

**TCVN 6657: 2000
ISO 12020 : 1997**

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

*Water quality – Determination of aluminium –
Atomic absorption spectrometric method*

HÀ NỘI -2000

Lời nói đầu

TCVN 6657: 2000 hoàn toàn tương đương với ISO 12020 : 1997.

TCVN 6657 : 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 hấp thụ nguyên tử

Water quality – Determination of aluminium – Atomic absorption spectrometric methods

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định hai phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) để xác định nhôm trong nước.

1.1 AAS ngọn lửa

Phương pháp AAS ngọn lửa (điều 2) được áp dụng để xác định nhôm trong nước ở nồng độ từ 5 mg/l đến 100 mg/l. Nồng độ nhôm cao hơn có thể xác định bằng cách pha loãng mẫu. Cô mẫu cẩn thận và axit hoá bằng axit nitric có thể dùng để mở rộng khoảng nồng độ làm việc của phương pháp cho những mẫu nồng độ thấp hơn, miễn là không có kết tủa.

Chú thích – Nếu khoảng tuyến tính của máy đủ lớn thì nồng độ < 5mg/l có thể xác định bằng phương pháp này, tuy nhiên sự xác định cần làm trong cuvet điện (cuvet graphit) như trong điều 3.

Nếu cần xác định hàm lượng nhôm tổng số thì cần phá mẫu theo 2.5.3. Tuy nhiên, các silicat và nhôm oxit có thể không xác định được bằng qui trình phá mẫu này.

1.2 Cuvet điện (graphit)

Phương pháp AAS dùng cuvet điện (điều 3) để xác định nhôm trong nước và nước thải ở nồng độ từ 10 µg/l đến 100 µg/l với thể tích mẫu 20 µl cho vào cuvet. Khoảng nồng độ làm việc này có thể cao hơn nếu pha loãng mẫu hoặc dùng thể tích mẫu nhỏ hơn.

2 Xác định nhôm bằng AAS ngọn lửa nitơ oxit/ axetylen

2.1 Cản trở

Những ion sau, ở nồng độ vượt quá nồng độ ghi trong bảng, cản trở việc xác định bằng AAS ngọn lửa.

Sunfat	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	10 000 mg/l
Sắt	10 000 mg/l
Niken	10 000 mg/l
Coban	10 000 mg/l
Cadmi	3 000 mg/l
Chì	10 000 mg/l
Silicat	200 mg/l
Floborat	2 000 mg/l
Titan	1 000 mg/l
Florua	3 000 mg/l ¹⁾
1) Nồng độ này áp dụng cho các mẫu axit mạnh hoặc dung dịch đo có pH < 1. Ở các dung dịch ít axit hơn có thể có kết tủa.	

Hàm lượng muối tổng số của dung dịch đo không được quá 15 g/l, hoặc độ dẫn điện của nó không quá 2000 mS/m. Với những mẫu mà ảnh hưởng của thành phần chưa được biết thì cần nghiên cứu và bổ chính độ dẫn, thí dụ bằng pha loãng mẫu hoặc dùng phương pháp thêm chuẩn.

2.2 Nguyên tắc

Axit hoá mẫu và hút vào ngọn lửa nitơ oxit/axetylen của máy AAS. Đo độ hấp thụ được ở bước sóng 309,3 nm và tính hàm lượng nhôm.

2.3 Thuốc thử

2.3.1 Yêu cầu chung

Chỉ dùng thuốc thử tinh khiết phân tích, nước cất hai lần hoặc nước có độ tinh khiết tương đương. Hàm lượng nhôm trong các thuốc thử và nước được dùng cần phải nhỏ không đáng kể để có thể bỏ qua khi so với nồng độ nhôm thấp nhất cần xác định.

2.3.2 Axit clohydric, $\rho_{\text{HCl}} = 1,16 \text{ g/ml}$

2.3.3 Axit nitric, $\rho_{\text{HNO}_3} = 1,40 \text{ g/ml}$

2.3.4 Hydro peroxit (dihydro dioxit), $w_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30 \%$

2.3.5 Dung dịch cesi clorua, $\rho_{Cs} = 20$ g/l

Hoà tan 25,3 g CsCl trong 100 ml axit clohydric (2.3.2) và pha loãng bằng nước (2.3.1) đến 1000 ml.

