

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 3804 : 2009

ISO 5993 : 1979

Xuất bản lần 2

**NATRI HYDROXIT SỬ DỤNG TRONG CÔNG NGHIỆP –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG THỦY NGÂN – PHƯƠNG PHÁP
QUANG PHỒ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ KHÔNG NGỌN LỬA**

*Sodium hydroxide for industrial use – Determination of mercury content –
Flameless atomic absorption spectrometric method*

HÀ NỘI – 2009

Lời nói đầu

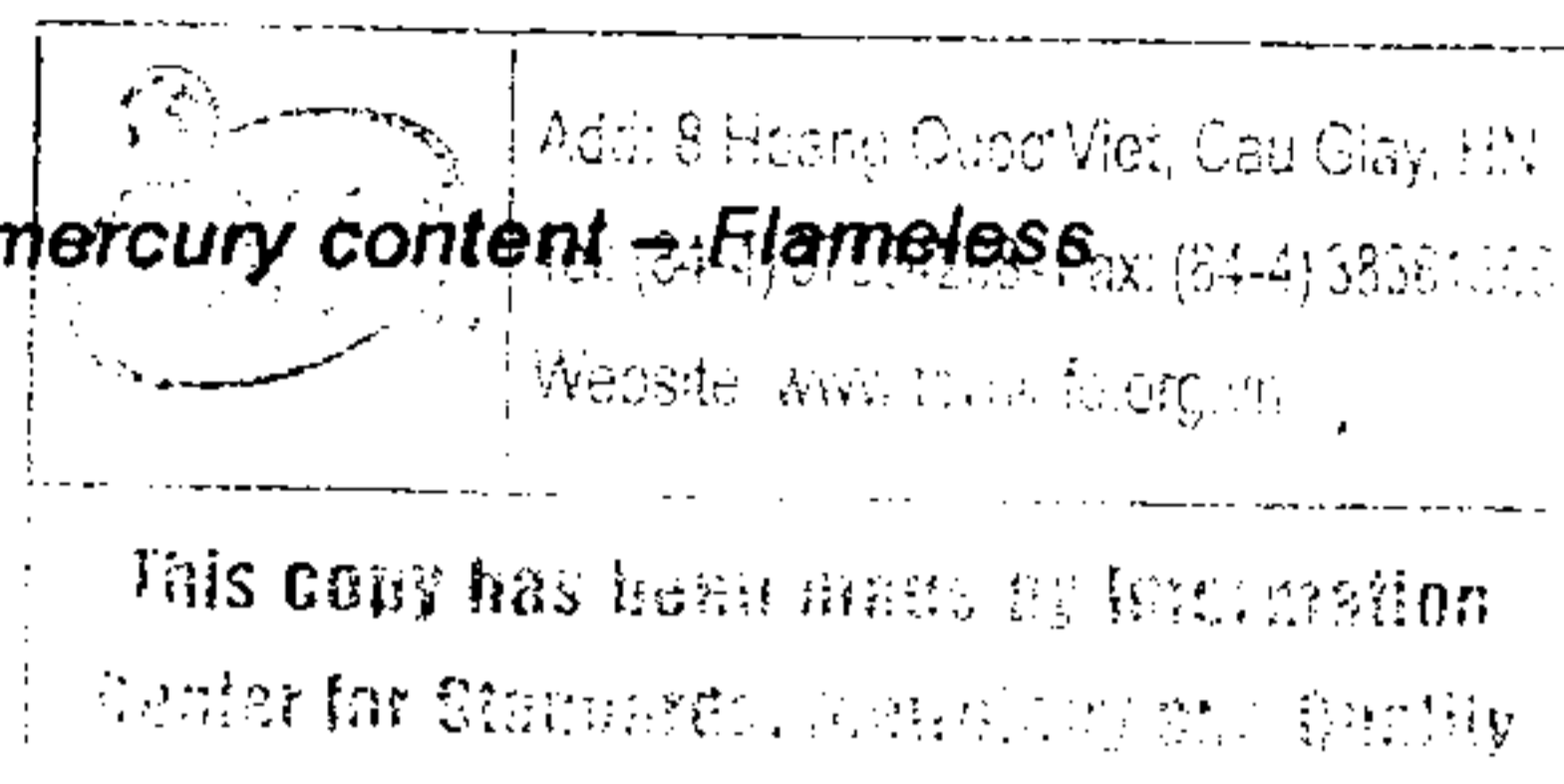
TCVN 3804 : 2009 thay thế cho TCVN 3804 : 1983.

