

**BỘ CÔNG NGHIỆP
CỤC ĐỊA CHẤT VÀ KHOÁNG SẢN VIỆT NAM
TRUNG TÂM PHÂN TÍCH THÍ NGHIỆM ĐỊA CHẤT

PHẦN THỨ NHẤT

**PHÂN TÍCH CÁC Á KIM : BO, F, N, Cl, C
TRONG MẪU ĐỊA CHẤT - KHOÁNG SẢN RẮN**

Hà nội - 1997

Cộng hoà xã hội chủ nghĩa Việt Nam	Đất đá và quặng	TCN 01-IX. PTII/ 97
Bộ Công nghiệp Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam	Phương pháp chiết trắc quang với thuốc thử xanh metylen xác định hàm lượng nguyên tố bo	Có hiệu lực từ : 01/07-1998

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chiết trắc quang xác định bo có hàm lượng từ $10^{-3}\%$ đến 3% trong đất đá, tuamalin, fenpat khi hàm lượng flo trong mẫu $\leq 0.5\%$.

I. Qui định chung.

Theo tiêu chuẩn ngành TCN .01- 0 PTHL/ 94.

II. Bản chất phương pháp.

Mẫu được phân huỷ thành dung dịch bằng cách nung chảy với KNaCO_3 , sau đó chuyển bo về dạng BF_4^- . Hàm lượng bo được xác định bằng phương pháp chiết - trắc quang với thuốc thử xanh metylen, dùng dicloetan làm dung môi chiết.

III. Thiết bị hoá chất.

III.1. Thiết bị - dụng cụ.

1. Cân phân tích có độ chính xác 2.10^{-4}g .
2. Lò nung 1000°C có điều khiển nhiệt độ.
3. Bình hút ẩm Φ 25 cm.
4. Chén bạch kim dung tích 30ml.
5. Cốc sứ chịu nhiệt dung tích 200ml.
6. Bình định mức dung tích 250ml.
7. Phễu chiết polyetylen dung tích 100ml.
8. Bình định mức dung tích 25ml.
9. Máy trắc quang Constan 320R hoặc máy có tính năng tương đương.

III.2. Hoá chất.

1. Dung dịch chuẩn bo $T = 250 \text{ } \mu\text{g B/ml}$.

Hoà tan 0.7145g H_3BO_3 (đã được sấy khô trong bình phòng ẩm) vào bình định mức dung tích 500ml, thêm nước cất đến vạch, lắc kỹ.

Từ dung dịch trên, pha loãng 10 lần bằng nước cất để có dung dịch

$$T = 25 \text{ } \mu\text{gB /ml.}$$

2. Metylen xanh, dung dịch 0.0015M:

Hoà tan 0,56g xanh metylen bằng nước cất trong thể tích định mức 1 lít.

3. Kali-natri cacbonat khan.

4. Axit sunfuric : dung dịch 4N.

5. Natri florua: tinh thể.

6. Dung môi dicloetan.

IV. Tiến hành xác định.

Cân 0,1÷0,2gr mẫu , trộn đều với 3g $KNaCO_3$ (cân trên cân kỹ thuật) trong chén bạch kim, phủ lên trên mẫu một lớp mỏng $KNaCO_3$. Tiến hành nung chảy trong lò từ nhiệt độ thấp đến khoảng 900 -950°C và giữ ở nhiệt độ này trong khoảng 20 -25 phút. Khi mẫu chảy thành một khối linh động đồng nhất, lấy chén ra khỏi lò. Để nguội bớt chén , làm sạch thành ngoài và đáy chén bằng HCl loãng (~ 10%) và nước cất . Cho chén nung vào cốc sứ dung tích 200ml đã có 50ml nước và 20ml H_2SO_4 4N, đun nóng nhẹ để hoà tan tủa. Rửa sạch chén bằng nước cất. Thêm vào cốc 3g NaF (cân trên cân kỹ thuật). Đậy cốc sứ bằng nắp kính sạch, đun cách thủy và giữ ở nhiệt độ sôi 20 phút. Để nguội, chuyển toàn bộ dung dịch vào bình định mức 250ml. Định mức bằng nước cất, lắc đều rồi lập tức chuyển dung dịch sang bình polyetylen hoặc cốc sứ khô, sạch. Để lắng qua đêm.

Dùng pipet lấy 25ml dung dịch trên cho vào phễu chiết nhựa 100ml, trong đó đã có sẵn 25ml dicloetan, thêm vào 10ml dung dịch xanh metylen 0,0015M. Lắc 1 phút , để tách lớp rồi chiết lấy phần dưới cho vào cốc khô thể tích 50ml. Đậy cốc bằng nắp kính, dùng pipet lấy 5ml dung dịch trên cho vào bình định mức dung tích 25ml khô. Định mức đến vạch bằng dicloetan, lắc đều.

Đo mật độ quang của dung dịch trên máy đo màu Constan 320R ở $\lambda = 660\text{nm}$, cuvet $l = 10 \text{ mm}$.

Qua đồ thị chuẩn xác định được hàm lượng bo.

Xây dựng đồ thị chuẩn : Dùng pipet cho vào các cốc sứ dung tích 200ml những lượng dung dịch chuẩn bo có $T = 25 \mu\text{gB/ml}$ như sau: 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 ml (tương ứng với 10, 15, 20, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 $\mu\text{g B}$). Thêm vào đó các hoá chất và chế hoá như khi thao tác với dung dịch mẫu phân tích.

Vẽ đồ thị chuẩn $D - \mu\text{g B}$ theo giá trị mật độ quang đo được.

V. Cách tính kết quả.

Hàm lượng bo được tính theo công thức :

$$\%B = \frac{G_B}{G_M} \times 10^{-3}$$

Trong đó :

G_B : lượng B tìm thấy từ đồ thị chuẩn, tương ứng với lượng dung dịch lấy để xác định là 25ml (μg)

G_M : lượng cân mẫu (g).

VI. Độ chính xác phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau:

Số TT	Cấp hàm lượng (% B)	Sai lệch tuyệt đối(%) (Δ)
1.	0.005 - 0.010	0.002
2.	0.010 - 0.050	0.005
3.	0.050 - 0.100	0.010
4.	0.100 - 0.200	0.020

Cộng hoà xã hội chủ nghĩa Việt Nam	Đất đá và quặng	TCN 01-IV-ICP/ 97
Bộ Công nghiệp Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam	Phương pháp quang phổ phát xạ PLASMA(ICP) xác định hàm lượng nguyên tố bo	Có hiệu lực từ : 01/07-1998

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích quang phổ phát xạ PLASMA(ICP) xác định nguyên tố bo trong mẫu Địa chất khoáng sản rắn có hàm lượng bo từ 20 đến 1000g/T.

I. Qui định chung.

Theo tiêu chuẩn ngành TCN .01- 0 PTHL/ 94.

II. Bản chất phương pháp.

Mẫu sau khi phân huỷ bằng cách nung chảy với Na_2O_2 được trung hoà bằng dung dịch cường thuỷ. Loại R_2O_3 bằng dung dịch NaOH. Dung dịch lại được axit hoá bằng cường thuỷ rồi được phun vào vùng PLASMA. Đo cường độ vạch phát xạ của nguyên tử và ion tự do của nguyên tố bo khi bị kích thích bởi nguồn năng lượng PLASMA.

Đo cường độ phát xạ của dãy dung dịch chuẩn, dựa vào đó tính được hàm lượng bo trong mẫu phân tích.

III. Thiết bị hoá chất.

III.1. Thiết bị - dụng cụ.

1. Máy quang phổ phát xạ PLASMA (ICP) JI - 38S
2. Cân phân tích có độ chính xác 2.10^{-4}g .
3. Lò nung 1000°C có điều khiển nhiệt độ.
4. Bình hút ẩm Φ 25 cm.
5. Chén Zr dung tích 30ml.
6. Chén teflon dung tích 50ml.
7. Bình polyetylen dung tích 50ml.
8. Micropipet tự động 5, 10 ml.
9. Bình khí nén argon 99.99%.

III.2. Hoá chất.

1. Axit clohydric d 1.19.
2. Axit nitric d 1.40.
3. Natri peoxit khan.
4. Hỗn hợp cường thuỷ(HNO_3 : HCl = 1 : 3): 750ml HNO_3 (d 1.40)
+ 2.250ml HCl (d 1.19) + 1.000ml H_2O , khuấy đều.
5. Dung dịch cường thuỷ 40% :
Lấy 400ml dung dịch cường thuỷ pha như trên , thêm 600ml nước cất, khuấy đều.
6. Natri hidroxit - dung dịch 5%.
7. Dung dịch chuẩn của bo và của các nguyên tố cản trở (lấy từ fixanan).

III.3. Các dung dịch làm việc:

1. Chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn của nguyên tố phân tích.

- Chuẩn bị các dung dịch chứa các nguyên tố có thể gây cản trở ở hàm lượng tối đa có thể có và dung dịch trắng(Blanc) (bảng1).

Bảng 1 : Chuẩn bị dãy dung dịch tiêu chuẩn của nguyên tố phân tích.

Loại dung dịch	Thể tích lấy (ml)	dung dịch Blanc (ml)	Thêm nước cất đến... (ml)	Hàm lượng tương ứng
B 10ppm	10	50	đến 100	1000g/T
1000g/T	50	25	-	500g/T
500g/T	50	25	-	250g/T
250g/T	50	25	-	125g/T
125g/T	10	45	-	12,5g/T
12,5g/T	10	45	-	1,25g/T
SiO_2 1000ppm	50	50	0	50% SiO_2
Ca 1000ppm	40	50	đến 100	55,96% CaO
Mg 1000ppm	2,5	50	-	4,15% MgO
Al 1000ppm	2,5	50	-	4,73% Al_2O_3
Mn 1000ppm	1,0	50	-	1,29% MnO
Mo 1000ppm	2,0	50	-	200g/T

- Dung dịch Blanc:

Lấy 10g Na_2O_2 cho vào cốc teflon dung tích 50ml, thêm vào 30ml nước cất, đun sôi 15 phút chuyển toàn bộ vào bình định mức polyetylen dung tích 1lít, thêm 400ml dung dịch cường thủy, thêm nước cất đến 1 lít, lắc đều.

2. Chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn của nguyên tố ảnh hưởng (SiO_2) để hiệu chỉnh kết quả (bảng2).

Bảng2: Chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn của nguyên tố ảnh hưởng

Loại dung dịch	Thể tích lấy (ml)	dung dịch Blanc (ml)	Thêm nước cất đến... (ml)	Hàm lượng tương ứng
SiO_2 1000ppm	50	50	0	50% SiO_2
50% SiO_2	50	25	đến 100	25% SiO_2
25% SiO_2	50	25	-	12,5% SiO_2
12,5% SiO_2	50	25	-	6,25% SiO_2
6,25% SiO_2	50	25	-	3,13% SiO_2
3,13% SiO_2	50	25	-	1,56% SiO_2

3. Dung dịch RECALIBRATION(CAL):Bảng3

Bảng 3: Dung dịch Cal.

