

**TCVN 6623 : 2000**

**ISO 10566 : 1994**

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH NHÔM –  
PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ DÙNG PYROCATECHOL TÍM**

*Water quality – Determination of aluminium  
Spectrometric method using pyrocatechol violet*

**HÀ NỘI - 2000**

## **Lời nói đầu**

TCVN 6623 : 2000 hoàn toàn tương đương với  
ISO 10566 : 1994.

TCVN 6623 : 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 nhôm – Phương pháp đo phổ dùng pyrocatechol tím

*Water quality – Determination of aluminium –*

*Spectrometric method using pyrocatechol violet*

### 1 Phạm vi áp dụng

#### 1.1 Loại mẫu

Phương pháp này áp dụng để phân tích nước uống được, nước ngầm, nước mặt ô nhiễm nhẹ và nước biển.

#### 1.2 Chất được xác định

Phương pháp này xác định nhôm lọc được (hòa tan) và nhôm tan trong axit.

#### 1.3 Khoảng xác định

Phương pháp này xác định được khoảng thấp đến 100 µg/l Al với cuvét 50 mm và khoảng cao tới 500µg/l Al với cuvét 10 mm. Khoảng xác định phụ thuộc vào độ nhạy của máy đo phổ và có thể mở rộng về phía trên bằng cách lấy lượng mẫu ít hơn.

#### 1.4 Giới hạn phát hiện

Giới hạn phát hiện là 2 µg/l khi dùng cuvét 50 mm và 25 ml mẫu được sử dụng.

#### 1.5 Độ nhạy

Nồng độ nhôm 100 µg/l cho độ hấp thụ khoảng  $0,20 \pm 0,05$  đơn vị hấp thụ quang khi dùng cuvét 10 mm và 25 ml mẫu.

# TCVN 6623: 2000

## 1.6 Độ chính xác

Nếu không có chỉ dẫn riêng thì độ chính xác của giá trị thể tích và khối lượng được nêu trong tiêu chuẩn này là  $\pm 1\%$  của giá trị.

## 2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3:1994) Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn bảo quản mẫu.

## 3 Nguyên tắc

Với nhôm hòa tan, mẫu được lọc qua màng cỡ lỗ  $0,45\ \mu\text{m}$  và sau đó axit hóa bằng axit nitric để pH từ 1,2 đến 1,5.

Với nhôm tan trong axit thì mẫu không xử lý được axit hóa bằng axit nitric  $\text{HNO}_3$  để pH từ 1,2 đến 1,5, giữ ít nhất 1 h ở nhiệt độ phòng để nhôm tan hết và lọc.

Nhôm phản ứng với pyrocatechol tím ở pH  $5,9 \pm 0,1$ , sau đó đo phổ của phức màu tạo ra ở bước sóng 580 nm (màu xanh lam chỉ nhìn thấy khi nồng độ nhôm cao).

Chú thích 1 – Đối với các phương pháp xác định khác, ví dụ như phân huỷ, thì mẫu phải được xử lý trước tương ứng, đối với mẫu cuối cùng thì sử dụng axit nitric để điều chỉnh pH từ 1,2 đến 1,5.

## 4 Thuốc thử

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích. Phải đảm bảo hàm lượng nhôm trong thuốc thử không đáng kể so với hàm lượng nhỏ nhất có thể xác định trong mẫu.

Mọi thuốc thử cần tránh nhiễm bụi để không, nó cản trở việc đo phổ. Nếu cần thì lọc qua màng có cỡ lỗ  $0,45\ \mu\text{m}$ .

Các thuốc thử cần chứa trong bình plastic đậy kín để ở nhiệt độ phòng, tránh phơi ra ánh sáng.

**4.1 Axit nitric ( $\text{HNO}_3$ ),  $\rho = 1,40\ \text{g/ml}$ , 65 % (V/V).**

**4.2 Nước cất hoặc nước trao đổi ion không có nhôm**, nghĩa là hàm lượng nhôm cần nhỏ hơn  $1\ \mu\text{g/l}$  hoặc nhỏ hơn 1% khoảng nồng độ cần xác định.

