

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 10659:2014**

Xuất bản lần 1

**MUỐI (NATRI CLORUA) – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG  
FLORUA – PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐIỆN THẾ**

*Sodium chloride – Determination of fluoride content –  
Potentiometric method*

HÀ NỘI - 2014

**Lời nói đầu**

TCVN 10659:2014 được xây dựng dựa trên cơ sở tài liệu của Hiệp hội muối Châu Âu EuSalt/ AS 017-2005 *Determination of fluorides*.

***Potentiometric***

TCVN 10659:2014 do Cục Chế biến Nông lâm thủy sản và nghề muối 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.

## Muối (natri clorua) - Xác định hàm lượng florua - Phương pháp đo điện thế

*Sodium chloride - Determination of fluoride content - Potentiometric method*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định các phương pháp đo điện thế sử dụng điện cực chọn lọc ion để xác định hàm lượng florua trong muối (natri clorua) có thể hòa tan trong nước.

Các phương pháp này có thể áp dụng cho các sản phẩm muối (natri clorua) chứa hàm lượng florua lớn hơn 10 mg/kg.

Phương pháp I có thể áp dụng cho các loại muối không chứa các chất phụ gia hoặc các loại muối chứa chất khử chống kết dính như kali feroxyanua, natri feroxyanua hoặc canxi feroxyanua không tạo phức với florua.

Phương pháp II có thể áp dụng cho các loại muối chứa hàm lượng canxi và magie tổng số nhỏ hơn 0,6 mol/kg được bổ sung vào như canxi carbonat, tricanxi phosphat, magie carbonat, magie hydroxit hoặc magie oxit.

CHU THÍCH: Hàm lượng các chất phụ gia có thể chấp nhận được (0,6 mol/kg muối) đề cập trong phương pháp II, tương ứng với:

– magie oxit, MgO:	24 g/kg muối
– magie hydroxit, Mg(OH) <sub>2</sub> :	35 g/kg muối
– magie cacbonat, MgCO <sub>3</sub> :	51 g/kg muối
– canxi carbonat, CaCO <sub>3</sub> :	60 g/kg muối
– canxi triphosphat, Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :	243 g/kg muối

### 2 Nguyên tắc

Phần mẫu thử được hòa tan vào nước (phương pháp I) hoặc axit clohydric loãng (phương pháp II).

## TCVN 10659:2014

Giải phóng florua bằng dung dịch đệm chứa chất chống tạo phức (CDTA).

Đo điện thế hàm lượng florua bằng điện cực chọn lọc ion ghép với điện cực so sánh bạc/bạc clorua.

### 3 Thuốc thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử loại tinh khiết phân tích và sử dụng nước cất hoặc nước đã loại khoáng, không chứa clorua hoặc nước có độ tinh khiết tương đương, trừ khi có quy định khác.

**3.1 Axit clohydric,  $C_{(HCl)} = 1 \text{ mol/l}$ .**

**3.2 Dung dịch natri hydroxit,  $C_{(NaOH)} \approx 8 \text{ mol/l}$ .**

**3.3 Dung dịch đệm TISAB I (dung dịch đệm điều chỉnh nồng độ ion tổng số)**

Hòa tan 58 g natri clorua (3.6) trong khoảng 500 ml nước đựng trong bình định mức polyetylen dung tích 1 000 ml (4.7). Thêm 57 ml axit axetic băng (3.7) và 5 g CDTA (3.8). Sau khi để nguội ở nhiệt độ phòng, thêm dung dịch natri hydroxit (3.2) để có được pH 5,5. Thêm nước đến vạch và trộn.

**3.4 Dung dịch đệm TISAB II (dung dịch đệm điều chỉnh nồng độ ion tổng số)**

Hòa tan 58 g natri clorua (3.6) trong khoảng 400 ml nước đựng trong bình định mức polyetylen dung tích 1 000 ml (4.7). Thêm 114 ml axit axetic băng (3.7) và 50 g CDTA (3.8). Sau khi để nguội ở nhiệt độ phòng, thêm dung dịch natri hydroxit (3.2) (khoảng 250 ml) để có được pH 5,5. Thêm nước đến vạch và trộn.

