**XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI**

**CHÌ (Pb), CADIMI(Cd), ARSEN(As), THỦY NGÂN(Hg)**

**TRONG PHÂN BÓN BẰNG KỸ THUẬT PHÁ MẪU ƯỚT (ICP-MS)**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Nhân viên biên soạn | Nhân viên xem xét | Nhân viên phê duyệt |
| Trần Minh Thứ | Trịnh Thị Minh Nguyệt | Trịnh Thị Minh Nguyệt |

**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.**

* Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định kim loại Arsen (As), Cadimi (Cd), Chì (Pb), Thủy ngân (Hg) trong phân bón bằng kỹ thuật phá mẫu ướt (ICP-MS).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **STT** | **Kim loại** | **LOD, mg/kg** | **LOQ, mg/kg** |
| 1 | As | 0.5 | 1.5 |
| 2 | Cd | 0.5 | 1.5 |
| 3 | Pb | 0.5 | 1.5 |
| 4 | Hg | 0.2 | 0.6 |

1. **Tài liệu tham khảo.**

* Tiêu chuẩn này được xây dựng dựa theo:
* TCVN 9290:2012 (Pb)
* TCVN 9291:2012 (Cd)
* TCVN 8467:2010 (As)
* TCVN 10676:2015 (Hg)
* SMEWW 3125: 2012 (ICPMS)

1. **Nguyên tắc.**

* Mẫu sau khi được phân hủy trong hỗn hợp HCl và HNO3 sẽ được định lượng 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.

* Erlen 100 mL, 250 mL
* Beaker 100 mL, 500 mL
* Bình định mức 50 mL
* ống ly tâm 15 mL, 50 mL
* Bếp điện, 2000C
* Giấy lọc Whatman no.41
* Cân phần tích chính xác đến 0.01 g.
* Tủ hút hơi acid.

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: tinh khiết phân tích
* Nước cất khử ion
* H­Cl đậm đặc: tinh khiết phân tích
* H2O2 30%: tinh khiết phân tích
* Khí Argon 99.999%.

1. Chất chuẩn.

### Thông tin về chất chuẩn

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **STT** | **Tên chất chuẩn** | **Hãng sản xuất** | **Độ tinh khiết** | **Hạn sử dụng** |
| 1 | As, Pb, Cd | High-Purity Standard hoặc tương đương | 100 ± 5 mg/L | 2/11/2018 |
| 2 | Hg | AccuStandard hoặc tương đương | 1000 ± 50 mg/L | 11/2018 |

### Pha dung dịch chuẩn trung gian

* *Dung dịch chuẩn trung gian As, Cd, Pb 10 mg/L:* cân 5 g dung dịch chuẩn gốc 100mg/L vào ống ly tâm 50ml, định mức lên 50 g bằng HNO3 2%.
* *Dung dịch chuẩn trung gian As, Cd, Pb 1 mg/L*: cân 0.5 g dung dịch chuẩn gốc 100mg/L vào ống ly tâm 50ml, định mức lên 50 g bằng HNO3 2%.
* *Dung dịch chuẩn trung gian Hg 10 mg/L*: cân 0.5 g dung dịch chuẩn gốc 1000mg/L vào ống ly tâm 50ml, định mức lên 50 g bằng HNO3 2%.
* *Dung dịch chuẩn trung gian Hg 1mg/L*: cân 5 g dung dịch chuẩn Hg 10mg/L vào ống ly tâm 50ml, định mức lên 50 g bằng HNO3 2%.

### Pha đường chuẩn làm việc

* 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 có nồng độ từ 5-5000 µg/L.
* Cách pha các dung dịch chuẩn làm việc của hỗn hợp Cd, Pb, As:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Stt** | **m std trung gian, g** | **mđịnh mức, g** | **Cstd, µg/L** |
| 1 **1ppm** | 0.25 | 50 | 5.0 |
| 2 | 0.50 | 50 | 10.0 |
| 3 | 0.125 | 50 | 25.0 |
| 4 **10ppm** | 0.25 | 50 | 50.0 |
| 5 | 0.50 | 50 | 100.0 |
| 6 | 1.00 | 50 | 200.0 |
| 7 **100ppm** | 0.25 | 50 | 500.0 |
| 8 | 0.50 | 50 | 1000.0 |
| 9 | 1.00 | 50 | 2000.0 |
| 10 | 2.50 | 50 | 5000.0 |

* Cách pha các dung dịch chuẩn làm việc của Hg:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Stt** | **m std trung gian, g** | **mđịnh mức, g** | **Cstd, µg/L** |
| 1 **1ppm** | 0.25 | 50 | 5.0 |
| 2 | 0.50 | 50 | 10.0 |
| 3 | 0.125 | 50 | 25.0 |
| 4 **10ppm** | 0.25 | 50 | 50.0 |
| 5 | 0.50 | 50 | 100.0 |
| 6 | 1.00 | 50 | 200.0 |
| 7 | 2.50 | 50 | 500.0 |

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 phân tích
* Mẫu Blank matrix: Mẫu blank phù hợp với nền mẫu phân tích.
* Spike trên nền mẫu blank ít nhất một trong các mức nồng độ: 2, 5, 10 ppm hoặc thực hiện 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

1. Phương pháp tiến hành.

* Cân khoảng 0.5-2 g mẫu cho vào beaker 250 mL, thêm 15mL hỗn hợp HCl:HNO3=3:1 ngâm ít nhất 4 giờ. Sau đó, đun nhẹ ở 120oC trong 1 giờ, tiếp tục tăng nhẹ nhiệt độ đến <200oC, duy trì trong 3giờ, và tiếp tục cô cạn, để mẫu nguội, thêm vào 5 mL HCl 10%, đun sôi 5 phút. Để mẫu nguội, chuyển toàn bộ vào bình định mức 50 mL, tráng bình bằng nước cất và định mức đến vạch, lọc.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** |  |  |  | *- 3.127 \* Se77 + 2.733 \* Se82* |
| **Pb** | **207** |  |  |  | *+ Pb206 + Pb207* |
| **Cd** | **111** |  |  |  | *- 1.073\*(Pd108 - 0.712 \* Pd106)* |
| **Hg** | **202** |  |  |  |  |

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:

### 

### Trong đó:

### *C: Hàm lượng của kim loại trong mẫu, mg/kg (ppm)*

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

### *Vdm: Thể tích định mức, mL*

### *m: khối lượng cân, g*

### *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 phòng thí nghiệm: nồng độ nằm trong giới hạn biểu đồ kiểm soát (control chart)

1. **BÁO CÁO KẾT QUẢ.**

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