

## TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 7986:2018

ISO 11723:2016

### NHIÊN LIỆU KHOÁNG RẮN - XÁC ĐỊNH ASEN VÀ SELEN - PHƯƠNG PHÁP HỖN HỢP ESCHKA VÀ PHÁT SINH HYDRUA

*Solid mineral fuels - Determination of arsenic và selenium - Eschka's mixture and hydride generation method*

#### Lời nói đầu

**TCVN 7986:2018** thay thế TCVN 7986:2008.

**TCVN 7986:2018** hoàn toàn tương đương với ISO 11723:2016.

**TCVN 7986:2018** do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC27 *Nhiên liệu khoáng rắn biên soạn*, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

### NHIÊN LIỆU KHOÁNG RẮN - XÁC ĐỊNH ASEN VÀ SELEN - PHƯƠNG PHÁP HỖN HỢP ESCHKA VÀ PHÁT SINH HYDRUA

*Solid mineral fuels - Determination of arsenic và selenium - Eschka's mixture and hydride generation method*

#### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định asen và selen trong nhiên liệu khoáng rắn, sử dụng hỗn hợp Eschka trong quá trình tro hóa, chiết cặn tro với axit, và sử dụng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử phát sinh hydrua hoặc đo quang phổ huỳnh quang nguyên tử phát sinh hydrua.

CHÚ THÍCH Cũng có thể áp dụng phương pháp này để xác định các chất phân tích bằng quang phổ phát xạ nguyên tử plasma điện cực cảm ứng phát sinh hydrua.

#### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng 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 bản sửa đổi (nếu có).

TCVN 318 (ISO 1170), *Than và cốc - Tính kết quả phân tích trên những cơ sở khác nhau.*

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

TCVN 4919 (ISO 687), *Nhiên liệu khoáng rắn - Cốc - Xác định độ ẩm trong mẫu phân tích chung.*

TCVN 8620-2 (ISO 5068-2), *Than nâu và than non - Xác định hàm lượng ẩm - Phương pháp khối lượng gián tiếp.*

TCVN 11152 (ISO 11722), *Nhiên liệu khoáng rắn - Than đá - Xác định độ ẩm trong mẫu thử phân tích chung bằng phương pháp sấy trong dòng nitơ.*

ISO 5069-2, *Brown coals and lignites - Principles of sampling - Part 2: Sample preparation for determination of moisture content and for general analysis (Than nâu và than non - Nguyên tắc lấy mẫu - Phần 2: Chuẩn bị mẫu để xác định hàm lượng ẩm và để phân tích chung).*

ISO 13909-4, *Hard coal and coke - Mechanical sampling - Part 4: Coal - Preparation of test samples (Than đá và cốc - Lấy mẫu cơ học - Phần 4: Than - Chuẩn bị mẫu thử).*

ISO 13909-6, Hard coal and coke - Mechanical sampling - Part 6: Coke - Preparation of test samples (*Than đá và cốc - Lấy mẫu cơ học - Phần 6: Cốc - Chuẩn bị mẫu thử*).

### 3 Thuật ngữ và định nghĩa

Không có thuật ngữ và định nghĩa được liệt kê trong tiêu chuẩn này

### 4 Nguyên tắc

Đốt một khối lượng mẫu xác định, cùng với hỗn hợp Eschka trong môi trường oxy hóa ở 800 °C để loại bỏ các chất hữu cơ. Sau đó chiết cặn bằng axit clohydric và xác định chất phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử phát sinh hydrua hoặc phương pháp quang phổ huỳnh quang nguyên tử phát sinh hydrua.

### 5 Thuốc thử

**CẢNH BÁO Phải cẩn thận khi tiếp xúc với thuốc thử, vì nhiều thuốc thử có tính độc và ăn mòn.**

Trong quá trình phân tích, nếu không có quy định khác, chỉ dùng hoá chất loại tinh khiết phân tích và chỉ dùng nước loại 1 quy định trong TCVN 4851 (ISO 3696).

**5.1 Hỗn hợp Eschka**, Trộn đều hai phần khối lượng magie oxit với một phần khối lượng natri cacbonat khan.

**5.2 Axit clohydric** ( $\rho_{20}$  1,19 g/ml).

**5.3 Axit nitric** ( $\rho_{20}$  1,42 g/ml).

**5.4 Dung dịch kali iốtua**, 500 g/l. Hòa tan 50 g KI loại hóa chất phân tích (AR) trong nước cất và điều chỉnh thể tích đến 100 ml (để xác định As).

**5.5 Dung dịch natri bohydrua**. Cân 1,50 g natri bohydrua (NaBH<sub>4</sub>) và 0,4 g natri hydroxit (NaOH), cho vào lọ nhựa dung tích 125 ml và thêm 100 ml nước cất. Chuẩn bị mới để sử dụng trong ngày. Cách khác có thể sử dụng các viên nén natri bohydrua bán sẵn trên thị trường.

