

TIÊU CHUẨN NGÀNH

10TCN 813:2006

PHÂN BÓN - PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CHÌ TỔNG SỐ BẰNG PHÉP ĐO PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này áp dụng để xác định hàm lượng chì tổng số trong các loại phân bón có chứa chì

2. Tiêu chuẩn trích dẫn

10TCN 301-2005 Phân tích phân bón- Phương pháp lấy mẫu, chuẩn bị mẫu

3. Quy định chung

3.1. Lấy mẫu, xử lý mẫu

Lấy mẫu, chuẩn bị mẫu theo 10TCN 301-2005

3.2. Đơn vị nồng độ sử dụng trong phép đo

Đơn vị nồng độ sử dụng trong phép đo là một phần triệu (gọi là ppm) được biểu thị theo hai cách:

- Đối với mẫu là chất lỏng khi tỷ trọng dung dịch mẫu bằng một, đơn vị nồng độ là microgam/mililit (viết tắt $\mu\text{g/ml}$) hay miligam/lít (viết tắt mg/L).
- Đối với mẫu là chất rắn đơn vị nồng độ là microgam/gam (viết tắt $\mu\text{g/g}$), hay miligam/kilogam (viết tắt mg/Kg).

4. Phương pháp xác định hàm lượng chì

4.1. Nguyên tắc

Chuyển hoá các hợp chất chứa chì trong mẫu thành chì hoà tan trong dung dịch. Chì được nguyên tử hoá bằng kỹ thuật ngọn lửa axetylen-không khí nén. Xác định hàm lượng chì bằng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử ở vạch phổ 283,3nm; khe đo 0,7nm. Sử dụng phương pháp đường chuẩn trong phép đo

4.2. Phương tiện thử

4.2.1. Hoá chất

- Hoá chất sử dụng trong phép đo có độ tinh khiết quang phổ (SPA)
- Axit clohydric đặc HCl ($d=1,19$)
- Axit nitric đặc HNO_3 ($d=1,40$)
- Axit peclohydric đặc HClO_4 ($d=1,54$)
- Chì nguyên chất hoặc nitrat chì $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- Nước cất phù hợp với TCVN 4851-89 và nước siêu sạch có điện trở lớn hơn 16 MEG Ω , pH 5,6 đến 6,8- tương đương với nước dùng cho phân tích phổ hấp thụ nguyên tử

4.2.2. Thuốc thử

- Hỗn hợp cường thuỷ HNO_3 và HCl tỷ lệ 1:3

Trộn axit HNO_3 đặc với axit HCl đặc tỷ lệ 1:3 (thể tích/thể tích), chuẩn bị trước khi dùng (dùng ngay)

- Dung dịch 10% HCl, dung dịch 1% HCl

Lấy 236,4ml axit clohydric đặc vào cốc đã có sẵn 500ml nước cất siêu sạch, hoà tan rồi chuyển sang bình định mức 1000ml, thêm nước đến vạch định mức, được dung dịch 10% HCl. Pha loãng dung dịch 10% HCl mười lần được dung dịch 1% HCl. Bảo quản kín trong lọ thuỷ tinh

- Dung dịch tiêu chuẩn chì 1000mg/L (dung dịch tiêu chuẩn gốc)

Cân 1,000gam Chì nguyên chất, hoà tan bằng 50ml dung dịch axit HNO_3 tỷ lệ 1:1 (thể tích/thể tích), định mức bằng nước cất siêu sạch thành 1000ml hoặc lấy 1,598 gam $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hoà tan bằng 50ml dung dịch axit HNO_3 tỷ lệ 1:1, định mức bằng nước cất siêu sạch thành 1000ml. Bảo quản kín theo quy trình chất chuẩn

Sau khi pha dung dịch tiêu chuẩn gốc phải kiểm tra và hiệu chỉnh lại nồng độ dung dịch tiêu chuẩn gốc, sai lệch không quá $\pm 2\text{mg/L}$ (so với dung dịch tiêu chuẩn chì đi kèm theo máy)

