn đến 0,1 µg/l nhưng không quá hai con số có nghĩa.

VÍ DỤ Cadimi (Cd): 0,7 µg/l

Cadimi (Cd) 1,3 µg/l

### 3.9 Báo cáo kết quả

Xem 2.8.

### 3.10 Độ chụm

Xem Bảng 1.

**Phụ lục A**

(tham khảo)

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] Welz, B. Atomic Absorption Spectrometry. Verlag, Chemie, Weinheim (1983).
- [2] Yin, X, Schlemmer, G, and Welz, B. Cadmium Determination in Biological Material Using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Palladium Nitrate-Ammonium Nitrate modifier, J.Amer. Chem.Soc., **59** (1987), pp. 1462 - 1446.
-