

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 12667-4:2020

IEC 62321-4:2017

Xuất bản lần 1

**XÁC ĐỊNH MỘT SỐ CHẤT
TRONG SẢN PHẨM KỸ THUẬT ĐIỆN –
PHẦN 4: THỦY NGÂN TRONG POLYME, KIM LOẠI VÀ CHẤT
ĐIỆN TỬ SỬ DỤNG CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES VÀ ICP-MS**

Determination of certain substances in electrotechnical products –

Part 4: Mercury in polymers, metals and electronics by

CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES and ICP-MS

HÀ NỘI – 2020

Mục lục

	Trang
Lời nói đầu	4
1 Phạm vi áp dụng	5
2 Tài liệu viện dẫn	6
3 Thuật ngữ, định nghĩa và chữ viết tắt	6
4 Thuốc thử và vật liệu	8
5 Thiết bị	10
6 Lấy mẫu và phần mẫu thử	11
7 Quy trình	12
8 Hiệu chuẩn.....	14
9 Tính toán.....	16
10 Độ chụm	16
11 Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng.....	17
Phụ lục A (tham khảo) – Ứng dụng thực tế của việc xác định thủy ngân trong polyme, kim loại và chất điện tử bằng CV-AAS, AFS, ICP-OES và ICP-MS.....	20
Phụ lục B (tham khảo) – Kết quả của nghiên cứu giữa các phòng thử nghiệm quốc tế Nos.2 (IIS2) và 4A (IIS 4A)	26
Thư mục tài liệu tham khảo.....	27

TCVN 12667-4:2020

Lời nói đầu

TCVN 12667-4:2020 hoàn toàn tương đương với IEC 62321-4:2017;

TCVN 12667-4:2020 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/E1 *Máy điện và khí cụ điện* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 12667 (IEC 62321), *Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện*, gồm có các phần sau:

- TCVN 12667-1:2020 (IEC 62321-1:2013), Phần 1: Giới thiệu và tổng quan
- TCVN 12667-2:2020 (IEC 62321-2:2013), Phần 2: Tháo dỡ, tháo rời và chuẩn bị mẫu bằng cơ khí
- TCVN 12667-3-1:2020 (IEC 62321-3-1:2013), Phần 3-1: Sàng lọc – Chì, thủy ngân, cadimi, crom tổng và brom tổng sử dụng phương pháp phổ huỳnh quang tia X
- TCVN 12667-3-2:2020 (IEC 62321-3-2:2020), Phần 3-2: Sàng lọc – Flo, clo, brom trong polyme và chất điện tử sử dụng sắc ký ion hóa ngọn lửa (C-IC)
- TCVN 12667-4:2020 (IEC 62321-4:2017), Phần 4: Thủy ngân trong polyme, kim loại và chất điện tử sử dụng CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES và ICP-MS

Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện –

Phần 4: Thủy ngân trong polyme, kim loại và chất điện tử sử dụng CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES và ICP-MS

Determination of certain substances in electrotechnical products –

Part 4: Mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES and ICP-MS

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này mô tả các phương pháp thử nghiệm để xác định thủy ngân trong polyme, kim loại và chất điện tử sử dụng CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES và ICP-MS.

Tiêu chuẩn này quy định việc xác định mức thủy ngân (Hg) chứa trong các sản phẩm kỹ thuật điện. Các vật liệu này là polyme, kim loại và chất điện tử (ví dụ như bảng mạch in đi dây, bóng đèn huỳnh quang, các cơ cấu đóng cắt thủy ngân). Pin/acquy chứa thủy ngân cần được xử lý như mô tả trong [1]. Nghiên cứu giữa các phòng thử nghiệm chỉ đánh giá được phương pháp thử nghiệm này đối với các sản phẩm có nền là chất dẻo, các chất nền khác không được đề cập.

Tiêu chuẩn này đề cập đến mẫu như vật thể được xử lý và đo. Loại mẫu và cách lấy mẫu được xác định bởi tổ chức thực hiện các thử nghiệm. Hướng dẫn thêm về việc thu được các mẫu đại diện từ các sản phẩm điện tử hoàn chỉnh cần được thử nghiệm về các mức hàm lượng của chất được quy định có thể xem trong TCVN 12667-2 (IEC 62321-2). Lưu ý rằng việc lựa chọn và/hoặc xác định mẫu có thể ảnh hưởng đến việc giải thích của kết quả thử nghiệm.

Tiêu chuẩn này mô tả việc sử dụng bốn phương pháp, cụ thể là CV-AAS (quang phổ hấp thụ nguyên tử-kỹ thuật hóa hơi lạnh), CV-AFS (quang phổ huỳnh quang nguyên tử-kỹ thuật hóa hơi lạnh), ICP-OES (quang phổ phát xạ plasma ghép nối cảm ứng) và ICP-MS (quang phổ khối plasma ghép nối cảm ứng) cũng như một vài quy trình để chuẩn bị dung dịch mẫu từ phương pháp phân tích thích hợp nhất có thể được lựa chọn bởi các chuyên gia.

Phân tích bằng CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES và ICP-MS cho phép xác định nguyên tố mục tiêu, thủy ngân với độ chụm cao (độ không đảm bảo nằm trong dải phần trăm thấp) và/hoặc độ nhạy cao (giảm đến mức $\mu\text{g}/\text{kg}$). Các quy trình thử nghiệm được mô tả trong tiêu chuẩn này được thiết kế để cung cấp độ chính xác và độ chụm ở mức cao nhất đối với hàm lượng của thủy ngân trong dải từ 4 mg/kg đến 1 000 mg/kg. Các quy trình không được giới hạn đối với hàm lượng cao hơn.

TCVN 12667-4:2020

Đối với việc phân tích trực tiếp, bằng cách sử dụng hỗn hống vàng phân hủy nhiệt cùng với CV-AAS (TD(G)-AAS) cũng có thể được áp dụng cho phân tích thủy ngân mà không cần phá triết mẫu, mặc dù giới hạn phát hiện cao hơn so với các phương pháp khác do kích thước mẫu giảm.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu không ghi năm công bố thì áp dụng bản mới nhất (kể cả các sửa đổi).

TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước sử dụng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Quy định kỹ thuật và phương pháp thử*

TCVN 10172 (IEC 62554), *Chuẩn bị mẫu để đo mức thủy ngân trong bóng đèn huỳnh quang*

TCVN 12667-1 (IEC 62321-1), *Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện – Phần 1: Giới thiệu và tổng quan*

TCVN 12667-2 (IEC 62321-2), *Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện – Phần 2: Tháo dỡ, tháo rời và chuẩn bị mẫu bằng cơ khí*

TCVN 12667-3-1 (IEC 62321-3-1), *Xác định một số chất trong sản phẩm kỹ thuật điện – Phần 3-1: Sàng lọc – Chi, thủy ngân, cadimi, crom tổng và brom tổng trong sản phẩm kỹ thuật điện sử dụng phương pháp phổ huỳnh quang tia X*

3 Thuật ngữ, định nghĩa và chữ viết tắt

3.1 Thuật ngữ và định nghĩa

Đối với mục đích của tiêu chuẩn này, áp dụng TCVN 12667-1 (IEC 62321-1) và các thuật ngữ và định nghĩa dưới đây.