CHÚ THÍCH: CDTA hòa tan hoàn toàn khi thêm natri hydroxit.

**3.5 Dung dịch chuẩn gốc florua,  $C_{(F)} \approx 1 \text{ 000 mg/l}$**

Sử dụng dung dịch chuẩn gốc có bán sẵn trên thị trường hoặc chuẩn bị dung dịch chuẩn gốc như sau:

Hòa tan 2,210 g natri florua (NaF) (3.9) hoặc 3,058 g kali florua (KF) (3.10) với nước đựng trong bình định mức polyetylen dung tích 1 000 ml (4.7), thêm nước đến vạch và trộn. Dung dịch này có thể bền trong thời gian dài.

**3.6 Natri clorua, không chứa florua.**

**3.7 Axit axetic băng,  $c \approx 1,05 \text{ g/ml}$ .**

**3.8 CDTA (trans-1,2-diaminocyclohexan-NNN'N'-tetra-axit axetic,  $C_{14}H_{22}N_2O_8 \cdot H_2O$ ).**

**3.9 Natri florua (NaF).**

**3.10 Kali florua (KF).**

#### 4 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ thông thường của phòng thử nghiệm và cụ thể như sau:

- 4.1 Cốc có mỏ polyetylen (PE) hoặc polypropylen (PP), dung tích 150 ml và 400 ml.
- 4.2 Điện cực chọn lọc ion florua.
- 4.3 Điện cực so sánh Ag/AgCl.
- 4.4 Máy đo ion (hoặc máy đo pH), cho phép đo 0,1 mV (0,001 đơn vị pH).
- 4.5 Bộ khuấy từ.
- 4.6 Đồng hồ bấm giờ.
- 4.7 Bình định mức polyetylen, dung tích 500 ml và 1 000 ml.
- 4.8 Cân phân tích, cân chính xác đến 0,01 g.

#### 5 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

Tiêu chuẩn này không quy định việc lấy mẫu. Điều quan trọng là mẫu gửi đến phòng thử nghiệm phải đúng là mẫu đại diện và không bị hư hỏng hoặc suy giảm chất lượng trong quá trình bảo quản và vận chuyển.

Lấy khoảng 500 g mẫu thử để phân tích.

#### 6 Phương pháp I (đối với các mẫu không chứa các sản phẩm tạo phức với florua)

##### 6.1 Phân mẫu thử

Dùng cân (4.8) cân khoảng 50 g mẫu thử (5.2), chính xác đến 0,01 g.

##### 6.2 Hiệu chuẩn

###### 6.2.1 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị các dung dịch này đối với các mẫu chứa hàm lượng florua trong khoảng từ 100 mg/kg đến 300 mg/kg.

Cho 50,00 g natri clorua (3.6) vào một dãy năm bình định mức polyetylen dung tích 500 ml (4.7), hòa tan trong nước và thêm các thể tích dung dịch chuẩn gốc florua (3.5) như trong Bảng 1. Thêm nước đến vạch và trộn.

Bảo quản ngay các dung dịch này trong bình polyetylen, dung dịch này có thể bền trong một thời gian dài.

**Bảng 1 – Chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn**

Dung dịch hiệu chuẩn số	Dung dịch chuẩn gốc florua (3.5) ml	Hàm lượng florua tương ứng mg/kg muối
1	5,0	100
2	7,5	150
3	10,0	200
4	12,5	250
5	15,0	300

CHÚ THÍCH: Như đã đề cập trong Điều 1, phương pháp này có thể áp dụng cho các loại muối chứa hàm lượng florua lớn hơn 10 mg/kg. Tuy nhiên, các dung dịch hiệu chuẩn (6.2.1) có hàm lượng florua bao trùm dải từ 100 mg/kg đến 300 mg/kg. Đối với dung dịch hiệu chuẩn có hàm lượng florua nằm ngoài dải này thì các dung dịch hiệu chuẩn và/hoặc phần mẫu thử phải được điều chỉnh cho phù hợp.