4.2.3. Thiết bị dụng cụ

4.2.3.1. Thiết bị đo: Sử dụng thiết bị đo phổ hấp thụ nguyên tử, nguyên tử hoá mẫu bằng kỹ thuật ngọn lửa axetylen và không khí nén với đèn catot rỗng chì (vạch phổ 283,3nm; khe đo 0,7nm; độ nhạy 0,1 $\mu\text{g/ml}$; giới hạn phát hiện 0,45 $\mu\text{g/ml}$. Cũng có thể đo ở vạch phổ 217,0nm; khe đo 0,7nm)

Thiết bị đo bao gồm các phần chính sau đây:

- Máy chính AAS, đèn catot rỗng chì (ký hiệu HCL Pb)
- Máy tính và phần mềm chuyên dụng
- Bình khí nén axetylen, lắp van khí axetylen
- Máy nén không khí áp lực đầu ra ổn định ở 450kPa
- Nguồn điện 220V ổn định, sử dụng qua ổn áp tự động 10KVA
- Hệ thống hút xả khí độc, điều hoà nhiệt độ không khí, hút ẩm

4.2.3.2. Bếp phân huỷ mẫu có điều khiển nhiệt độ từ 50 đến $400 \pm 2^\circ\text{C}$, ống phân huỷ dung tích 250ml

4.2.3.3. Cân phân tích độ chính xác $\pm 0,0002\text{gam}$

4.2.3.4. Pipet tự động 1; 2; 5; 10ml, độ chính xác $\pm 0,005\text{ml}$

4.2.3.5. Bình định mức dung tích 10; 25; 50; 100ml, độ chính xác $\pm 0,05\text{ml}$

4.2.3.6. Rây nhựa 2mm, tủ sấy $200 \pm 2^\circ\text{C}$, phễu lọc đường kính 8mm, giấy lọc và các dụng cụ khác trong phòng thí nghiệm

4.3. Tiến hành thử

4.3.1. Phân huỷ mẫu

Sử dụng hỗn hợp cường thuỷ để phân huỷ mẫu

- Cân $2 \pm 0,001\text{gam}$ mẫu đã được chuẩn bị theo 10TCN 301-2005 cho vào bình phân huỷ (không để dính mẫu ở cổ và thành bình)
- Thêm 15 ml hỗn hợp cường thuỷ vào mẫu, ngâm 4 giờ (hoặc để qua đêm)
- Tăng dần nhiệt độ đến 120°C , để sôi nhẹ khoảng 60 phút
- Thận trọng tăng nhiệt độ lên 200°C , duy trì khoảng 180 phút, trong bình xuất hiện khói đậm đặc, đến khi lượng axit dư trong bình còn khoảng 2ml dung dịch trong là được
- Để nguội, thêm 5ml nước, đun sôi nhẹ khoảng 5 phút
- Chuyển toàn bộ dung dịch và cặn từ bình phân huỷ sang bình định mức 100ml, thêm nước đến vạch định mức, lắc đều, để lắng qua đêm, lọc dung dịch này được gọi là dung dịch sau phân huỷ để xác định chì
- Chuẩn bị đồng thời hai mẫu trắng không có mẫu phân bón, tiến hành cùng điều kiện như mẫu thử phân bón

Lưu ý: Tùy theo kiểu loại thiết bị phân huỷ, hàm lượng chì trong mẫu cao hay thấp, có thể giảm lượng hỗn hợp cường thủy và thời gian ngâm mẫu, thời gian phân huỷ tới mức tối thiểu. Trường hợp dung dịch phân huỷ mẫu không "trong" cần làm nguội mẫu rồi thêm vài giọt axit pechlohydric, phân huỷ tiếp khoảng 30 phút

Theo dõi thường xuyên quá trình phân huỷ mẫu, không để trào bắn mẫu ra ngoài và không để khô mẫu (nếu thiếu axit phải cho thêm nhưng không cho quá dư)

4.3.2. Pha dung dịch dãy tiêu chuẩn chì

- Lấy chính xác 10ml dung dịch tiêu chuẩn gốc Pb 1000mg/L cho vào bình định mức dung tích 100ml, thêm dung dịch 1% HCl tới vạch định mức, thu được dung dịch tiêu chuẩn Pb 100mg/L.

