

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 11311:2016

Xuất bản lần 1

PHÁT THẢI NGUỒN TĨNH - XÁC ĐỊNH CÁC KIM LOẠI

Determination of of metals emissions from stationary sources

HÀ NỘI - 2016

TCVN 11311:2016

Lời nói đầu

TCVN 11311:2016 được xây dựng trên cơ sở tham khảo EPA Method 29 - *Determination of metals emissions from stationary sources*

TCVN 11311:2016 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Phát thải nguồn tĩnh - Xác định các kim loại

Determination of metals emissions from stationary sources

CHÚ Ý: Tiêu chuẩn này bao gồm tất cả các đặc tính kỹ thuật (ví dụ thiết bị và vật liệu) và các quy trình (ví dụ lấy mẫu và phân tích) cần thiết để thực hiện phương pháp. Một số vật liệu liên quan được viện dẫn từ các phương pháp khác trong bộ tiêu chuẩn này. Vì vậy, để thu được các kết quả tin cậy, người sử dụng phương pháp này cần phải có kiến thức về các phương pháp thử: EPA method 5 và EPA method 6.

1 Phạm vi và lĩnh vực áp dụng

1.1 Các chất cần phân tích

Các chất cần phân tích	Số CAS
Antimon (Sb)	7440-36-0
Arsen (As)	7440-38-2
Bari (Ba)	7440-39-3
Berili (Be)	7440-41-7
Cadmi (Cd)	7440-43-9
Crom (Cr)	7440-43-7
Coban (Co)	7440-48-4
Đồng (Cu)	7440-50-8
Chì (Pb)	7439-92-1
Mangan (Mn)	7439-96-5
Thủy ngân (Hg)	7439-97-6
Nicken (Ni)	7439-02-0
Photpho (P)	7723-14-0
Selen (Se)	7782-49-2
Bạc (Ag)	7440-22-4
Tali (Tl)	7440-28-0
Kẽm (Zn)	7440-66-6

TCVN 11311:2016

1.2 Phạm vi áp dụng. Phương pháp này được áp dụng để xác định các phát thải kim loại từ các nguồn thải cố định. Nếu áp dụng theo các quy trình được mô tả, phương pháp này cũng có thể được dùng để xác định phát thải bụi ngoài việc xác định phát thải kim loại.

Có thể đo phát thải thủy ngân (Hg) bằng việc sử dụng EPA method 101A của Phụ lục A, 40 CFR Part 61. EPA method 101A chỉ đo Hg nhưng rất hữu dụng với những nguồn cần được đo cả phát thải Hg và Mn.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên 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 sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 2117 : 2009 (ASTM D 1193 - 06) Nước thuốc thử - Yêu cầu kỹ thuật

EPA Method 5 Determination of particulate matter emissions from stationary sources (*Xác định phát thải hạt vật chất từ nguồn tĩnh*).

EPA Method 12 determination of inorganic lead emissions from stationary sources (*Xác định phát thải chì vô cơ từ các nguồn tĩnh*.)

3 Tóm tắt phương pháp

Nguyên lý của phương pháp. Sau khi hút đẳng tốc mẫu khí ống khói từ nguồn, phát thải bụi được thu gom bằng đầu lấy mẫu, lên trên cái lọc được làm nóng. Sau đó khí thải được thu gom vào dung dịch của hydro peoxit có tính axit (để phân tích cho tất cả kim loại bao gồm Hg) và một dung dịch của axit kali pecmanganat có tính axit (để phân tích riêng Hg). Phân hủy mẫu đã thu hồi và phân tích các phần thích hợp, Hg được phân tích bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử hơi lạnh (CVAAS) và Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, P, Se, Ag, Tl và Zn được phân tích bằng máy quang phổ phát thải argon plasma cặp cảm ứng (ICAP) hoặc quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Sử dụng quang phổ hấp thụ nguyên tử lò graphit (GFAAC) để phân tích Sb, As, Cd, Co, Pb, Se và Tl nếu các nguyên tố này yêu cầu độ nhạy phân tích cao hơn độ nhạy mà ICAP có thể đạt được. Nếu chọn một trong hai máy phân tích này, có thể phân tích tất cả các kim loại được liệt kê bằng ASS nếu các giới hạn phát hiện của phương pháp đo trong ống khói thu được thỏa mãn mục tiêu của chương trình đo. Tương tự, có thể dùng máy khối phổ cặp cảm ứng plasma (ICP-MS) để phân tích Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Ag, Tl và Zn.

4 Cản trở

Khi phân tích As, Cr, Cd bằng ICAP, sắt (Fe) có thể là một tác nhân gây nhiễu phổ. Nhôm (Al) có thể là một tác nhân gây nhiễu phổ trong phân tích As và Pb bằng ICAP. Nói chung, có thể giảm bớt các tác

nhân gây nhiễu này bằng cách pha loãng mẫu phân tích, nhưng việc pha loãng này sẽ làm tăng các giới hạn phát hiện trong ống khói. Có thể hiệu chỉnh nền và sự chồng lấn để điều chỉnh các nhiễu phổ. Tham khảo EPA method 6010 hoặc các phương pháp phân tích khác để có thông tin cụ thể về các chất gây nhiễu tiềm tàng cho phương pháp này. Đối với tất cả các phân tích GFAAS, sử dụng các cải tiến nền mẫu để giới hạn nhiễu, và để phù hợp nền mẫu cho tất cả các tiêu chuẩn.

5 An toàn

5.1 Phương pháp này có thể bao gồm các vật liệu nguy hại, các vận hành và thiết bị nguy hại. Phương pháp thử này có thể không đề cập đến tất cả các vấn đề về an toàn liên quan đến việc sử dụng chúng. Người sử dụng phương pháp thử này phải có trách nhiệm thiết lập các biện pháp an toàn phù hợp, có sức khỏe và xác định khả năng áp dụng các giới hạn quy định trước khi tiến hành.

5.2 Thuốc thử ăn mòn: với các thuốc thử là chất nguy hại, việc sử dụng các phương tiện bảo vệ cá nhân và quy trình an toàn rất hữu ích để phòng ngừa hóa chất bị bắn. Nếu việc này xảy ra, ngay lập tức xả bằng nhiều nước trong ít nhất 15 min. Tháo bỏ quần áo và loại nhiễm bẩn. Xử lý hóa chất còn lại bằng cách đốt.

6 Dụng cụ và vật tư

6.1 Lấy mẫu. Sơ đồ dây lấy mẫu được chỉ ra trong Hình 1. Nhìn chung giống như dây lấy mẫu của EPA method 5 - Xác định phát thải hạt vật chất từ nguồn tĩnh.

6.1.1 Đầu lấy mẫu và ống lấy mẫu bằng bo-silicat hoặc thủy tinh thạch anh. Tương tự EPA method 5, ngoài các ống lấy mẫu bằng thủy tinh theo yêu cầu, có thể sử dụng ống lấy mẫu làm từ các vật liệu không gây cản trở quá trình lấy mẫu và làm từ các vật liệu không làm mẫu bị nhiễm bẩn. Nếu ống lấy mẫu không làm bằng thủy tinh, thì có thể không hiệu chỉnh các kết quả thử nghiệm mẫu để bù trừ cho ảnh hưởng của ống lấy mẫu đến mẫu. Khuyến dùng các phụ kiện bằng nhựa plastic của đầu lấy mẫu như teflon, polypropylen, v.v... để thay thế cho các phụ kiện bằng kim loại chống nhiễm bẩn. Nếu lựa chọn như vậy, có thể dùng một mảnh thủy tinh đơn lẻ để làm ống đầu lấy mẫu và lớp lót đầu lấy mẫu.

6.1.2 Ống pitot và đồng hồ đo áp suất vi sai. Như EPA Method 2.

6.1.3 Hộp chứa cái lọc. Bằng thủy tinh, như EPA Method 5, ngoại trừ dùng giá đỡ cái lọc bằng teflon, hoặc các chất phi kim loại.

6.1.4 Hệ thống làm nóng cái lọc. Như EPA Method 5.

6.1.5 Bộ ngưng tụ. Sử dụng hệ thống sau đây để ngưng tụ kim loại thể khí và xác định hàm lượng ẩm của khí ống khói. Hệ thống ngưng tụ cần phải gồm từ 4 đến 7 bình hấp thụ được nối thành dãy với các phụ kiện lắp nối làm bằng thủy tinh mài, kín khí hoặc các loại phụ kiện khác không bị rò rỉ, không gây nhiễm bẩn. Sử dụng bình hấp thụ đầu tiên làm bẫy hơi ẩm. Bình hấp thụ thứ hai (là bình hấp thụ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ thứ nhất) cần phải hoàn toàn tương đương với bình hấp thụ thứ nhất trong EPA Method 5.

TCVN 11311:2016

Bình hấp thụ thứ ba (thực chất là bình hấp thụ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ thứ hai) phải là một bình hấp thụ Greengurg Smith có mũi (chóp) tiêu chuẩn như được mô tả về bình hấp thụ thứ hai trong EPA Method 5. Bình hấp thụ thứ tư (để trống), bình hấp thụ thứ năm và thứ sáu (cả hai chứa KMnO_4 được axit hóa) tương tự như bình hấp thụ thứ nhất trong EPA Method 5. Đặt một cảm biến nhiệt độ có khả năng đo trong phạm vi 1 °C tại lỗ thoát của bình hấp thụ sau cùng. Nếu không có kế hoạch phân tích Hg, không cần sử dụng bình hấp thụ thứ năm và thứ sáu.

6.1.6 Hệ thống đo, khí áp kế và thiết bị xác định tỷ trọng khí. Tương tự EPA Method 5.

6.1.7 Băng dính teflon. Để đậy các khe hở và bịt kín các mối nối trên dây lấy mẫu nếu cần.

6.2 Thu hồi lại mẫu. Tương tự EPA Method 5, [Đầu lấy mẫu lót teflon, bàn chải và dụng cụ lau đầu lấy mẫu, bình chứa lưu giữ mẫu, đĩa petri, ống đong chia độ bằng thủy tinh, bình chứa lưu giữ mẫu bằng nhựa, phễu và cao su Policeman, phễu thủy tinh], với các bộ phận bổ sung thêm sau đây:

6.2.1 Đầu lấy mẫu phi kim loại lót teflon và bàn chải và dụng cụ lau đầu lấy mẫu. Sử dụng đầu lấy mẫu lót vật liệu phi kim loại và bàn chải hoặc dụng cụ lau để thu hồi định lượng các vật liệu mẫu được thu thập trong nửa phía trước của dây lấy mẫu.

6.2.2 Bình chứa lưu giữ mẫu. Sử dụng các bình thủy tinh (Xem 8.1 của phương pháp này) với nắp đậy lót teflon không phản ứng với các dung dịch oxy hóa, dung tích 1000 mL và 500 mL, để lưu giữ KMnO_4 axit hóa – chứa mẫu và mẫu trắng. Các bình thủy tinh hoặc polyetylen có thể được dùng cho các loại mẫu khác.

6.2.3 Ống đong chia độ. Bằng thủy tinh hoặc tương tự.

6.2.4 Phễu. Bằng thủy tinh hoặc tương tự.

6.2.5 Nhãn. Để phân định mẫu.

6.2.6 Kẹp nhíp polypropylen và/hoặc găng tay plastic. Để thu hồi cái lọc từ hộp chứa cái lọc của dây lấy mẫu.

6.3 Chuẩn bị và phân tích mẫu.

6.3.1 Bình định mức, dung tích 100 mL, 250 mL, 1000 mL. Để chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn và pha loãng mẫu.

6.3.2 Ống đong chia độ. Để chuẩn bị các thuốc thử.

6.3.3 Bình bom Parr hoặc bình giảm áp vi sóng để phân hủy mẫu.

6.3.4 Cốc mò và kính đồng hồ. Cốc mò dung tích 250 mL với nắp đậy kính đồng hồ, để phân hủy mẫu.

6.3.5 Giá kẹp và vòng kẹp. Để kẹp giữ dụng cụ, thiết bị như máy lọc.

6.3.6 Phễu lọc. Để giữ giấy lọc.

6.3.7 Pipet Pasteur dùng 1 lần và bình cầu.

6.3.8 Pipet định mức.

6.3.9 Cân phân tích. Độ chính xác khoảng 0,1 mg.

6.3.10 Lò vi sóng hoặc lò thông thường. Để làm nóng mẫu tại mức công suất điện hoặc nhiệt độ cố định.

6.3.11 Bếp điện.

6.3.12 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Được lắp bộ hiệu chỉnh nền.

6.3.12.1 Lò graphit gắn kèm. Với các đèn catot Sb, As, Cd, Co, Pb, Se và Tl rỗng (HCL) hoặc các đèn phóng điện không điện cực (EDL). Tương tự như Tài liệu tham khảo [2], EPA Method 7041 (Sb), 7060 (As), 7131 (Cd), 7201 (Co), 7421 (Pb), 7740 (Se) và 7841 (Tl).

6.3.12.2 Bộ hóa hơi lạnh gắn kèm thủy ngân. Với một đèn thủy ngân HCL hoặc EDL, với một bơm vòng khí, một cuvet thạch anh, một máy sục khí và một đèn làm nóng hoặc ống hút ẩm. Đèn làm nóng phải có khả năng nâng nhiệt độ trong cuvet thạch anh lớn hơn nhiệt độ môi trường 10 °C, sao cho không tạo thành ngưng tụ trên thành của cuvet thạch anh. Tương tự như EPA Method 7470 trong Tài liệu tham khảo [2]. Xem chú thích 2: trong 11.1.3 về cách tiếp cận được chấp nhận đối với phân tích thủy ngân, trong đó đã đạt được giới hạn phát hiện phân tích bằng 0,002 ng/ml.

6.3.13 Máy quang phổ plasma Argon cặp cảm ứng Với bộ đọc trực tiếp hoặc liên tục và một thuốc nhuộm. Như EPA method 6010 trong Tham khảo 2.

6.3.14 Máy khối phổ plasma cặp cảm ứng. Như EPA Method 6020 trong tài liệu tham khảo [2].

7 Thuốc thử và các dung dịch tiêu chuẩn

7.1 Trừ khi có chỉ định khác, phải sử dụng tất cả thuốc thử có sẵn với cấp chất lượng tốt nhất.

7.2 Thuốc thử lấy mẫu.

7.2.1 Cái lọc mẫu. Không có các kết nối hữu cơ. Cái lọc phải chứa ít hơn 1,3 $\mu\text{g}/\text{in}^2$ của mỗi kim loại được đo. Kết quả phân tích nếu được đơn vị chế tạo cái lọc cung cấp công bố, hàm lượng kim loại của cái lọc thu được là được chấp nhận. Nếu kết quả phân tích như vậy không có sẵn thì phải phân tích mẫu trắng của cái lọc trước khi phân tích thử nghiệm khí thải. Nên dùng cái lọc sợi thạch anh đáp ứng các yêu cầu này. Tuy nhiên, cũng có thể sử dụng cái lọc sợi thủy tinh sẵn có và đáp ứng được các yêu cầu này. Hiệu suất lọc và tính không phản ứng với SO_2 hoặc SO_3 cần phải như mô tả trong EPA Method 5.

7.2.2 Nước. Phù hợp theo TCVN 2117 -09 (ASTM D1193-77) : Loại II. Nếu cần, phân tích các kim loại mục tiêu trong nước trước khi sử dụng hiện trường. Tất cả các kim loại mục tiêu trong nước phải nhỏ hơn 1 ng/ml.