3.1.1

Độ chính xác (accuracy)

Mức độ gần nhau về thỏa thuận giữa kết quả thử nghiệm và giá trị tham chiếu được chấp nhận.

3.1.2

Dung dịch hiệu chuẩn mẫu trắng (blank calibration solution)

Dung dịch hiệu chuẩn mà không có chất phân tích.

3.1.3

Chuẩn hiệu chuẩn (calibration standard)

Chất ở dạng rắn hoặc lỏng có (các) hàm lượng đã biết và ổn định của (các) chất phân tích quan tâm được, sử dụng để thiết lập đáp ứng của thiết bị đo (đường cong hiệu chuẩn) theo (các) hàm lượng của (các) chất phân tích.

3.1.4

Dung dịch hiệu chuẩn (calibration solution)

Dung dịch được sử dụng để hiệu chuẩn thiết bị đo được chuẩn bị từ (một) dung dịch gốc hoặc từ một mẫu chuẩn (được chứng nhận).

3.1.5

Mẫu chuẩn được chứng nhận (certified reference material)

Mẫu chuẩn, được kèm theo tài liệu được công bố bởi một cơ quan có thẩm quyền và cung cấp một hoặc nhiều giá trị đặc tính quy định cùng với độ không đảm bảo đo liên kết và khả năng tạo vết bằng cách sử dụng các quy trình có hiệu lực

3.1.6

Mẫu kiểm soát trong phòng thí nghiệm (laboratory control sample)

Một mẫu được thêm chuẩn đã biết có (các) thành phần đại diện của chất phân tích mục tiêu, được sử dụng làm dẫn chứng hoạt động thực hiện của phòng thí nghiệm.

[NGUỒN US EPA SW-846] [2]

3.1.7

Dung dịch mẫu trắng thuốc thử (reagent blank solution)

Được chuẩn bị bằng cách bổ sung vào dung môi lượng thuốc thử giống với lượng thuốc được thêm vào dung dịch mẫu thử nghiệm (thể tích cuối cùng giống nhau).

3.1.8

Dung dịch gốc (stock solution)

Dung dịch có (các) hàm lượng chất phân tích đã biết một cách chính xác, được chuẩn bị từ "hóa chất tinh khiết".

3.1.9

Phần mẫu thử (test portion)

Lượng vật liệu được lấy ra từ mẫu thử (hoặc từ mẫu của phòng thí nghiệm nếu cả hai mẫu giống nhau) và trên đó tiến hành thử nghiệm hoặc quan sát thực tế.

[NGUỒN: ISO 6206:1979] [3]

3.1.10

Dung dịch mẫu thử (test sample solution)

Dung dịch được chuẩn bị trên phần mẫu thử của mẫu thử nghiệm theo các quy định kỹ thuật thích hợp sao cho nó có thể được sử dụng trong phép đo được dự tính.

3.2 Chữ viết tắt

CRM	Certified reference material	Mẫu chuẩn được chứng nhận
CCFL	Cold cathode fluorescent lamp	Bóng đèn huỳnh quang catốt lạnh
CCV	Continuing calibration verification	Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn liên tục
CV-AAS	Cold vapour atomic absorption spectrometry	Quang phổ hấp thụ nguyên tử- kỹ thuật hóa hơi lạnh
CV-AFS	Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrometry	Quang phổ huỳnh quang nguyên tử - kỹ thuật hóa hơi lạnh
LCS	Laboratory control sample	Mẫu kiểm soát của phòng thí nghiệm
LOD	Limit of detection	Giới hạn phát hiện
LOQ	Limit of quantification	Giới hạn định lượng
MDL	Method detection limit	Giới hạn phát hiện của phương pháp
TD(G)-AAS	Thermal decomposition – Gold amalgamation - Atomic absorption spectrometry	Phân hủy nhiệt – Hỗn hồng vàng – Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử

4 Thuốc thử và vật liệu

4.1 Quy định chung

Đối với việc xác định các nguyên tố ở mức vết, thuốc thử phải có đủ độ tinh khiết. Việc nhiễm bẩn có thể là nguồn lỗi chính khi làm việc trong phạm vi 1 ng cùng với các thiết bị đo. Chú ý việc vận hành thiết bị và sử dụng một quy trình kỹ thuật cẩn thận sẽ giảm thiểu vấn đề này. Do đó, chỉ được sử dụng nước loại 1 (4.2 a). Cẩn thận trọng để tất cả các vật liệu tiếp xúc với nước đều không có Hg.

Các hóa chất được sử dụng để chuẩn bị mẫu có thể là nguồn nhiễm bẩn chính. Chỉ sử dụng các thuốc thử không có thủy ngân. Do đó, khuyến cáo rằng các giá trị mẫu trắng của chất khử và các chất hóa học khác cần được đo trước khi sử dụng chúng để chuẩn bị mẫu.

4.2 Thuốc thử

Sử dụng các thuốc thử sau:

- Nước: Cấp 1, như định nghĩa trong TCVN 4851 (ISO 3696), phải được sử dụng cho việc chuẩn bị và pha loãng tất cả các dung dịch mẫu.
- Axit nitric (axit nitric đặc): (HNO_3) = 1,4 g/mL, tỷ lệ khối lượng là 65 %, hóa chất dùng cho phân tích vết kim loại.
- Axit nitric, tỷ lệ khối lượng là 50 %, cấp phân tích kim loại lượng vết.
- Axit nitric 0,5 mol/L, cấp phân tích kim loại lượng vết.
- Axit nitric, tỷ lệ khối lượng là 1 %, cấp phân tích kim loại lượng vết.
- Axit nitric, tỷ lệ khối lượng là 1,5 %, cấp phân tích kim loại lượng vết.
- Axit nitric, tỷ lệ khối lượng là 5 %, cấp phân tích kim loại lượng vết.