Pha loãng dung dịch tiêu chuẩn Pb 100mg/L hai lần được dung dịch Pb 50mg/L

- Sử dụng bảy bình định mức dung tích 100ml, cho vào mỗi bình thứ tự số ml dung dịch tiêu chuẩn Pb 50 mg/L, dung dịch 1% HCl vừa đủ 100ml, thu được dãy dung dịch tiêu chuẩn chì. Xem bảng 1

Bảng 1: Pha dung dịch dãy tiêu chuẩn chì từ 0 đến 5mg/L

Số hiệu bình	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Nồng độ dãy tiêu chuẩn Pb (mg/L)	0,00	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
Dung dịch Pb 50mg/L lấy vào mỗi bình (ml)	0	1	2	4	6	8	10
Dung dịch 1%HCl thêm tới vạch định mức	100	100	100	100	100	100	100

Lưu ý: Dãy tiêu chuẩn chì bảo quản trong tủ lạnh, có thể để trong một tuần. Mỗi dãy tiêu chuẩn có một mẫu chuẩn kiểm tra và một khoảng giới hạn xác định (theo chỉ dẫn của nhà sản xuất thiết bị)

4.3.3. Kiểm tra thiết bị trước khi sử dụng

4.3.3.1. Kiểm tra nguồn điện

Nguồn điện cung cấp ổn định $220 \pm 2V$, các thiết bị dùng điện đều được nối tiếp đất

4.3.3.2. Kiểm tra nguồn cung cấp khí axetylen

Hàm lượng axetylen không nhỏ hơn 99,6%, van khí axetylen dễ dàng hiệu chỉnh áp lực, áp lực khí trong bình không nhỏ hơn 600 kPa (85 psig), áp lực khí đầu ra duy trì ổn định ở mức 83 đến 96 kPa (12 đến 14 psig). Bình khí axetylen phải được để đứng yên lặng 24 giờ trước khi sử dụng

4.3.3.3. Kiểm tra nguồn cung cấp không khí nén

Máy nén không khí có áp lực nguồn 800 kPa (101 psig), áp lực khí đầu ra ổn định từ 350 đến 450kPa (50 đến 65 psig), không khí khô sạch, tuyệt đối không sử dụng bình khí oxy

4.3.3.4. Kiểm tra hệ thống hút xả khí độc, nhiệt độ, ẩm độ

Hệ thống hút xả khí độc chuyên dụng chịu được nhiệt độ 600°C, nhiệt độ không khí trong phòng máy ổn định (dao động không quá $\pm 3^{\circ}C$), độ ẩm không khí luôn luôn thấp hơn 85%

4.3.4. Cài đặt các tham số, hiệu chỉnh và khởi động máy

4.3.4.1. Lắp đèn catot rỗng chì vào máy, bật công tắc máy

Kết nối liên lạc giữa máy AAS và chương trình phân tích, chọn kỹ thuật phân tích ngọn lửa

4.3.4.2. Cài đặt các tham số cơ bản cho đèn catot rỗng

- Ký hiệu nguyên tố: Pb, số thứ tự của đèn

- Cường độ dòng: 10mA (thường đặt ở mức 65 đến 75% cường độ cực đại ghi trên đèn catot rỗng)

- Loại đèn: HCL

- Vạch phổ 283,3nm; khe đo 0,7nm

- Chọn "OK" cho thiết bị tự động chấp nhận các tham số đã cài đặt

4.3.4.3. Hiệu chỉnh đèn catot rỗng

- Hiệu chỉnh tiêu điểm chùm tia tới vị trí chính giữa đầu đốt

- Hiệu chỉnh hướng đi của chùm tia sao cho tín hiệu năng lượng của đèn có giá trị cao và ổn định nhất (xem hình H1; H2)