TCVN 11311:2016

7.2.3 HNO₃, đậm đặc, cấp chất lượng phân tích.

7.2.4 HCl, đậm đặc, cấp chất lượng phân tích.

7.2.5 H₂O₂, 30 % (V/V).

7.2.6 KMnO₄.

7.2.7 H₂SO₄, đậm đặc.

7.2.8 Silica gel và nước đá nghiền: Tương tự EPA Method 5

7.3 Chuẩn bị thuốc thử lấy mẫu trước khi thử nghiệm.

7.3.1 Dung dịch hấp thụ HNO₃/H₂O₂, HNO₃ 5 % /H₂O₂ 10 %. Cho 50 mL HNO₃ đậm đặc vào bình định mức 1000 mL chứa khoảng 500 mL nước và khuấy cẩn thận, sau đó cho thêm 333 mL H₂O₂ 30 % và khuấy cẩn thận. Pha loãng bằng nước đến vạch mức. Lắc đều. Thuốc thử này cần chứa ít hơn 2 ng/mL mỗi kim loại mục tiêu.

7.3.2 Dung dịch hấp thụ KMnO₄ có tính axit, 4 % KMnO₄ (W/W), 10 % H₂SO₄ (V/V). Chuẩn bị dung dịch mới hàng ngày. Khuấy và trộn kỹ 100 mL H₂SO₄ đậm đặc trong khoảng 800 mL nước, thêm nước và khuấy đến thể tích 1 L: dung dịch này là 10 % H₂SO₄ (V/V). Hòa tan và khuấy 40 g KMnO₄ vào 10 % H₂SO₄ và thêm 10 % H₂SO₄ (V/V) để tạo thành một thể tích 1 L. Chuẩn bị và bảo quản trong bình thủy tinh để ngăn ngừa dung dịch bị thay đổi. Thuốc thử này cần phải chứa ít hơn 2 ng/mL Hg.

CẢN THẬN: Để ngăn ngừa sự phân hủy tự xúc tác của dung dịch permanganat, lọc dung dịch này qua giấy lọc Whatman 541.

7.3.3 HNO₃, 0,1 N. Cho và khuấy 6,3 mL HNO₃ đậm đặc (70 %) vào một bình chứa khoảng 900 mL nước. Pha loãng đến 1000 mL bằng nước. Trộn kỹ. Thuốc thử này cần phải chứa ít hơn 2 ng/mL từng kim loại mục tiêu.

7.3.4 HCl, 8 N. Cho cẩn thận và khuấy 690 mL HCl đậm đặc vào một bình cổ hẹp có chứa 250 mL nước. Pha loãng đến 1000 mL bằng nước. Trộn kỹ. Thuốc thử này cần phải chứa ít hơn 2 ng/mL Hg.

7.4 Hóa chất làm sạch dụng cụ thủy tinh

7.4.1 HNO₃, đậm đặc, cấp chất lượng ACS hoặc tương đương.

7.4.2 Nước, Phù hợp với qui định kỹ thuật của TCVN 2117 (ASTM D1193), Loại II.

7.4.3 HNO₃, 10 % (V/V). Cho và khuấy 500 mL HNO₃ đậm đặc vào một bình chứa khoảng 4000 mL nước. Pha loãng đến 5000 mL bằng nước. Trộn kỹ. Thuốc thử này cần phải chứa ít hơn 2 ng/mL từng kim loại mục tiêu.

7.5 Thuốc thử phân hủy mẫu và phân tích mẫu. Các tiêu chuẩn kim loại, ngoại trừ Hg cũng có thể được chuẩn bị từ hóa chất thể rắn như mô tả trong Tài liệu tham khảo [3] để biết thông tin bổ sung về

tiêu chuẩn cho dung dịch thủy ngân. Tiêu chuẩn dung dịch gốc thủy ngân 1000 µg/mL có thể được chuẩn bị theo 7.2.7 của Method 101A.

7.5.1 HCl, đậm đặc.

7.5.2 HF, đậm đặc

7.5.3 HNO₃, đậm đặc, cấp chất lượng cao.

7.5.4 HNO₃, 50 % (V/V). Cho và khuấy 125 mL HNO₃ đậm đặc vào 100 mL nước. Pha loãng đến 250 mL bằng nước. Trộn kỹ. Thuốc thử này cần phải chứa ít hơn 2 ng/mL từng kim loại mục tiêu.

7.5.5 HNO₃, 5 % (V/V). Cho và khuấy 50 mL HNO₃ đậm đặc vào 800 mL nước. Pha loãng đến 1000 mL bằng nước. Trộn kỹ. Thuốc thử này cần phải chứa ít hơn 2 ng/mL từng kim loại mục tiêu.

HNO₃,

7.5.6 Nước, phù hợp với quy định kỹ thuật của TCVN 2117 (ASTM D1193), Loại II.

7.5.7 Dung dịch Hydroxylamin hydroclorua và Natri clorua, Xem Tài liệu tham khảo [2] về chuẩn bị dung dịch.

7.5.8 Thiếc clorua. Xem Tài liệu tham khảo [2] về chuẩn bị dung dịch.

7.5.9 KMnO₄, 5 % (W/V). Tài liệu tham khảo [2] về chuẩn bị dung dịch.

7.5.10 H₂SO₄, đậm đặc.

7.5.11 Kali persulfat, 5 % (W/V). Tài liệu tham khảo [2] về chuẩn bị dung dịch.

7.5.12 Nicken nitrat, Ni(NO₃)₂.6H₂O.

7.5.13 Lantan oxit, La₂O₃.

7.5.14 Dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân, Hg, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.15 Dung dịch tiêu chuẩn Pb, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.16 Dung dịch tiêu chuẩn As, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.17 Dung dịch tiêu chuẩn Cd, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.18 Dung dịch tiêu chuẩn Cr, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.19 Dung dịch tiêu chuẩn Sb, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.20 Dung dịch tiêu chuẩn Ba, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.21 Dung dịch tiêu chuẩn Be, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.22 Dung dịch tiêu chuẩn Co, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.23 Dung dịch tiêu chuẩn Cu, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.24 Dung dịch tiêu chuẩn Mn, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

TCVN 11311:2016

7.5.25 Dung dịch tiêu chuẩn Ni, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.26 Dung dịch tiêu chuẩn P, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.27 Dung dịch tiêu chuẩn Se, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.28 Dung dịch tiêu chuẩn Ag, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.29 Dung dịch tiêu chuẩn Tl, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.30 Dung dịch tiêu chuẩn Zn, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.31 Dung dịch tiêu chuẩn Al, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.32 Dung dịch tiêu chuẩn Fe, (cấp chất lượng AAS), 1000 µg/mL.

7.5.33 Dung dịch tiêu chuẩn Hg và các mẫu kiểm tra chất lượng.

Hàng tuần chuẩn bị dung dịch chuẩn thủy ngân trung gian 10 µg/mL mới bằng cách cho 5 mL của dung dịch gốc thủy ngân 1000 µg/mL được chuẩn bị theo Method 101A vào một bình định mức 500 mL; pha loãng đến 500 mL theo cách như sau: đầu tiên cho 20 mL HNO₃ 15 %, sau đó cho thêm nước đến vạch thể tích 500 mL. Trộn đều. Chuẩn bị dung dịch chuẩn thủy ngân 200 ng/mL mới hàng tuần: cho 5 mL của dung dịch thủy ngân trung gian 10 µg/mL vào một bình định mức 250 mL, pha loãng đến 250 mL với 5 mL KMnO₄ 4 %, 5 mL HNO₃ 15 % và sau đó là nước. Trộn đều. Sử dụng ít nhất 5 lượng nhỏ riêng biệt của dung dịch tiêu chuẩn thủy ngân làm việc và dung dịch trắng để xây dựng đường chuẩn. Các lượng nhỏ này và dung dịch trắng chứa 0,0 mL; 1,0 mL; 2,0 mL; 3,0 mL; 4,0 mL và 5,0 mL của dung dịch tiêu chuẩn làm việc có chứa 0 ng; 200 ng; 400 ng; 600 ng; 800 ng và 1000 ng thủy ngân (Hg), tương ứng. Chuẩn bị các mẫu kiểm soát chất lượng bằng cách lấy riêng dung dịch chuẩn 10 µg/mL và pha loãng cho đến khi nằm trong phạm vi hiệu chuẩn.

7.5.34 Dung dịch tiêu chuẩn ICAP và mẫu kiểm soát chất lượng

Dung dịch tiêu chuẩn hiệu chuẩn cho phân tích ICAP có thể được kết hợp thành bốn dung dịch chuẩn hỗn hợp khác nhau như sau:

Dung dịch tiêu chuẩn hiệu chuẩn hỗn hợp cho phân tích ICAP

Dung dịch	Nguyên tố
I	As, Be, Cd, Mn, Pb, Se, Zn
II	Ba, Co, Cu, Fe
III	Al, Cr, Ni
IV	Ag, P, Sb, Tl

Chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn này bằng cách kết hợp và pha loãng các thể tích thích hợp của các dung dịch 1000 µg/mL với HNO₃ 5 %. Sử dụng ít nhất một dung dịch tiêu chuẩn và dung dịch trắng để lập từng đường chuẩn. Tuy nhiên, chuẩn bị riêng một mẫu kiểm soát chất lượng bằng cách thêm các lượng đã biết của mỗi kim loại mục tiêu với các lượng nằm giữa đường chuẩn. Mức dung dịch chuẩn được đề xuất là 25 µg/mL đối với Al, Cr và Pb; 15 µg/mL đối với Fe và 10 µg/mL đối với các kim loại còn lại. Hàng ngày, chuẩn bị mới các dung dịch tiêu chuẩn có chứa ít hơn 1 µg/m kim loại. Dung dịch tiêu chuẩn có chứa hơn 1 µg/m kim loại phải bền ít nhất từ 1 đến 2 tuần. Đối với phân tích ICP-MS, thực hiện theo phương pháp 6020 trong EPA SW-846 xuất bản lần 3 gồm cả các cập nhật I, II, IIA, IIB và III.

7.5.35 Các dung dịch chuẩn cho phân tích GFAAS, Sb, As, Cd, Co, Pb, Se và Tl. Chuẩn bị một dung dịch tiêu chuẩn 10 µg/mL bằng cách cho 1 mL của dung dịch chuẩn 1000 µg/mL vào trong bình định mức 100 mL. Pha loãng, khuấy, đến 100 mL với HNO₃ 10 %. Đối với phân tích GFAAS, nền mẫu phù hợp với dung dịch chuẩn. Chuẩn bị một dung dịch chuẩn 100 ng/mL bằng cách cho 1 mL của dung dịch chuẩn 10 µg/mL vào bình định mức 100 mL, và pha loãng đến 100 mL với dung dịch nền mẫu tương ứng. Chuẩn bị các dung dịch chuẩn khác bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn 100 ng/mL. Sử dụng ít nhất 5 dung dịch chuẩn để lập đường chuẩn. Mức nồng độ được đề xuất là 0 ng/mL, 10 ng/mL, 50 ng/mL, 75 ng/mL và 100 ng/mL. Chuẩn bị các mẫu kiểm soát chất lượng bằng cách chuẩn bị riêng một dung dịch chuẩn 10 µg/mL và pha loãng đến khi nó nằm trong phạm vi nồng độ của các mẫu. Hàng ngày chuẩn bị mới mọi dung dịch chuẩn có chứa ít hơn 1 µg/mL kim loại. Dung dịch chuẩn có chứa nhiều hơn 1 µg/mL kim loại cần phải bền ít nhất trong 1 đến 2 tuần.

7.5.36. Chất làm giảm nhiễu nền mẫu:

7.5.36.1 Nicken nitrat, 1 % (V/V). Hòa tan 4,956 g Ni(NO₃)₂·6H₂O hoặc hợp chất nicken khác phù hợp cho việc chuẩn bị tác nhân cải biến mẫu khoảng 50 mL nước trong một bình định mức 100 mL, pha loãng đến 100 mL bằng nước.

7.5.36.2 Niken nitrat, 0,1 % (V/V). Pha loãng 10 mL dung dịch nicken nitrat 1 % trong 100 mL bằng nước. Bơm lượng bằng nhau của mẫu và chất giảm nhiễu nền này vào lò graphit trong quá trình phân tích arsen (As) của GFAAS.

7.5.36.3 Lantan. Hòa tan 0,5864 g La₂O₃ trong 10 mL HNO₃ đậm đặc, pha loãng dung dịch này bằng cách thêm và khuấy với khoảng 50 mL nước. Pha loãng đến 100 mL bằng nước, trộn đều. Bơm lượng bằng nhau của mẫu và của chất giảm nhiễu nền này vào lò graphit trong quá trình phân tích Pb của GFAAS.

7.5.37 Giấy lọc Whatman 40 và 541 (hoặc tương đương). Dùng để lọc các mẫu được phân hủy.

8. Thu thập, bảo quản, vận chuyển và lưu giữ mẫu

8.1 Lấy mẫu. Phương pháp này rất phức tạp bởi vậy để thu được các kết quả đáng tin cậy, cả người lấy mẫu và người phân tích phải được đào tạo và có kinh nghiệm với quy trình thử nghiệm, kể cả lấy

TCVN 11311:2016

mẫu nguồn, thiết bị và quy trình an toàn, tính toán phân tích, báo cáo và qui trình đặc thù được mô tả xuyên suốt trong toàn bộ phương pháp.

8.1.1 Chuẩn bị trước phép thử. Thực hiện theo như quy trình chung nêu trong EPA method 5, trừ khi xác định phát thải bụi, thì không cần phải sấy khô cái lọc trong bình hút ẩm hoặc cân. Trước tiên, rửa tất cả đồ thủy tinh của dây lấy mẫu bằng nước vòi nóng và sau đó rửa trong nước xà phòng nóng. Tiếp theo rửa ba lần bằng nước vòi, tiếp theo rửa thêm ba lần bằng nước. Sau đó ngâm tất cả đồ bằng thủy tinh trong dung dịch 10 % (V/V) axit nitric trong ít nhất 4 h, rửa ba lần với nước, rửa lần cuối cùng với axeton và để khô trong không khí. Đậy tất cả các lỗ hở của đồ thủy tinh là những vị trí có thể xảy ra nhiễm bẩn cho đến khi dây lấy mẫu được lắp để lấy mẫu.

