

**TCVN 6496 : 1999****ISO 11047 : 1995**

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT - XÁC ĐỊNH CADIMI, CROM,  
COBAN, ĐỒNG, CHÌ, MANGAN, NIKEN, VÀ KẼM  
TRONG DỊCH TRIẾT ĐẤT BẰNG CƯỜNG THUỶ -  
CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ  
NGỌN LỬA VÀ KHÔNG NGỌN LỬA**

*Soil quality - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese,  
nickel and zinc in aqua regia extracts of soil - Flame and electrthermal automic  
absorption spectrometric methods*

**HÀ NỘI – 1999**

## **Lời nói đầu**

TCVN 6496 : 1999 hoàn toàn tương đương với ISO 11047 : 1995.

TCVN 6496 : 1999 do Ban kỹ thuật TCVN/TC 190 Chất lượng đất biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

## **Chất lượng đất – Xác định cadimi, crom, coban, đồng, chì, mangan, niken và kẽm trong dịch chiết đất bằng cường thủy – Các phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa và không ngọn lửa.**

*Soil quality – Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil – Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods*

**Lời cảnh báo – Những phương pháp trình bày trong tiêu chuẩn này phải được những người có đủ năng lực và đã được huấn luyện thực hiện. Một số kỹ thuật, thuốc thử và cả việc sử dụng thiết bị đều có thể trở nên rất nguy hiểm. Những người sử dụng tiêu chuẩn này mà chưa hiểu thấu đáo và toàn diện những nguy hiểm tiềm ẩn và những thao tác liên quan đến các kỹ thuật an toàn, thì phải nắm bắt những chỉ dẫn chuyên môn trước khi bắt đầu bất kỳ một thao tác nào.**

### **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này qui định hai phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử để xác định một hoặc một số các kim loại cadimi, crom, coban, đồng, chì, mangan, niken và kẽm trong dịch chiết cường thủy thu được theo ISO 11466. Chọn phương pháp nào cho một nguyên tố phụ thuộc vào lượng nguyên tố đó dự đoán có trong mẫu, đồng thời phụ thuộc vào sự cần thiết để có thể bao gồm tất cả các nguyên tố trong một mẫu. Các phương pháp này có thể sử dụng được khi hàm lượng nguyên tố có thể chiết được ra cao hơn hoặc thấp hơn lượng dẫn tương ứng trong bảng 1 (theo miligam trên 1 kilogam chất khô). Hai phương pháp được diễn tả riêng biệt như sau:

Phương pháp A - Xác định cadimi, crom, coban, đồng, chì mangan, niken và kẽm bằng phép phân tích phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa.

Phương pháp B - Xác định cadimi, crom, coban, đồng, chì mangan, niken và kẽm bằng phép phân tích phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa.

Nhiều bước tiến hành và thuốc thử là chung cho cả hai phương pháp và cho các nguyên tố khác nhau trong một phương pháp. Tuy vậy những người sử dụng cần đọc toàn bộ tiêu chuẩn cẩn thận trước khi bắt đầu sử dụng bất kỳ một qui trình nào.

**Bảng 1 - Những giới hạn chỉ dẫn hàm lượng (mg/kg chất khô) các nguyên tố trong đất  
có thể chiết ra bằng cường thủy theo ISO 11446**

<b>Nguyên tố</b>	<b>Phương pháp A</b>	<b>Phương pháp B</b>
Cadimi	>2	<2
Crom	>12	<12
Coban	>12	<12
Đồng	>5	<5
Chì	>15	<15
Mangan	>2	<2
Niken	>12	<12
Kẽm	>2	<2

Chú thích 1 – Những giới hạn chỉ dẫn cho trong bảng 1 là tương ứng với kỹ thuật và thiết bị hiện có tại thời điểm công bố tiêu chuẩn này. Những cải tiến kỹ thuật có thể làm thay đổi tình hình này trong tương lai.

Chú thích 2 — Tiêu chuẩn này đặc biệt nói về sự sử dụng phép phân tích phổ hấp thụ nguyên tử. Những người sử dụng tiêu chuẩn này nên vận hành phòng thí nghiệm của mình theo những thủ tục kiểm soát chất lượng đã được chấp nhận. Những mẫu chuẩn đã được xác nhận (CRM) phải được dùng để xác định ra số lượng các nguyên tố tương ứng trong mẫu chuẩn phòng thí nghiệm. Cần sử dụng những mẫu chuẩn phòng thí nghiệm này để kiểm soát chất lượng hàng ngày những qui trình đã cho trong tiêu chuẩn này. Những kết quả cần thể hiện thành các đồ thị kiểm tra đối với mỗi nguyên tố trong phòng thí nghiệm. Kết quả sẽ không được chấp nhận nếu nó ở ngoài giới hạn đã được lựa chọn. Qui trình kiểm soát chất lượng dựa trên kỹ thuật thống kê được chấp nhận rộng rãi cần được sử dụng để thiết lập từng giới hạn, như vậy để đảm bảo rằng chúng ổn định và không bị “trôi” từ từ. Những mẫu chuẩn đã được xác nhận sẽ được sử dụng thường xuyên để duy trì tính đồng bộ của các mẫu chuẩn phòng thí nghiệm và qua đó duy trì hệ thống kiểm soát chất lượng.

## **2 Tiêu chuẩn trích dẫn**

Những tiêu chuẩn sau đây được sử dụng cùng với tiêu chuẩn này:

TCVN 4851: 1989 (ISO 3696: 1987), Nước dùng cho phòng thí nghiệm phân tích.

ISO 5725 - 1: 1994, Phần 1- Độ đúng (Độ xác thực và độ chính xác) của các phương pháp đo và kết quả đo. Phần 1: Những nguyên tắc chung và định nghĩa.

TCVN 5963: 1995 (ISO 11465: 1993), Chất lượng đất - Xác định chất khô và hàm lượng nước trên cơ sở khối lượng. Phương pháp khối lượng.

ISO 11466: 1994, Chất lượng đất - Chiết các nguyên tố vết tan trong cường thủy.

### 3 Phương pháp A - Xác định cadimi, crom, coban, đồng, chì mangan, niken và kẽm bằng phép phân tích phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

#### 3.1 Nguyên tắc

Phương pháp này dựa trên phép đo phổ hấp thụ nguyên tử của nồng độ nguyên tố trong dịch chiết mẫu bằng cường độ thủy được chuẩn bị theo ISO 11466, với các điều kiện cho trong bảng 2.

**Bảng 2 – Những điều kiện phân tích chung cho phép phân tích phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa**

Nguyên tố	Bước sóng (nm)	Loại ngọn lửa	Lantan clorua	Những cản trở chính	Hiệu chỉnh nền
Cadimi	228,8	Không khí oxi hoá/axetylen	không	Fe	Dơteri
Crom	357,9	không khí khử/ axetylen hoặc axetylen/NO <sub>2</sub>	có không	Fe, Al Ca, Mg	Halogen
Coban	240,7	Không khí oxi hoá/axetylen	không		Dơteri
Đồng	324,8	Không khí oxi hoá/axetylen	không		Dơteri
Chì	217,0	Không khí oxi hoá/axetylen	không		Dơteri
Mangan	279,5	không khí oxi hoá/ axetylen hoặc axetylen/NO <sub>2</sub>	có không	Fe, Si	Dơteri
Nicken	232,0	Không khí oxi hoá/axetylen	không	Fe	Dơteri
Kẽm	213,9	Không khí oxi hoá/axetylen	không		Dơteri

Chú thích – Bước sóng đã cho là nhạy nhất. Nếu dùng ngọn lửa nitơ oxit để xác định crom và mangan thì nói chung những cản trở sẽ được giảm xuống. Người sử dụng cần biết rằng những biến đổi nhỏ về tỉ số thể tích khí cũng có thể có ảnh hưởng đáng kể đến cường độ của tín hiệu phân tích và còn có thể làm biến đổi độ tuyến tính của những kết quả do thiết bị cung cấp. Cả sự khác nhau về cường độ axit, do có sự khác nhau chút ít khi phá mẫu cũng có thể ảnh hưởng đến một số nguyên tố với một số máy đo đặc biệt là khi không hiệu chỉnh nền. Vì vậy, những người sử dụng phải tự làm quen với tính năng kỹ thuật của thiết bị.

