

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13596-6:2022

Xuất bản lần 1

**ĐẤT ĐÁ QUẶNG CHÌ KẼM – PHẦN 6: XÁC ĐỊNH HÀM
LƯỢNG ASEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP
THỤ NGUYÊN TỬ NGỌN LỬA**

*Soils, rocks, ore containing lead zinc – Part 6: Determination of arsenic by
flame atomic absorption spectrometry method*

HÀ NỘI 2022

Lời nói đầu

TCVN 13596-6:2022 do Trung tâm Phân tích thí nghiệm địa chất - Tổng Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng Cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Bộ TCVN 13596 Đất đá quặng chì kẽm gồm các phần sau:

- 1 TCVN 13596-1:2022 Phần 1: Xác định hàm lượng silic dioxit bằng phương pháp trọng lượng.
- 2 TCVN 13596-2:2022 Phần 2: Xác định hàm lượng chì, kẽm bằng phương pháp chuẩn độ.
- 3 TCVN 13596-3:2022 Phần 3: Xác định hàm lượng bạc, bismuth, cadimi, chì, kẽm bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa.
- 4 TCVN 13596-4:2022 Phần 4: Xác định hàm lượng lưu huỳnh bằng phương pháp trọng lượng.
- 5 TCVN 13596-5:2022 Phần 5: Xác định hàm lượng sắt tổng số bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử.
- 6 TCVN 13596-6:2022 Phần 6: Xác định hàm lượng asen bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa.

Đất đá quặng chì kẽm – Phần 6: Xác định hàm lượng arsen bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

Soils, rocks, ore containing lead zinc – Part 6: Determination of arsenic content by flame atomic absorption spectroscopy method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa để xác định hàm lượng arsen từ $5 \cdot 10^{-3}$ % (theo khối lượng) đến 2,0 % (theo khối lượng) trong đất, đá quặng chì kẽm.

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 4851:1989 (ISO 3696:1987), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*

TCVN 7151:2010 (ISO 648:2008), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Pipet một mức*

TCVN 7153:2002 (ISO 1042:1998), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Bình định mức*

TCVN 9924:2013, *Đất, đá, quặng – Quy trình gia công mẫu sử dụng cho các phương pháp phân tích hóa học, hóa lý, ronghen, nhiệt.*

3 Nguyên tắc

Mẫu sau khi phân huỷ thành dung dịch bằng hỗn hợp axit clohydric, axit flohydric và axit pecloric được hóa hơi, nguyên tử hóa trong ngọn lửa axetylen-không khí. Đo độ hấp thụ của vạch phổ đặc trưng nguyên tử tự do (thể khí) của As ở trạng thái hơi, từ đó tính được hàm lượng As theo phương pháp đường chuẩn.

4 Hóa chất, thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử loại tinh khiết phân tích và nước phù hợp với loại 2 của TCVN 4851:1989 (ISO 3696:1987).

TCVN 13596-6:2022

4.1 Axit flohydric HF (40 %).

4.2 Axit pecloric HClO₄ (d=1,68).

4.3 Axit clohydric HCl (d=1,19).

4.4 Axit nitric HNO₃ (d=1,40)

4.5 Asen kim loại dạng bột.

4.6 Asen oxit As₂O₃.

4.7 **Dung dịch tiêu chuẩn gốc của asen:** Sử dụng dung dịch chuẩn quang phổ có nồng độ theo asen 1000 mg/l có bán sẵn trên thị trường hoặc điều chế bằng cách hoà tan 1 g asen kim loại dạng bột (4.5) trong 50 ml axit nitric HNO₃ (d=1.40) (4.4). (Hoặc hoà tan 1,3200 g asen oxit As₂O₃ (4.6) đã sấy khô ở 110 °C trong 50 ml axit clohydric HCl (d=1.19) (4.3). Chuyển vào bình định mức polyetylen dung tích 1000 ml, pha loãng đến vạch bằng axit nitric HNO₃ 1 % và lắc đều.

4.7.1 **Dung dịch tiêu chuẩn gián tiếp có độ chuẩn 100 mg/l (dung dịch A):** Lấy chính xác 10 ml dung dịch tiêu chuẩn gốc cho vào bình định mức thủy tinh dung tích 100 ml, pha loãng đến vạch bằng dung dịch axit nitric HNO₃ 1 % (để tránh thủy phân), lắc đều. Dung dịch pha dùng trong ngày.