- h) Axit fluoroboric, HBF_4 , tỷ lệ khối lượng là 50 %, cấp phân tích kim loại lượng vết (dùng cho việc phá triết mẫu trong lò vi sóng).
- i) Hydrogen peroxide: H_2O_2 , tỷ lệ khối lượng là 30 %, cấp phân tích kim loại lượng vết (dùng cho việc phá triết mẫu trong lò vi sóng).
- j) Dung dịch gốc có 1 000 mg/L thủy ngân, cấp phân tích kim loại lượng vết.
- k) Kali borohydrua: KBH_4 , cấp phân tích kim loại lượng vết.
- l) Kali permanganate (thuốc tím): KMnO_4 , tỷ lệ khối lượng là 5 % dung dịch, cấp phân tích kim loại lượng vết. Hòa tan 5 g thuốc tím trong 100 mL nước (4.2 a).
- m) Natri borohydrua: NaBH_4 , cấp phân tích kim loại lượng vết.
- n) Natri hydroxit, NaOH , cấp phân tích kim loại lượng vết.
- o) Axit tetrachloroauric (III) tetra hydrate, $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cấp phân tích kim loại lượng vết.
- p) Dung dịch gốc nội chuẩn, cấp phân tích kim loại lượng vết.
- Nguyên tố nội chuẩn không cản trở các nguyên tố mục tiêu được sử dụng cho ICP-OES và ICP-MS. Ngoài ra, sự tồn tại của các nguyên tố nội chuẩn này trong dung dịch mẫu phải ở mức không đáng kể. Sc, In, Tb, Lu, Re, Rh, Bi và Y có thể được sử dụng làm các nguyên tố nội chuẩn.
 - Đối với việc sử dụng phương pháp ICP-OES, nên sử dụng Sc hoặc Y. Hàm lượng khuyến cáo là 1 000 mg/L.
 - Đối với việc sử dụng phương pháp ICP-MS, nên sử dụng Rh. Hàm lượng khuyến cáo là 1 000 $\mu\text{g/L}$.
- q) Chất khử dùng cho CV-AAS: NaBH_4 được pha với tỷ lệ khối lượng là 3 % trong dung dịch 1 % NaOH . Hòa tan 10,0 g natri hydroxit (4.2 n) vào xấp xỉ 700 mL nước (4.2 a) trong một cốc thủy tinh và khuấy cho đến khi hòa tan. Thêm 30,0 g bột natri borohydrua (4.2 m) vào cốc thủy tinh và khuấy cho đến khi hòa tan. Cuối cùng chuyển vào bình định mức dung tích 1 L và đổ nước (4.2 a) đến vạch mức và lọc. Chuẩn bị hàng ngày.
- Nên dùng dịch chất khử có chứa natri borohydrua trong dung dịch natri hydroxit. Nếu hệ thống tạo thủy ngân hydrua là có sẵn thì việc sử dụng thuốc thử này là không thích hợp và khi đó có thể sử dụng thiếc (II) clorid hoặc thiếc sulphat để thay thế. Cần tuân thủ các hướng dẫn về thiết bị được cho trong sổ tay của người vận hành.
- r) Chất khử dùng cho CV-AFS: KBH_4 được pha với tỷ lệ khối lượng là 1 % (m/v) trong dung dịch 0,05 % NaOH .
- Hòa tan 0,50 g natri hydroxit (4.2 n) vào xấp xỉ 700 mL nước (4.2 a) trong một cốc thủy tinh và khuấy cho đến khi tan hết. Cho thêm 10,0 g bột kali borohydrua (4.2 k) vào cốc thủy tinh và khuấy cho đến khi tan hết. Cuối cùng chuyển sang bình định mức dung tích 1 L và đổ nước (4.2 a) đến vạch mức và lọc. Chuẩn bị hàng ngày.
- Nên sử dụng dung dịch chất khử chứa kali borohydrua trong dung dịch natri hydroxit. Nếu hệ thống tạo thủy ngân hydrua là có sẵn thì việc sử dụng thuốc thử này là không thích hợp và khi đó có thể

TCVN 12667-4:2020

sử dụng thiếc (II) clorid hoặc thiếc sulphat để thay thế. Cần tuân thủ các hướng dẫn về thiết bị được cho trong sổ tay của người vận hành.

- s) Dung dịch gốc bảo quản vàng dùng cho thủy ngân (1mL = 100 µg): nên mua dưới dạng dung dịch chuẩn bị AuCl₃ có độ tinh khiết cao trong chất nền axit hydrochloric loãng.
- t) Đất diatome
Hóa chất loại dùng cho phân tích có thể được sử dụng để thay thế trừ khi sử dụng phương pháp ICP-MS.

4.3 Vật liệu

Các vật liệu gồm:

- a) Bộ thu thủy ngân đối với hệ thống hỗn hồng vàng phân hủy nhiệt

Một dung dịch có 1 g hydrogen tetrachloroauric (III) tetra hydrate(4.2 o) trong 20 mL đến 30 mL nước (4.2 a) được cho thêm 3 g đất diatome có kích thước hạt từ 420 µm đến 590 µm, sau đó trộn cho đến khi đồng nhất. Sau khi được làm khô ở xấp xỉ 80 °C, bộ thu được đưa vào một lò nung dạng ống và được gia nhiệt trong 30 min ở nhiệt độ khoảng 800 °C có không khí lưu thông.

5 Thiết bị

5.1 Quy định chung

Nhìn chung, việc thu thập và lưu trữ mẫu bằng đồ thủy tinh là một điểm quan trọng của việc phân tích thủy ngân, bất kể loại mẫu được phân tích. Do độ nhạy của kỹ thuật phân tích thủy ngân, từng bước lấy mẫu riêng biệt phải được thực hiện hết sức cẩn thận.

Cốc, pipet, bình định mức dung tích, v.v...đều là các nguồn chính trong việc nhiễm bản kim loại. Cần phải sử dụng đồ bằng chất dẻo hoặc thủy tinh thạch anh để xử lý mẫu.

Tất cả thiết bị lấy mẫu, lưu trữ và thao tác không được có thủy ngân. Ngâm tất cả dụng cụ thủy tinh trong axit nitric (50 %) (4.2 c) trong 24 h ở nhiệt độ phòng sau đó rửa kỹ bằng nước (4.2 a).

Đối với các phép đo bằng ICP-OES và ICP-MS, hiệu ứng lưu mẫu xảy ra trong trường hợp thủy ngân hàm lượng cao được đưa vào. Pha loãng dung dịch mẫu được yêu cầu đối với thủy ngân ở mức cao. Nếu hiệu ứng lưu mẫu không giảm do việc pha loãng thì cần phải rửa kỹ thiết bị.

Cảnh báo: Các chuyên gia phân tích cần nghiên cứu hiệu ứng chất nền hoặc khả năng cản trở của phốt pho để lựa chọn các điều kiện thích hợp.

5.2 Thiết bị

Các thiết bị sau phải được sử dụng:

- a) Cân phân tích có khả năng đo với độ chính xác đến 0,000 1 g.

Đối với phá triết mẫu bằng phương pháp ướt như được mô tả trong 7.1.