#### 3.2 Thuốc thử

Tất cả thuốc thử phải là loại tinh khiết phân tích. Dùng nước khử ion hoặc nước cất từ thiết bị hoàn toàn bằng thủy tinh, phù hợp với loại 2 của TCVN 4851: 1989 (ISO 3696).

Nước dùng để xác định mẫu trắng, và để chuẩn bị các thuốc thử, các dung dịch tiêu chuẩn phải có nồng độ nguyên tố cần xác định không đáng kể so với nồng độ thấp nhất của nguyên tố này trong dung dịch mẫu.

##### 3.2.1 axit clohidric, 37 %; khối lượng riêng $\rho \approx 1,18$ g/ml

Phải sử dụng axit clohidric cùng loại trong suốt quá trình thử.

##### 3.2.2 axit nitric 65 %; khối lượng riêng $\rho \approx 1,42$ g/ml.

axit nitric cùng loại sẽ được sử dụng trong suốt quá trình.

##### 3.2.3 axit nitric , pha loãng 1+3(V/V)

## **TCVN 6496 : 1999**

Thêm 250 ml axit nitric (3.2.2) vào 500 ml nước trong bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch mức .

**3.2.4 axit sunfuric**, 98 %; khối lượng riêng  $\rho \approx 1,84$  g/ml.

Phải sử dụng axit sunfuric cùng loại trong suốt qui trình thử.

**3.2.5 axit sunfuric pha loãng 1+9 (V/V)**

Thêm từ từ 100 ml axit sunfuric (3.2.4) vào 700 ml nước trong bình định mức 1000 ml, lắc, làm nguội và cho thêm nước đến vạch mức.

**3.2.6 Dung dịch lantan clorua**, 37g/l lantan

Hoà tan 100 g lantan (III) clorua,  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , trong 700 ml nước. Chuyển định lượng toàn bộ dung dịch thu được vào bình định mức 1000 ml và làm đầy đến vạch mức bằng nước.

**3.2.7 Dung dịch trắng không có lantan – dùng để chuẩn hoá**

Pha loãng 210 ml axit clohidric (3.2.1) và 70 ml axit nitric (3.2.2) bằng 500 ml nước trong bình định mức 1000ml và cho thêm nước đến vạch mức.

**3.2.8 Dung dịch trắng có lantan – dùng để chuẩn hoá**

Pha loãng 210ml axit clohidric (3.2.1) và 70 ml axit nitric (3.2.2) bằng 500 ml nước trong bình định mức 1000 ml. Thêm vào 100 ml dung dịch lantan clorua (3.2.6) và cho thêm nước đến vạch mức.

**3.2.9 axêton**

**3.3 Điều chế các dung dịch gốc và dung dịch tiêu chuẩn của các nguyên tố riêng biệt**

Dung dịch gốc của tất cả các nguyên tố sẽ phải thay thế sau tối đa là một năm, nhưng dung dịch chuẩn sẽ phải điều chế mới ít nhất là hàng tháng. Nếu những dung dịch gốc được điều chế trực tiếp từ kim loại thì cần chú ý đảm bảo rằng, kim loại được sử dụng không có lớp oxit bề mặt. Những dung dịch kim loại gốc còn có sẵn trên thị trường thì có thể sử dụng được nhưng phải được kiểm tra bằng những phương pháp phòng thí nghiệm thích hợp phù hợp với phòng thí nghiệm được công nhận. Những biên bản về số liệu của mỗi lần kiểm tra phải được lưu trữ.

**3.3.1 Các dung dịch cadimi**

**Lời cảnh báo — Cadimi là chất độc mạnh. Các biện pháp an toàn phải được áp dụng để tránh tiếp xúc vào miệng và hệ tiêu hoá.**

**3.3.1.1 Cadimi**, dung dịch gốc tương ứng với nồng độ cadimi 1000 mg/l.

Cân 1,0000 g cadimi kim loại (độ tinh khiết tối thiểu là 99,5 %) với sai số  $\pm 0,0002$  g và hoà tan lượng cân đó bằng 40 ml axit nitric (3.2.3) trong cốc đun thuỷ tinh 250 ml có đậy nắp. Sau đó thêm vào 100 ml nước. Đun sôi đến bốc khói nitơ oxit, làm nguội, chuyển vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch mức .

**3.3.1.2 Cadimi**, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ cadimi 20 mg/l.

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch cadimi gốc (3.3.1.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit nitric (3.2.3) và thêm nước đến vạch mức.

### 3.3.2 Dung dịch crom

**3.3.2.1 Crom**, dung dịch gốc tương ứng với nồng độ crom 1000 mg/l.

Hoà tan 2,8290 g  $\pm$  0,0002 g kali dicromat,  $K_2Cr_2O_7$ , đã sấy khô ở 130 °C trong 24 giờ, trong 40 ml nước trong cốc thuỷ tinh 400 ml có đậy nắp. Thêm vào 5 ml axit sunfuric (3.2.4) làm lạnh, chuyển vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch mức.

**3.3.2.2 Crom**, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ crom 20 mg/l.

Lấy bằng pipet 20,00 ml dung dịch crom gốc (3.3.2.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm vào 20 ml axit nitric (3.2.3) và thêm nước đến vạch mức.

### 3.3.3 Dung dịch coban

**3.3.3.1 Coban**, dung dịch gốc tương ứng với nồng độ coban 1000 mg/l

Cân 1,0000 g coban kim loại (độ tinh khiết tối thiểu là 99,5 %) với độ chính xác đến  $\pm$  0,0002 g rồi hoà tan lượng cân đó bằng 10 ml axit nitric (3.2.3) và 10 ml axit clohidric (3.2.1) trong cốc đun thuỷ tinh 250 ml có đậy nắp. Sau đó thêm vào 100 ml nước, đun sôi đến bốc khói nitơ oxit, làm nguội rồi chuyển vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch mức.

**3.3.3.2 Coban**, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ coban 20 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch coban gốc (3.3.3.1) cho vào bình định mức 1000 ml, thêm vào 20 ml axit nitric (3.2.3) và thêm nước đến vạch mức.

### 3.3.4 Dung dịch đồng

**3.3.4.1 Đồng**, dung dịch gốc tương ứng với nồng độ đồng 1000 mg/l

Cân 1,0000 g đồng kim loại (độ tinh khiết tối thiểu là 99,5 %) với độ chính xác  $\pm$  0,0002 g rồi hoà tan lượng cân đó bằng 40 ml axit nitric (3.2.3) trong cốc đun thuỷ tinh 250 ml có nắp đậy. Sau đó thêm 100 ml nước, đun sôi đến bốc khói nitơ oxit, làm nguội, chuyển vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch mức .

**3.3.4.2 Đồng**, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ đồng 20 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch đồng gốc (3.3.4.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm vào 20 ml axit nitric (3.2.3) và thêm nước đến vạch mức.

## TCVN 6496 : 1999

### 3.3.5 Dung dịch chì

#### 3.3.5.1 Chì, dung dịch gốc tương ứng với nồng độ chì 1000 mg/l

Cân 1,0000 g chì kim loại (độ tinh khiết tối thiểu là 99,5 %) với độ chính xác  $\pm 0,0002$  g rồi hoà tan lượng cân đó bằng 40 ml axit nitric (3.2.3) trong cốc đun thuỷ tinh 250 ml có nắp đậy. Sau đó thêm vào 100 ml nước, đun sôi đến bốc khói nitơ oxit, làm nguội, chuyển vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch mức.

