

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 8467:2010
ISO 20280:2007**

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT – XÁC ĐỊNH ASEN, ANTIMON VÀ
SELEN TRONG DỊCH CHIẾT ĐẤT CƯỜNG THỦY BẦNG
PHƯƠNG PHÁP PHỞ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ THEO
KỸ THUẬT NHIỆT ĐIỆN HOẶC TẠO HYDRUA**

Soil quality – Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia soil extracts with electrothermal or hydride-generation atomic absorption spectrometry

HÀ NỘI – 2010

Lời nói đầu

TCVN 8467:2010 hoàn toàn tương đương với ISO 20280:2007.

TCVN 8467:2010 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 190 *Chất lượng đất* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học Công nghệ công bố.

Chất lượng đất – Xác định arsenic, antimon và selen trong dịch chiết đất cường thuỷ bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử theo kỹ thuật nhiệt điện hoặc tạo hydrua

Soil quality – Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia soil extracts with electrothermal or hydride-generation atomic absorption spectrometry

CÀNH BÁO – Các qui trình, thuốc thử và thiết bị được sử dụng trong tiêu chuẩn này đặt ra các mối nguy, đặc biệt liên quan đến axit đậm đặc, dung dịch độc hại của arsen (As), antimon (Sb) và selen (Se), và các khí áp suất cao. Người sử dụng cần chắc chắn là họ thành thạo với các qui trình an toàn cần thiết trong các tình huống, và phù hợp với mọi yêu cầu của pháp luật (kể cả việc thải bỏ chất thải). Nếu có bất kỳ vướng mắc nào, tìm kiếm lời khuyên từ các cơ quan có thẩm quyền.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định arsenic, antimon và selen, trong dịch chiết đất cường thuỷ thu được theo TCVN 6649 (ISO 11466), bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử theo kỹ thuật nhiệt điện hoặc tạo hydrua.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 4851:1989 (ISO 3696:1987), *Nước sử dụng phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*

TCVN 6647:2007 (ISO 11464:2007), *Chất lượng đất – Xử lý sơ bộ để phân tích lý-hóa*

TCVN 6648:2000 (ISO 11465:1993), *Chất lượng đất – Xác định chất khô và hàm lượng nước theo khối lượng - Phương pháp khối lượng*

TCVN 6649:2000 (ISO 11466:1995), *Chất lượng đất – Chiết các nguyên tố vết tan trong nước cường thuỷ*

3 Nguyên tắc

Asen, antimon và selen được chiết từ mẫu đất bằng dung dịch cường thủy theo TCVN 6649 (ISO 11466). Asen, antimon và selen được xác định bằng phương pháp phô hấp thụ nguyên tử theo kỹ thuật nhiệt điện (ETAAS), trong đó các dung dịch mẫu được đưa vào ống graphit. Bằng cách tăng nhiệt độ của ống graphit từng bước một, qui trình làm khô, sự nhiệt phân các thành phần và phân rã nhiệt tạo thành các nguyên tử tự do. Tín hiệu hấp thụ thu được (dưới điều kiện tối ưu) phải là pic đối xứng sắc nét tương ứng với nồng độ nguyên tố trong dung dịch.

Asen, antimon và selen được xác định bằng kỹ thuật tạo hydrua (HGAAS). Trước tiên, asen và antimon được khử sơ bộ trong dịch chiết cường thủy bằng cách hỗn hợp axit ascorbic với kali iodua. Selen được khử sơ bộ bằng axit clohydric ở nhiệt độ cao. Sau đó, hydrua được hình thành bởi phản ứng với dung dịch natri borohydrua. Hydrua được dòng khí argon mang từ dung dịch vào cuvet thạch anh đã được làm nóng và phân huỷ ở 900°C và sau đó nồng độ nguyên tử asen và antimon được đo bằng máy phô hấp thụ nguyên tử. Có một vài hệ thống phản ứng tạo hydrua liên tục có sẵn trên thị trường (hệ thống dòng liên tục hoặc hệ thống bơm dòng) hoặc từng bước (hệ thống theo mè). Tất cả các kỹ thuật này có thể được sử dụng, nhưng điều chỉnh của các bước thực hiện và nồng độ thuốc thử theo khuyến nghị của nhà sản xuất là cần thiết. Tham khảo khuyến nghị của nhà sản xuất về bước sóng và độ rộng dài phô hoặc xem Bảng 1.

Bảng 1 - Điều kiện đo asen, antimon và selen

Nguyên tố	Bước sóng nm	Độ rộng dài phô (Độ rộng khe đo) nm
Asen	193,7	0,7
Antimon	217,6	1,0
Selen	196,0	1,0

4 Thuốc thử

Tất cả thuốc thử phải được công nhận đạt cấp độ phân tích. Sử dụng nước đã loại khoáng hoặc nước cất được chứng cất từ thiết bị làm bằng thuỷ tinh phù hợp với Loại 2 của TCVN 4851 (ISO 3696). Nước được dùng cho xác định mẫu trắng và để chuẩn bị thuốc thử và các dung dịch chuẩn cần phải có nồng độ các nguyên tố có thể bỏ qua so với nồng độ thấp nhất có thể xác định trong dung dịch mẫu.

4.1 Axit clohydric, $w(\text{HCl}) = 37\%$, $\rho(\text{HCl}) \approx 1,2 \text{ g/ml}$.

Sử dụng cùng một mè axit hydrochloric cho cả qui trình.

4.2 Axit clohydric, pha loãng (1 + 9).

Rót 500 ml nước vào bình định mức dung tích 1 000 ml. Thêm cẩn thận 100 ml axit hydrochloric (4.1), lắc đều và thêm nước đến vạch mức.

4.3 Axit nitric, $w(\text{HNO}_3) = 65\%$, $\rho(\text{HNO}_3) \approx 1,4 \text{ g/ml}$.

Sử dụng cùng một mè axit nitric cho cả qui trình.

