

**ĐLVN 353 : 2020**

**PHƯƠNG TIỆN ĐO QUANG PHỔ HẤP THỤ  
NGUYÊN TỬ - QUY TRÌNH KIỂM ĐỊNH**

*Atomic Absorption Spectrometer – Verification procedure*

**HÀ NỘI - 2020**

**Lời nói đầu:**

ĐLVN 353 : 2020 do Ban kỹ thuật đo lường TC 17 “Phương tiện đo hóa lý” biên soạn, Viện Đo lường Việt Nam đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng ban hành.

## Phương tiện đo quang phổ hấp thụ nguyên tử - Quy trình kiểm định

### *Atomic Absorption Spectrometer – Verification procedure*

#### 1 Phạm vi áp dụng

Văn bản kỹ thuật này quy định quy trình kiểm định ban đầu, kiểm định định kỳ và kiểm định sau sửa chữa đối với phương tiện đo quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) có phạm vi bước sóng tối thiểu từ 190 nm đến 770 nm, giới hạn phát hiện của phương tiện đo và phạm vi làm việc cho phép như trong phụ lục 2.

#### 2 Giải thích từ ngữ

Các từ ngữ trong văn bản này được hiểu như sau:

##### 2.1 Dung dịch thử trắng

Là dung dịch có chứa tất cả các chất ngoại trừ nguyên tố cần xác định có cùng nồng độ giống như yêu cầu cho việc chuẩn bị dung dịch chuẩn qui chiếu của các nguyên tố đó.

##### 2.2 Dung dịch chuẩn

Là dung dịch chứa nồng độ đã biết chính xác của nguyên tố cần xác định và được dùng để kiểm định, hiệu chuẩn và thử nghiệm phương tiện đo.

##### 2.3 Giới hạn phát hiện của phương tiện đo (LoD)

Là hệ số phẩm chất được tính bằng ba lần độ lệch chuẩn quan trắc được của nhiều đường nền, thiết lập bằng cách đo tín hiệu đầu ra từ dung dịch thử trắng.

##### 2.4 Độ lặp lại

Là mức độ gần nhau giữa các kết quả của phép đo liên tiếp cùng một đại lượng sử dụng cùng một phương tiện đo trong cùng một điều kiện và trong một khoảng thời gian tương đối ngắn.

##### 2.5 Phạm vi làm việc (độ tuyến tính)

Là phạm vi nồng độ của một nguyên tố cần xác định trong dung dịch có thể đo được trong giới hạn qui định.

#### 3 Các phép kiểm định

Phải lần lượt tiến hành các phép kiểm định ghi trong bảng 1.

Bảng 1

TT	Tên phép kiểm định	Theo điều mục của quy trình	Chế độ kiểm định		
			Ban đầu	Định kỳ	Sau sửa chữa
1	Kiểm tra bên ngoài	7.1	+	+	+
2	Kiểm tra kỹ thuật	7.2	+	+	+
3	Kiểm tra đo lường	7.3			
3.1	Kiểm tra độ lặp lại	7.3.1	+	+	+
3.2	Kiểm tra giới hạn phát hiện	7.3.2	+	+	+
3.3	Kiểm tra phạm vi làm việc (độ tuyến tính)	7.3.3	+	+	+

#### 4 Phương tiện kiểm định

Các phương tiện dùng để kiểm định được nêu trong bảng 2.

Bảng 2

TT	Tên phương tiện dùng để kiểm định	Đặc trưng kỹ thuật đo lường cơ bản	Áp dụng cho điều mục của quy trình
1	Chuẩn đo lường		
1.1	Dung dịch chuẩn kim loại được chứng nhận	Độ không đảm bảo đo tương đối: $\leq 1\%$	7.3.1 ; 7.3.2; 7.3.3
2	Phương tiện đo khác		
2.1	Đèn cathode rỗng Hg	- Có tối thiểu 3 giá trị bước sóng đặc trưng được phân bố đều và phù hợp với phạm vi bước sóng của PTĐ. - Độ chính xác: $\leq 0,5\text{ nm}$	6.3
2.2	Pipet	- Phạm vi đo: (1, 2, 5, 10) mL; - Cấp chính xác: A	6.3
2.3	Bình định mức	- Dung tích: (50; 100) mL; - Cấp chính xác: A	6.3
2.4	Phương tiện đo nhiệt độ và độ ẩm môi trường	- Phạm vi đo nhiệt độ: (0 ÷ 50) °C; Giá trị độ chia: 1 °C; - Phạm vi đo độ ẩm không khí: (25 ÷ 95) %RH; Giá trị độ chia: 1 %RH.	5
3	Phương tiện phụ		
3.1	HNO <sub>3</sub> ; HCl	- Độ tinh khiết phân tích	7.3.1; 7.3.2; 7.3.3