2.3.6 Dung dịch gốc nhôm, $\rho_{Al} = 1000$ mg/l

Hoà tan 1,000 g nhôm tinh khiết 99,9 % hoặc nhôm thanh trong bình định mức 1000 ml bằng khoảng 15 ml axit clohydric (2.3.2) rồi thêm nước (2.3.1) đến vạch mức.

Có thể mua ngoài thị trường dung dịch tiêu chuẩn nhôm, chứa $(1,000 \pm 0,002)$ g Al.

2.3.7 Dung dịch tiêu chuẩn nhôm, $\rho_{Al} = 100$ mg/l

Dùng pipét hút 100 ml dung dịch gốc nhôm (2.3.6) cho vào bình định mức 1000 ml, thêm 10 ml axit nitric (2.3.3) và thêm nước (2.3.1) đến vạch.

2.3.8 Dung dịch hiệu chuẩn nhôm

Tùy theo hàm lượng nhôm có thể có trong mẫu, chuẩn bị ít nhất năm dung dịch hiệu chuẩn từ dung dịch tiêu chuẩn nhôm (2.3.7). Thí dụ để pha dung dịch chuẩn trong khoảng nồng độ 5 mg/l đến 50 mg/l thì làm như sau:

- a) dùng pipét hút vào một dãy bình định mức loại 100 ml những thể tích 5 ml, 10 ml, 20 ml, 30 ml và 50 ml dung dịch tiêu chuẩn nhôm (2.3.7);
- b) thêm 2 ml dung dịch cesi clorua (2.3.5);
- c) axit hoá bằng 1 ml axit nitric (2.3.3);
- d) định mức bằng nước và trộn đều.

Các dung dịch hiệu chuẩn chứa 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l, 30 mg/l và 50 mg/l nhôm. Chuẩn bị các dung dịch này trong ngày dùng.

Chú thích – Có thể dùng các dung dịch hiệu chuẩn bổ sung vào khoảng nồng độ làm việc chính.

2.3.9 Dung dịch trắng

Dùng pipét hút 1 ml axit nitric (2.3.3) vào bình định mức 100 ml rồi thêm nước đến vạch.

Nếu mẫu được phá hoặc cô cạn thì dung dịch trắng cũng làm tương tự (2.5.3).

2.3.10 Dung dịch "không" (zero)

Dùng nước (2.3.1) làm dung dịch "không". Có thể dùng dung dịch trắng (2.3.9) đặt điểm "không" cho thiết bị nếu hàm lượng nhôm trong đó rất nhỏ có thể bỏ qua.

Không được chứa dung dịch "không" trong bình polyolefin (xem 2.5.1).

2.4 Thiết bị, dụng cụ

TCVN 6657 : 2000

2.4.1 Máy AAS, có bộ phận bổ chính nền và có nguồn phát xạ để xác định nhôm

2.4.2 Cấp khí, nitơ oxit và axetylen; áp suất dư trong bình axetylen không bao giờ dưới 500 kPa. Thiết bị cấp nitơ oxit / axetylen cần đảm bảo cấp được một lượng lớn.

2.4.3 Bình định mức, dung tích 10 ml, 100 ml và 1000 ml

2.4.4 Pipet một vạch, dung tích 5 ml, 10 ml, 20 ml, 30 ml và 50 ml.

2.4.5 Pipet microlit hoặc dụng cụ pha loãng.

2.4.6 Chén thủy tinh thạch anh, dung tích 250 ml.

2.4.7 Thiết bị đốt nóng, thí dụ bếp điện.

2.4.8 Thiết bị lọc màng, có màng cỡ lỗ 0,45 μm .

2.5 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

2.5.1 Yêu cầu chung

Dụng cụ thủy tinh được rửa bằng axit nitric loãng, ấm, $c(\text{HNO}_3) \approx 0,2 \text{ mol/l}$ và tráng kỹ bằng nước (2.3.1) trước khi dùng.

