

Nhân viên biên soạn	Nhân viên xem xét	Nhân viên phê duyệt
Trần Minh Thứ	Trần Thái Vũ	Trần Thái Vũ

STT	Vị trí	Nội dung sửa đổi	Ngày sửa đổi
1		Thay đổi format SOP	29/12/2017

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.131 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 2/10
---	----------------------------------	--

## A. TỔNG QUAN

### I. Phạm vi áp dụng.

Quy trình này được sử dụng để xác định kim loại (As, Pb, Cd, Hg, Tl, Sb, Be, Ba, Ag, Co, Ni, Se, Va, Zn, Cr, Mo) trong chất thải nguy hại bằng phương pháp ngâm chiết, định lượng trên ICP/MS.

STT	Kim loại	LOD, mg/L	LOQ, mg/L
1	As	0.01	0.03
2	Pb	0.01	0.03
3	Cd	0.01	0.03
4	Hg	0.01	0.03
5	Tl	0.05	0.15
6	Sb	0.01	0.03
7	Be	0.01	0.03
8	Ba	0.05	0.15
9	Ag	0.05	0.15
10	Co	0.05	0.15
11	Ni	0.05	0.15
12	Se	0.05	0.15
13	V	0.10	0.3
14	Zn	0.10	0.3
15	Cr	0.10	0.3
16	Mo	0.10	0.3

### II. Tài liệu tham khảo.

- ✓ Tiêu chuẩn này được xây dựng theo: EPA Method 1311/ASTM D5233
- ✓ Tham khảo chéo: SMEWW 3125 (Mã số: HD.TN.019)

### III. Nguyên tắc.

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	<b>HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH</b>	Mã số: HD.TN.131 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 3/10
---	--	--

Phương pháp này dựa trên sự tách chiết kim loại ra khỏi bùn thải bằng dịch chiết phù hợp (sao cho tỉ lệ dịch chiết với mẫu =20:1) trong 18±2h (tốc độ quay 30 vòng/ phút). Gạn lấy dịch chiết, ly tâm, lọc lấy dịch lọc, acid hóa và phân tích trên ICP/MS.

## **VI. Thông tin an toàn phòng thí nghiệm.**

- ✓ 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.**

- Ống ly tâm 15 mL
- Bếp điện, 200°C
- Becher 250ml
- Thiết bị lắc chiết trong 18h
- Bình nhựa có nắp 1000 mL

*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.**

- HNO<sub>3</sub> đậm đặc
- Nước cất khử ion
- Dung dịch chuẩn các kim loại 26 chất: 1000 mg/L.
- Dung dịch HNO<sub>3</sub> 2%: Thêm 20 mL HNO<sub>3</sub> đậm đặc vào bình định mức 1 lít nước cất khử ion.

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.131 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 4/10
---	----------------------------------	--

- NaOH loại tinh khiết phân tích
- CH<sub>3</sub>COOH loại tinh khiết phân tích

## 2. Chất chuẩn.

- Dung dịch chuẩn 26e chất: 100 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)

Từ các dung dịch chuẩn gốc, tiến hành pha loãng trong dung dịch ngâm chiết để được các dung dịch chuẩn có nồng độ từ 5-500 µg/L.

Dung dịch chuẩn trung gian 1 mg/L: Rút 0.5 mL dung dịch chuẩn gốc 100 mg/L vào bình 50 mL, định mức đến vạch HNO<sub>3</sub> 5 %

Các dung dịch chuẩn làm việc:

Stt	Thể tích dung dịch chuẩn trung gian 1 mg/L, mL	Thể tích định mức, mL	Nồng độ chuẩn, µg/L
1	0.25	50	5
2	0.5	50	10
3	1.25	50	25
4	2.5	50	50
5	5	50	100
6	10	50	200
7	25	50	500

## 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 Spike: spike trên dịch chiết ít nhất một trong các nồng độ sau 0.1, 0.5, 1 ppm.