TCVN 3804 : 2009 hoàn toàn tương đương với ISO 5993 : 1979.

TCVN 3804 : 2009 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC47 Hóa học biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Natri hydroxit sử dụng trong công nghiệp – Xác định hàm lượng thủy ngân – Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa

Sodium hydroxide for industrial use – Determination of mercury content – Flameless atomic absorption spectrometric method



1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa để xác định hàm lượng thủy ngân của natri hydroxit sử dụng trong công nghiệp.

Phương pháp này có khả năng áp dụng đối với natri hydroxit dạng lỏng hoặc rắn có hàm lượng thủy ngân lớn hơn 0,02 mg/kg.

CHÚ THÍCH: Phương pháp trắc quang dithizon có thể thay thế để xác định hàm lượng thủy ngân trong phòng thử nghiệm không có thiết bị hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa, xem ISO 5992.

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 3794 (ISO 3195), *Natri hydroxit sử dụng trong công nghiệp – Lấy mẫu – Mẫu thử – Chuẩn bị dung dịch gốc dùng cho phân tích.*

ISO 5790, *Inorganic chemical products for industrial use – General method for determination of chloride content – Mercurimetric method (Sản phẩm hóa vô cơ sử dụng trong công nghiệp – Phương pháp chung để xác định hàm lượng clorua – Phương pháp thủy ngân kế).*

ISO 5992, *Sodium hydroxide for industrial use – Determination of mercury content – Dithizoné photometric method (Natri hydroxit sử dụng trong công nghiệp – Xác định hàm lượng thủy ngân – Phương pháp trắc quang dithizone).*

3 Nguyên tắc

Oxy hóa thủy ngân có trong phần mẫu thử đến ion thủy ngân(II) bằng kali pemanganat trong môi trường axit sulfuric. Khử chất oxy hóa dư bằng hydroxylamin clorua. Khử ion thủy ngân(II) về thủy ngân bằng thiếc(II) clorua. Thủy ngân được cuốn theo dòng không khí hoặc dòng khí nito vào cuvet đo.

Sử dụng phổ kế hấp thụ nguyên tử đo độ hấp thụ tại bước sóng 253,7 nm.

4 Thuốc thử

Trong tất cả các phép thử chỉ sử dụng thuốc thử có cấp tinh khiết phân tích với hàm lượng thủy ngân thấp nhất và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Nitơ, trong bình chứa khí.

4.2 Axit sulfuric, dung dịch khoảng 490 g/L.

4.3 Kali permanganat, dung dịch 40 g/L.

4.4 Hydroxylamin clorua ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), dung dịch 100 g/L.

4.5 Thiếc(II) clorua, dung dịch 100 g/L trong axit clohydric

Hòa tan 25 thiếc(II) clorua dihydrat ($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) trong 50 mL dung dịch axit clohydric nóng, khối lượng riêng khoảng 1,19 g/mL. Chuyển định lượng dung dịch vào bình định mức dung tích 250 mL, pha loãng bằng nước tới vạch mức và lắc đều. Chuyển dung dịch sang bình thủy tinh và làm sạch bằng cách sục khí nitơ (4.1) trong 5 min, sau đó thêm một vài hạt thiếc kim loại để ổn định dung dịch. Dừng sục khí nitơ khi dung dịch bắt đầu vẫn đục.

4.6 Iốt, dung dịch 2,5 g/L.

Hòa tan 2,5 g iốt và 30 g kali iodua vào nước, pha loãng tới vạch mức trong bình định mức dung tích 1000 mL và lắc đều.

4.7 Thủy ngân, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với 1,000 g Hg trong 1 L.

Hòa tan 1,354 g thủy ngân(II) clorua (HgCl_2) trong 25 mL dung dịch axit clohydric 38 % (theo khối lượng) có khối lượng riêng xấp xỉ 1,19 g/mL. Chuyển định lượng dung dịch sang bình định mức dung tích 1000 mL, pha loãng bằng nước tới vạch mức và lắc đều.

Bảo quản dung dịch nơi tối, mát và sử dụng trong 2 tháng.

1 mL dung dịch tiêu chuẩn chứa 1 mg Hg.

