

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 10676:2015

Xuất bản lần 1

**PHÂN BÓN - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG THỦY NGÂN
TỔNG SỐ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ
NGUYÊN TỬ - KỸ THUẬT HÓA HƠI LẠNH**

*Fertilizers - Determination of total mercury content by cold vapour
atomic absorption spectrometry*

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 10676:2015 do Viện Thổ nhưỡng Nông hóa biên soạn, Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Phân bón - Xác định hàm lượng thủy ngân tổng số bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử - kỹ thuật hóa hơi lạnh

Fertilizers - Determination of total mercury content by cold vapour atomic absorption spectrometry

CẢNH BÁO – Những qui trình trình bày trong tiêu chuẩn này phải được những người có đủ năng lực và đã được đào tạo 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 kỹ những nguy hiểm tiềm ẩn và những thực hành liên quan đến an toàn, thì phải nắm bắt những chỉ dẫn chuyên môn **TRƯỚC KHI** bắt đầu bất kỳ một thao tác nào. Cần chú ý đặc biệt đến độc tính của thủy ngân, các dung dịch của nó và các thuốc thử dùng trong phân tích.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng thủy ngân tổng số bằng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hóa hơi lạnh.

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 sửa đổi, bổ sung (nếu có).

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

TCVN 10683:2015 (ISO 8358:1991), *Phân bón rắn – Phương pháp chuẩn bị mẫu để xác định các chỉ tiêu hóa học và vật lý*.

3 Nguyên tắc

Sử dụng hỗn hợp dung dịch axit nitric và axit sulfuric để chuyển hóa thủy ngân ở dạng hợp chất thành dạng ion hòa tan trong dung dịch. Sau đó xác định hàm lượng thủy ngân trong dung dịch bằng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hóa hơi lạnh.

4 Thuốc thử

Trong suốt quá trình phân tích, ngoại trừ trường hợp có những chỉ dẫn riêng, chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích và tinh khiết hóa học. Sử dụng nước phù hợp với TCVN 4851:1989 (ISO 3696:1987) hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Axit nitric đặc (HNO₃), 65 % ; khối lượng riêng d ~ 1,42 g/ml.

4.2 Axit clohydric đặc (HCl), 37 %; khối lượng riêng d ~ 1,18 g/ml.

4.3 Axit sunfuric (H₂SO₄), 98 %; khối lượng riêng d ~ 1,84 g/ml.

4.4 Natri tetrahydroborat (NaBH₄)

4.5 Natri hydroxit (NaOH)

4.6 Kali pemanganat (KMnO₄)

4.7 Dung dịch axit clohydric HCl 10 %

Thêm 236,4 ml axit clohydric (4.2) vào bình định mức dung tích 1 000 ml đã chứa sẵn 400 ml nước, lắc đều, làm nguội, sau đó thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

4.8 Dung dịch axit clohydric HCl 1 %

Thêm 100 ml axit clohydric (4.7) cho vào bình định mức dung tích 1 000 ml đã chứa sẵn 400 ml nước, làm nguội, sau đó thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

4.9 Dung dịch natrihydroxit NaOH 1 %

Cân 10 g natri hydroxit NaOH (4.5) cho vào bình định mức dung tích 1000 ml, thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

4.10 Dung dịch natri tetrahydroborat NaBH₄ 3 % trong dung dịch natrihydroxit 1 %

Cân 3 g natri tetrahydroborat NaBH₄ (4.4) cho vào cốc, thêm khoảng 20 ml dung dịch natri hydroxit 1 % (4.9), khuấy đều cho tan sau đó chuyển vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm dung dịch natri hydroxit 1 % đến vạch mức, lắc đều. Dung dịch được bảo quản trong lọ màu nâu và dùng trong ngày.

4.11 Kali pemanganat (KMnO₄) 5 %

Cân 50 g kali pemanganat (4.6) cho vào bình định mức dung tích 1000 ml, thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

4.12 Dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân gốc 1 000 mg/l có sẵn của các nhà sản xuất

4.13 Dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân tương ứng với nồng độ thủy ngân 10 mg/l

Dùng pipet lấy 10,00 ml dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân gốc 1 000 mg/l (4.12) cho vào bình định mức dung tích 1 000 ml. Thêm 20,00 ml axit clohydric (4.8) và thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

4.14 Dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân tương ứng với nồng độ thủy ngân 1 mg/l (1000 µg/l)

Dùng pipet lấy 10,00 ml dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân 10 mg/l (4.13) cho vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