Loại dung dịch	Thể tích lấy (ml)	dung dịch Blanc (ml)	Thêm nước đến... (ml)	Hàm lượng tương ứng
B 10ppm	5	50	đến 100	500g/T
SiO_2 1000ppm	25	50	đến 100	25% SiO_2

IV. Tiến hành xác định.

IV.1. Chuẩn bị dung dịch:

Cân 0,1g mẫu, nung chảy với 0,5g Na_2O_2 trong chén Zr, để nguội bột, cho vào chén teflon dung tích 50ml, thêm vào 20ml nước sôi, rửa sạch chén Zr bằng nước cất, trung hoà bằng dung dịch cường thủy đến tan tủa, thêm vào từng giọt NaOH 5% đến kết tủa hoàn toàn $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Chuyển toàn bộ dung dịch và tủa vào bình polyetylen dung tích 50ml, thêm nước cất đến vạch, lắc đều, để lắng. Dùng pipet lấy 10ml dung dịch ở phần

trong vào cốc polietylen. Thêm chính xác 10ml dung dịch cường thủy 40%.

IV.2. Các phép đo và tính kết quả:

IV.2.1. Chọn bước sóng, điện thế và các điều kiện đo:

- Bước sóng : $\lambda = 249,773 \text{ nm}$.
- Điện thế nhân quang điện HT = 650V.
- Khí làm lạnh : 12 lít/phút.
- Khí đẩy : 0,2 lít/phút.
- Áp suất Nebuliseur : 0,27at.

IV.2.2 Xây dựng hàm số sự phụ thuộc giữa nồng độ nguyên tố bo và cường độ phát xạ:

Tiến hành đo cường độ phát xạ của bo và các nguyên tố cản trong các dung dịch chuẩn đơn nguyên tố tại bước sóng và điện thế đã xác định theo thứ tự mẫu đo: BLANC- CAL- Dung dịch chuẩn đơn nguyên tố.

Sau khi đo xong dãy dung dịch chuẩn đơn nguyên tố, tiến hành tính toán các hệ số a, b, c cho các phương trình (1) và (2) theo phương pháp hồi quy bằng các chức năng của chương trình đã được cài đặt sẵn trong máy tính:

$$Cx = aI_x + b \quad (1)$$

$$\text{Hoặc: } Cx = aI_x^2 + bI_x + c \quad (2)$$

Trong đó:

Cx : Nồng độ dung dịch

I_x : Cường độ phát xạ

a, b, c, : Các hệ số được xác định bằng thực nghiệm.

V.2.3. Đo mẫu và tính toán hàm lượng bo:

Lần lượt đo cường độ phát xạ của bo và các nguyên tố cản trong mẫu phân tích ở bước sóng và điện thế đã xác định theo thứ tự mẫu đo: BLANC- CAL- Mẫu tiêu chuẩn - Mẫu phân tích.

Từ kết quả đo, việc tính toán hàm lượng bo được tự động thực hiện và in ra giấy theo chương trình đã được cài đặt trong máy tính.

VI. Độ chính xác phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau:

Số TT	Cấp hàm lượng (% B)	Sai lệch tuyệt đối (%) (Δ)
1.	0.005 - 0.010	0.002
2.	0.010 - 0.050	0.004
3.	0.050 - 0.100	0.008
4.	0.100 - 0.200	0.020

Cộng hoà xã hội chủ nghĩa Việt Nam	Đất đá và quặng	TCN 01-IX PTH/ 97
Bộ Công nghiệp Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam	Phương pháp thể tích chuẩn độ xác định bo	Có hiệu lực từ : 01/07-1998

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ xác định bo với hàm lượng lớn ($>1\%$) trong đất đá và quặng .

I. Qui định chung.

Theo tiêu chuẩn ngành TCN.. 01- 0 PTHL/ 94.

II. Bản chất phương pháp.

Dựa vào khả năng phân ly mạnh của axit boric trong hợp chất phức với glycerin, tiến hành chuẩn độ axit boric bằng dung dịch kiềm với chỉ thị bromtymol xanh. Mẫu được phân huỷ thành dung dịch bằng cách nung chảy với natri cacbonat (Na_2CO_3), các nguyên tố cản trở được loại trừ bằng cách cộng kết trong sự có mặt của bari clorua (BaCl_2) và natri cacbonat (Na_2CO_3).

III. Thiết bị hoá chất.

III.1. Thiết bị - dụng cụ.

1. Cân phân tích có độ chính xác 2.10^{-4}g .
2. Lò nung tự động 1000°C .
3. Chén bạch kim dung tích 30 ml.
4. Cốc thuỷ tinh chịu nhiệt dung tích 250ml.
5. Bình định mức dung tích 250ml.
6. Bình tam giác dung tích 250ml.
7. Pipet, buret (25, 50, 100 ml)
8. Bình hút ẩm Φ 25 cm .

III.2. Hoá chất.

1. Axit clohidric : dung dịch (1+1).
2. Natri hidroxit : dung dịch 0,1N.

Hoà tan 4g NaOH bằng nước cất trong thể tích định mức 1 lít.
Xác định độ chuẩn theo bo.

3. Natri cacbonat khan và dung dịch bão hoà.

4. Bari clorua tinh thể.

5. Glyxerin.

6. Dung dịch chuẩn bo : $T = 1 \text{mg B}_2\text{O}_3/\text{ml}$.

Hoà tan 1,7759g H_3BO_3 (đã được sấy khô trong bình phòng ẩm) vào bình định mức 1 lít bằng nước cất, định mức đến vạch, lắc kỹ.

7. Chỉ thị bromtymol xanh : dung dịch 0,1% pha trong cồn.

IV. Tiến hành xác định.

IV.1. Phân huỷ mẫu và loại trừ các nguyên tố cản trở.

Cân 0,5g mẫu vào chén bạch kim, tiến hành nung chảy với 3g Na_2CO_3 khan ở $900 - 950^\circ\text{C}$ trong 25 - 30 phút. Hoà tan khối nung bằng 50-70ml nước cất nóng trong cốc 250ml. Dùng máy khuấy từ khuấy, đánh tan tủa bị với. Dùng HCl (1+1) trung hoà dung dịch và cho dư vài giọt axit.

Thêm vào 10 - 15g BaCl_2 và 10 giọt chỉ thị bromtymol xanh.

Thêm từ từ dung dịch Na_2CO_3 bão hoà cho đến đổi màu chỉ thị từ vàng sang xanh rồi cho dư 0,5 đến 1ml, tiến hành đun sôi 10 - 15 phút.

Chuyển toàn bộ dung dịch và tủa vào bình định mức 250ml - Để nguội, dùng nước cất định mức, lắc đều, để cách đêm.

Hút 100ml dung dịch trong cho vào bình tam giác 250ml. Axit hoá bằng từng giọt HCl (1+1) đến khi màu chỉ thị chuyển sang vàng - Đun sôi dung dịch trong 10 phút rồi để nguội đến nhiệt độ phòng.

IV.2. Chuẩn độ axit bazơ theo các bước:

1. Dùng dung dịch NaOH 0,1N chuẩn lượng dư axit đến khi đổi màu chỉ thị từ vàng sang xanh.

2. Thêm vào 12ml glyxerin (nếu có bo dung dịch sẽ chuyển từ màu xanh sang vàng).

3. Dùng dung dịch NaOH có độ chuẩn theo B_2O_3 chuẩn độ cho đến khi dung dịch trở lại màu xanh. Dựa vào thể tích tiêu tốn của dung dịch NaOH chuẩn và độ chuẩn theo B_2O_3 để tính hàm lượng B_2O_3 .

Chú ý làm mẫu trắng cùng điều kiện với mẫu phân tích.

V. Cách tính kết quả :

Hàm lượng B_2O_3 được tính theo công thức :

$$\%B_2O_3 = 0,25 \frac{(V - V_0) \times T}{G}$$

Trong đó :

0,25 : hệ số theo điều kiện qui trình.

T : độ chuẩn của dung dịch NaOH theo bo (mg B_2O_3 /ml).

G : Lượng cân mẫu (g).

V : Thể tích dung dịch NaOH tiêu tốn để chuẩn độ mẫu (ml)

V_0 : Thể tích dung dịch NaOH tiêu tốn để chuẩn độ mẫu trắng (ml)

VI. Độ chính xác phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau:

Số TT	Cấp hàm lượng (% B)	Sai lệch tuyệt đối (%) (Δ)
1.	0.20 - 0.50	0.07
2.	0.50 - 1.00	0.12
3.	1.00 - 2.00	0.20
4.	2.00 - 3.00	0.25
5.	3.00 - 5.00	0.30
6.	5.00 - 7.00	0.40
7.	7.00 - 10.00	0.50

Cộng hoà xã hội chủ nghĩa Việt Nam	Đất đá và quặng	TCN 01-XIII PIH/ 97
Bộ Công nghiệp Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam	Phương pháp trắc quang xác định hàm lượng flo với thuốc thử alizarin complexon	Có hiệu lực từ : 01/07-1998

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích trắc quang xác định hàm lượng flo từ $10^{-3}\%$ đến 5% trong apatit, quặng thiếc, biotit.

I. Qui định chung.

Theo tiêu chuẩn ngành TCN. .01- 0 PTHL/ 94.

II. Bản chất phương pháp.

Mẫu được phân huỷ bằng cách nung chảy với kali-natricacbonat(KNaCO_3) hoặc hỗn hợp natricacbonat với natripeoxit($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$). Sau khi loại trừ các nguyên tố ảnh hưởng bằng cách sử dụng sắt(III) clorua (FeCl_3) làm chất kết tủa, dùng muối lantan nitrat và alizarin complexon tạo phức bậc 3 với flo có cực đại hấp phụ ở bước sóng $\lambda = 620 \text{ nm}$. Đo mật độ quang của phức màu xanh vừa hình thành, dựa vào đồ thị chuẩn để xác định hàm lượng flo

4. Cốc thuỷ tinh chịu nhiệt dung tích 250ml.
5. Bình định mức dung tích 250ml và 50ml
6. Máy trắc quang Constan 320R hoặc máy có tính năng tương đương.

III.2. Hoá chất:

1. Axit clohidric: dung dịch 10%
2. Kali-natri cacbonat khan hoặc hỗn hợp Natri cacbonat khan + Natri peoxit.
3. Sắt (III) clorua - dung dịch : 5%.
4. Axeton.
5. Alizarin complexon dung dịch 0,001M:

Hoà tan 0,385g thuốc thử trong cốc 250ml bằng từng giọt NaOH 0.1N đến tan hoàn toàn. Chuyển dung dịch vào bình định mức 1lít, thêm nước cất đến ~ 500ml, cẩn thận trung hoà bằng HCl 10% đến chuyển màu dung dịch từ tím thành đỏ nâu, để nguội, định mức bằng nước cất, lắc đều.

6. Dung dịch $\text{La}(\text{NO}_3)_3$: dung dịch 0,001M.

7. Dung dịch đệm axetat PH 4,5:

Dùng nước cất hoà tan 100g NaCH_3COO , thêm 50 ml CH_3COOH đặc, thêm nước cất đến 1 lít, lắc đều.

8. Dung dịch chuẩn flo $T = 1\text{mgF/ml}$:

Hoà tan 2,21 g NaF bằng nước cất vào bình định mức 1 lít, thêm nước cất đến vạch, lắc đều.

Từ dung dịch trên, pha loãng bằng nước cất để được dung dịch có $T = 5\mu\text{gF/ml}$.

9. Thuốc thử hỗn hợp (chuẩn bị ngay trước khi dùng):

10ml axeton + 4ml alizarin complexon 0,001M + 5ml đệm axetat pH 4,5 + 4ml lantan nitrat 0,001M.

IV. Tiến hành xác định.

Cân 0,1 - 0,5 g mẫu, tiến hành nung chảy với 3g KNaCO_3 trong chén bạch kim hoặc với 3g hỗn hợp, tỷ lệ (1+1), của Na_2CO_3 khan và Na_2O_2 trong chén Zr ở nhiệt độ 900°C trong 30 phút.