TT	Tên phương tiện dùng để kiểm định	Đặc trưng kỹ thuật đo lường cơ bản	Áp dụng cho điều mục của quy trình
3.2	Nước tinh khiết	- Nước loại 2 sử dụng trong phòng thí nghiệm theo TCVN 4851 : 1989.	7.3.1 ; 7.3.2; 7.3.3

## 5 Điều kiện kiểm định

Khi tiến hành kiểm định, phải đảm bảo các điều kiện môi trường sau đây:

- Nhiệt độ:  $(23 \pm 5)$  °C;
- Độ ẩm không khí:  $\leq 80$  %RH (không đọng sương);
- Có hệ thống thoát khí.

## 6 Chuẩn bị kiểm định

Trước khi tiến hành kiểm định phải thực hiện các công việc chuẩn bị sau đây:

**6.1** Phương tiện đo cần kiểm định (sau đây gọi tắt là PTĐ) phải đang hoạt động bình thường và được kiểm tra vận hành hoạt động theo đúng yêu cầu của nhà sản xuất quy định trong tài liệu kỹ thuật.

**6.2** Chọn phương tiện kiểm định theo mục 4, dung dịch chuẩn kim loại được chọn sử dụng tương ứng đối với từng kỹ thuật cụ thể như trong bảng 3\*.

**Bảng 3**

Nguyên tố	Bước sóng (nm)	Giới hạn phát hiện (mg/L)	Phạm vi làm việc (mg/L)
<i>PTĐ quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật ngọn lửa</i>			
Cu	324,7	0,003	0,8 ÷ 8
Cd	228,8	0,002	0,3 ÷ 3
Pb	283,3	0,05	5 ÷ 50
Nguyên tố	Bước sóng (nm)	Giới hạn phát hiện (µg/L)	Phạm vi làm việc (µg/L)
<i>PTĐ quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật lò graphite</i>			
Cu	324,7	0,2	4 ÷ 40
Cd	228,8	0,03	0,2 ÷ 2
Pb	283,3	0,3	12 ÷ 120
<i>PTĐ quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hydrua</i>			
As	193,7	0,15	0,4 ÷ 4
<i>PTĐ quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hóa hơi lạnh</i>			
Hg	253,7	0,2	8 ÷ 80

## ĐLVN 353 : 2020

\* Có thể lựa chọn thay thế sử dụng các nguyên tố khác cho phù hợp như qui định trong Phụ lục 2.

### 6.3 Chuẩn bị dung dịch thử trắng và dung dịch chuẩn

- Dung dịch thử trắng: dung dịch axit ( $\text{HNO}_3$  hoặc  $\text{HCl}$ ) nồng độ 0,1% (hoặc theo hướng dẫn của nhà sản xuất).
- Dung dịch chuẩn: chuẩn bị tối thiểu 5 điểm dung dịch chuẩn có nồng độ khác nhau được phân bố đều, phù hợp với phạm vi làm việc như qui định trong mục 6.2, đối với mỗi nguyên tố cần xác định.

## 7 Tiến hành kiểm định

### 7.1 Kiểm tra bên ngoài

Phải kiểm tra bên ngoài theo các yêu cầu sau đây:

- Phương tiện đo được kiểm định phải phù hợp với tài liệu kỹ thuật về hình dáng bên ngoài, kích thước, nhãn hiệu, nguồn điện sử dụng và phụ kiện kèm theo.
- Hiện trạng tem kiểm định (nếu có).
- Lý lịch sử dụng phương tiện đo được cập nhật trong quá trình hoạt động (nếu có).

### 7.2 Kiểm tra kỹ thuật

Phải kiểm tra kỹ thuật theo các yêu cầu sau đây:

7.2.1 Đèn sử dụng phải có khoảng phổ đáp ứng được phạm vi bước sóng của nguyên tố cần xác định.

7.2.2 Kiểm tra trạng thái hoạt động bình thường của PTĐ AAS theo tài liệu kỹ thuật của nhà sản xuất.

7.2.3 Kiểm tra độ chính xác bước sóng của PTĐ AAS

Độ chính xác bước sóng được kiểm tra bằng cách đo phổ phát xạ của đèn cathode rỗng Hg (theo mục 4) để xác định các giá trị bước sóng đặc trưng.

Tiến hành đo tối thiểu 3 lần liên tiếp tại các giá trị bước sóng đặc trưng phù hợp với phạm vi bước sóng của phương tiện đo.