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.131 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 5/10
---	----------------------------------	--

## 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

#### ☛ pH: ASTM D 4980

- Trước hết phải kiểm tra máy đo pH bằng các dung dịch chuẩn (pH= 4, 7, 10) và calibrate máy nếu cần. Cân  $10 \pm 0.1$ g đất vào becher sau đó thêm 100ml nước để được dung dịch 10% (w/v), dùng thìa thủy tinh khuấy cho đều, để lắng, lấy phần dung dịch đem đo pH, chỉ đọc giá trị pH khi thấy số không còn thay đổi nữa.

#### ☛ Kết quả

☛ Kim  
EPA

Mã số mẫu	pH	Ghi chú

Loại:  
Method

#### 1311/ASTM D 5233

##### a. Chiết mẫu theo EPA Method 1311/ASTM D5233

#### ☛ Pha hóa chất:

-Dịch chiết 1: Thêm 5.7 mL axit acetic và 64.3 mL NaOH 1N vào 500 mL nước, sau đó định mức đến 1L bằng nước cất (pH=4.93  $\pm$  0.05)

-Dịch chiết 2: Thêm 5.7 mL axit acetic vào 500 mL nước, sau đó định mức đến 1L bằng nước cất.

#### ☛ Chọn dịch chiết:

Cân 5 g mẫu đất vào erlen 250 mL, thêm vào 96.5 mL nước, khuấy từ trong 5 phút, đo pH (pH1)

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.131 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 6/10
---	----------------------------------	--

- Nếu pH > 5, thêm vào 3.5 mL HCl 1N, dùng mặt kính đồng hồ đầy erlen, đun nhẹ ở 50°C trong 10 phút, để nguội, đo pH (pH2). Nếu pH < 5, sử dụng dịch chiết số 1. Ngược lại, nếu pH > 5 thì sử dụng dịch chiết số 2.

- Nếu pH < 5 thì sử dụng dịch chiết số 1.

Mã số mẫu	pH1	pH2	Dịch chiết chọn
			Dịch chiết_____
			Dịch chiết_____
			Dịch chiết_____
			Dịch chiết_____

**o Chiết mẫu:**

Cân khoảng 50.0 g ± 0.5 g đất, thêm vào 1000 mL dịch chiết (sao cho tỉ lệ đất:dịch chiết=1:20), cho vào bình cầu 1 lít, quay trong 18±2h (tốc độ 30 vòng/phút). Gạn lấy dịch chiết, ly tâm, lọc lấy dịch lọc.

Nếu chất thải có ít hơn 0.5 % hàm lượng chất rắn khô. Lọc lấy phần nước phân tích kim loại theo mục b. không cần ngâm chiết lượng chất rắn bị giữ lại

Nếu chất thải có ít nhất 0.5% hàm lượng chất rắn khô:

- Lượng chất rắn được tách khỏi lượng chất lỏng bằng việc lọc qua màng lọc sợi thủy tinh 0,6 - 0,8 µm; lượng chất lỏng tách ra được bảo quản để phân tích sau.

- Lượng chất rắn (có thể cần xử lý cơ học như băm, cắt, nghiền... để đảm bảo toàn bộ lượng chất rắn được lọt qua sàng có kích thước mắt không vượt quá 9,5 mm) được ngâm chiết bằng dung dịch ngâm chiết có tính axit (được pha chế từ CH<sub>3</sub>COOH, nước và có thể bổ sung NaOH để đạt giá trị pH 4,93 ± 0,05 hoặc 2,88 ± 0,05 tùy theo loại thành phần nguy hại cần phân tích) có khối lượng gấp 20 lần khối lượng chất rắn trong khoảng thời gian 18 ± 2h;

- Nếu tương thích, lượng chất lỏng tách ra ban đầu được trộn với dung dịch sau ngâm chiết lượng chất rắn để phân tích một lần; nếu không tương thích thì được phân tích riêng và kết hợp giá trị trung bình theo công thức sau:

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.131 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 7/10
---	----------------------------------	--

$$C_{tb} = \frac{(V_l \cdot C_l + V_{nc} \cdot C_{nc})}{(V_l + V_{nc})}$$

Trong đó:

- +  $C_{tb}$  (mg/l) là nồng độ ngậm chiết trung bình của một thành phần nguy hại trong mẫu chất thải;
- +  $V_l$  (l) là thể tích lượng chất lỏng tách ra ban đầu;
- +  $C_l$  (mg/l) là nồng độ thành phần nguy hại trong lượng chất lỏng tách ra ban đầu;
- +  $V_{nc}$  (l) là thể tích dung dịch sau ngậm chiết;
- +  $C_{nc}$  (mg/l) là nồng độ thành phần nguy hại trong dung dịch sau ngậm chiết.