**6.2.2 Phép đo điện thế**

Thực hiện với năm dung dịch đã chuẩn bị trong 6.2.1 như sau:

Chuyển 50,0 ml dung dịch hiệu chuẩn và 50,0 ml dung dịch đệm TISAB I (3.3) vào cốc có mỏ (4.1) khô.

Nhúng hai điện cực (4.2) và (4.3) vào dung dịch và đọc điện thế sau đúng 3 min. Khuấy từ từ bằng bộ khuấy từ (4.5) trong quá trình xác định.

CHÚ THÍCH 1: Dung dịch này không sử dụng cho các phép xác định tiếp theo.

CHÚ THÍCH 2: Có thể sử dụng các máy đo ion, cho phép đọc trực tiếp số miligam florua trên kilogam muối thay cho phương pháp xác định bằng đồ thị, với điều kiện là máy đo ion có thể hiệu chuẩn được với năm dung dịch hiệu chuẩn.

CHÚ THÍCH 3: Trong suốt quá trình đo điện thế các bọt không khí có thể gây nhiễu. Để loại bỏ các bọt khí, đặt cốc có mỏ vào bể siêu âm trước khi đo.

**6.2.3 Đường chuẩn**

Dựng đường chuẩn biểu diễn nồng độ florua, tính bằng miligam florua trên kilogam muối trên trục hoành và các giá trị điện thế tương ứng, tính bằng milivon trên trục tung.

**6.3 Xác định**

Chuyển phần mẫu thử (6.1) và nước sang bình định mức polyetylen dung tích 500 ml (4.7), hòa tan, thêm nước đến vạch và trộn. Chuyển 50,0 ml dung dịch này và 50,0 ml dung dịch đệm TISAB I (3.3) sang cốc có mỏ (4.1) khô.

Nhúng hai điện cực (4.2) và (4.3) vào dung dịch và đọc điện thế sau đúng 3 min. Khuấy từ từ bằng bộ khuấy từ (4.5) trong quá trình xác định.

## 7 Phương pháp II [đối với các mẫu có chứa chất phụ gia (không quá 0,6 mol/kg muối) tạo phức với florua]

### 7.1 Phần mẫu thử

Dùng cân (4.8) cân khoảng 50,0 g mẫu thử (5.2), chính xác đến 0,01 g.

### 7.2 Hiệu chuẩn

#### 7.2.1 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị các dung dịch này đối với các mẫu chứa hàm lượng florua trong khoảng từ 100 mg florua/kg đến 300 mg florua/kg.

Thêm vào một dây nhám bình định mức polyetylen dung tích 500 ml (4.7), mỗi bình: 50,00 g natri clorua (3.6). Hòa tan trong nước, thêm 100 ml axit clohydric (3.1) và chuyển các lượng dung dịch chuẩn gốc florua (3.5) như trong Bảng 2. Thêm nước đến vạch và trộn.

Bảo quản ngay các dung dịch này trong bình polyetylen, dung dịch này có thể bền trong một thời gian dài.

**Bảng 2 – Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn**

Dung dịch hiệu chuẩn số	Dung dịch chuẩn gốc florua (3.5) ml	Hàm lượng florua tương ứng mg/kg muối
1	5,0	100
2	7,5	150
3	10,0	200
4	12,5	250
5	15,0	300

CHÚ THÍCH: Như đã đề cập trong Điều 1, phương pháp này có thể áp dụng cho các loại muối chứa hàm lượng florua lớn hơn 10 mg/kg. Tuy nhiên, các dung dịch hiệu chuẩn (7.2.1) có hàm lượng florua bao trùm dải từ 100 mg/kg đến 300 mg/kg. Đối với dung dịch hiệu chuẩn có hàm lượng florua nằm ngoài dải này thì các dung dịch hiệu chuẩn và/hoặc phần mẫu thử phải được điều chỉnh cho phù hợp.