Sai số lớn nhất cho phép của bước sóng là  $\pm 2$  nm.

### 7.3 Kiểm tra đo lường

#### 7.3.1 Kiểm tra độ lặp lại

- Chọn nguyên tố cần xác định phù hợp như qui định trong mục 6.2.
- Chọn dung dịch chuẩn có giá trị nồng độ tương đương với khoảng giá trị ở điểm giữa của phạm vi làm việc như qui định trong mục 6.2 để tiến hành kiểm tra độ lặp lại.
- Dùng PTĐ đo tối thiểu 5 lần liên tiếp dung dịch chuẩn đã chọn. Ghi kết quả đo được vào biên bản kiểm định ở phụ lục 1.

- Độ lệch chuẩn tương đối ( $S_r$ ) của các kết quả đo được tính theo công thức sau:

$$S_r = \frac{s}{\bar{X}} \times 100\% ; (\% \text{ tương đối}) \quad (1)$$

Trong đó:  $s$  - độ lệch chuẩn của các kết quả đo, được tính theo công thức:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2)$$

$n$  - số lần đo;

$X_i$  - giá trị đo thứ  $i$ ;

$\bar{X}$  - giá trị đo trung bình của  $n$  lần đo lặp lại.

- Độ lệch chuẩn tương đối ( $s_r$ ) không được lớn hơn:
  - + 2% đối với PTĐ AAS sử dụng kỹ thuật ngọn lửa;
  - + 5% đối với PTĐ AAS sử dụng kỹ thuật lò graphite, kỹ thuật hóa hơi lạnh và kỹ thuật hydrua.

### 7.3.2 Kiểm tra giới hạn phát hiện của phương tiện đo

- Chọn dung dịch thử trắng và một dung dịch chuẩn có nồng độ phù hợp đối với mỗi nguyên tố cần xác định đã chuẩn bị trong mục 6.3 để tiến hành kiểm tra giới hạn phát hiện của PTĐ.
- Thực hiện tối thiểu 5 lần đo liên tiếp đối với mỗi dung dịch thử trắng và dung dịch chuẩn tại bước sóng tương ứng của các nguyên tố cần xác định. Ghi kết quả đo được vào biên bản kiểm định ở phụ lục 1.
- Giới hạn phát hiện của PTĐ (LoD) được tính theo công thức:

$$LoD = 3 \times \frac{SD_b}{\bar{Y}_s - \bar{Y}_b} \times C_s ; (\mu\text{g/L hoặc mg/L}) \quad (3)$$

Trong đó:

$LoD$ : giới hạn phát hiện tại bước sóng tương ứng của nguyên tố cần xác định;

$SD_b$  : độ lệch chuẩn đo được dung dịch thử trắng;

$C_s$  : nồng độ dung dịch chuẩn của nguyên tố tương ứng cần xác định;

$\bar{Y}_b$  : giá trị độ hấp thụ trung bình đo được của dung dịch thử trắng.

$\bar{Y}_s$  : giá trị độ hấp thụ trung bình đo được của dung dịch chuẩn tại nồng độ  $C_s$ .

- Giới hạn phát hiện của PTĐ không được lớn hơn giá trị qui định trong phụ lục 2.

### 7.3.3 Kiểm tra phạm vi làm việc (độ tuyến tính)

- Chọn nguyên tố cần xác định phù hợp như qui định trong mục 6.2.
- Chọn dung dịch chuẩn đã được chuẩn bị trong mục 6.3 để xây dựng đường chuẩn với ít nhất 5 điểm nồng độ khác nhau phù hợp với phạm vi làm việc như qui định trong mục 6.2.
- Lần lượt tiến hành đo tối thiểu 3 lần liên tiếp tại mỗi điểm nồng độ đã chuẩn bị ở trên theo thứ tự từ giá trị nồng độ thấp đến giá trị nồng độ cao và ghi kết quả đo được vào biên bản ở phụ lục 1.

## ĐLVN 353 : 2020

- Thiết lập đường chuẩn với các kết quả đo được. Độ tuyến tính được đánh giá dựa vào hệ số tương quan tuyến tính  $r^2$ .

