

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6665 : 2000

ISO 11885 : 1996

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH 33 NGUYÊN TỐ BẰNG
PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ PLASMA**

*Water quality – Determination of 33 elements by inductively coupled plasma
atomic emission spectroscopy*

HÀ NỘI -2000

Lời nói đầu

TCVN 6665 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO 11885 : 1996.

TCVN 6665 : 2000 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, Công nghệ và Môi trường ban hành.

Chất lượng nước – Xác định 33 nguyên tố bằng phổ phát xạ nguyên tử plasma

Water quality - Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Lĩnh vực áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp để xác định các nguyên tố tan, không tan hoặc tổng số trong nước thô, nước có thể uống được, nước thải sau đây:

Nhôm, antimon, asen, bari, berili, bismut, bo, cadimi, canxi, crom, coban, đồng, sắt, chì, liti, magiê, mangan, molipden, niken, phospho, kali, selen, silic, bạc, natri, stronti, lưu huỳnh, thiếc, titan, vonfram, vanadi, kẽm, zirconi.

Bảng 1 liệt kê các nguyên tố này cùng độ dài sóng và giới hạn phát hiện với sự hoá sương thông thường. Giới hạn phát hiện thực tế phụ thuộc vào mẫu, và thành phần mẫu thay đổi nên giới hạn này cũng có thể thay đổi.

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

1.2 Cản trở

Bảng 2 trình bày các nguyên tố và những cản trở hay gặp nhất ở các độ dài sóng được đề nghị để phân tích.

Một số loại hiệu ứng cản trở có thể tham gia vào sự không đúng đắn khi xác định các nguyên tố ở dạng vết. Chúng có thể tóm tắt như sau.

- a) Nhiễu phổ, được phân loại ra như:

TCVN 6665 : 2000

1) trùng vạch phổ bởi các nguyên tố khác; loại nhiễu này có thể loại trừ bằng cách hiệu chỉnh số liệu thô bằng máy tính;

2) trùng băng phổ phân tử; loại nhiễu này có thể khắc phục bằng cách chọn sóng.

Có thể quét sóng để tìm ra những nhiễu phổ tiềm ẩn nếu có thiết bị thích hợp.

b) Nhiễu nền, được phân loại ra như:

1) nhiễu nền do các hiện tượng tự nhiên liên tục hoặc kết hợp;

2) nhiễu nền do ánh sáng tán xạ của vạch phát xạ của các nguyên tố ở nồng độ cao.

Nhiễu nền thường được loại trừ bằng cách hiệu chỉnh nền ở sát vạch phân tích.

Bảng 1 - Bước sóng được khuyến nghị và giới hạn phát hiện điển hình

Nguyên tố	Bước sóng nm	Giới hạn phát hiện mg/l	Nguyên tố	Bước sóng nm	Giới hạn phát hiện mg/l					
Ag	328,068	0,02	Mo	202,030	0,03					
	338,289	0,02		204,598	0,05					
Al	308,215	0,1	Na	589,592	0,1					
	396,152	0,1		588,995	0,02					
	167,08	0,04		330,273	0,02					
As	193,696	0,1	Ni	231,604						
	197,197	0,1								
	189,042	0,08	P	178,287	0,5					
B	208,959	0,005		213,618	0,1					
	249,678	0,006		214,914	0,1					
	247,773	0,01		177,428	0,5					
Ba	233,527	0,004	Pb	220,353	0,2					
				283,306	0,07					
	455,403	0,002	S	182,036	0,5					
	493,409	0,003		180,669	0,5					
	313,042	0,002		Sb	206,833	0,1				
	234,861	0,005			217,581	0,1				
313,107		Se	196,026	0,1						
Bi	223,061		0,04	203,985	0,1					
	306,772	0,08	Si	251,611	0,02					
Ca	315,887	0,1		212,412	0,02					
	317,933	0,01		288,158	0,03					
	393,366	0,002		Sn	235,848	0,1				
Cd	214,438	0,01	189,980		0,1					
	226,502	0,01	Sr	407,771	0,0005					
	228,802	0,01		421,552	0,01					
Co	228,616	0,01		460,733	0,1					
			Cr	205,552	0,01	Ti	334,941	0,005		
							267,716	0,01	336,121	0,01
							283,563	0,01	337,280	0,01
284,325	0,01	368,520					0,01			
Cu	324,754	0,01	V	290,882	0,01					
	327,396	0,01		292,402	0,01					
Fe	259,940	0,02		310,230	0,01					
				238,20	0,01					
				311,071	0,01					
K	766,490	2	W	207,911	0,03					
	769,90			209,860	0,06					
Li	460,286	0,9		239,709	0,06					
	670,784	0,002		222,589	0,06					
				202,998	0,06					
Mg	279,079	0,03		Zn	206,191	0,01				
	279,553	0,0005	213,856		0,005					
	285,213	0,001	Zr	343,823	0,01					
Mn	257,610	0,002		354,262	0,05					
	293,306	0,02		339,198						

