

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 10660:2014**

Xuất bản lần 1

**MUỐI (NATRI CLORUA) – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG  
THỦY NGÂN TỔNG SỐ – PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ  
HẤP THỤ NGUYÊN TỬ KHÔNG NGỌN LỬA**

*Sodium chloride – Determination of total mercury content –  
Flameless atomic absorption spectrometric method*

**HÀ NỘI - 2014**

## Lời nói đầu

TCVN 10660:2014 được xây dựng dựa trên cơ sở tài liệu của Hiệp hội muối Châu Âu EuSalt/ AS 012-2005 *Determination of total mercury. Flameless atomic absorption spectrometric method*;

TCVN 10660:2014 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 thủy ngân tổng số - Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa

*Sodium chloride – Determination of total mercury content – Flameless atomic absorption spectrometric method*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa để xác định hàm lượng thủy ngân tổng số trong muối (natri clorua).

Phương pháp này có thể áp dụng cho các sản phẩm muối (natri clorua) chứa hàm lượng thủy ngân bằng hoặc lớn hơn 20 µg/kg.

CHÚ THÍCH: Giới hạn dưới của phép xác định nói trên chỉ đạt được nếu quy trình được thực hiện trong các điều kiện tối ưu dưới đây:

- người thực hiện phải thành thạo với phương pháp này;
- dụng cụ thủy tinh được sử dụng phải sạch;
- cài đặt thiết bị phải tối ưu;
- mức thủy ngân trong không khí của môi trường rất thấp;
- thuốc thử tinh khiết.

### 2 Nguyên tắc

Hòa tan mẫu thử trong hỗn hợp nước, natri clorat và axit clohydric.

Oxi hóa bằng clo mới sinh, chuyển tất cả các dạng thủy ngân về ion thủy ngân (II).

Khử chất oxi hóa dư bằng hydroxylamin clorua và thủy ngân (II) thành nguyên tử thủy ngân bằng thiếc (II) clorua.

Lôi cuốn thủy ngân vào dòng khí và đo độ hấp thụ theo phương pháp hóa hơi lạnh ở bước sóng 253,7 nm.

### 3 Thuốc thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử loại tinh khiết phân tích có chứa lượng thủy ngân thấp nhất có thể và sử dụng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương, trừ khi có quy định khác.

Bảo quản tất cả thuốc thử trong chai thủy tinh.

**3.1 Natri clorua**, có hàm lượng thủy ngân nhỏ hơn 20 µg/kg (kiểm tra dựa vào nước).

**3.2 Axit clohydric**,  $c_{(\text{HCl})} \approx 6 \text{ mol/l}$  (hỗn hợp đẳng phí). Độ tinh khiết của dung dịch này được kiểm tra như sau:

Cho 500 ml nước và 5 ml axit sulfuric,  $c \approx 1,84 \text{ g/ml}$ , 96 % khối lượng, vào 500 ml axit clohydric  $c \approx 1,19 \text{ g/ml}$ , 37 % khối lượng. Chưng cất hỗn hợp đẳng phí.

**3.3 Dung dịch natri clorat**,  $c_{(\text{NaClO}_3)} \approx 100 \text{ g/l}$

**3.4 Dung dịch kali dicromat**,  $c_{(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \approx 4 \text{ g/l}$

Hòa tan 4 g kali dicromat trong 500 ml nước. Thêm 500 ml axit nitric,  $c \approx 1,40 \text{ g/ml}$ , 65 % khối lượng và trộn.

**3.5 Dung dịch thiếc (II) clorua**,  $c_{(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \approx 100 \text{ g/l}$

Hòa tan 25 g thiếc (II) clorua ngâm 2 phần tử nước trong 50 ml axit clohydric đậm,  $c \approx 1,19 \text{ g/ml}$ , 37 % khối lượng. Để nguội và thêm từ 1 g đến 2 g thiếc kim loại. Thêm nước đến 250 ml và trộn.

Chuẩn bị dung dịch này ngay trước khi sử dụng và cho khí nitơ từ từ đi qua trong 30 min để loại bỏ hết thủy ngân

CHÚ THÍCH: Tránh để không khí oxy hóa thiếc (II) clorua.