4.8 Thủy ngân, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với 1 mg và 0,1 mg Hg trong 1 L.

Chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn này để sử dụng trong ngày bằng cách dùng dung dịch axit clohydric với nồng độ khoảng 11 g/L pha loãng liên tiếp dung dịch tiêu chuẩn (4.7). Nên chuẩn bị mới các dung dịch này vì nồng độ của chúng có thể thay đổi do sự hao hụt thủy ngân trong quá trình bay hơi hoặc bị hấp phụ trên thành bình.

1 mL của mỗi dung dịch tiêu chuẩn này chứa tương ứng 1 μg và 0,1 μg Hg.

CHÚ THÍCH: Để ngăn ngừa sự ô nhiễm của nước thải, gom các dung dịch chứa muối thủy ngân và loại bỏ thủy ngân theo hướng dẫn trong Phụ lục B của ISO 5790.

5 Thiết bị, dụng cụ

Tất cả dụng cụ thủy tinh mới hay chưa được sử dụng trước đó dùng cho phép xác định này, bao gồm các bình đựng thuốc thử và mẫu thử, phải được rửa sạch và tráng với nước sau mỗi lần sử dụng như sau:

- Dùng bàn chải và xà phòng nếu trên thành bị bám mỡ nhờn;
- Dùng dung dịch axit nitric, khối lượng riêng xấp xỉ 1,42 g/mL;
- Dùng hỗn hợp, được điều chế tại thời điểm cọ rửa, bao gồm 4 thể tích dung dịch axit sulfuric xấp xỉ 100 g/L và 1 thể tích dung dịch kali pemanganat (4.3).

Trước khi sử dụng cho phép xác định thực, cần kiểm tra độ sạch của các dụng cụ thủy tinh đã rửa như trên bằng cách sử dụng dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân tiến hành một vài phép xác định sơ bộ thủy ngân cho tới khi thu được kết quả mong đợi. Chỉ sử dụng dụng cụ thủy tinh như vậy để xác định thủy ngân.

Thiết bị điển hình hợp thành một hệ thống đo tuần hoàn mở (xem 9.1) được trình bày trong Hình 1.

Thiết bị bao gồm các phần sau.

5.1 Phổ kế hấp thụ nguyên tử, lắp đèn hơi thủy ngân áp suất thấp hoặc đèn catot rỗng.

CHÚ THÍCH:

- 1 Đèn thủy ngân catot rỗng có tuổi thọ tương đối thấp nếu sử dụng liên tục. Do đó, đối với các thiết bị không có lắp ổn áp có thể dùng đèn sặc thủy ngân áp suất thấp để thay thế cho rẻ hơn
- 2 Có thể sử dụng detector hơi thủy ngân thích hợp để thay thế thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử.

5.2 Dụng cụ ghi độ nhạy- nhanh hoặc đồng hồ chỉ độ lệch lớn nhất.

5.3 Cuvet đo, có chiều dài thích hợp với phổ kế sử dụng (ví dụ 1 cm hoặc 10 cm) với giao diện trong suốt đối với tia tử ngoại tại bước sóng khoảng 253,7 nm.

TCVN 3804 : 2009

Vỏ bọc chứa cuvet có thể được sấy nhẹ bằng tác dụng của đèn điện hoặc lò sưởi bức xạ hoạt động dưới điện áp định mức để ngăn ngừa sự ngưng tụ.

5.4 Bình rửa khí, dung tích xấp xỉ 100 mL, lắp với một ống nhọn nhúng chìm và vạch mức dầu chỉ dung tích là 60 mL. Kiểm tra tất cả các bình như thế cho cùng biểu đồ hiệu chuẩn.