Bảng 2 - Nhiễm phổ

Nguyên tố	Bước sóng nm	Các nguyên tố gây nhiễu	Nguyên tố	Bước sóng nm	Các nguyên tố gây nhiễu
Ag	328,068 338,289	Cr	Mo	202,030 204,598	Al, Fe
Al	308,215 396,152 167,08	Mn, V, Fe Mo, Cu Fe	Na	589,592 588,995 330,273	Ar
As	193,696 197,197 189,042	Fe, Al Fe, Al Al	Ni	231,604	Co
B	208,959 249,678 247,773	Al, Mo Fe, Cr Fe	P	178,287 213,618 214,914 177,428	I Cu, Fe, Mo, Zn Cu, Al, Mg Cu
Ba	233,527 455,403 493,409 313,042 234,861 313,107	Fe, V V Fe	Pb	220,353 283,306	Al, Co, Ti
Bi	223,061 306,772	Cu Fe, V	S	182,036 180,669	Cr, Mo Ca
Ca	315,887 317,933 393,366	Co Fe, V	Sb	206,833 217,581	Cr, Mg, Co, Mn
Cd	214,438 226,502 228,802	Fe Fe As, Co	Se	196,026 203,985	
Co	228,616	Ti	Si	251,611 212,412 288,158	
Cr	205,552 267,716 283,563 284,325	Fe, Mo Mn, V Fe, Mo Fe	Sn	235,848 189,980	Mo, Co
Cu	324,754 327,396	Ti, Fe	Sr	407,771 421,552 460,733	
Fe	259,940 238,20	Co	Ti	334,941 336,121 337,280 368,520	Ca, Cr, Si
K	766,490 769,90	Mg, Ar	V	290,882 292,402 310,230 311,071	Co, Cr Fe, Mo Fe, Mo, Cr Fe, Mn, Ti, Cr
Li	460,286 670,784	Fe	W	207,911 209,860 239,709 222,589 202,998	Cu
Mg	279,079 279,553 285,213	Fe	Zn	206,191 213,856	Cr Cu, Ni, Fe
Mn	257,610 293,306	Fe, Mo, Cr Al, Fe	Zr	343,823 354,262 339,198	

Những cản trở vật lý được xem như hiệu ứng liên kết với dạng sương của mẫu và quá trình vận chuyển. Sự thay đổi độ nhớt và sức căng bề mặt có thể gây sai số đáng kể, nhất là khi mẫu chứa chất rắn hoà tan ở nồng độ lớn và/hoặc axit. Loại cản trở này được giảm đi nếu pha loãng mẫu và/hoặc dùng phương pháp thêm chuẩn.

Những cản trở hoá học đặc trưng bởi sự tạo thành hợp chất phân tử, hiệu ứng ion hoá và hiệu ứng chất tan bay hơi. Loại cản trở này được khắc phục bằng tạo đệm thành phần mẫu và bằng phương pháp thêm chuẩn (xem 8.1.3.2).

Khi gặp mẫu mới hoặc mẫu có thành phần bất thường, cần làm một loạt phép thử trước khi thông báo nồng độ các nguyên tố cần phân tích. Khi nghiên cứu thành phần mẫu mới, những phép thử so sánh có thể được làm với kỹ thuật phân tích khác, như đo phổ hấp thụ nguyên tử.

