

## Nước uống - Phương pháp xác định hàm lượng berili

### *Drinking Water - Determination of Beryllium Content*

Tiêu chuẩn này áp dụng cho nước uống và quy định phương pháp fluoretxein để xác định hàm lượng berili.

Morin trong dung dịch bazơ (pH = 13) tạo với berili một hợp chất có màu huỳnh quang vàng xanh khi chiếu tia ngoại tím. Có thể đo cường độ trên máy huỳnh quang. Độ nhạy của phương pháp (thể tích mẫu nước 1000 - 50ml được cô đến 10ml) - 0,02 - 0,04 mkg/l.

#### 1. Lấy mẫu

1.1. Lấy mẫu theo TCVN 2652 : 1978

1.2. Mẫu nước dùng để xác định hàm lượng berili phải không được nhỏ hơn 1 lít.

#### 2. Dụng cụ, vật dụng và thuốc thử

Để so màu huỳnh quang của dung dịch nghiên cứu và dung dịch tiêu chuẩn bằng mắt phải dùng : đèn phân tích phát quang (huỳnh quang) dùng cho máy phát quang.

Máy phát quang có kính lọc sáng loại 1, cho phép tách vạch quang phổ 366Nm, kính lọc sáng loại 2 tách phát quang berili.

Máy điều nhiệt.

Bơm để tia nước.

Bếp điện.

Dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm :

Bình định mức dung tích 100, 200 và 1000ml.

Ống trụ chia độ loại dung tích 25, 100 và 1000ml.

Pipet dung tích 1 và 2ml chia độ đến 0,01 và loại dung tích 5, 10ml, chia độ đến 0,1ml.

Buret

Ống nghiệm so màu dung tích 10ml, đường kính 15mm.

Phễu thủy tinh.

Cốc thủy tinh dung tích 50ml, 100 và 500ml.

Chén để cô.

Phễu Brusne.

Giấy lọc không tàn "băng trắng" đường kính 5, 7 và 11cm,

Amoni hydroxit.

Axit clohydric.

Axit atscobic.

Axit boric.

Axit xitric.

Canxi clorua tinh thể.

Bromthimola xanh.

Natri axetat tinh thể.

Natri hydroxit.

Hydro peoxit ( $H_2O_2$ )

Silicagen.

Morin.

Berili sunfat.

Sắt clorua.

Trilon B.

Metyla da cam.

Rượu etylic tinh cất.

Kali pirosunfat.

Nước cất

Tất cả các thuốc thử phải đạt "tinh khiết hóa học".

### 3. Chuẩn bị phân tích

#### 3.1. Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn chính của berili sunfat

Hòa tan 40mg berili sunfat  $BeSO_4 \cdot 4H_2O$  khô trong không khí vào nước cất trong bình định mức dung tích 200ml, thêm 10ml/ dung dịch axit clohydric 1N, thêm nước cất đến vạch, lắc đều, 1ml/ dung dịch có 10m kgBe.

#### 3.2. Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn làm việc của berili sunfat

Dung dịch có chứa 1mkg Be trong 1ml/ điều chế bằng cách pha loãng dung dịch chính ra 10 lần.

Cũng có thể chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn từ berili tinh khiết bằng cách làm nóng chảy với kali pirosunfat và hòa tan hợp chất nóng chảy đó vào dung dịch axit sunfuric 0,1N.

#### 3.3. Chuẩn bị dung dịch kali clorua 5N

Cho 550g canxi clorua  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  vào bình định mức dung tích 1 lít hoặc ống đong hình trụ dung tích 1 lít, thêm nước cất đến vạch mức, lắc đều.

#### 3.4. Chuẩn bị dung dịch natri axetat 4 N

Hòa tan 545g  $CH_3COONa \cdot 6H_2O$  vào nước cất, thêm nước đến 1 lít. Nếu dung dịch đục, phải lọc.

3.5. Chuẩn bị dung dịch axit clohydric 1N

Dùng nước cất pha loãng 90,0ml axit clohydric đậm đặc loại tinh khiết hóa học (khối lượng riêng 1,19g/cm<sup>3</sup>) đến 1l. Độ nguyên chuẩn của dung dịch xác định theo các lượng cân xôđa khan (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

3.6. Chuẩn bị dung dịch axit clohydric 0,1N

Điều chế dung dịch này bằng cách pha loãng axit clohydric 1 N cho tương ứng.

3.7. Chuẩn bị dung dịch trilon B 0,4N

Hòa tan 75g trilon B vào nước cất, thêm nước cất đến vạch mức, lắc đều. Phải lọc, nếu dung dịch đục.

3.8. Chuẩn bị dung dịch bazơ 2N

Hòa tan 80g natri hydroxit hoặc 112g kali hydroxit vào nước cất, thêm nước đến vạch mức, lắc đều. Dùng dung dịch axit clohydric 1N để kiểm tra độ nguyên chuẩn của dung dịch.