#### **b. Xác định kim loại (SMEWW3125)**

Mẫu trong suốt: Axít hóa mẫu (2%) bằng HNO<sub>3</sub> đậm đặc, phân tích trực tiếp trên ICP-MS. Pha loãng mẫu nếu cần.

Mẫu có các chất lơ lửng:

Rút 50 mL dịch chiết mẫu cho vào beaker 250 mL, thêm vào 10-15 mL HNO<sub>3</sub> 50%. Dùng mặt kính đồng hồ đáy beaker, đun nhẹ ở 95°C kết hợp khuấy từ trong 10-15 phút. Sau đó để mẫu nguội, thêm vào 5 mL HNO<sub>3</sub> đậm đặc, đáy nắp, đun nhẹ ở 95°C kết hợp khuấy từ trong 30 phút.

Mở nắp kính và đun bay hơi còn khoảng 5 mL (không được để cạn mẫu). Sau khi để mẫu nguội, cho vào 2 mL nước và 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, đáy nắp, đun nhẹ từ từ đến khi hết sủi bọt. Để mẫu nguội, thêm vào 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (x3), đun nhẹ. Thêm vào khoảng 5-10 mL nước, đun nhẹ. Để mẫu nguội, lọc mẫu vào bình định mức 50 mL. Phân tích mẫu trên ICP-MS. Pha loãng mẫu nếu cần.

Thực hiện mẫu trắng song song.

#### **V. Phân tích**

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	<b>HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH</b>	Mã số: HD.TN.131 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: <b>8/10</b>
---	--	---

1. Thông số thiết bị:

timing parameteres		Manual settings	
Sweeps/Reading	10	Plasma flow	15 L/min
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	Dalay and analysis speed	26 rpm
Blank Subtractions	After internal stadard	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	
As	75				
Pb	208				
Cd	111				
Hg	202				
Tl	205				



CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.131 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: 9/10
---	----------------------------------	--

Sb	121				
Be	9				
Ba	137				
Ag	108				
Co	59				
Ni	60				
Se	82				
V	51				
Zn	66				
Cr	52				
Mo	98				

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

- Rửa hệ thống với dung dịch acid HNO<sub>3</sub> 2 % trong khoảng 10 phút
- Tiêm mẫu trắng đường chuẩn, acid HNO<sub>3</sub> 2%
- Chạy đường chuẩn từ thấp đến cao gồm các nguyên tố cần phân tích
- Rửa lại hệ thống với acid HNO<sub>3</sub> 2%
- Tiêm chuẩn kiểm tra, sử dụng 2 điểm giữa đường chuẩn
- Tiêm dung dịch rửa hệ thống, acid HNO<sub>3</sub> 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 HNO<sub>3</sub> 2%.

## C. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ.

Kết quả được tính theo công thức sau:

$$C_{mẫu}(mg/L) = \frac{C_0 * f}{1000}$$

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.131 Ngày ban hành: 02 Lần ban hành: 29/12/2017 Trang: <b>10/10</b>
---	----------------------------------	--

- $C_0$ : nồng độ chất phân tích dựa trên đường chuẩn, mg/L
- $f$ : hệ số pha loãng (nếu có)

#### D. KIỂM SOÁT DỮ LIỆU QA/QC

- 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  $\pm 10$  % giá trị thật.
- Mẫu lặp lại được thực hiện ít nhất 1 lần cho một lô mẫu ( $\leq 20$  mẫu). Độ lệch tương đối giữa hai mẫu lặp lại không quá  $\pm 10$  %.
- Mẫu QC spike: hiệu suất thu hồi nằm trong khoảng 80-110 %.

#### E. BÁO CÁO KẾT QUẢ.

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