8.1.2 Các phép xác định sơ bộ. Như EPA method 5, .

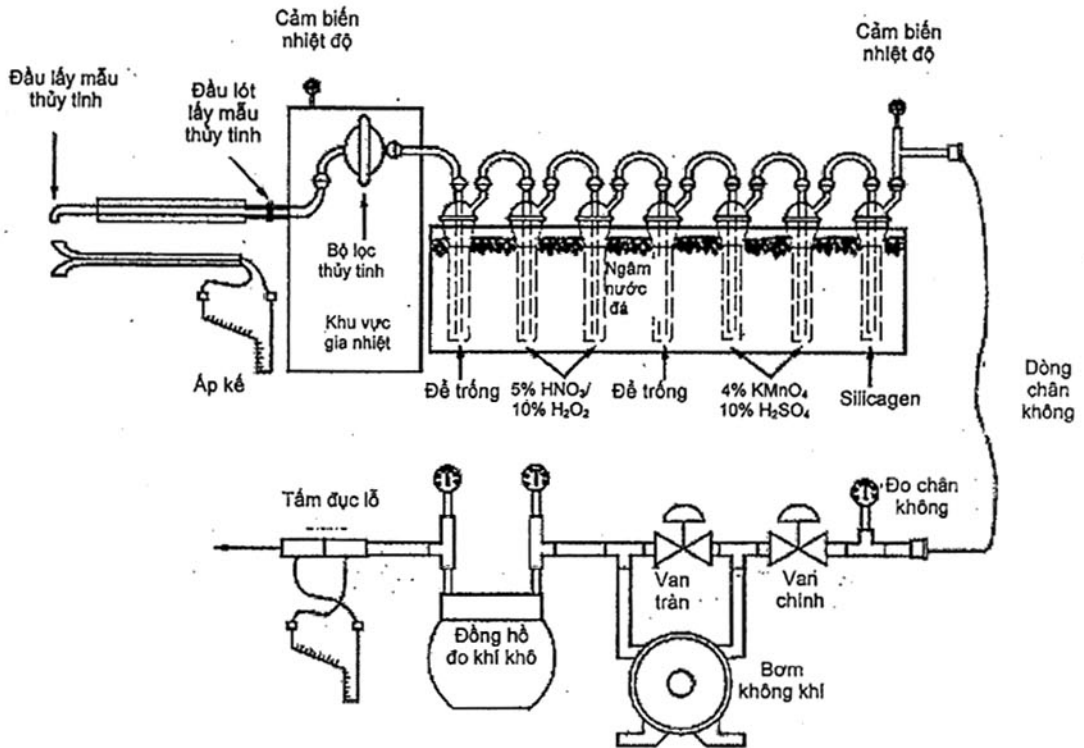
8.1.3 Chuẩn bị dây lấy mẫu.

8.1.3.1 Thiết lập dây lấy mẫu như Hình 1. Thực hiện theo các quy trình được nêu trong EPA method 5, ngoại trừ cho 100 mL dung dịch $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (7.3.1 của phương pháp này) vào trong từng bình (bộ) hấp thụ thứ hai và thứ ba như trong Hình 1. Cho 100 mL dung dịch hấp thụ KMnO_4 có tính axit (7.3.2 của phương pháp này) vào từng bình hấp thụ thứ năm và thứ sáu như trong Hình 1 và chuyển khoảng 200 g đến 300 g silica gel đã cân trước vào bình hấp thụ sau cùng. Cách khác, có thể cân trực tiếp silica gel trong bình hấp thụ ngay trước khi kết thúc lắp ráp dây lấy mẫu.

8.1.3.2 Dựa trên những điều kiện lấy mẫu nguồn cụ thể, có thể loại trừ việc sử dụng một bình hấp thụ để trống đầu tiên nếu hàm lượng ẩm thu thập vào trong các bình hấp thụ nhỏ hơn khoảng 100mL.

8.1.3.3 Nếu không yêu cầu phân tích Hg thì không cần các bình hấp thụ thứ bốn, năm và thứ sáu như đưa ra trong Hình 1.

8.1.3.4 Để đảm bảo các mối lắp nối của dây lấy mẫu không rò rỉ và để phòng ngừa các vấn đề nhiễm bẩn mẫu có thể có, sử dụng băng dính teflon hoặc các vật liệu không gây nhiễm bẩn khác thay thế cho mỡ silicon.



Hình 1 – Hệ thống lấy mẫu

CHÚ Ý: Thao tác thật cẩn thận để phòng ngừa nhiễm bẩn bên trong dây lấy mẫu. Phòng ngừa nhiễm bẩn cho KMnO_4 có tính axit để không tiếp xúc với các dụng cụ thủy tinh có chứa các vật liệu mẫu để phân tích Mn. Phòng ngừa để axit H_2O_2 không bị trộn lẫn với KMnO_4 có tính axit.

8.1.4 Quy trình kiểm tra rò rỉ. Thực hiện theo quy trình kiểm tra rò rỉ được mô tả trong EPA method 5, Kiểm tra rò rỉ trước phép thử, kiểm tra rò rỉ trong quá trình tiến hành phép thử, và 8.4.4 kiểm tra rò rỉ sau phép thử.

8.1.5 Vận hành dây lấy mẫu. Thực hiện theo quy trình được mô tả ở EPA Method 5. Khi lấy mẫu để xác định Hg, sử dụng một quy trình tương tự với quy trình được mô tả trong 8.1 của phương pháp 101A, 40 CFR Part 61, Phụ lục B, nếu cần duy trì màu sắc mong muốn trong bình hấp thụ permanganat axit hóa cuối cùng. Với từng đợt lấy mẫu, ghi lại các số liệu được yêu cầu vào phiếu số liệu như được nêu trong Hình 5-3 của EPA Method 5.

8.1.6 Tính toán phần trăm đẳng tốc. Thực hiện tương tự EPA Method 5.

8.2 Thu hồi lại mẫu

8.2.1 Bắt đầu quy trình hút mẫu từ các thành phần của dây lấy mẫu ngay sau khi tháo đầu lấy mẫu ra khỏi ống khói vào lúc kết thúc giai đoạn lấy mẫu. Để nguội đầu lấy mẫu trước khi thu hồi mẫu. Khi đã nguội, lau sạch tất cả bụi phía ngoài gần với chóp của mũi đầu lấy mẫu và đậy mũi đầu lấy mẫu bằng

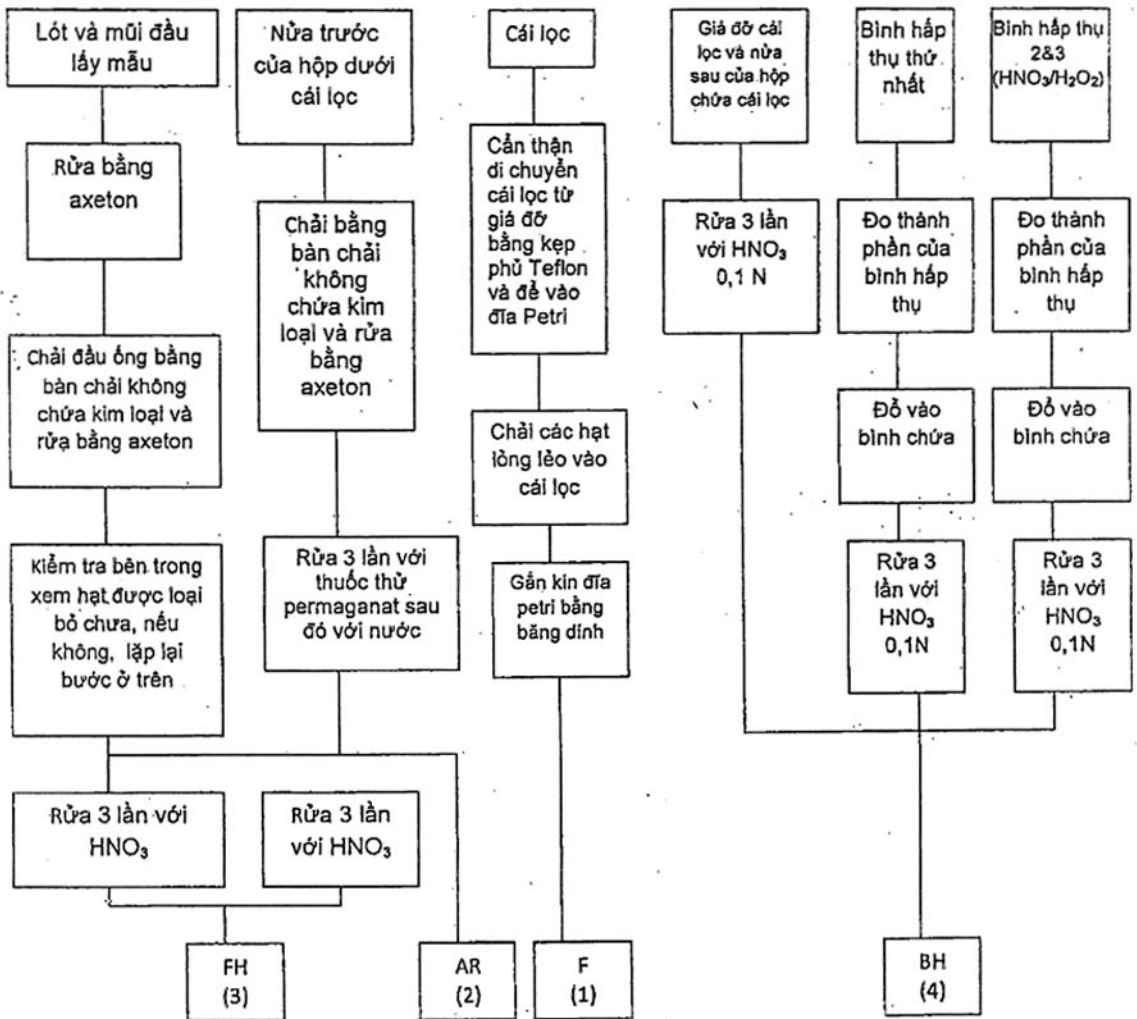
TCVN 11311:2016

một nắp che đã được rửa và không gây nhiễm bẩn để ngăn ngừa mất hoặc dính bụi vào. Không đậy chóp đầu lấy mẫu quá chặt trong khi dây lấy mẫu đang được để nguội; có thể tạo ra chân không trong hộp để cái lọc để tránh việc kéo chất lỏng từ bình hấp thụ lên cái lọc.

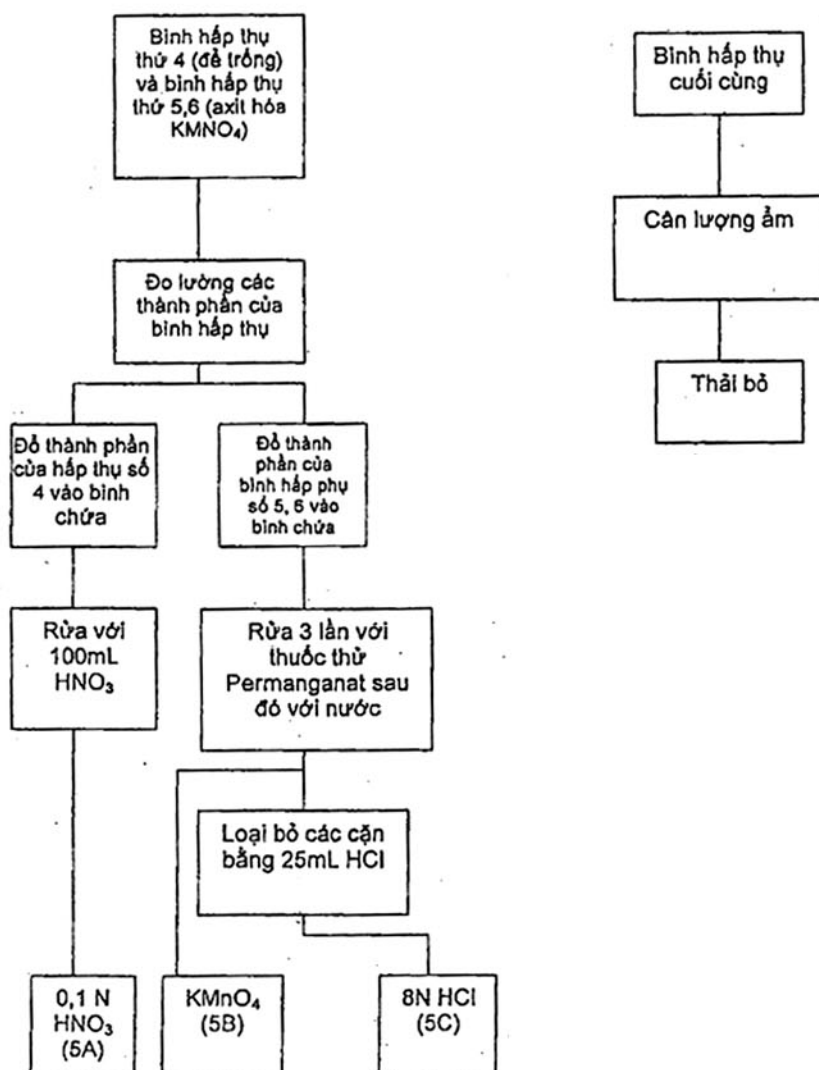
8.2.2 Trước khi di chuyển dây lấy mẫu đến địa điểm hút mẫu ra từ các thành phần của dây lấy mẫu, tháo đầu lấy mẫu ra khỏi dây lấy mẫu và đậy nắp đầu hở. Cần thận để không làm mất phần mẫu đọng lại có thể có ở đầu ra của đầu lấy mẫu. Đậy đầu vào của cái lọc nơi đầu lấy mẫu đã được lắp chặt vào. Tháo cuống dây từ bình hấp thụ sau cùng và đậy bình hấp thụ. Đậy đầu ra của hộp chứa cái lọc và đầu vào của bình hấp thụ. Sử dụng các nắp đậy không gây nhiễm bẩn, như nút thủy tinh mài, nắp nhựa plastic, nắp huyết thanh hoặc băng teflon để đậy các đầu hở này.

8.2.3 Cách khác, quy trình sau đây có thể được sử dụng để tháo dây lấy mẫu trước khi đầu lấy mẫu, hộp chứa cái lọc/lò nguội hoàn toàn: trước tiên tháo đầu ra của hộp chứa cái lọc/đầu vào bình hấp thụ và đậy lỏng các đầu hở. Sau đó tháo tách đầu lấy mẫu ra khỏi hộp chứa cái lọc hoặc đầu vào của xyclon và đậy lỏng các đầu hở. Đậy chóp của đầu lấy mẫu và tháo cuống dây ra như đã mô tả trước đây.

8.2.4 Chuyển đầu lấy mẫu và bộ cái lọc-bình hấp thụ đến một khu vực sạch không bị gió và các nguyên nhân gây nhiễm bẩn khác hoặc không bị mất mẫu (để hút mẫu ra từ các thành phần của dây lấy mẫu). Xem xét dây lấy mẫu trước và trong quá trình tháo rời, ghi lại tất cả những điều kiện bất thường. Chú ý đặc biệt để đảm bảo rằng tất cả các hạng mục cần thiết cho thu hồi mẫu không gây nhiễm bẩn mẫu. Mẫu được thu hồi và xử lý như sau (Xem sơ đồ trong Hình 1a và 1b):



Hình 1a - Sơ đồ thu hồi mẫu



Hình 1b – Sơ đồ thu hồi mẫu

8.2.5 Bình chứa số 1 (cái lọc mẫu). Cẩn thận gỡ cái lọc từ hộp chứa cái lọc và đặt vào một bình chứa đĩa petri được ghi nhãn. Rửa cặp nhíp bằng axit polypropylen hoặc được bọc teflon, hoặc rửa với nước bằng găng tay phẫu thuật sạch dùng một lần, sau đó để khô và dùng để cầm cái lọc. Nếu cần phải gấp cái lọc lại thì phải đảm bảo bánh bụi góp nằm bên phía trong nếp gấp. Chuyển cẩn thận cái lọc, hạt bụi hoặc những sợi lọc dính vào miếng đệm hộp chứa cái lọc vào đĩa petri bằng bàn chải sợi lông nylon (được rửa trước với axit). Không sử dụng các vật liệu chứa kim loại khi tiến hành thu hồi lấy mẫu này. Niêm phong kín đĩa petri được ghi nhãn.