- b) Bộ phá triết mẫu có gia nhiệt được trang bị có bình phản ứng, chất làm mát hồi lưu và bình hấp thụ (dùng cho phá triết mẫu kim loại và chất điện tử).
- c) Giấy lọc bằng sợi thủy tinh 0,45 μm .
Dùng cho việc phá triết mẫu bằng vi sóng được mô tả trong 7.2.
- d) Hệ thống lò vi sóng để chuẩn bị mẫu được trang bị có giá đỡ mẫu và các loại bình chịu được áp lực cao như làm bằng nhựa polytetrafluoroetylen/tetrafluoroetylen biến tính (PTFE / TFM) hoặc nhựa thông perfluoro alkoxy alkane/nhựa teflon biến tính (PFA / TFM) hoặc các bình khác về cơ bản làm bằng vật liệu fluorocarbon (dùng cho phá triết các mẫu kim loại có chứa đủ một lượng silicon (Si), Zirconium (Zr), hafnium (Hf), titanium (Ti), tantalum (Ta), niobium (Nb) hoặc tungsten (W) và mẫu chất dẻo).
- e) Giấy lọc vi sợi thủy tinh (thủy tinh bôrosilicat), kích thước lỗ 0,45 μm và một cốc lọc thích hợp.
- f) Bình định mức dung tích như 25 mL, 250 mL, v.v... (bằng PTFE-PFA hoặc thủy tinh). Nếu thích hợp, các loại thiết bị dung tích khác có độ chụm và độ chính xác chấp nhận được có thể được sử dụng thay cho bình định mức dung tích.
- g) Pipet như 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, v.v... (thiết bị PTFE-PFA hoặc vật chứa thủy tinh).
- h) Micropipet như 200 μL , 500 μL , 1 000 μL , v.v....
- i) Các dụng cụ bằng chất dẻo chứa dung dịch chuẩn và các dung dịch dùng cho việc phá triết mẫu (bằng PTFE-PFA).
- j) Máy đo quang phổ hấp thụ nguyên tử-kỹ thuật hóa hơi lạnh (CV-AAS).
- k) Máy đo quang phổ huỳnh quang-kỹ thuật hóa hơi lạnh (CV-AFS).
- l) Máy đo quang phổ phát xạ quang plasma ghép nối cảm ứng (ICP-OES).
- m) Máy đo quang phổ khối plasma ghép nối cảm ứng (ICP-MS).
- n) Khí argon có độ tinh khiết tối thiểu 99,99 %.
- o) Hệ thống hỗn hống vàng phân hủy nhiệt.

6 Lấy mẫu và phân mẫu thử

Các phương pháp thử khác nhau có thể được sử dụng làm phương pháp thay thế theo tiêu chuẩn này, cần số lượng mẫu khác nhau để thu được các kết quả có chất lượng được yêu cầu.

Trong trường hợp đối với chất điện tử, đầu tiên mẫu phải bị phá hủy về cơ bản bằng phương thức thích hợp (ví dụ như nghiền, xay, cắt nghiền có làm mát bằng LN₂ do tính chất dễ bay hơi của thủy ngân) trước khi thực hiện công đoạn hòa tan bột bằng phương pháp hóa học. Để đảm bảo việc lấy mẫu đại diện ở giai đoạn này, yêu cầu kích thước hạt cần đạt đến mức nhất định và được ước lượng là một hàm của lượng mẫu ban đầu (xem TCVN 12667-2 (IEC 62321-2)).

Đối với việc chuẩn bị mẫu có thủy ngân trong bóng đèn huỳnh quang, tuân thủ các hướng dẫn được cho trong TCVN 10172 (IEC 62554).

TCVN 12667-4:2020

Nếu sử dụng hệ thống hỗn hồng vàng phân hủy nhiệt, mẫu cần được nghiền trong máy nghiền và được đồng nhất trước. Các mẫu khó, như kim loại, được nghiền càng mịn càng tốt. Đặt 50 mg đến 200 mg mẫu vào một thuyền mẫu. Nếu sử dụng phụ gia thì phủ 0,5 g chất phụ gia thành một lớp mỏng trên bề mặt của thuyền mẫu, trải đều mẫu lên trên chất phụ gia sau đó phủ lên mẫu 2 g chất phụ gia.

Tốt nhất nên phân tích trực tiếp các dung dịch mẫu lỏng có chứa thủy ngân ngay sau khi chuẩn bị mẫu. Nếu không thể thì đưa ra khuyến cáo cao rằng cần giữ được tính ổn định dung dịch theo cách thích hợp và lưu giữ dung dịch không quá 28 ngày ở nhiệt độ môi trường.

7 Quy trình

7.1 Phá triết mẫu bằng phương pháp ướt (dùng cho chất điện tử)

Phá triết mẫu bằng phương pháp ướt được khuyến cáo dùng cho các mẫu kim loại và chất điện tử, ngoại trừ các mẫu kim loại chứa lượng đáng kể Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb hoặc W. Đối với các mẫu vật liệu này và mẫu polyme, phương pháp phá triết mẫu bằng vi sóng, như mô tả trong 7.2, được khuyến cáo.

- a) Cân 1 g mẫu với độ chính xác 0,1 mg gần nhất, cho vào bình phản ứng và thêm 30 mL axit nitric (4.2 b) đậm đặc. (Khi lượng mẫu sẵn có là 500 mg hoặc nhỏ hơn, tham khảo các hướng dẫn cho trong 7.2 a).

Bình được trang bị một bộ làm mát hồi lưu và một bình hấp thụ (nằm trên bộ làm mát hồi lưu – xem Hình A.1), chứa 10 ml axit nitric 0,5 mol/L (4.2 d). Sau đó quá trình phá triết mẫu được thực hiện thông qua một chương trình nhiệt độ với thời gian 1 h ở nhiệt độ phòng và 2 h ở 90 °C.

Sau khi làm mát đến nhiệt độ phòng, các thành phần của ống hấp thụ được đặt trong bình phản ứng và dung dịch thu được được chuyển vào bình định mức dung tích 250 mL (5.2 f) và đổ axit nitric 5 % (4.2 g) đến vạch đánh dấu (nếu mẫu bị phá triết hoàn toàn).

- b) Đối với các phép đo ICP-OES và ICP-MS, dung dịch mẫu thu được có thể được pha loãng bằng nước (4.2 a) đến mức hàm lượng thích hợp để đo. Thêm 250 µL dung dịch chuẩn nội (4.2 p) đối với thể tích 250 mL trước khi đổ đến vạch đánh dấu.
- c) Nếu mẫu không bị phá triết hoàn toàn (ví dụ như bằng mạch in đi dây) thì mẫu được lọc bằng một giấy lọc (5.2 e) và cặn rắn được rửa bốn lần bằng 15 mL axit nitric 5 % (4.2 g). Dung dịch thu được được chuyển vào một bình định mức dung tích 250 mL (5.2 f) và được đổ axit nitric 5 % (4.2 g) đến vạch đánh dấu.
- d) Cặn mẫu bất kỳ phải được phân tách bằng máy ly tâm hoặc giấy lọc. Các cặn phải được thử nghiệm bằng các phép đo thích hợp (ví dụ như XRF, phương pháp nung chảy kiềm, phương pháp phá triết mẫu axit khác, v.v...) để xác nhận sự không tồn tại của các nguyên tố mục tiêu. Hướng dẫn đối với XRF được cho trong TCVN 12667-3-1 (IEC 62321-3-1).

7.2 Phá triết mẫu bằng vi sóng

Phá triết mẫu bằng vi sóng được khuyến cáo đối với các vật liệu dưới đây:

- mẫu kim loại chứa lượng đáng kể Si, Zr, Hf, Ti, Ta, Nb hoặc W,
- mẫu polyme,

trong trường hợp lượng mẫu sẵn có nhỏ hơn 500 mg.

Có thể khuyến cáo ở mức cao rằng các lượng mẫu giống nhau và cùng loại mẫu phải được cân trong một lần chạy phá triết mẫu.

CHÚ THÍCH 1: Thủy ngân có thể được xác định trong cùng một dung dịch có Pb và Cd thu được trong một hệ thống kín sử dụng quá trình phân hủy bằng axit, như được mô tả trong IEC 62321-5 [4].