**4.3 Nước được axit hóa**

Thêm 4,0 ml axit nitric (4.1) vào 1000 ml nước (4.2).

#### 4.4 Thuốc thử hỗn hợp

Thêm 1,0 ml axit nitric (4.1) vào khoảng 70 ml nước (4.2) trong cốc plastic 200 ml (5.3). Thêm vào dung dịch này 25,0 g magiê sunphat ngậm 7 phân tử nước ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 5,0 g axit ascorbic ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), 0,25 g 1,10-phenanthroline ngậm nước ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) vào 5,0 ml dung dịch tiêu chuẩn nhôm (4.8). Chuyển vào bình định mức một vạch 100 ml và thêm nước đến vạch mức.

Dung dịch này bền 1 tháng.

Chú thích 2 – Thêm chính xác dung dịch tiêu chuẩn nhôm là cần thiết để đường chuẩn thẳng ở nồng độ thấp.

#### 4.5 Dung dịch pyrocatechol tím

Hòa tan cẩn thận 0,050 g pyrocatechol tím [axit 3,3', 4'trihydrofuchsin-2" sulfonic ( $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{S}$ )] trong khoảng 20 ml nước. Chuyển vào bình định mức một vạch 100 ml và thêm nước (4.2) đến vạch mức.

Dung dịch này bền 1 tháng.

Chú thích 3 – Vì pyrocatechol tím là phẩm nhuộm nên nó có thể thay đổi theo lô, bởi vậy cần kiểm tra khi dùng lô mới. Một dung dịch tiêu chuẩn 100  $\mu\text{g/l}$  Al sẽ cho độ hấp thụ khoảng  $0,20 \text{ cm}^{-1} \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$  khi dùng phương pháp này.

#### 4.6 Dung dịch đệm hexamin

Hòa tan 210 g hexametylen tetramin ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) trong khoảng 200 ml nước (4.2). Chuyển vào bình định mức một vạch 500 ml và thêm nước đến vạch mức.

Dung dịch này bền ít nhất 2 tháng.

Chú thích 4 – Dung dịch này là gần bão hòa. Cần giữ dung dịch ở trên  $15^\circ\text{C}$  để tránh kết tinh. Một vài loại hexamin có chứa bụi, trường hợp đó cần lọc dung dịch sau khi chuẩn bị.

#### 4.7 Dung dịch nhôm gốc, 1000 mg/l

Cần 100 mg phoi nhôm chính xác đến  $\pm 0,5$  mg. Hòa tan nhôm trong bình định mức một vạch 100 ml bằng 1 ml axit nitric (4.1) và một ít nước (4.2). Khi nhôm tan hết thì định mức bằng nước.

Chú thích 5 - Có thể dùng các dung dịch nhôm tiêu chuẩn mua ngoài thị trường.

Dung dịch bền ở nhiệt độ phòng, tránh để bay hơi.

#### 4.8 Dung dịch nhôm tiêu chuẩn, 10 mg/l

Dùng pipet hút 1,00 ml dung dịch nhôm gốc (4.7) cho vào bình định mức một vạch 100 ml rồi định mức bằng nước đã axit hóa (4.3).

## TCVN 6623: 2000

### 4.9 Natri hydro cacbonat, dung dịch 2,0 mol/l

Hòa tan 85 g natri hydro cacbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) trong khoảng 400 ml nước. Chuyển dung dịch vào bình định mức một vạch 500 ml và thêm nước đến vạch mức (4.2).

Chú thích 6 – Thuốc thử này dùng để làm tăng pH của dung dịch mẫu khi pH dưới 1,2 (phá mẫu chẳng hạn). Không nên dùng natri hydroxit ( $\text{NaOH}$ ) vì ngay  $\text{NaOH}$  tinh khiết phân tích vẫn chứa nhôm, trong khi đó natri hydro cacbonat chỉ có lượng nhôm tạp chất rất nhỏ, nhất là loại dược phẩm.

## 5 Thiết bị, dụng cụ

Những thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm và:

**5.1 Máy đo phổ**, có thể đo quang ở bước sóng 580 nm và được trang bị các cuvet 10 mm và 50 mm. Loại cuvet khác có thể dùng nếu dãy hiệu chuẩn thích hợp.

