

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6183 : 1996

ISO 9965: 1993 (E)

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC - XÁC ĐỊNH SELEN
PHƯƠNG PHÁP TRẮC PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ
(KỸ THUẬT HYDRUA)**

*Water quality - Determination of selenium
Atomic absorption method (hydride technique)*

HÀ NỘI - 1996

Lời nói đầu

TCVN 6183: 1996 hoàn toàn tương đương với ISO 9965: 1993 (E)

TCVN 6183: 1996 do Tiểu ban kỹ thuật nước tinh lọc TCVN/TC/F9/SC1 thuộc Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC/F9 Đồ uống biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn - Đo lường - Chất lượng đề nghị. Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

Chất lượng nước - Xác định selen- Phương pháp trắc phổ hấp thụ nguyên tử (kỹ thuật hydrua)

*Water quality - Determination of selenium-
Atomic absorption method (hydride technique)*

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định selen và selen liên kết hữu cơ trong nước uống, nước ngầm và nước bề mặt ở khoảng nồng độ từ $1\mu\text{g/l}$ đến $10\mu\text{g/l}$.

Có thể xác định các nồng độ cao hơn bằng cách pha loãng mẫu một cách thích hợp.

2. Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 5667- 1:1986 Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 1: Hướng dẫn các phương án lấy mẫu;

TCVN 5992:1995 (ISO 5662 - 2) Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn về kỹ thuật lấy mẫu;

TCVN 5993: 1995(ISO 5662 - 3) Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

3. Nguyên tắc

Phương pháp dựa trên cơ sở đo phổ hấp thụ nguyên tử của selen được tạo nên bởi sự phân huỷ nhiệt selen hydrua.

Dưới điều kiện của phương pháp này, chỉ số Se (IV) là được chuyển đổi hoàn toàn sang hydrua. để tránh sai sót trong việc xác định, các trạng thái oxy hoá khác cần được chuyển sang Se (IV) trước khi xác định. Se (IV) bị khử thành elen hydrua dạng khí (SeH_2) bằng phản ứng với natri tetrahydroborat trong môi trường a xit clohydric. Độ hấp thụ được đo ở bước sóng 196.0 nm .

4. Thuốc thử

TCVN 6183: 1996

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng các thuốc thử loại tinh khiết phân tích.

Hàm lượng selen trong nước và thuốc thử phải không đáng kể so với nồng độ thấp nhất cần được xác định.

4.1 Axit sunfuric, $\rho = 1.84$ g/ml.

4.2 Axit clohydric, $\rho = 1.16$ g/ml.

4.3 Hydro peroxit, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ (m/m).

4.4 Natri hydroxit.

4.5 Dung dịch natri tetrahydroborat.

Hoà tan 1 g Natri hydroxit (4.4) trong khoảng 20 ml nước. Thêm 3 g natri tetrahydroborat (NaBH_4). Pha loãng bằng nước tới 100 ml.

Dung dịch chỉ dùng trong ngày.

4.6 Selen, dung dịch gốc tương ứng với 1000 mg Se trên lít.

Cho 1.2053 g selen dioxit vào bình chia độ có dung tích 1000 ml. Thêm 2g Natri hydroxit (4.4) và hoà tan trong một ít nước. Pha loãng bằng nước tới vạch.

Chú thích - Dung dịch gốc selen có bán sẵn trên thị trường.

4.7 Selen, dung dịch chuẩn 1, tương ứng với 10g Se trên lít.

Dùng pipet hút 10 ml dung dịch gốc selen (4.6) vào bình chia độ có dung tích 1000 ml. Thêm 20 ml axit clohydric (4.2) và pha loãng với nước tới vạch.

Dung dịch này bền ít nhất trong một tuần.

4.8 Selen, dung dịch chuẩn II, tương đương với 0.1 mg Se trên lít.

Dùng pipet hút 10 ml dung dịch chuẩn selen I (4.7) vào bình chia độ có dung tích 1000 ml. Thêm 20 ml axit clohydric (4.2) và pha loãng với nước tới vạch.

Dung dịch này bền ít nhất trong một tuần.

5. Thiết bị

Các thiết bị phòng thí nghiệm thông thường, và

5.1 Quang phổ hấp thụ nguyên tử, gắn với hệ thống hydrua và nguồn phóng xạ phù hợp cho việc xác định selen, thí dụ như đèn natri phi điện cực hoặc là đèn catốt rỗng. Các phương tiện điều chỉnh nền thích hợp khác.