5 Thiết bị, dụng cụ

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau:

5.1 Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử

Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử A800 hoặc máy có tính năng kỹ thuật tương đương

Bộ phận chính của thiết bị:

- Có phần mềm điều khiển thiết bị;
- Khe đo có thể điều chỉnh độ rộng đến 0,2 nm;
- Khoảng bước sóng : 185 đến 900nm;
- Điều chỉnh nền đèn D2;
- Đèn cathode rỗng của nguyên tố As;
- Hệ thống ngọn lửa; đầu đốt;
- Hệ thống cung cấp khí đốt;

Và các hệ thống phụ kiện cần thiết khác cho thiết bị hoạt động

5.2 Cân phân tích, độ chính xác 1.10⁻⁴g.

- 5.3 Bình nén khí axetilen $\geq 98,5\%$.
- 5.4 Giấy lọc chày chậm, phễu lọc.
- 5.5 Chén teflon có nắp dung tích 50 ml.
- 5.6 Bình hút ẩm.
- 5.7 Pipet một mức theo TCVN 7151.
- 5.8 Bình định mức theo TCVN 7153.
- 5.9 Tủ sấy.

6 Chuẩn bị mẫu thử

Chuẩn bị và gia công mẫu thử theo TCVN 9924:2013.

7 Cách tiến hành

7.1 Phân huỷ phần mẫu thử

Dùng cân phân tích (5.1) cân 0,5 g đến 1,0 g mẫu chính xác đến 0,0001 g, (mẫu đã được sấy đến khối lượng không đổi ở 105 °C trong 2 h và làm nguội trong bình hút ẩm (5.5) đến nhiệt độ phòng) (tùy theo hàm lượng As dự đoán có trong mẫu) cho vào chén teflon dung tích 50 ml (5.4). Thấm ướt mẫu bằng vài giọt nước. Thêm từ từ 10 ml axit pecloric HClO_4 ($d=1,68$) (4.2). Đậy và vặn chặt nắp rồi đặt vào tủ sấy và sấy cho đến khi đạt nhiệt độ 140 °C trong 6 h. Lấy chén teflon khỏi tủ sấy, để nguội. Thêm 4 ml axit flohydric HF (40 %) (4.1) và 2 ml axit clohydric HCl ($d=1,19$) (4.3). Vặn chặt nắp và tiếp tục sấy ở nhiệt độ 90 °C trong 6 h. Lấy chén teflon ra khỏi tủ sấy, để nguội. Từ từ mở nắp chén, chuyển toàn bộ dung dịch và cặn trong chén sang bình định mức polietylen dung tích 50 ml. Tráng sạch chén bằng nước vào bình. Thêm nước cất đến vạch, lắc đều dung dịch. Lọc dung dịch qua giấy lọc chày chậm hoặc để lắng qua đêm rồi lấy phần dung dịch trong bên trên để phân tích.

Tiến hành làm đồng thời mẫu trắng với loạt mẫu phân tích (sử dụng cùng một lượng tất cả các hóa chất, thuốc thử nhưng không có mẫu thử).

7.2 Chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn

Nồng độ dãy dung dịch chuẩn của Asen được thành lập theo thứ tự sau: 0; 1; 2; 5; 10; 20 mg/l. Lần lượt lấy chính xác một thể tích dung dịch tiêu chuẩn gián tiếp (dung dịch A) theo chỉ dẫn cho vào bình định mức polietylen dung tích 50 ml. Lần lượt thêm các axit pecloric HClO_4 ($d=1,68$) (4.2), axit flohydric HF (40 %) (4.1) và axit clohydric HCl ($d=1,19$) (4.3) tương ứng theo Bảng 1, thêm nước cất đến vạch, lắc đều.

Bảng 1 – Chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn

Thể tích dung dịch tiêu chuẩn asen 100mg/l (ml)	Thể tích HClO ₄ (d=1.68), (ml)	Thể tích HF (d=1.14), (ml)	Thể tích HCl (d=1.19), (ml)	Định mức báng nước đến (ml)	Nồng độ Asen mg/l
0,0	10,0	4,0	20,0	50	0,0
0,5	10,0	4,0	20,0	50	1,0
1,0	10,0	4,0	20,0	50	2,0
2,0	10,0	4,0	20,0	50	4,0
5,0	10,0	4,0	20,0	50	10,0
10,0	10,0	4,0	20,0	50	20,0

7.3 Tiến hành đo mẫu

Khảo sát lựa chọn các điều kiện tối ưu của thiết bị đối với nguyên tố As trước khi tiến hành đo mẫu: Bước sóng hấp thụ nguyên tử, khe sáng, chiều cao ngọn lửa, cường độ dòng đèn catot, lưu lượng axetylen, lưu lượng không khí, góc nghiêng của đèn nguyên tử hóa, khoảng nồng độ tuân theo định luật Lambe-Bia và các thông số cần thiết khác.

