

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.130 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 2/9
---	----------------------------------	---

A. TỔNG QUAN

I. Phạm vi áp dụng.

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định kim loại Arsen (As), Cadimi (Cd), Chì (Pb), Thủy ngân (Hg), Antimon (Sb), Đồng (Cu), Kẽm (Zn), Selen (Se), Sắt (Fe), Mangan (Mn), Canxi (Ca), Magie (Mg), Kali (K), Natri (Na) trong sữa bằng kỹ thuật phá mẫu ướt (ICP-MS).

STT	Kim loại	LOD, mg/kg	LOQ, mg/kg
1	As	0.05	0.15
2	Cd	0.05	0.15
3	Hg	0.01	0.03
4	Pb	0.02	0.06
5	Se	0.05	0.15
6	Cu	0.3	0.9
7	Fe	0.7	2.1
8	Mn	0.3	0.9
9	Zn	0.4	1.2
10	Na	25	75
11	K	25	75
12	Mg	25	75
13	Ca	25	75

II. Tài liệu tham khảo.

- ✓ Tiêu chuẩn này được xây dựng theo: *AOAC official method AOAC 986.15-993.14*
- ✓ Tham khảo chéo: *SMEWW 3125 (Mã số: HD.TN.019)*

III. Nguyên tắc.

Mẫu sau khi được phân hủy trong HNO_3 và H_2O_2 đậm đặc (hệ kín) sẽ được định lượng trên ICP-MS.

VI. Thông tin an toàn phòng thí nghiệm.

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.130 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 3/9
---	--	---

- ✓ Các phương pháp an toàn phòng thí nghiệm cần phải được thực hiện nghiêm ngặt như sử dụng áo blouse, tủ hút, găng tay, khẩu trang, kính bảo hộ lao động khi cần thiết.
- ✓ Các hoá chất thải phải được thu gom vào các bình chứa riêng biệt, cụ thể và có dán nhãn nhận biết.

B. PHÂN TÍCH

I. Thiết bị và dụng cụ phân tích.

1. Thiết bị cơ bản.

- Bình định mức 25 mL
- Ống Teflon 75 mL
- ống ly tâm 15 mL, 50 mL
- Hệ phá mẫu Hotblock 36 cell, 200°C
- Giấy lọc Whatman no.41
- Cân phân tích chính xác đến 0.01 g.
- Tủ hút hơi acid.

Các dụng cụ trước khi sử dụng phải được rửa bằng dung dịch axit 2%, sau đó rửa lại nhiều lần bằng nước cất khử ion và để khô tự nhiên.

2. Thiết bị phân tích

- Hệ thống ICP-MS ELAN DRC-e, PerkinElmer, Canada
- Phần mềm điều khiển: Elan version 3.4 hotfix 1
- Hệ tiêm mẫu tự động Auto sampler AS 93plus
- Bơm nhu động tích hợp, Superia, USA
- Dây dẫn mẫu silicon (black – black coded), Analytical West, US

II. Hoá chất và chất chuẩn.

1. Hoá chất.

- HNO₃ đậm đặc
- H₂O₂ 30 %, loại tinh khiết phân tích
- Nước cất khử ion
- Khí Argon 99.999%.

2. Chất chuẩn.

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.130 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 4/9
---	----------------------------------	---

- Các dung dịch chuẩn kim loại 26 chất (Al, Cr, Mn, Cu, Fe, Zn, Na, Mg, Ca...): 100 mg/L, K 1000 mg/L
- Dung dịch chuẩn hỗn hợp kim loại Ca, Mg, K, Na: 10000 mg/L
- Dung dịch chuẩn Hg (HCl 3%): 1000 mg/L

Lưu ý: các dung dịch chuẩn có thể pha loãng theo thể tích hoặc khối lượng (sử dụng cân, khi tỉ trọng của dung dịch trước và sau pha loãng là như nhau)