#### 3.3.5.2 Chì, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ chì 20 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch chì gốc (3.3.5.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit nitric (3.2.3) và thêm nước đến vạch mức.

### 3.3.6 Dung dịch mangan

#### 3.3.6.1 Mangan, dung dịch gốc tương ứng với nồng độ mangan 1000 mg/l.

Làm sạch mangan kim loại bằng cách chuyển vài gam mangan điện phân (độ tinh khiết tối thiểu là 99,5 %) vào cốc đun thuỷ tinh 250 ml có chứa khoảng 150 ml axit sunfuric loãng (3.2.5). Khuấy và để cho mangan lắng xuống trong vài phút. Gạn, rửa một vài lần bằng nước và cuối cùng bằng axêton (3.2.9). Gạn axêton dư, làm khô kim loại trong 2 phút ở 105 °C và để nguội trong bình hút ẩm.

Cân 1,0000 g mangan kim loại đã được làm sạch như vậy với độ chính xác  $\pm 0,0002$  g rồi hoà tan lượng cân đó bằng 20 ml axit clohidric (3.2.1) và 20 ml axit nitric (3.2.3) trong cốc đun thuỷ tinh 250 ml có nắp đậy. Sau đó thêm 100 ml nước, đun sôi đến bốc khói nitơ oxit, làm nguội, chuyển vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch mức.

#### 3.3.6.2 Mangan, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ mangan 20 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch gốc mangan (3.3.6.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit nitric (3.2.3) và thêm nước đến vạch mức.

### 3.3.7 Dung dịch niken

#### 3.3.7.1 Niken, dung dịch gốc tương ứng với nồng độ niken 1000 mg/l

Cân 1,0000 g niken kim loại (độ tinh khiết tối thiểu là 99,5 %) với độ chính xác  $\pm 0,0002$  g rồi hoà tan lượng cân đó bằng 10 ml axit clohidric (3.2.1) và 10 ml axit nitric (3.2.3) trong cốc thuỷ tinh 250 ml có nắp đậy. Sau đó thêm vào 100 ml nước, đun sôi đến bốc nitơ oxit, làm nguội, chuyển vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch mức.

#### 3.3.7.2 Niken, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ niken 20 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch gốc niken (3.3.7.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit nitric (3.2.3) và thêm nước đến vạch mức .



### 3.3.8 Dung dịch kẽm

#### 3.3.8.1 Kẽm, dung dịch gốc tương ứng với nồng độ kẽm 1000 mg/l

Cân 1,0000 g kẽm kim loại (độ tinh khiết tối thiểu là 99,5 %) với độ chính xác  $\pm 0,0002$  g rồi hoà tan lượng cân đó bằng 40 ml axit nitric (3.2.3) trong cốc thuỷ tinh 250 ml có nắp đậy. Sau đó thêm vào 100 ml nước, đun sôi đến bốc hơi nitơ oxit, làm nguội, chuyển vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch mức.

#### 3.3.8.2 Kẽm, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ kẽm 20 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch gốc kẽm (3.3.8.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit nitric (3.2.3) và thêm nước đến vạch mức.

### 3.4 Thiết bị

#### 3.4.1 Các thiết bị phòng thí nghiệm thông thường

Tất cả các bình thuỷ tinh phải được làm sạch cẩn thận trước khi xác định nguyên tố vết bằng cách ngâm trong dung dịch axit nitric 5 % (V/V) trong ít nhất là 6 giờ và sau đó súc rửa bằng nước trước khi dùng. axit nitric phải được thay thế hàng tuần .

Chú thích — Để thuận tiện nên giữ riêng những bộ dụng cụ thuỷ tinh cho những phép xác định dành cho tiêu chuẩn này nhằm loại bỏ khả năng bị nhiễm bẩn trong phòng thí nghiệm. Tương tự có thể, thực hiện bước làm sạch bằng axit, để qua đêm.

#### 3.4.2 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử phải được trang bị: một đèn catốt rỗng hoặc một đèn phóng điện không điện cực tương ứng với nguyên tố được quan tâm (theo kiến nghị hiện hành về đèn của hãng sản xuất máy), một hệ thống hiệu chỉnh nền, một đèn đốt thích hợp với ngọn lửa không khí/axetylen hoặc nitơ oxit/axetylen (thực hiện theo sự chỉ dẫn của hãng sản xuất máy). Việc hiệu chỉnh nền bằng đèn đơteri là qui định kỹ thuật tối thiểu được chấp nhận cho hiệu chỉnh nền để đo bước sóng thấp hơn 350 nm và một đèn halogen để đo bước sóng trên 350 nm. Những hệ khác (như phân cực Zeeman, Smith- Hieftje) cũng được chấp nhận là bằng nhau và trong những tình huống nhất định có thể tốt hơn.

**Cảnh báo – Phải tuân thủ nghiêm chỉnh những khuyến cáo về an toàn của hãng sản xuất máy khi sử dụng những ngọn lửa đó.**

### 3.5 Cách tiến hành

#### 3.5.1 Mẫu thử

Sử dụng dịch chiết đất bằng cường thuỷ theo ISO 11466.

#### 3.5.2 Phép thử trắng

## **TCVN 6496 : 1999**

Thực hiện phép thử trắng ở cùng thời điểm với phép thử dịch chiết bằng cường thủy nhưng sử dụng cát thạch anh sạch thay thế cho mẫu đất và theo qui trình giống như qui trình đối với đất, sử dụng cùng một lượng các thuốc thử cũng giống như phép xác định trong đất.

### **3.5.3 Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn**

Trước mỗi đợt xác định cần chuẩn bị từ dung dịch tiêu chuẩn đơn chất (xem 3.3.) có hàm lượng 20 mg/l, ít nhất 5 dung dịch hiệu chuẩn bao trùm đầy nồng độ cần xác định như dưới đây. Các dung dịch hiệu chuẩn mới được điều chế đối với tất cả các nguyên tố đều sẽ phải điều chế lại ít nhất là hàng tháng.

#### **3.5.3.1 Dung dịch hiệu chuẩn cadimi**

Dùng pipet lấy 1,00 ml; 2,00 ml; 4,00 ml; 6,00 ml; 8,00 ml; 10,00 ml dung dịch tiêu chuẩn cadimi (3.3.1.2) cho vào một dãy bình định mức 100 ml. Thêm vào mỗi bình 21 ml axit clohidric (3.2.1) và 7ml axit nitric (3.2.2). Pha loãng đến vạch mức bằng nước và lắc mạnh.

Những dung dịch này có nồng độ cadimi tương ứng là 0,2 mg/l; 0,4 mg/l; 0,8 mg/l; 1,2 mg/l; 1,6 mg/l và 2,0 mg/l.

#### **3.5.3.2 Dung dịch hiệu chuẩn crom**

Dùng pipet lấy 5,00 ml; 10,00 ml; 20,00 ml; 30,00 ml và 40,00 ml dung dịch tiêu chuẩn crom (3.3.2.2) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm vào mỗi bình 21 ml axit clohidric (3.2.1) và 7 ml axit nitric (3.2.2). Pha loãng bằng nước đến vạch mức và trộn đều.

Đối với phép đo ngọn lửa không khí/axetylen, thêm vào 10 ml dung dịch lantan clorua (3.2.6) trước khi pha loãng đến vạch mức.

Các dung dịch này có nồng độ crom tương ứng là 1,0 mg/l; 2,0 mg/l; 4,0 mg/l; 6,0 mg/l; 8,0 mg/l.

#### **3.5.3.3 Dung dịch hiệu chuẩn coban**

Dùng pipet lấy 5,00 ml; 10,00 ml; 20,00 ml; 30,00 ml và 40,00 ml dung dịch tiêu chuẩn coban (3.3.3.2) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm vào mỗi bình 21 ml axit clohidric (3.2.1) và 7 ml axit nitric (3.2.2). Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc kỹ.