4.4 Axit nitric, $c(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ mol/l}$.

Rót 500 ml nước vào bình định mức dung tích 1 000 ml. Thêm cẩn thận 22 ml axit nitric (4.3), lắc đều và thêm nước đến vạch mức.

4.5 Dung dịch cường thủy, pha loãng (1 + 9).

Rót 500 ml nước vào bình định mức dung tích 1 000 ml. Thêm cẩn thận 75 ml axit clohydric (4.1) và 25 ml axit nitric (4.3), lắc đều và thêm nước đến vạch mức.

4.6 Dung dịch paladi/magiê nitrat cài biến.

Có thể sử dụng hai nguồn dung dịch cài biến:

- Dung dịch cài biến có sẵn trên thị trường;
- Dung dịch cài biến tùng nguyên tố được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm từ paradi tinh khiết (ví dụ bột) hoặc từ muối có hệ số tỷ lượng đã được xác định và được sấy khô.
- Hòa tan 0,30 g paradi nitrat $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ và 0,36 g magiê nitrat $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ trong bình định mức dung tích 100 ml, thêm axit nitric (4.4) 0,5 mol/l đến vạch mức và lắc kỹ.

Cách khác, chuẩn bị dung dịch paladi/magiê nitrat cài biến như sau: Hòa tan vào cốc mỏ dung tích 250 ml, 0,14 g bột paladi trong 3,5 ml axit nitric (4.3) và thêm 10 μl axit clohydric (4.1). Làm bay hơi dung dịch đến gần khô kiệt trên bình cách thuỷ hoặc bếp điện, sau đó thêm 0,36 g magiê nitrat $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Hòa tan chất rắn còn lại trong 50 ml axit nitric (4.4), chuyển dung dịch vào bình định mức 100 ml, thêm axit nitric (4.4) đến vạch mức và trộn kỹ. 10 μl dung dịch này tương ứng với 14 μg Pd và 36 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

CHÚ THÍCH Các khuyến nghị của nhà sản xuất thiết bị có thể đưa ra nồng độ dung dịch cài biến khác nhau. Do vậy, các khuyến nghị về tỉ lệ chất cài biến và chất phân tích phù hợp cũng được đưa ra tùy thuộc vào thiết kế lò.

4.7 Dung dịch khử trước/khử sơ bộ, axit ascorbic và kali iodua

Hòa tan 10 g kali iodua (KI) và 10 g axit ascorbic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) trong 200 ml nước. Dung dịch này phải được chuẩn bị trong ngày dùng.

4.8 Dung dịch natri bohydrua

Thành phần của dung dịch tuỳ thuộc hệ thống tạo hydrua sử dụng. Nói chung, nồng độ của natri bohydrua (NaBH_4) thay đổi từ 0,2 g/l đến 10 g/l, và nồng độ của natri hydroxit từ 0,5 g/l đến 5 g/l. Tham khảo hướng dẫn của nhà sản xuất để có thêm thông tin.

Hòa tan lượng thích hợp natri hydroxit vào nước, thêm một lượng natri bohydrua, chờ cho đến khi hòa tan hoàn toàn, lọc dung dịch qua màng lọc xốp cỡ lỗ 0,45 μm vào bình định mức dung tích 1 000 ml, thêm nước đến vạch mức và lắc đều. Dung dịch này cần phải được chuẩn bị ngay trong ngày dùng.

4.9 Chuẩn bị dung dịch gốc và dung dịch chuẩn của từng nguyên tố

Hai nguồn dung dịch gốc có sẵn:

- Dung dịch gốc có sẵn trên thị trường;
- Dung dịch gốc được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm từ các nguyên tố nguyên chất hoặc từ muối đã sấy khô hoặc oxit của các nguyên tố.

CHÚ THÍCH Dung dịch gốc có sẵn có ưu điểm là chúng có thể loại bỏ khi xử lý kim loại độc. Tuy nhiên, cần hết sức chú ý, nên dùng các dung dịch này được cung cấp có các thành phần đã được chứng nhận từ nguồn có uy tín và được kiểm tra thường xuyên.

CẢNH BÁO – Asen, antimon và selen có độc tính cao. Thực hiện các biện pháp thích hợp để tránh nuốt phải. Cần chú ý trong việc đổ bỏ những dung dịch này.

4.10 Asen, dung dịch gốc tương ứng với nồng độ asen 1 000 mg/l.

4.11 Asen, dung dịch chuẩn tương ứng với nồng độ asen 100 mg/l.

Dùng pipet lấy 10,0 ml dung dịch gốc asen (4.10) vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm 1 ml axit nitrit (4.3), thêm nước đến vạch mức và lắc đều.

4.12 Asen, dung dịch chuẩn tương ứng với nồng độ asen 1 mg/l.

Dùng pipet lấy 1,00 ml của dung dịch chuẩn asen 100 mg/l (4.11) vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm 2 ml axit nitrit (4.3), thêm nước đến vạch mức và lắc đều. Chuẩn bị dung dịch này ít nhất hàng tuần.

4.13 Antimon, dung dịch gốc tương ứng với nồng độ antimon 1 000 mg/l.

4.14 Antimon, dung dịch chuẩn tương ứng với nồng độ antimon 100 mg/l.

Dùng pipet lấy 10,0 ml dung dịch gốc antimo (4.13) vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm 5 ml axit nitrit (4.3) và 10 ml axit clohydric (4.1), thêm nước đến vạch mức và lắc đều.

4.15 Antimon, dung dịch chuẩn tương ứng với nồng độ antimon 1 mg/l .

Dùng pipet lấy 1,00 ml dung dịch chuẩn antimon 100 mg/l (4.14) cho vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm 2 ml axit nitrit (4.3) và 2 ml axit clohyric (4.1), thêm nước đến vạch mức và lắc đều. Chuẩn bị dung dịch này ít nhất hàng tuần.