3.9. Chuẩn bị dung dịch đệm (pH = 13)

Hòa tan 28,6g axit boric (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) và 96,0g natri hydroxit vào một lượng nhỏ nước cất, thêm nước cất đến 1l, lắc đều.

3.10. Chuẩn bị dung dịch sắt clorua

Hòa tan 24g FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O vào 250ml nước cất đã axit hóa bằng 2ml axit clohydric (1: 1). 1ml dung dịch có 20mg Fe<sup>3+</sup>.

3.11. Chuẩn bị dung dịch phức

Chuyển 2,5g axit nitric, 5g trilon B vào bình định mức dung tích 100ml, hoà tan vào khoảng 80ml nước cất. Nếu trilon B không tan, thêm từng giọt dung dịch natri hydroxit đến hòa tan trilon B. Sau đó, thêm nước cất đến 100ml, lắc đều.

3.12. Chuẩn bị dung dịch xanh bromthimola 0,1%

Tán 0,1g chỉ thị này trong cốc nhỏ với 1,6ml dung dịch natri hydroxit 0,1N, thêm cẩn thận từng giọt bazơ từ buret vào. Dùng nước cất (mới đun sôi để đuổi hết CO<sub>2</sub>) rửa dung dịch vào bình định mức dung tích 100ml, thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

3.13. Chuẩn bị dung dịch morin 0,02% trong rượu

Hoà tan 20mg morin vào 100ml rượu etylic tinh khiết. Giữ dung dịch trong chỗ tối. Dung dịch bền.

3.14. Silicagen không chứa sắt. Kích thước hạt phải không được nhỏ hơn 0,1mm. Có thể dùng silicagen dùng trong sắc kí. Khi đó, tán và sàng nó qua rây

Chuẩn bị silicagen như sau. Dùng dung dịch axit clohydric (1 : 9) xử lí silicagen (không khuấy) trong 10 - 20 phút. Cứ 100g silicagen lấy 300 - 400ml axit. Sau khi dùng bơm lọc silicagen chuyển vào cốc và dùng axit clohydric xử lí lại. Sau đó, lọc silicagen chuyển vào cốc, dùng nước cất rửa sạch, lại lọc hút và rửa đến phản ứng trung tính theo chỉ thị metyla da cam. Vừa trộn đều vừa xử lí silicagen đã rửa sạch bằng 300 - 400ml dung dịch đệm axetat có pH = 5,7 - 6,0 (cứ 200 - 300ml nước thêm vào 15ml natri axeta 4N, 1,5ml dung dịch axit clohydric 1N). Sau khi để yên, rửa gạn dung dịch và lại dùng dung dịch đệm axetat xử lí lại silicagen, lọc hút, dùng nước cất hai lần

(mỗi lần 200ml). Khi rửa, mỗi lần đều chuyển silicagen từ phễu sang cốc đựng nước silicagen đã rửa phải hút khô trên phễu. Sau đó, chuyển sang chén sứ và sấy trong bình điều nhiệt ở 100 - 110°C. Nếu dùng silicagen dạng hạt lớn, phải tán, sàng qua sàng và chỉ lấy phần có kích thước không nhỏ hơn 0,1mm. Dùng axit clohydric nóng (1:9) để xử lý hết phản ứng của  $Fe^{3+}$  (thử với thioxianua) và cũng tiếp tục xử lý như trên.

#### 4. Tiến hành phân tích

Tăng nồng độ berili và tách nó khỏi các chất ảnh hưởng, có trong nước hàng ngày, với nồng độ chất khoáng đến 100g/l dựa trên việc kết tủa nó với sắt hydroxit, dùng silicagen trong dung dịch chứa trilon B và ion canxi dư để hấp thụ sắt hydroxit ở pH = 6,0 - 5,7. Khi dư ion canxi berili bị cản trở, không tạo thành phức với trilon B được và nó sẽ bị silicagen hấp thụ. Đồng thời trong quá trình đó trilon B sẽ giữ trong dung dịch các nguyên tố cản trở phép xác định berili.

Để xác định berili, thêm 4 - 5 giọt dung dịch hidropexit 5%, 1ml dung dịch sắt clorua ; có chứa 20mg sắt vào 500 - 1000ml nước đem thử đã được axit hóa. Đun nóng dung dịch đến 60 - 70°C và dùng dung dịch amoni hydroxit 5% để trung hòa đến có mùi nhẹ hoặc trung hòa với chỉ thị bromthimola xanh đến khi làm chuyển màu của dung dịch thành xanh. Để thu được kết quả lớn phải vừa khuấy vừa thêm 0,8 - 1,0g silicagen.