8.2.6 Bình chứa số 2. (Dịch rửa axeton). Chỉ thực hiện quy trình này nếu xác định phát thải bụi được tiến hành. Thu hồi toàn bộ bụi và mọi phần đọng lại của bụi từ mũi lấy mẫu, phụ kiện đầu lấy mẫu, bọc lót đầu lấy mẫu và nửa phía trước của hộp chứa cái lọc bằng việc rửa các thành phần này với tổng số 100 mL axeton, trong khi đó đồng thời phải xem rất cẩn thận trên phía ngoài đầu lấy mẫu hoặc các bề

mặt khác có bụi rơi vào mẫu hay không. Cần sử dụng chính xác 100 mL axeton cho các quy trình hiệu chỉnh mẫu trắng sau này. Nước cất có thể được dùng thay cho axeton khi được chấp thuận và cần được dùng khi được người điều hành quy định; trong những trường hợp này, giữ lại một mẫu trắng của nước và thực hiện theo chỉ dẫn của người quản lý chịu trách nhiệm về phân tích.

8.2.6.1 Tháo cẩn thận mũi của đầu lấy mẫu và rửa bề mặt bên trong với axeton từ một bình rửa cùng lúc chải với bàn chải phi kim loại. Chải kỹ cho đến khi dịch rửa axeton không còn bụi, sau đó rửa lần cuối bề mặt bên trong với axeton.

8.2.6.2 Chải (cọ) và rửa mẫu được tiếp xúc với các phần bên trong của phụ kiện đầu lấy mẫu theo cùng cách thức cho đến khi không nhìn thấy vết bụi đọng lại. Rửa lớp lót đầu lấy mẫu với axeton bằng cách nghiêng và xoay đầu lấy mẫu trong khi bơm phụt axeton vào trong đầu phía trên sao cho tất cả bề mặt bên trong đều được thấm ướt axeton. Hứng axeton chảy ra ở đầu phía dưới vào một bình chứa mẫu. Có thể dùng phễu để hỗ trợ cho việc chuyển dịch rửa vào bình chứa. Để hướng dòng chảy của dịch rửa axeton, lấy một bàn chải phi kim loại dùng chải đầu lấy mẫu. Giữ đầu lấy mẫu theo tư thế dốc, phụt axeton vào đầu trên khi bàn chải đang được đẩy đi với động tác xoay vặn ba lần suốt đầu lấy mẫu. Giữ bình chứa mẫu ngay ở phía đầu dưới của đầu lấy mẫu, hứng tất cả axeton và bụi được chải ra xuyên suốt qua đầu lấy mẫu cho đến khi không nhìn thấy bụi tồn lưu trong phần lót của đầu lấy mẫu. Rửa bàn chải bằng axeton và thu gom tất cả dịch rửa này vào bình chứa mẫu. Sau khi chải, rửa đầu lấy mẫu lần cuối với axeton như được mô tả ở trên.

8.2.6.3 Nên có hai người cùng rửa đầu lấy mẫu để giảm bớt sự mất mẫu. Giữa các đợt lấy mẫu, giữ các bàn chải sạch và không bị nhiễm bẩn. Làm sạch bên trong của nửa trước hộp chứa cái lọc bằng bàn chải phi kim loại và rửa với axeton. Rửa từng bề mặt ba lần hoặc nhiều hơn nếu thấy cần thiết tách bụi nhìn thấy được. Thực hiện rửa bàn chải và hộp chứa cái lọc một lần cuối cùng. Sau khi tất cả các dịch rửa axeton và bụi đã được thu gom vào bình chứa mẫu, đậy chặt nắp bình sao cho axeton không bị thoát ra ngoài trong quá trình vận chuyển đến phòng thí nghiệm. Đánh dấu độ cao của mức dịch lỏng để xác định xem trong quá trình vận chuyển có xảy ra rò rỉ hay không. Ghi nhãn rõ ràng trên bình chứa để nhận biết thành phần chứa trong bình.

8.2.7 Bình chứa số 3 (Dịch rửa đầu lấy mẫu). Giữ bộ lắp ráp đầu lấy mẫu sạch và không bị nhiễm bẩn trong quá trình rửa đầu lấy mẫu. Rửa mũi đầu lấy mẫu và các phụ kiện, lớp lót đầu lấy mẫu và nửa phía trước của hộp chứa cái lọc thật kỹ với tổng số 100 mL HNO_3 0,1 N và cho dịch rửa vào trong một bình lưu giữ mẫu. Thực hiện các lần rửa như hướng dẫn trong EPA method 12. Ghi lại thể tích của dịch rửa. Đánh dấu độ cao của mức dịch lỏng lên phía ngoài của bình chứa và dùng đánh dấu này để xác định xem trong quá trình vận chuyển có sự rò rỉ xảy ra hay không. Đậy kín và ghi nhãn rõ ràng về thành phần chứa trong bình. Sau cùng, rửa mũi của đầu lấy mẫu, lớp lót đầu lấy mẫu và nửa phía trước của hộp chứa cái lọc với nước, sau đó với axeton và thải bỏ các dịch rửa này.

CHÚ THÍCH: Cần sử dụng chính xác 100 mL cho các quy trình hiệu chỉnh mẫu trắng sau này.

8.2.8 Bình chứa số 4 (Bình hấp thụ 1 đến 3, bình hấp thụ ẩm nếu có sử dụng, các hàm lượng $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ của bình hấp thụ và các dịch rửa). Nếu lượng dịch lỏng lớn, thử nghiệm có thể chứa các

TCVN 11311:2016

dung dịch của bình hấp thụ 1 đến 3 trong nhiều bình chứa nếu thấy cần thiết. Đo lượng dịch lỏng trong 3 bình hấp thụ đầu chính xác đến khoảng 0,5 mL bằng ống đong chia độ. Ghi lại thể tích. Thông tin này được yêu cầu để tính toán hàm lượng ẩm của khí ống khói được lấy mẫu. Làm sạch từng cái của 3 bình hấp thụ đầu tiên, giá đỡ cái lọc, nửa phía sau của hộp chứa cái lọc và các đồ thủy tinh kết nối bằng cách rửa kỹ với 100 mL HNO₃ 0,1 N. Thực hiện rửa như được áp dụng trong Phương pháp 12, trong 8.7.3.

CHÚ THÍCH: Cần sử dụng chính xác 100 mL cho các quy trình hiệu chỉnh mẫu trắng sau này.

Gộp các dịch rửa và dung dịch của bình hấp thụ, đo và ghi lại thể tích sau cùng. Đánh dấu độ cao của mức dịch lỏng, đậy kín và ghi nhãn rõ ràng về thành phần chứa trong bình.

8.2.9 Bình chứa số 5A (HNO₃ 0,1 N), số 5B (dung dịch hấp thụ KMnO₄/H₂SO₄) và số 5C (dịch rửa HCl 8N và pha loãng)

8.2.9.1 Khi lấy mẫu để phân tích Hg, rót toàn bộ dịch lỏng từ bình hấp thụ được đặt trước 2 bình hấp thụ permanganat (thường là bình hấp thụ thứ tư) vào một ống đong chia độ và đo thể tích chính xác đến khoảng 0,5mL. Thao tác này để tính toán hàm lượng ẩm của khí ống khói được lấy mẫu. Cho dịch lỏng này vào Bình chứa số 5A. Rửa bình hấp thụ với đúng 100 mL HNO₃ 0,1 N và cho dịch rửa này vào Bình chứa số 5A.

8.2.9.2 Rót toàn bộ dịch lỏng từ 2 bình hấp thụ permanganat vào một ống đong chia độ và đo thể tích chính xác đến khoảng 0,5mL. Thao tác này để tính toán hàm lượng ẩm của khí ống khói được lấy mẫu. Cho dung dịch KMnO₄ có tính axit này vào Bình chứa số 5B. Sử dụng tổng cộng đúng 100 mL KMnO₄ vừa mới được axit hóa cho tất cả các lần rửa (khoảng 33mL/lần rửa), rửa 2 bình hấp thụ permanganat và các đồ thủy tinh kết nối tối thiểu 3 lần. Rót các dịch rửa vào Bình chứa số 5B, đảm bảo tất cả các vật liệu được kết tủa sẽ rời ra từ 2 bình hấp thụ. Tương tự, sử dụng tổng cộng 100 mL nước để rửa 2 bình hấp thụ permanganat cùng các đồ thủy tinh kết nối ít nhất 3 lần và rót các dịch rửa vào Bình chứa số 5B, đảm bảo mọi vật liệu được kết tủa sẽ rời ra từ bình hấp thụ. Đánh giá độ cao của dịch lỏng và ghi nhãn thành phần rõ ràng. Xem "Cẩn thận" trong 7.3.2.

CHÚ THÍCH: Do phản ứng tiềm tàng của KMnO₄ với axit, áp suất tích tụ có thể xảy ra trong các bình lưu giữ mẫu. Không nên đổ đầy hoàn toàn các bình này và chú ý làm giảm áp suất dư. Nắp đậy bình có khoan 70 lỗ đến 72 lỗ và được lót teflon.

8.2.9.3 Nếu sau khi rửa với nước không nhìn thấy các lắng đọng còn lại, thì không cần rửa thêm nữa. Nếu còn có lắng đọng trên bề mặt bình hấp thụ thì rửa bằng 25 mL HCl 8 N và rót dịch rửa vào một bình chứa riêng được ghi nhãn là Bình số 5C. Trước tiên, cho 200 mL nước vào bình chứa. Sau đó rửa các thành bình hấp thụ và ống cốc với HCl bằng cách bật bình hấp thụ và xoay nó sao cho HCl tiếp xúc với tất cả bề mặt bên trong. Chỉ dùng tổng cộng 25 mL HCl 8N để rửa kết hợp cả hai bình hấp thụ permanganat. Rửa bình hấp thụ thứ nhất, sau đó rót dịch rửa vừa rửa cho bình hấp thụ thứ nhất vào bình hấp thụ thứ hai để rửa. Cuối cùng, cẩn thận rót 25 mL HCl 8 N này vào bình chứa. Đánh dấu độ cao của mức dịch lỏng lên bề ngoài của bình chứa để xác định xem trong quá trình vận chuyển có xảy ra sự rò rỉ hay không.

8.2.10 Bình chứa số 6 (Silica gel). Chú ý đến màu của silica gel chỉ thị để xác định xem đã biến màu hoàn toàn hay chưa và ghi lại tình trạng màu của nó. Chuyển silica gel từ bình hấp thụ chứa nó vào bình chứa nguyên gốc và đậy kín. Người thực hiện có thể dùng phễu để rót silica gel và dùng cao su policeman để lấy silica gel từ bình hấp thụ. Nếu có lượng nhỏ bụi dính vào thành bình hấp thụ không cần loại bỏ. Không dùng nước hoặc chất lỏng khác để chuyển silica gel vì lượng cân thu được trong bình hấp thụ silica gel sẽ được dùng để tính toán hàm lượng ẩm. Cách khác, nếu có sẵn cân tại hiện trường thì cân và ghi lại khối lượng silica gel đã được sử dụng (hoặc silica gel cộng với bình hấp thụ) chính xác đến 0,5 g.

8.2.11 Bình chứa số 7 (Mẫu trắng axeton). Nếu xác định phát thải bụi, ít nhất một lần trong quá trình thử nghiệm tại hiện trường, cho một phần 100 mL axeton được dùng trong quá trình thu hồi mẫu vào trong một bình chứa dán nhãn số 7. Đậy kín bình chứa.

8.2.12 Bình chứa số 8A (HNO₃ 0,1 N, mẫu trắng). Ít nhất một lần trong quá trình thử nghiệm tại hiện trường, cho 300 mL dung dịch HNO₃ 0,1 N được dùng trong quá trình thu hồi mẫu vào trong một bình chứa dán nhãn số 8A. Đậy kín bình chứa.

8.2.13 Bình chứa số 8B (Mẫu trắng nước). Ít nhất một lần trong quá trình thử nghiệm tại hiện trường, cho 300 mL dung dịch HNO₃ 0,1 N được dùng trong quá trình thu hồi mẫu vào trong một bình chứa dán nhãn số 8B. Đậy kín bình chứa.

8.2.14 Bình chứa số 9 (Mẫu trắng HNO₃ 5 % / H₂O₂ 10 %). Ít nhất một lần trong quá trình thử nghiệm tại hiện trường, cho 200 mL dung dịch HNO₃ 5 % / H₂O₂ 10 % được dùng như là thuốc thử bình hấp thụ axit nitric (HNO₃) vào trong một bình chứa dán nhãn số 9. Đậy kín bình chứa.

8.2.15 Bình chứa số 10 (Mẫu trắng KMnO₄ có tính axit). Ít nhất một lần trong quá trình thử nghiệm tại hiện trường, cho 100 mL dung dịch KMnO₄ có tính axit được dùng như là dung dịch bình hấp thụ và dùng trong quá trình thu hồi mẫu vào trong một bình chứa dán nhãn số 10. Chuẩn bị bình này như hướng dẫn trong 8.2.9.1, xem "Cẩn thận" trong 7.3.2. và "Chú thích" trong 8.2.9.2.

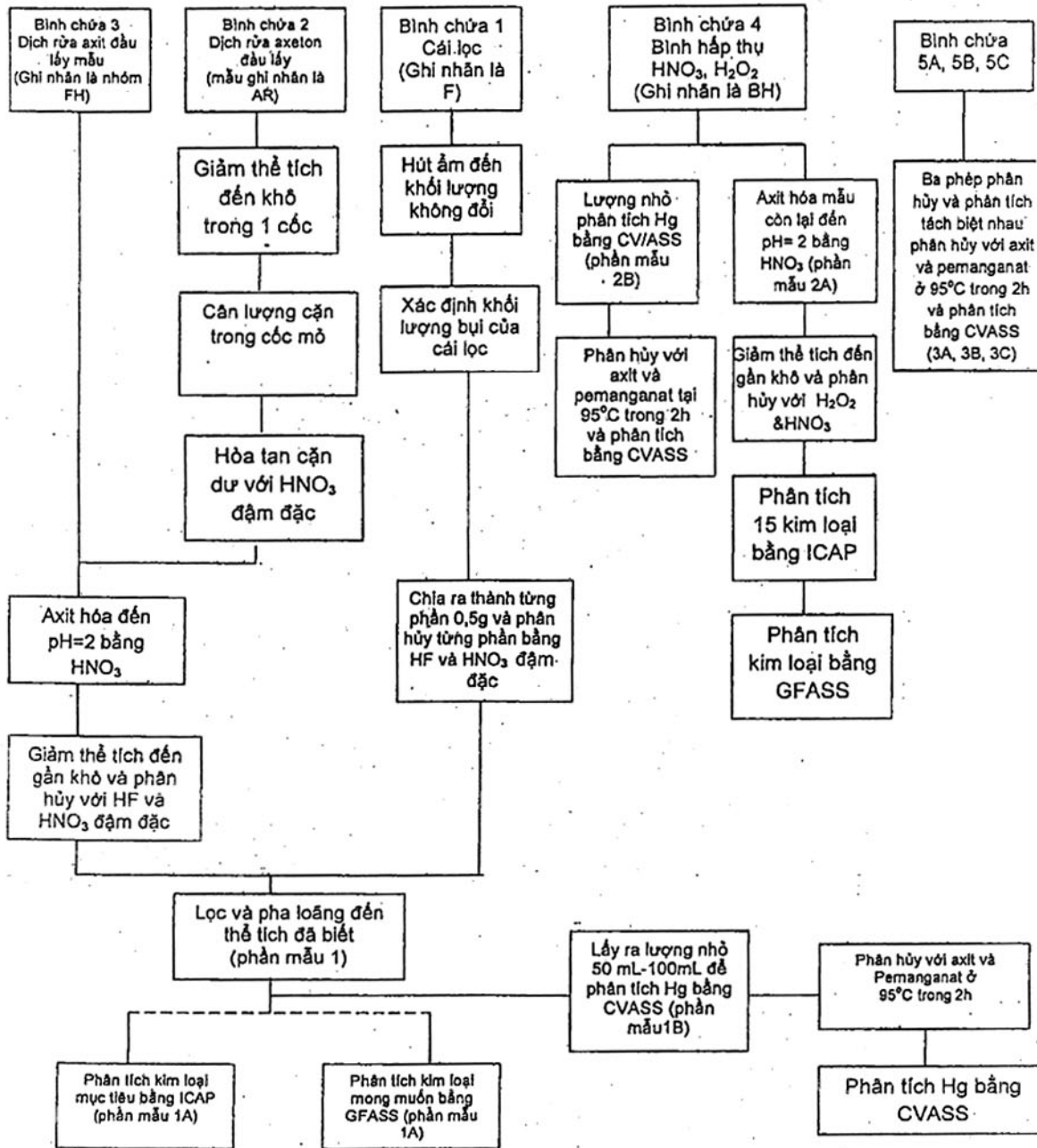
8.2.16 Bình chứa số 11 (Mẫu trắng HCl 8 N). Ít nhất một lần trong quá trình thử nghiệm tại hiện trường, cho 200 mL nước vào trong một bình chứa dán nhãn số 11. Sau đó thêm và khuấy cẩn thận 25 mL HCl 8 N. Trộn đều và đậy kín bình chứa.