#### 7.2.2 Phép đo điện thế

Thực hiện với năm dung dịch đã chuẩn bị trong 7.2.1 như sau:

Chuyển 50,0 ml dung dịch hiệu chuẩn và 50,0 ml dung dịch đệm TISAB II (3.4) vào cốc có mỏ dung tích 150 ml (4.1) khô.

Nhúng hai điện cực (4.2) và (4.3) vào dung dịch và đọc điện thế sau đúng 3 min. Khuấy từ từ bằng bộ khuấy từ (4.5) trong quá trình xác định.

## TCVN 10659:2014

CHÚ THÍCH 1: Dung dịch này không sử dụng cho các phép xác định tiếp theo.

CHÚ THÍCH 2: Có thể sử dụng các máy đo ion, cho phép đọc trực tiếp số miligam florua trên kilogam muối thay cho phương pháp xác định bằng đồ thị, với điều kiện là máy đo ion có thể hiệu chuẩn được với năm dung dịch hiệu chuẩn.

CHÚ THÍCH 3: Trong suốt quá trình đo điện thế các bọt không khí có thể gây nhiễu. Để loại bỏ các bọt khí, đặt cốc có mở vào bể siêu âm trước khi đo.

### 7.2.3 Đường chuẩn

Dùng đường chuẩn biểu diễn nồng độ florua, tính bằng miligam florua trên kilogam muối trên trục hoành và các giá trị điện thế tương ứng, tính bằng milivon trên trục tung.

### 7.3 Xác định

Chuyển phần mẫu thử (7.1), 200 ml nước và 100 ml axit clohydric (3.1) sang cốc có mở dung tích 400 ml (4.1), trộn kỹ để hòa tan hoàn toàn, chuyển sang bình định mức polyetylen dung tích 500 ml (4.7) thêm nước đến vạch và trộn. Chuyển ngay 50,0 ml dung dịch này và 50,0 ml dung dịch đệm TISAB II (3.4) sang cốc có mở dung tích 150 ml (4.1) khô.

Nhúng hai điện cực (4.2) và (4.3) vào dung dịch và đọc điện thế sau đúng 3 min. Khuấy từ từ bằng bộ khuấy từ (4.5) trong quá trình xác định.

## 8 Tính và biểu thị kết quả

Hàm lượng florua của mẫu thử,  $\omega_{\text{F}}$ , thu được trực tiếp từ đường chuẩn, tính bằng miligam florua trên kilogam. Làm tròn kết quả đến số mg/kg gần nhất.

## 9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải nêu rõ:

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;
- phương pháp thử đã sử dụng và viện dẫn tiêu chuẩn này;
- ngày thử nghiệm;
- kết quả thử nghiệm thu được;
- mọi chi tiết thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này cùng với các chi tiết bất thường khác có thể ảnh hưởng tới kết quả thử nghiệm.



**Phụ lục A**  
(Tham khảo)

**Độ chụm của phương pháp**

Các phép phân tích do một số phòng thử nghiệm thực hiện trên ba mẫu, mỗi phòng thử nghiệm cho các kết quả thu được do cùng một người thực hiện ba phép phân tích trên một mẫu, cho các kết quả thống kê nêu trong Bảng A.1 như sau:

**Bảng A.1 – Các kết quả thống kê về độ chụm của phương pháp**

	<b>Muối sấy bằng chân không</b> (không có phụ gia)	<b>Nước biển,</b> 100 g/l	<b>Muối biển</b> (có phụ gia)
Số lượng phòng thử nghiệm tham gia	13	13	13
Hàm lượng florua trung bình, mg/kg	296	149	243
Giới hạn lặp lại, $r$ , mg/kg	12	5	13
Độ lệch chuẩn lặp lại, $s_r$ , mg/kg	4,2	1,8	4,6
Giới hạn tái lập, $R$ , mg/kg	17	9	30
Độ lệch chuẩn tái lập, $s_R$ , mg/kg	6,0	3,2	10,6

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] Akzo Nobel Final research report F99004 (May 1999): The determination of fluoride in NaCl.
-