– Nếu nồng độ chất cần phân tích lớn (ít nhất là 10 x giới hạn phát hiện của máy sau khi pha loãng) thì kết quả phân tích phải nằm trong khoảng 5% 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). Nếu không, cản trở vật lý, hoá học có thể đã xảy ra.

Hiệu chuẩn bằng thêm chuẩn (xem 8.1.3.2) – Thêm một lượng vào lần xác định đầu ít nhất 10 x giới hạn phát hiện của máy (lớn nhất là 100 x) cần phải tìm được 90% đến 110%, 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. Cản trở này có thể được khắc phục bằng cách dùng phương pháp thêm chuẩn.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3: 1994), chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

3 Định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, những định nghĩa sau đây được áp dụng :

3.1 Kim loại hoà tan

Những kim loại trong mẫu nước đi qua màng lọc 0,45 µm.

3.2 Kim loại hạt

Những kim loại trong mẫu nước bị giữ bởi màng lọc 0,45 µm.

3.3 Kim loại tổng số

Nồng độ kim loại được xác định trên mẫu không lọc và sau khi phá (xem 8.1.3), hoặc tổng kim loại hoà tan (xem 8.1.1) và kim loại dạng hạt (xem 8.1.2).

3.4 Giới hạn phát hiện của máy

Nồng độ chất phân tích gây ra tín hiệu gấp ba lần độ lệch chuẩn của một loạt mười phép đo lặp lại tín hiệu dung dịch trắng ở cùng độ dài sóng.

3.5 Độ nhạy

Độ dốc của đường quan hệ giữa cường độ tín hiệu phát xạ và nồng độ mẫu.

3.6 Chuẩn kiểm tra máy

Tiêu chuẩn đa nguyên tố đã biết nồng độ được chuẩn bị bởi người phân tích để kiểm tra hiệu quả của máy hàng ngày (xem 5.7).

3.7 Mẫu kiểm tra cản trở

Dung dịch chứa nguyên tố phân tích và nguyên tố cản trở đã biết nồng độ, dùng để kiểm tra đường nền và hệ số hiệu chỉnh giữa các nguyên tố.

3.8 Kiểm tra hiệu chuẩn độc lập

Dung dịch có nguồn gốc từ ngoài, có nồng độ đã biết, dùng để kiểm tra tiêu chuẩn hiệu chuẩn.

3.9 Chuẩn đối chứng

Các dung dịch tiêu chuẩn đã biết nồng độ, được dùng bởi người phân tích để chuẩn hoá máy (thí dụ xây dựng đường chuẩn).

3.10 Khoảng động học tuyến tính

Khoảng nồng độ mà trên khoảng đó tín hiệu phân tích vẫn tuyến tính.

3.11 Dung dịch thuốc thử trắng

Nước loại ion, cùng chứa thành phần axit như dung dịch chuẩn, được dùng trong suốt quá trình phân tích.

3.12 Dung dịch trắng hiệu chuẩn

Nước loại ion, được axit hoá bằng axit nitric hoặc axit clohydric.

3.13 Phương pháp thêm chuẩn

Kỹ thuật phân tích gồm việc dùng dung dịch chưa biết nồng độ và dung dịch chưa biết nồng độ được thêm vào một lượng chuẩn phân tích đã biết (xem 8.1.3.2)

3.14 Mẫu kép

Phân tích hai thành phần của một mẫu

4 Nguyên tắc

Cơ sở của phương pháp là đo phát xạ nguyên tử 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 nguyên tử đặc trưng được tạo ra nhờ plasma (ICP). Phổ này được phân giải nhờ máy đo phổ cách tử và cường độ vạch được detector giám sát. Tín hiệu từ detector được máy tính xử lý và kiểm tra. Dùng kỹ thuật hiệu chỉnh nền để hiệu chỉnh khi xác định các nguyên tố vết.

5 Thuốc thử

Cảnh báo – Độc tính của mỗi thuốc thử dùng trong phương pháp này còn chưa được biết chính xác; cho nên mỗi thuốc thử đều được xem như rất độc. Hạn chế tiếp xúc với các thuốc thử.