4.16 Selen, dung dịch gốc tương ứng với nồng độ selen 1 000 mg/l.

4.17 Selen, dung dịch chuẩn tương ứng với nồng độ selen 100 mg/l.

Dùng pipet lấy 10,0 ml dung dịch gốc selen (4.16) cho vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm 1 ml axit nitrit (4.3), thêm nước đến vạch mức và lắc kỹ.

4.18 Selen, dung dịch chuẩn tương ứng với nồng độ selen 1 mg/l.

Dùng pipet lấy 1,00 ml dung dịch chuẩn selen 100 mg/l (4.17) cho vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm 2 ml axit nitrit (4.3), thêm nước đến vạch mức và lắc đều. Chuẩn bị dung dịch này ít nhất hàng tuần.

4.19 Dung dịch 1,10 phenanthroline ngâm nước

Hòa tan 10 g 1,10 phenanthroline ngâm nước ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) vào 100 ml nước. Dung dịch phải được chuẩn bị trong ngày sử dụng.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Khái quát

Sử dụng thiết bị, dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường.

Nên sử dụng bình làm bằng thạch anh cho toàn bộ qui trình (đặc biệt khi xác định ở khoảng nồng độ hiệu chuẩn thấp (từ 0,1 µg/l đến 1 µg/l)).

CHÚ THÍCH Làm sạch dụng cụ thủy tinh: Tất cả dụng cụ thủy tinh được sử dụng cho phép xác định này phải được làm sạch cẩn thận trước khi sử dụng, ví dụ bằng cách ngâm trong dung dịch axit nitric φ(HNO₃) ≈ 50 ml/l trong tối thiểu 6 h, tiếp theo rửa bằng nước trước khi sử dụng. Sẽ rất tốt nếu dùng dãy bình thuỷ tinh chỉ dành riêng cho các phép xác định này.

5.2 Nồi cách thuỷ

5.3 Máy phô hấp thụ nguyên tử, có lắp các đèn catốt rỗng, hoặc thích hợp hơn, đèn phát năng lượng cao (cho cường độ ánh sáng ổn định và lớn hơn) được vận hành theo các khuyến nghị của nhà sản xuất đèn và thiết bị, thiết bị hiệu chỉnh nền tự động, tốt nhất là dùng hiệu chỉnh Zeeman đối với các phép đo ETAAS, và bộ đọc kết quả được điều khiển bằng máy tính.

5.4 Thiết bị nguyên tử hoá nhiệt điện, được lắp thiết bị hút mẫu tự động (bộ phân phối mẫu) cần phải phù hợp với máy phô hấp thụ nguyên tử (5.3).

5.5 Hệ thống tạo hydrua, có sẵn trên thị trường, là nơi phản ứng xảy ra liên tục (hệ thống dòng chảy liên tục hoặc hệ thống bơm dòng) hoặc từng bước (hệ thống theo mẻ). Hệ thống này cần phải thích

hợp với máy phô hấp thụ nguyên tử (5.3). Làm nóng cuvet thạch anh ít nhất ở 900 °C để tách hoàn toàn hydrua kim loại.

CẢNH BÁO - Cần phải tuân thủ nghiêm ngặt các khuyến nghị về an toàn của nhà sản xuất. Hydrua kim loại có tính độc cao. Hết sức cẩn thận tránh hít phải các khí này.

CHÚ THÍCH - Nếu sử dụng hệ thống tạo hydrua tự động, nơi phản ứng xảy ra liên tục (hệ thống dòng liên tục hoặc hệ thống bơm dòng), thì nồng độ của dung dịch natri borhydrua, thời gian phản ứng và cấu hình bộ tách pha khí-lòng phải được tối ưu hóa do động học của phản ứng chậm của hệ thống khử này. Có thể có một số các chất cản trở.

6 Cách tiến hành

6.1 Phản mẫu thử

Nghiền phản mẫu đại diện đã được làm khô ngoài không khí [được chuẩn bị theo TCVN 6647 (ISO 11464)] cho tới khi lọt hết qua rây cỡ lỗ 150 µm để có được mẫu phụ khoảng 20 g. Sử dụng phản mẫu phụ để xác định hàm lượng chất khô theo TCVN 6648 (ISO 11465).

6.2 Dịch chiết cường thuỷ asen, antimon và selen

6.2.1 Dung dịch phản mẫu thử

Chiết đất trong nước cường thuỷ theo TCVN 6648 (ISO 11465). Nếu hàm lượng nguyên tố trong đất mẫu đất là thấp, tiến hành chuẩn bị lại dây chuẩn khác cho phù hợp. Đối với kỹ thuật ETAAS, pha loãng (1+9) được mô tả làm ví dụ.

6.2.2 Dung dịch phản mẫu thử pha loãng (1+9)

Pha loãng 10,00 ml dung dịch phản mẫu thử (6.2.1) trong bình định mức dung tích 100 ml bằng nước, thêm nước đến vạch mức và lắc đều.

6.3 Thủ trắng

6.3.1 Dung dịch thủ trắng

Tiến hành phép thủ trắng tại cùng thời điểm như với phép xác định và cùng qui trình chiết như nhau với nước cường thuỷ theo TCVN 6649 (ISO 11466), sử dụng cùng lượng thuốc thử để xác định nhưng bỏ qua phản mẫu thử.

6.3.2 Dung dịch thủ trắng pha loãng (1+9)

Pha loãng 10,00 ml dung dịch thủ trắng (6.3.1) trong bình định mức dung tích 100 ml, làm đầy bằng nước đến vạch mức và lắc đều.

7 Phương pháp A - Phổ hấp thụ nguyên tử theo kỹ thuật nhiệt điện: chuẩn bị dung dịch chuẩn và đo

7.1 Khái quát

Dung dịch chuẩn cần phải được chuẩn bị trước mỗi mẻ xác định.