Kiểm tra đầu pipet và các bình xem có bị nhiễm bẩn nhôm không.

Lấy mẫu vào bình plastic thích hợp. Không nên dùng bình làm bằng polyolefin vì chúng chứa lượng vết nhôm.

Làm sạch các bình đựng mẫu như qui định đối với các bình thủy tinh.

2.5.2 Xử lý trước để xác định nhôm hoà tan

- Lọc mẫu sau khi lấy (2.5.1) qua màng lọc cỡ lỗ 0,45 μm nếu có thể.
- Axit hoá nước lọc bằng 1 ml axit nitric (2.3.3) cho 1000 ml mẫu nước để ổn định.
- pH của mẫu phải < 2 , nếu không thì thêm axit tiếp.

2.5.3 Xử lý trước để phá mẫu

- Ngay sau khi lấy mẫu, thêm 1 ml axit nitric (2.3.3) cho 1000 ml mẫu.
- pH của mẫu phải < 2 , nếu không, thì thêm axit tiếp.
- Thêm vào cốc thủy tinh thạch anh 1 ml axit nitric (2.3.3) và 1 ml hydro peroxit H_2O_2 (2.3.4) vào 100 ml mẫu nước đã làm đông nhất và làm bay hơi đến gần cạn. Để tránh mất nhôm thì không làm mẫu nước khô hoàn toàn.

- d) Thấm cặn còn lại bằng 1 ml axit nitric (2.3.3) và một lượng nhỏ nước (2.3.1) và thêm nước đến 100 ml. Xử lý mẫu trắng theo cách tương tự.

2.5.4 Chuẩn bị dung dịch đo

- a) Lấy 20 ml mẫu đã xử lý trước như 2.5.2 hoặc 2.5.3 vào trong bình định mức 25 ml. Thêm 2 ml cesi clorua CsCl (2.3.5), trộn đều và định mức bằng nước (2.3.1).
- b) Xử lý dung dịch trắng và các dung dịch hiệu chuẩn tương tự như trên.

2.6 Cách tiến hành

- a) Trước khi đo, đặt thống số máy AAS theo như hướng dẫn của hãng sản xuất.
- b) Đặt điểm "không" của thiết bị bằng đo dung dịch "không" (2.3.10) vào ngọn lửa.
- c) Hiệu chuẩn bằng cách đo các dung dịch hiệu chuẩn nồng độ tăng đều, các dung dịch hiệu chuẩn được chuẩn bị như mô tả trong 2.3.8.
- d) Đặt lại điểm "không" của thiết bị bằng cách đo dung dịch "không" (2.3.10) sau mỗi dung dịch hiệu chuẩn.
- e) Đo mẫu trắng đã được chuẩn bị theo 2.3.9 và sau đó đo dung dịch mẫu đã được chuẩn bị theo 2.5.4.
- f) Sau mỗi loạt mẫu, nhưng sau nhiều nhất là từ 10 đến 20 lần, thì kiểm tra lại hàm chuẩn dùng dung dịch "không" và dung dịch hiệu chuẩn ở khoảng giữa.

Nếu hàm lượng nhôm vượt quá đường chuẩn thì pha loãng dung dịch tương ứng.

2.7 Tính toán kết quả

Xây dựng đường chuẩn từ số liệu đo các dung dịch hiệu chuẩn.

Tính nồng độ nhôm ρ_{Al} của mẫu nước, miligam trên lit, dùng công thức sau:

$$\rho_{Al} = \frac{(A_s - A_{s0})V_m}{b.V_p}$$

trong đó

A_s là độ hấp thụ của dung dịch đo;

A_{s0} là độ hấp thụ của dung dịch trắng;

b là độ dốc đường chuẩn xác định bằng hồi quy tuyến tính, tính bằng lit trên miligam;

V_p là thể tích của mẫu nước dùng để chuẩn bị dung dịch đo, tính bằng mililit;

V_m là thể tích của dung dịch đo, tính bằng mililit.