Có thể tham khảo các thông số khuyến nghị trong Bảng 2.

Bảng 2 – Các thông số đo tối ưu trong phép đo As

Điều kiện tối ưu	As
Vạch hấp thụ nguyên tử (nm)	193,70
Khe sáng (nm)	0,7
Chiều cao Burner (mm)	39,90
Cường độ dòng đèn EDL (mA)	380
Lưu lượng axetylen (l/min)	3,44
Lưu lượng không khí (l/min)	10
Góc nghiêng Burner	0°
Khoảng nồng độ tuân theo định luật Lambe-Bia (µg/ml)	1-20

Tiến hành đo mẫu theo thứ tự như sau:

- Đo độ hấp thụ của dãy dung dịch đường chuẩn As: Đo độ hấp thụ của dung dịch chuẩn trắng rồi đo các dung dịch chuẩn có nồng độ từ thấp đến cao.
- Đo độ hấp thụ của dung dịch mẫu trắng, dung dịch mẫu thử. Đo lại một điểm chuẩn (QC) sau 5-10 lần đo mẫu để kiểm tra độ lặp lại của thiết bị.

- Vẽ đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc giữa độ hấp thụ và nồng độ As trong dung dịch chuẩn (sau khi đã trừ tín hiệu mẫu trắng) dạng:

$$C_x = a \cdot I_x + b \quad (1)$$

trong đó:

C_x : - Nồng độ của As;

I_x : - Độ hấp thụ Abs của As;

a, b, : - Các hệ số được xác định bằng thực nghiệm trên cơ sở đo cường độ hấp thụ của dãy dung dịch chuẩn.

8 Tính kết quả

8.1 Tính hàm lượng arsen

Sau khi nạp các thông số vào phần mềm đo máy và tính toán kết quả (các thông số đo, lượng cân, thể tích định mức, hệ số pha loãng...) dựa vào đường chuẩn tính nồng độ các nguyên tố trong dung dịch mẫu thử, tương ứng với độ hấp thụ của mẫu thử và độ hấp thụ của mẫu thử trắng. Hàm lượng của chúng biểu thị theo phần trăm (%) khối lượng, được tính bằng công thức sau:

$$\%As = \frac{C \times V_{dm}}{m \times 10^{-4}} \times K \quad (2)$$

trong đó:

C_x : là nồng độ của As, tính bằng mg/l;

V_{dm} : là thể tích định mức sau khi phân hủy mẫu thử;

K: là hệ số pha loãng mẫu thử;

m: là khối lượng mẫu thử, tính bằng g;

10^{-4} : là hệ số chuyển đổi từ mg/kg sang %.

8.2 Sai số phân tích

Chênh lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị trong Bảng 3.

Bảng 3 – Sai lệch tương đối cho phép của phương pháp đối với nguyên tố As

Cấp hàm lượng (%)	Sai lệch tương đối D (%)
Từ 0,005 đến nhỏ hơn 0,010	50
0,010 đến nhỏ hơn 0,020	40
0,020 đến nhỏ hơn 0,050	33
0,050 đến nhỏ hơn 0,10	28
0,100 đến nhỏ hơn 0,200	25
0,200 đến nhỏ hơn 0,500	18
0,50 đến nhỏ hơn 1,00	15
1,00 đến nhỏ hơn 2,00	10

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm các thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Nhận dạng mẫu thử;
- c) Tên và địa chỉ phòng thử nghiệm;
- d) Ngày tiến hành thử nghiệm;
- e) Kết quả thử nghiệm;
- f) Bất kỳ các đặc điểm đã ghi nhận trong quá trình xác định, các thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này có thể ảnh hưởng đến kết quả của mẫu thử.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Đất, đá, quặng – Xác định hàm lượng arsen - Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (ký hiệu tiêu chuẩn: TCVN 9922:2013)
- [2] Tập III, Quy trình phân tích quặng, mẫu kim loại, Cục Địa chất và Khoáng sản Việt nam.
- [3] Tiêu chuẩn ngành: Đất đá quặng, phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử xác định hàm lượng arsen (Ký hiệu tiêu chuẩn: T.C.N. 01- III HTNT/94).
- [4] Hoàng Minh Châu, Cơ sở phân tích hóa học. Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật
-