- a) Cân 0,1 g mẫu với độ chính xác 0,1 mg gần nhất, cho vào bình PTFE-TFM hoặc PFA-TFM. Thêm 5 mL axit nitric đậm đặc (4.2 b), 1,5 mL dung dịch HBF₄ 50 % (4.2 h), 1,5 mL H₂O₂ 30 % (4.2 i) và 1 mL nước (4.2 a). Đậy bình và phá triết mẫu trong lò vi sóng theo chương trình đã được quy định trước. Ví dụ về một chương trình vi sóng thích hợp được cho trong Phụ lục A.

CHÚ THÍCH 2: Nếu HBF₄ không đủ tinh khiết thì có thể sử dụng HF để thay thế.

Hydrogen peroxid chỉ được thêm vào khi biết các thành phần phản ứng của mẫu. Hydrogen peroxid có thể phản ứng nhanh và dữ dội với các vật liệu dễ bị oxy hóa và không cần cho thêm nếu mẫu chứa lượng lớn các thành phần hữu cơ dễ bị oxy hóa.

- b) Làm nguội bình đến nhiệt độ phòng (khoảng 1 h). Mở bình, lọc dung dịch bằng giấy lọc (5.2 e) trong một cốc 25 mL (5.2 f), nửa bằng nước (4.2 a) và đổ đầy nước (4.2 a) đến vạch.
- c) Các cặn mẫu bất kỳ phải được phân tách bằng một máy ly tâm hoặc giấy lọc. Các cặn này phải được kiểm tra bằng phép đo thích hợp (ví dụ như XRF, phương pháp nung chảy kiểm, phương pháp phá triết mẫu axit khác, v.v...) để xác nhận sự không tồn tại của các nguyên tố mục tiêu. Hướng dẫn đối với XRF được cho trong TCVN 12667-3-1 (IEC 62321-3-1).

Có thể đo trực tiếp dung dịch đậm đặc thu được bằng ICP-OES và ICP-MS, tức là có thể phân tích dung dịch phá triết mẫu mà không cần thêm các bước chuẩn bị mẫu. Khi sử dụng CV-AAS và CV-AFS, thủy ngân bị giảm về trạng thái nguyên tố của nó trước khi nó được phân tích.

7.3 Hệ thống hỗn hống vàng phân hủy nhiệt

Quy trình cần được thực hiện như sau, nhưng cũng phải tuân thủ sổ tay hướng dẫn của thiết bị đo liên quan đối với các chi tiết vận hành chúng:

- a) Đặt bình đựng mẫu đã được nạp với mẫu ở đúng vị trí trong bộ nạp mẫu tự động.
- b) Đặt chương trình tăng nhiệt độ được xác định trước và tăng nhiệt độ của lò nung mẫu.

TCVN 12667-4:2020

- c) Thủy ngân, hợp chất có thủy ngân và các khí của sản phẩm đốt được tạo ra từ mẫu sẽ bị phân hủy trong lò phân hủy có chứa chất xúc tác và sau đó được làm sạch và khử ẩm trong chai rửa khí và bình hút ẩm.
- d) Thủy ngân và các loại khí khác được đưa vào ống thu thủy ngân, trong đó chỉ có thủy ngân bị giữ lại dưới dạng hỗn hống và các loại khí bất kỳ khác được thoát ra qua van chuyển mạch.
- e) Ống thu thủy ngân được gia nhiệt ở nhiệt độ không đổi từ 350 °C đến 600 °C và thủy ngân được tạo ra được đưa vào ngăn hấp thụ hoặc ngăn huỳnh quang. Sau đó, chiều cao hoặc diện tích của đỉnh hấp thụ hoặc cường độ huỳnh quang được đo ở bước sóng 253,7 nm.

7.4 Chuẩn bị dung dịch trắng thuốc thử

Quy trình này giống hệt với chuẩn bị mẫu và được tiến hành đồng thời nhưng không có mẫu.

8 Hiệu chuẩn

8.1 Tổng quát

Tất cả các phân tích yêu cầu rằng phải chuẩn bị một đường cong hiệu chuẩn để bao phủ một phạm vi hàm lượng thích hợp. Các dung dịch hiệu chuẩn được chuẩn bị bằng cách pha loãng dung dịch gốc (4.2 j) với axit nitric 1,5% (4.2 f). Khi sử dụng các phương pháp chuẩn nội (ICP-OES và ICP-MS) thì bổ sung lượng dung dịch thích hợp cho các dung dịch gốc chuẩn nội (4.2 p).

Chuẩn bị dung dịch trắng thuốc thử bằng axit nitric 1,5% (4.2 f) và ít nhất ba dung dịch hiệu chuẩn với các hàm lượng tăng dần trong dải thích hợp của phân tuyến tính của đường cong hiệu chuẩn.

Các dung dịch hiệu chuẩn phải được trữ trong vật chứa bằng chất dẻo không có thủy ngân. Dung dịch gốc (4.2 j) thường ổn định trong ít nhất một năm, trong khi dung dịch hiệu chuẩn phải được chuẩn bị hàng ngày.

Độ ổn định của dung dịch hiệu chuẩn thủy ngân có thể bị ảnh hưởng nghiêm trọng bởi sự hấp phụ trên thành của bình chứa. Do đó, các dung dịch hiệu chuẩn thủy ngân nên được ổn định bằng cách thêm một vài giọt dung dịch KMnO_4 5% (4.2 l).

"CV-AAS" thường là phương pháp được đề xuất do độ nhạy và dễ sử dụng đối với bóng đèn huỳnh quang.

CHÚ THÍCH: Cũng có thể sử dụng dung dịch vàng (Au) 1% thay cho potassium permanganate (thuốc tím).

8.2 Xây dựng đường cong hiệu chuẩn

Máy đo quang phổ được chuẩn bị để định lượng bằng dung dịch trắng thuốc thử và tối thiểu ba dung dịch hiệu chuẩn.

a) CV-AAS

- 1) Xác định các số đọc đối với độ hấp thụ của nguyên tố mục tiêu thủy ngân. Đường cong hiệu chuẩn thu được thể hiện mối quan hệ giữa độ hấp thụ của thủy ngân và hàm lượng của nó.

2) Bước sóng được khuyến cáo và ví dụ về các tham số dụng cụ khả thi được liệt kê trong Điều A.3.

b) CV-AFS

1) Xác định các số đọc đối với cường độ huỳnh quang của nguyên tố mục tiêu thủy ngân. Đường cong hiệu chuẩn thu được thể hiện mối quan hệ giữa cường độ huỳnh quang của thủy ngân và hàm lượng của nó.

2) Bước sóng được khuyến cáo và ví dụ về các tham số dụng cụ khả thi được liệt kê trong Điều A.3.

c) ICP-OES

Xác định các số đọc đối với cường độ phát xạ của nguyên tố mục tiêu thủy ngân và cường độ phát xạ của chuẩn nội. Đường cong hiệu chuẩn thu được thể hiện mối quan hệ giữa tỷ lệ cường độ phát xạ của thủy ngân và cường độ phát xạ của chuẩn nội với hàm lượng thủy ngân.