Chú thích 7 – Độ nhạy và độ chính xác của phương pháp phụ thuộc cả vào máy được dùng.

**5.2 Thiết bị lọc**, có màng lọc với cỡ lỗ 0,45  $\mu\text{m}$ .

**5.3 Cốc thí nghiệm bằng plastic**, dung tích 100 ml, 200 ml hoặc 500 ml.

**5.4 Bình plastic định mức một vạch**, dung tích 100 ml, 200 ml hoặc 500 ml.

**5.5 Bình đựng mẫu**, dung tích 100 ml hoặc 500 ml, làm bằng plastic.

Súc một bình plastic mới bằng axit nitric ( $\text{HNO}_3$ ) 10 % (V/V) [(4,1), pha loãng 1:10 bằng nước (4.2)], tráng và giữ qua đêm trong nước đã axit hóa (4.3). Kiểm tra sự phù hợp bằng cách chạy mẫu thử với nước đã giữ trong bình qua đêm, nồng độ nhôm phải nhỏ hơn 2  $\mu\text{g/l}$ . Dành riêng (nếu có thể) bình và cuvet chỉ để xác định nhôm. Loại hết lượng nhôm từ thí nghiệm trước bằng cách nạp đầy hoặc súc bình và cuvet với nước đã axit hóa (4.3) và để qua đêm. Không dùng chất tẩy rửa hoặc axit crômíc.

**5.6 pH mét.**

**5.7 Pipet microlit**, có sẵn đầu(tip).

## 6 Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Xem TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3).

Lấy mẫu vào bình polyetylen. Rửa bình lấy mẫu và thiết bị lọc theo cách mô tả ở điều 5.

## 6.1 Nhôm lọc được

Ngay sau khi lấy mẫu, lọc mẫu qua màng lọc (5.2). Axít hóa phần lọc bằng cách thêm 0,30 ml axít nitric (4.1) cho mỗi 100 ml mẫu.

## 6.2 Nhôm tan trong axít

Thêm 0,30 ml axít nitric  $\text{HNO}_3$  (4.1) cho mỗi 100 ml mẫu. pH phải từ 1,2 đến 1,5, nếu không thì thêm axít. Để ít nhất 1 giờ ở nhiệt độ phòng và lọc mẫu qua màng lọc (5.2).

Trường hợp đặc biệt có thể xử lý mẫu trước (xem điều 7).

Chú thích 8 – Nếu axít hóa không đúng sẽ dẫn đến kết quả sai vì pH phản ứng và đo không được đệm ở đúng giá trị. Nếu pH dung dịch mẫu quá thấp thì có thể tăng lên bằng dung dịch natri hydro cacbonat  $\text{NaHCO}_3$  (4.9).

## 7 Cản trở

Sự cản trở lớn nhất khi phân tích lượng nhôm nhỏ là sự giải phóng nhôm từ thành bình dùng khi lấy mẫu và bảo quản mẫu. Đặc biệt, nhôm dễ tách ra từ dụng cụ thủy tinh. Không nên dùng các dụng cụ bằng thủy tinh để xác định nhôm khi nồng độ nhỏ hơn  $50 \mu\text{g/l}$ . Nên dùng dụng cụ plastic được xử lý trước như điều 5.

Ion florua tạo phức bền với nhôm, ngăn cản nhôm tạo màu tím với pyrocatechol. Kết quả sẽ bị thấp với những nồng độ nhôm nhỏ. Có thể loại hoàn toàn cản trở này bằng cách thêm ion magiê (xem 4.4) vào dung dịch, magiê sẽ tạo phức bền với florua.

Sắt tạo phức màu với pyrocatechol tím. Cản trở này được loại trừ bằng cách khử sắt đến sắt (II) và sau đó cho tạo phức với 1,10-phenantrolin. Phức này có độ hấp thụ rất nhỏ ở 580 nm, 1,0 mg/l sắt chỉ tương đương với 0,05  $\mu\text{g}$  nhôm.