Những dung dịch này tương ứng với nồng độ coban là 1,0 mg/l; 2,0 mg/l; 4,0 mg/l; 6,0 mg/l và 8,0 mg/l.

#### **3.5.3.4 Dung dịch hiệu chuẩn đồng**

Dùng pipet lấy 5,00 ml; 10,00 ml; 20,00 ml; 30,00 ml và 40,00 ml dung dịch tiêu chuẩn đồng (3.3.4.2) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm vào mỗi bình 21 ml axit clohidric (3.2.1) và 7 ml axit nitric (3.2.2). Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc kỹ.

Các dung dịch này tương ứng với nồng độ đồng là 1,0 mg/l; 2,0 mg/l; 4,0 mg/l; 6,0 mg/l; và 8,0 mg/l.

**3.5.3.5 Dung dịch hiệu chuẩn chì**

Dùng pipet lấy 5,00 ml; 10,00 ml; 20,00 ml; 30,00 ml và 40,00 ml dung dịch tiêu chuẩn chì (3.3.5.2) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm vào mỗi bình 21ml axit clohidric (3.2.1) và 7 ml axit nitric (3.2.2). Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc kỹ.

Các dung dịch này tương ứng với nồng độ chì là 1,0 mg/l; 2,0 mg/l; 4,0 mg/l; 6,0 mg/l; và 8,0 mg/l.

**3.5.3.6 Dung dịch hiệu chuẩn mangan**

Dùng pipet lấy 2,00 ml; 5,00 ml; 10,00 ml; 20,00 ml; 30,00 ml và 40,00 ml dung dịch tiêu chuẩn mangan (3.3.6.2) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm vào mỗi bình 21 ml axit clohidric (3.2.1) và 7 ml axit nitric (3.2.2). Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc kỹ.

Đối với phép đo với ngọn lửa không khí/axetylen cần thêm vào 10 ml dung dịch lantan clorua (3.2.6) trước khi pha loãng đến vạch mức.

Các dung dịch này tương ứng với nồng độ mangan là 0,4 mg/l; 1,0 mg/l; 2,0 mg/l; 4,0 mg/l; 6,0 mg/l; và 8,0 mg/l.

**3.5.3.7 Dung dịch hiệu chuẩn niken**

Dùng pipet lấy 5,00 ml; 10,00 ml; 20,00 ml; 30,00 ml và 40,00 ml dung dịch tiêu chuẩn niken (3.3.7.2) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm vào mỗi bình 21 ml axit clohidric (3.2.1) và 7 ml axit nitric (3.2.2). Pha loãng đến vạch mức bằng nước và lắc kỹ.

Các dung dịch này tương ứng với nồng độ niken là 1,0 mg/l; 2,0 mg/l; 4,0 mg/l; 6,0 mg/l; và 8,0 mg/l.

**3.5.3.8 Dung dịch hiệu chuẩn kẽm**

Dùng pipet lấy 1,00 ml; 2,00 ml; 4,00 ml; 6,00 ml; 8,00 ml và 10,00 ml dung dịch tiêu chuẩn kẽm (3.3.8.2) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm vào mỗi bình 21 ml axit clohidric (3.2.1) và 7 ml axit nitric (3.2.2). Pha loãng bằng nước đến vạch mức và lắc kỹ.

Các dung dịch này tương ứng với nồng độ kẽm là 0,2 mg/l; 0,4 mg/l; 0,8 mg/l; 1,2 mg/l; 1,6 mg/l và 2,0 mg/l.

**3.5.4 Hiệu chuẩn**

Đặt máy quang phổ hấp thụ nguyên tử theo các chỉ dẫn của hãng sản xuất máy vào bước sóng thích hợp, sử dụng các điều kiện thích hợp (xem bảng 2) và thao tác hệ thống hiệu chỉnh nền phù hợp. Hút dung dịch hiệu chuẩn (3.5.3) và tối ưu hoá những điều kiện hút, chiều cao của giá đốt và những điều kiện của ngọn lửa. Điều chỉnh tín hiệu của máy tới điểm 0 của thang hấp thụ đang hút nước.

Hút một dãy các dung dịch hiệu chuẩn theo trật tự từ dưới lên và dung dịch hiệu chuẩn trắng coi như zêrô (3.2.7 hoặc 3.2.8). Sau khi dùng hơn 10 giây, đọc độ hấp thụ của mỗi dung dịch ít nhất hai lần và nếu các giá trị rơi vào một dãy chấp nhận được, thì lấy giá trị trung bình. Xem xét cẩn thận để có thể chắc chắn rằng, khi dùng dung dịch chuẩn đậm đặc hơn có độ hấp thụ <1, thích hợp nhất là không lớn hơn 0,7.

Chú thích 1 — Niken đã chứng minh rằng, ngay cả với vạch phổ có chiều rộng vạch phổ 0,2 nm thì độ cong tối đa vào khoảng 0,5 đơn vị hấp thụ.

## TCVN 6496 : 1999

Chú thích 2 — Định nghĩa về dãy được chấp nhận không phải là nội dung của tiêu chuẩn này. Tuy vậy, những người sử dụng cũng cần được nhắc nhở chú thích 2 trong điều 1 về các qui trình kiểm soát chất lượng. Dù sao đi nữa thì các qui trình này trong phòng thí nghiệm cũng phải phù hợp với phương pháp tốt, chẳng hạn như dựa trên đồ thị kiểm tra, tìm giới hạn tin cậy và sự phân bố thống kê chuẩn và không chuẩn.

### 3.5.5 Lập đường chuẩn

Vẽ đồ thị cho mỗi nguyên tố với nồng độ theo miligam/lit của các dung dịch hiệu chuẩn [trong đó loại bỏ số đo của mẫu chuẩn trắng, của dung dịch (3.2.7 hoặc 3.2.8)] trên trục hoành và những giá trị hấp thụ tương ứng trên trục tung.

## 3.6 Xác định mẫu thử

### 3.6.1 Khái quát

Hút dung dịch thử mẫu trắng (3.5.2) và mẫu thử (3.5.1) riêng biệt vào ngọn lửa và đo độ hấp thụ đối với nguyên tố đó. Đọc số đo của các dung dịch ít nhất hai lần và nếu các giá trị rơi vào trong một dãy được chấp nhận thì lấy trung bình các giá trị (xem ghi chú 2 trong 3.5.4). Sau mỗi phép đo, hút nước và điều chỉnh lại zêrô nếu cần thiết. Nếu nồng độ của nguyên tố trong lượng thử lớn hơn dãy hiệu chuẩn thì pha loãng dung dịch thử bằng dung dịch trắng (3.2.7 hoặc 3.2.8) tương ứng. Đối với các nguyên tố cụ thể có thể cần phải có sự chú ý riêng biệt (3.6.2).

Với loại mẫu chưa biết, xác định hàm lượng của mỗi nguyên tố bằng phương pháp thêm chuẩn. Nếu những kết quả phân tích theo phương pháp thêm chuẩn và đường cong hiệu chuẩn là đồng nhất thì phương pháp đường hiệu chuẩn có thể được áp dụng.

Chú thích — Nhiệt độ của các dung dịch chuẩn và dung dịch thử chỉ được khác nhau trong phạm vi 1°C tại thời điểm đo phổ hấp thụ nguyên tử.

### 3.6.2 Những yếu tố riêng biệt

#### 3.6.2.1 Crom

Đối với phép đo với ngọn lửa không khí/ axetylen cần thêm 10ml dung dịch lantan clorua (3.2.6) vào mẫu trắng, mỗi bình chuẩn và bình mẫu.

Chú thích : Hiệu suất chiết crom từ đất bằng cường độ thủy phụ thuộc nhiều vào bản chất các hợp chất crom tồn tại và tín hiệu phân tích chịu ảnh hưởng mạnh của các nguyên tố khác (xem bảng 2) trong dung dịch chiết.