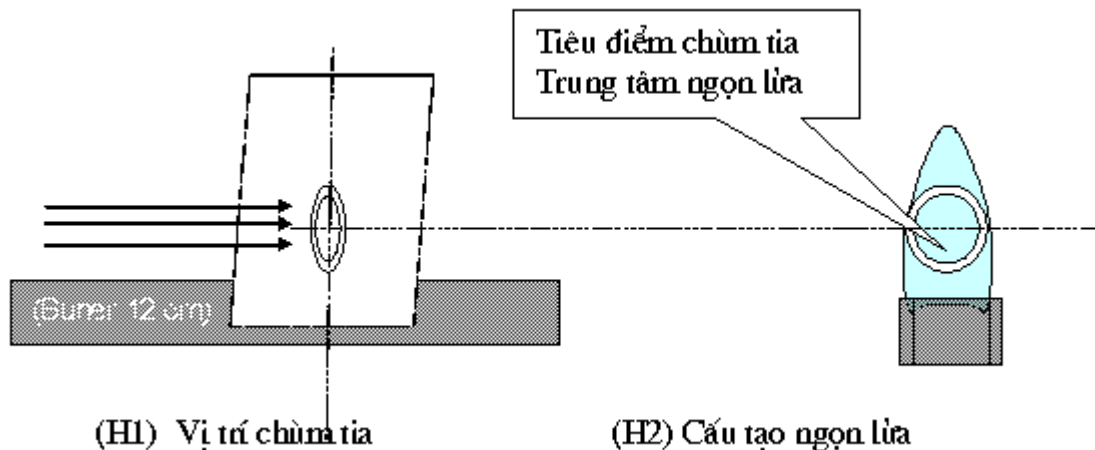
4.3.4.4. Hiệu chỉnh chiều cao đầu đốt

- Sử dụng đầu đốt loại 10 đến 12cm cho kỹ thuật ngọn lửa axetylen-không khí nén

- Hiệu chỉnh chiều cao đầu đốt tới vị trí mặt đầu đốt cách tiêu điểm chùm tia từ 2 đến 3mm (xem hình H1; H2)

4.3.4.5. Hiệu chỉnh khe đốt song song với chùm tia

Hiệu chỉnh khe đốt nằm phía dưới chùm tia và song song với chùm tia, chùm tia sẽ đi qua vùng trung tâm ngọn lửa, bề dày của môi trường hấp thụ sẽ là lớn nhất (góc lệch α bằng không). (xem hình H1, H2).



4.3.4.6. Hiệu chỉnh tốc độ dẫn mẫu

Hiệu chỉnh tốc độ dẫn mẫu sau khi đã bật ngọn lửa, quét mẫu chuẩn kiểm tra để hiệu chỉnh tốc độ dẫn mẫu có độ hấp thụ lớn và ổn định nhất

4.3.4.7. Cài đặt các tham số cho máy AAS

- Cài đặt các tham số chính

Ký hiệu nguyên tố: Pb

Vạch phổ: 283,3nm; khe đo 0,7nm

Đo chiều cao: peak. Tín hiệu: AA

Thời gian đọc: 3 giây

Số lần đọc lặp lại: 5 đến 10 lần (tùy theo sai số phép đo)

Chế độ ngọn lửa: C₂H₂-không khí nén

Tốc độ, tỷ lệ không khí/axetylen (Air/C₂H₂ khoảng 6/1,4)

(Và các thông số khác nếu có)

- Cài đặt các tham số đường chuẩn

Chọn phương pháp đường chuẩn

Dãy tiêu chuẩn chì 0,00; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00mg/L