5.2 Nguồn cung cấp khí, argon hoặc nitơ.

5.3 Dụng cụ thủy tinh, được rửa sạch ngay trước khi sử dụng bằng axit nitric loãng (2 mol/l) và tráng với nước.

6. Lấy mẫu

Lấy mẫu thử theo tiêu chuẩn ISO 5667 - và TCVN 5992 : 1995 (ISO 5667 - 2).

Lấy mẫu vào trong bình chứa bằng thủy tinh bo silicat hoặc polyetylen đã được rửa sạch từ trước bằng axit nitric (2 mol/l) và sau đó tráng bằng nước.

Thêm 20 ml axit clohydric cho đến khi pH đạt tới 2 hoặc nhỏ hơn. Bảo quản mẫu theo tiêu chuẩn TCVN 5993 : 1995 (ISO 5667 - 3).

7. Cách tiến hành

7.1 Dung dịch thử trắng

Hút 2 ml axit clohydric (4.2) cho vào bình chia độ có dung tích 100 ml, và pha loãng với nước tới vạch.

Xử lý dung dịch trắng đúng như đối với mẫu thử.

7.2 Dung dịch hiệu chuẩn

Sử dụng dung dịch chuẩn selen II (4.8) để chuẩn bị ít nhất là 5 dung dịch hiệu chuẩn bao gồm các khoảng đo dự tính.

Thí dụ, đối với khoảng đo từ 1 μ g/l đến 10 μ g/l, hút 1 ml, 3 ml, 5 ml, 8 ml và 10 ml dung chuẩn selen II (4.8) cho vào dây bình định mức 100 ml. Thêm 2 ml axit clohydric (4.2) vào mỗi bình và pha loãng với nước tới vạch. Các dung dịch này tương ứng với nồng độ selen 1 μ g/l, 3 μ g/l, 5 μ g/l, 8 μ g/l, và 10 μ g/l, hút 1 ml, 3 ml, 5 ml, 8 ml và 10 ml dung chuẩn selen II (4.8) cho vào dây bình định mức 100 ml. Thêm 2 ml axit clohydric (4.2) vào mỗi bình và pha loãng với nước tới vạch. Các dung dịch này tương ứng với nồng độ selen 1 μ g/l, 3 μ g/l, 5 μ g/l, 8 μ g/l, và 10 μ g/l.

Dung dịch hiệu chuẩn phải được chuẩn bị trong ngày sử dụng.

TCVN 6183: 1996

7.3 Xử lý

Để xác định tổng hàm lượng selen, mẫu thử phải được phân huỷ để vô cơ hoá các hợp chất selen hữu cơ. Nếu kinh nghiệm cho thấy rằng selen sẽ được thu hồi hoàn toàn không cần sự phân huỷ thì quá trình này (7.3.1) có thể bỏ qua.

Lấy 50 ml mẫu vào bình cầu đáy tròn.

7.3.1 Phương pháp phân huỷ

Thêm 5 ml axit sunfuric (4.1) và 5 ml hidroperoxit (4.3) vào bình cầu đáy tròn (xem điều 7.3). Thêm vài viên đá bọt và nối bình với thiết bị như trong hình 1, đóng khoá lại. Đun nóng các chất chứa trong bình đến khi sôi và thu thập các nước ngưng tụ vào bình ngưng. Tiếp tục đun cho đến khi xuất hiện khói màu đục của axit sunfuric. Kiểm tra trạng thái của mẫu. Nếu mẫu đục hoặc không có màu, làm nguội và thêm vào 5 ml hidroperoxit (4.3) và tiếp tục đun sôi như đã mô tả trong phần trước.

Sau khi làm nguội, chuyển nước ngưng tụ trở lại bình có đáy tròn.