8.2.17 Bình chứa số 12 (Mẫu trắng cái lọc mẫu). Ít nhất một lần trong quá trình thử nghiệm tại hiện trường, cho ba cái lọc trắng vào trong đĩa petri được ghi nhãn số 12 chưa sử dụng từ cùng lô cái lọc được dùng để lấy mẫu. Đậy kín đĩa petri.

8.3 Chuẩn bị mẫu. Lưu ý xem mức của dịch lỏng trong từng bình chứa và xác định xem mẫu có bị thất thoát trong quá trình vận chuyển hay không. Nếu có lượng mẫu rò rỉ, thì hoặc tránh dùng mẫu đó hoặc dùng phương pháp để hiệu chỉnh các kết quả, tùy theo sự phê duyệt của người chịu trách nhiệm. Sơ đồ minh họa chuẩn bị mẫu và quy trình phân tích cho từng thành phần của chuỗi mẫu được mô tả trong Hình 3.

8.3.1 Bình chứa số 1 (Cái lọc mẫu).

8.3.1.1 Nếu phát thải bụi đang được xác định, trước tiên khử ẩm cái lọc và bụi gộp trên cái lọc mà không gia nhiệt (không làm nóng cái lọc cho nhanh khô) và cân đến khối lượng không đổi như được mô tả trong EPA method 5.



Hình 2 – Sơ đồ chuẩn bị và phân tích mẫu

8.3.1.2 Sau quy trình này, nếu không cần xác định thêm phát thải bụi để phân tích các kim loại thì chia cái lọc và bụi gộp trên cái lọc thành các phần mỗi phần chứa khoảng 0,5 g. Tùy theo sự lựa chọn của người phân tích, cho các mẫu này vào trong các bình giảm áp vi sóng riêng rẽ hoặc vào trong bình bom Parr. Cho thêm 6 mL HNO₃ đậm đặc, 4 mL HF đậm đặc vào từng bình. Làm nóng bằng vi sóng, để vi sóng cho mẫu trong khoảng 12 min đến 15 min, tổng thời gian làm nóng như sau: làm nóng 2 min đến 3 min, sau đó tắt vi sóng trong 2 min đến 3 min, rồi làm nóng 2 min đến 3 min, v.v. tiếp tục xen kẽ như vậy cho đến khi tổng thời gian làm nóng được hoàn thành (quy trình này sẽ tốn khoảng 24 min đến 30 min với vi sóng có công suất 600 W). Thời gian làm nóng bằng vi sóng tùy thuộc vào số các mẫu được phân hủy đồng thời. Việc làm nóng đủ được thể hiện rõ qua sự hồi lưu vật hấp trong bình. Nếu làm nóng thông dụng, bình bom Parr sẽ được làm nóng ở nhiệt độ 140 °C trong 6 h. Sau đó làm nguội mẫu đến nhiệt độ phòng và gộp với dịch rửa đầu lấy mẫu được phân hủy bằng axit như yêu cầu trong 8.3.3.

8.3.1.3 Nếu dây lấy mẫu gồm cả một xyclon bằng thủy tinh đặt phía trước cái lọc, cần chuẩn bị và phân hủy bụi gộp ở xyclon bằng quy trình trong 8.3.1.2 và sau đó gộp kết quả phân hủy với phần được phân hủy của mẫu cái lọc.

8.3.2 Bình chứa số 2 (Dịch rửa axeton). Lưu ý xem mức của dịch lỏng trong bình chứa và ghi rõ trong phiếu phân tích xem có rò rỉ xảy ra trong quá trình vận chuyển hay không. Nếu đã xảy ra lượng mẫu rò rỉ, thì hoặc là tránh dùng mẫu đó hoặc dùng phương pháp để hiệu chỉnh các kết quả, tùy theo sự chấp nhận của người chịu trách nhiệm. Đo thể tích chất lỏng trong bình chính xác đến khoảng 1 mL hoặc cân chất lỏng trong bình chính xác đến khoảng 0,5 g. Chuyển các thành phần vào một cốc mõ dung tích 250 mL đã được rửa axit và cân trước rồi để bay hơi đến khô ở nhiệt độ và áp suất môi trường. Nếu đang xác định phát thải bụi, hút ẩm trong 24 h nhưng không làm nóng thêm, cân đến lượng cân không đổi theo qui trình được mô tả trong EPA method 5, báo cáo kết quả chính xác đến 0,1 mg. Hòa tan phần còn lại với 10 mL HNO₃ đậm đặc. Gộp định lượng mẫu tạo được, kể cả toàn bộ dịch lỏng và bụi, với bình chứa số 3 trước khi bắt đầu thực hiện 8.3.3.

8.3.3 Bình chứa số 3 (Dịch rửa đầu lấy mẫu). Kiểm tra xem pH của mẫu có nhỏ hơn hoặc bằng 2 không. Nếu lớn hơn hoặc bằng 2 thì axit hóa mẫu bằng cách cẩn thận thêm và khuấy HNO₃ đậm đặc đến pH=2. Dùng nước để rửa mẫu vào trong một cốc mõ và đậy cốc mõ với kính đồng hồ có đường gân. Giảm thể tích mẫu đến khoảng 20 mL bằng cách làm nóng trên bếp điện với nhiệt độ ngay dưới nhiệt độ sôi. Phân hủy mẫu trong lò vi sóng hoặc bình bom Parr bằng cách chuyển toàn bộ mẫu vào trong bình hoặc bình bom, cẩn thận thêm 6 mL HNO₃ đậm đặc, 4 mL HF đậm đặc, rồi tiếp tục thực hiện theo quy trình mô tả trong 8.3.1.2. Sau đó gộp mẫu thu được trực tiếp với những phần phân hủy axit hóa của cái lọc được chuẩn bị trước đây trong 8.3.1.2. Mẫu gộp thu được là "Phần mẫu 1". Lọc mẫu được gộp bằng giấy lọc Whatman 451. Pha loãng đến 300 mL (hoặc thể tích phù hợp cho nồng độ các kim loại được dự kiến) với nước. Mẫu pha loãng này là "Phần mẫu phân tích 1". Đo và ghi lại thể tích "Phần mẫu phân tích 1" chính xác đến khoảng 0,1 mL. Lấy một lượng nhỏ 50 mL và ghi nhãn là "Phần mẫu phân tích 1B". Ghi nhãn phần 250 mL còn lại là "Phần mẫu phân tích 1A". Phần mẫu phân

tích 1A được dùng cho phân tích ICAP hoặc AAS cho tất cả các kim loại cần phân tích ngoại trừ Hg. Phần mẫu phân tích 1B được dùng để xác định Hg ở nửa phía trước dây lấy mẫu.

8.3.4 Bình chứa số 4 (Các bình hấp thụ 1–3). Đo và ghi lại tổng thể tích mẫu này chính xác khoảng 0,5 mL và ghi nhãn là "Phần mẫu 2". Lấy một lượng nhỏ 75 mL đến 100 mL để phân tích thủy ngân (Hg) và ghi nhãn là "Phần mẫu phân tích 2B". Ghi nhãn phần còn lại của Bình chứa số 4 là "Phần mẫu 2A". Phần mẫu 2A xác định ra thể tích của Phần mẫu phân tích 2A trước khi phân hủy. Toàn bộ Phần mẫu 2A được phân hủy để tạo thành "Phần mẫu phân tích 2A". Phần mẫu phân tích 2A xác định ra thể tích của Phần mẫu 2A sau khi phân hủy nó và thể tích của Phần mẫu phân tích 2A thông thường là 150mL. Phần mẫu phân tích 2A được dùng để phân tích cho tất cả các kim loại cần phân tích ngoại trừ Hg. Kiểm tra pH của Phần mẫu phân tích 2A nhỏ hơn hoặc bằng 2. Nếu cần, thêm HNO₃ đậm đặc và khuấy để giảm Phần mẫu 2A đến pH bằng 2. Dùng nước để rửa Phần mẫu 2A vào trong một cốc nhỏ và đậy cốc nhỏ với kính đồng hồ có đường gân. Làm nóng trên bếp điện để giảm thể tích Phần mẫu 2A đến khoảng 20 mL với nhiệt độ ngay dưới nhiệt độ sôi. Sau đó tiến hành quy trình phân hủy mẫu mô tả trong 8.3.4.1 hoặc 8.3.4.2.

8.3.4.1 Quy trình phá mẫu thông dụng. Cho thêm 30 mL HNO₃ 50 % và làm nóng trong 30 min trên bếp điện đến gần sôi. Thêm 10 mL H₂O₂ 3 % và làm nóng trong hơn 10 min. Thêm 50 mL nước nóng và làm nóng mẫu thêm trong 20 min. Làm nguội, lọc mẫu và làm loãng đến 150 mL (hoặc thể tích phù hợp cho nồng độ các kim loại dự kiến phân tích) với nước. Việc pha loãng này tạo ra Phần mẫu phân tích 2A. Đo và ghi lại thể tích chính xác đến khoảng 0,1 mL.

8.3.4.2 Quy trình phá bằng vi sóng. Thêm 10 mL HNO₃ 50 % và làm nóng với tổng thời gian 6 min luân phiên 1 min đến 2 min ở công suất 600 W, sau đó là 1 min đến 2 min không bật vi sóng, v.v, tương tự như quy trình mô tả trong 8.3.1. Để mẫu nguội, Thêm 10 mL H₂O₂ 3 % và làm nóng thêm 2 min nữa. Thêm 50 mL nước nóng, làm nóng thêm 5 min. Làm nguội, lọc mẫu và làm loãng đến 150 mL với nước (hoặc đến thể tích phù hợp với nồng độ các kim loại dự kiến phân tích). Pha loãng này tạo ra Phần mẫu phân tích 2A. Đo và ghi lại thể tích chính xác đến khoảng 0,1mL.

CHÚ THÍCH: Tất cả thời gian làm nóng bằng vi sóng được nêu là xấp xỉ và tùy thuộc vào số các mẫu đang được phân hủy tại một thời điểm. Thời gian làm nóng được nêu ở trên là chấp nhận được để phân hủy đồng thời đến 12 mẫu riêng lẻ. Việc làm nóng đủ được thể hiện rõ qua sự hồi lưu vật hấp trong bình.

8.3.5 Bình chứa số 5A (Bình hấp thụ 4). Bình chứa số 5B và 5C (Bình hấp thụ 5 và 6). Giữ mẫu trong Bình chứa số 5A, 5B và 5C tách biệt nhau. Đo và ghi lại thể tích của bình chứa số 5A chính xác đến khoảng 0,5mL. Ghi nhãn thành phần của Bình chứa số 5A thành là Phần mẫu phân tích 3A. Để loại bỏ mọi kết tủa màu nâu của MnO₂ khỏi thành phần chứa của Bình số 5B, lọc thành phần chứa của bình qua giấy lọc Whatman 40 vào trong một bình định mức 500 mL và làm loãng đến vạch mức. Giữ lại cái lọc để phân hủy kết tủa MnO₂ màu nâu. Ghi nhãn phần dịch lọc 500 mL từ Bình chứa số 5B thành Phần mẫu phân tích 3B. Phân tích Phần mẫu phân tích 3B để xác định thủy ngân (Hg) trong vòng 48 h kể từ bước lọc. Cho cái lọc đã được dùng để tách kết tủa màu nâu của MnO₂ vào trong một bình chứa có kích thước phù hợp và được thông khí để thoát các khí kể cả khí clo được hình thành nên khi cái

lọc được phân hủy. Mọi khí được sinh ra do phân hủy MnO_2 sẽ được loại bỏ trong tủ hút phòng thí nghiệm, Thêm 25 mL HCl 8 N vào cái lọc và để phân hủy trong ít nhất 24 h ở nhiệt độ phòng. Lọc các thành phần của Bình chứa số 5C qua giấy lọc Whatman 40 vào trong một bình định mức 500mL. Sau đó lọc kết tủa màu nâu MnO_2 của quá trình phân hủy từ Bình chứa số 5B qua giấy lọc Whatman 40 vào trong một bình định mức 500mL, pha loãng và trộn đều đến vạch mức với nước. Thải bỏ giấy lọc Whatman 40. Đánh dấu dung dịch HCl pha loãng 500 mL này như là Phần mẫu phân tích 3C.

8.3.6 Bình chứa số 6 (Silica gel). Cân silica gel đã dùng (hoặc silica gel cộng với bình hấp thụ) chính xác đến 0,5 g bằng cân.

9 Kiểm soát chất lượng

9.1 Trường hợp phân tích mẫu trắng thuốc thử hiện trường. Thực hiện phân hủy và phân tích các mẫu trắng trong các Bình chứa từ số 7 đến 12 là các thành phần của bình đã được tạo thành trong 8.2.11 đến 8.2.17, tương ứng. Đối với các mẫu trắng hiện trường của Hg, sử dụng một lượng nhỏ 10 mL để phân hủy và phân tích.

9.1.1 Phân hủy và phân tích một trong các cái lọc từ Bình chứa số 12 theo hướng dẫn tại 8.3.1, 100 mL từ Bình chứa số 7 bằng 8.3.2 và 100 mL từ Bình chứa số 8A bằng 8.3.3. Bước này tạo ra các mẫu trắng cho Phần mẫu phân tích 1A và 1B.

9.1.2 Gộp 100 mL của bình chứa 8A với 200 mL từ bình chứa số 9 và phân hủy, phân tích thể tích nhận được theo 8.3.4. Bước này tạo ra các mẫu trắng cho Phần mẫu phân tích 2A và 2B.

9.1.3 Phân hủy và phân tích một lượng 100 mL từ Bình chứa số 8A để tạo ra một mẫu trắng cho Phần phân tích 3A.

9.1.4 Gộp 100 mL từ bình chứa số 10 với 33 mL từ bình chứa số 8A để tạo ra một mẫu trắng cho Phần mẫu phân tích 3B. Lọc 133 mL nhận được như mô tả cho Bình chứa số 5B trong 8.3.5, ngoại trừ không được pha loãng 133 mL này. Phân tích mẫu trắng này cho Hg trong vòng 48 h kể từ bước lọc và sử dụng 400 mL như là thể tích mẫu trắng khi tính toán giá trị khối lượng mẫu trắng. Sử dụng thể tích thực tế của các mẫu trắng phân tích khác khi tính toán các giá trị khối lượng của chúng.