Axit là chất ăn mòn và gây bỏng. Cần mặc áo choàng, đi găng và đeo kính khi làm việc với axit.

Khói độc gây ra bởi axit nitric. Luôn tiến hành phân huỷ mẫu cũng như thêm axit vào mẫu trong tủ hút.

Khí bay ra từ plasma cần được hút bằng tủ hút tốt.

5.1 Những yêu cầu chung

Chú thích – Các dung dịch gốc tiêu chuẩn có thể mua hoặc pha chế từ các chất siêu tinh khiết.

Hàm lượng của các chất cần xác định trong nước và trong thuốc thử cần rất nhỏ so với nồng độ cần xác định.

Các muối cần sấy khô 1h ở 105°C trừ trường hợp đã chỉ rõ.

5.2 Axit nitric, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$

5.3 Hydro peroxit, H_2O_2 , 30%

Chú ý – Khi xác định phospho cần chú ý đến sự ổn định của hydro peroxit (H_2O_2) với axit phosphoric (H_3PO_4)

5.4 Axit sunfuric, $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$

5.5 Axit clohydric, $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/l}$

5.6 Amoni sunfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

TCVN 6665 : 2000

5.7 Dung dịch gốc các nguyên tố

Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W và Zn ở nồng độ 1000 mg/l mỗi nguyên tố.

Chú thích – Các dung dịch tiêu chuẩn các nguyên tố ICP - AES có thể dùng làm dung dịch gốc và mua được ngoài thị trường. Các dung dịch này được pha chế theo hãng sản xuất. Thông thường các dung dịch này chứa axit clohydric hoặc axit nitric và có thể bền trong nhiều tháng. Cách chuẩn bị dung dịch chuẩn các nguyên tố cho dưới đây.

5.8 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp

Chuẩn bị hỗn hợp các nguyên tố trong axit nitric 5% hoặc axit clohydric 5% (theo thể tích). Để đảm bảo sự tương hợp hoá học dùng những hỗn hợp cho ở 5.8.1 đến 5.8.6.

Để pha các dung dịch đối chứng nhiều nguyên tố cần chú ý đến sự tương hợp hoá học cũng như sự nhiễu phổ. Để tránh nhiễu nên thêm các thuốc thử vô cơ hoá (như axit nitric, axit sunfuric hoặc nước cường thủy) vào dung dịch đối chứng.

5.8.1 Dung dịch đối chứng nhiều nguyên tố I

$\rho(\text{Al, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, V, Zn, Bi, Si, Sr, W và Zr}) = 10 \text{ mg/l}$.

Chuẩn bị dung dịch này bằng cách lấy $(10 \pm 0,1)$ ml mỗi dung dịch gốc tiêu chuẩn 1000 mg/l mua ngoài thị trường (5.7) phù hợp với các nguyên tố I trong bình định mức 1 lit.

Thêm 50 ml axit nitric (5.2).

Định mức bằng nước.

5.8.2 Dung dịch đối chứng nhiều nguyên tố II

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

Chuẩn bị dung dịch này bằng cách lấy $(10 \pm 0,1)$ ml mỗi dung dịch gốc tiêu chuẩn 1000 mg/l mua ngoài thị trường (5.7) phù hợp với các nguyên tố II trong bình định mức 1 lit.

Thêm 50 ml axit nitric (5.2).

Định mức bằng nước.

5.8.3 Dung dịch đối chứng nguyên tố III

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

Làm như 5.8.2, dùng $(10 \pm 0,1)$ ml dung dịch gốc tiêu chuẩn 1000 mg/l bari mua ngoài thị trường.

5.8.4 Dung dịch đối chứng nguyên tố IV

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

Làm như 5.8.2, dùng $(10 \pm 0,1)$ ml dung dịch gốc tiêu chuẩn 1000 mg/l bạc mua ngoài thị trường.

5.8.5 Dung dịch đối chứng nguyên tố V

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

Làm như 5.8.2, dùng (10 ± 0,1)ml dung dịch gốc tiêu chuẩn 1000 mg/l Bo mua ngoài thị trường.