TCVN 6657 : 2000

Mọi sự pha loãng khác thêm vào các bước pha loãng đã cho trong tiêu chuẩn này phải được xem xét đến khi tính toán

2.8 Biểu thị kết quả

Kết quả được báo cáo chính xác tới 1 mg/l với nhiều nhất là hai số có nghĩa.

Thí dụ: Nhôm (Al) 7 mg/l

Nhôm (Al) 32 mg/l

3 Xác định nhôm bằng AAS dùng cuvét điện

3.1 Cản trở

Những ion sau đây không cản trở việc xác định nhôm bằng cuvét điện chừng nào nồng độ của chúng chưa vượt quá nồng độ đã nêu:

- a) ngưỡng nồng độ 100 mg/l đối với sắt, đồng, niken, coban, cadmi, chì, tetrafluoroborat và silicat;
- b) ngưỡng nồng độ 1000 mg/l đối với natri, kali, canxi, clo, sunfat, phosphat và axetat.

Florua làm giảm tín hiệu ngay cả khi nó ở nồng độ thấp. Có thể giảm nồng độ florua $F^- = 50 \mu\text{g/l}$ bằng cách thêm ngay vào cuvét điện 10 μl axit sunfuric, $\rho = 1,07 \text{ g/ml}$, sau khi thêm mẫu.

Vì nhôm có ở khắp mọi nơi, nên các phép đo nồng độ thấp dễ bị nhiễm bẩn.

Khi phân tích những mẫu có thành phần chưa biết thì phương pháp thêm chuẩn (3.6.3) cần được sử dụng. Độ lệch do hấp thụ không đặc trưng có thể khắc phục được bằng bổ chính nền.

3.2 Nguyên tắc

Mẫu phân tích được thêm vào cuvét điện nằm trên đường đi của tia sáng trong máy AAS. Độ hấp thụ hoặc độ hấp thụ theo thời gian được đo ở bước sóng 309,3 nm.

3.3 Thuốc thử

Về độ tinh khiết, xem 2.3.1.

3.3.1 Axit clohydric, $\rho_{\text{HCl}} = 1,16 \text{ g/ml}$.

3.3.2 Axit nitric, $\rho_{\text{HNO}_3} = 1,40 \text{ g/ml}$.

3.3.3 Hydro peroxit, $w_{\text{H}_2\text{O}_2} = 30\%$.

3.3.4 Dung dịch cải thiện thành phần

Hòa tan 500 mg magiê nitrat khan (2.3.1) bằng nước trong bình định mức 100 ml và định mức đến vạch bằng nước.

3.3.5 Axit sunfuric, $\rho_{H_2SO_4} = 1,07$ g/ml

3.3.6 Dung dịch gốc nhôm I, $\rho_{Al} = 1000$ mg/l

a) Hoà tan 1,000 g băng nhôm trong bình định mức 1000 ml trong khoảng 15 ml axit clohydric (3.3.1), định mức bằng nước (2.3.1) đến vạch.

Có thể mua dung dịch tiêu chuẩn nhôm chứa $(1,000 \pm 0,002)$ g Al ngoài thị trường.

b) Bảo quản dung dịch trong bình plastic. Không được dùng bình làm bằng polyolefin (xem 2.5.1).

3.3.7 Dung dịch gốc nhôm II, $\rho_{Al} = 100$ mg/l

a) Dùng pipét hút 10 ml dung dịch gốc nhôm I (3.3.6) cho vào bình định mức 100 ml, thêm 1 ml axit nitric (3.3.2) và thêm nước (2.3.1) đến vạch.

b) Bảo quản dung dịch trong bình plastic. Không được dùng bình làm bằng polyolefin (xem 2.5.1).

3.3.8 Dung dịch tiêu chuẩn nhôm, $\rho_{Al} = 1000$ μ g/l

a) Dùng pipét hút 10 ml dung dịch gốc nhôm II (3.3.7) cho vào bình định mức 1000 ml, thêm 1 ml axit nitric (3.3.2) và thêm nước (2.3.1) đến vạch.

b) Bảo quản dung dịch trong bình plastic. Không được dùng bình làm bằng polyolefin (xem 2.5.1).