#### 3.6.2.2 Mangan

Đối với phép đo với ngọn lửa không khí/ axetylen cần thêm 10 ml dung dịch lantan clorua (3.2.6) vào mẫu trắng vào mỗi bình chuẩn và bình mẫu.

#### 3.6.2.3 Niken

Đối với bước sóng  $\lambda = 232,0$  cần chọn chiều rộng vạch phổ là 0,2 nm để tách tuyến phân tích khỏi các tuyến điều chỉnh không hấp thụ.

### 3.7 Tính toán

Bằng cách so sánh với đồ thị hiệu chuẩn thu được, xác định nồng độ của nguyên tố tương ứng với độ hấp thụ của mẫu thử (3.5.1) và của dung dịch thử trắng (3.5.2). Tính toán hàm lượng ( $W$ ) của nguyên tố  $M$  trong mẫu theo phương trình sau:

$$w_{(M)} = \frac{(\rho_1 - \rho_0)}{W} \times f \times V$$

trong đó

$w_{(M)}$  là phần khối lượng của nguyên tố  $M$  trong mẫu theo miligam trên kilogam.

$\rho_1$  là nồng độ của nguyên tố tương ứng với độ hấp thụ của lượng thử (3.5.1), tính bằng miligam trên lit ;

$\rho_0$  là nồng độ của nguyên tố tương ứng với độ hấp thụ của dung dịch thử trắng (3.5.2), tính bằng miligam trên lit;

$f$  là hệ số pha loãng của lượng thử đã được pha loãng (3.5.1) nếu có sử dụng.

$V$  là thể tích , của phần thử được lấy để phân tích 0,1 lít theo ISO 11466, tính bằng lít; .

$m$  là khối lượng của mẫu đã hiệu chỉnh hàm lượng nước theo ISO 11465 và xử lý theo ISO 11466, tính bằng kilogam

### 3.8 Độ chính xác

Phép thử giữa các phòng thí nghiệm đã cho những số liệu trong phụ lục A, bảng A1. Độ lặp lại và độ tái lập đã được tính toán theo ISO 5725 - 1.

### 3.9 Thể hiện kết quả

Độ không đảm bảo đo của kết quả phản ánh kết quả của các biện pháp kiểm soát chất lượng đo và kết hợp sự sai khác giữa các lần đọc đối với mẫu. Nói chung, không biểu diễn độ chính xác với quá hai con số có nghĩa. Việc làm tròn các giá trị sẽ phụ thuộc vào kết quả thống kê của quá trình kiểm soát chất lượng đã nói ở trên và yêu cầu của phép phân tích.

Ví dụ :  $w (Cd) = 8,5 \text{ mg/kg}$

$$w (Cd) = 12 \text{ mg/kg}$$

### 3.10 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả phải bao gồm những thông tin sau:

- trích dẫn tiêu chuẩn này;
- trích dẫn phương pháp được sử dụng;
- đặc điểm nhận dạng đầy đủ của mẫu;
- kết quả xác định;

## **TCVN 6496 : 1999**

e) bất kỳ những chi tiết nào không được qui định trong tiêu chuẩn này, hoặc là những chi tiết được lựa chọn tùy ý cũng như bất kỳ yếu tố nào có thể đã ảnh hưởng tới kết quả.

## 4 Phương pháp B – Xác định cadimi, crom, coban, đồng, chì, mangan, niken và kẽm bằng phương pháp phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa

### 4.1 Nguyên tắc

Trong phương pháp phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa, một phần mẫu riêng biệt được đưa vào một ống graphit (có một số loại ống), ống này được nung lên đến trên 2800°C rất nhanh và được kiểm soát. Bằng cách nâng nhiệt độ từng bước, các quá trình làm khô, phân huỷ nhiệt của nền và phân tách nhiệt thành các nguyên tử tự do xảy ra. ở những điều kiện tối ưu, đỉnh tín hiệu sẽ nhọn, đối xứng và có bán chiều rộng hẹp. Đối với hầu hết các nguyên tố, chiều cao của đỉnh tỉ lệ thuận với nồng độ các nguyên tố trong dung dịch; tuy nhiên đối với một số nguyên tố nhất định, nên xem xét cả với diện tích đỉnh. Các phép đo được thực hiện tại các bước sóng đã được dẫn ra ở bảng 3.

Chú thích – Mặc dù, phương pháp này nêu ra dùng để xác định mangan và kẽm, nhưng những người sử dụng tiêu chuẩn này nên lưu ý rằng, phương pháp ngọn lửa thường phù hợp đối với những nguyên tố này; vì các nguyên tố mangan và kẽm là có ở khắp nơi trong môi trường và thường ở lượng tương đối lớn.

**Bảng 3 – Những điều kiện chung cho phép phân tích phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa**

Nguyên tố	Bước sóng, nm	Những điều kiện nguyên tử hoá	Các kỹ thuật hiệu chỉnh nền nên dùng
Cadimi	228,8	Nên dùng giá	Zeeman, Dơteri
Crom	357,9	Không cần giá	Zeeman hoặc Smith Hieftje
Coban	240,7	Không cần giá	Zeeman, Dơteri
Đồng	324,8	Nên dùng giá	Zeeman hoặc Smith Hieftje là tốt nhất
Chì	217,0	Nên dùng giá	Zeeman, Dơteri
Mangan	279,5	Nên dùng giá	Zeeman hoặc Smith Hieftje là tốt nhất
Niken	232,0	Không cần giá	Zeeman, Dơteri
Kẽm	213,9	Nên dùng giá	Zeeman, Dơteri

### 4.2 Các thuốc thử

Xem 3.2

### 4.3 Các dung dịch gốc và dung dịch tiêu chuẩn

Các dung dịch gốc có nồng độ 1000 mg/l được chuẩn bị như trong 3.3. Các dung dịch này được dùng để chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn như dưới đây. Các dung dịch gốc sẽ phải được thay thế lâu nhất là sau

## TCVN 6496 : 1999

một năm và các dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ 10mg/l (bước pha loãng đầu tiên) phải được chuẩn bị mới ít nhất là hàng tháng.

### 4.3.1 Cadimi, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ cadimi 10 mg/l

Dùng pipet lấy 10,00 ml dung dịch gốc cadimi (3.3.1.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml dung dịch axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

#### 4.3.1.1 Cadimi, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ cadimi 0,4 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch tiêu chuẩn cadimi (4.3.1) cho vào bình định mức 500 ml. Thêm 10 ml dung dịch axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ. Dung dịch này được chuẩn bị để dùng trong một ngày.

#### 4.3.1.2 Cadimi, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ cadimi 0,02 mg/l

Dùng pipet lấy 5,00 ml dung dịch tiêu chuẩn cadimi (4.3.1.1) cho vào bình định mức 100 ml. Thêm vào 2 ml dung dịch axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ. Dung dịch này được chuẩn bị để dùng trong một ngày.

### 4.3.2 Crom, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ crom 10 mg/l

Dùng pipet lấy 10,00 ml dung dịch gốc crom (3.3.2.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml dung dịch axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

#### 4.3.2.1 Crom, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ crom 0,4 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch tiêu chuẩn crom (4.3.2) cho vào bình định mức 500 ml. Thêm vào 10 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ. Dung dịch này được chuẩn bị để dùng trong một ngày.

### 4.3.3 Coban, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ coban 10 mg/l

Dùng pipet lấy 10,00 ml dung dịch gốc coban (3.3.3.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

#### 4.3.3.1 Coban, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ coban 0,4 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch gốc coban (4.3.3) cho vào bình định mức 500 ml. Thêm 10 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ. Dung dịch này được chuẩn bị để dùng trong một ngày.