Pha dung dịch này trong bình polymethylpenten (PMP).

Chú thích – Các dung dịch đối chứng nguyên tố III, IV, V ví dụ Ba, Ag, B, hay gây kết tủa trong một số tình huống. Nên pha các dung dịch này riêng rẽ.

5.8.6 Dung dịch đối chứng nhiều nguyên tố VI

$$\rho(\text{Ca, Mg, Na, K, S, P}) = 10 \text{ mg/l}$$

Chuẩn bị dung dịch này bằng cách lấy (10 ± 0,1) ml mỗi dung dịch gốc tiêu chuẩn 1000 mg/l mua ở thị trường phù hợp với các nguyên tố VI trong bình định mức 1lit.

Thêm 10 ml axit nitric (5.2).

Định mức bằng nước.

5.9 Dung dịch thuốc thử trắng

Lấy 1 ml axit nitric (5.2) và 100 ml nước vào bình polyetylen hoặc polytetrafloetylen (PTFE).

6 Thiết bị, dụng cụ

Chú thích – Vì có rất nhiều loại thiết bị dụng cụ khác nhau nên không đưa ra hướng dẫn vận hành chi tiết.

6.1 Máy đo phổ plasma - phổ phát xạ nguyên tử (ICP - AES) gồm:

- máy đo phổ phát xạ nguyên tử điều khiển bằng máy tính, có hiệu chỉnh nền;
- nguồn tần số radio;
- nguồn cấp khí argon (loại có chất lượng dùng để hàn hoặc tốt hơn).

6.2 Bình mẫu, 250 ml hoặc 500 ml, bằng plastic (như polyetylen hoặc PTFE dày), dùng để lấy mẫu và lưu giữ mẫu. Bình cần rửa trước bằng axit nitric 10% (thể tích).

6.3 Dụng cụ thủy tinh (cốc, phễu, bình định mức, pipét) chỉ để pha chế dung dịch các nguyên tố. Dụng cụ thủy tinh cần ngâm qua đêm với axit nitric 10% (thể tích).

6.4 Dụng cụ pha axit, có thể tích thay đổi.

6.5 Thiết bị lọc màng và cái lọc, cỡ lỗ 0,45 μm, dành riêng để chuẩn bị dung dịch các nguyên tố.

7 Lấy mẫu và bảo quản mẫu

TCVN 6665 : 2000

7.1 Khái quát

Áp dụng những yêu cầu trong TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3).

Khi phân tích các nguyên tố vết, sự nhiễm bẩn và sự mất nguyên tố cần xác định là những vấn đề cần được quan tâm đầu tiên. Bụi trong phòng thí nghiệm, tạp chất trong thuốc thử và tạp chất trên máy tiếp xúc với mẫu là những nguồn ô nhiễm mạnh. Bình chứa mẫu có thể gây sai số dương hoặc âm cho phép xác định nguyên tố vết do:

- a) sự giải hấp từ thành bình,
- b) sự hấp phụ làm giảm nồng độ.

Dụng cụ thuỷ tinh phòng thí nghiệm, kể cả bình mẫu, cần được tráng bằng axit nitric và sau đó bằng nước đã loại ion.

Tiến hành xử lý mẫu và lưu giữ càng nhanh càng tốt sau khi lấy mẫu (lọc và lưu giữ).

7.2 Để xác định các nguyên tố hoà tan

Lọc mẫu qua màng lọc 0,45 µm (6.3.2) sau khi lấy mẫu càng nhanh càng tốt (nên dùng máy lọc thuỷ tinh hoặc PTFE để tránh ô nhiễm).

Dùng 50 ml hoặc 100 ml mẫu đầu tiên để tráng bình lọc và bỏ đi. Thu lấy một thể tích nước lọc cần thiết. axit hoá phần lọc bằng 0,5 ml axit nitric (5.2) cho 100 ml mẫu để đảm bảo pH < 2.

7.3 Để xác định các nguyên tố dưới dạng hạt

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

7.4 Để xác định nguyên tố tổng số

Axit hoá mẫu bằng 0,5 ml axit nitric (5.2) cho 100 ml mẫu để pH < 2 ngay sau khi lấy. Không được lọc mẫu.