5.5 Bình an toàn, dung tích xấp xỉ 100 mL. Không bắt buộc sử dụng.

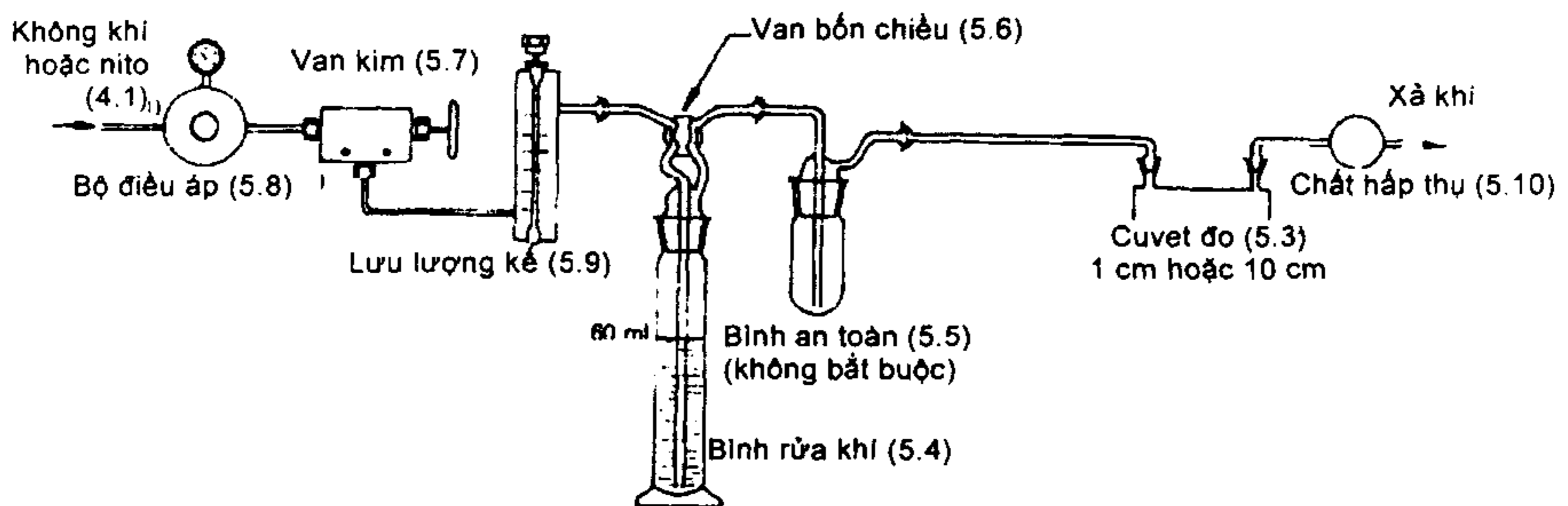
5.6 Van 4 chiều.

5.7 Van kim.

5.8 Bộ điều áp.

5.9 Lưu lượng kế, dải đo từ 0 L/h tới 150 L/h.

5.10 Chất hấp thụ, gồm có dung dịch iốt (4.6) để xử lý các khí thoát ra có lẫn hơi thủy ngân.



Hình 1 – Thiết bị điển hình để xác định thủy ngân bằng hấp thụ nguyên tử

6 Lấy mẫu

Theo quy trình quy định trong TCVN 3794 (ISO 3195), chú ý tới các cảnh báo bổ sung quy định trong 6.1 và 6.2.

6.1 Sản phẩm lỏng

Do các sản phẩm lỏng có thể chứa các hạt nhỏ thủy ngân kim loại nên lấy mẫu phòng thử nghiệm phải được lấy ở vị trí có sự khuấy trộn kỹ để đảm bảo lấy mẫu đại diện.

Mẫu thử phải được lấy ngay từ mẫu phòng thử nghiệm và tiến hành oxy hóa, ngay lập tức, theo quy trình quy định tại 7.1.1 và 7.4.1.1 để tránh hao hụt thủy ngân do bay hơi hoặc bị hấp phụ.

6.2 Sản phẩm rắn

Lấy mẫu các sản phẩm rắn không có khó khăn gì đặc biệt do các sản phẩm này được tổng hợp bằng cách cho bay hơi dung dịch natri hydroxit nên tất cả thủy ngân dễ bay hơi đã bị loại bỏ trong quá trình tổng hợp. Để tránh mất mát thủy ngân, chỉ yêu cầu phải oxy hóa ngay lập tức dung dịch mẫu thử được chuẩn bị cho việc xác định thủy ngân.

Lấy và xử lý phần mẫu thử theo quy trình quy định tại 7.1.2 và 7.4.1.2.

7 Cách tiến hành

CẢNH BÁO : Vì lý do an toàn, khi dẫn khí khỏi cuvet đo (5.3) phải cho qua cột hấp thụ (5.10) có chứa dung dịch iốt (4.6).