### 4.3.4 Đồng, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ đồng 10 mg/l

Dùng pipet lấy 10,00 ml dung dịch gốc đồng (3.3.4.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

#### 4.3.4.1 Đồng, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ đồng 0,4 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch tiêu chuẩn đồng (4.3.4) cho vào bình định mức 500 ml. Thêm 10 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức, lắc kỹ. Dung dịch này được chuẩn bị để dùng trong một ngày.

### 4.3.5 Các dung dịch chì, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ chì 10 mg/l



Dùng pipet lấy 10,00 ml dung dịch gốc chì (3.3.5.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

**4.3.5.1 Chì**, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ chì 0,4 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch tiêu chuẩn chì (4.3.5) cho vào bình định mức 500 ml. Thêm 10 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ. Dung dịch này được chuẩn bị để dùng trong một ngày.

**4.3.6 Mangan**, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ mangan 10 mg/l

Dùng pipet lấy 10,00 ml dung dịch gốc mangan (3.3.6.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

**4.3.6.1 Mangan**, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ mangan 0,4 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch tiêu chuẩn mangan (4.3.6) cho vào bình định mức 500 ml. Thêm 10 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ. Dung dịch này được chuẩn bị để dùng trong một ngày.

**4.3.7. Niken**, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ niken 10 mg/l

Dùng pipet lấy 10,00 ml dung dịch gốc niken (3.3.7.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

**4.3.7.1 Niken**, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ niken 0,4 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch tiêu chuẩn niken (4.3.7) cho vào bình định mức 500 ml. Thêm 10 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ. Dung dịch này được chuẩn bị để dùng trong một ngày.

**4.3.8 Kẽm**, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ kẽm 10 mg/l

Dùng pipet lấy 10,00 ml dung dịch gốc kẽm (3.3.8.1) cho vào bình định mức 1000 ml. Thêm 20 ml axit nitric (3.2.3), làm đầy đến vạch mức bằng nước và lắc kỹ.

**4.3.8.1 Kẽm**, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ kẽm 0,4 mg/l

Dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch tiêu chuẩn kẽm (4.3.8) cho vào bình định mức 500 ml. Thêm 10 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ. Dung dịch này được chuẩn bị để dùng trong một ngày.

**4.3.8.2 Kẽm**, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với nồng độ kẽm 0,02 mg/l

Dùng pipet lấy 5,00 ml dung dịch tiêu chuẩn kẽm (4.3.8.1) cho vào bình định mức 100 ml. Thêm 2 ml axit nitric (3.2.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ. Dung dịch này được chuẩn bị để dùng trong một ngày.

## 4.4 Thiết bị

### 4.4.1 Các thiết bị phòng thí nghiệm thông thường

Tất cả các dụng cụ thủy tinh hoặc nhựa cần được làm sạch, cẩn thận trước khi dùng để xác định nguyên tố vết, nghĩa là ngâm trong dung dịch axit nitric trong nước 5 % (v/v) ít nhất là 6 giờ sau đó súc rửa bằng nước trước khi dùng. Axit nitric cần được thay thế hàng tuần.

Ghi chú - Để thuận tiện cần cất giữ riêng biệt những dụng cụ thủy tinh hoặc nhựa cho những phép xác định theo tiêu chuẩn này để loại bỏ khả năng bị nhiễm bẩn trong phòng thí nghiệm. Một cách tương tự, thực hiện bước làm sạch axit vào đêm hôm trước có thể là tiện lợi. Một số loại nhựa bị axit nitric tác dụng nên cẩn thận trong lựa chọn các dụng cụ bằng nhựa. Phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử nhiệt điện có độ nhạy cao nên cần phải rất cẩn thận làm sạch tất cả các dụng cụ thủy tinh hoặc nhựa và tránh nhiễm bẩn các dung dịch mẫu, dung dịch chuẩn và dung dịch hiệu chuẩn do các nguyên vật liệu ngoại lai và bụi không khí trong phòng thí nghiệm.

#### **4.4.2 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử**

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử được trang bị bộ phận nguyên tử hoá nhiệt điện, đèn catốt rỗng hoặc đèn phóng điện không điện cực tương ứng với nguyên tố được quan tâm và hoạt động theo chỉ dẫn hiện hành của hãng sản xuất thiết bị, một thiết bị hiệu chỉnh nền tự động và một máy ghi được máy tính hoá đọc ngoài hoặc một máy ghi tốc độ cao. Sự hiệu chỉnh nền được sử dụng với máy quang phổ hấp thụ nguyên tử nhiệt điện, qui định kỹ thuật tối thiểu được chấp nhận (bước sóng dưới 350 nm) là dựa trên đơteri.

Ghi chú - Hiệu chỉnh nền đơteri là thích hợp đối với cadimi, kẽm và chì, nếu sự sử dụng đơteri giới hạn ở hiệu chỉnh nền đối với một số thiết bị không vượt quá khoảng 0,6 đến 0,8 độ hấp thụ. Cần phải hiệu chỉnh nền Smith - Hieftje hoặc Zeerman đối với tất cả các nguyên tố nếu tín hiệu nền là cao. Để nâng cao tỉ số tín hiệu phân tích trên tín hiệu nền, nên sử dụng ống graphit với nền phân huỷ nhiệt cùng với việc làm biến đổi nền màu ví dụ bằng như amonium hidrophốtphát  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , paladium khử hoặc các chất khác, tích phân cộng hợp đỉnh đọc ngoài đối với các mẫu có độ axit cao và nền mẫu lớn. Sự phân huỷ nhiệt graphit đã có thêm những tiến bộ mới chứng tỏ rằng sự chuyển mẫu từ dạng này sang dạng khác thường làm giảm đáng kể đối với hầu hết các nguyên tố so với graphit không nhiệt phân. Không nên cho rằng, những công việc bố trí vận hành dụng cụ hàng ngày đã được hãng sản xuất thiết bị giới thiệu sẽ nhất thiết cho ra được những kết quả tốt nhất với những qui định phức tạp như trong tiêu chuẩn này. Lập ra một cách cẩn thận các chương trình nhiệt độ là rất quan trọng.

#### **4.4.3 Hệ thống tự động lấy mẫu, có khả năng lấy các thể tích xác định đến 70 $\mu$ l.**

### **4.5 Cách tiến hành**

#### **4.5.1 Lượng thử**

Các mẫu đất cần được chiết tách bằng cường thủy theo ISO 11466. Để cho dãy đường chuẩn của phương pháp hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa rất nhạy bao trùm được tất cả các mẫu và để bảo vệ các ống graphit tránh khỏi độ axit cao nên pha loãng các dung dịch mẫu theo thể tích 1+4 bằng nước như sau. Dùng pipet lấy 20,00 ml mỗi dung dịch mẫu cho vào bình định mức 100 ml rồi thêm nước đến vạch mức.

#### **4.5.2 Phép thử trắng**

Phép thử trắng được thực hiện cùng với thử mẫu chiết tách nhưng dùng cát thạch anh sạch thay cho mẫu đất và theo qui trình giống như qui trình đối với đất, sử dụng cùng một lượng của tất cả các thuốc thử để xác định.

Để chuẩn bị các dung dịch thử mẫu trắng, pha loãng 1+4 bằng cách dùng pipet lấy 20,00 ml dung dịch ở trên cho vào bình định mức 100 ml và thêm nước đến vạch mức.

#### 4.5.3 Điều chế các dung dịch hiệu chuẩn

Trước mỗi đợt xác định, cần điều chế, từ các dung dịch tiêu chuẩn của mỗi nguyên tố (4.3) cần xác định ít nhất bốn dung dịch hiệu chuẩn bao trùm cả dãy nồng độ cần xác định như dưới đây. Các dung dịch hiệu chuẩn sẽ được chuẩn bị ngay trong ngày sử dụng.

##### 4.5.3.1 Dung dịch trắng để hiệu chuẩn

Pha loãng 210 ml axit clohidric (3.2.1) và 70 ml axit nitric (3.2.2) bằng 500 ml nước trong bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch mức.