7.2 Dung dịch hiệu chuẩn arsen

Dùng pipet lấy 0 ml, 2,00 ml, 4,00 ml và 6,00 ml dung dịch chuẩn arsen 1 mg/l (4.12) cho vào dãy bình định mức dung tích 100 ml, pha loãng đến vạch mức bằng dung dịch cường thuỷ (1+9) (4.5) và lắc kỹ. Các dung dịch này có nồng độ arsen tương ứng là 0 µg/l, 20 µg/l, 40 µg/l, và 60 µg/l.

7.3 Dung dịch hiệu chuẩn antimon

Dùng pipet lấy 0 ml, 5,00 ml, 10,00 ml và 15,00 ml dung dịch chuẩn antimon 1 mg/l (4.15) cho vào dãy bình định mức dung tích 100 ml, pha loãng đến vạch mức bằng dung dịch cường thuỷ (1+9) (4.5) và lắc kỹ. Các dung dịch này có nồng độ antimon tương ứng là 0 µg/l, 50 µg/l, 100 µg/l, và 150 µg/l.

7.4 Dung dịch hiệu chuẩn selen

Dùng pipet lấy 0 ml, 2,00 ml, 4,00 ml và 6,00 ml dung dịch chuẩn selen 1 mg/l (4.18) cho vào dãy bình định mức dung tích 100 ml, pha loãng đến vạch mức bằng dung dịch cường thuỷ (1+9) (4.5) và lắc kỹ. Các dung dịch này có nồng độ antimon tương ứng là 0 µg/l, 20 µg/l, 40 µg/l, và 60 µg/l.

7.5 Hiệu chuẩn và xác định bằng phép đo ETAAS

7.5.1 Khái quát

Lắp đặt thiết bị và điều chỉnh bộ nguyên tử hoá nhiệt điện theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Sử dụng hiệu chỉnh nền là cần thiết.

Xác định thông số nguyên tử hoá nhiệt điện tối ưu cho loại máy nguyên tử hoá cụ thể và cỡ mẫu như khuyến nghị của nhà sản xuất thiết bị hoặc thực hành phòng thí nghiệm chuẩn (Bảng 2). Nhiệt độ đưa ra chỉ là các giá trị xấp xỉ. Chương trình nhiệt độ cần phải được tối ưu hoá với thiết bị được dùng. Tham khảo khuyến nghị của nhà sản xuất hoặc xem Bảng 2.

Bảng 2 - Điều kiện ETAAS khuyến nghị

	As	Sb	Se
Bước sóng tinh bằng nm	193,7	217,6	196,0
Lò graphit	ống có đế được bọc bằng pyrolytic		
Hiệu chỉnh đường nền	Zeeman	Zeeman	Zeeman
Nền cài biến	Paladi/magie nitrat (4.6)		
Nhiệt độ làm khô theo °C	90/130	90/130	90/130
Nhiệt độ xử lý sơ bộ theo °C	1 150	1 050	1 200
Nhiệt độ nguyên tử hoá theo °C	2 200	1 900	2 400
Nhiệt độ làm sạch theo °C	2 500	2 500	2 500

CHÚ THÍCH - Đối với ETAAS, hạn chế áp dụng hệ thống hiệu chỉnh đường nền bằng đèn detori. Sự có mặt nền cấu trúc phô có thể xảy ra. Áp dụng hiệu chỉnh đường nền Zeeman được ưu tiên để hiệu chỉnh các nhiễu này. Để tăng tần số tín hiệu chất phân tích so với nền, nên sử dụng ống graphit có đế pyrolytic, cùng với paladi và magiê nitrat làm nền cài biến.

7.5.2 Đo dung dịch chuẩn và dung dịch thử, ETAAS

Đảm bảo rằng dung dịch thử trắng (6.3.2), dung dịch hiệu chuẩn (7.2, 7.3 hoặc 7.4) và dung dịch phần mẫu thử pha loãng (6.2.2) có nhiệt độ như nhau bằng cách bảo quản chúng trong khoảng thời gian và cùng trong phòng như nhau. Chỉnh điểm "không" và đường nền của thiết bị. Kiểm tra độ ổn định của điểm không và sự thiếu hụt của các nhiễu phô trong hệ thống nguyên tử hoá bằng cách chạy chương trình làm nóng máy trước khi cài đặt để đốt cháy mẫu trắng của bộ phận nguyên tử hoá graphit. Lặp lại để đảm bảo độ ổn định của đường nền.

Sử dụng thiết bị hút mẫu tự động (xem 5.4), bơm thể tích cố định dung dịch cài biến (4.6) và dung dịch đo và dung dịch hiệu chuẩn trắng nguyên tử hoá (7.2, 7.3 hoặc 7.4), dung dịch hiệu chuẩn (7.2, 7.3 hoặc 7.4), dung dịch thử trắng (6.3.2) và dung dịch phần mẫu thử (6.2.2) để tăng tín hiệu ra của thiết bị. Nếu chiều cao hoặc diện tích pic của phần mẫu thử vượt quá giá trị của dung dịch chuẩn có nồng độ cao nhất, thì cần phải pha loãng dung dịch phần mẫu thử.

Nguyên tử hoá mỗi dung dịch ít nhất hai lần, và nếu độ lặp lại có thể chấp nhận được, tính trung bình số đọc. Kiểm tra thiết bị về hiệu ứng bộ nhớ, đặc biệt tại mức chất phân tích có nồng độ cao, bằng cách chạy chương trình đốt cháy mẫu trắng giữa các lần xác định. Chỉnh lại đường nền đến điểm "không" nếu cần.

Đối với mỗi loại đất, bắt buộc phải xác định dung dịch chiết tương ứng, ít nhất một lần, bằng phương pháp thêm chuẩn. Nếu kết quả phân tích theo phương pháp thêm chuẩn và phương pháp đường chuẩn bằng nhau, thì có thể áp dụng phương pháp đường chuẩn. Nếu kết quả phân tích khác nhau, chất gây nhiễu thành phần mẫu là như nhau thì cần sử dụng phương pháp thêm chuẩn đối với mỗi dung dịch chiết đất tương ứng.