Các hợp chất màu vô cơ cũng như hữu cơ hấp thụ ở 580 nm đều cản trở việc xác định khi độ hấp thụ vượt quá  $0,050 \text{ cm}^{-1}$ . Phá mẫu oxy hóa có thể phân hủy các chất màu và cho phép xác định nhôm tốt hơn.

Humic và các hợp chất hữu cơ khác có khả năng tạo phức đều cản trở việc xác định. Sự cản trở này thể hiện ở chỗ khi thêm nhôm vào mẫu thì độ hấp thụ tăng ít hơn lượng thêm tương ứng. Loại cản trở này có thể được loại trừ bằng cách phá mẫu bằng  $\text{HNO}_3$  và  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 8 Cách tiến hành

Phụ thuộc vào cuvet và độ nhạy của máy đo phổ, phương pháp chia thành hai khoảng:

khoảng thấp lên đến  $100 \mu\text{g/l}$  Al với cuvet 50 mm;

## TCVN 6623: 2000

khoảng cao lên đến 500 µg/l Al với cuvét 10 mm.

### 8.1 Phần mẫu thử

Lấy phần mẫu thử 25 ml từ mẫu 6.1 hoặc 6.2. Nếu hàm lượng nhôm (Al) cao thì lấy mẫu thử ít hơn và thêm nước đã axit hóa (4.3) cho đến 25 ml, ghi nhớ hệ số pha loãng  $f$  (xem điều 9).

### 8.2 Dung dịch hiệu chuẩn

#### 8.2.1 Dung dịch hiệu chuẩn ở nồng độ cao (500 µg/l Al với cuvét 10 mm)

Dùng pipét hút 0 ml (trắng), 1,00 ml, 2,00 ml, 3,00 ml, 4,00 ml và 5,00 ml dung dịch tiêu chuẩn nhôm (4.8) cho vào một dãy bình định mức một vạch 100 ml (5.4). Thêm nước đã axit hóa (4.3) đến vạch. Các dung dịch này chứa 0 µg (trắng), 100 µg, 200 µg, 300 µg, 400µg và 500 µg/l Al.

#### 8.2.2 Dung dịch hiệu chuẩn ở nồng độ thấp (50 µg/l Al với cuvét 50 mm)

Dùng pipét hút 0 ml (trắng), 100 µl, 200 µl, 300 µl, 400µl và 500 µl dung dịch tiêu chuẩn nhôm (4.8) cho vào một dãy bình định mức một vạch 100 ml (5.4). Thêm nước đã axit hóa (4.3) đến vạch. Các dung dịch này chứa 0 µg/l (trắng), 10 µg/l, 20 µg/l, 30 µg/l, 40µg/l và 50 µg/l Al.

### 8.3 Hiện màu

Dùng pipét hút từng phần 25 ml mẫu đã axit hóa (xem 8.1) hoặc các dung dịch hiệu chuẩn (8.2) cho vào các cốc plastic 100 ml (5.3).

Thêm vào mỗi phần theo thứ tự sau, sau mỗi lần thêm lại lắc đều:

1,0 ml hỗn hợp thuốc thử (4.4);

1,0 ml pyrocatechol tím (4.5) và

5,0 ml dung dịch đệm hexamin (4.6).

Để phản ứng ít nhất 15 phút và tiến hành đo phổ trong vòng 60 phút kể từ khi phản ứng.

Khi phản ứng, pH của các dung dịch phải là  $5,9 \pm 0,1$ . Nếu không, kiểm tra sai sót khi pha.

### 8.4 Đo phổ

Máy đo phổ (5.1) cần được lắp đặt theo đúng chỉ dẫn của hãng sản xuất. Đo độ hấp thụ của từng dung dịch ở bước sóng 580 nm, dùng nước đã axit hóa (4.3) làm dung dịch so sánh.

Dùng cuvét thích hợp với khoảng nồng độ và độ nhạy.

Đo mẫu trắng và các dung dịch tiêu chuẩn với cùng cuvét.

Đọc độ hấp thụ  $A_s$  của từng dung dịch tiêu chuẩn.