Hệ số tương quan tuyến tính tính toán như sau:

$$r^2 = \left[ S \times \frac{\sigma_x}{\sigma_y} \right]^2 \quad (4)$$

Trong đó:

$r$ : hệ số tương quan

$S$ : độ dốc của đường chuẩn:

$$S = \frac{n \sum (X_i Y_i) - \sum X_i Y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (5)$$

$\sigma_x$ : độ lệch chuẩn của các giá trị nồng độ đã biết:

$$\sigma_x = \left[ \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$\sigma_y$ : độ lệch chuẩn của các giá trị hấp thụ đo được:

$$\sigma_y = \left[ \frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

- Hệ số tương quan tuyến tính  $r^2$  không nhỏ hơn:

0,98 đối với PTĐ AAS sử dụng kỹ thuật ngọn lửa;

0,95 đối với PTĐ AAS sử dụng kỹ thuật lò graphite, kỹ thuật hóa hơi lạnh và kỹ thuật hydrua.

## 8 Xử lý chung

**8.1** Phương tiện đo quang phổ hấp thụ nguyên tử sau khi kiểm định nếu đạt các yêu cầu quy định đối với một hoặc nhiều kỹ thuật sử dụng theo quy trình kiểm định này được cấp chứng chỉ kiểm định (tem kiểm định, dấu kiểm định, giấy chứng nhận kiểm định ...) đối với một hoặc nhiều kỹ thuật sử dụng theo quy định.

**8.2** Phương tiện đo quang phổ hấp thụ nguyên tử sau khi kiểm định nếu không đạt một trong các yêu cầu quy định của quy trình kiểm định này thì không được cấp chứng chỉ kiểm định mới và xóa dấu kiểm định cũ (nếu có).

**8.3** Chu kỳ kiểm định của phương tiện đo quang phổ hấp thụ nguyên tử: 12 tháng.



Tên cơ quan kiểm định  
.....

**BIÊN BẢN KIỂM ĐỊNH**  
Số: .....

Tên phương tiện đo:.....

Kiểu:.....Số:.....

Cơ sở sản xuất:..... Năm sản xuất:.....

Đặc trưng kỹ thuật: .....

Phương pháp thực hiện:.....

Cơ sở sử dụng:.....

Điều kiện môi trường:

Nhiệt độ:..... Độ ẩm: .....

Người thực hiện:.....

Ngày thực hiện :.....

Địa điểm thực hiện :.....

Chế độ kiểm định: Ban đầu  Định kỳ  Sau sửa chữa

Kỹ thuật sử dụng: Ngọn lửa  Lò graphite  Hydrua  Hóa hơi lạnh

### KẾT QUẢ KIỂM ĐỊNH

1. Kiểm tra bên ngoài: Đạt  Không đạt

2. Kiểm tra kỹ thuật: Đạt  Không đạt

- Đèn sử dụng: Đạt  Không đạt

- Trạng thái hoạt động: Đạt  Không đạt

- Độ chính xác bước sóng:

Đèn cathode rỗng <b>Hg</b>	<b>Bước sóng đặc trưng</b> (nm)				
	1	2	3	...	n
Giá trị <b>chứng nhận</b>					
<b>Giá trị đo được</b> lần 1					
lần 2					
lần 3					
<b>Trung bình</b>					

Đèn cathode rỗng <b>Hg</b>	<b>Bước sóng đặc trưng (nm)</b>				
	1	2	3	...	n
Sai số					
Sai số cho phép					
Kết luận					

Đạt

Không đạt

### 3. Kiểm tra đo lường:

- Kiểm tra độ lặp lại:

Nguyên tố	1. ....	2. ....	3. ....	...	n. ....
Bước sóng (nm)					
<b>Nồng độ (.....)</b>					
Lần đo lặp lại	Giá trị đo được				
1					
2					
3					
4					
5					
Trung bình					
Độ lệch chuẩn đo được					
Độ lệch chuẩn cho phép					
Kết luận					

- Kiểm tra giới hạn phát hiện của PTĐ:

Nguyên tố	..... <b>Nồng độ (.....)</b>		..... <b>Nồng độ (.....)</b>		..... <b>Nồng độ (.....)</b>	
	Dung dịch thử trắng	Dung dịch chuẩn	Dung dịch thử trắng	Dung dịch chuẩn	Dung dịch thử trắng	Dung dịch chuẩn
Bước sóng (nm)						
Lần đo lặp lại	Giá trị đo được					
1						
2						
3						

Nguyên tố	..... Nồng độ (.....)		..... Nồng độ (.....)		..... Nồng độ (.....)	
	Dung dịch thử trắng	Dung dịch chuẩn	Dung dịch thử trắng	Dung dịch chuẩn	Dung dịch thử trắng	Dung dịch chuẩn
Bước sóng (nm)						
Lần đo lặp lại	Giá trị đo được					
4						
5						
Trung bình						
Giới hạn phát hiện đo được						
Giới hạn phát hiện cho phép						
Kết luận						