4.15 Dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân tương ứng với nồng độ thủy ngân 100 µg/l

Dùng pipet lấy 10,00 ml dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân 1 000 µg/l (4.14) cho vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

5 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và các thiết bị, dụng cụ như sau:

5.1 Bình tam giác, dung tích 50; 100 ml.

5.2 Bình định mức, dung tích 50; 100; 1 000 ml.

5.3 Pipet, dung tích 1; 2; 5; 10; 20 ml có độ chính xác $\pm 0,01$ ml và $\pm 0,1$ ml.

5.4 Cân phân tích, có độ chính xác $\pm 0,001$ g và $\pm 0,0001$ g.

5.5 Dụng cụ phân hủy, có thể sử dụng bếp phân hủy dạng thông thường có hồi lưu hoặc thiết bị phân hủy bằng lò vi sóng.

5.6 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, phải được trang bị đèn catốt rỗng hoặc đèn phóng điện không cực phù hợp với nguyên tố crom hay có thể dùng đèn phổ liên tục có biến điệu (theo khuyến cáo về đèn của các hãng sản xuất máy), một hệ thống hiệu chỉnh nền, một đầu đốt thích hợp với ngọn lửa không khí /axetylen (vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất).

5.7 Rây, có đường kính lỗ 2 mm.

5.8 Tủ sấy, nhiệt độ $120^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

5.9 Tất cả dụng cụ thủy tinh phải được làm sạch cẩn thận trước khi xác định nguyên tố vết bằng cách ngâm trong dung dịch axit clohydric 5 % (theo thể tích) trong ít nhất là 6 h, sau đó súc rửa bằng nước và tráng lại bằng nước cất trước khi dùng.

6 Chuẩn bị mẫu

6.1 Phân bón dạng rắn: Chuẩn bị mẫu theo TCVN 10683:2015

6.2 Phân bón dạng lỏng

6.2.1 Dạng dung dịch: Mẫu lấy ban đầu không ít hơn 50 ml, trước khi lấy mẫu để tiến hành phép thử, mẫu phải được lắc đều.

6.2.2 Dạng lỏng sền sệt: Mẫu lấy ban đầu không ít hơn 200 g, trước khi lấy mẫu để tiến hành phép thử, mẫu phải được trộn đều.

7 Cách tiến hành

7.1 Phân hủy mẫu

7.1.1 Phân bón dạng rắn

7.1.1.1 Cân khoảng 2 g mẫu bằng cân (5.4) có độ chính xác đến 0,001 g cho vào bình tam giác dung tích 100 ml (5.1), thêm 10 ml axit nitric (4.1), 1 ml axit sunfuric (4.3), 2 ml kali pemangannat (4.6), để qua đêm hoặc ngâm 12 h.

7.1.1.2 Đun sôi nhẹ ở 95 °C trong 90 min.

7.1.1.3 Để nguội, thêm 5 ml dung dịch axit clohydric (4.8) lắc cho tan. Chuyển toàn bộ mẫu đã phân hủy sang bình định mức 100 ml thêm nước và định mức đến vạch (V). Lọc bỏ cặn trước khi thực hiện phép đo.

7.1.2 Phân bón dạng lỏng

7.1.2.1 Mẫu thử ở dạng dung dịch (6.2.1): Dùng pipet (5.3) lấy 2,00 ml mẫu và cân chính xác đến 0,001 g để xác định khối lượng (g), cho vào bình tam giác dung tích 100 ml (5.1), thêm 10 ml axit nitric (4.1), 1 ml axit sunfuric (4.3), 2 ml kali pemangannat (4.6) để qua đêm hoặc ngâm 12 h đun sôi nhẹ trong 1 h, tiếp tục thực hiện như (7.1.1.3)..

7.1.2.2 Mẫu thử ở dạng sền sệt (6.2.2): Cân khoảng 2 g mẫu chính xác đến 0,001 g, cho vào bình tam giác dung tích 100 ml (5.1), thêm 10 ml axit nitric (4.1), 1 ml axit sunfuric (4.3), 2 ml kali pemangannat (4.6) để qua đêm hoặc ngâm 12 h đun sôi nhẹ trong 1 h, tiếp tục thực hiện như (7.1.1.3).

7.1.3 Phải tiến hành đồng thời hai mẫu trắng cùng điều kiện phân hủy với mẫu thử.

7.1.4 Nếu sử dụng thiết bị lò vi sóng để phân hủy mẫu thì lượng cân mẫu, lượng axit phân hủy, nhiệt độ và thời gian phân hủy sẽ tuân thủ theo khuyến cáo của nhà sản xuất.