9.1.5 Phân hủy cái lọc đã được dùng để tách kết tủa MnO_2 ra khỏi mẫu trắng cho Phần mẫu phân tích 3B bằng quy trình như mô tả trong 8.3.5 đối với cái lọc mẫu tương tự. Lọc kết quả phân hủy và các thành phần của bình chứa số 11 qua giấy lọc Whatman 40 vào trong một bình định mức 500 mL và pha loãng đến vạch mức với nước. Các bước này tạo ra một mẫu trắng cho Phần mẫu phân tích 3C.

9.1.6 Phân tích mẫu trắng cho mẫu trắng của Phần mẫu phân tích 1A và 2A bằng 11.1.1 và/hoặc 11.1.2. Phân tích mẫu trắng cho Phần mẫu phân tích 1B, 2B, 3A, 3B và 3C theo 11.1.3. Phân tích mẫu trắng cho Phần mẫu phân tích 1A tạo ra giá trị hiệu chỉnh mẫu trắng thuốc thử của nửa trước dây lấy mẫu cho các kim loại cần phân tích ngoại trừ Hg; Phân tích mẫu trắng cho Phần mẫu phân tích 1B tạo ra giá trị hiệu chỉnh mẫu trắng thuốc thử của nửa trước dây lấy mẫu cho Hg. Phân tích mẫu trắng cho

TCVN 11311:2016

Phần mẫu phân tích 2A tạo ra giá trị hiệu chỉnh mẫu trắng thuốc thử của nửa sau dây lấy mẫu cho tất cả các kim loại muốn phân tích, ngoại trừ Hg, trong khi đó phép phân tích mẫu trắng cho các Phần mẫu phân tích 2B, 3A, 3B và 3C 1B tạo ra giá trị hiệu chỉnh mẫu trắng thuốc thử cho nửa sau dây lấy mẫu Hg.

9.2 Mẫu kiểm soát chất lượng. Phân tích các mẫu kiểm soát chất lượng sau đây.

9.2.1 Phân tích ICAP và ICP-MS. Thực hiện theo các mô tả kiểm soát chất lượng tương ứng trong Điều 8 của phương pháp 6010 và 6020 trong EPA SW-846. Để thực hiện kiểm soát chất lượng cho một nguồn thải cần tiến hành ba phép thử, có thể tham khảo các bước sau: hai phép kiểm tra thiết bị tiêu chuẩn, chạy hai mẫu trắng hiệu chuẩn, một mẫu tham khảo vào lúc bắt đầu phân tích (phân tích bằng Phương pháp thêm chuẩn ít nhất trong khoảng 25 %), một mẫu kiểm soát chất lượng để kiểm tra độ chính xác của các chuẩn hiệu chuẩn (được chấp nhận trong phạm vi 25 % hiệu chuẩn), và một phân tích mẫu đúp (được chấp nhận là sai số trung bình trong khoảng 20 % tất cả các phép phân tích).

9.2.2 Phân tích AAS bằng cách hút vào trực tiếp hoặc GFAAS cho các kim loại Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, P, Se, Ag, Tl và Zn. Tất cả các mẫu đều được phân tích đúp. Tiến hành phân tích một mẫu thêm nền mẫu cho ít nhất một mẫu của nửa phía trước dây lấy mẫu và một mẫu của nửa phía sau dây lấy mẫu, hoặc một mẫu gộp. Nếu thu được độ thu hồi nhỏ hơn 75 % hoặc lớn hơn 125 % cho mẫu thêm nền mẫu, thì phân tích từng mẫu bằng Phương pháp thêm chuẩn. Phân tích mẫu kiểm soát chất lượng để kiểm tra độ chính xác của các dung dịch chuẩn hiệu chuẩn. Nếu kết quả không trong phạm vi 20 %, cần lặp lại hiệu chuẩn.

9.2.3 Phân tích CVAAS cho Hg. Phân tích tất cả các mẫu theo mẫu đúp. Phân tích mẫu kiểm soát chất lượng để kiểm tra độ chính xác của các tiêu chuẩn hiệu chuẩn (nếu kết quả không trong phạm vi 15 %, lặp lại hiệu chuẩn). Tiến hành một mẫu thêm nền mẫu cho một mẫu (nếu kết quả không nằm trong phạm vi 25 %, phân tích tất cả các mẫu bằng Phương pháp thêm chuẩn). Thông tin bổ sung về kiểm soát chất lượng có thể thu được từ Phương pháp 7470 trong EPA SW-846 hoặc trong Các phương pháp liều chuẩn cho nước và nước thải- Phương pháp 303F.

10 Hiệu chuẩn và tiêu chuẩn hóa

10.1 Hiệu chuẩn dây lấy mẫu. Hiệu chuẩn các thành phần của dây lấy mẫu theo EPA method 5 : Mũi của đầu lấy mẫu (10.1); Ống Pitot (10.2); Hệ thống đo (10.3); Bộ làm nóng đầu lấy mẫu (10.4); Cảm biến nhiệt độ (10.5); Kiểm tra rò rỉ của hệ thống đo (8.4.1) và áp kế ((10.6).

10.2 Hiệu chuẩn ICAPS. Chuẩn bị các dung dịch chuẩn như nêu trong 7.5. Định hình và hiệu chuẩn thiết bị theo quy trình được khuyến cáo của nhà sản xuất và sử dụng các dung dịch tiêu chuẩn đó. Kiểm tra sự hiệu chuẩn một lần/giờ. Nếu thiết bị không tái lập được những nồng độ tiêu chuẩn trong

phạm vi 10 %, thì tiến hành các quy trình hiệu chuẩn đầy đủ. Tiến hành phân tích ICP-MS bằng các phương pháp sau đây: Phương pháp 6020 trong EPA SW-846.

10.3 Quang phổ hấp thụ nguyên tử - Các phép phân tích AAS hút trực tiếp, GFAAS và CVAAS. Chuẩn bị các dung dịch chuẩn như được nêu ra trong 7.5 và dùng chúng để hiệu chuẩn quang phổ kế, quy trình hiệu chuẩn cũng được đưa ra trong các phương pháp của EPA được đề cập tại Bảng 1 và trong EPA method 7470 trong EPA SW-846, hoặc trong Method 303F cho phân tích nước và nước thải (cho Hg). Xác lập từng đường chuẩn theo mẫu đúp và sử dụng các giá trị trung bình để tính toán đường hiệu chuẩn. Cứ 10 mẫu đến 12 mẫu thì tái hiệu chuẩn lại thiết bị khoảng 1 lần.

Bảng 1 – Bước sóng khuyến nghị cho phân tích ICAP

Chất phân tích	Bước sóng (nm)
Nhôm (Al)	308,215
Antimon (Sb)	206,833
Asen (As)	193,696
Bari (Ba)	455,403
Beryll (Be)	313,042
Cadmi (Cd)	226,502
Crom (Cr)	267,716
Coban (Co)	228,616
Đồng (Cu)	328,754
Sắt (Fe)	259,940
Chì (Pb)	220,353
Mangan (Mn)	257,610
Niken (Ni)	231,604
Photpho (P)	214,914
Selen (Se)	196,026
Bạc (Ag)	328,068
Thalli (T)	190,864
Kẽm (Zn)	213,856

11 Quy trình phân tích

11.1 Phân tích mẫu. Cứ mỗi lần vận hành dây lấy mẫu, tạo ra được 7 mẫu phân tích riêng lẻ; hai mẫu cho tất cả các kim loại muốn xác định ngoại trừ Hg, năm mẫu cho Hg. Một sơ đồ phân định ra từng bình chứa mẫu, Hình 2 mô tả bước chuẩn bị phân tích và sơ đồ phân tích. Hai mẫu phân tích đầu tiên được ghi nhãn Phần mẫu phân tích 1A và 1B, gồm các mẫu được thủy phân từ các thành phần của nửa phía trước dây lấy mẫu. Phần mẫu phân tích 1A dùng cho phân tích ICAP, ICP-MS hoặc AAS như mô tả trong 11.1.1 và 11.1.2, tương ứng. Phần mẫu phân tích 1B dùng cho phân tích thủy ngân của nửa trước của dây lấy mẫu như được mô tả trong 11.1.3. Những thành phần của nửa sau của dây lấy mẫu được dùng để chuẩn bị các mẫu phân tích thứ ba đến thứ bảy. Các mẫu phân tích thứ ba đến thứ tư, được ghi nhãn Phần mẫu phân tích 2A và 2B, chứa các mẫu từ bình hấp thụ loại bỏ độ ẩm số 1, nếu được sử dụng, và bình hấp thụ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ số 2 và số 3. Phần mẫu phân tích 2A là cho phân tích ICAP, ICP-MS hoặc AAS cho các kim loại mục tiêu, ngoại trừ Hg. Phần mẫu phân tích 2B là cho phân tích Hg. Các mẫu phân tích thứ năm đến thứ bảy, được ghi nhãn là Phần mẫu phân tích 3A và 3B và 3C gồm các thành phần của bình hấp thụ và các dịch rửa từ bình hấp thụ số 4 rửa và các bình hấp thụ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ số 5 và số 6. Các mẫu phân tích này là cho phân tích Hg như được mô tả trong 11.1.3. Tổng phần góp Hg của nửa sau dây lấy mẫu được xác định từ tổng số của các Phần mẫu phân tích 2B, 3A, 3B và 3C. Phần mẫu phân tích 1A và 2A có thể được gộp theo tỷ lệ trước khi phân tích.

11.1.1 Phân tích ICAP và ICP-MS. Phân tích những Phần mẫu phân tích 1A và 2A bằng ICAP sử dụng Phương pháp 6010 hoặc EPA method 200.7 (40 CFR, Phụ lục C). Hiệu chuẩn ICAP và thiết lập chương trình phân tích như được mô tả trong Phương pháp 6010 hoặc EPA method 200.7. Tiến hành theo các quy trình kiểm soát chất lượng được mô tả trong 9.2.1. Các bước sóng để phân tích được khuyến nghị tại Bảng 1. Những bước sóng này thể hiện sự kết hợp tốt nhất của đặc tính và giới hạn phát hiện tiềm tàng. Có thể thay thế các bước sóng khác nếu chúng có đặc tính và giới hạn phát hiện như yêu cầu, được xử lý với cùng kỹ thuật hiệu chỉnh đối với sự nhiễu phổ. Khởi đầu, phân tích tất cả các mẫu cho những kim loại mục tiêu (ngoại trừ Hg) cộng với Fe và Al. Nếu Fe và Al có mặt, thì có thể phải pha loãng mẫu sao cho từng nguyên tố của các nguyên tố này ở mức nồng độ nhỏ hơn 50 ppm để giảm nhiễu phổ của chúng lên As, Cd, Cr và Pb. Tiến hành phân tích ICP-MS theo Phương pháp 6020 trong EPA SW-846.

CHÚ THÍCH: Khi phân tích các mẫu trong một nền mẫu HF, nên dùng một thuốc nhôm, vì tất cả các mẫu của các thành phần phía trước dây lấy mẫu sẽ có chứa HF.

11.1.2 Phân tích AAS bằng hút trực tiếp hoặc phân tích GFAAS. Nếu phân tích các kim loại trong Phần mẫu phân tích 1A và 2A bằng phân tích GFAAS hoặc AAS hút vào trực tiếp, sử dụng Bảng 2 để xác định kỹ thuật và quy trình thích hợp để áp dụng cho từng kim loại mục tiêu. Sử dụng Bảng 3, nếu cần thiết để áp dụng các kỹ thuật để giảm thiểu nhiễu. Hiệu chuẩn thiết bị theo 10.3 và thực hiện theo các quy trình kiểm soát chất lượng quy định trong 9.2.2.

Bảng 2 – Kỹ thuật áp dụng, phương pháp và giảm thiểu cản trở đối với phân tích AAS

Kim loại	Kỹ thuật	Phương pháp No SW-846 ¹	Bước sóng (nm)	Cản trở	
				Nguyên nhân	Giảm thiểu
Fe	Hút	7380	248,3	Ô nhiễm	Tiến hành cẩn thận tránh ô nhiễm
Pb	Hút	7420	283,3	217,0 nm thay thế	Yêu cầu hiệu chỉnh nền
Pb	Nung	7421	283,3	Thu hồi kém	Cải biên thành phần nền, thêm 10 µl axit phosphoric vào 1 mL mẫu đã chuẩn bị trong cốc đựng mẫu
Mn	Hút	7460	279,5	403,1 nm thay thế	Yêu cầu hiệu chỉnh nền
Ni	Hút	7520	232,0	352,4 nm thay thế Fe, Co, và Cr	352,4 nm thay thế Fe, Co, and Cr
				tín hiệu phản hồi không tuyến tính	Pha loãng mẫu hoặc sử dụng bước sóng 352,3 nm
Se	Nung	7740	196,0	Tính bay hơi	Mẫu thêm chuẩn và chất cản trở và thêm niken nitrat để giảm thiểu
				Hấp thụ và phân tán	Cản hiệu chỉnh nền bay hơi và hiệu chỉnh nền Zeeman
Ag	Hút	7760	328,1	Hấp thụ và bay hơi AgCl hòa tan	Cản hiệu chỉnh nền Tránh axit chohydric ngoại trừ bạc trong dung dịch như hỗn hợp clorua Giám sát tỷ lệ hút của mẫu và các tiêu chuẩn
Tl	Hút	7840	276,8		Yêu cầu hiệu chỉnh nền Không nên sử dụng axit clohydric
Tl	Nung	7841	276,8	Axit hydrochloric hoặc clorua	Cản hiệu chỉnh nền Xác nhận sự thất thoát không xảy ra bay hơi bằng mẫu đã thêm chuẩn; Palladi phù hợp thay đổi nền mẫu
Zn	Hút	7950	213,9	Ô nhiễm Si, Cu, & P cao	Stronti khử Cu và phosphat Tiến hành cẩn thận tránh ô nhiễm
Sb	Hút	7040	217,6	Pb, Ni, Cu 1000 mg/ml, hoặc axit	Sử dụng bước sóng thứ cấp 231,1 nm; mẫu kết hợp và nồng độ axit tiêu chuẩn hoặc sử dụng nitơ oxil/ngọn lửa axetylen
Sb	Nung	7041	217,6	Pb cao	Bước sóng thứ cấp hoặc hiệu chỉnh Zeeman
As	Nung	7060	193,7	Arsen Tính bay hơi Nhôm	Mẫu thêm chuẩn và thêm dung dịch niken nitrat để phá mẫu trước khi phân tích Sử dụng hiệu chỉnh nền Zeeman
Ba	Hút	7080	553,6	Canxi	Catot rỗng cao và bộ dải phổ hẹp
				Bari Ion hóa	2 mL of KCl mỗi 100 mL mẫu

Bảng 3- (Kết thúc)