**3.6 Dung dịch hydroxylamin clorua**,  $c_{(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})} \approx 100 \text{ g/l}$

**3.7 Dung dịch chuẩn gốc thủy ngân I**,  $c_{(\text{Hg})} \approx 1\,000 \text{ mg/l}$

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

Hòa tan 1,354 g thủy ngân (II) clorua ( $\text{HgCl}_2$ ) trong 50 ml axit clohydric (3.2) và thêm 50 ml dung dịch kali dicromat (3.4). Chuyển sang bình định mức một vạch dung tích 1 000 ml (4.7), thêm nước đến vạch và trộn.

Bảo quản dung dịch này ở nơi tối và mát, thay dung dịch sau 2 tháng.

### 3.8 Dung dịch chuẩn gốc thủy ngân II, $c_{(Hg)} = 1 \text{ mg/l}$

Chuẩn bị dung dịch này ngay trước khi sử dụng bằng cách pha loãng tiếp dung dịch chuẩn gốc I (3.7). Thêm 50 ml dung dịch kali dicromat (3.4) để chuẩn bị 1 000 ml dung dịch cuối cùng.

### 3.9 Không khí hoặc khí nitơ

Sử dụng khí không chứa thủy ngân hoặc các thành phần khác có khả năng hấp thụ bức xạ ở bước sóng 253,7 nm. Lọc bằng than hoạt tính để loại bỏ hết thủy ngân.

## 4 Thiết bị, dụng cụ,

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ của phòng thử nghiệm thông thường.

Tất cả dụng cụ bằng thủy tinh mới được dùng để xác định thủy ngân, kể cả bình cầu đựng thuốc thử hoặc đựng mẫu cần được làm sạch và tráng rửa kỹ bằng nước sau mỗi lần thao tác như sau:

- dùng bàn chải và chất tẩy rửa nếu thành bình có mỡ bám
- dùng axit nitric loãng,  $c_{(HNO_3)} = 7 \text{ mol/l}$

Kiểm tra dụng cụ thủy tinh bằng cách thực hiện vài phép thử trắng cho đến khi thu được các kết quả thỏa mãn trước khi sử dụng cho phép xác định. Sau đó chỉ dùng các dụng cụ thủy tinh này để xác định thủy ngân.

Các ví dụ về thiết bị thích hợp được nêu trong Hình 1. Thiết bị này áp dụng cho hệ thống đo mạch mở, gồm các bộ phận chính như sau:

#### 4.1 Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử.

#### 4.2 Đèn catod rỗng thủy ngân, hoặc

#### 4.3 Đèn hơi thủy ngân áp suất thấp.

#### 4.4 Cuvet đo, có chiều dài đường quang tối thiểu là 10 cm với các cửa sổ cho bức xạ ở bước sóng 253,7 nm truyền qua.

#### 4.5 Bình phản ứng

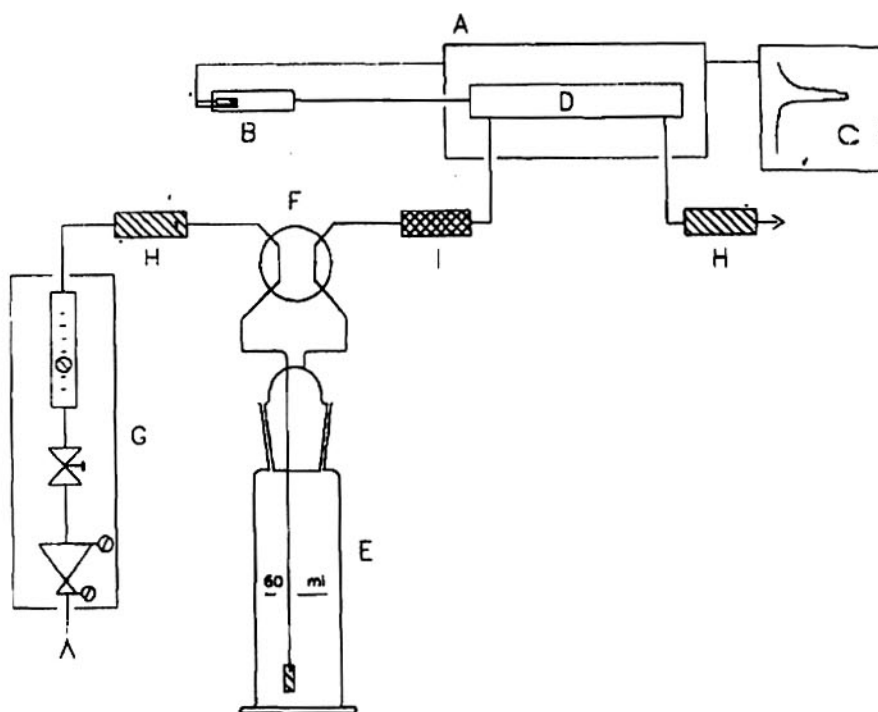
Ví dụ: sử dụng bình rửa khí 100 ml với ống dẫn khí có lọc bằng thủy tinh xốp hoặc ống ngậm có đầu nhọn và có vạch 60 ml.