- Kiểm tra phạm vi làm việc (độ tuyến tính):

Nguyên tố: _____					
Nồng độ (.....)	1. ...	2. ...	3. ...	...	n. ...
Lần đo lặp lại	Giá trị đo được				
1					
2					
3					
Trung bình					
Hệ số tương quan đo được	$r^2 =$				
Hệ số tương quan cho phép	$r^2 =$				
Kết luận					

**4 Kết luận:** .....

**Người soát lại**

**Người thực hiện**

**Bảng 1**  
**NHỮNG ĐẶC TRƯNG ĐO LƯỜNG CỦA PTĐ QUANG PHỔ HẤP THỤ**  
**NGUYÊN TỬ SỬ DỤNG KỸ THUẬT NGỌN LỬA**

Nguyên tố	Bước sóng (nm)	Kiểu ngọn lửa	LoD (mg/L)	Khoảng làm việc (mg/L)
Al	309,3	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,05	10 – 100
Sb	217,6	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,08	4 – 40
As	193,7	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> hay N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,25	10 – 100
Ba	553,6	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,02	5 – 50
Be	234,9	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,002	0,3 – 3
Cd	228,8	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,002	0,3 – 3
Ca	422,7	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> hoặc N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,004	1 – 10
Cr	357,9	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> hoặc N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,005	0,8 – 8
Co	240,7	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,008	1,2 – 12
Cu	324,7	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,003	0,8 – 8
Fe	248,3	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,006	1 – 10
Pb	283,3	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,05	5 – 50
Li	670,8	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,002	0,4 – 4
Mg	285,2	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,0005	0,08 – 0,8
Mo	313,3	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,1	7 – 70
Ni	232,0	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,02	1,5 – 15
Se	196,0	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> hoặc N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,2	6 – 60
Ag	328,1	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,002	0,6 – 6
Na	589,0	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,0008	0,15 – 1,5
Sr	460,7	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> hoặc N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,012	1,6 – 16
V	318,4	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,1	20 – 200
Zn	213,9	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,002	0,2 – 2

*Chú ý: Tham khảo các giá trị được cung cấp bởi nhà sản xuất thiết bị (nếu có)*

**Bảng 2**  
**NHỮNG ĐẶC TRƯNG ĐO LƯỜNG CỦA PTĐ QUANG PHỔ HẤP THỤ**  
**NGUYÊN TỬ SỬ DỤNG KỸ THUẬT Lò GRAPHITE**

Nguyên tố	Bước sóng (nm)	LoD (µg/L)	Khoảng làm việc (µg/L)
Al	309,3	0,2	4 - 40
Sb	217,6	0,8	11 - 110
As	193,7	1	10 - 100
Ba	553,6	0,2	4 - 40
Be	234,9	0,03	1 - 10
Cd	228,8	0,03	0,2 - 2
Cr	357,9	0,1	4 - 40
Co	240,7	0,2	8 - 80
Cu	324,7	0,2	4 - 40
Fe	248,3	0,2	3 - 30
Pb	283,3	0,3	12 - 120
Mg	285,2	0,004	0,1 - 1
Mo	313,3	0,45	12 - 120
Ni	232,0	1	20 - 200
Se	196,0	2,5	8 - 80
Ag	328,1	0,05	0,5 - 5
V	318,4	4	40 - 400
Zn	213,9	0,03	0,3 - 3

*Chú ý: Tham khảo các giá trị được cung cấp bởi nhà sản xuất thiết bị (nếu có)*

**Bảng 3**  
**NHỮNG ĐẶC TRƯNG ĐO LƯỜNG CỦA PTĐ QUANG PHỔ HẤP THỤ**  
**NGUYÊN TỬ SỬ DỤNG KỸ THUẬT HYDRUA VÀ HOÁ HƠI LẠNH\***

Nguyên tố	Bước sóng (nm)	LoD (µg/L)	Khoảng làm việc (µg/L)
As	193,7	0,15	0,4 - 4
Sb	217,6	0,24	0,8 - 8
Hg	253,7	0,2	8 - 80
Se	196,0	0,24	0,6 - 6
Sn	286,3	1,0	4 - 40

\* Thủy ngân được xác định bằng kỹ thuật hoá hơi lạnh.

Các nguyên tố khác trong bảng 3 được xác định bằng kỹ thuật hydrua. Những giá trị ghi ở bảng là giá trị thu được với 50 mL dung dịch mẫu và việc xác định được thực hiện trong những điều kiện tối ưu.

*Chú ý: Tham khảo các giá trị được cung cấp bởi nhà sản xuất thiết bị (nếu có)*