7.1 Phần mẫu thử

7.1.1 Mẫu lỏng

Cân chính xác đến 0,1 g, bình nhựa dung tích 100 mL có chứa 10 mL dung dịch kali pemanganat. Ngay sau khi chuẩn bị mẫu thử (xem 6.1), rót khoảng 50 mL mẫu thử (6.1) vào trong bình và cân lại bình có chứa mẫu chính xác đến 0,1 g (xem 9.2). Sau đó thực hiện theo quy trình quy định tại 7.4.1.1 (xem 9.3).

7.1.2 Mẫu rắn

Cân, chính xác đến 0,1 g, khoảng 20 g mẫu thử cho vào cốc có mỏ dung tích 400 mL. Sau đó thực hiện theo quy trình quy định tại 7.4.1.2.

7.2 Phép thử trắng

Tiến hành phép thử trắng đồng thời với phép xác định, theo cùng quy trình và sử dụng lượng thuốc thử như nhau để lấy mẫu và xác định, nhưng không có phần mẫu thử.

7.3 Chuẩn bị đường chuẩn

Chuẩn bị đường chuẩn cho hai loạt dung dịch đối chứng tiêu chuẩn có chứa:

- từ 0 µg đến 1 µg thủy ngân;
- từ 0 µg đến 10 µg thủy ngân.

7.3.1 Chuẩn bị các dung dịch đối chứng tiêu chuẩn

Rót 40 mL nước, 1 mL dung dịch axit sulfuric (4.2), 1 mL dung dịch kali pemanganat và các thể tích dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân thích hợp (4.8) đã cho trong Bảng 1, vào từng loạt của mười hai cốc dung tích 100 mL.

Bảng 1 – Thẻ tích dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân

Đường chuẩn	Dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân (4.8)		Khối lượng thủy ngân tương ứng
	Nồng độ, mg/L	mL	µg
0 đến 1,0	0,1	0*	0
	0,1	2,0	0,2
	0,1	4,0	0,4
	0,1	6,0	0,6
	0,1	8,0	0,8
	0,1	10,0	1,0
0 đến 10,0	1,0	0*	0
	1,0	2,0	2,0
	1,0	4,0	4,0
	1,0	6,0	6,0
	1,0	8,0	8,0
	1,0	10,0	10,0

* Dung dịch hiệu chuẩn trắng.

Dùng mặt kính đồng hồ đậy từng cốc, đun sôi trong vài giây và để nguội.

7.3.2 Phép đo phổ

Nối một trong số các bình rửa khí (5.4) chứa 60 mL nước vào hệ thống thiết bị đo. Điều chỉnh thiết bị, phải đảm bảo rằng thiết lập được tốc độ dòng khí [không khí hoặc nitơ (4.1)] khoảng 60 L/h.

Tiến hành xử lý riêng biệt và không được gián đoạn từng dung dịch đối chứng tiêu chuẩn như sau.

Khử kali pemanganat dư bằng cách thêm từng giọt dung dịch hydroxyamin clorua (4.4) cho đến khi mất màu dung dịch. Rót dung dịch đó vào một bình rửa khí (5.4) và pha loãng tới 60 mL. Làm trệch hướng dòng khí và thay bình rửa khí có chứa nước bằng bình rửa khí có chứa dung dịch đối chứng tiêu chuẩn. Thêm 2 mL dung dịch thiếc (II) clorua (4.5), đóng kín bình rửa khí ngay lập tức, lắc đều để trộn các thành phần và lập lại dòng khí chính xác trong 30 giây sau khi cho thiếc clorua vào. Đo các pic trên biểu đồ hoặc ghi độ lệch lớn nhất, chuyển đổi các giá trị sang dải hấp thụ, nếu cần.

7.3.3 Vẽ đồ thị

Vẽ hai đồ thị tương ứng với khối lượng của thủy ngân trong dải từ 0 µg đến 1 µg và từ 0 µg đến 10 µg, ví dụ trục hoành là khối lượng của thủy ngân trong dung dịch đối chứng tiêu chuẩn biểu thị bằng microgam, trục tung là các giá trị tương ứng của dải hấp thụ đo được, nhỏ hơn các giá trị đo được của dung dịch hiệu chuẩn trắng (7.3.1 – 0).

7.4 Cách xác định

7.4.1 Chuẩn bị dung dịch thử

7.4.1.1 Mẫu lỏng

Rót phần mẫu thử (7.1.1) vào cốc dung tích 600 mL, thêm khoảng 150 mL nước và để nguội. Tráng bình chứa phần mẫu thử, dùng 25 mL dung dịch axit sulfuric (4.2) có thêm 2 giọt dung dịch hydroxyl amoni clorua (4.4), để hòa tan kết tủa mangan hydroxit bám vào thành bình. Rót chậm và cẩn thận dung dịch rửa vào cốc dung tích 600 mL, khuấy liên tục.