**5.6 Dung dịch gốc asen** (100 mg/l). Hòa tan 0,132 0 g  $\pm$  0,000 5 g asen trioxit (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tinh khiết 99,9 %, đã sấy ở 110 °C trong 1 h) trong 25 ml dung dịch KOH 20 %. Thêm khoảng 50 ml nước và 20 ml axit clohydric (5.2). Điều chỉnh bằng nước đến 1 L trong bình định mức. Cách khác, hòa tan 0,416 5 g  $\pm$  0,000 5 g natri asenat (Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) trong khoảng 100 ml nước. Thêm 10 ml axit clohydric (5.2) và điều chỉnh bằng nước đến 1 L trong bình định mức.

CHÚ THÍCH Bằng cách khác, có thể sử dụng dung dịch gốc đã được chứng nhận bán sẵn.

**5.7 Pha loãng dung dịch gốc asen** (1 mg/l). Chuyển 5 ml dung dịch gốc asen vào bình định mức 500 ml. Thêm khoảng 100 ml nước và 5 ml axit clohydric (5.2). Điều chỉnh bằng nước đến vạch mức.

**5.8 Chuẩn làm việc asen** (50 µg/l). Chuyển 5 ml dung dịch gốc asen (5.7) vào bình định mức 100 ml. Thêm khoảng 20 ml nước và 1 ml dung dịch axit clohydric (5.2). Điều chỉnh bằng nước đến vạch mức. Chuẩn bị mới để xác định trong ngày.

**5.9 Dung dịch gốc selen** (100 mg/l). Hòa tan 0,100 0 g  $\pm$  0,000 5 nguyên tố selen (tinh khiết 99,9 %) trong cốc có lượng tối thiểu axit nitric. Làm bay hơi đến khô. Thêm 2 ml nước và làm bay hơi đến khô; lặp lại quy trình này hai lần. Thêm 10 ml nước vào cặn và 10 ml axit clohydric (5.2). Gia nhiệt để hòa tan cặn. Sau đó để nguội dung dịch và điều chỉnh thể tích bằng nước đến 1 L trong bình định mức. Hòa tan 0,467 4 g  $\pm$  0,000 5 g natri selenat (Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O) trong khoảng 100 ml nước. Thêm 10 ml axit clohydric (5.2) và điều chỉnh bằng nước đến 1 L trong bình định mức.

CHÚ THÍCH Bằng cách khác, có thể sử dụng dung dịch gốc đã được chứng nhận bán sẵn.

**5.10 Pha loãng dung dịch gốc selen** (1 mg/l). Chuyển 5 ml dung dịch gốc selen (5.9) vào bình định mức 500 ml. Thêm khoảng 100 ml nước và 5 ml axit clohydric (5.2). Điều chỉnh bằng nước đến

vạch mức.

**5.11 Chuẩn làm việc selen** (50 µg/l). Chuyển 5 ml dung dịch gốc selen loãng (5.10) vào bình định mức 100 ml. Thêm khoảng 20 ml nước và 1 ml axit clohydric (5.2). Điều chỉnh bằng nước đến vạch mức. Chuẩn bị mới để xác định trong ngày.

## 6 Thiết bị, dụng cụ

**6.1 Cân**, có khả năng cân chính xác đến 0,1 mg.

**6.2 Chén**, chén silica nông có dung tích khoảng 25 ml.

**6.3 Tấm silica**, dày 6 mm, có thể trượt dễ dàng trong lò múp.

**6.4 Lò múp**, có khả năng gia nhiệt từ nhiệt độ môi trường lên 800 °C trong 2 h.

**6.5 Chai nhựa**, cổ rộng, dung tích 60 ml (có thể hấp được) có nút ren.

**6.6 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử hoặc máy quang phổ huỳnh quang nguyên tử**, tương thích với thiết bị phát sinh hydrua.

Để giảm thiểu khả năng gây bẩn, làm sạch mọi dụng cụ phòng thí nghiệm bằng HCl loãng (1 + 10).

## 7 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử là mẫu để phân tích chung được chuẩn bị theo ISO 5069-2, ISO 13909-4 hoặc ISO 13909-6 tùy mục đích thử nghiệm. Hàm lượng ẩm của mẫu phải đảm bảo cân bằng với độ ẩm phòng thí nghiệm. Nếu cần, rải mẫu thành lớp mỏng trong thời gian ngắn nhất để hàm lượng ẩm đạt xấp xỉ cân bằng với độ ẩm của phòng thử nghiệm.

Trước khi xác định, trộn đều mẫu thử đã cân bằng.