## 8.5 Vẽ đường chuẩn

Đường chuẩn được vẽ trên hệ tọa độ: trục hoành đặt nồng độ nhôm  $\rho_{Al}$  và trục tung là độ hấp thụ  $A_s$  đo được.

Độ dốc của đường chuẩn thể hiện độ nhạy của phương pháp, tính bằng lit trên miligam. Điểm cắt của đường chuẩn với trục tung là độ hấp thụ của mẫu trắng, còn gọi là giá trị trắng, không thêm nhôm trong dung dịch tiêu chuẩn.

Cần kiểm tra thường xuyên giá trị trắng và độ dốc đường chuẩn, phù hợp với qui định về kiểm tra chất lượng, nhất là khi dùng thuốc thử mới.

## 8.6 Xác định

Dùng pipét hút mẫu (6.1) hoặc (6.2) lấy phân mẫu thử (8.1) cho vào cốc 100 ml. Nếu cần thì thêm nước đã axit hóa (4.3) để đảm bảo nồng độ nhôm nằm trong đường chuẩn, ghi hệ số pha loãng  $f$ . Làm theo 8.3 và 8.4. Chọn cuvét có kích thước thích hợp. Đo độ hấp thụ  $A_s$  bằng máy đo phổ.

Chú thích 9 – pH phản ứng thông thường nằm ở  $5,9 \pm 0,1$ . Nếu không, kiểm tra xem pH của mẫu có nằm ở 1,2 đến 1,5 không. Điều chỉnh pH của mẫu đến khoảng này bằng natri hydro cacbonat (4.9) hoặc axit nitric (4.1). Kết quả cần được hiệu chỉnh đối với sự pha loãng khi điều chỉnh pH.

## 9 Tính toán và biểu diễn kết quả

Dùng đường chuẩn cho cuvét 10 mm hoặc 50 mm, tính nồng độ nhôm theo công thức sau:

$$\rho_{Al} = \frac{(A_s - A_{so}) \times f}{b}$$

trong đó:

$\rho_{Al}$  là nồng độ nhôm trong mẫu, tính bằng microgam trên lit;

$A_s$  là độ hấp thụ của mẫu;

$A_{so}$  là độ hấp thụ của mẫu trắng theo 8.2;

$f$  là hệ số pha loãng;

$b$  là độ dốc của đường chuẩn theo 8.2, tính bằng lit trên microgam.

làm tròn giá trị  $\rho_{Al}$  chính xác tới 5 % khoảng chuẩn hóa, nghĩa là:

2  $\mu\text{g/l}$  trong khoảng dưới 50  $\mu\text{g/l}$ ;

5  $\mu\text{g/l}$  trong khoảng từ 50  $\mu\text{g/l}$  đến 200  $\mu\text{g/l}$ ;

10  $\mu\text{g/l}$  trong khoảng từ 200  $\mu\text{g/l}$  đến 500  $\mu\text{g/l}$ .

**10 Độ chính xác**

Những kết quả ghi trong bảng là thu được bằng phương pháp này ở Đức năm 1993.

<b>Loại mẫu</b>	<b>Mẫu trắng</b> μg/l	<b>Nước</b> μg/l	<b>Tổng hợp</b> μg/l	<b>Tổng hợp</b> μg/l	<b>Nước</b> μg/l
Giá trị thực	0		35	150	
Trung bình	1,0	8,2	31,3	141	1 050
Độ lệch chuẩn lặp lại	0,8	1,6	2,7	9,7	30,4
Độ lệch chuẩn tái lập	0,4	0,8	0,7	2,2	10,0
Số xác định	36	36	36	36	36
Số phòng thí nghiệm	9	9	9	9	9

**11 Báo cáo kết quả**

Báo cáo kết quả gồm những thông tin sau:

- a) trích dẫn tiêu chuẩn này;
- b) nhận dạng mẫu;
- c) thông tin về xử lý mẫu trước (nhôm hòa tan, nhôm tan trong axit v.v...);
- d) kết quả biểu diễn bằng μg/l Al (nếu cần báo khoảng xác định và độ chính xác);
- e) mọi tình huống ảnh hưởng đến kết quả.