Sau đó thêm từ từ và cẩn thận 150 mL dung dịch axit sulfuric (4.2), trong khi khuấy liên tục. Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ và đun sôi trong khoảng 10 min.

Để nguội đến nhiệt độ phòng và thêm từng giọt dung dịch hydroxylamin clorua (4.4) đến khi mất màu dung dịch kali pemanganat, thêm dư 0,5 mL nữa. Chuyển định lượng các thành phần trong cốc sang bình định mức dung tích 500 mL, pha loãng tới vạch mức, lắc đều và tiến hành ngay theo quy trình quy định tại 7.4.2.

7.4.1.2 Mẫu dạng rắn

Xử lý phần mẫu thử (7.1.2) trong cốc như sau.

Hòa tan mẫu thử trong 100 mL nước, để nguội đến nhiệt độ phòng, thêm 5 mL dung dịch kali pemanganat (4.3), tiếp tục thêm một cách từ từ và cẩn thận 85 mL dung dịch axit sulfuric (4.2) đồng thời khuấy liên tục. Đậy cốc bằng mặt kính đồng hồ và đun sôi trong khoảng 10 min.

Để nguội đến nhiệt độ phòng và thêm từng giọt dung dịch hydroxylamin clorua (4.4) cho đến khi mất màu dung dịch kali pemanganat, thêm dư 0,25 mL nữa để hòa tan tất cả các kết tủa mangan hydroxit bám trên thành bình. Chuyển định lượng vào bình định mức dung tích 250 mL, pha loãng tới vạch mức, trộn đều và tiến hành ngay theo quy trình quy định tại 7.4.2.

7.4.2 Phép đo phổ

Cho vào một trong các bình rửa khí (5.4) không nhiều hơn 60 mL một phần của dung dịch thử (7.4.1) có hàm lượng thủy ngân nhỏ hơn 10 µg. Pha loãng đến 60 mL, nếu cần.

Điều chỉnh lại các thiết bị như nêu trong đoạn đầu tiên của 7.3.2. Làm lệch hướng dòng khí và thay bình rửa khí chứa nước bằng bình rửa khí có chứa dung dịch thử. Thêm 2,0 mL dung dịch thiếc (II) clorua (4.5), đậy kín ngay bình rửa khí, lắc đều để trộn các thành phần và lập lại lưu lượng khí chính xác 30 s sau khi thêm thiếc clorua vào. Đo các pic trên biểu đồ hoặc ghi độ lệch lớn nhất, chuyển đổi các giá trị sang dải hấp thụ, nếu cần. Xác định hàm lượng thủy ngân của phần mẫu thử được sử dụng cho phép xác định từ đường chuẩn, có tính đến mẫu trắng.

7.4.3 Kiểm tra phép thử

Kiểm tra không có hiện tượng nhiễu bằng cách lặp lại các thao tác mô tả trong 7.4.2 trên một phần khác của dung dịch thử (7.4.1) được thêm vào một lượng dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân biết trước. Nếu quan sát có hiện tượng nhiễu, sử dụng phần còn lại của dung dịch thử (7.4.1) để lặp lại sự hiệu chuẩn bằng phương pháp tiêu chuẩn bổ sung. Đảm bảo trong trường hợp này, các thao tác được tiến hành trong phần tuyến tính của đường chuẩn.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính toán

Hàm lượng thủy ngân, tính bằng miligam thủy ngân (Hg) trên kilogam, theo công thức sau.

- Đối với sản phẩm dạng lỏng

$$m_1 \times \frac{1}{1000} \times \frac{500}{V} \times \frac{1000}{m_0}$$
$$= \frac{500m_1}{V \times m_0}$$

- Đối với sản phẩm dạng rắn

$$m_1 \times \frac{1}{1000} \times \frac{250}{V} \times \frac{1000}{m_0}$$
$$= \frac{250m_1}{V \times m_0}$$

trong đó

m_0 là khối lượng của phần mẫu thử (7.1), tính bằng gam;

m_1 là khối lượng của thủy ngân có trong phần thử của dung dịch thử (7.4.1) sử dụng trong phép xác định, tính bằng microgam;

V là thể tích của phần thử đã dùng để đo phổ của dung dịch mẫu thử, tính bằng mililit.