Nếu kết quả tính được khác so với kết quả trên cơ sở phân tích như “khô không khí” (xem điều 9), sử dụng phần còn lại của mẫu thử xác định hàm lượng ẩm theo phương pháp mô tả trong TCVN 8620 (ISO 5068), TCVN 11152 (ISO 11722) hoặc TCVN 4919 (ISO 687).

## 8 Cách tiến hành

### 8.1 Phép xác định trắng

Phép xác định trắng có thể tiến hành tại cùng một thời gian và trong cùng điều kiện như phép xác định thực, nhưng không có mẫu thử.

### 8.2 Chuẩn bị dung dịch thử

Tiến hành lặp lại quy trình sau.

Cân khoảng 0,5 g chính xác đến 0,000 1 g, phần mẫu thử và trộn đều với 0,8 g hỗn hợp Eschka (5.1) trong chén (6.2) gõ nhẹ chén và cho phủ lên 0,2 g hỗn hợp Eschka.

Đặt chén đá có mẫu trên tấm silica nguội (6.3). Cho vào lò múp nguội (6.4) và nung đều đến nhiệt độ 800 °C trong 2 h. Sau đó tiếp tục duy trì nhiệt độ này trong 2 h.

Lấy tấm silica và chén ra khỏi lò và để nguội.

Chuyển phần trong chén vào chai nhựa (6.5). Rửa cặn bám vào lọ bằng 5 ml đến 10 ml nước (cách khác cho vào cốc 100 ml).

Thêm 10 ml axit clohydric (5.2) vào chén và đun nhẹ trên tấm gia nhiệt. Chuyển vào chai (hoặc cốc). Rửa chén bằng 5 ml nước và chuyển nước rửa vào chai (cách khác cho vào cốc). Lắc nhẹ đến khi quá trình không còn sinh ra cacbon dioxit.

**CẢNH BÁO Phải cẩn thận khi thêm axit clohydric vì phản ứng với hỗn hợp Eschka có tỏa nhiệt và giải phóng cacbon dioxit.**

Sau đó để nguội chai và điều chỉnh khối lượng dung dịch đến 50,0 g bằng nước (cách khác chuyển

dung dịch từ cốc vào bình định mức 50 ml và pha đến vạch mức).

### 8.3 Dung dịch chuẩn để hiệu chuẩn

Cho thêm 1 g hỗn hợp Eschka (5.1) vào bốn chai nhựa (6.5) (cách khác cho vào cốc). Cho thêm khoảng 10 ml nước và 20 ml axit clohydric (5.2) để hòa tan hỗn hợp Eschka.

Sau đó để nguội dung dịch. Điều chỉnh khối lượng dung dịch một đến 50,0 g (cách khác chuyển dung dịch vào bình định mức 50 ml và điều chỉnh bằng nước đến vạch mức). Đây là phép hiệu chuẩn trắng. Lần lượt thêm 1,00 ml, 2,00 ml và 3,00 ml  $\pm$  0,02 ml chuẩn làm việc (5.8) hoặc (5.11) tương ứng vào các chai khác (hoặc bình). Điều chỉnh khối lượng dung dịch đến 50,0 g (cách khác dùng 50 ml). Các dung dịch chuẩn để hiệu chuẩn này là 1  $\mu$ g/kg, 2  $\mu$ g/kg và 3  $\mu$ g/kg (hoặc  $\mu$ g/l).

### 8.4 Chuẩn bị phép đo

#### 8.4.1 Quy định chung

Chuẩn bị dung dịch theo 8.4.2 và 8.4.3.

#### 8.4.2 Asen

Dùng pipet lấy 10 ml của mỗi dung dịch chuẩn hiệu chuẩn và dung dịch thử, kể cả mẫu trắng, cho vào các lọ nhựa riêng biệt có dung tích khoảng 30 ml.

Thêm 5 ml axit clohydric (5.2) vào từng lọ.

Thêm 0,5 ml dung dịch kali iot (5.4) vào từng lọ và để yên khoảng 20 min.

#### 8.4.3 Selen

Dùng pipet lấy 10 ml mỗi dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch thử, kể cả mẫu trắng, cho vào cốc cao thành hoặc ống thử có dung tích 25 ml đến 50 ml. Thêm 5 ml HCl. Gia nhiệt ở 90 °C trong khoảng từ 15 min đến 20 min để khử selenat thành selenit.

Không làm sôi hoặc gia nhiệt dung dịch trong cốc hoặc ống thử lâu hơn 20 min để khử selenit thành nguyên tố selen. Hiệu quả của quá trình khử có thể được đánh giá bằng việc khử natri selenat chuẩn hiệu chuẩn và so sánh kết quả với chất chuẩn không khử được điều chế từ natri selenit.

Để nguội dung dịch và điều chỉnh thể tích đến giá trị ban đầu, 15 ml.