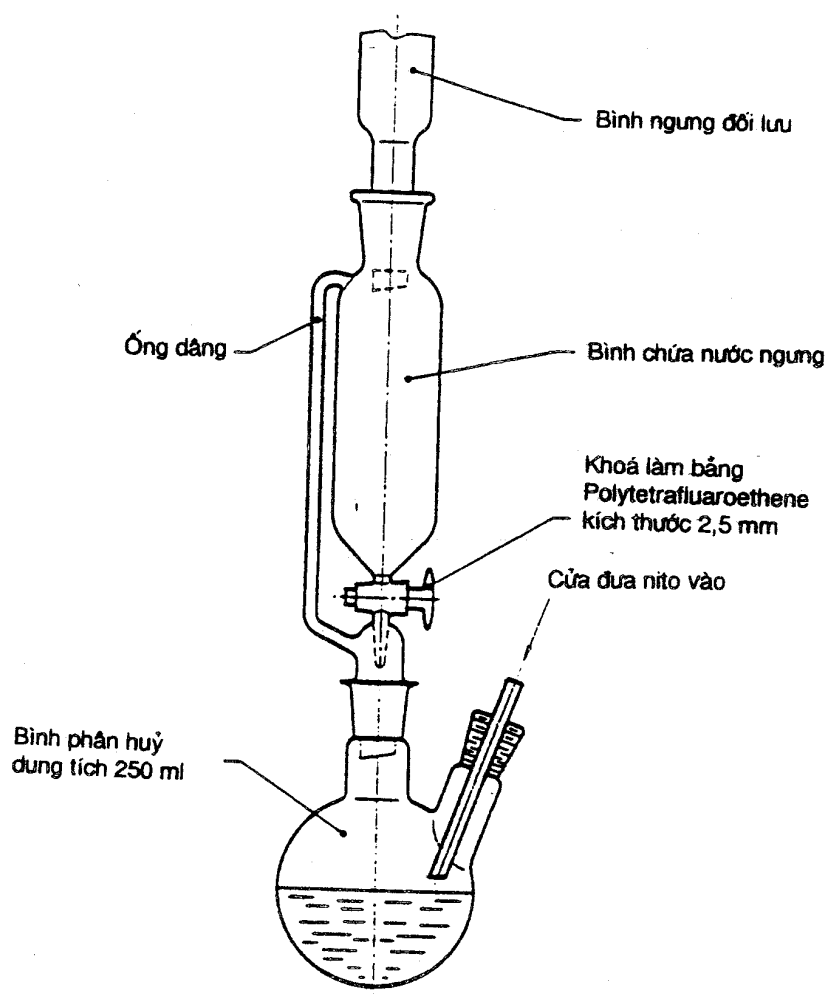
Chú thích 2 - Phải chú ý để đảm bảo rằng mẫu không bị bay hơi đến khô hoàn toàn.

7.3.2 Khử Se (VI) thành Se (IV).

Thêm 20 ml axit clohydric (4.2) vào bình có đáy tròn. Từ từ đun sôi hỗn hợp dưới ống sinh hàn ngược trong 15 phút với khoá mở. Nếu không có sự phân huỷ trước và mẫu chứa các clo tự do, làm bay hơi dung dịch bằng nitơ (khoảng 11/phút) trong cùng một thời gian.

Làm nguội dung dịch mẫu và chuyển sang bình chia độ có dung tích 100 ml. Pha loãng với nước tới vạch.

Xử lý dung dịch trắng (7.1) và dung dịch hiệu chuẩn (7.2) theo cùng một trình tự như sau.



Hình 1 - Thí dụ về dụng cụ phân huỷ

7.4 Hiệu chuẩn và xác định

Tùy thuộc vào hệ thống hydrua được sử dụng mà lấy thể tích lớn hơn hoặc nhỏ hơn so với thể tích được quy định trong điều này. Tuy nhiên vẫn phải duy trì tỉ lệ khối lượng đã được xác định.

Đặt các thông số thiết bị kỹ thuật của quang phổ kế hấp thụ nguyên tử theo bản hướng dẫn sử dụng của nhà sản xuất (bước sóng: 196.0 nm) và tối ưu hoá vị trí của cuvet hấp thụ có thể được sự thông qua tối đa.

đo dung dịch theo trình tự sau:

- dung dịch trắng;
- dung dịch hiệu chuẩn;
- mẫu thử;

TCVN 6183: 1996

- đưa luồng khí argon hoặc nitơ qua hệ thống và điều chỉnh tín hiệu về điểm 0. Thí dụ cho 20 ml dung dịch khử (xem 7.3) vào bình phản ứng.

Nối bình phản ứng với hệ thống hydrua. Đưa khí argon hoặc nitơ qua dung dịch cho đến khi tín hiệu hấp thụ trở về 0.

Thêm khoảng 5 ml dung dịch natri tetrahydroborat (4.5) vào dung dịch và ghi lại trị số tín hiệu.

Lập đường chuẩn sử dụng các giá trị nhận được với dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch trắng. Lặp lại quy trình bằng cách sử dụng các phần riêng biệt của từng dung dịch.

Chú thích:

3. Cần thường xuyên kiểm tra đường chuẩn và mẫu trắng

4. Đối với các mẫu chưa biết, nên kiểm tra tính đúng đắn của phương pháp bằng cách thêm vào một thể tích selen biết trước, ít nhất là trong một mẫu. Nếu phép thử thu hồi được không thoả mãn thì phải sử dụng quy trình thêm chuẩn.