Kim loại	Kỹ thuật	Phương pháp No SW-846 ¹	Bước sóng (nm)	Cản trở	
				Nguyên nhân	Giảm thiểu
Be	Hút	7090	234,9	500 ppm Al Mg và Si cao	Thêm florua 0,1 %
Be	Nung	7091	234,9	Chiều dài quang	Tối ưu các thông số để giảm thiểu ảnh hưởng
Cd	Hút	7130	228,8	Hấp thụ và phân tán ánh sáng	Cản hiệu chỉnh nền
Cd	Nung	7131	228,8	Như trên Clo dư đầu pipet	Như trên Sử dụng nhôm phosphat như nền mẫu cải biến Sử dụng ống không có canxi
Cr	Hút	7190	357,9	Kim loại kiềm	Bổ sung ion hóa KCl vào mẫu và tài liệu tham khảo mfgs
Co	Nung	7201	240,7	Clo dư	Sử dụng phương pháp thêm chuẩn
Cr	Nung	7191	357,9	Ca và P 200 mg/L	Tất cả canxi nitrat được biết là ảnh hưởng bất biến và để loại bỏ ảnh hưởng của photphat
Cu	Hút	7210	324,7	Hấp thụ và phân tán	Tham khảo hướng dẫn của nhà sản xuất

11.1.3 Phân tích CVAAS cho thủy ngân. Phân tích các Phần mẫu phân tích 1B, 2B, 3A và 3C riêng rẽ cho Hg sử dụng CVAAS theo Phương pháp 7470 nêu trong EPA SW-846, hoặc trong các phương pháp tiêu chuẩn cho phân tích nước và nước thải, Phương pháp 303F, hoặc sử dụng tùy chọn theo CHÚ THÍCH 2 ở cuối điều này. Lập đường hiệu chuẩn (từ zero "0" đến 1000 ng) như mô tả trong Phương pháp 7470 hoặc tương tự với Phương pháp 303F sử dụng các bình BOD 300 mL thay cho bình nón Erlenmayer. Thực hiện như sau cho từng phân tích Hg. Từ từng mẫu ban đầu lấy và ghi lại một lượng nhỏ mẫu trong phạm vi cỡ mẫu từ 1 mL đến 10mL. Nếu không biết trước lượng Hg được dự đoán trong mẫu hiện có, có thể dùng một lượng nhỏ 5 mL được đề xuất dùng để pha loãng lần đầu thành 100 mL (xem CHÚ THÍCH 1 cuối điều này). Tổng lượng Hg trong lượng mẫu nhỏ cần phải nhỏ hơn 1 µg và trong phạm vi zero "0" đến 1000 ng của đường hiệu chuẩn. Cho lượng nhỏ mẫu vào một bình BOD dung tích 300 mL và thêm đủ nước để tạo thành tổng thể tích bằng 100mL. Tiếp theo cho thứ tự các dung dịch phân hủy mẫu và tiến hành chuẩn bị mẫu như được mô tả trong quy trình của Phương pháp 7470 hoặc Phương pháp 303F. (xem CHÚ THÍCH 2 ở cuối điều này). Nếu số đọc cực đại vượt ra ngoài thang đo (vì lượng Hg trong lượng mẫu nhỏ vượt quá phạm vi hiệu chuẩn, kể cả tình huống khi chỉ lượng nhỏ 1 mL của mẫu ban đầu/mẫu gốc đã được phân hủy), lúc đó pha loãng mẫu ban đầu (hoặc một phần của mẫu ban đầu) với HNO₃ 0,15 % (1,5 mL HNO₃ đậm đặc/một lít nước) sao cho khi một lượng nhỏ 1 mL đến 10 mL của "mẫu ban đầu pha loãng với HNO₃ 0,15 %" được phân hủy và phân tích bằng các quy trình mô tả trên đây, sẽ thu được phép phân tích nằm trong phạm vi của đường hiệu chuẩn.

CHÚ THÍCH 1: Khi các mức Hg trong các Phần mẫu dưới giới hạn phát hiện trong ống khói được cho trong Bảng 1, lấy lượng nhỏ 10 mL để phân hủy và phân tích như được mô tả.

CHÚ THÍCH 2: Tùy chọn, Hg có thể được phân tích dựa trên quy trình phân tích CVAAS theo hướng dẫn của nhà chế tạo thiết bị. Các hướng dẫn này gồm các quy trình kiểm soát chất lượng cho Model Leeman PS200, hệ thống Perki Elmer FIAS, và các model tương tự nếu có sẵn của các nhà chế tạo thiết bị khác. Để phân hủy và phân tích bằng các thiết bị này, thực hiện hai bước sau đây:

(1) Phân hủy lượng nhỏ mẫu đến bổ sung dung dịch nước hydroxylamin hydroclorua/natri clorua tương tự như được mô tả trong mục này; Leeman, Parkin Elmer và các thiết bị tương tự được mô tả trong Chú thích này có chức năng bổ sung tự động dung dịch thiếc (Sn) clorua cần thiết trong quá trình phân tích tự động Hg.

(2) Ngay khi hoàn thành phân hủy như mô tả ở bước (1), phân tích mẫu theo hướng dẫn của nhà chế tạo thiết bị. Cách tiếp cận này cho phép nhiều phân tích tự động (kể cả phân tích đúp) một lượng nhỏ mẫu cũng được phân hủy.

12 Phân tích và tính toán số liệu

12.1 Ký hiệu

A – Giới hạn phát hiện phân tích, $\mu\text{g/ml}$;

B – Thể tích chất lỏng của mẫu được phân hủy trước khi lấy lượng nhỏ để phân tích, mL;

C – Thể tích mẫu khí ống khói, dsm^3 (mét khối khí chuẩn khô);

C_{a1} – Nồng độ của kim loại trong Phần mẫu phân tích 1A như được đọc từ đường chuẩn, $\mu\text{g/ml}$;

C_{a2} – Nồng độ của kim loại trong Phần mẫu phân tích 2A như được đọc từ đường chuẩn, $\mu\text{g/ml}$;

C_s – Nồng độ của kim loại trong khí ống khói, mg/dsm^3 ;

D – Giới hạn phát hiện trong ống khói, $\mu\text{g/m}^3$;

F_a – Hệ số lượng nhỏ, thể tích của Phần mẫu 2 chia cho thể tích của Phần mẫu 2A, (xem 8.3.4);

F_d – Hệ số pha loãng ($F_d =$ nghịch đảo của phần Phần mẫu của mẫu cô đặc trong dung dịch thực được dùng trong thiết bị để tạo ra số đọc C_{a1}). Ví dụ, nếu một lượng nhỏ 2 mL của Phần mẫu phân tích 1A được pha loãng đến 10 mL để thuộc phạm vi hiệu chuẩn, $F_d = 5$);

Hg_{bh} – Tổng khối lượng của Hg thu thập được trong nửa phía sau của dây lấy mẫu, μg .

Hg_{bh2} – Tổng khối lượng của Hg thu thập được trong Phần mẫu 2, μg .

$Hg_{bh3(A,B,C)}$ – Tổng khối lượng của Hg thu thập được riêng rẽ trong Phần mẫu 3A, 3B, hoặc 3C, μg .

Hg_{bhb} – Giá trị hiệu chỉnh trắng cho khối lượng Hg phát hiện được trong mẫu trắng thuốc thử hiện trường của loại thuốc thử dùng cho các mẫu của nửa sau của dây lấy mẫu, μg .

Hg_m – Tổng khối lượng của Hg thu thập được trong nửa trước của dây lấy mẫu (Phần mẫu 1), μg .

TCVN 11311:2016

Hg_{mb} – Giá trị hiệu chỉnh trắng cho khối lượng của Hg tìm được trong mẫu trắng thuốc thử hiện trường của loại thuốc thử dùng cho các mẫu nửa phía trước của dây lấy mẫu, μg .

Hg_t – Tổng khối lượng Hg thu thập được trong dây lấy mẫu, μg .

M_{bh} – Tổng khối lượng của từng kim loại (trừ Hg) thu thập được trong nửa sau của dây lấy mẫu (Phần mẫu 2), μg .

M_{bhb} – Giá trị hiệu chỉnh trắng cho khối lượng của kim loại tìm được trong mẫu trắng thuốc thử hiện trường của loại thuốc thử dùng cho các mẫu nửa sau của dây lấy mẫu, μg .

M_{bh} – Tổng khối lượng của từng kim loại (trừ Hg) thu thập được trong nửa phía trước của dây lấy mẫu (Phần mẫu 1), μg .

M_{mb} – Giá trị hiệu chỉnh trắng cho khối lượng của kim loại tìm được trong mẫu trắng thuốc thử hiện trường của loại thuốc thử dùng cho các mẫu nửa phía trước của dây lấy mẫu, μg .

M_t – Tổng khối lượng của từng kim loại (được công bố riêng rẽ cho từng kim loại) thu thập được trong dây lấy mẫu, μg .

Q_{bh2} – Tổng khối lượng của Hg, μg , trong lượng nhỏ của Phần mẫu phân tích 2B để phân hủy và phân tích. Chú thích: Ví dụ, nếu một lượng nhỏ 10 mL của Phần mẫu phân tích 2A được lấy, phân hủy và được phân tích (theo 11.1.3 và Chú thích 1 và 2 của điều đó) sau đó tính toán và sử dụng tổng lượng của thủy ngân trong lượng mẫu nhỏ cho Q_{bh2} ;

$Q_{bh3(A,B,C)}$ – Tổng khối lượng của Hg, μg , riêng rẽ trong lượng nhỏ mẫu của Phần mẫu phân tích 3A, 3B, hoặc 3C, được lấy để phân hủy và phân tích (xem 12.7.1 và 12.7.2 mô tả đại lượng "Q" và tính toán tương tự).

Q_m – Tổng khối lượng của Hg, μg , trong lượng nhỏ mẫu của Phần mẫu phân tích 1B được lấy để phân hủy và phân tích. Chú thích: Ví dụ, nếu một lượng nhỏ 10 mL của Phần mẫu phân tích 1B được lấy và phân hủy và được phân tích (theo 11.1.3 và theo Chú thích 1 và 2 của điều đó) sau đó tính toán và sử dụng tổng lượng của thủy ngân trong lượng mẫu nhỏ 10 mL đó cho Q_m ;

V_a – Tổng thể tích của dung dịch mẫu được phân hủy (Phần mẫu phân tích 2A), mL (xem 9.3.4.1 hoặc 8.3.4.2, khi được áp dụng).

V_{1B} – Thể tích lượng nhỏ mẫu của Phần mẫu phân tích 1B được phân tích, mL.

CHÚ THÍCH: Ví dụ, nếu một lượng nhỏ 1 mL của Phần mẫu phân tích 1B được pha loãng đến 50 mL với HNO_3 0,15 % như mô tả trong 11.1.3 để đưa nó vào đúng phạm vi phân tích, thì lúc đó 1 mL của mẫu pha loãng 50 mL đó đã được phân hủy theo 11.1.3 và được phân tích, V_{1B} sẽ là 0,02 mL.

V_{2B} – Thể tích của Phần mẫu phân tích 2B được phân tích, mL.

CHÚ THÍCH: Ví dụ, nếu 1 mL của Phần mẫu phân tích 2B được pha loãng đến 10 mL với HNO_3 0,15 % như mô tả trong 11.1.3 để đưa nó vào đúng phạm vi phân tích, thì lúc đó 5 mL của mẫu pha loãng 10 mL đó đã được phân tích, V_{2B} sẽ là 0,5 mL.

$V_{13(A,B,C)}$ – Thể tích riêng biệt của Phần mẫu phân tích 3A, 3B hoặc 3C được phân tích, tính theo mL, (xem các chú thích trước đây trong 12.7.1 và 12.7.2, mô tả đại lượng "V" và tính toán tương tự.

$V_{m(std)}$ – Thể tích của mẫu khí khi được đo bằng đồng hồ đo khí khô, được hiệu chỉnh theo các điều kiện tiêu chuẩn khô, dm^3 .

$V_{soln,1}$ – Tổng thể tích của dung dịch mẫu được phân hủy (Phần mẫu phân tích 1), mL.

$V_{soln,1}$ – Tổng thể tích của Phần mẫu phân tích 1, mL.

$V_{soln,2}$ – Tổng thể tích của Phần mẫu 2, mL.

$V_{soln,3(A,B,C)}$ – Tổng thể tích, riêng biệt, của Phần mẫu phân tích 3A, 3B hoặc 3C, mL.

$K4 - 10^{-3}$ mg/ μ g.

12.2 Thể tích khí khô. Sử dụng số liệu từ phép thử này, tính $V_{m(std)}$, thể tích mẫu khí khô ở các điều kiện tiêu chuẩn như được nêu trong 12.3 của EPA method 5.

12.3 Thể tích của hơi nước và hàm lượng ẩm. Sử dụng tổng thể tích của phần ngưng tụ thu gom được trong quá trình lấy mẫu nguồn, tính toán thể tích của hơi nước, $V_{w(std)}$, và hàm lượng ẩm, B_{ws} , của khí ống khói. Sử dụng Công thức 5-2 và 5-3 của EPA Method 5.

12.4 Tốc độ khí ống khói. Sử dụng số liệu từ phép thử này và Công thức 2.9 của EPA method 2, tính toán tốc độ trung bình của khí ống khói.

12.5 Giới hạn phát hiện trong ống khói. Tính toán giới hạn phát hiện trong ống khói của phương pháp đưa ra trong Bảng 4 sử dụng các điều kiện được mô tả trong 13.3.1 như sau:

$$A = \frac{B}{C} = D \quad (1)$$

12.6 Các kim loại trong mẫu của nguồn thải (ngoại trừ Hg).

12.6.1 Phần mẫu phân tích 1A, nửa phía trước của dây lấy mẫu, các kim loại (ngoại trừ Hg). Tính toán lượng riêng rẽ của từng kim loại thu thập được trong Phần mẫu 1 của dây lấy mẫu dùng Công thức sau:

$$M_{1a} = C_{a1} F_d V_{soln,1} \quad (2)$$

CHÚ THÍCH: Phần mẫu phân tích 1A và 2A được gộp lại, sử dụng những lượng nhỏ mẫu theo tỷ lệ. Lúc đó thực hiện các sửa đổi tương ứng trong các Công thức (2) đến (4).