CHÚ THÍCH: Đổ đầy nước vào bình rửa khí không sử dụng.

## TCVN 10660:2014

Nếu sử dụng các bình khác, thì kiểm tra để chắc chắn rằng kết quả thu được là như nhau.

Các vết thiếc (IV) oxit có thể bám vào thành bình phải được loại bỏ bằng axit clohydric,  $c \approx 1,19 \text{ g/ml}$ , 37 % khối lượng.



### CHÚ DẪN:

- A: Máy đo phổ hấp thụ nguyên tử hoặc máy đo hơi thủy ngân
- B: Đèn catot rỗng thủy ngân hoặc đèn hơi thủy ngân áp suất thấp
- C: Bộ ghi hoặc bộ chỉ thị độ lệch tối đa
- D: Cuvet đo
- E: Chai phản ứng có ống dẫn thủy tinh hoặc ống ngậm có đầu nhọn
- F: Van khóa bốn chiều
- G: Hệ thống kiểm soát tốc độ dòng (ví dụ: bộ phận điều chỉnh áp suất, kim van và máy đo dòng)
- H: Ống hấp thụ có than hoạt tính
- I: Ống hấp thụ có chất làm khô

Hình 1 – Ví dụ về sơ đồ thiết bị

4.6 Bình nón, dung tích 100 ml.

4.7 Bình định mức một vạch, dung tích 100 ml, 1 000 ml.

4.8 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.

**Lưu ý:** Đảm bảo rằng không có vết thủy ngân trong quá trình lấy mẫu.

Lấy khoảng 500 g mẫu thử để phân tích.

## 6 Cách tiến hành

**Lưu ý:** Đảm bảo rằng không có vết thủy ngân trong quá trình phân tích.

Các mẫu chưa biết rõ thành phần cần được phân tích để kiểm tra sự có mặt của hiệu ứng chất nền gây ra bởi các thành phần không phải là natri clorua, sử dụng phương pháp thêm chuẩn.

### 6.1 Phân mẫu thử

Dùng cân (4.8) cân khoảng 10 g mẫu thử (5.20) chính xác đến 0,01 g.

### 6.2 Dung dịch mẫu thử

Chuyển phần mẫu thử (6.1) vào bình nón dung tích 100 ml (4.6) và thêm 30 ml nước.

**CHÚ THÍCH:** Không nên sử dụng các dung dịch mẫu thử quy định trong TCVN 10240 (ISO 2479) *Natri clorua dùng trong công nghiệp – Xác định tạp chất không tan trong nước hoặc axít và chuẩn bị các dung dịch chính cho các phép xác định khác*, vì có thể làm thất thoát thủy ngân.

### 6.3 Dung dịch mẫu trắng

Cho 30 ml nước vào bình nón dung tích 100 ml (4.6).

### 6.4 Dung dịch hiệu chuẩn

Hòa tan vào một dây sáu bình nón dung tích 100 ml (4.6), mỗi bình 10 g natri clorua (3.1) trong 30 ml nước và thêm các thể tích dung dịch chuẩn gốc thủy ngân II (3.8) như trong Bảng 1.

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

Dung dịch hiệu chuẩn số	Dung dịch gốc thủy ngân II (3.8) ml	Hàm lượng thủy ngân tương ứng, µg
1(*)	0	0
2	0,5	0,5
3	1,0	1,0
4	1,5	1,5
5	2,0	2,0
6	3,0	3,0

(\*) Dung dịch hiệu chuẩn zero.

Để tính đến ảnh hưởng của natri clorua đến quá trình giải phóng thủy ngân, cần lấy lượng natri clorua bằng phần mẫu thử (6.1) để chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn.

**6.5 Xác định**

**6.5.1 Vô cơ hóa**

Tiến hành như sau với các bình nón được chuẩn bị trong 6.2, 6.3 và 6.4.