8. Đánh giá kết quả bằng phương pháp đường chuẩn

Nồng độ selen, tính theo microgam trên lít, trong dung dịch mẫu được xác định nhờ đường chuẩn và giá trị độ hấp thụ đo được.

Tất cả các bước pha loãng đều phải đưa vào phép tính.

9. Biểu thị kết quả

Kết quả được biểu thị bằng 2 số có nghĩa và một số thập phân.

Thí dụ: Selen (Se): 8 μ g/l

Selen (Se): 32 μ g/l

10. Kết quả thử nghiệm độ chính xác

Liên phòng thử nghiệm được thực hiện năm 1992 bằng xác định theo cùng một phương pháp, kết quả thu được ghi trong bảng 1.

Bảng 1 - Số liệu chính xác

Mẫu	l	n	n _a %	X μ g/l	\bar{x} μ g/l	δ_r μ g/l	VC _r %	δ_R μ g/l	VC _R %	WFR %
A	19	50	0	3.0	2.92	0.525	18.0	0.191	6.5	97.4
B	19	42	11	9.0	7.76	0.869	11.2	0.439	5.7	86.2

L là số phòng thí nghiệm

N là số giá trị

n_a là số phần trăm nằm ngoài

x là giá trị thực

\bar{x} là giá trị trung bình tổng

A là nước uống

δ_r là độ lệch chuẩn của độ lặp lại

VC_r là hệ số biến thiên của độ lặp lại

VC_R là hệ số biến thiên của độ tái lập

WFR là tỉ lệ thu đổi

δ_R là độ lệch chuẩn của độ tái lập

B là nước thải

11. Các chất gây nhiễu

Bảng 2 cho chi tiết về các chất gây nhiễu tiềm tàng tồn tại trong quá trình phân tích. Các dung dịch dùng để kiểm tra độ nhiễu phải được chuẩn bị từ thuốc thử rắn hoặc từ dung dịch thuốc thử đậm đặc, sao cho 500 ml dung dịch có chứa khối lượng của các chất khác và của selen đã được biết trước. Tiến hành đo các dung dịch này theo quy định của phương pháp và kết quả thu được sẽ biểu thị bằng ảnh hưởng khối lượng định trước của selen.

Giả sử, các mẫu chứa 250 mg chất ở dạng rắn khô đã được tro hoá, chiết và pha loãng đến 500 ml, từ đó 100 mg và 250 mg các chất khác đã sử dụng sẽ ứng với mẫu dạng rắn chứa

TCVN 6183: 1996

40% và 100% các chất khác tương ứng; và 3.75 μ g Se sẽ tương ứng với các mẫu dạng rắn chứa 15 mg/kg Se.

12. Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả gồm những thông tin sau:

- a. tham khảo nhận biết mẫu tiêu chuẩn;
- b. nhận biết mẫu;
- c. xử lý mẫu trước khi thử;
- d. biểu thị kết quả theo điều 9;
- e. các chi tiết về các thao tác bất kỳ không quy định trong tiêu chuẩn này, và các tình huống bất thường khác có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Bảng 2 - ảnh hưởng của các chất khác lên việc xác định selen

Các chất khác	Khối lượng chất khác mg	ảnh hưởng của chất khác lên 3.75 μ g Se, tính bằng μ g Se
Natri clorua	250	0.0
Kali clorua	250	-0.1
Canxi clorua	250	0.0
Magiê clorua	250	0.2
Nhôm sunfat	250	0.2
Lantan clorua	250	-0.3
Natri borat	250	-0.1
Natri cacbonat	250	-0.2
Natri nitrat	250	-0.5
Muối amoni hydroxit	250	0.0
Muối kali phot phat	250	0.2
Natri sunfat	250	0.0
Natri florua	250	-0.7
Natri bromua	100	0.2
Natri iodua	100	0.1
Crom (III) clorua	100	-0.2
Mangan (III) sunfat	100	0.3
Sắt (III) clorua	250	0.5
Coban (III) clorua	100	-1.7

Niken sunfat	100	-3.4
Đồng (III) clorua	250	-1.8
Kẽm oxit	250	0.2
Cadimi clorua	100	0.3
Thuỷ ngân (II) clorua	100	-2.9
Kẽm (II) clorua	100	-0.4
Chì (II) axetat	100	0.5
Antimon natri tatrat	250	-3.7
Bismut nitrat	100	3.0