##### 4.5.3.2 Dung dịch trắng hiệu chuẩn, pha loãng 1+4

Pha loãng 20,00 ml dung dịch trắng (4.5.3.1) bằng nước trong bình định mức 100 ml và thêm nước đến vạch mức.

##### 4.5.3.3 Dung dịch hiệu chuẩn cadimi

Dùng pipet lấy 2,00 ml; 5,00 ml; 10,00 ml và 30,00 ml dung dịch tiêu chuẩn cadimi (4.3.1.2) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm vào 20 ml dung dịch trắng (4.5.3.1) và thêm nước đến vạch mức rồi lắc kỹ.

Các dung dịch này tương ứng với nồng độ cadimi 0,0004 mg/l, 0,001 mg/l, 0,002 mg/l, 0,004 mg/l, 0,006 mg/l.

##### 4.5.3.4 Dung dịch hiệu chuẩn crom

Dùng pipet lấy 5,00 ml, 10,00 ml, 15,00 ml và 20,00 ml dung dịch tiêu chuẩn crom (4.3.2.1) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm 20 ml dung dịch trắng (4.5.3.1) và thêm nước đến vạch mức rồi lắc kỹ.

Các dung dịch này tương ứng với nồng độ crom 0,02 mg/l, 0,04 mg/l, 0,06 mg/l và 0,08 mg/l.

##### 4.5.3.5 Dung dịch hiệu chuẩn coban

Dùng pipet lấy 5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml và 30,00 ml dung dịch tiêu chuẩn coban (4.3.3.1) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm 20 ml dung dịch trắng (4.5.3.1) và thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

Các dung dịch này tương ứng với nồng độ coban 0,02 mg/l, 0,04 mg/l, 0,08 mg/l và 0,12 mg/l.

##### 4.5.3.6 Dung dịch hiệu chuẩn đồng

Dùng pipet lấy 5,00 ml, 10,00 ml, 15,00 ml và 20,00ml dung dịch tiêu chuẩn đồng (4.3.4.1) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm 20ml dung dịch trắng (4.5.3.1) và thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

Những dung dịch này tương ứng với nồng độ đồng 0,02 mg/l, 0,04 mg/l, 0,06 mg/l và 0,08 mg/l.

##### 4.5.3.7 Dung dịch hiệu chuẩn chì

Dùng pipet lấy 5,00 ml, 10,00 ml, 15,00 ml và 20,00 ml dung dịch tiêu chuẩn chì (4.3.5.1) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm vào 20 ml dung dịch trắng (4.5.3.1) và thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

Các dung dịch này tương ứng với nồng độ chì 0,02 mg/l, 0,04 mg/l, 0,06 mg/l và 0,08 mg/l.

**4.5.3.8 Dung dịch hiệu chuẩn mangan**

Dùng pipet lấy 1,00 ml, 2,00 ml, 5,00 ml và 7,50 ml dung dịch tiêu chuẩn mangan (4.3.6.1) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm 20 ml dung dịch trắng (4.5.3.1) và thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

Các dung dịch này tương ứng với nồng độ mangan 0,004 mg/l, 0,008 mg/l, 0,02 mg/l và 0,03 mg/l.

**4.5.3.9 Dung dịch hiệu chuẩn niken**

Dùng pipet lấy 5,00 ml, 10,00 ml, 15,00 ml và 20,00 ml dung dịch tiêu chuẩn niken (4.3.7.1) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm 20 ml dung dịch trắng (4.5.3.1) và thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

Các dung dịch này tương ứng với nồng độ niken 0,02 mg/l, 0,04 mg/l, 0,06 mg/l và 0,08 mg/l.

**4.5.3.10 Dung dịch hiệu chuẩn kẽm**

Dùng pipet lấy 5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml và 30,00 ml dung dịch tiêu chuẩn kẽm (4.3.8.2) cho vào một loạt bình định mức 100 ml. Thêm 20 ml dung dịch trắng (4.5.3.1) và thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

Các dung dịch này tương ứng với nồng độ kẽm 0,001 mg/l, 0,002 mg/l, 0,004 mg/l, và 0,006 mg/l.

**4.6 Xây dựng đường chuẩn và xác định**

**4.6.1** Thiết lập các thông số thiết bị và lắp đặt bộ phận nguyên tử hoá nhiệt điện theo sự chỉ dẫn của hãng sản xuất để có thể tận dụng tối đa hệ thống hiệu chỉnh nền. Lắp đặt bộ phận tự động lấy mẫu một cách tương tự. Xác định những thông số nguyên tử hoá không ngọn lửa tối ưu cho những loại nguyên tử hoá đặc biệt và thể tích mẫu đặc biệt (đến 70 µl) theo lời khuyên của hãng sản xuất thiết bị để bao trùm cả dãy làm việc tối ưu. Đặt độ nền của thiết bị tới 0. Kiểm tra sự ổn định của điểm 0 trong hệ thống nguyên tử hoá bằng cách vận hành chương trình nhiệt đã đặt trước để đốt cuvet graphit khi có mẫu trắng. Kiểm tra sự không bị nhiễu của phổ bằng cách vận hành các dung dịch mẫu thật với các phép cộng tiêu chuẩn. Lặp lại sự đốt mẫu trắng để có thể tin cậy sự ổn định của độ nền.

**4.6.2** Dùng bộ phận lấy mẫu tự động bơm vào bộ phận nguyên tử hoá một thể tích đã định trước (tới 70 µl) của mỗi dung dịch thử nghiệm đã được pha loãng. Thêm vào một thể tích xác định của dung dịch đã được biến đổi, nguyên tử hoá và ghi chép tín hiệu của thiết bị. Nếu có thể nên phân loại các dung dịch thử nghiệm thành ba hoặc bốn nhóm có nồng độ chất cần phân tích gần nhau bắt đầu từ nồng độ thấp nhất. Cần ghi chép cẩn thận những hiệu ứng cần ghi nhớ bất kỳ gây ra bởi các mẫu đặc biệt, đặc biệt là ở nồng độ chất phân tích cao.

**4.6.3** Dùng bộ phận lấy mẫu tự động bơm một thể tích xác định của dung dịch. Thêm một thể tích xác định của dung dịch đã được làm biến đổi và nguyên tử hoá dung dịch hiệu chuẩn trắng đã được pha loãng (4.5.3.2) những dung dịch chuẩn (4.5.3), dung dịch thử trắng đã được pha loãng (4.5.2) và những dung dịch thử đã được pha loãng (4.5.1) theo trật tự tăng dần tín hiệu của thiết bị. Nếu chiều cao đỉnh (hoặc diện tích đỉnh) của lượng thử nghiệm vượt quá giá trị của dung dịch hiệu chuẩn cao nhất thì sẽ sử dụng một thể tích nhỏ hơn của lượng thử nghiệm.

Nguyên tử hoá mỗi dung dịch ít nhất hai lần, nếu độ lặp lại được chấp nhận theo hệ thống kiểm tra chất lượng được dùng trong phòng thí nghiệm (xem ghi chú 2 trong 3.5.4) thì lấy giá trị trung bình của các số đọc. Kiểm tra lại thiết bị về sự vắng mặt của những hiệu ứng đáng ghi nhớ, đặc biệt là ở nồng độ cao của chất cần phân tích bằng cách vận hành chương trình đốt trắng sau các số đọc cao. Đặt lại độ nền về số không nếu cần thiết.

Đối với loại mẫu chưa biết xác định nồng độ từng nguyên tố bằng cách sử dụng phương pháp thêm chuẩn.

Nếu những kết quả thu được theo phương pháp thêm chuẩn và theo phương pháp chuẩn bằng nhau thì có thể sử dụng phương pháp chuẩn.

Ghi chú - Độ lặp lại của những số đọc do máy cung cấp được diễn tả bằng sai phân tuyệt đối, hệ số giao động hoặc độ lệch chuẩn sẽ tùy thuộc vào nồng độ của nguyên tố trong dịch chiết.