Hoà tan khối chảy bằng 60ml nước cất nóng trong cốc thuỷ tinh dung tích 250ml. Dùng máy khuấy từ, khuấy khoảng $15 \div 20$ phút ở nhiệt độ phòng.

Thêm vào 4ml FeCl_3 5% . Dùng HCl 10% trung hoà từ từ cho đến khi tan hoàn toàn tủa (PH ~ 4). Thêm 20ml dung dịch đệm axetat pH 4,5. Đun nóng nhẹ (không sôi) để kết tủa photpho.

Lọc dung dịch qua giấy lọc bằng vàng, rửa tủa bằng nước cất ấm . Thu nước lọc và nước rửa vào cốc khác, dùng NaOH 10% kết tủa R_2O_3 . Đun sôi nhẹ trong 5 phút, để nguội rồi chuyển toàn bộ dung dịch và tủa vào bình định mức 250ml. Dùng nước cất định mức, lắc đều, để qua đêm cho lắng tủa.

Dùng pipet lấy 5ml dung dịch trong cho vào bình định mức dung tích 50ml, thêm nước cất đến khoảng 25ml.

Thêm chính xác vào bình 0,5ml thuốc thử alizarin complexon 0.001M. Dùng HCl 10% trung hoà đến khi dung dịch có màu vàng. Thêm 20ml thuốc thử hỗn hợp mới pha.

Để yên sau 1 giờ, đo mật độ quang của dung dịch ở bước sóng $\lambda = 620\text{nm}$, cuvet $l = 20\text{mm}$ trên máy Constán 320R.

Dùng đồ thị chuẩn để tính hàm lượng F.

Xây dựng đồ thị chuẩn.

Lấy vào các bình định mức, dung tích 50ml, những lượng dung dịch chuẩn F (có $T = 5\mu\text{gF/ml}$) như sau: 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 ml (tương ứng với 0.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0, 45.0, 50.0 μgF) rồi tiếp tục tiến hành theo các giai đoạn như khi thao tác với mẫu phân tích .

V. Cách tính kết quả.

$$\%F = 5 \times 10^{-3} \times \frac{G_F}{G_M}$$

Trong đó :

G_F : lượng F tìm thấy từ đồ thị chuẩn (μg).

G_M : khối lượng mẫu (g).

VI. Độ chính xác phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau:

Số TT	Cấp hàm lượng (% F)	Sai lệch tuyệt đối (%) (Δ)
1.	0.005 - 0.020	0.002
2.	0.020 - 0.050	0.008
3.	0.050 - 0.100	0.015
4.	0.100 - 0.500	0.020
5.	0.500 - 1.000	0.100
6.	1.00 - 2.00	0.15
7.	2.00 - 5.00	0.20
8.	5.00 - 10.00	0.50

Cộng hoà xã hội chủ nghĩa Việt Nam	Đất đá và quặng	TCN 01- I ĐH/ 97
Bộ Công nghiệp Cục địa chất và Khoáng sản Việt Nam	Phương pháp đo điện thế, sử dụng màng điện cực chọn lọc ion, xác định flo	Có hiệu lực từ : 01/07-1998

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích điện hoá sử dụng màng điện cực chọn lọc ion xác định hàm lượng flo từ 10^{-3} % đến 15% trong apatit, quặng thiếc, biotit, fluorit.

I. Qui định chung.

Theo tiêu chuẩn ngành TCN 01- 0 PTHL/ 94.

II. Bản chất phương pháp.

Phép đo điện thế dùng cực chọn lọc ion dựa trên nguyên tắc đo thế cân bằng của dung dịch phân tích sử dụng cực chọn lọc ion Flo và 1 cực so sánh có thể không đổi AgCl/Ag^0 .

Mẫu được phân huỷ bằng cách nung chảy với KNaCO_3 hoặc $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$, sau đó loại trừ các nguyên tố ảnh hưởng bằng cách sử dụng sắt (III) clorua làm chất kết tủa.

III. Thiết bị - dụng cụ.

III.1. Dụng cụ :

1. Cân phân tích có độ chính xác $2 \cdot 10^{-4}\text{g}$.
2. Lò nung 1000°C có tự động điều khiển nhiệt độ.
3. Chén nung : Pt hoặc Zr dung tích 30ml
4. Cốc thuỷ tinh chịu nhiệt dung tích 250ml.
5. Bình định mức 250ml và 50ml
6. Máy 6921P^H/ion Meter (hoặc máy có tính năng tương đương) điện cực chọn lọc ion F^- , điện cực so sánh AgCl/Ag^0

III.2. Hoá chất:

1. Axit clohidric : dung dịch 10%
2. Kali-natri cacbonat khan hoặc hỗn hợp Natri cacbonat khan + Natri peoxit.

3. Sắt (III) clorua : dung dịch 5%.

4. Đệm axetat pH 4,5.

5. Alizarin complexon , dung dịch 0,001M:

Dùng nước cất hoà tan 100g NaCH_3COO , thêm 50ml CH_3COOH đặc, thêm nước cất đến 1 lít.

5. Dung dịch đệm TISAB.

IV. Tiến hành xác định.

Cân 0,1 - 0,5g mẫu (tùy thuộc vào hàm lượng flo dự đoán), nung chảy bằng 3g KNaCO_3 trong chén bạch kim hoặc bằng 3g hỗn hợp tỷ lệ (1+1) của Na_2CO_3 khan và Na_2O_2 trong chén Zr ở 900°C trong 30 phút.

Hoà tan khối chảy bằng 60ml nước cất nóng trong cốc thủy tinh dung tích 250ml. Dùng máy khuấy từ, khuấy khoảng 15 đến 20 phút ở nhiệt độ phòng.

Thêm vào 4ml FeCl_3 5% . Dùng HCl 10% trung hoà từ từ cho đến khi tan hoàn toàn tủa (pH ~ 4) . Thêm vào 20ml đệm axetat pH 4,5. Đun nóng nhẹ (không sôi) để kết tủa photpho.

Lọc dung dịch qua giấy lọc băng vàng, rửa tủa bằng nước cất ấm. Thu nước lọc vào cốc khác, dùng NaOH 10% kết tủa R_2O_3 . Đun sôi nhẹ trong 5 phút, để nguội rồi chuyển toàn bộ dung dịch và tủa vào bình định mức 250ml . Dùng nước cất định mức, lắc đều để qua đêm cho lắng tủa.

Dùng pipet lấy 25ml dung dịch trong cho vào bình định mức 25ml, định mức bằng đệm TISAB. Lắc đều dung dịch - Đo, xác định F^- trên máy 692PH/ion Meter (hoặc máy có tính năng tương đương) theo các bước :

- Lắp các điện cực : Thường dùng 3 điện cực : Điện cực so sánh, điện cực pH, điện cực chọn lọc F^- .

- Đặt chế độ đo : Nhiệt độ $^\circ\text{C}$, nồng độ (mg/l).

- Đo nạp các chuẩn vào chương trình : Khi xây dựng chuẩn phải chờ máy báo kết thúc phép đo trước mới chuyển sang chuẩn khác.

- Đo mẫu, cho giá trị mg/l Flo.

Dãy chuẩn được tiến hành cùng điều kiện của mẫu thực và có nồng độ ion Flo thay đổi là : 0,1-0,2-0,3-0,5-0,7-1,0 mg/l

Lưu ý làm mẫu trắng cùng điều kiện với mẫu phân tích .

V. Cách tính kết quả :

$$\%F = 0,05 \frac{G_x}{G_m}$$

Trong đó :

0,05 là hệ số theo điều kiện quy trình.

G_x là lượng flo (mg/l) của mẫu phân tích đo được trên máy.

G_m là lượng cân mẫu (g).

VI. Độ chính xác phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau:

Số TT	Cấp hàm lượng (% F)	Sai lệch tuyệt đối (%) (Δ)
1.	0.005 - 0.020	0.002
2.	0.020 - 0.050	0.008
3.	0.050 - 0.100	0.015
4.	0.100 - 0.500	0.020
5.	0.500 - 1.000	0.100
6.	1.00 - 2.00	0.15
7.	2.00 - 5.00	0.20
8.	5.00 - 10.00	0.50

Cộng hoà xã hội chủ nghĩa Việt Nam	Đất đá và quặng	TCN 01-XIIPTH/ 97
Bộ Công nghiệp Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam	Phương pháp trắc quang với thuốc thử phenol xác định hàm lượng nguyên tố nitơ	Có hiệu lực từ : 01/07-1998

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích trắc quang xác định nitơ có hàm lượng từ 10^{-3} - 5 % trong đất đá, than.

I. Qui định chung.

Theo tiêu chuẩn ngành.TCN .01- 0 PTHL/ 94.

II. Bản chất phương pháp.

Mẫu được phân huỷ bằng hỗn hợp $H_2SO_4 + K_2SO_4 + CuSO_4$ trong bình Keldal, sau đó chưng cất trong môi trường kiềm, thu NH_3 tinh khiết.

Trong môi trường kiềm với sự có mặt của hypoclorit, ion NH_4^+ tạo thành hợp chất màu xanh, bền, có cực đại hấp thụ ở bước sóng $\lambda = 620nm$ với thuốc thử phenol. Hàm lượng nitơ được xác định bằng cách đo màu hợp chất phức trên và tính toán theo phương pháp đường chuẩn.

III. Thiết bị - hoá chất.

III.1. Thiết bị - Dụng cụ :

1. Bình Keldal dung tích 500ml.
2. Bộ bình chưng cất nitơ.
3. Bình định mức thuỷ tinh dung tích 250ml.
4. Máy so màu Constan 320R (hoặc máy có tính năng tương đương).

III.2. Hoá chất:

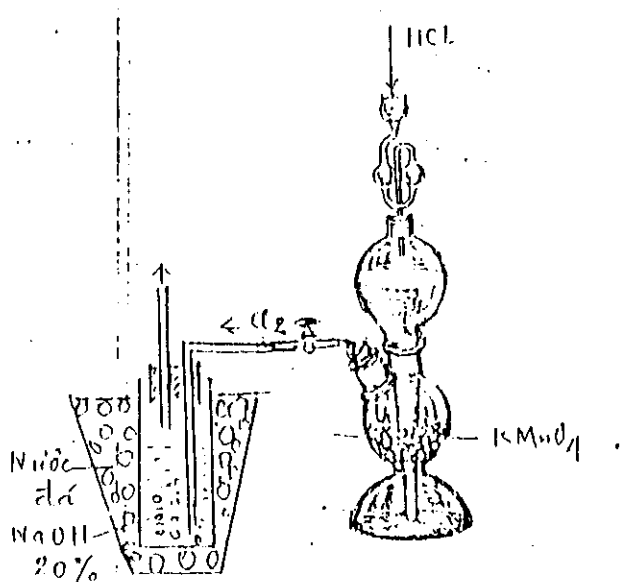
1. Dung dịch chuẩn nitơ có $T = 5 \mu gN/ml$ được chuẩn bị từ muối $(NH_4)_2SO_4$ (đã được sấy khô trong bình hút ẩm).
2. Phenol : dung dịch 25% trong nước cất.
3. Kali pemanganat : tinh thể
4. Axit clohidric : dung dịch (1+1)
5. Natri hidroxit : dung dịch 40%, 20%.