3.3.9 Dung dịch hiệu chuẩn nhôm

Tùy theo nồng độ nhôm có thể có trong mẫu, chuẩn bị ít nhất năm dung dịch hiệu chuẩn từ dung dịch tiêu chuẩn nhôm (3.3.8). Thí dụ, để chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn có khoảng nồng độ làm việc từ 10 μ g/l đến 100 μ g/l thì làm như sau:

a) Dùng pipét hút vào các bình định mức loại 100 ml: 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 6 ml và 10 ml dung dịch tiêu chuẩn nhôm (3.3.8), thêm vào mỗi bình 1 ml axit nitric (3.3.2).

b) Thêm nước (2.3.1) đến vạch và trộn đều.

Các dung dịch hiệu chuẩn chứa 10 μ g/l, 20 μ g/l, 30 μ g/l, 40 μ g/l, 60 μ g/l, và 100 μ g/l nhôm.

Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn ngay trước khi dùng. Nếu cần, thì chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn bổ sung cho khoảng nồng độ làm việc chính.

3.3.10 Dung dịch trắng

Dùng pipét hút 1 ml axit nitric (3.3.2) vào bình định mức 100 ml và thêm nước (2.3.1) đến vạch.

Nếu có phá mẫu thì dung dịch trắng cũng được làm tương tự.

3.3.11 Dung dịch "không" (zero)

TCVN 6657 : 2000

Dùng nước (2.3.1) làm dung dịch "không".

Dung dịch trắng (3.3.10) có thể dùng làm dung dịch "không" nếu nồng độ nhôm trong đó nhỏ có thể bỏ qua.

3.4 Thiết bị, dụng cụ

3.4.1 Máy AAS, có bộ chính nền và nguồn phát xạ để xác định nhôm.

3.4.2 Cuvét điện, có bộ phận kiểm tra

Chú thích – Dùng ống graphit phủ chất chịu nhiệt và sử dụng kỹ thuật bản mỏng để nạp mẫu.

3.4.3 Cấp khí argon

3.4.4 Pipet một vạch 1 ml, 2 ml, 5 ml và 10 ml

3.4.5 Các thiết bị khác, xem 2.4

3.5 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Làm như 2.5.2 và 2.5.3.

3.6 Cách tiến hành

3.6.1 Yêu cầu chung

Trước khi đo, đặt các thông số vận hành của máy AAS phù hợp với chỉ dẫn của hãng sản xuất.

Đặt điểm "không" (zero) của thiết bị với dung dịch "không" (3.3.11).

Không được dùng bình làm bằng polyolefin (xem 2.5.1).

3.6.2 Chuẩn hoá và đo bằng phương pháp đường chuẩn

Phương pháp đường chuẩn chỉ dùng khi những cản trở 3.1 được loại trừ. Nếu không, cần phải dùng phương pháp thêm chuẩn (3.6.3).

- a) Trước mỗi phép đo, thêm 10 µl dung dịch cải thiện thành phần (3.3.4) vào cuvet điện (graphit).
- b) Đo tuần tự theo chỉ dẫn của hãng sản xuất máy, độ hấp thụ hoặc độ hấp thụ theo thời gian của các dung dịch hiệu chuẩn (3.3.9), của dung dịch trắng (3.3.10) và của dung dịch đo (2.5.2) hoặc (2.5.3),.
- c) Khi có nhiều hơn 0,05 µg/l florua, cần thêm thêm 10 µl axit sunfuric (3.3.5) vào ống graphit.
- d) Đo độ hấp thụ của mỗi dung dịch ít nhất hai lần.

3.6.3 Chuẩn hoá và đo bằng phương pháp thêm chuẩn

Chú thích – Với phương pháp thêm chuẩn, những cản trở do thành phần dung dịch trong nhiều trường hợp có thể được loại trừ, bảo đảm không gây thêm sai số và nồng độ nhôm trong dung dịch đo nằm trong phần tuyến tính khoảng làm việc.

a) Cho 0,1ml axit nitric (3.3.2) và 5 ml dung dịch mẫu (2.5) vào bốn bình định mức loại 10 ml.