Thêm vài viên bi thủy tinh, 4 ml axit clohydric (3.2) và 3 ml dung dịch natri clorat (3.3). Đun sôi trong 5 min.

Để nguội và chuyển định lượng sang bình định mức một vạch dung tích 100 ml (4.7). Thêm nước đến vạch và trộn.

**6.5.2 Cài đặt thông số thiết bị**

Lắp đèn thủy ngân (4.2) hoặc (4.3) vào máy đo phổ (4.1).

Cài đặt dòng điện của đèn, khe đo và tốc độ dòng không khí hoặc dòng khí nitơ theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Chính bước sóng để đạt giá trị độ hấp thụ cực đại ở khoảng 253,7 nm.

Tin hiệu tối đa thu được chỉ trong các điều kiện tối ưu. Ví dụ: dòng khí và thời gian chờ giữa việc thêm và bắt đầu loại bỏ thiếc (II) clorua có ảnh hưởng lớn đến chiều cao pic. Thời gian chờ điển hình là 5 min. Do đó các thông số này cần được thiết lập thực tế đối với mỗi loại thiết bị và chất nền.



### 6.5.3 Đo phổ

Lưu ý: Độ hấp thụ tối đa cũng phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ của dung dịch trong suốt quá trình sục khí ( $\Delta A = 3\%$  trên độ C ở nhiệt độ phòng). Do đó, tất cả các dung dịch cần được làm mát đến khoảng cùng nhiệt độ ( $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Thực hiện với các dung dịch đã chuẩn bị trong 6.5.1 như sau:

Chuyển 10.0 ml dung dịch (6.5.1) và 3.0 ml dung dịch hydroxylamin clorua (3.6) vào bình phản ứng (4.5). Đổ nước đến vạch (60 ml), thêm 2 ml dung dịch thiếc (II) clorua (3.5) và đặt ngay bình vào máy đo phổ (4.1). Xoay bình để trộn và để yên vài phút.

Cho dòng không khí hoặc dòng khí nitơ đi qua bình phản ứng và xác định độ hấp thụ cực đại. Ngắt dòng khí và lấy bình phản ứng ra.

Rửa bình bằng dung dịch kali dicromat (3.4) để oxi hóa hết các vết thiếc (II) và tráng kỹ bằng nước.

Các dung dịch mẫu thử và dung dịch mẫu trắng cần được phân tích ở cùng thời điểm và sử dụng cùng thuốc thử.

### 6.5.4 Đường chuẩn

Lấy độ hấp thụ của từng dung dịch hiệu chuẩn (6.4) trừ đi độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn zero và dựng đường chuẩn thể hiện khối lượng thủy ngân tính bằng microgam được dùng để chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn trên trục hoành và độ hấp thụ đã hiệu chỉnh tương ứng trên trục tung.

## 7 Tính và biểu thị kết quả

Hàm lượng thủy ngân trong mẫu thử,  $\omega_{(\text{Hg})}$  (tính bằng microgam trên kilogam, theo công thức sau:

$$\omega_{(\text{Hg})} = (m_1 - m_0) \times \frac{1000}{m}$$

Trong đó:

$m$  là khối lượng phần mẫu thử (6.1), tính bằng gam (g);

$m_1$  là khối lượng của thủy ngân, có trong dung dịch mẫu thử (6.5.3), tính bằng microgam ( $\mu\text{g}$ );

$m_0$  là khối lượng của thủy ngân, có trong dung dịch mẫu trắng (6.5.3), tính bằng microgam ( $\mu\text{g}$ ).

## 8 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.

**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 hai phép phân tích trên một mẫu thử cho các kết quả thống kê nêu trong Bảng A.1 dưới đây:

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

	Muối mỏ	Muối sấy bằng chân không	Muối biển
Số lượng phòng thử nghiệm còn lại sau khi trừ ngoại lệ	14	12	12
Hàm lượng thủy ngân trung bình, $\mu\text{g/kg}$ <sup>1)</sup>	6,2	3,3	4,6
Độ lệch chuẩn lặp lại, $s_r$ , $\mu\text{g/kg}$	3,98	2,78	3,12
Độ lệch chuẩn tái lập, $s_R$ , $\mu\text{g/kg}$	24,10	11,42	15,98
<sup>1)</sup> Các giá trị trung bình thấp hơn giới hạn định lượng.			