6. Natri hypoclorit : dung dịch ~ 1N.

Điều chế trong phòng thí nghiệm theo cách sau :

- Dùng 100g KMnO_4 tinh thể và HCl (1+1) điều chế khí clo trong bình Kíp.

- Khí clo sinh ra được hấp thụ bằng 1 lít NaOH 20% ở điều kiện nhiệt độ nước đá tan.



Hình 1 : Thiết bị điều chế NaOCl .

Nồng độ NaOCl được xác định bằng phương pháp chuẩn độ iốt. Pha loãng dung dịch thu được bằng nước cất để có dung dịch NaOCl 1N.

IV. Tiến hành xác định.

1. Phân huỷ mẫu :

Cân 1g mẫu cho vào bình Keldal, thêm vào các hoá chất sau:

- 10ml H_2SO_4 đậm đặc (d 1.84)
- 1g K_2SO_4 (cân bằng cân kỹ thuật).
- 0,2g CuSO_4 (cân bằng cân kỹ thuật).

Đậy bình phân huỷ bằng phễu nhỏ.

Tiến hành đun phân huỷ mẫu trên bếp điện khum tròn. Trong quá trình phân huỷ, giữ ở nhiệt độ sôi nhẹ, hơi axit chạy đối lưu không bay ra miệng bình. Kết thúc giai đoạn phân huỷ khi thấy dung dịch trong bình có màu xanh ổn định (thường kéo dài 1,5 đến 2 giờ).

2. Chung cất thu NH_3 :

Dùng nước cất chuyển dung dịch mẫu trong bình phân huỷ sang bình cất nito . Cho vào đó 60ml NaOH 40%, 2g Zn kim loại. Tiến hành cất thu nito dưới dạng NH_3 . Dùng 50ml H_3BO_3 bão hoà hấp thụ NH_3 . Thời gian chung cất, hấp thụ NH_3 khoảng 45 phút đến 1 giờ. Chuyển dung dịch hấp thụ NH_3 vào bình định mức 250ml, dùng nước cất định mức, lắc đều.

3. Trắc quang xác định NH_3 :

Hút 10ml dung dịch trên cho vào bình định mức có dung tích 50ml, cho các thuốc thử theo trình tự sau:

- 4ml phenol 25%.
- 8ml NaOH 20%.
- 8ml NaOCl 1,0N.

Dùng nước cất định mức, lắc đều. Sau 10 phút đo mật độ quang dung dịch ở bước sóng $\lambda=620\text{nm}$, cuvet $l=20\text{mm}$ trên máy Constan 320R. Dùng mẫu trắng làm dung dịch so sánh. Từ mật độ quang, qua đồ thị chuẩn tính hàm lượng nito.

Xây dựng đồ thị chuẩn :

Cho vào loạt bình định mức dung tích 50ml các lượng dung dịch tiêu chuẩn nito, dưới dạng NH_4^+ có $T = 5 \mu\text{gN/ml}$ như sau: 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 ml (tương ứng với 0.0, 0.25, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0 μgN). Thêm nước cất đến thể tích $\sim 15\text{ml}$, lần lượt cho các thuốc thử theo thứ tự sau :

- 2ml H_3BO_3 bão hoà.
- 4ml phenol 25%.
- 8ml NaOH 20%.
- 8ml NaOCl $\sim 1\text{N}$.

Dùng nước cất định mức, lắc đều, để qua 10 phút. Đo mật độ quang dãy chuẩn như điều kiện phân tích mẫu.

V. Cách tính kết quả :

Hàm lượng nitơ được tính theo công thức :

$$\%N = 10^{-3} \times N$$

Trong đó : 10^{-3} là hệ số theo quy trình.

N là lượng nitơ tìm được từ đồ thị chuẩn (μg)

VI. Độ chính xác phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau:

Số TT	Cấp hàm lượng (% N)	Sai lệch tuyệt đối(%) (Δ)
1.	0.020 - 0.050	0.005
2.	0.050 - 0.100	0.010
3.	0.100 - 0.200	0.030
4.	0.200 - 0.500	0.050
5.	0.50 - 1.00	0.10

Cộng hoà xã hội chủ nghĩa Việt Nam	Đất đá và quặng	TCN 01-XI PTH/ 97
Bộ Công nghiệp Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam	Phương pháp trắc quang sử dụng $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ và $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ xác định hàm lượng nguyên tố clo	Có hiệu lực từ : 01/07-1998

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích trắc quang xác định clo có hàm lượng từ $10^{-3}\% \div 5\%$ trong đất đá trầm tích, silicat, thạch cao, than và đất đá chứa than.

I. Qui định chung.

Theo tiêu chuẩn ngành TCN. 01- 0 PTHL/ 94.

II. Bản chất phương pháp.

Ion Cl^- có phản ứng trao đổi định lượng với ion CNS^- trong hợp chất $\text{Hg}(\text{CNS})_2$, giải phóng một lượng CNS^- tương ứng.

Dùng muối Fe^{+3} tạo phức sắt xianat màu đỏ, bền, có cực đại hấp thụ ở bước sóng $\lambda = 460\text{nm}$, với lượng CNS^- được tách ra. Đo màu phức sắt xianat, gián tiếp xác định hàm lượng clo có trong mẫu phân tích.

Mẫu được phân huỷ bằng cách nung chảy với KOH. Các nguyên tố nhóm R_2O_3 được tách loại trong môi trường kiềm có mặt H_2O_2 .

III. Thiết bị hoá chất.

III.1. Thiết bị - dụng cụ.

1. Cân phân tích có độ chính xác 2.10^{-4}g .
2. Lò nung 1000°C , có tự động điều khiển nhiệt độ
3. Chén niken dung tích 20 đến 30ml.
4. Cốc thuỷ tinh chịu nhiệt dung tích 250ml.
5. Bình định mức thuỷ tinh dung tích 250ml và 50ml
6. Máy so màu Constan 320R (Pháp) hoặc máy có chức năng tương đương.

III.2. Hoá chất.

1. Dung dịch tiêu chuẩn clo pha từ fixanal NaCl, $T = 5 \mu\text{gCl/ml}$.
2. Dung dịch Fe^{+3} 0,03M pha từ muối sắt (III) sunfat.
3. Dung dịch $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ bão hoà trong cồn.
4. Axit nitric : dung dịch (1+1) .
5. Axit pecloric : dung dịch 5M.
6. Kali hidroxit : dạng rắn và dung dịch 20%.
7. Hidro peoxit : dung dịch 30%
8. Chỉ thị phenolphthalein : dung dịch 0,1% trong cồn.

IV. Tiến hành xác định :

Tiến hành nung chảy 1g mẫu với 6g KOH trong chén niken ở nhiệt độ $750 \div 800^\circ\text{C}$ trong khoảng 10 đến 15 phút.

Hoà tan khối chảy bằng nước cất nóng, chuyển vào cốc dung tích 250ml.

. Dùng HNO_3 (1+1) trung hoà dung dịch trong cốc đến hết màu hồng của chỉ thị phenolphthalein rồi cho dư 1ml HNO_3 (1+1).

Cho vào vài giọt H_2O_2 , dùng KOH 20% kết tủa R_2O_3 bằng cách cho từ từ dung dịch KOH đến khi tủa không xuất hiện thêm hoặc đến khi xuất hiện màu hồng của chỉ thị phenolphthalein.

Đun ở nhiệt độ gần sôi trong 5 - 10 phút, để nguội đến nhiệt độ phòng, chuyển cả dung dịch và tủa vào bình định mức dung tích 250ml. Dùng nước cất định mức, lắc đều, để qua đêm cho lắng tủa.

Hút một phần dung dịch trong (tùy thuộc vào lượng clo dự kiến có trong mẫu - không vượt quá $60 \mu\text{gCl}$) cho vào bình định mức dung tích 50ml và lần lượt cho vào đó các thuốc thử :

- 4ml HClO_4 5M.
- 4ml dung dịch Fe^{+3} 0,03M.
- 2ml $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ bão hoà.

Dùng nước cất định mức, lắc đều, để qua 10 phút, đo mật độ quang của dung dịch trên máy Constan 320R (Pháp) ở bước sóng $\lambda=460\text{nm}$, cuvet $l=20\text{mm}$. Dùng dung dịch mẫu trắng làm dung dịch so sánh.

Xây dựng đồ thị chuẩn :

Cho vào loạt bình định mức có dung tích 50ml các lượng dung dịch tiêu chuẩn clo, có $T = 5 \mu\text{g Cl/ml}$ như sau: 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0, 12.0 ml (tương ứng với 0.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0, 45.0, 50.0, 55.0, 60.0 $\mu\text{g Cl}$). Thêm nước cất đến ~ 25ml, lần lượt thêm các thuốc thử như khi phân tích mẫu. Tiến hành đo mật độ quang và xây dựng đồ thị chuẩn $D - \mu\text{g Cl}$.

V. Cách tính kết quả :

Hàm lượng clo được tính theo công thức :

$$\% \text{Cl}^- = \frac{\gamma_u \times V_{dm} \times 100}{10^6 \times V_h \times G_M}$$

Trong đó : γ_u : lượng clo tìm được từ đồ thị chuẩn theo D đo được [μg]

V_{dm} : Thể tích định mức [ml]

V_h : Thể tích hút [ml]

G_M : Lượng cân mẫu [g]

VI. Độ chính xác phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau:

Số TT	Cấp hàm lượng (% B)	Sai lệch tuyệt đối(%) (Δ)
1.	0.005 - 0.010	0.002
2.	0.010 - 0.020	0.003
3.	0.020 - 0.050	0.007
4.	0.050 - 0.100	0.010
5.	0.100 - 0.200	0.015
6.	0.200 - 0.300	0.030

Cộng hoà xã hội chủ nghĩa Việt Nam	Đất đá và quặng	TCN 01-XIVPTH/ 97
Bộ Công nghiệp Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam	Phương pháp khối lượng ASCARIT xác định hàm lượng nguyên tố cacbon	Có hiệu lực từ : 01/07-1998

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích khối lượng xác định cacbon các dạng có hàm lượng từ $10^{-3}\% \div n. \%$ trong mẫu địa chất khoáng sản rắn.

I. Qui định chung.

Theo tiêu chuẩn ngành TCN. 01- 0 PTHL/ 94.

II. Bản chất phương pháp.

Mẫu được đốt ở nhiệt độ thích hợp (tùy theo dạng cacbon cần phân tích) trong dòng oxy. Cacbon thoát ra dưới dạng CO₂ được hấp thụ bằng hỗn hợp askarit. Hàm lượng cacbon được xác định bằng hiệu số khối lượng của askarit sau và trước khi hấp thụ CO₂.

III. Thiết bị-hoá chất :

III.1. Thiết bị - dụng cụ.

1. Cân phân tích tự động hiện số có độ chính xác $2.10^{-4}g$.
2. Bình hút ẩm Φ 25cm.
3. Tủ sấy 300°C có tự động điều khiển nhiệt độ.
4. Thiết bị phân tích được lắp đặt theo sơ đồ sau:

Hình vẽ mô tả đầy đủ tính năng tác dụng của từng bộ phận :

- (1) Bình chứa H₂SO₄ đậm đặc (d 1.84) để loại nước có trong khí oxi và trong mẫu .
- (2) Ống chứa CaCl₂ để loại CO₂ có trong khí oxi.
- (3) Lò sấy khí oxi vào : 400°C.
- (4) Lò đốt mẫu giữ ở nhiệt độ khoáng cháy dưới của dạng cacbon xác định.
- (5) Lò đốt mẫu giữ ở nhiệt độ khoáng cháy trên của dạng cacbon xác định (trong lò này có dây xúc tác cháy bằng bạch kim).