Cách khác, có thể sử dụng kiểm tra nền mẫu hoặc lựa chọn kiểm soát chất lượng thêm chuẩn.

Dụng đường chuẩn cần phải được thiết lập từ dung dịch chuẩn arsen, antimon và selen mà cho pic hấp thụ thấp hơn độ hấp thụ tối đa đã định cho từng bước sóng và từng nguyên tố.

8 Phương pháp B - Phổ hấp thụ nguyên tử tạo hydrua: chuẩn bị dung dịch chuẩn và đo

8.1 Khử sơ bộ và hiệu chuẩn để xác định arsen

Dùng pipet lấy 0 ml, 2,00 ml, 5,00 ml, 7,50 ml, 12,50 ml và 20,0 ml dung dịch chuẩn arsen 1 mg/l (4.12) cho vào dãy bình định mức dung tích 50 ml và làm đầy đến vạch mức bằng axit clohydric (4.2). Hút 1 ml các dung dịch này, 2,5 ml dung dịch khử sơ bộ (4.7) và 2,5 ml axit clohydric (4.1) vào dãy bình định mức 25 ml và lắc đều. Để yên ở nhiệt độ phòng trong 2 h (quá trình khử sơ bộ không xảy ra ngay lập tức) và làm đầy bằng nước trước khi phân tích. Các dung dịch này có nồng độ arsen tương ứng 0 µg/l, 1,6 µg/l, 4,0 µg/l, 6,0 µg/l, 10 µg/l và 16 µg/l.

Dùng pipet lấy 1,00 ml dung dịch thử trắng (6.3.1) và dung dịch phần mẫu thử (6.2.1) vào dãy bình định mức dung tích 25 ml và thêm 2,5 ml dung dịch axit clohydric (4.1) và 2,5 ml dung dịch khử sơ bộ (4.7). Lắc đều, để yên ở nhiệt độ phòng trong 1 h và làm đầy đến vạch mức bằng nước. Để yên ở nhiệt độ phòng trong 1 h tiếp theo trước khi phân tích. Dung dịch được pha loãng 25 lần bằng bước khử sơ bộ này.

8.2 Khử sơ bộ và hiệu chuẩn để xác định antimon

Dùng pipet lấy 0 ml, 2,50 ml, 5,00 ml, 10,0 ml, và 20,0 ml dung dịch chuẩn antimon 1 mg/l (4.15) cho vào dãy bình định mức dung tích 50 ml và làm đầy đến vạch mức bằng axit clohydric (4.2). Thêm 2,5 ml các dung dịch này, 2,5 ml dung dịch khử sơ bộ (4.7) và 2,5 ml axit clohydric (4.1) vào dãy bình định mức 25 ml và lắc đều. Để yên ở nhiệt độ phòng trong 2 h (quá trình khử sơ bộ không xảy ra ngay lập tức) và làm đầy bằng nước trước khi phân tích. Các dung dịch này có nồng độ antimon tương ứng 0 µg/l, 5,0 µg/l, 10,0 µg/l, 20 µg/l, và 40 µg/l.

Dùng pipet lấy 2,50 ml dung dịch thử trắng (6.3.1) và dung dịch phần mẫu thử (6.2.1) vào dãy bình định mức dung tích 25 ml và thêm 2,5 ml dung dịch axit clohydric (4.1) và 2,5 ml dung dịch khử sơ bộ (4.7). Lắc đều, để yên ở nhiệt độ phòng trong 1 h và làm đầy đến vạch mức bằng nước. Để yên ở nhiệt độ phòng trong 1 h tiếp theo trước khi phân tích. Dung dịch được pha loãng 10 lần bằng bước khử sơ bộ này.

8.3 Khử sơ bộ và hiệu chuẩn để xác định selen

Dùng pipet lấy 0 ml, 0,50 ml, 1,00 ml, 2,50 ml và 5,00 ml dung dịch chuẩn selen 1 mg/l (4.18) cho vào dãy bình định mức dung tích 100 ml và làm đầy đến vạch mức bằng axit clohydric (4.2). Thêm 5 ml các dung dịch này, 2,5 ml dung dịch axit clohydric (4.1) và 2,5 ml nước vào dãy bình định mức 25 ml và lắc đều. Đưa các bình định mức này không đậy nắp vào nồi cách thuỷ (5.2) tại 70 °C trong 1 h (quá trình khử sơ bộ không xảy ra ngay). Chuyển các bình định mức ra khỏi nồi cách thuỷ, để nguội đến nhiệt độ phòng và làm đầy đến vạch mức bằng nước trước khi phân tích. Các dung dịch này có nồng độ selen tương ứng 0 µg/l, 1,0 µg/l, 2,0 µg/l, 5,0 µg/l, và 10 µg/l.

Dùng pipet lấy 5,00 ml dung dịch thử trắng (6.3.1) và dung dịch phàn mẫu thử (6.2.1) vào dãy bình định mức 25 ml và thêm 2,5 ml dung dịch axit clohydric (4.1) và 2,5 ml nước. Lắc đều và đưa các bình định mức này không đậy nắp vào nồi cách thuỷ (5.2) tại 70 °C trong 1 h (quá trình khử sơ bộ không xảy ra ngay). Chuyển các bình định mức ra khỏi nồi cách thuỷ, để chúng nguội đến nhiệt độ phòng và làm đầy đến vạch mức bằng nước trước khi phân tích. Dung dịch được pha loãng 5 lần bằng bước khử sơ bộ này.

Nếu hàm lượng selen trong đất dưới 1 mg/kg, tỉ lệ thu hồi cần phải được kiểm tra bằng cách thêm một lượng đã biết selen.