8.2 Độ lặp lại và độ tái lập

Các phép thử so sánh được tiến hành trên hai mẫu do 27 và 16 phòng thử nghiệm tương ứng đưa ra các số liệu thống kê trong Bảng 2.

Bảng 2 – Số liệu thống kê

Đặc tính	Mẫu	
	1	2
Giá trị trung bình, mg/kg	0,021	0,201
Độ lệch chuẩn của độ lặp lại, σ_r	0,0017	0,011
Độ lệch chuẩn của độ tái lập, σ_R	0,0048	0,038

9 Chú thích trong quy trình

9.1 Có thể sử dụng hệ thống đo mạch kín ở nơi có thủy ngân được tuần hoàn bằng máy bơm. Trong trường hợp này, có thể thay thế được cho thiết bị gia nhiệt (xem 5.3) bằng ống nghiệm khô có chứa magiê peclorat, được đặt giữa bình rửa khí (5.4) và cuvet đo.

9.2 Nếu không thể lấy mẫu thử ngay thì tiến hành như sau.

Ghi lại khối lượng của mẫu phòng thử nghiệm. Lắc mạnh mẫu phòng thử nghiệm và sau đó lấy mẫu thử. Đổ hết mẫu ra khỏi bình chứa và thu lại tất cả thủy ngân bám trên thành bình bằng thiết bị lắc trong 1 h với sự có mặt của hỗn hợp dung dịch kali pemanganat (4.3) và dung dịch axit sulfuric (4.2). Xác định hàm lượng của thủy ngân trong hỗn hợp đó và hiệu chỉnh kết quả (8.1) thích hợp.

9.3 Nếu không thể tiến hành xác định ngay thì một số lượng thủy ngân có thể bị hấp phụ trên thành bình. Trong các điều kiện như vậy, áp dụng hiệu chỉnh theo quy trình trong 9.2.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm sẽ bao gồm các phần như sau :

- a) Nhận biết mẫu;
- b) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) Kết quả và phương pháp sử dụng;
- d) Sai khác bất kỳ được ghi nhận trong quá trình xác định;
- e) Thao tác bất kỳ không có trong tiêu chuẩn này được viện dẫn hoặc tùy chọn.

Phụ lục A

(tham khảo)

Các tiêu chuẩn liên quan đến natri hydroxit sử dụng trong công nghiệp

- TCVN 3794 (ISO 3195) – *Lấy mẫu – Mẫu thử – Chuẩn bị dung dịch gốc dùng cho phân tích.*
- TCVN 3804 (ISO 5993) – *Xác định hàm lượng thủy ngân – Phương pháp quang phổ không ngọn lửa hấp thụ nguyên tử.*
- ISO 979 – *Phương pháp thử nghiệm.*
- ISO 980 – *Xác định hàm lượng cacbonat – Phương pháp thể tích khí.*
- ISO 981 – *Xác định hàm lượng clo – Phương pháp đo lượng thủy ngân.*
- ISO 982 – *Xác định hàm lượng sunphát – Phương pháp phân tích trọng lượng bari sunfat.*
- ISO 983 – *Xác định hàm lượng sắt – Phương pháp trắc quang 1,10- phenantrolin.*
- ISO 984 – *Xác định hàm lượng silic oxit – Phương pháp trắc quang khử hợp chất silicomolybdic.*
- ISO 985 – *Xác định hàm lượng silic oxit – Phương pháp phân tích trọng lượng bởi sự kết tủa của quinolin molybdosilicate.*
- ISO 986 – *Xác định canxi – Phương pháp phức hợp EDTA (muối di natri).*
- ISO 3196 – *Xác định hàm lượng cacbon dioxit – Phương pháp chuẩn độ.*
- ISO 3197 – *Xác định hàm lượng clo – Phương pháp trắc quang.*
- ISO 3198 – *Xác định hợp chất lưu huỳnh – Phương pháp khử và chuẩn độ*
- ISO 3697 – *Xác định hàm lượng canxi và magie – Phương pháp không ngọn lửa hấp thụ nguyên tử.*
- ISO 5992 – *Xác định hàm lượng thủy ngân – Phương pháp trắc quang dithizone.*
-