Xây dựng đồ thị chuẩn :

Cho vào loạt bình định mức có dung tích 50ml các lượng dung dịch tiêu chuẩn clo, có $T = 5 \mu\text{g Cl/ml}$ như sau: 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0, 12.0 ml (tương ứng với 0.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0, 45.0, 50.0, 55.0, 60.0 $\mu\text{g Cl}$). Thêm nước cất đến ~ 25ml, lần lượt thêm các thuốc thử như khi phân tích mẫu. Tiến hành đo mật độ quang và xây dựng đồ thị chuẩn $D - \mu\text{g Cl}$.

V. Cách tính kết quả :

Hàm lượng clo được tính theo công thức :

$$\% \text{Cl}^- = \frac{\gamma_u \times V_{dm} \times 100}{10^6 \times V_h \times G_M}$$

Trong đó : γ_u : lượng clo tìm được từ đồ thị chuẩn theo D đo được [μg]

V_{dm} : Thể tích định mức [ml]

V_h : Thể tích hút [ml]

G_M : Lượng cân mẫu [g]

VI. Độ chính xác phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị A trong bảng sau:

Số TT	Cấp hàm lượng (% B)	Sai lệch tuyệt đối(%) (Δ)
1.	0.005 - 0.010	0.002
2.	0.010 - 0.020	0.003
3.	0.020 - 0.050	0.007
4.	0.050 - 0.100	0.010
5.	0.100 - 0.200	0.015
6.	0.200 - 0.300	0.030

4. Xúc tác Kebria : Đốt AgMnO_4 ở nhiệt độ 500°C trong dòng oxi sạch khoảng 30 phút.

5. Xúc tác crom : Cho bão hoà H_2SO_4 (d 1.84) vào bột $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, nghiền, thấm hỗn hợp vào silicagel.

6. Mangan dioxit dạng hạt.

IV. Tiến hành xác định.

1. Chuẩn bị phân tích :

- chuẩn bị mẫu:

Nếu là mẫu đất đá và quặng việc chuẩn bị mẫu theo TCN. 01-0 PTH/94, nếu là mẫu than phải đưa về độ ẩm phòng thí nghiệm sau khi sấy ở 40°C trong 2 đến 3 giờ, khi phân tích riêng cacbon vô cơ phải đốt cacbon hữu cơ trước ở 600°C ,

- Chuẩn bị thiết bị :

Lắp thiết bị theo hình vẽ rồi vận hành theo trình tự sau:

+ Cắm điện vào các lò, điều chỉnh nhiệt độ: giữ lò sấy ở 400°C ; lò số 3 chứa xúc tác Kebria giữ ở 500°C .

Lò số 1 và lò số 2 là lò đốt mẫu, điều chỉnh nhiệt độ theo dạng cacbon cần phân tích như sau : Khi phân tích riêng cacbon hữu cơ lò số 1 giữ ở 350°C , lò số 2 giữ ở 600°C ; Khi phân tích cacbon vô cơ hoặc cacbon tổng: lò số 1 giữ ở 800°C , lò số 2 giữ ở nhiệt độ 1100°C .

+ Thông khí oxi vào hệ thống với lưu lượng 10ml/phút, điều chỉnh bằng bình đếm giọt .

+ Cần kiểm tra trọng lượng ống askarit (8) sau 15 phút một, đến khi thu được trọng lượng ổn định (Mo).

2. Tiến hành phân tích :

- Cân 0,1 - 1,0 g mẫu (tùy thuộc vào hàm lượng cacbon dự đoán) đã được chuẩn bị (loại nước ẩm và CO_2 hấp phụ) cho vào thuyền hoặc ống thạch anh.

- Cho nhanh mẫu vào lò số 1 rồi đẩy lại.

- Di chuyển lò cho mẫu cháy ở lò số 1 trong 5 phút.

- Di chuyển lò số 2 cho mẫu đi vào lò và cháy trong đó khoảng 7 phút.

- Khi xác định cacbon hữu cơ : lò số 1 giữ ở 350°C và lò 2 : 600°C .

- Di chuyển lò số 2 cho mẫu đi vào lò và cháy trong đó khoảng 7 phút.

- Khi xác định cacbon hữu cơ : lò số 1 giữ ở 350°C và lò 2 : 600°C.

Cân khối lượng ống askarit (M_1).

- Khi xác định cacbon vô cơ: lò số 1 giữ ở 800°C, lò số 2 giữ ở nhiệt độ 1100°C.

Sử dụng ống askarit đã xác định cacbon hữu cơ để hấp thụ cacbon vô cơ bằng cách lặp lại các công đoạn thao tác trên. Cân khối lượng ống askarit (M_2).

V. Cách tính kết quả:

Hàm lượng cacbon tìm dạng được tính theo công thức :

-Hàm lượng cacbon hữu cơ:

$$\%C_{\text{hữu cơ}} = 0.2727 \times \frac{M_1 - M_0}{G_M} \times 100$$

Trong đó :

0.2727 là hệ số chuyển $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}$.

M_0 : Khối lượng ống askarit khi chưa hấp thụ CO_2 (gam).

M_1 : Khối lượng ống askarit trong điều kiện lò số 1 và lò số 2 giữ ở nhiệt độ để xác định cacbon hữu cơ (gam).

G_M : Lượng cân mẫu (gam).

-Hàm lượng cacbon tổng:

$$\%C_{\text{tổng}} = 0.2727 \times \frac{M_2 - M_0}{G_M} \times 100$$

Trong đó :

M_2 : Khối lượng ống askarit trong điều kiện lò số 1 và lò số 2 giữ ở nhiệt độ để xác định cacbon vô cơ hoặc cacbon tổng (gam).

-Hàm lượng cacbon vô cơ:

$$\%C_{\text{vô cơ}} = 0.2727 \times \frac{M_2 - M_1}{G_M} \times 100$$

VI. Độ chính xác phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau:

Số TT	Cấp hàm lượng (% C)	Sai lệch tuyệt đối(%) (Δ)
1.	0.005 - 0.010	0.003
2.	0.010 - 0.020	0.005
3.	0.020 - 0.050	0.010
4.	0.050 - 0.100	0.020
5.	0.100 - 0.300	0.050
6.	0.30 - 0.50	0.07

**BỘ CÔNG NGHIỆP
CỤC ĐỊA CHẤT VÀ KHOÁNG SẢN VIỆT NAM
TRUNG TÂM PHÂN TÍCH THÍ NGHIỆM ĐỊA CHẤT

PHẦN THỨ HAI

**PHÂN TÍCH CÁC CHỈ TIÊU ĐỘC HẠI : PHENOL, XYANUA,
AMONI, CROM, NIKEN TRONG MẪU NƯỚC**

Hà nội - 1997

QUY TRÌNH PHÂN TÍCH (TCN)

CỘNG HOÀ X.H.C.N. VIỆT NAM	MẪU NƯỚC TỰ NHIÊN, NƯỚC KHOÁNG	T.C.N. 00 - 1 PTN/ 1998
BỘ CÔNG NGHIỆP CỤC ĐỊA CHẤT VÀ KHOÁNG SẢN VIỆT NAM	Qui định chung cho các phương pháp phân tích xác định hàm lượng các thành phần hoá học	Có hiệu lực từ : 01/ 7/1998

Tiêu chuẩn này qui định khi tiến hành phân tích xác định hàm lượng các thành phần hoá học trong mẫu nước tự nhiên và nước khoáng bằng các phương pháp phân tích hoá học và hoá lý phải tuân theo các qui định chung sau đây :

1, Mẫu nước tự nhiên và nước khoáng dùng để phân tích phải được lấy và bảo quản mẫu theo các qui định :

+ TCVN 5994 - 1995 : Hướng dẫn lấy mẫu ở hồ ao tự nhiên và nhân tạo.

+ TCVN 5995 - 1995 : Hướng dẫn lấy mẫu nước uống và nước dùng để chế biến thực phẩm và đồ uống.

+ TCVN 5996 - 1995 : Hướng dẫn lấy mẫu ở sông và suối.

+ TCVN 6000 - 1995 : Hướng dẫn lấy mẫu nước ngầm.

+ TCVN 5993 - 1995 : Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

2, Mẫu nước phải có lý lịch và ký hiệu rõ ràng, thể tích mẫu lấy để phân tích phải đảm bảo đủ cho các yêu cầu phân tích (trong một số trường hợp cụ thể phải đưa chất cố định vào mẫu ngay trong khi lấy mẫu), mẫu phải được vận chuyển đến phòng phân tích trong thời gian ngắn nhất.

3, Nước cất dùng cho phân tích nước phải đạt chất lượng nước cất hơi 2 lần(trong một số trường hợp phải dùng nước cất không có amoni, không có phenol và Clo).

4, Tất cả các hoá chất, thuốc thử dùng cho phân tích nước phải đảm bảo (t.k.h.h), nếu không có phải tiến hành tinh chế, điều chế lại.

5, Nồng độ phân trăm của các dung dịch nếu không có chỉ dẫn riêng thì được hiểu là số gam chất tan trong 100 ml dung dịch. Nồng độ của các dung dịch pha loãng theo tỷ lệ về thể tích được đặt trong dấu ngoặc đơn. Ví dụ : (1 + 2), (1 + 1) ... trong đó số thứ nhất chỉ thể tích hoá chất , số thứ hai chỉ thể tích dung môi pha loãng.

6, Khi phân tích mẫu , bắt buộc phải tiến hành đồng thời việc phân tích mẫu trắng (mẫu nước cất) cùng với mẫu nước tự nhiên và nước khoáng.

7, Mẫu nước lấy để phân tích theo các quy trình này nhất thiết phải được cố định và bảo quản mẫu theo quy định chung.

8, Ngoài qui định chung, trong mỗi trường hợp phân tích cụ thể nhất thiết phải tuân theo các hướng dẫn chi tiết trong quá trình phân tích.

CỘNG HOÀ X.H.C.N. VIỆT NAM	MẪU NƯỚC TỰ NHIÊN, NƯỚC KHOÁNG	T.C.N. 01 - 1 PTN/ 1998
BỘ CÔNG NGHIỆP CỤC ĐỊA CHẤT VÀ KHOÁNG SẢN VIỆT NAM	Phương pháp Trắc quang xác định hàm lượng Phenol	Có hiệu lực từ : 01/ 7 /1998

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp trắc quang (phương pháp chiết trắc quang với 4 - aminoantipyrin) xác định phenol hàm lượng có từ 0.01- 0.10 mg/l trong mẫu nước tự nhiên(nước ngầm, nước sông, nước hồ) và nước khoáng.

I - Qui định chung

Theo T.C.N. 00 - 1 PTN/ 1998 và TCN 01-0 PTHL/94.

II - Bản chất phương pháp

Các hợp chất Phenol trong phân dịch cất phản ứng với thuốc thử 4-aminoantipyrin ở pH= $7,9 \pm 0,1$ với sự có mặt của Kali feryxyanua- $[K_3Fe(CN)_6]$ sẽ tạo phẩm màu antipyrin. Chiết hợp chất màu này bằng clorofom $CHCl_3$ và độ hấp thụ của nó được đo ở bước sóng $\lambda = 460$ nm.

III - Thiết bị - Hoá chất

III . 1 . Thiết bị - Dụng cụ chính :

+ Máy so màu UV - 1201 (Shimadzu) hoặc máy có đặc tính kỹ thuật tương đương.