8.4 Đo dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch thử bằng phô hấp thụ nguyên tử tạo hydrua

Thiết lập các thông số đo của thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Đối với HGAAS sử dụng hệ thống hiệu chính nền là cần thiết. Lựa chọn bước sóng 193,7 nm đối với asen, 217,6 nm đối với antimон và 196,0 nm đối với selen. Cài đặt hệ thống tạo hydrua sử dụng dung dịch natri bohydrua (4.8) theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Trước tiên, hệ thống tạo hydrua ổn định, hiệu chuẩn hệ thống với thể tích cố định dung dịch hiệu chuẩn trắng (ví dụ 10 ml đối với hệ thống theo mē) và dung dịch hiệu chuẩn asen (8.1), antimon (8.2) hoặc selen (8.3). Sau đó đo dung dịch thử trắng và dung dịch phàn mẫu thử.

Đối với mỗi loại đất, bắt buộc phải xác định dung dịch chiết tương ứng, ít nhất một lần, bằng phương pháp thêm chuẩn. Nếu kết quả phân tích theo phương pháp thêm chuẩn và phương pháp đường chuẩn bằng nhau, thì có thể áp dụng phương pháp đường chuẩn. Nếu kết quả phân tích khác nhau, chất gây nhiễu nền là như nhau thì cần sử dụng phương pháp thêm chuẩn đối với mỗi dung dịch chiết đất tương ứng.

Cách khác, có thể sử dụng kiểm tra nền mẫu hoặc lựa chọn kiểm soát chất lượng thêm chuẩn.

Việc hiệu chuẩn cần phải được thiết lập từ dung dịch chuẩn asen, antimon và selen cho độ pic hấp thụ thấp hơn độ hấp thụ tối đa đã định cho từng bước sóng và từng nguyên tố.

9 Dụng đường chuẩn

Phần mềm của thiết bị thường sẽ sử dụng đường chuẩn theo nồng độ nguyên tố của các dung dịch chuẩn (từ nồng độ này đã được trừ đi số đọc dung dịch hiệu chuẩn trắng), tính bằng miligam trên lít, theo hệ toạ độ và giá trị tương ứng chiều cao pic (hoặc diện tích pic) theo gốc toạ độ. Nếu thiết bị này không có, chuẩn bị đường chuẩn sử dụng phần mềm khác hoặc sử dụng bằng tay.

10 Tính toán

10.1 Khái quát

Bằng cách dựa vào đường chuẩn, phần mềm tính nồng độ của các nguyên tố tương ứng với độ hấp thụ của phần mẫu thử và dung dịch thử trắng. Tính phần khối lượng (w) của nguyên tố (E), tính bằng miligam trên kilogam chất khô, của mẫu sử dụng Công thức (1):

$$w(E) = \frac{(\rho_1 - \rho_0)}{m} \cdot f \cdot \frac{V}{1000} \cdot C \quad (1)$$

Trong đó

$w(E)$ là phần khối lượng của nguyên tố trong mẫu, tính bằng miligam trên kilogam chất khô;

ρ_1 là nồng độ nguyên tố tương ứng với độ hấp thụ của phần mẫu thử (6.2.1), tính bằng microgam trên lít;

ρ_0 là nồng độ nguyên tố tương ứng với độ hấp thụ của dung dịch thử trắng (6.3.1), tính bằng microgam trên lít;

f là hệ số pha loãng của phần mẫu thử [nếu phần mẫu thử (6.2.1) được pha loãng];

V là thể tích của phần mẫu thử dùng cho phân tích [100 ml theo TCVN 6648 (ISO 11465)], tính bằng mililit;

m là khối lượng mẫu thử đã lấy, tính bằng gam;

C là hệ số hiệu chỉnh đối với mẫu đất khô: $C = 100/w_{dm}$;

w_{dm} là hàm lượng chất khô của đất, thể hiện bằng phần trăm theo TCVN 6648 (ISO 11465).

10.2 Tính theo phương pháp thêm chuẩn

Phần mềm của thiết bị có thể tính được hàm lượng nguyên tố cần phân tích trực tiếp. Cách khác, có thể sử dụng các phần mềm ngoài. Nếu không có các thiết bị này, dựng đường chuẩn với giá trị độ hấp thụ theo trực tung và nồng độ nguyên tố theo trực hoành. Hàm lượng nguyên tố của mẫu đất được tính từ giá trị giao cắt với trực hoành, có tính đến giá trị trắng và mọi bước pha loãng mẫu. Đảm bảo rằng phần chất phân tích được thêm vào không vượt ra ngoài vùng tuyến tính của đường chuẩn.

11 Biểu thị kết quả

Giá trị cần phải làm tròn đến 3 chữ số có nghĩa.

VÍ DỤ $w(As) = 0,15 \text{ mg/kg}$

$w(As) = 1,45 \text{ mg/kg}$

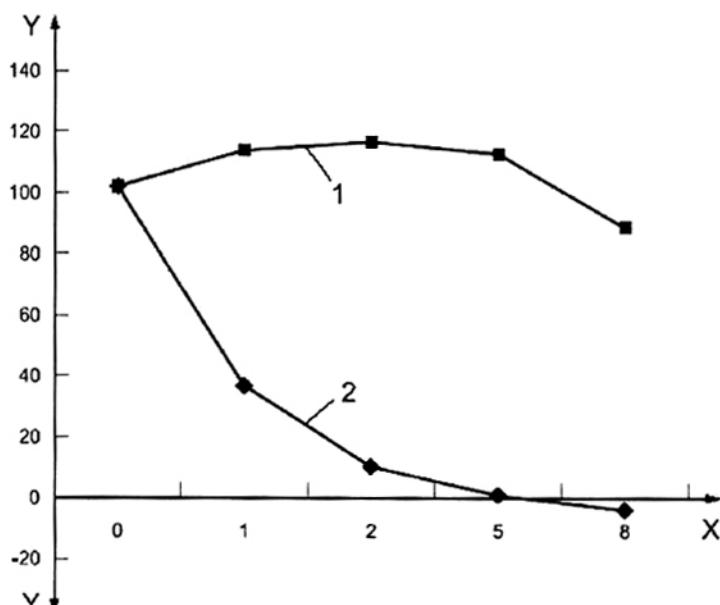
$w(As) = 12,5 \text{ mg/kg}$

12 Chất gây nhiễu

Chất gây nhiễu hấp thụ nền có khả năng do nồng độ muối cao được loại trừ bằng hệ thống hiệu chỉnh nền của thiết bị. Tín hiệu nền có thể bị giảm với dung dịch nền cải biến phù hợp và áp dụng kỹ thuật hiệu chỉnh nền, cùng với chương trình nhiệt độ đã được thiết kế cẩn thận.