8 Hiệu chỉnh máy và qui trình phân tích

8.1 Hiệu chỉnh máy

8.1.1 Khái quát

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

Chú thích – Độ nhạy, giới hạn phát hiện, độ chính xác, khoảng động học tuyến tính và những cản trở cần được nghiên cứu và thiết lập cho từng vạch riêng của máy.

Đặt các thông số hoạt động của máy theo hướng dẫn của hãng sản xuất. Bật máy để cho máy ổn định nhiệt trước khi đo.

Đặt máy tính vào hoạt động.

Hiệu chuẩn máy theo qui trình hướng dẫn của hãng sản xuất với các dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp đặc thù (5.8.1 đến 5.8.6). Làm sạch hệ thống bằng dung dịch thuốc thử trắng (5.9) xen giữa từng dung dịch tiêu chuẩn

Trước khi phân tích mẫu, phân tích lại tiêu chuẩn đối chứng hỗn hợp có nồng độ cao nhất như phân tích mẫu. Nồng độ đo được phải không lệch quá $\pm 5\%$ giá trị thực (hoặc so với giới hạn kiểm tra đã thiết lập, tùy thuộc giá trị nào nhỏ hơn). Nếu quá thì cần điều chỉnh điều kiện theo hướng dẫn của hãng sản xuất.

Trước khi phân tích mẫu cần dội rửa hệ thống với dung dịch thuốc thử trắng (5.9) và cũng làm như vậy giữa mỗi mẫu. Cứ 10 mẫu lại phân tích tiêu chuẩn kiểm tra máy (8.1.2) và mẫu trắng.

8.1.2 Qui trình kiểm tra tính năng kỹ thuật của máy

Phân tích một dung dịch tiêu chuẩn kiểm tra máy thích hợp chứa nguyên tố cần biết với mỗi lô 10 mẫu. Việc kiểm tra này dùng để xác định độ trôi của máy. Nếu giá trị tìm thấy không nằm trong khoảng $\pm 5\%$ của giá trị được dự tính hoặc không nằm trong giới hạn kiểm tra đã thiết lập hoặc thấp hơn, thì phân tích không có giá trị. Ngừng phân tích, điều chỉnh chỗ sai, hiệu chuẩn lại máy.

Phân tích tiêu chuẩn đối chứng với mỗi lô 10 mẫu. Kết quả phải nằm trong giới hạn kiểm tra đã thiết lập của giá trị trung bình hai độ lệch chuẩn. Nếu không, phân tích lại hai lần nữa và lấy trung bình ba kết quả. Nếu trung bình này không nằm trong giới hạn kiểm tra thì ngừng phân tích, điều chỉnh chỗ sai, hiệu chuẩn lại máy.

Để kiểm tra hệ số bổ chính nền và giữa các nguyên tố cần phân tích dung dịch tiêu chuẩn kiểm tra máy ở đầu, cuối và các khoảng giữa khi phân tích mẫu. Kết quả phải nằm trong giới hạn kiểm tra đã thiết lập của giá trị trung bình 2,0 lần độ lệch chuẩn. Nếu không, phải ngừng phân tích, điều chỉnh chỗ sai và hiệu chuẩn lại máy.

8.1.3 Kiểm tra hiệu chuẩn độc lập

8.1.3.1 Yêu cầu chung

Một dung dịch tiêu chuẩn độc lập nhận được từ nguồn ngoài được dùng để kiểm tra các dung dịch hiệu chuẩn. Một dung dịch mới được pha loãng của mẫu này sẽ được phân tích hàng tuần để kiểm tra sự ổn định của chúng. Nếu kết quả không nằm trong $\pm 5\%$ giá trị thực của dung dịch kiểm tra thì phải chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn mới và hiệu chuẩn lại máy. Nếu điều đó 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 (pha loãng, lọc và phá mẫu...)