#### 4.7 Vẽ đồ thị

Vẽ đồ thị có nồng độ nguyên tố của các dung dịch hiệu chuẩn (bao gồm cả số liệu hiệu chuẩn trắng) tính bằng miligam trong một lít đặt trên trục hoành và các giá trị tương ứng của chiều cao (hoặc diện tích) đặt trên trục tung.

#### 4.8 Tính toán

Nồng độ của nguyên tố tương ứng được xác định bằng cách so sánh độ hấp thụ của lượng thử nghiệm (4.5.1.1) và dung dịch thử nghiệm trắng đã pha loãng (4.5.2) với đồ thị đường hiệu chuẩn thu được. Hàm lượng ( $w$ ) của các nguyên tố trong mẫu được tính theo phương trình sau :

$$w_{(M)} = \frac{(\rho_0 - \rho_1)}{w} \cdot f \cdot V$$

trong đó :

- $w_{(M)}$  là phần khối lượng của nguyên tố M trong mẫu, tính bằng miligam trên kilogam;
- $\rho_1$  là nồng độ của nguyên tố tương ứng với độ hấp thụ của lượng thử nghiệm đã được pha loãng (4.5.1), tính bằng miligam trên lít ;
- $\rho_0$  là nồng độ của nguyên tố tương ứng với độ hấp thụ của thử nghiệm trắng được pha loãng, tính bằng miligam trên lít ;
- $f$  là hệ số pha loãng (=5) của lượng thử được pha loãng (4.5.1);
- $V$  là thể tích của lượng thử nghiệm được lấy để phân tích, nghĩa là 0,1 lít theo ISO 11466, tính bằng lít;
- $m$  là khối lượng của mẫu, được hiệu chỉnh hàm lượng nước theo ISO 11465 và xử lý theo ISO 11466, tính bằng kilogam.

#### 4.9 Biểu thị kết quả

Độ không đảm bảo của kết quả phản ánh kết quả của các biện pháp kiểm soát chất lượng và kết hợp với sự sai khác giữa các lần đọc đối với mẫu. Nói chung không biểu thị kết quả với mức cao hơn 2 con số có nghĩa. Việc làm tròn các giá trị sẽ phụ thuộc vào kết quả thống kê của quá trình kiểm soát chất lượng đã nói ở trên và các yêu cầu của phép phân tích. Với kết quả dưới 1mg/kg kinh nghiệm cho thấy rằng ít khi đạt được độ chính xác vượt quá 1 con số có nghĩa.

Ví dụ  $w(\text{Co}) = 2,5 \text{ mg/kg}$ ;

$w(\text{Co}) = 0,3 \text{ mg/kg}$ .

#### 4.10 Độ chính xác

## **TCVN 6496 : 1999**

Phép thử nghiệm giữa các phòng thí nghiệm đã cho những số liệu trong phụ lục A, bảng A.2. Độ lặp lại và độ tái lập đã được tính toán theo TCVN 4550:1988 (ISO 5725 - 1).

### **4.11 Báo cáo kết quả**

Báo cáo kết quả sẽ bao gồm những thông tin sau :

- a) trích dẫn tiêu chuẩn này;
- b) trích dẫn phương pháp được sử dụng;
- c) đặc điểm nhận dạng đầy đủ của mẫu;
- d) kết quả xác định;
- e) bất kỳ những chi tiết nào không được trình bày trong tiêu chuẩn này hoặc là những chi tiết được lựa chọn tùy ý cũng như bất kỳ yếu tố nào có thể đã ảnh hưởng đến kết quả.

## Phụ lục A

(tham khảo)

## Kết quả của các phép thử nghiệm giữa các phòng thí nghiệm

Bảng A.1 - Độ lặp lại và tính chính xác của phép phân tích  
theo phương pháp A : Phổ quang kế hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

Nguyên tố	Mẫu chuẩn	Số phòng thí nghiệm được chấp nhận <i>n</i>	Hàm lượng trung bình <i>mg/kg</i>	Độ lệch chuẩn trong một phòng thí nghiệm <i>S<sub>r</sub></i>	Độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm <i>S<sub>R</sub></i>	Độ lặp lại <i>r</i>	Độ tái lặp <i>R</i>
Cadimi	Đất 2	24	6,1	0,28	0,84	0,8	2,4
Crom	Đất 1	21	28,7	1,3	6,8	3,7	19,2
Crom	Đất 2	16	51,3	1,1	11,3	3,1	32,0
Coban	Đất 1	21	6,6	0,4	1,7	1,1	4,8
Coban	Đất 2	23	13,4	0,7	2,9	2,0	8,2
Đồng	Đất 1	21	9,2	0,6	1,2	1,7	3,4
Đồng	Đất 2	23	30,5	0,6	3,2	1,7	9,1
Chì	Đất 1	22	40,4	1,4	4,8	4,0	13,6
Chì	Đất 2	20	339,3	5,5	30,6	15,6	85,6
Mangan	Đất 1	20	438,0	8,0	37,0	22,6	104,7
Mangan	Đất 2	22	801,0	16,0	62,6	45,3	177,2
Niken	Đất 1	20	17,6	0,6	3,0	1,7	8,5
Niken	Đất 2	21	30,8	0,8	3,0	2,3	8,5
Kẽm	Đất 1	21	84,6	1,7	7,3	4,8	20,7
Kẽm	Đất 2	21	1137	20,1	66,8	56,9	189

**Bảng A.2 - Độ lặp lại và độ chính xác của phép phân tích  
theo phương pháp B : Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa**

Nguyên tố	Mẫu chuẩn	Số phòng thí nghiệm được chấp nhận <i>n</i>	Hàm lượng trung bình <i>mg/kg</i>	Độ lệch chuẩn trong một phòng thí nghiệm <i>S<sub>r</sub></i>	Độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm <i>S<sub>R</sub></i>	Độ lặp lại <i>r</i>	Độ tái lập <i>R</i>
Cadimi	Đất 1	15	1,85	0,10	0,14	0,28	0,40
Cadimi	Đất 2	16	2,36	0,11	0,23	0,31	0,65
Cadimi	Đất 3	12	0,048	0,003	0,012	0,01	0,03
Crom	Đất 1	13	51,19	1,55	8,15	4,39	23,06
Crom	Đất 2	11	88,46	2,05	9,86	5,80	27,90
Crom	Đất 3	11	61,03	0,98	10,09	2,77	28,55
Coban	Đất 1	14	6,19	0,34	1,00	0,96	2,83
Coban	Đất 2	11	14,16	0,22	1,42	0,62	4,02
Coban	Đất 3	12	13,69	0,17	1,39	0,48	3,93
Đồng	Đất 1	15	19,13	0,50	1,75	1,42	4,95
Đồng	Đất 2	14	85,42	1,61	12,82	4,56	36,28
Đồng	Đất 3	16	22,24	0,38	3,83	1,08	10,84
Chì	Đất 1	14	38,87	1,34	5,04	3,79	14,26
Chì	Đất 2	13	161,33	2,89	25,28	8,18	71,54
Chì	Đất 3	15	7,37	0,31	1,69	0,88	4,78
Mangan	Đất 1	11	311,64	5,30	14,25	15,0	40,33
Mangan	Đất 2	9	1179,24	16,67	43,13	47,18	122,6
Mangan	Đất 3	12	428,26	10,76	22,77	30,45	64,44
Niken	Đất 1	15	13,62	0,36	2,13	1,02	6,03
Niken	Đất 2	13	40,54	0,77	2,81	2,18	7,95
Niken	Đất 3	12	33,56	0,41	3,48	1,16	9,85
Kẽm	Đất 1	5	138,98	1,29	10,01	3,65	28,33
Kẽm	Đất 2	6	515,30	5,70	30,58	16,13	86,54
Kẽm	Đất 3	6	55,98	0,73	3,60	2,07	10,19