Độ nhạy hấp thụ nguyên tử nhiệt điện cao, nên biện pháp phòng ngừa nghiêm ngặt phải được thực hiện khi làm sạch dụng cụ thuỷ tinh, tránh nhiễm bẩn mẫu, dung dịch chuẩn và dung dịch hiệu chuẩn do các vật liệu ngoại lai và bụi của không khí trong phòng thí nghiệm.

Tuy nhiên, trong quá trình tạo hydrua, các nguyên tố khác bị khử về trạng thái nguyên tố (nghĩa là Cu, Ni, Fe, Pb) và có thể cạnh tranh với việc khử nguyên tố cần xác định nếu chúng ở mức nồng độ cao. Trong các trường hợp như vậy, phương pháp thêm chuẩn sẽ phù hợp hơn phương pháp hiệu chuẩn trực tiếp. Nếu nồng độ của đồng trong dung dịch đo vượt quá 1 mg/l, tín hiệu của selen có thể bị giảm đáng kể. Điều này có thể khắc phục bằng cách thêm 0,5 ml dung dịch 1,10 phenanthrolin ngâm nước (4.19) vào dung dịch đo (xem Hình 1).



Chú dẫn

- 1 thêm phenanthrolin
- 2 không thêm phenanthrolin

X đồng (Cu) [mg/l]

Y tì lệ thu hồi selen (Se) [%]

Hình 1 - Tí lệ thu hồi của selen 5 µg/l tại các nồng độ đồng khác nhau
có thêm và không thêm 1,10 phenanthrolin

13 Độ chum

So sánh liên phòng thí nghiệm (VDLUFA, 1997) thu được dữ liệu nêu trong Bảng 3. Một thí nghiệm khác, do Viện nghiên cứu Vật liệu và thử nghiệm liên bang, BAM, Đức, tiến hành năm 2003 thu được các dữ liệu nêu trong Bảng 4 đến Bảng 9. Độ lặp lại và độ tái lập được tính theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2).

Bảng 3 – Số liệu độ chụm đối với xác định asen, antimon, selen trong các loại đất khác nhau sử dụng kỹ thuật hấp thụ nguyên tử tạo hydrua (khử sơ bộ theo 8.1 đến 8.3)

Nguyên tố	Mẫu	N_{lab}	w(ME) mg/kg	CV_r %	CV_R %	s_r mg/kg	s_R mg/kg
As	Đất 1	11	7,89	1,77	5,87	0,139	0,463
As	Đất 2	12	10,3	2,80	6,86	0,289	0,709
As	Đất 3	10	74,0	1,88	7,14	1,39	5,29
Sb	Đất 1	11	0,41	5,04	14,8	0,021	0,060
Sb	Đất 2	12	0,45	3,88	14,2	0,017	0,064
Sb	Đất 3	10	219	2,00	17,0	4,39	37,3
Se	Đất 1	10	0,17	6,51	14,5	0,011	0,024
Se	Đất 2	10	0,32	4,32	9,09	0,014	0,029
Se	Đất 3	11	0,67	4,36	22,0	0,029	0,146

N_{lab} là số phòng thí nghiệm được chấp nhận.

w(ME) là hàm lượng kim loại trung bình.

s_R là độ lệch chuẩn tái lập.

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại.

CV_R là độ lệch chuẩn tái lập tương đối.

CV_r là độ lệch chuẩn lặp lại tương đối.

Bảng 4 đến Bảng 9 cho thấy số liệu độ chụm của phép so sánh liên phòng thí nghiệm quốc gia đối với xác định asen, antimon và selen trong dịch chiết đất cường thuỷ sử dụng ETAAS và HGAAS. Tính toán theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) (3 lần lặp lại).

Bảng 4 – Asen – Phổ hấp thụ nguyên tử theo kỹ thuật nhiệt điện

Mẫu	N_{lab}	N_{rej}	N_{res}	$w(As)$ mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	s_r mg/kg	CV_r %	R mg/kg	r mg/kg
Đất 1	5	0	13	14,97	1,624	10,85	0,40	2,70	4,50	1,12
Đất 2	5	0	13	126,41	7,351	5,82	2,00	1,58	20,36	5,54
Đất 3	5	0	13	628,5	41,56	6,61	16,39	2,61	115,11	45,39

N_{lab} là số phòng thí nghiệm được chấp nhận.

N_{rej} là số phòng thí nghiệm không được chấp nhận.

N_{res} là số kết quả được chấp nhận.

$w(As)$ là hàm lượng arsen trung bình.

s_R là độ lệch chuẩn tái lập.

CV_R là độ lệch chuẩn tái lập tương đối.

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại.

CV_r là độ lệch chuẩn lặp lại tương đối.

R là giới hạn tái lập.

r là giới hạn lặp lại.

Bảng 5 – Asen – Phổ hấp thụ nguyên tử theo kỹ thuật tạo hydrua

Mẫu	N_{lab}	N_{rej}	N_{res}	$w(As)$ mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	s_r mg/kg	CV_r %	R mg/kg	r mg/kg
Đất 1	10	0	28	11,59	1,05	9,06	0,45	3,88	2,91	1,25
Đất 2	8	1	22	120,2	14,29	11,89	4,83	4,02	39,59	13,38
Đất 3	9	1	25	614,6	43,46	7,07	22,58	3,67	120,38	62,55

N_{lab} là số phòng thí nghiệm được chấp nhận.

