**XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG 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 – ICP/MS**

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

**THEO DÕI SỬA ĐỔI TÀI LIỆU**

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

1. **TỔNG QUAN**
2. **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 |

1. **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)*

1. **Nguyên tắc.**

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.

1. **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.

1. **PHÂN TÍCH**
2. **Thiết bị và dụng cụ phân tích.**
3. Thiết bị cơ bản.

* ống ly tâm 15 mL
* Bếp điện, 2000C
* 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 axít 2%, sau đó rửa lại nhiều lần bằng nước cất khử ion và để khô tự nhiên.*

1. Thiết bị phân tích

* Hệ thống ICP-MS ELAN DRC-e, PerkinElmer,Canada
* Phần mềm điểu 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

1. **Hoá chất và chất chuẩn.**
2. Hoá chất.

* HNO3 đậm đặc
* Nước cất khử ion
* Dung dịch chuẩn các kim loại 26 chất: 1000 mg/L.
* Dung dịch HNO3 2%: Thêm 20 mL HNO3 đậm đặc vào bình định mức 1 lít nước cất khử ion.
* NaOH loại tinh khiết phân tích
* CH3COOH loại tinh khiết phân tích

1. 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 HNO3 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 |

1. **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 phần tích
* Mẫu Blank matrix: Mẫu blank phù hợp với nền mẫu phân tích.
* Mẫu QC Spike: spike trên dịch chiết ít nhật một trong các nồng độ sau 0.1, 0.5, 1 ppm.

**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

1. 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 ± 0.1g đất vào becher sau đó thêm 100ml nước để được dung dịch 10% (w/v), dùng đũa 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

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Mã số mẫu | pH | Ghi chú |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

**€ *Kim Loại: EPA Method 1311/ASTM D 5233***

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

* *Pha hóa chất:*

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

-Dịch chiết 2: Thêm 5.7 mL axít 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)

- Nếu pH > 5, thêm vào 3.5 mL HCl 1N, dùng mặt kính đồng hồ đậy erlen, đun nhẹ ở 50oC 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\_\_\_\_\_ |

* *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 thuỷ 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 CH­3COOH, nước và có thể bổ sung NaOH để đạt giá trị pH 4,93 ± 0,05 hoặc 2,88 ± 0,05 tuỳ 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:

|  |  |
| --- | --- |
| Ctb = | (Vl.Cl + Vnc.Cnc) |
| (Vl + Vnc) |

Trong đó:

*+ Ctb (mg/l) là nồng độ ngâm chiết trung bình của một thành phần nguy hại trong mẫu chất thải;*

*+ Vl (l) là thể tích lượng chất lỏng tách ra ban đầu;*

*+ Cl (mg/l) là nồng độ thành phần nguy hại trong lượng chất lỏng tách ra ban đầu;*

*+ Vnc (l) là thể tích dung dịch sau ngâm chiết;*

*+ Cnc (mg/l) là nồng độ thành phần nguy hại trong dung dịch sau ngâm chiết.*

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

*Mẫu trong suốt:* Axít hóa mẫu (2%) bằng HNO3 đậm đặc, phân tích trực tiếp trên ICP-MS. Pha loãng mẫu nếu cần.

*Mẫu có các chất lơ lững:*

Rút 50 mL dịch chiết mẫu cho vào beaker 250 mL, thêm vào 10-15 mL HNO3 50%. Dùng mặt kính đồng hồ đậy beaker, đun nhẹ ở 95oC kết hợp khuấy từ trong 10-15 phút. Sau đó để mẫu nguội, thêm vào 5 mL HNO3 đậm đặc, đậy nắp, đun nhẹ ở 95oC 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 H2­O2 30%, đậy nắp, đun nhẹ từ từ đến khi hết sủi bọt. Để mẫu nguội, thêm vào 1 mL H2­O2 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**

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

1. 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%.

1. **TÍNH TOÁN KẾT QUẢ.**

### Kết quả được tính theo công thức sau:

### *C0: nồng độ chất phân tích dựa trên đường chuẩn, mg/L*

### *f: hệ sồ pha loãng (nếu có)*

1. **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 (R2) 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 spike: hiệu suất thu hồi nằm trong khoảng 80-110 %.

1. **BÁO CÁO KẾT QUẢ.**

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