12.6.2 Phần mẫu phân tích 2A, nửa phía sau của dây lấy mẫu, các kim loại (ngoại trừ Hg). Tính toán lượng riêng rẽ của từng kim loại thu thập được trong Phần mẫu 2 của dây lấy mẫu bằng Công thức sau:

$$M_{2a} = C_{a2} F_a V_a \quad (3)$$

TCVN 11311:2016

12.6.3 Toàn bộ dây lấy mẫu, kim loại (ngoại trừ Hg). Tính toán tổng lượng của từng kim loại của các kim loại được định lượng thu thập được trong dây lấy mẫu như sau:

$$M_t = (M_{th} - M_{mb}) + (M_{bh} - M_{bhb}) \quad (4)$$

CHÚ THÍCH: Nếu giá trị trắng đo được cho nửa trước của dây lấy mẫu (M_{mb}) trong phạm vi 0,0 đến $A \mu\text{g}$ [khi $A \mu\text{g}$ bằng với giá trị được xác định bằng cách nhân $1,4 \mu\text{g/in.}^2$ lần diện tích thực tính theo inch vuông (in.^2) của cái lọc mẫu], sử dụng M_{mb} để hiệu chỉnh giá trị mẫu khí thải (M_{th}); nếu M_{mb} vượt quá $A \mu\text{g}$, sử dụng giá trị lớn hơn của I hoặc II:

I. $A \mu\text{g}$;

II. Nhỏ hơn (a) M_{th} , hoặc (b) 5 % của M_{th} .

Nếu giá trị trắng đo được cho nửa sau của dây lấy mẫu (M_{bhb}) là trong phạm vi 0,0 đến $1 \mu\text{g}$ thì sử dụng (M_{bhb}) để hiệu chỉnh giá trị mẫu khí thải (M_{bh}); nếu M_{bhb} vượt quá $1 \mu\text{g}$ thì sử dụng giá trị lớn hơn của I hoặc II:

I. $1 \mu\text{g}$;

II. nhỏ hơn (a) M_{bh} , hoặc (b) 5 % của M_{bh} .

12.7 Thủy ngân trong mẫu của nguồn thải

12.7.1 Phần mẫu phân tích 1B; Hg của nửa trước dây lấy mẫu. Tính toán lượng Hg thu thập được trong phía trước dây lấy mẫu, Phần mẫu 1, của dây lấy mẫu sử dụng Công thức (5):

$$\text{Hg}_{1B} = \frac{Q_{1B}}{V_{1B}} (V_{\text{soln},1}) \quad (5)$$

12.7.2 Phần mẫu phân tích 2B, 3A, 3B và 3C; Hg của nửa sau dây lấy mẫu.

12.7.2.1 Tính toán lượng Hg thu thập được trong Phần mẫu 2, của dây lấy mẫu sử dụng Công thức (6):

$$\text{Hg}_{2B} = \frac{Q_{2B}}{V_{2B}} (V_{\text{soln},2}) \quad (6)$$

12.7.2.2 Tính toán từng giá trị thủy ngân của nửa sau của dây lấy mẫu cho Phần mẫu phân tích 3A, 3B và 3C sử dụng Công thức (7):

$$\text{Hg}_{3(A,B,C)} = \frac{Q_{3(A,B,C)}}{V_{3(A,B,C)}} (V_{\text{soln},3(A,B,C)}) \quad (7)$$

12.7.2.3 Tính toán tổng lượng thủy ngân của nửa sau của dây lấy mẫu sử dụng Công thức (8):

$$\text{Hg}_{3(A,B,C)} = \text{Hg}_{2B} + \text{Hg}_{3A} + \text{Hg}_{3B} + \text{Hg}_{3C} \quad (8)$$

12.7.3 Tổng lượng góp thủy ngân của dây lấy mẫu. Tính toán tổng lượng thủy ngân thu thập được trong dây lấy mẫu sử dụng Công thức (9):

$$Hg_t = (Hg_m - Hg_{mb}) + (Hg_{bh} - Hg_{bhb}) \quad (8)$$

CHÚ THÍCH: Nếu tổng các giá trị mẫu trắng đo được ($Hg_{mb} + Hg_{bhb}$) trong phạm vi 0,0 đến 0,6 μg , sử dụng tổng này để hiệu chỉnh giá trị mẫu ($Hg_m + Hg_{bh}$); nếu nó vượt quá 0,6 μg thì sử dụng giá trị lớn hơn của I hoặc II:

I 0,6 μg ;

II nhỏ hơn (a) ($Hg_{mb} + Hg_{bhb}$), hoặc (b) 5 % của giá trị mẫu ($Hg_m + Hg_{bh}$).

12.8 Nồng độ kim loại riêng lẻ trong khí ống khói. Tính toán nồng độ của từng kim loại trong khí ống khói (theo khí khô, được hiệu chỉnh theo các điều kiện tiêu chuẩn) sử dụng Công thức (10):

$$C_s = \frac{K_s M_t}{V_{m(std)}} \quad (10)$$

12.9 Sự biến đổi đẳng tốc và các kết quả được chấp nhận. Tương tự như EPA method 5, 12.11 và 12.12, tương ứng.

13 Tính năng của phương pháp

13.1 Phạm vi đo. Để phân tích như phương pháp đã được mô tả và các phương pháp phân tích tương tự, đáp ứng của ICAP là tuyến tính qua một số bậc độ lớn. Các mẫu chứa nồng độ kim loại từ nanogram trên mililit (ng/ml) đến microgram trên mililit ($\mu\text{g/ml}$) trong dung dịch phân tích cuối cùng có thể được phân tích bằng sử dụng phương pháp này. Các mẫu chứa lớn hơn khoảng 50 $\mu\text{g/ml}$ As, Cr, hoặc Pb cần phải pha loãng đến mức đó hoặc thấp hơn cho phân tích cuối cùng. Mẫu chứa lớn hơn khoảng 20 $\mu\text{g/ml}$ Cd cần phải được pha loãng đến mức đó trước khi phân tích.

13.2 Giới hạn phát hiện phân tích

CHÚ THÍCH: Xem 13.3 về giới hạn phát hiện trong ống khói.

13.2.1 Giới hạn phát hiện phân tích ICAP cho các dung dịch mẫu (dựa theo SW-846, Phương pháp 6010) xấp xỉ như sau: Sb (32 ng/ml), As (53 ng/ml), Ba (2 ng/ml), Be (0,3 ng/ml), Cd (4 ng/ml), Cr (7 ng/ml), Co (7 ng/ml), Cu (6 ng/ml), Pb (42 ng/ml), Mn (2 ng/ml), Ni (15 ng/ml), P (75 ng/ml), Se (75 ng/ml), Ag (7 ng/ml), Tl (40 ng/ml) và Zn (2 ng/ml). Giới hạn phát hiện phân tích ICP-MS (dựa theo SW-846, Phương pháp 8020) nói chung hấp hơn hệ số mười hoặc hơn. Kim loại Be thấp hơn hệ số ba. Giới hạn phát hiện phân tích mẫu thực tế phụ thuộc mẫu và có thể thay đổi do nền mẫu.

13.2.2 Giới hạn phát hiện phân tích bằng AAS hút trực tiếp (dựa theo SW-846, Phương pháp 7000) xấp xỉ như sau: Sb (200 ng/ml), As (2 ng/ml), Ba (100 ng/ml), Be (5 ng/ml), Cd (5 ng/ml), Cr (50 ng/ml), Co (50 ng/ml), Cu (20 ng/ml), Pb (100 ng/ml), Mn (10 ng/ml), Ni (40 ng/ml), Se (2 ng/ml), Ag (10 ng/ml), Tl (100 ng/ml) và Zn (5 ng/ml).

13.2.3 Giới hạn phát hiện bằng phân tích CVAAS đối với Hg (trên thể tích thu được của sự phân hủy lượng nhỏ mẫu được lấy để phân tích thủy ngân) có thể xấp xỉ 0,02 đến 0,2 ng/ml , tùy thuộc vào loại thiết bị phân tích CVAAS được dùng.

TCVN 11311:2016

13.2.4 Sử dụng GFAAS có thể làm tăng giới hạn phát hiện khi so sánh với AAS hút trực tiếp như sau: Sb (3 ng/ml), As (1ng/ml), Be (0,2 ng/ml), Cd (0,1 ng/ml), Cr (1 ng/ml), Co (1 ng/ml), Pb (1 ng/ml), Se (2 ng/ml), và Tl (1 ng/ml).

13.3 Giới hạn phát hiện trong ống khói

13.3.1 Đối với các mục đích lập kế hoạch thử nghiệm, có thể đưa ra giới hạn phát hiện trong ống khói dựa trên các thông tin sau:

- 1) Các quy trình được mô tả trong phương pháp này,
- 2) Các giới hạn phát hiện phân tích được mô tả trong 13.2 và trong SW-846,
- 3) Các thể tích thông dụng 300 mL (Phần mẫu phân tích 1) cho các mẫu phía trước dây lấy mẫu và 150 mL (Phần mẫu phân tích 2A) cho các mẫu phía sau dây lấy mẫu,
- 4) Thể tích mẫu khí ống khói 1,25 m³. Giới hạn phát hiện thu được của phương pháp trong ống khói đối với tập hợp các điều kiện ở trên đây được trình bày trong Bảng 1 và đã được tính toán bằng cách sử dụng Công thức (1) nêu trong 12.5.

Bảng 4 – Giới hạn phát hiện của phương pháp trong ống khói ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) đối với phần trước, phần sau và tổng hệ thống lấy mẫu, sử dụng ICAP, GFAAS, AND CVAAS

Kim loại	Đầu đo nửa trước và cái lọc	Nửa sau: bình hấp phụ 1-3	Nửa sau: bình hấp phụ 4-6 ^a	Hệ thống tổng:
Antimo	¹ 7,7 (0,7)	¹ 3,8 (0,4)		¹ 11,5 (1,1)
Arsen	¹ 12,7 (0,3)	¹ 6,4 (0,1)		¹ 19,1 (0,4)
Barit	0,5	0,3		0,8
Berylli	¹ 0,07 (0,05)	¹ 0,04 (0,03)		¹ 0,11 (0,08)
Cadmii	¹ 1,0 (0,02)	¹ 0,5 (0,01)		¹ 1,5 (0,03)
Crom	¹ 1,7 (0,2)	¹ 0,8 (0,1)		¹ 2,5 (0,3)
Coban	¹ 1,7 (0,2)	¹ 0,8 (0,1)		¹ 2,5 (0,3)
Đồng	1,4	0,7		2,1
Chì	¹ 10,1 (0,2)	¹ 5,0 (0,1)		¹ 15,1 (0,3)
Mangan	¹ 0,5 (0,2)	¹ 0,2 (0,1)		¹ 0,7 (0,3)
Thủy ngân	² 0,06	² 0,3	² 0,2	² 0,56
Niken	3,6	1,8		5,4
Photpho	18	9		27
Selen	¹ 18 (0,5)	¹ 9 (0,3)		¹ 27 (0,8)
Bạc	1,7	0,9 (0,7)		2,6
Thalli	¹ 9,6 (0,2)	¹ 4,8 (0,1)		¹ 14,4 (0,3)
Kẽm	0,5	0,3		0,8

^a Chỉ phân tích thủy ngân.

¹ Giới hạn phát hiện khi phân tích bằng ICAP hoặc GFAAS như đã nêu trong bảng này (xem 11.1.2).

² Giới hạn phát hiện khi phân tích bằng CVAAS tính cho nửa sau và hệ thống tổng. xem 13.2 và 11.1.3.

CHÚ THÍCH: Thực tế giới hạn của phương pháp phát hiện trong ống khói có thể thay đổi với giá trị, như đã mô tả trong 13.3.3.

13.3.2 Để đảm bảo độ chụm/độ phân giải tối ưu trong các phép phân tích, nồng độ của các kim loại mục tiêu trong dung dịch phân tích cần phải ít nhất gấp mười lần giới hạn phát hiện tương ứng của chúng. Ở những điều kiện nhất định, cùng với sự cẩn trọng trong quy trình phân tích, những nồng độ này có thể thấp hơn khoảng ba lần giới hạn phát hiện phân tích tương ứng mà không có ảnh hưởng nghiêm trọng đến độ chính xác của phân tích. Với mỗi lần vận hành phép thử trong nguồn thải, và để từng kim loại được phân tích, cần thực hiện hoặc các phân tích tương ứng. Phương pháp thêm chuẩn, pha loãng theo loạt, hoặc bổ sung thêm nền mẫu, v.v. để lập tài liệu chất lượng của số liệu.

13.3.3 Các giới hạn phát hiện thực tế của phương pháp trong ống khói được dựa trên các thông số của nguồn lấy mẫu thực tế và các kết quả phân tích như được mô tả ở trên. Nếu được yêu cầu, các giới hạn phát hiện của phương pháp trong ống khói có thể được cải tiến và được nêu trong Bảng 1 cho một phép thử cụ thể bằng cách hoặc là tăng thêm thể tích khí ống khói được lấy mẫu, giảm bớt tổng thể tích của các mẫu được phân hủy, cải tiến giới hạn phát hiện, hoặc kết hợp các điều kiện của ba điều kiện đó. Đối

TCVN 11311:2016

với các trường hợp mức Hg cực kỳ thấp, chọn cỡ của lượng nhỏ mẫu để phân hủy và phân tích có thể được tăng lên nhiều đến 10mL, như vậy có thể cải tiến giới hạn phát hiện của phương pháp trong ống khói bằng hệ số 10 so với cỡ của lượng nhỏ mẫu 1mL.

13.3.3.1 Vận hành lấy mẫu danh định trong 1 h sẽ thu thập được khoảng 1,25 m³ thể tích khí lấy mẫu khi ống khói. Nếu thời gian lấy mẫu tăng lên 4 h và thu thập được 5 m³, thì giới hạn phát hiện của phương pháp trong ống khói sẽ được cải thiện bằng hệ số bốn so với các giá trị nêu trong Bảng 1.

13.3.3.2 Giới hạn phát hiện của phương pháp trong ống khói giả thiết rằng tất cả mẫu được phân hủy và các thể tích dịch lỏng cuối cùng để phân tích là các giá trị thông thường của 300 mL đối với Phần mẫu phân tích 1, và của 150 mL đối với Phần mẫu phân tích 2A. Nếu thể tích của Phần mẫu phân tích 1 được giảm từ 300 mL xuống 30mL, thì giới hạn phát hiện của phương pháp trong ống khói cho phần mẫu đó của mẫu sẽ được cải tiến bằng hệ số 10. Nếu thể tích của Phần mẫu phân tích 2A được giảm từ 150 mL xuống 25mL, thì giới hạn phát hiện của phương pháp trong ống khói cho phần mẫu đó của mẫu sẽ được cải tiến bằng hệ số 6. Kiểm tra ảnh hưởng của nền mẫu đến phân tích mẫu là cần và có ý nghĩa cho các mẫu đã được làm giàu hơn là cho thể tích mẫu nguyên gốc thông thường. Sự giảm bớt Phần mẫu phân tích 1 và 2A đến các thể tích nhỏ hơn 30 mL và 25 mL, tương ứng, có thể gây nhiều do sự hòa tan trở lại của cặn còn lại và có thể làm tăng nhiều do các hợp chất khác đến mức không cho phép.

13.3.3.3 Khi cả hai sự cải tiến được mô tả trong 13.3.3.1 và 13.3.3.2 được sử dụng đồng thời trên một mẫu, các cải tiến nhận được là phức tạp. Ví dụ, tăng thể tích khí ống khói bằng hệ số bốn và giảm tổng thể tích dịch lỏng của mẫu được phân hủy của cả Phần mẫu phân tích 1 và 2A bằng hệ số sáu sẽ tạo được cải tiến bằng hệ số hai mươi bốn của giới hạn phát hiện của phương pháp trong ống khói.

13.4 Độ chụm. Độ chụm (độ lệch chuẩn tương đối) cho từng kim loại được tìm thấy trong phép thử để triển khai phương pháp này được tiến hành tại một lò đốt bùn cống thải như sau:

Sb (12,7 %), As (13,5 %), Ba (20,6 %), Cd (11,5 %), Cr (11,2 %), Cu (11,5 %), Pb (11,6 %), P (14,6 %), Se (15,3 %), Tl (12,3 %) và Zn (11,8 %). Độ đúng cho Ni là 7,7 % đối với phép thử khác tại một nguồn mô phỏng. Be, Mn và Ag đã không được phát hiện thấy trong phép thử. Tuy nhiên, dựa trên giới hạn phát hiện phân tích của ICAP cho các kim loại này thì độ đúng có thể tương tự với độ đúng cho các kim loại khác khi được phát hiện thấy ở cùng mức tương tự.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Method 303F in Standard method for examination of Water, Waste water, 15th Edition, 1980;
 - [2] EPA Methods 6010, 6020, 7000, 7041, 7060, 7131, 7421, 7470, 7740 and 7841. Test methods for Evaluating Solid waste: Physical/Chemical methods. SW-846, Third Edition, November 1986.
-