N_{rej} là số phòng thí nghiệm không được chấp nhận.

N_{res} là số kết quả được chấp nhận.

$w(As)$ là hàm lượng arsen trung bình.

s_R là độ lệch chuẩn tái lập.

CV_R là độ lệch chuẩn tái lập tương đối.

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại.

CV_r là độ lệch chuẩn lặp lại tương đối.

R là giới hạn tái lập.

r là giới hạn lặp lại.

Bảng 6 – Antimon – Phổ hấp thụ nguyên tử theo kỹ thuật nhiệt điện

Mẫu	N_{lab}	N_{rej}	N_{res}	$w(Sb)$ mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	s_r mg/kg	CV_r %	R mg/kg	r mg/kg
Đất 1	5	0	15	1,29	0,125	16,63	0,067	5,21	0,60	0,19
Đất 2	5	0	15	10,55	1,61	15,29	0,36	3,38	4,47	0,99
Đất 3	5	0	15	38,4	2,43	6,33	0,71	1,86	6,73	1,98

N_{lab} là số phòng thí nghiệm được chấp nhận.

N_{rej} là số phòng thí nghiệm không được chấp nhận.

N_{res} là số kết quả được chấp nhận.

$w(Sb)$ là hàm lượng antimon trung bình.

s_R là độ lệch chuẩn tái lập.

CV_R là độ lệch chuẩn tái lập tương đối.

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại.

CV_r là độ lệch chuẩn lặp lại tương đối.

R là giới hạn tái lập.

r là giới hạn lặp lại.

Bảng 7 – Antimon – Phổ hấp thụ nguyên tử theo kỹ thuật tạo hydrua

Mẫu	N_{lab}	N_{rej}	N_{res}	$w(Sb)$ mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	s_r mg/kg	CV_r %	R mg/kg	r mg/kg
Đất 1	6	0	17	1,32	0,48	36,28	0,067	5,06	1,32	0,19
Đất 2	3	2	9	9,59	0,822	8,58	0,134	1,40	2,28	0,37
Đất 3	5	1	14	37,79	5,14	13,61	0,419	1,11	14,25	1,16

N_{lab} là số phòng thí nghiệm được chấp nhận.

N_{rej} là số phòng thí nghiệm không được chấp nhận.

N_{res} là số kết quả được chấp nhận.

$w(Sb)$ là hàm lượng antimon trung bình.

s_R là độ lệch chuẩn tái lập.

CV_R là độ lệch chuẩn tái lập tương đối.

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại.

CV_r là độ lệch chuẩn lặp lại tương đối.

R là giới hạn tái lập.

r là giới hạn lặp lại.

Bảng 8 – Selen – Phổ hấp thụ nguyên tử theo kỹ thuật nhiệt điện

Mẫu	N_{lab}	N_{rej}	N_{res}	$w(Se)$ mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	s_r mg/kg	CV_r %	R mg/kg	r mg/kg
Đát 1	4	0	10	0,868	0,174	20,07	0,079	9,07	0,48	0,22
Đát 2	4	0	10	0,526	0,153	29,06	0,054	10,31	0,42	0,15
Đát 3	4	0	10	0,294	0,228	77,51	0,019	6,58	0,63	0,05

N_{lab} là số phòng thí nghiệm được chấp nhận.

N_{rej} là số phòng thí nghiệm không được chấp nhận.

N_{res} là số kết quả được chấp nhận.

$w(Se)$ là hàm lượng selen trung bình.

s_R là độ lệch chuẩn tái lập.

CV_R là độ lệch chuẩn tái lập tương đối.

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại.

CV_r là độ lệch chuẩn lặp lại tương đối.

R là giới hạn tái lập.

r là giới hạn lặp lại.

Bảng 9 – Selen – Phổ hấp thụ nguyên tử theo kỹ thuật tạo hydrua

Mẫu	N_{lab}	N_{rej}	N_{res}	$w(Se)$ mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	s_r mg/kg	CV_r %	R mg/kg	r mg/kg
Đát 1	10	0	28	0,724	0,113	15,53	0,036	4,99	0,31	0,10
Đát 2	8	1	24	0,177	0,031	17,70	0,01	5,74	0,09	0,03
Đát 3	9	0	27	0,087	0,015	17,82	0,008	9,59	0,04	0,02

N_{lab} là số phòng thí nghiệm được chấp nhận.

N_{rej} là số phòng thí nghiệm không được chấp nhận.

N_{res} là số kết quả được chấp nhận.

$w(Se)$ là hàm lượng selen trung bình.

s_R là độ lệch chuẩn tái lập.

CV_R là độ lệch chuẩn tái lập tương đối.

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại.

CV_r là độ lệch chuẩn lặp lại tương đối.

R là giới hạn tái lập.

r là giới hạn lặp lại.

14 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm cần phải bao gồm các thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Viện dẫn phương pháp sử dụng;
- c) Nhận dạng đầy đủ mẫu;
- d) Các kết quả của phép xác định;
- e) Mọi chi tiết không qui định trong tiêu chuẩn này hoặc tùy chọn, cũng như mọi yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 7151:2002 (ISO 648:1977), Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Pipet một mức
 - [2] TCVN 7153:2002 (ISO 1042:1998), Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Bình định mức
 - [3] TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn.
 - [4] VDLUFA, 1997 (ed.): *VDLUFA-Methodenbuch Bd. VII, Umweltanalytik*, 2. Erg., 2.2.4, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.
 - [5] *Determination of inorganic compounds in soil, granular construction material and waste*, TNO IMW-R93; 23 February 1993
 - [6] NVN 7323: *Leaching characteristics of soil earthy and stony building and waste materials – Analysis of inorganic components – Determination of the content of arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectrometry (hydride generation technique)*, March 1997
-