- + Bộ cất bằng thuỷ tinh hay cột trao đổi ion
- + Cân có độ chính xác 2.10^{-4} g
- + Phễu chiết dung tích 100,250 ml
- + Bình định mức dung tích 50,100,500,1000 ml.
- + Pipet chia độ dung tích 1,2,5,10 ml.

III . 2 . Hoá chất :

Các dung dịch và thuốc thử được chuẩn bị từ nước cất không chứa phenol và Clo.

1, Chuẩn bị nước cất không chứa phenol và Clo(Chất oxy hoá):

Thêm 5 ml dung dịch HCl ($d=1.19$ g/ml), 5 g KI vào 1000 ml nước cất, lắc cho tan hết, nếu nước cất có màu hơi vàng thì phải đun sôi 10 - 15 phút, để nguội tới nhiệt độ phòng, cất giữ trong dụng cụ thuỷ tinh có nút mài.

2, Dung dịch gốc của phenol :

Hoà tan 1,00 g phenol trong nước cất đã đun sôi để nguội, pha loãng tới vạch mức 1000ml.

3, Dung dịch Bromua-Bromat 0,1 N :

Hoà tan 2,784g $KBrO_3$ khan trong nước. Thêm 10g KBr, khuấy đều cho tan hết và pha loãng đến thể tích 1 lít.

4, Dung dịch tiêu chuẩn gốc của phenol :

Từ dung dịch gốc đã xác định lại nồng độ, pha loãng 10ml dung dịch gốc, với nước cất vừa đun sôi để nguội, đến 1000ml, được dung dịch 10,0 µg/ml phenol. Chuẩn bị dung dịch trong ngày làm việc.

5, Dung dịch làm việc phenol:

Pha loãng 50ml dung dịch tiêu chuẩn với nước cất vừa đun sôi để nguội đến 500ml. Được dung dịch 1,0µg/ml phenol. Chuẩn bị dung dịch làm việc trong 2 giờ.

6, Dung dịch amoni hidroxit 0,5 N :

Pha loãng 35 ml NH₄OH đặc thành 1 lít

7, Dung dịch đệm photphat :

Hoà tan 104,5g K₂HPO₄ và 72,3g KH₂PO₄ trong nước và pha loãng bằng nước đến 1 lít, kiểm tra pH phải đạt 6,80.

8, Dung dịch 4 - aminoantipyrin 2 % :

Hoà tan 2g thuốc thử 4 - aminoantipyrin trong nước và pha loãng đến 100 ml. Chuẩn bị dung dịch trong ngày làm việc.

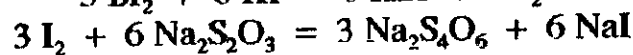
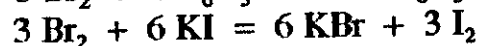
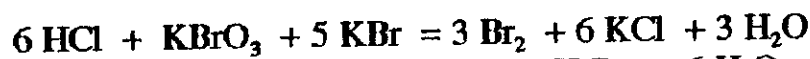
9, Dung dịch kali ferixianua 8 % :

Hoà tan 8 g K₃Fe(CN)₆ trong nước và pha loãng đến 100 ml, cất trong bình thủy tinh nâu. chuẩn bị dung dịch trong tuần.

10, Dung môi Chlorofom - CHCl₃.

III.2.2 : Kiểm tra nồng độ dung dịch gốc của phenol :

Dung dịch phenol được xác định lại nồng độ dựa vào các phản ứng sau :



Đặt :

- + V₁ là thể tích dung dịch (KBrO₃ + KBr) tiêu tốn cho mẫu, ml.
- + V₁ là thể tích dung dịch (KBrO₃ + KBr) tiêu tốn cho mẫu trắng, ml.
- + V₂ là thể tích dung dịch Na₂S₂O₃ với nồng độ N₂ cho mẫu, ml.
- + V₃ là thể tích dung dịch Na₂S₂O₃ với nồng độ N₂ cho mẫu trắng, ml.
- + V₄ là thể tích dung dịch gốc Phenol lấy để xác định nồng độ, ml.
- + N₄ là nồng độ của dung dịch gốc Phenol cần phải xác định,

Từ các phản ứng trên :

$$\text{đối với mẫu phân tích : } V_1 N_1 = V_2 N_2 + V_4 N_4$$

$$\text{đối với mẫu trắng : } V_1 N_1 = V_3 N_2 + 0$$

$$\text{từ đó có : } V_2 N_2 + V_4 N_4 = V_3 N_2 \text{ rút gọn biểu thức sẽ tính được } N_4$$

$$N_4 = \frac{V_3 N_2 - V_2 N_2}{V_4} = \frac{N_2 (V_3 - V_2)}{V_4}$$

$$\text{Số mg/ml Phenol} = N_4 \cdot \frac{15.67}{6}$$

* Xác định lại nồng độ phenol : Lấy 25,0 ml dung dịch phenol gốc vào bình nón 500 ml đã có sẵn 100 ml nước cất, thêm vào đó 5 ml dung dịch H_2SO_4 (1+1) và 25 ml dung dịch Bromua-Bromat 0,1 N, trộn đều. Đậy kín bình và để ổn định trong tối khoảng 10 phút, thêm vào bình khoảng 1g KI, lắc đều và dùng dung dịch tiêu chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025 N (Chuẩn bị từ fixanal $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N) chuẩn độ với chỉ thị hồ tinh bột đến khi xuất hiện màu xanh, ngừng chuẩn, ghi số ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025 N tiêu tốn .

* Đồng thời chuẩn bị mẫu trắng (từ nước cất) theo các bước như trên.

IV - Tiến hành xác định

IV.1. Chế hoá mẫu :

Lấy 500ml mẫu phân tích vào cốc 1000 ml, thêm dần dung dịch H_3PO_4 (1 + 9) vào đến khi pH= 1.5 (dùng máy đo pH kiểm tra), lắc đều dung dịch trong cốc và rót vào bình cất, đậy nắp bình và kiểm tra toàn bộ hệ thống cất, cắm điện và tiến hành cất phenol. Dung dịch thu được sau khi cất đạt 450 ml thì ngừng cất, làm nguội và thêm vào bình cất 50 ml nước cất nữa, lắc đều và tiếp tục cất cho đủ 500 ml. Từ dung dịch này, sẽ lấy ra các thể tích xác định để có thể phân tích Phenol.

IV.2. Xác định phenol :

Lấy 50 - 200 ml mẫu dịch cất (tuỳ thuộc vào hàm lượng phenol) vào phễu chiết 100 - 250 ml. Cho vào phễu 6 ml dung dịch NH_4OH và điều chỉnh pH tới $7,9 \pm 0,1$ bằng dung dịch đệm phot phat (khoảng 5-7 ml), thêm vào 3 ml dung dịch 4 - aminoantipyrin, lắc đều, thêm tiếp 3 ml dung dịch $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, lắc kỹ và để yên hiện màu trong khoảng 3 - 5 phút. Chiết lặp 3 lần bằng 25 ml dung môi CHCl_3 (chia 3 lần theo thứ tự : 10ml + 10ml + 5ml), sau mỗi lần cho CHCl_3 phải lắc phễu chiết ít nhất 5 phút, để yên 10-15 phút cho lớp dung môi CHCl_3 lắng xuống, mở khoá phễu chiết cẩn thận lấy phần dung môi (không được lẫn nước) vào bình định mức 25 ml . Sau khi lấy đủ 25 ml dung môi CHCl_3 , đậy nút bình định mức, lắc đều và tiến hành đo mật độ quang của phức mẫu tại bước sóng $\lambda = 460 \text{ nm}$.

Đồng thời làm mẫu trắng theo tất cả các bước như mẫu phân tích.

IV.3. Xây dựng đồ thị chuẩn :

Dùng dung dịch chuẩn phenol (1,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$) lập một dãy chuẩn có chứa phenol như sau: 0 - 0.125 - 0.250 - 0.500 - 0.750 - 1.000 - 1.250 μg . Lần lượt thêm các thuốc thử và tiến hành như mẫu phân tích, dựng đồ thị chuẩn theo giá trị D - μg phenol đo được.

V - Cách tính kết quả

Hàm lượng phenol được tính theo công thức :

$$\text{mg/l Phenol} = \frac{A}{B}$$

ở đây :

A - Lượng phenol trong mẫu từ đường chuẩn, μg .

B - Lượng mẫu lấy phân tích, ml.

VI - Độ chính xác của phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau :

Số tt	Cấp hàm lượng (mg Phenol/ l)	Sai lệch tuyệt đối (mg) Δ
01	0.01 - 0.02	0.0035
02	0.03 - 0.05	0.0045
03	0.05 - 0.10	0.0080

CỘNG HOÀ X.H.C.N. VIỆT NAM	MẪU NƯỚC TỰ NHIÊN, NƯỚC KHOÁNG	T.C.N. 02 - 1 PTN/ 1998
BỘ CÔNG NGHIỆP CỤC ĐỊA CHẤT VÀ KHOÁNG SẢN VIỆT NAM	Phương pháp Trắc quang xác định hàm lượng Xyanua	Có hiệu lực từ : 01/ 7/1998

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp trắc quang (phương pháp trắc quang với thuốc thử axit pyridine - bacbituric) xác định Xyanua có hàm lượng từ 0.01- 0.05 mg/l trong mẫu nước tự nhiên (nước ngầm, nước sông, nước hồ) và nước khoáng.

I - Qui định chung

Theo T.C.N. 00 - 1 PTN / 1998 và TCN 01-0 PTHL/94.

II - Bản chất phương pháp

Xyanua có trong dịch cất phản ứng với cloramin - T ở pH < 8 tạo thành CNCl, khi có mặt của axit pyridin - bacbituric, màu xanh tím của hợp chất giữa CNCl và axit pyridin - bacbituric sẽ được tạo thành, mật độ quang được đo ở bước sóng (λ) = 578 nm.

III - Thiết bị - Hoá chất

III.1 . Thiết bị - Dụng cụ chính:

- + Máy so màu UV - 1201 (Shimadzu) hoặc máy có đặc tính kỹ thuật tương đương.
- + Bộ cất bằng thủy tinh , cột trao đổi ion.
- + Cân có độ chính xác 2.10^{-4} g
- + Bình định mức dung tích 50,100,500,1000 ml.
- + Pipet chia độ dung tích 1,2,5,10 ml.

III.2 . Hoá chất :

1, Dung dịch cloramine-T 1% :

Hoà tan 1,0 g cloramine-T trong 100ml nước cất.

2, Dung dịch NaOH 0,2%:

Hoà tan 2 g NaOH trong 1000 ml nước cất.

3, Dung dịch gốc Xyanua :

Hoà tan 2,51g KCN và khoảng 2g KOH trong 1000 ml nước cất.

4, Xác định lại nồng độ dung dịch gốc Xyanua :

Hút 10 ml dung dịch gốc Xyanua vào bình tan giác 250 ml, thêm vào đó 100 ml nước cất, 5ml chỉ thị K_2CrO_4 10 %, lắc đều, dùng dung dịch tiêu chuẩn $AgNO_3$ đã biết chính xác nồng độ (N_2) chuẩn đến khi xuất hiện kết tủa Ag_2CrO_4 bền (màu đỏ gạch), ngừng chuẩn, ghi số ml dung dịch tiêu tốn.

Tính toán nồng độ dung dịch gốc Xyanua :

$$N_1 = \frac{V_2 \cdot N_2}{V_1}$$

ở đây : V_1 - Thể tích dung dịch gốc Xyanua lấy để chuẩn độ, ml.