Nếu hàm lượng nhôm > 100 µg/l trong dung dịch mẫu thì dùng thể tích mẫu nhỏ hơn và phải chú ý đến điều này khi tính toán.

b) Định mức bình đầu tiên bằng nước (2.3.1) đến vạch.

c) Dùng pipét hút vào ba bình còn lại 0,1 ml, 0,2 ml và 0,3 ml dung dịch tiêu chuẩn nhôm (3.3.8) rồi định mức bằng nước (2.3.1).

Chú thích – Thêm 0,1 ml dung dịch tiêu chuẩn nhôm (3.3.8) tương ứng 20 µg/l Al, cần tính khi thể tích mẫu và dung dịch trắng là 5 ml. Nếu thể tích 10 ml thì không cần tính.

d) Chuẩn bị dung dịch trắng (3.3.10) theo cách tương tự.

e) Trước khi đo, thêm 10 µl dung dịch cải thiện thành phần (3.3.4) vào cuvet điện (graphit).

f) Đo độ hấp thụ hoặc độ hấp thụ theo thời gian như 3.6.2.

3.7 Tính toán kết quả

3.7.1 Đo trực tiếp

Tính toán tiến hành theo 2.7 nhưng nồng độ nhôm ở đây biểu thị bằng microgam nhôm trên lít mẫu nước.

3.7.2 Thêm chuẩn

Trên đồ thị đặt nồng độ trên trục hoành và tín hiệu đo được trên trục tung. Trên trục hoành đặt cả nồng độ của dung dịch đo và các dung dịch đo đã thêm. Đường thẳng qua các điểm này sẽ cắt trục hoành ở phía âm. Đó là nồng độ của nhôm trong dung dịch đo. Từ giá trị này trừ đi giá trị của dung dịch trắng cũng đo tương tự thì được nồng độ nhôm trong mẫu.

Chú thích – Có thể dùng tính toán hồi quy.

3.8 Biểu thị kết quả

Nồng độ nhôm được báo cáo chính xác đến 1 µg/l, với nhiều nhất hai số có nghĩa.

Thí dụ

Nhôm (Al) 48 µg/l

4 Độ chính xác

TCVN 6657 : 2000

Kết quả phép thử liên phòng thí nghiệm về độ chính xác của phương pháp được cho ở phụ lục A. Giá trị sai khác với phép thử liên phòng thí nghiệm này là do khoảng nồng độ và thành phần dung dịch.

5 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần có các thông tin sau:

- a) nêu phương pháp đã dùng;
- b) nhận dạng mẫu nước;
- c) xử lý trước mẫu, nếu có;
- d) kết quả, trình bày theo 2.8 hoặc 3.8;
- e) mọi sự sai khác so với phương pháp qui định, và mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả

Phụ lục A

(tham khảo)

Kết quả thử liên phòng thí nghiệm

Một phép thử liên phòng thí nghiệm được tiến hành ở Đức năm 1993, kết quả ghi trong bảng A.1

Bảng A.1 – Độ chính xác

Mẫu	L	N	Loại bỏ	\bar{x}	s_R	CV_R
AA	15	42	0	9,78	0,159	1,6
AB	15	42	7	47,29	2,03	1,0
BA	6	13	–	11,3	0,9351	8,3
BB	6	13	–	51,5	4,1520	8,1

L số phòng thí nghiệm;

N số giá trị;

\bar{x} giá trị trung bình tổng, $\mu\text{g/l}$;

s_R độ lệch chuẩn tái lập, $\mu\text{g/l}$;

CV_R hệ số độ lệch tái lập, %;

AA nước uống, kỹ thuật ngọn lửa;

AB nước sông, kỹ thuật ngọn lửa;

BA nước sông, kỹ thuật cuvet điện;

BB nước thải công nghiệp, kỹ thuật cuvet điện.