8.1.3.2 Phương pháp thêm chuẩn

Chú thích – Phương pháp thêm chuẩn là thêm một lượng đã biết của dung dịch chuẩn vào một hay nhiều 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 nó tạo ra một độ dốc khác độ dốc đường chuẩn. Nó không điều chỉnh cho nhiễu do bổ sung thêm. Cách đơn giản nhất của kỹ thuật này là phương pháp bổ sung đơn lẻ.

Lấy 2 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 nồng độ ρ_s . Đo tín hiệu phân tích của A và B và hiệu chỉnh tín hiệu cho dung dịch trắng. Tính nồng độ của mẫu ρ_x như sau:

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

trong đó

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

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

V_x là phần mẫu đã lấy, tính bằng mililit;

ρ_s là nồng độ dung dịch chuẩn, tính bằng miligam trên lit.

Chọn V_s và ρ_s sao cho S_A khoảng gấp đôi S_B . V_s cần rất nhỏ so với V_x và ρ_s là lớn hơn nhiều so với 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;
- công thức 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.

8.2 Cách tiến hành phân tích**8.2.1 Xác định các nguyên tố hoà tan**

Phân tích mẫu đã lọc và lưu giữ (7.2) phù hợp với 8.1.1. Thành phần và nồng độ axit của mẫu và dung dịch hiệu chuẩn phải như nhau. Nếu có kết tủa xuất hiện khi axit hoá mẫu hoặc trong khi vận chuyển, lưu giữ thì cần hoà tan kết tủa này trước khi phân tích bằng cách thêm axit và/hoặc đun nóng trên bếp điện.

8.2.2 Xác định các nguyên tố ở dạng hạt

Chuyển màng lọc chứa các hạt không tan (xem 7.3) vào cốc thuỷ tinh, thêm 4 ml axit nitric (5.2). Đặt cốc bằng nắp kính đồng hồ và đun nóng nhẹ. Axit nóng sẽ hoà tan màng lọc rất nhanh.

Tăng nhiệt độ của bếp và chất trong cốc. Khi axit gần bay hơi hết thì để nguội cốc và nắp kính đồng hồ rồi thêm 3 ml axit nitric (5.2) nữa. Đậy lại và tiếp tục đun đến khi mẫu được phá hết, và có màu nhạt. Cô đến gần khô (2ml), để nguội, thêm 10 ml axit clohydric (0,2 mol/l) và 15 ml nước cất hoặc nước trao đổi ion trên 100 ml pha loãng và đun nóng nhẹ 15 min đến tan hoàn toàn kết tủa. Để nguội, tráng nắp kính đồng hồ bằng nước cất hoặc nước trao đổi ion, lọc để loại chất có thể làm tắc buồng tạo sương, tráng thành cốc bằng nước cất hoặc nước trao đổi ion. 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. Phân tích mẫu theo 8.1.1. Nồng độ được xác định như vậy sẽ được báo cáo là "dạng hạt".

Chú thích

- 1 – Thay cho lọc, mẫu sau pha loãng và trộn đều có thể ly tâm hoặc để lắng qua đêm để loại chất không tan.
- 2 – Các dung dịch hiệu chuẩn/dung dịch kiểm tra chất lượng phân tích cần pha ở cùng nồng độ axit.
- 3 – Mẫu trắng cũng được làm đầy đủ như mẫu thực và kết quả được khấu trừ trong giai đoạn tính toán.

8.2.3 Xác định tổng số các nguyên tố

Axit hoá 100 ml mẫu (xem 7.4) bằng 0,5 ml axit nitric (5.2).

Cô đến gần khô, đảm bảo rằng không để khoảng nào ở đáy cốc bị khô (cô cạn khô có thể dẫn đến kết quả thấp).

Trường hợp phá mẫu chưa hết (chất không tan) thì thêm ít nước và xử lý lại.

Hoà tan phần cặn trong 1 ml axit nitric (5.2) và một ít nước rồi thêm nước đến 100 ml. Phân tích dung dịch thu được theo 8.1.1.

Chú thích – Một số nguyên tố hoặc hợp chất của chúng (thí dụ antimon, silic, nhôm, thiếc, titan) chỉ bị tan một phần bằng phương pháp phá mẫu này. Nên cẩn thận khi trình bày kết quả.