Bước sóng được khuyến cáo đối với thủy ngân và các ví dụ về tham số dụng cụ khả thi được liệt kê trong Điều A.3.

d) ICP-MS

Xác định các số đọc đối với cường độ khối lượng/điện tích (m/z) của nguyên tố mục tiêu thủy ngân và cường độ khối lượng/điện tích (m/z) của chuẩn nội. Đường cong hiệu chuẩn thu được thể hiện mối quan hệ giữa tỷ lệ cường độ m/z của thủy ngân và m/z của chuẩn nội với hàm lượng thủy ngân.

Các tỷ lệ m/z được khuyến cáo đối với thủy ngân và các ví dụ về các tham số dụng cụ khả thi được liệt kê trong Điều A.3.

e) TD (G) -AAS

Bốn hoặc năm dung dịch hiệu chuẩn, bao gồm dung dịch hiệu chuẩn trắng, được đưa trực tiếp vào thuyền mẫu bằng cách sử dụng một pipet vi kích thước để khi thay đổi lượng mẫu đưa vào nhưng vẫn đảm bảo lượng chất nằm trong dải phép đo làm việc và được đo theo cách giống nhau đối với các mẫu. Sau đó một đường cong hiệu chuẩn được suy ra từ mối quan hệ giữa lượng thủy ngân và các giá trị chỉ thị. Ví dụ, trong trường hợp hàm lượng thủy ngân của mẫu ở khoảng 10 mg/kg, thì sử dụng 50 μL , 100 μL , 150 μL , và 200 μL của dung dịch gốc 100 $\mu\text{g/mL}$ dùng cho phép đo và xây dựng đường cong hiệu chuẩn từ các kết quả thu được.

8.3 Phép đo mẫu

Sau khi xây dựng đường cong hiệu chuẩn, đo dung dịch trắng thuốc thử và dung dịch mẫu thử. Nếu hàm lượng mẫu cao hơn dải đường cong hàm lượng thì dung dịch phải được pha loãng với axit nitric 1% (4.2 e) đến dải của đường cong hiệu chuẩn và đo lại.

Độ chụm của phép đo và độ trôi đường nền phải được kiểm tra bằng một chất chuẩn, dung dịch hiệu chuẩn, v.v. và dung dịch hiệu chuẩn trắng ở các khoảng thời gian đều nhau (như cứ sau 10 mẫu) và sau đó là mẫu cuối cùng.

Nếu mẫu được pha loãng đến dải hiệu chuẩn thì cần đảm bảo rằng hàm lượng chuẩn nội trong dung dịch mẫu được pha loãng được điều chỉnh theo dung dịch chuẩn.

9 Tính toán

Hàm lượng đo được trong 8.3 là hàm lượng của thủy ngân trong dung dịch mẫu. Tổng lượng thủy ngân trong mẫu được tính từ Công thức (1):

$$m_{\text{Hg}} = (A_1 - A_2) \times V_{1\text{Hg}} \times D \quad (1)$$

trong đó

m_{Hg} là lượng tổng của thủy ngân (tuyệt đối) trong mẫu tính bằng mg;

$V_{1\text{Hg}}$ là thể tích tổng của dung dịch mẫu ban đầu tính bằng L;

D là hệ số pha loãng sau khi pha loãng dung dịch mẫu ban đầu;

A_1 là hàm lượng Hg trong dung dịch mẫu tính bằng mg/L;

A_2 là hàm lượng Hg trong dung dịch trắng thuốc thử tính bằng mg/L;

Hàm lượng tổng của thủy ngân trong mẫu được tính từ Công thức (2):

$$C_{\text{Hg}} = \frac{(A_3 - A_4)}{M} \times V_{2\text{Hg}} \times D \quad (2)$$

trong đó

C_{Hg} là hàm lượng tổng của Hg trong mẫu tính bằng $\mu\text{g/g}$;

$V_{2\text{Hg}}$ là thể tích tổng của dung dịch mẫu ban đầu tính bằng mL;

D là hệ số pha loãng sau khi pha loãng dung dịch mẫu ban đầu;

A_3 là hàm lượng Hg trong dung dịch mẫu tính bằng mg/L;

A_4 là hàm lượng Hg trong dung dịch trắng thuốc thử tính bằng mg/L;

M là khối lượng của mẫu ban đầu/hoàn chỉnh tính bằng g.

10 Độ chụm

Khi các giá trị của hai kết quả thử nghiệm độc lập, thu được bằng cách sử dụng cùng một phương pháp trên vật liệu thử giống nhau trong cùng phòng thí nghiệm bởi cùng một người vận hành sử dụng cùng một thiết bị trong một khoảng thời gian ngắn, nằm trong dải của các giá trị trung bình được trích dẫn trong Bảng 1 dưới đây, sự chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm thu được không vượt quá giới hạn lặp lại r , được suy ra bằng phân tích thống kê dựa trên các kết quả của nghiên cứu giữa các phòng thử nghiệm quốc tế Nos 2 (IIS2) và 4A (IIS 4A) trong hơn 5 % các trường hợp (xem Phụ lục B).

Khi các giá trị của hai kết quả thử nghiệm đơn lẻ, thu được bằng cùng một phương pháp trên vật liệu thử nghiệm giống hệt nhau trong các phòng thí nghiệm khác nhau bởi người vận hành khác nhau sử dụng các thiết bị khác nhau, nằm trong dải của các giá trị được trích dẫn trong Bảng 1 dưới đây, sự

chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả sẽ không lớn hơn giới hạn tái lập R bằng phân tích thống kê dựa trên nghiên cứu giữa các phòng thử nghiệm Nos 2 (IIS2) và 4A (IIS 4A) trong hơn 5 % các trường hợp.

Bảng 1 – Khả năng lặp lại và khả năng tái lập

Loại vật liệu	IIS	Kỹ thuật	Giá trị trung bình mg/kg	r mg/kg	R mg/kg	
Polyme	2	CV-AAS	21,4	7,0	Dữ liệu không đủ	
			4,2	0,4		
			88,5	3,3	13,7	
			883,5	45,1	165,1	
	4A		30,0	1,6	3,7	
			52,6	4,1	10,6	
	2		CV-AFS	24,8	0,6	Dữ liệu không đủ
				4,8	0,4	
		30,0		5,3	15,0	
		52,6		7,1	27,2	
	4A	TD(G)-AAS	31,3	0,7	4,2	
			56,8	2,1	8,7	
			22,7	2,4	5,5	
	2	ICP-OES	25,4	7,2	19,2	
			3,8	1,4	Dữ liệu không đủ	
			90,7	8,8	23,1	
901,7			116,2	192,7		

CHÚ THÍCH: Dữ liệu về khả năng lặp lại và khả năng tái lập đối với kỹ thuật ICP-MS cũng như các loại vật liệu điện tử kim loại là không có sẵn do khả năng giới hạn của các phòng thử nghiệm tham gia và các mẫu thích hợp cho nghiên cứu giữa các phòng thử nghiệm quốc tế. Các kết quả giống với với các kết quả được thể hiện ở trên được dự đoán đối với kỹ thuật ICP-MS cũng như các loại vật liệu điện tử kim loại.