N_1 - Nồng độ dung dịch gốc Xyanua cần xác định, N.

V_2 - Thể tích dung dịch tiêu chuẩn AgNO_3 tiêu tốn, ml.

N_2 - Nồng độ dung dịch tiêu chuẩn AgNO_3 lấy để chuẩn độ, N.

5, Dung dịch tiêu chuẩn Xyanua :

Từ dung dịch gốc đã được xác định lại nồng độ, tính toán thể tích cần thiết để chuẩn bị 1000 ml dung dịch tiêu chuẩn có 10 mμ CN^- /ml (dùng dung dịch NaOH 0,2% để pha loãng). Từ dung dịch này, chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn (1,0 μg/ml CN^-) làm việc trong ngày.

6, Dung dịch axit pyridin - bacbituric :

Cần 15g axit bacbituric, cho vào cốc 250 ml, dùng lượng nước cất tối thiểu để làm ướt axit bacbituric, thêm vào cốc 75 ml pyridin, khuấy kỹ, thêm 15 ml HCl ($d=1,19$ g/ml) , khuấy kỹ và làm lạnh tới nhiệt độ phòng. Thêm nước cất tới vạch mức 250 ml, khuấy đều. Thuốc thử bền trong 1 tháng.

7, Dung dịch dihydro natri photphat - NaH_2PO_4 :

Hoà tan 138g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trong nước và định mức tới vạch mức 1000ml.

V - Tiến hành xác định

IV.1. Chế hoá mẫu :

Lấy 500 ml mẫu vào bình cất, thêm vào đó 50 ml $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$, lắc đều và thêm tiếp 20 ml MgCl_2 50% , đậy nút và kiểm tra độ kín của toàn bộ hệ thống. Tiến hành chưng cất, ống dẫn dịch cất được cắm thẳng vào bình đã có 40 ml dung dịch NaOH 1N. Ngừng đun sau 1 giờ cất (sẽ thu được 190 - 220 ml dịch cất), để nguội khoảng 15 phút và thêm dung dịch NaOH 1N đến thể tích 250 ml, lắc đều. Từ dung dịch thu được, lấy ra một thể tích thích hợp để xác định Xyanua.

IV.2. Xác định Xyanua :

Lấy 25.0 ml dung dịch mẫu sau khi cất vào bình định mức 50 ml, thêm 4 ml dung dịch đệm photphat, lắc đều, thêm 2.0 ml cloramin T, lắc đều, thêm ngay 5 ml dung dịch axit pyridin- bacbituric, lắc đều, thêm nước cất đến vạch mức, lắc kỹ. Để từ 10-15 phút (sau khi cho axit pyridin- bacbituric) dung dịch ổn định màu, đo mật độ quang của phức màu ở bước sóng $\lambda = 578$ nm.

Đồng thời tiến hành làm mẫu trắng theo các bước như mẫu phân tích.

IV.3. Xây dựng đồ thị chuẩn :

Dùng dung dịch tiêu chuẩn Xyanua ($1,0 \mu\text{g/ml}$) lập một dãy chuẩn có chứa CN^- như sau: 0 - 0.25 - 0.50 - 0.75 - 1.00 - 1.25 - 1.50 - 1.75 - 2.00 - 2.50 μg . Lần lượt thêm các thuốc thử và tiến hành như mẫu phân tích , vẽ đồ thị chuẩn theo giá trị D - $\mu\text{g CN}^-$.

V - Cách tính kết quả

Hàm lượng Xyanua được tính theo công thức :

$$\text{CN}^-(\text{mg/l}) = \frac{A \times B}{C \times D}$$

ở đây :

- A - Lượng CN^- tìm được trên đường chuẩn, μg
- B - Thể tích định mức, ml.
- C - Thể tích mẫu lấy để phân tích, ml.
- D - Thể tích dung dịch lấy ra để đo màu, ml.

V - Độ chính xác của phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau :

Số tt	Cấp hàm lượng (mg Xyanua/ l)	Sai lệch tuyệt đối (mg) Δ
01	0.01 - 0.02	0.0040
02	0.03 - 0.05	0.0055
03	0.05 - 0.10	0.0090

CỘNG HOÀ X.H.C.N. VIỆT NAM	MẪU NƯỚC TỰ NHIÊN, NƯỚC KHOÁNG	T.C.N. 03 - 1 PTN/ 1998
BỘ CÔNG NGHIỆP CỤC ĐỊA CHẤT VÀ KHOÁNG SẢN VIỆT NAM	Phương pháp Trắc quang xác định hàm lượng Amoni	Có hiệu lực từ : 01/7/1998

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp trắc quang (phương pháp trắc quang với thuốc thử phenat, sau khi chưng cất) xác định Amoni có hàm lượng từ 0.01 - 0.10 mg/l trong mẫu nước tự nhiên(nước ngầm, nước sông, nước hồ) và nước khoáng.

I - Qui định chung

Theo T.C.N. 00 - 1 PTN / 1998 và TCN 01-0 PTHL/94.

II - Bản chất phương pháp

Amoni có trong mẫu nước (có mặt lượng nhỏ Mn^{2+} làm xúc tác) sẽ phản ứng với hypoclorit tạo thành NH_2Cl , cùng với sự có mặt của phenol, hợp chất OC_6H_4NCl được tạo thành, trong môi trường kiềm, hợp chất OC_6H_4NCl tiếp tục phản ứng định lượng với phenol và tạo thành hợp chất bền có màu xanh ($OC_6H_4NC_6H_4OH$).

Màu của hợp chất tạo thành rất bền(trong vòng 24 giờ), tiến hành đo mật độ quang ở vùng phổ phản tử bước sóng $\lambda = 630 \text{ nm}$ (cực đại hấp thụ ở 630 nm, nhưng có thể đo trong vùng từ 600-660nm).

III - Thiết bị - Hoá chất

III . 1 . Thiết bị - Dụng cụ chính :

- + Máy so màu UV - 1201 (Shimadzu) hoặc máy có đặc tính kỹ thuật tương đương.
- + Bộ cất bằng thủy tinh hay cột trao đổi ion
- + Cân có độ chính xác 2.10^{-4} g
- + Bình định mức dung tích 50,100,500,1000 ml.
- + Pipet chia độ dung tích 1,2,5,10 ml.

III . 2 . Hoá chất :

Tất cả các dung dịch, thuốc thử được chuẩn bị từ nước cất không có Amoni.

1, Điện chế nước cất không có Amoni : Chọn một trong hai phương pháp sau :

* Phương pháp trao đổi ion :

Cho nước đã cất chảy qua cột nhựa cationit axit mạnh(dạng H^+). Chứa nước thu được trong bình thủy tinh có nút mài. Thêm vào bình chứa khoảng 10g cationit cùng loại cho mỗi lít nước thu được (để bảo quản).

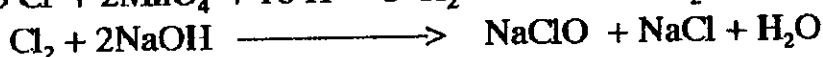
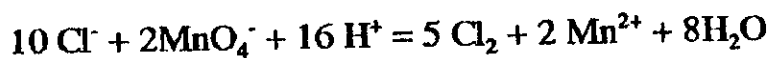
*** Phương pháp chung cất :**

Thêm $0,10 \pm 0,01$ ml H_2SO_4 ($d = 1,84$ g/ml) vào 1000 ± 10 ml nước cất(nước cất hơi hay nước trao đổi ion), tiến hành cất lại trong bộ cất hoàn toàn bằng thủy tinh. Nước thu được bỏ đi 50 ml đầu tiên, sau đó chứa nước vào bình thủy tinh có nút mài. Thêm vào khoảng 10 g cationit axit mạnh cho mỗi lít nước thu được.

2, Dung dịch natri hypoclorit - NaClO :

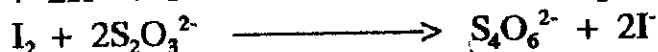
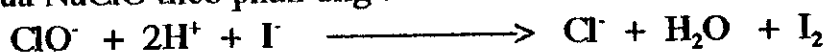
+ Điều chế dung dịch NaClO :

Cho dòng khí Cl_2 (được điều chế từ 90g KMnO_4 tác dụng với 150-200 ml HCl đặc), sục từ từ vào dung dịch NaOH 25% ở điều kiện nhiệt độ từ $0^\circ\text{C} \rightarrow -5^\circ\text{C}$:



+ Xác định lại nồng độ NaClO :

Sau khi điều chế được dung dịch NaClO , tiến hành xác định lại nồng độ của NaClO theo phản ứng :



Lấy chính xác 2 ml NaClO vừa điều chế vào bình tam giác 250 ml có chứa sẵn 50 ml H_2SO_4 0.1 N , cho vào đó 1 g KI , chuẩn lượng I_2 tách ra bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N (với chỉ thị hồ tinh bột), cho đến khi xuất hiện màu xanh, ngừng chuẩn, ghi số ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tiêu tốn.

Đặt :

+ A là số ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tiêu tốn khi chuẩn độ I_2 .

+ 0.1 là nồng độ của dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (N).

+ 2 là thể tích dung dịch NaClO đã lấy(ml).

Nồng độ NaClO tính theo công thức :

$$N_{(\text{NaClO})} = \frac{A.0.1}{2}$$

3, Dung dịch axit hypoclorơ :

Cho 6 ml dung dịch NaClO vào 45 ml nước cất, lắc đều và dùng HCl điều chỉnh pH đạt 6,5 - 7,0. Chuẩn bị dung dịch trong tuần làm việc.

4, Dung dịch axit sunfuric 0.04 N :

Lấy 1.12 ml dung dịch H_2SO_4 ($d = 1.84$ mg/ml), rót từ từ vào 1000 ml H_2O

5, Dung dịch mangan sunfat 0,003 M :

Hoà tan 0,050 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trong 100ml nước cất

6, Dung dịch phenol :

Hoà tan 10g Phenol trong 100 ml nước cất. Chuẩn bị dung dịch trong tuần.

7, Dung dịch natri hidroxit 20% :

Hoà tan 20g NaOH trong 100 ml nước, để nguội.

8, Dung dịch natri hidroxit 1 N :

Hoà tan 40 g NaOH trong 1 lít nước cất.

9, Dung dịch natri hidroxit 6 N :

Hoà tan 240 g NaOH trong 1 lít nước cất.

10, Dung dịch đệm Borat :

Hoà tan 4.75g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ trong 150- 200 ml H_2O , thêm nước cất đến thể tích 500 ml, lắc kỹ. Thêm vào dung dịch mới pha 88 ml dung dịch NaOH 0.1 N, và cuối cùng thêm nước đến thể tích 1 lít.

11, Dung dịch gốc Amoni :

Hoà tan 381,9mg NH_4Cl (đã được sấy khô ở 100°C trong 2 giờ) bằng nước cất và định mức tới vạch mức 1000 ml.

Được dung dịch 100 μg N/ml # 122 μg NH_3 /ml .

12, Dung dịch chuẩn Amoni :

Pha loãng 10,00ml dung dịch gốc Amoni đến 1000 ml bằng nước cất. Được dung dịch 1,00 μg N /ml # 1,22 μg NH_3 /ml . Từ dung dịch này, chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn làm việc trong ngày.