## 9 Xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử hoặc huỳnh quang nguyên tử sau khi phát sinh hydrua

Máy quang phổ và thiết bị phát sinh hydrua được chuẩn bị theo hướng dẫn của nhà chế tạo. Xác định asen tại bước sóng 193,7 nm và selen tại bước sóng 196,0 nm.

CHÚ THÍCH 1 Không quy định các điều kiện hoạt động của thiết bị vì các thiết bị mua sẵn khác nhau và phù hợp theo các phương pháp nguyên tử hóa và phát sinh hydrua.

CHÚ THÍCH 2 Cách khác, sử dụng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử hoặc máy quang phổ huỳnh quang nguyên tử, có thể sử dụng máy quang phổ phát xạ nguyên tử plasma điện cực cảm ứng, có trang bị thiết bị phát sinh hydrua.

Chuyển dung dịch đã chuẩn bị (8.4) vào thiết bị phát sinh hydrua, thêm một lượng dung dịch natri bohydrua (5.5) hoặc một viên natri bohydrua và chuyển hydrua đã phát sinh của chất phân tích vào trong dụng cụ phát sinh nguyên tử trong đường quang của máy đo quang phổ. Ghi lại tín hiệu hấp thụ hoặc huỳnh quang (chiều cao pic hoặc diện tích pic).

Lặp lại quy trình xác định đối với mọi dung dịch trắng, dung dịch chuẩn hiệu chuẩn và dung dịch thử.

Nếu số đọc của bất kỳ dung dịch thử nào là cao hơn dung dịch chuẩn hiệu chuẩn cao nhất, thì sau đó dung dịch thử phải được pha loãng với dung dịch thử trắng và đo lại, tại cùng một thời điểm ghi lại hệ số pha loãng.

Từ các số đọc thu được từ dung dịch chuẩn hiệu chuẩn, xây dựng đường chuẩn của nồng độ chất phân tích, tính bằng µg/kg hoặc µg/l, theo các số đọc trên thiết bị (chiều cao pic hoặc diện tích pic). Nồng độ asen hoặc selen trong mẫu dung dịch thử thu được từ đường chuẩn.

Sử dụng đường chuẩn đã xây dựng, chuyển đổi số đọc thu được từ dung dịch thử và dung dịch thử trắng thành nồng độ dung dịch thử tính bằng µg/kg hoặc µg/l.

## 10 Biểu thị kết quả

Nồng độ As và Se trong mẫu, biểu thị bằng µg/g, tính theo công thức sau:

$$\text{As trong mẫu} = \frac{C_{As} - B_{As}}{10^3} \times \frac{50}{m} \times \frac{F}{1}$$

$$\text{Se trong mẫu} = \frac{C_{Se} - B_{Se}}{10^3} \times \frac{50}{m} \times \frac{F}{1}$$

trong đó

$C_{As}$  là nồng độ As trong dung dịch thử, tính bằng µg/kg hoặc µg/l;

$B_{As}$  là nồng độ As trong dung dịch thử trắng, tính bằng µg/kg hoặc µg/l;

$C_{Se}$  là nồng độ Se trong dung dịch thử, tính bằng µg/kg hoặc µg/l;

$B_{Se}$  là nồng độ Se trong dung dịch thử trắng, tính bằng µg/kg hoặc µg/l;

$m$  là khối lượng mẫu, tính bằng gam;

$F$  là hệ số pha loãng, nếu sử dụng.

Báo cáo kết quả là giá trị trung bình của các phép xác định hai lần lặp lại, chính xác đến 0,1 µg/g trên cơ sở phân tích, cũng như hàm lượng ẩm của mẫu đã phân tích.

## 11 Độ chụm

### 11.1 Độ lặp lại

Kết quả của các phép xác định hai lần lặp lại thực hiện tại các thời điểm khác nhau, trong cùng một phòng thí nghiệm, do cùng một người thao tác, trên cùng một thiết bị, trên các phần mẫu thử đại diện lấy từ cùng một mẫu phân tích, không được chênh nhau quá giá trị nêu trong Bảng 1.

**Bảng 1 - Số liệu về độ chụm đối với asen và selen**

Nồng độ µg/g	Độ lặp lại	Độ tái lập
< 1	0,1 µg/g	0,2 µg/g
≥ 1	10 % tương đối	20 % tương đối

### 11.2 Sự chênh lệch tới hạn của độ tái lập

Giá trị trung bình các kết quả của các phép xác định hai lần lặp lại thực hiện trong từng phòng của hai phòng thí nghiệm khác nhau trên các phần mẫu đại diện lấy từ cùng một mẫu sau lần cuối cùng chia mẫu, không được chênh nhau quá các giá trị nêu trong Bảng 1.

## 12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các nội dung sau:

- nhận dạng mẫu thử;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;

- c) ngày, tháng tiến hành phép thử;
- d) kết quả và phương pháp biểu thị kết quả.