- Dung dịch chuẩn hỗn hợp kim loại 26 chất As, Pb, Zn, Cu... (HNO₃ 2%): 100mg/L
- Dung dịch chuẩn trung gian 10 mg/L: Cân 5.0 g dung dịch chuẩn gốc 100 mg/L vào ống ly tâm 50ml, định mức lên 50 g bằng HNO₃ 2%.
- Dung dịch chuẩn trung gian 1mg /L: Cân 0.5 g dung dịch chuẩn gốc 100 mg/L vào ống ly tâm 50 mL, định mức lên 50 g bằng HNO₃ 2%.
- Dung dịch chuẩn làm việc 26 chất được pha theo bảng sau:

Stt	$m_{std\ hỗn\ hợp}, g$	$m_{định\ mức}, g$	$C_{std}, \mu g/L$
1	0.10	50	2.0
2	0.25	50	5.0
3	0.50	50	10.0
4	1.25	50	25.0

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.130 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 5/9
--	--	---

5	2.5	50	50.0
6	5.0	50	100.0
7	10.0	50	200.0

- Dung dịch chuẩn Hg (HNO₃ 10%):) : 1000 mg/L
- Dung dịch chuẩn Hg trung gian 10 mg/L: cân 0.5 g dung dịch chuẩn gốc 1000 mg/L vào ống ly tâm thủy tinh 50 mL, định mức lên 50 g bằng HNO₃ 2%.
- Dung dịch chuẩn Hg trung gian 1 mg/L: cân 5 g dung dịch chuẩn gốc 10 mg/L vào ống ly tâm thủy tinh 50ml, định mức lên 50 g bằng HNO₃ 2%.
- Từ các dung dịch chuẩn gốc và trung gian, tiến hành pha loãng trong dung dịch axit HNO₃ 2% để được các dung dịch chuẩn làm việc Hg có nồng độ từ 2-200 **µg/L**.

Stt	m _{std Hg} , g	m _{định mức} , g	C _{std} , µg/L
1	0.10	50	2
2	0.25	50	5
3	0.50	50	10
4	1.25	50	25
5	2.5	50	50
6	5.0	50	100
7	10	50	200

- Dung dịch chuẩn đơn Ca, Mg, K, Na (HNO₃ 2%):) : 10000 mg/L
- Dung dịch chuẩn hỗn hợp trung gian 100 mg/L: rút 0.5 mL dung dịch chuẩn gốc 10000 mg/L Ca, Mg, K, Na vào bình định mức 50ml, định mức lên vạch bằng HNO₃ 2%.
- Từ dung dịch chuẩn trung gian, tiến hành pha loãng trong dung dịch axit HNO₃ 2% để được các dung dịch chuẩn làm việc có nồng độ từ 0.5 -50 **mg/L**.

Stt	m _{std trung gian} , g	m _{định mức} , g	C _{std} , mg/L
1	0.25	50	0.50
2	0.626	50	1.25

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.130 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 6/9
---	----------------------------------	---

3	1.25	50	2.50
4	2.5	50	5.00
5	5.0	50	10.00
6	12.5	50	25.0
7	25.0	50	50.0

III. Kiểm soát QA/QC.

Trong mỗi đợt phân tích, nhân viên phân tích thực hiện các mẫu sau để kiểm soát chất lượng phân tích.

- Mẫu Blank hóa chất: thực hiện song song với mẫu phân tích.
- Mẫu Blank matrix: Mẫu blank phù hợp với nền mẫu phân tích.
- Mẫu QC phòng thí nghiệm do trưởng nhóm quyết định.

VI. xử lý mẫu.

1. Chuẩn bị mẫu.

Đồng nhất và bảo quản mẫu theo hướng dẫn thí nghiệm “HD.KT.022” mục 4.3

2. Phương pháp tiến hành.

Cân chính xác khoảng 1.0 g mẫu vào hệ bom teflon, thêm vào 5 mL HNO₃, 2mL H₂O₂ đầy nắp. Đặt hệ vào lò, nung ở 150°C (không được nung hệ Teflon vượt quá 250°C) trong 2 giờ, lấy ra, để nguội. Dùng pasteur pipet chuyển mẫu ra bình định mức 10 mL. Tráng bình Teflon nhiều lần bằng nước cất khử ion và chuyển vào bình định mức, định mức đến vạch bằng nước cất. Lọc mẫu vào ống nhựa 15 mL và phân tích trên ICP-MS. Pha loãng mẫu nếu cần. thực hiện mẫu trắng song song.