Xem Phụ lục B về dữ liệu hỗ trợ.

11 Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng

11.1 Quy định chung

Khi áp dụng, các điều khoản về đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng của các tiêu chuẩn phương pháp thử nghiệm riêng rẽ phải bao gồm các yêu cầu về mẫu kiểm soát liên quan đến tần suất thử nghiệm và tiêu chí chấp nhận. Điều này cũng sẽ bao gồm các mối quan tâm kiểm soát chất lượng cụ thể của phương pháp liên quan đến việc xác định giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ). Khi áp dụng, phần LOD và LOQ phải phù hợp với các mô tả trong 11.2. Ví dụ về các mối quan tâm kiểm soát chất lượng cụ thể của phương pháp khác bao gồm các yêu cầu liên quan đến kiểm tra xác nhận

hiệu chuẩn ban đầu, phương pháp mẫu trắng, mẫu kiểm soát phòng thí nghiệm (LCS), v.v. được liệt kê trong Bảng 2.

Bảng 2 – Tiêu chí chấp nhận của các hàng mục đối với kiểm soát chất lượng

Hạng mục	Hàm lượng mg/kg trong mẫu thử nghiệm	Tiêu chí chấp nhận
Đường cong hiệu chuẩn		$R^2 > 0,995$
Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn ban đầu	ví dụ 1 mg/kg đối với Hg	Thu hồi: (90 đến 110) %
Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn liên tục (CCV)	ví dụ 1 mg/kg đối với Hg	Thu hồi: (90 đến 110) %
Phương pháp mẫu trắng		< MDL
Mẫu kiểm soát trong phòng thí nghiệm (LCS)	giữa dải hiệu chuẩn	Thu hồi: (80 đến 120) %
Mẫu lặp mẫu kiểm soát trong phòng thí nghiệm	giữa dải hiệu chuẩn	Độ lệch tương đối < 20 %

- Kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn ban đầu được thực hiện bất cứ khi nào thiết lập đường cong hiệu chuẩn, sử dụng một chuẩn từ một nguồn khác so với chuẩn hiệu chuẩn.
- Một phương pháp mẫu trắng cần được phân tích một lần đối với mỗi lô. Chất nền mẫu trắng không chứa thủy ngân, có thể được sử dụng làm phương pháp mẫu trắng.
- Một mẫu kiểm soát phòng thí nghiệm (LCS) và mẫu lặp mẫu phòng thí nghiệm cho mỗi lô, nên được phân tích bằng phương pháp thêm thủy ngân vào chất nền mẫu trắng. Ngoài ra, mẫu chuẩn được chứng nhận có chứa thủy ngân có thể được kiểm tra ở mẫu lặp.
- Sau mỗi lần chạy mẫu thử mười và ở cuối mỗi bộ mẫu, phân tích một chuẩn kiểm tra xác nhận hiệu chuẩn liên tục (CCV). Phần trăm thu hồi đối với thủy ngân phải nằm trong khoảng từ 90 % đến 110 %. Nếu phần trăm thu hồi thủy ngân trong chuẩn CCV nằm ngoài dải này, chuẩn CCV cần được phân tích lại trong 12 h. Nếu phần trăm thu hồi vẫn nằm ngoài dải sau khi phân tích lại chuẩn CCV thì phải dừng phân tích và thực hiện bảo trì trên hệ thống để đưa nó trở lại điều kiện làm việc tối ưu. Có thể báo cáo tất cả các mẫu được nạp trước chuẩn CCV cuối cùng thành công nhưng tất cả các mẫu sau khi tiêu chuẩn CCV không thành công phải được phân tích lại với hiệu chuẩn mới.

11.2 Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

Quy trình thực nghiệm dưới đây được thực hiện để xác định giới hạn phát hiện của phương pháp và giới hạn định lượng đối với thủy ngân.

- Cân chính xác lượng mẫu thích hợp không chứa thủy ngân (ví dụ như mẫu chuẩn được chứng nhận) hoặc các hợp chất khác có thể cản trở phép phân tích theo quy trình quan tâm trong Điều 7. Đặt mẫu vào từng bình (5.2 b hoặc 5.2 d) hoặc 5.2 o). Lặp lại bước này tối thiểu 5 lần.
- Thêm vào mỗi bình 10 μg thủy ngân bằng cách sử dụng dung dịch gốc (4.2 j).

- c) Thực hiện theo quy trình thử nghiệm quan tâm trong Điều 7 bằng phá triết mẫu và phép đo quang phổ.
- d) Tính hàm lượng thủy ngân ($\mu\text{g/g}$) như được nêu trong Điều 9 và xác định độ phần trăm thu hồi của thủy ngân được thêm vào mỗi mẫu.

$$SR = \frac{C \times M}{SA} \times 100$$

trong đó

SR là tỷ lệ thu hồi tính bằng % của thủy ngân được thêm vào;

C là hàm lượng đo được tính bằng $\mu\text{g/g}$;

M là khối lượng mẫu tính bằng g;

SA là lượng thêm vào ($10 \mu\text{g}$).

Phần trăm thu hồi của thủy ngân phải nằm trong khoảng từ 80% đến 120% cho mỗi mẫu. Nếu phần trăm thu hồi nằm ngoài giới hạn đối với bất kỳ mẫu lặp nào thì phải lặp lại toàn bộ quy trình chiết xuất và phân tích.

- e) Giới hạn phát hiện của phương pháp thu được bằng cách tính độ lệch chuẩn s, đối với mẫu lặp (tối thiểu 6) phân tích. Sau đó độ lệch chuẩn được nhân với giá trị t student đối với tổng số mẫu lặp (n) dùng cho n-1 độ tự do. Danh sách các giá trị t student đối với 6 đến 10 mẫu lặp được thể hiện trong Bảng 3.

VÍ DỤ: Đối với 6 lần lặp lại và $6 - 1 = 5$ độ tự do, giá trị t sẽ là 3,36.

CHÚ THÍCH: Tất cả các phân tích được sử dụng để tính toán MDL phải liên tiếp.

Bảng 3 – Giới hạn phát hiện của phương pháp $= t \times S_{n-1}$

Số mẫu	Thống kê t student Độ tin cậy 99 %
6	3,36
7	3,14
8	3,00
9	2,90
10	2,82

- f) Giới hạn định lượng được xác định bằng cách nhân giới hạn phát hiện của phương pháp theo hệ số 5.

Giới hạn phát hiện của phương pháp và giới hạn định lượng sẽ khác nhau tùy theo từng phòng thí nghiệm. Nhìn chung, giới hạn phát hiện của phương pháp là $2 \mu\text{g/g}$ (giới hạn định lượng $10 \mu\text{g/g}$) được tìm thấy có thể đạt được bằng cách sử dụng phương pháp này, tuy nhiên, giá trị này phụ thuộc vào từng thiết bị đo.