Đơn vị đo mg/L

4.3.4.8. Hiệu chỉnh lại tỷ lệ khí và tốc độ dẫn mẫu

Sau khi bật ngọn lửa, quét kiểm tra độ hấp thụ của mẫu chuẩn kiểm tra,

trong lúc quét hiệu chỉnh lại tỷ lệ khí và tốc độ dẫn mẫu để có độ hấp thụ lớn và ổn định nhất, sau đó có thể hiệu chỉnh độ khuếch đại tín hiệu để đạt tới độ hấp thụ như đã được quy định cho mẫu chuẩn kiểm tra

Lưu ý: Nếu việc hiệu chỉnh đèn và đầu đốt đã tối ưu thì sau khi bật ngọn lửa không cần hiệu chỉnh lại, nếu chưa thì cần hiệu chỉnh lại

4.3.5. Xây dựng đường chuẩn

- Khi thiết bị làm việc ở trạng thái ổn định khoảng 20 phút (ngọn lửa đã cháy đều màu xanh) thì mới xây dựng đường chuẩn

- Mỗi đường chuẩn có ít nhất năm điểm

- Hệ số tương quan của đường chuẩn không nhỏ hơn 0,9999

- Mỗi đường chuẩn có một khoảng nồng độ giới hạn đo cho phép và một mẫu chuẩn kiểm tra

- Trong quá trình đo mẫu, cần thường xuyên kiểm tra các giá trị của đường chuẩn, nếu thay đổi phải xây dựng lại đường chuẩn và đo lại mẫu

4.3.6. Đo dung dịch mẫu

4.3.6.1. Xử lý dung dịch mẫu trước khi đo

Quét mẫu dung dịch để xác định chì, kiểm tra độ hấp thụ để biết cần pha loãng bao nhiêu lần.

Cách xử lý pha loãng xem bảng 2

Bảng 2: Xử lý pha loãng dung dịch mẫu

Pha loãng Hệ số F (lần)	Lượng hút dung dịch mẫu để pha loãng (ml)	Dung môi pha loãng 1% HCl (ml)	Cộng(dung dịch mẫu+dung môi) (ml)
2 lần	5	05	10
5 lần	5	20	25
10 lần	5	45	50
20 lần	Pha loãng 10 lần, tiếp theo pha loãng 2 lần thành 20 lần		
50 lần	Pha loãng 10 lần, tiếp theo pha loãng 5 lần thành 50 lần		
100 lần	Pha loãng 10 lần, tiếp theo pha loãng 10 lần thành 100 lần		

Lưu ý: Nồng độ axit trong dung dịch đo khoảng từ 1 đến 2% HCl là thích hợp, dung dịch mẫu có nồng độ axit quá mạnh hoặc nồng độ ion cản trở quá lớn cần pha loãng nhiều lần sẽ giảm được ảnh hưởng nền tới kết quả phép đo

4.3.6.2. Đo dung dịch mẫu

- Đo dung dịch mẫu trắng, đo dung dịch mẫu tiêu chuẩn chì 0mg/L
- Đo lần lượt dung dịch mẫu cùng điều kiện đo dung dịch dầy tiêu chuẩn
- Độ lệch chuẩn của phép đo RSD nhỏ hơn 5% được chấp nhận
- Sau khi đo khoảng mười mẫu phải đo lại kiểm tra bằng mẫu chuẩn kiểm tra hoặc mẫu chuẩn có nồng độ tương đương mẫu đo
- Khử hiệu ứng lưu mẫu bằng nước cất sau mỗi lần đo (5 đến 10 giây)

4.4. Tính toán kết quả

4.4.1. Công thức tính

- Khối lượng chì trong mẫu tính theo mg/Kg (ký hiệu Pb mg/Kg)

$$\text{Pb mg/Kg} = \frac{(a - b) \times F \times V}{m}$$

Trong đó:

a Nồng độ dung dịch mẫu đo đã pha loãng (mg/L)

b Nồng độ dung dịch mẫu trắng đã pha loãng (mg/L)

F Hệ số pha loãng dung dịch mẫu sau phân huỷ

V Thể tích dung dịch mẫu sau phân huỷ (ml)

m Khối lượng mẫu phân huỷ (gam)