9 Tính toán và biểu thị kết quả

Mọi mẫu đều phải trừ dung dịch trắng. Điều đó đặc biệt quan trọng khi phá mẫu bằng lượng lớn axit.

Nếu mẫu được pha loãng thì áp dụng hệ số pha loãng thích hợp cho các giá trị của mẫu.

Báo kết quả bằng miligam (hoặc microgam) nguyên tố trong 1lit mẫu, dùng 3 số có nghĩa.

10 Độ chính xác

Độ chính xác và độ đúng được trình bày ở bảng 3.

Chi tiết phép thử liên phòng thí nghiệm về độ chính xác của phương pháp được tóm tắt ở phụ lục A. Những số liệu lệch khỏi phép thử này là do khác về nồng độ và thành phần dung dịch.

11 Báo cáo kết quả

TCVN 6665 : 2000

Báo cáo kết quả cần có những thông tin sau:

- a) trích dẫn tiêu chuẩn này;
- b) trích dẫn phương pháp đã dùng;
- c) nhận dạng mẫu;
- d) kết quả;
- e) chi tiết những điều không qui định trong tiêu chuẩn này cũng như những yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Bảng 3 – Độ chính xác và độ đúng

Nguyên tố	Giá trị thực $\mu\text{g/l}$	Giá trị trung bình được công bố $\mu\text{g/l}$	Phần trăm trung bình $\text{RSD} = V_c$
Nhôm	50	51,8	4,3
Bari	2 500	2 450	3,8
Beryli	500	488	3,1
Bo	500	490	3,5
Cadmi	50	51,0	2,8
Canxi	2 000	20 878	6,0
Crom	50	50,3	3,3
Đồng	50	49,6	5,1
Sắt	50	50,5	5,0
Chì	100	101,4	2,6
Magiê	2 000	2 103	6,0
Mangan	50	49,9	2,7
Niken	50	51,6	3,3
Phospho	5 000	4 923	1,7
Kali	1 000	1 000	10,6
Natri	2 000	2 035	9,7
Lưu hùynh	20 000	19 988	5,1
Titan	500	491	4,2
Vanadi	500	510	6,3
Kẽm	50	49,0	5,4

Phụ lục A

(tham khảo)

Kết quả của phép thử liên phòng thí nghiệm

Một phép thử liên phòng thí nghiệm được tiến hành tháng 1-1987 để so sánh độ tái lập và độ lặp lại của các phương pháp. Kết quả tóm tắt trong bảng A.

Bảng A.1 – Đặc tính thống kê của phương pháp – Dung dịch chuẩn

Thông số	Nguyên tố													
	B	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	P	Se	Ti	V	Zn
Số phòng thí nghiệm tham gia	23	25	21	24	26	25	19	22	21	20	21	22	23	24
Số các giá trị đo được	83	90	72	91	95	91	69	80	80	75	76	81	87	90
Giá trị đối chứng (mg/l)	3,5	34,5	0,1	0,7	2,5	25,0	0,25	0,5	15,0	6,52	9,0	5,5	0,5	1,3
Trung bình (mg/l)	3,5	34,86	0,098	0,670	2,548	24,93	0,241	0,494	15,07	6,820	8,931	5,449	0,495	1,302
Độ lặp lại:														
Độ lệch chuẩn δ_r	0,058	0,817	0,003	0,012	0,045	0,391	0,003	0,017	0,331	0,210	0,177	0,086	0,017	0,024
Hệ số độ lệch CV_r	1,6	2,3	2,9	1,8	1,8	1,6	1,4	3,3	2,2	3,1	2,0	1,6	3,5	1,8
Độ tái lập														
Độ lệch chuẩn δ_R	0,176	2,112	0,004	0,034	0,118	0,766	0,007	0,026	0,857	0,374	0,474	0,247	0,039	0,058
Hệ số độ lệch CV_R	5,0	6,1	4,5	5,1	4,6	3,1	2,7	5,2	5,7	5,5	4,2	4,5	7,9	4,5
% độ tìm thấy	100	101,1	97,7	95,7	101,9	99,7	96,5	98,8	100,5	100,4	99,2	99,1	99,0	100,1