Để lắng, gạn dung dịch trong ra, lọc sắt hydroxit và silicagen qua giấy lọc "băng trắng" đường kính 11cm, dùng nước cất rửa hai ba lần. Sau đó, dùng nước cất rửa để chuyển kết tủa sắt hydroxit và silicagen trên giấy lọc mọ vào cốc dung tích 100ml (thể tích dung dịch lúc đó phải là 25 - 40ml), thêm 10ml dung dịch axit clohydric 1 N, đun nóng trên bếp ấm 5 - 10 phút. Sau đó, lọc lấy silicagen, dùng một lượng nước nhỏ rửa hai ba lần (thu lấy silicagen đã xử lý và làm sạch như đã nói trong điều 3.14). Thêm vào dịch lọc 5ml dung dịch trilon B 0,4N, 2ml dung dịch canxi clorua 5N, dùng amoni hydroxit 5% trung hòa đến màu hồng (màu phát sinh ra do có phức chất của sắt và trilon B ở pH = 6,8). Tiến hành trung hòa đến lúc bắt đầu biến đổi màu của dung dịch. Nếu thêm dư amoni hydroxit, phải dùng axit để trung hòa từ từ (từng giọt) cho đến lúc xuất hiện màu hồng. Sau đó, thêm 5ml dung dịch natri axetat 4N, 6ml axit clohydric 0,1N (pH = 6,0 - 5,7), vừa trộn vừa thêm 0,7 - 0,8g silicagen (trong 1 - 2 phút). Lọc silicagen qua giấy lọc "băng trắng" (đường kính 7cm), lặp lại việc hấp phụ berili trong dịch lọc với phần silicagen mới (0,5 - 0,7g). Sau đó, lại lọc silicagen trên chính giấy lọc trên đây. (Giấy lọc có phần silicagen lần đầu). Dùng nước cất rửa silicagen trên giấy lọc 3-4 lần. Dùng một lượng nước cất nhỏ (gần 10ml), rửa kỹ giấy lọc để chuyển silicagen vào cốc dung tích 50ml, thêm 1ml dung dịch axit clohydric 1N và đun nóng trên bếp ấm 5, 6, 10 phút. Sau đó, lọc dung dịch qua giấy lọc "băng trắng" đường kính 5cm, cho dịch lọc chảy vào ống nghiệm dung tích 10ml ; dùng một lượng nhỏ nước cất rửa cốc và silicagen trên giấy lọc thêm nước cất đến thể tích 10ml. Nếu dung dịch bị đục, phải lọc lại. Sau đó tiến hành đo phát quang của dung dịch. Muốn vậy, lấy vào các ống nghiệm so màu đường kính 15mm, dung tích 10ml lần lượt : 0,0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,7 ; 0,8 và 1,0ml dung dịch tiêu chuẩn làm việc, thêm vào mỗi ống nghiệm 1ml dung dịch axit clohydric 1N, thêm nước cất đến 10ml. Sau đó, thêm 0,5ml dung dịch axit atscobic 2N, 1ml dung dịch phức, 0,2ml dung dịch morin 0,02% trong rượu, 1ml dung dịch đệm có pH = 13. Đồng thời, cho vào một ống nghiệm đựng

dung dịch thử điều chế được sau khi giải hấp berili ra khỏi silicagen, như mô tả trên đây, thêm nước cất đến 10ml, thêm các thuốc thử và thêm với lượng như trên. Sau 5 phút, so sánh cường độ phát quang của dung dịch đem phân tích với thang tiêu chuẩn, dùng máy ЛЮМ - 1 hoặc máy tương tự với máy đó. Nhân kết quả thử được với hệ số thực nghiệm (kinh nghiệm) 1,3.

Độ sáng phát triển trong 5 phút và sau đó bị giảm dần. Ở giờ thứ nhất, độ sáng giảm 5 - 10%. Khi đó đồng thời chuẩn bị thang tiêu chuẩn và dung dịch thuốc thử không có giá trị thực nghiệm làm giảm độ sáng.

Khi đo trên máy phát quang, đo cường độ chiếu sáng của các dung dịch khác nhau sau 5 phút chuẩn bị và đo không quá 1 giờ, dùng cuvet có chiều dày lớp làm việc là 30mm. Thu được đồ thị xử lý tất cả các dung dịch tiêu chuẩn qua tất cả các bước phân tích trên đây. Về sau, khi đã thuần thục, mỗi lô hàng có các dung dịch cần phân tích đều phải phân tích qua tất cả các bước phân tích một mẫu trắng (mẫu không), một - hai mẫu với dung dịch tiêu chuẩn berili (0,1 - 1mkg Be).

Nếu độ chiếu sáng của dung dịch đem thử lớn hơn độ chiếu sáng của dung dịch tiêu chuẩn chứa 1mkg Be thì phải pha loãng sơ bộ mẫu thử và tiến hành xác định lại.

## 5. Tính toán kết quả

Hàm lượng berili (X) tính bằng mg/l xác định theo công thức :

$$X = \frac{a \cdot 1,3 \cdot 1000}{V \cdot 1000}$$

Trong đó :

a - nồng độ berili tìm được theo thang chuẩn, tính bằng mkg ;

1,3 - hệ số thực nghiệm ;

V - thể tích nước đem thử, tính bằng ml.