4.4.2. Sai số phép đo

Kết quả phép thử kiểm nghiệm là giá trị trung bình của ít nhất hai lần lặp lại tiến hành song song. Sai lệch kết quả giữa các lần lặp lại so với giá trị trung bình của phép thử không lớn hơn 0,5% giá trị tuyệt đối được chấp nhận

PHỤ LỤC B

(Tham khảo)

PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CHÌ TỔNG SỐ BẰNG PHÉP ĐO PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ VỚI THIẾT BỊ PERKIN-ELMER AAS 3300

Mỗi loại thiết bị đo phổ hấp thụ nguyên tử có một tính năng và thao tác kỹ thuật riêng, song có thể tham khảo phụ lục B để áp dụng trên các loại thiết bị tương đương

B.1. Phạm vi áp dụng (xem mục 1.)

B.2. Tiêu chuẩn trích dẫn (xem mục 2.)

Xem tài liệu hướng dẫn của Perkin-elmer AAS 3300: - Atomic Absorption Laboratory Benchtop - Model 3300 Atomic Absorption Spectrometer - Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry

B.3. Quy định chung (xem mục 3.)

B.4. Phương pháp xác định

B.4.1. Nguyên tắc (xem mục 4.1.)

B.4.2. Phương tiện thử (xem mục 4.2.)

Thiết bị Perkin-elmer AAS 3300 đi kèm theo phần mềm chuyên dụng "GEM", nguyên tử hoá mẫu bằng ngọn lửa axetylen và không khí nén, đèn catot rỗng Chì (vạch phổ 283,3nm; khe đo 0,7nm, độ nhạy 0,1µg/ml, giới hạn phát hiện 0,45µg/ml).

Thiết bị đo bao gồm các phần chính sau đây:

- Máy Perkin-elmer AAS 3300
- Đèn catot rỗng chì (ký hiệu HCL Pb)
- Máy tính và phần mềm chuyên dụng "GEM"
- Bình khí nén axetylen, lắp van khí axetylen
- Máy nén không khí GAST Model 3HBE-31T M303X
- Nguồn điện 220V ổn định, sử dụng qua ổn áp tự động 10KVA
- Hệ thống hút xả khí độc, hút ẩm, điều hoà nhiệt độ không khí

B.4.3. Tiến hành thử

B.4.3.1. Phân huỷ mẫu (xem mục 4.3.1.)

B.4.3.2. Pha dung dịch dãy tiêu chuẩn chì (xem mục 4.3.2.)

B.4.3.3. Kiểm tra thiết bị trước khi sử dụng (xem mục 4.3.3.)

Áp lực khí axetylen đầu ra duy trì ổn định ở mức 96 kPa, không vượt quá 103 kPa, áp lực không khí đầu ra duy trì ổn định ở mức 450 kPa

B.4.3.4. Hiệu chỉnh và khởi động máy

Lắp đèn catot rỗng chì vào máy, bật công tắc máy AAS (chờ một phút), bật công tắc máy tính và vào chương trình phân tích "GEM", kết nối liên lạc giữa máy AAS và máy tính (AA-INST-EXE), chọn kỹ thuật phân tích ngọn lửa (Flame), thực hiện các bước:

- *Bước một mở cửa sổ đèn (align lamp)*

Cài đặt các thông số cơ bản cho đèn catot rỗng chì

Số thứ tự của đèn: (No)

Ký hiệu nguyên tố (Elements): Pb

Cường độ dòng (Current): 10 mA

Loại đèn (Lamps): HCL

Vạch phổ (Wavelength): 283,3nm

Khe đo (Slit): 0,7nm

Chọn số thứ tự của đèn (No), thiết bị tự động chấp nhận các thông số đã cài đặt

Align lamps

AA Repeak Wavelength 283.3

AGC/AIC **55** Slit 0.7

Energy Current 10.0

Lamp (No)	Elements	Current (mA)	Lamp	Wavelength (nm)	Slit (nm)
1	Pb	10	4HCL	283.3	0.7