Thực hiện mẫu Blank song song.

V. Phân tích

1. Thông số thiết bị:

timing parameteres		Manual settings	
Sweeps/Reading	10	Plasma flow	15 L/min

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.130 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 7/9
---	---	---

Reading per Replicates	1	Nebulizer flow	1.1 L/min
Number of Replicates	6	RF-power	1200 - 1400 Watts
Settling time	Normal		
Scan Mode	Peak Hopping		
Dwell Time	100 ms		
Signal Processing		Liquid uptake and washout settings	
Detector Mode	Dual	Sample uptake	1.3 mL/min at 12 rpm
Measurement Units	Cps	Sample flush	25s
Autolens	On	Sample flush speed	48 rpm
Spectral Peak processing	Average	Read delay	10s
Signal Peak Processing	Maximum	Delay and analysis speed	26 rpm
Blank Subtractions	After internal standard	Wash time	35s
Baseline Readings	0	Wash speed	48 rpm
Smoothing	Yes, factor 5		

analytes	isotopes	Internal standard	Interferences		Corrections
			background molecular ions	matrix molecular ions	
Na	23		ArNH ⁺		
Mg	24			81BrO ⁺	
K	39				
Ca	43			37ArCl ⁺	
Fe	54			37ClO ⁺	
Mn	55		CN ⁺		
Cu	63				
Zn	66				

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.130 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 8/9
---	----------------------------------	---

As	75				
Cd	114				
Hg	202				
Pb	208				
Se	82				

2. Trình tự của quá trình tiêm mẫu trên thiết bị phân tích.

- Rửa hệ thống với dung dịch acid HNO₃ 2 % trong khoảng 10 phút
- Tiêm mẫu trắng đường chuẩn, acid HNO₃ 2%
- Chạy đường chuẩn từ thấp đến cao gồm các nguyên tố cần phân tích
- Rửa lại hệ thống với acid HNO₃ 2%
- Tiêm chuẩn kiểm tra, sử dụng 2 điểm giữa đường chuẩn
- Tiêm dung dịch rửa hệ thống, acid HNO₃ 2%
- Tiêm mẫu trắng phương pháp
- Tiêm mẫu phân tích
- Tiêm mẫu thêm chuẩn
- Tiêm chuẩn kiểm tra sau 10 mẫu phân tích trong sequence
- Sau khi kết thúc sequence chạy máy, rửa lại hệ thống với dung dịch HNO₃ 2%.

C. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ.

Kết quả được tính theo công thức sau:

$$C = \frac{C_0 \times V_{dm} \times f}{m}$$

- C : Hàm lượng của kim loại trong mẫu, (mg/kg hoặc $\mu\text{g/kg}$)
- C_0 : nồng độ chất phân tích dựa trên đường chuẩn, (mg/L hoặc $\mu\text{g/L}$)
- V_{dm} : Thể tích định mức, mL
- m : khối lượng cân, g
- f : hệ số pha loãng (nếu có)

D. KIỂM SOÁT DỮ LIỆU QA/QC

<p>CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ</p>	<p>HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH</p>	<p>Mã số: HD.TN.130 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 9/9</p>
--	---	---

- Đường chuẩn phải có độ tuyến tính tốt (ít nhất là 05 điểm chuẩn), hệ số tương quan hồi qui tuyến tính (R^2) phải lớn hơn hoặc bằng 0.998.
- Độ lệch của các dung dịch chuẩn tiêm xen kẽ giữa các mẫu phân tích không vượt quá ± 10 % giá trị thật.
- Mẫu lặp lại được thực hiện ít nhất 1 lần cho một lô mẫu (≤ 20 mẫu). Độ lệch tương đối giữa hai mẫu lặp lại không quá ± 10 %.
- Mẫu QC RM phòng thí nghiệm: nồng độ nằm trong giới hạn biểu đồ kiểm soát (control chart)

E. BÁO CÁO KẾT QUẢ.

Kết quả báo cáo phân tích được ghi nhận lại trong biểu mẫu BM.15.04a, BM.15.06