13, Chú ý : lấy mẫu để phân tích cần phải cho vào bình polyetylen hoặc thủy tinh. Mẫu lấy xong cần phân tích càng sớm càng tốt, nếu lưu mẫu cần để ở $2 - 5^\circ\text{C}$. Axít hoá mẫu bằng H_2SO_4 đến pH < 2,0 sẽ giúp cho lưu mẫu tốt. Phải hết sức tránh mẫu đã axít hoá hấp thụ amoniac từ không khí.

IV - Tiến hành xác định

IV.1. Chế hoá mẫu :

Lấy 500ml mẫu phân tích vào cốc 1000 ml, thêm 20ml dung dịch đệm Borat và điều chỉnh pH= 9.5 bằng dung dịch NaOH 6N(dùng máy đo pH kiểm tra), lắc đều dung dịch trong cốc và rót vào bình cất, đậy nắp bình và kiểm tra toàn bộ hệ thống cất, cảm điện và tiến hành cất Amoni, điều chỉnh nhiệt độ cho dịch cất chảy với tốc độ 6-10 ml/phút, phần đầu dẫn dịch cất được cảm ngập trong 50 ml dung dịch H_2SO_4 0.04 N, dung dịch thu được đạt 250 ml thì ngừng cất, làm nguội, trung hoà dịch cất bằng dung dịch NaOH 1N đến pH= 9.5 (dùng máy đo pH kiểm tra), thêm nước đến thể tích 500 ml. Từ dung dịch này, lấy ra 1 phần thể tích xác định để phân tích NH_4^+

IV.2. Xác định Amoni :

Lấy 25 ml dung dịch từ phần cất được vào cốc 50 ml, thêm vào cốc 2 giọt (khoảng 0,1 ml) dung dịch MnSO_4 0.003M. Cho một thanh từ bọc teflon vào cốc và đặt cốc lên máy khuấy từ, cho máy chạy từ từ, thêm 4 ml dung dịch phenol 10%, 4 ml dung dịch NaOH 20% thêm ngay 4 ml dung dịch NaOCl 1N, nhấc cốc ra, để yên 10 - 15 phút, tiến hành đo mật độ quang của phức màu ở bước sóng $\lambda = 630\text{ nm}$.

Đồng thời tiến hành làm mẫu trắng theo các bước như mẫu phân tích.

IV.3. Xây dựng đồ thị chuẩn :

Dùng dung dịch tiêu chuẩn Amoni (1,00 $\mu\text{g N/ml}$ # 1,22 $\mu\text{g NH}_3/\text{ml}$) lập một dãy chuẩn có chứa lượng Amoni lần lượt : 0 - 0.25 - 0.50 - 0.75 - 1.00 - 1.25 - 1.50 - 1.75 - 2.00 - 2.50 μg . Lần lượt thêm các thuốc thử và tiến hành như mẫu phân tích, vẽ đồ thị chuẩn theo giá trị D - $\mu\text{g NH}_4^+$ đo được.

V - Cách tính kết quả

Hàm lượng Amoni được tính theo công thức sau :

$$\text{mg NH}_4^+/\text{l} = \frac{A}{B} \times 1,0588$$

ở đây : A - Lượng Amoni (NH_3) tìm được ở đường chuẩn , μg .

B - Thể tích mẫu lấy để phân tích, ml.

1,0588 - Hệ số chuyển từ $\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4^+$

V - Độ chính xác của phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau :

Số tt	Cấp hàm lượng (mg Amoni/ l)	Sai lệch tuyệt đối (mg) Δ
01	0.01 - 0.02	0.0045
02	0.03 - 0.05	0.0050
03	0.05 - 0.10	0.0075

CỘNG HOÀ X.H.C.N. VIỆT NAM	MẪU NƯỚC TỰ NHIÊN, NƯỚC KHOÁNG	T.C.N. 04- 1 PTN/ 1998
BỘ CÔNG NGHIỆP CỤC ĐỊA CHẤT VÀ KHOÁNG SẢN VIỆT NAM	Phương pháp Quang phổ Plasma(ICP) xác định hàm lượng nguyên tố Crom và Niken	Có hiệu lực từ : 01/7 /1998

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp quang phổ phát xạ Plasma (phương pháp ICP) xác định hàm lượng nguyên tố Crom và Niken từ 0.01- 0.10 mg/l trong mẫu nước tự nhiên(nước ngầm, nước sông, nước hồ) và nước khoáng.

I - Qui định chung

Theo T.C.N. 00 - 1 PTN / 1998 và TCN 01-0 PTHL/94.

II - Bản chất phương pháp

Dung dịch phân tích được phun vào ngọn lửa plasma ở dạng mù . Nhiệt độ ngọn lửa từ 7.000 ° C - 11.000 ° C. Ở nhiệt độ này, tất cả các nguyên tố có mặt trong ngọn lửa đều bị hoá hơi nguyên tử hoá, ion hoá, bị kích thích và phát xạ. Cường độ phát xạ của nguyên tố phụ thuộc vào mật độ của nguyên tố có mặt trong ngọn lửa và phụ thuộc vào nồng độ dung dịch được phun vào ngọn lửa.

Sự phụ thuộc đó được biểu diễn dưới dạng sau : $I_x = a. C^b$

Trong đó :

C - là nồng độ của nguyên tố trong dung dịch

I_x - là cường độ phát xạ của nguyên tố đó

a, b, - là các hằng số được xác định bằng thực nghiệm : đo cường độ phát xạ của nguyên tố phân tích trong dãy dung dịch tiêu chuẩn, dùng phương pháp bình phương tối thiểu xác định được các hằng số a, b.

III - Thiết bị - Hoá chất

III.1. Thiết bị - Dụng cụ chính :

- + , Máy quang phổ PLASMA (ICP) JY-38 S.
- + , Cân phân tích, độ chính xác 2.10^{-4} g.
- + , Tủ sấy 200°C.
- + , Bình khí nén Argon 99.99%.
- + , Micropipet tự động dung tích 5 ml, 10 ml.

III.2. Hoá chất :

- 1, Axit Clohidric (d= 1.19 g/ml).
- 2, Axit Nitric (d= 1.40 g/ml).
- 3, Dung dịch chuẩn quang phổ có độ chuẩn 1000 ppm các nguyên tố Crom, Niken.
- 4, Dung dịch cường thuỷ :

Lấy một thể tích dung dịch HNO_3 ($d=1.40 \text{ g/ml}$) + 3 thể tích dung dịch HCl ($d= 1.19 \text{ g/ml}$)

5, Dung dịch cường thủy 20% : Pha loãng dung dịch (hoá chất 4)

III.3. Các dung dịch làm việc :

+, Dung dịch BLANC, chuẩn bị như sau :

Dùng ống đong lấy 200 ml dung dịch cường thủy (hoá chất 4) cho vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

+, Các dãy dung dịch chuẩn đơn nguyên tố và các nguyên tố cần, chuẩn bị như sau

(Bảng 1) : Dãy dung dịch chuẩn đơn nguyên tố cùng các nguyên tố cần

Loại dung dịch (mg/l)	V lấy (ml)	V ml cường thủy	V ml cường thủy 20%	nồng độ dung dịch (mg/l)	Nồng độ trong mẫu nước (mg/l)
Cr: 173,30	20	5	đến 100	34,68	43,350
Cr: 34,68	50	0	đến 100	17,34	21,660
Cr : 34,68	10	0	đến 100	3,47	4,338
Cr : 3,47	10	0	đến 100	0,347	0,434
Cr : 0,347	10	0	đến 100	0,035	0,044
Cr : 0,035	25	0	đến 100	0,0088	0,011
Ni : 100	20	5	đến 100	20,000	25,000
Ni : 20	50	0	đến 100	10,000	12,500
Ni : 20	10	0	đến 100	2,000	2,500
Ni : 2	10	0	đến 100	0,200	0,250
Ni : 2	5	0	đến 100	0,100	0,125
Ni : 0,2	5	0	đến 100	0,010	0,013
Si : 1000	5	1,25	đến 100	50	62,50
Mn : 1000	2,5	1,25	đến 100	25	31,25
Ba : 1000	5	1,25	đến 100	50	62,50
Zn : 1000	5	1,25	đến 100	50	62,50
Ca : 10.000	10	1,25	đến 100	1000	1250,00
Mg: 1000	50	1.25	đến 100	500	625.00
Cu : 1000	5	1,25	đến 100	50	62,50
Pb : 1000	5	1,25	đến 100	50	62,50
Cd : 1000	5	1,25	đến 100	50	62,50
Co : 1000	5	1,25	đến 100	50	62,50

3. Dung dịch RECALIBRATION (CAL), chuẩn bị như sau :

Dùng pipet lấy những thể tích cần thiết (Theo bảng 2) dung dịch chuẩn gốc các nguyên tố cho vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm 20 ml dung dịch BLANC, thêm nước cất đến vạch, lắc đều.

Bảng 2

Loại dung dịch (mg/l)	Vml lấy	Vml cường thủy	Vml cường thủy 20%	Nồng độ dung dịch (mg/l)	Nồng độ mẫu nước (mg/l)
Cr: 173,3	5	3,75	đến 100	8,670	10,838
Ni : 100	10	3,75	đến 100	10,000	12,500

IV - Tiến hành phân tích**IV.1. Chế hoá mẫu :**

Lấy một lượng mẫu (10-20 ml), axit hoá bằng 5 ml cường thủy và dùng dung dịch cường thủy 20% định mức tới vạch mức 100 ml, lắc kỹ trước khi đo.

IV.2. Các phép đo và tính toán kết quả :**IV.2.1. Chọn bước sóng và điện thế :**

Chọn bước sóng và điện thế thích hợp để đo cường độ phát xạ của Cr và Niken theo bảng 3 :

Bảng 3 :

Nguyên tố	Cr	Ni
Bước sóng (nm)	231,604	267,716
Điện thế (V)	550	650

IV.2.2. Xây dựng hàm số sự phụ thuộc giữa nồng độ nguyên tố cần xác định và cường độ phát xạ :

Đo cường độ phát xạ của các nguyên tố phân tích và nguyên tố cần của các dãy dung dịch chuẩn đơn nguyên tố tại bước sóng và điện thế đã xác định theo thứ tự mẫu đo : BLANC, CAL, dung dịch chuẩn đơn nguyên tố. Sau khi đo xong các dãy dung dịch chuẩn đơn nguyên tố, tiến hành tính toán các hệ số a, b theo phương pháp hồi quy bằng các chức năng của các chương trình đã được cài đặt sẵn trong máy tính.

IV.2.3. Đo mẫu và tính toán hàm lượng :

Lần lượt đo cường độ phát xạ của tất cả các nguyên tố phân tích và các nguyên tố cần trong mẫu phân tích ở bước sóng và điện thế đã xác định như trên theo thứ tự : BLANC, CAL, mẫu chuẩn, mẫu phân tích.

Từ các kết quả đo được, tính toán hàm lượng nguyên tố được tự động thực hiện và in ra giấy theo chương trình cài đặt sẵn trong máy tính.

V - Độ chính xác của phép xác định

Sai lệch lớn nhất giữa hai kết quả xác định song song hoặc đối song không vượt quá giá trị Δ trong bảng sau :

Số tt	Cấp hàm lượng mg Cr/l	Sai lệch tuyệt đối (mg) Δ	Cấp hàm lượng mg Ni/l	Sai lệch tuyệt đối (mg) Δ
01	0.01	0.0035	0.01	0.0035
02	0.02 - 0.05	0.0050	0.02 - 0.05	0.0050
03	0.05 - 0.10	0.0085	0.05 - 0.10	0.0085