7.2 Chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn

7.2.1 Dùng pipet (5.3) lấy 5,00; 10,00; 20,00 ml dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân (4.15) cho vào một loạt bình định mức dung tích 100 ml, thêm dung dịch axit clohydric (4.8), trộn đều và định mức đến vạch mức. Các dung dịch này tương ứng với các nồng độ thủy ngân là: 5,00; 10,00; 20,00 µg/l.

7.2.2 Trong dãy tiêu chuẩn, hàm lượng thủy ngân tối đa có thể cao hơn phụ thuộc vào khuyến cáo của từng hãng sản xuất máy AAS.

7.3 Tối ưu hóa các điều kiện đo

7.3.1 Đặt các điều kiện thích hợp theo hướng dẫn của nhà sản xuất (bước sóng, khe đo, cường độ dòng đèn, tốc độ dòng khí...).

7.3.2 Tối ưu hóa điều kiện đo theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

7.4 Lập đường chuẩn

Lập đồ thị xác định thủy ngân theo phương pháp đường chuẩn, khoảng xác định của phép đo được lập theo khuyến cáo của máy ứng với bước sóng đã chọn. Đồ thị được lập với nồng độ theo $\mu\text{g/l}$ của các dung dịch tiêu chuẩn theo (7.2) trên trục hoành và những giá trị hấp thụ tương ứng trên trục tung.

7.5 Xác định mẫu thử

7.5.1 Chuẩn bị mẫu thử: Mẫu trắng và các mẫu thử phải có môi trường đồng nhất với mẫu chuẩn. Giữa mỗi lần đo các mẫu phải rửa ống hút để tránh nhiễm bẩn đến các mẫu thử. Nếu nồng độ của các mẫu thử lớn hơn giới hạn xác định của máy thì cần phải pha loãng mẫu thử bằng dung dịch axit clohydric (4.8).

7.5.2 Đo dung dịch mẫu thử trắng ghi số đọc kết quả trên máy (D_t).

7.5.3 Đo dung dịch mẫu thử ghi số đọc kết quả mẫu thử phân bón trên máy (D_m).

8 Tính kết quả

8.1 Hàm lượng thủy ngân (C_{Hg}) trong phân bón thương phẩm tính bằng $\mu\text{g/kg}$, theo công thức sau:

$$C_{\text{Hg}}(\mu\text{g} / \text{kg}) = \frac{(D_m - D_t) \times F \times V}{m} \quad (1)$$

Trong đó:

D_t kết quả đo dung dịch mẫu thử trắng đã pha loãng (7.5.1), tính bằng ($\mu\text{g/l}$);

D_m kết quả đo dung dịch mẫu thử phân bón đã pha loãng (7.5.2), tính bằng ($\mu\text{g/l}$);

V thể tích dung dịch mẫu sau phân hủy theo (7.1.1.3), tính bằng (ml);

m khối lượng cân mẫu (7.1.1.1) hoặc khối lượng tương ứng theo (7.1.2), tính bằng (g);

F hệ số pha loãng của dung dịch sau phân hủy.

8.2 Hàm lượng thủy ngân (C_{Hg}) trong phân bón khô kiệt tính bằng $\mu\text{g/kg}$, theo công thức sau:

$$C_{\text{Hg}}(\mu\text{g} / \text{kg}) = \frac{(D_m - D_t) \times F \times V}{m} \times k \quad (2)$$

Trong đó:

D_t kết quả đo dung dịch mẫu thử trắng đã pha loãng (7.5.1), tính bằng ($\mu\text{g/l}$);

D_m kết quả đo dung dịch mẫu thử phân bón đã pha loãng (7.5.2), tính bằng ($\mu\text{g/l}$);

V thể tích dung dịch mẫu sau phân hủy theo (7.1.1.3), tính bằng (ml);

m khối lượng cân mẫu (7.1.1.1) hoặc khối lượng tương ứng theo (7.1.2), tính bằng (g);

F hệ số pha loãng của dung dịch sau phân hủy;

k hệ số khô kiệt.

8.3 Kết quả phép thử là giá trị trung bình các kết quả của ít nhất hai lần thử được tiến hành song song. Nếu sai lệch giữa các lần thử lớn hơn 25 % so với giá trị trung bình của phép thử thì phải tiến hành lại.

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm ít nhất những thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
 - b) Đặc điểm nhận dạng mẫu;
 - c) Kết quả thử nghiệm;
 - d) Mọi thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là tùy chọn và các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm;
 - e) Ngày thử nghiệm.
-