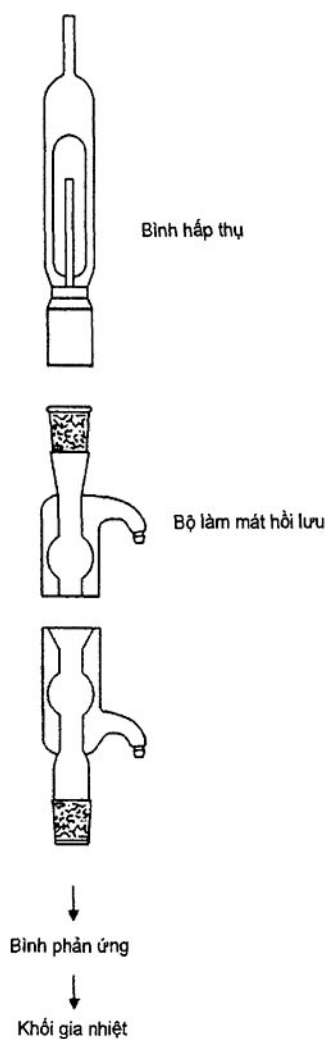
Phụ lục A

(tham khảo)

Ứng dụng thực tế của việc xác định thủy ngân trong polyme, kim loại và chất điện tử bằng CV-AAS, AFS, ICP-OES và ICP-MS

A.1 Thiết bị

Dưới đây là ví dụ về thiết bị được sử dụng



Hình A.1 – Bộ phá triết mẫu có gia nhiệt được trang bị có bình phản ứng, bộ làm mát hồi lưu và bình hấp thụ

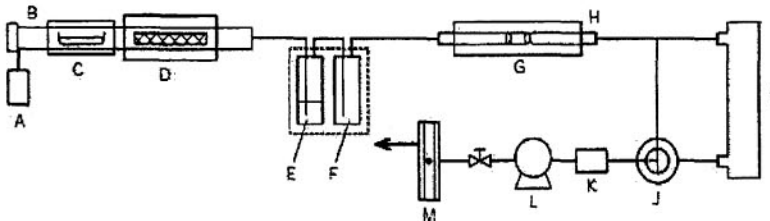
Bảng A.1 – Chương trình dùng cho công đoạn phá triết mẫu bằng vi sóng (ví dụ) của mẫu (công suất đầu ra dùng cho năm bình)

Bước	Thời gian min	Đầu ra công suất W	Áp suất được giới hạn đến MPa
1	5	400	3,5
2	5	600	3,5
3	12	800	3,5
4	20	800	4,0
5	3	500	4,0
Bước thông gió	20	0	–

A.2 Hệ thống hỗn hồng vàng phân hủy nhiệt

A.2.1 Quy định chung

Hệ thống được cấu tạo bởi một giấy lọc loại bỏ thủy ngân, lò nung mẫu, lò nung phân hủy, một bộ khử ẩm có làm mát, một lò nung thu thủy ngân, ngăn hấp thụ dùng cho phép đo quang phổ hấp thụ nguyên tử hơi lạnh hoặc ngăn huỳnh quang dùng cho phương pháp phổ huỳnh quang hơi lạnh, van đóng cắt, bơm hút, máy đo lưu lượng, v.v.... Tuy nhiên, cần xác nhận một vài hệ số như hiệu ứng mẫu trắng, hệ số pha loãng và các tác nhân cản trở lên phương pháp.



CHÚ DẪN:

- A giấy lọc loại bỏ thủy ngân
- B ống đốt
- C lò nung mẫu
- D lò phân hủy
- E bình rửa bằng khí
- F bình khử ẩm
- G lò thu thủy ngân
- H ống thu thủy ngân
- I ngăn hấp thụ nguyên tử hơi lạnh
- J van đóng cắt
- K bộ tách thủy ngân
- L bơm hút
- M máy đo lưu lượng

Hình A.2 – Cấu hình của thiết bị có AAS (ví dụ)

A.2.2 Khí mang

Không khí được sử dụng đặc trưng như khí mang. Khí giàu oxy cũng có thể được sử dụng như khí mang. Khí oxy có thể tạo ra sự đốt cháy nhanh giống như hiện tượng nổ trong lò nung mẫu, gây ra một lượng lớn các sản phẩm cháy ngay lập tức xuất hiện, điều này có thể làm vượt quá khả năng xúc tác của lò phân hủy kế tiếp, hoặc một phần thủy ngân được tạo ra trong quá trình phân hủy có thể bị tạo thành oxit thủy ngân. Do đó, nhiệt độ gia nhiệt và tốc độ lưu lượng cần phải được lựa chọn cẩn thận. Khí Ar đặc biệt cần thiết trong phép đo quang phổ huỳnh quang.

Thủy ngân bất kỳ trong khí mang phải được loại bỏ bằng một giấy lọc như than hoạt tính hoặc lưới vàng.

A.2.3 Bộ gia nhiệt

Ống đốt được làm bằng gốm hoặc thạch anh. Bình chứa mẫu được làm bằng vật liệu cách nhiệt. Khi các mẫu chất lỏng được phân tích, bình phải được làm bằng thạch anh hoặc gốm (không chứa thủy ngân).

A.2.4 Lò phân hủy

Một chất xúc tác như oxit mangan, oxit đồng, oxit coban hoặc bạch kim được đặt trong lò phân hủy trong ống đốt để phân hủy bất kỳ chất hữu cơ và hợp chất có thủy ngân, do đó đòi hỏi nhiệt độ và tốc độ khí mang được thiết lập cẩn thận để ngăn chặn việc oxit thủy ngân được tạo ra.

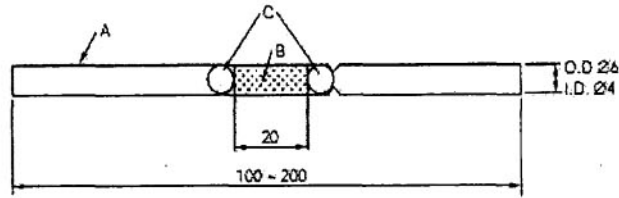
A.2.5 Thiết bị rửa và làm ẩm

Nếu thiết bị có một điểm lạnh trong hệ thống ống nước thì cần khử ẩm hơi ẩm, việc làm mát hơi ẩm có thể dễ dàng được xử lý và bảo trì hơn so với việc sử dụng chất hút ẩm như magiê perchlorate. Một cách hiệu quả hơn cũng thu được khi sử dụng chai rửa bằng khí trước khi hơi ẩm được hình thành. Dung dịch đệm chuẩn cần được sử dụng để làm sạch khí.

A.2.6 Ống thu thủy ngân

Ví dụ về ống thu thủy ngân được nêu trong Hình A.3.

Một ống thủy tinh thạch anh bao gồm phần được làm mờ ở giữa và được nhồi đầy theo thứ tự bông thủy tinh thạch anh, bộ thu thủy ngân và bông thủy tinh thạch anh.



Đơn vị: mm

CHÚ DẪN:

- A bóng thủy tinh thạch anh
- B bộ thu thủy ngân
- C bóng thủy tinh thạch anh

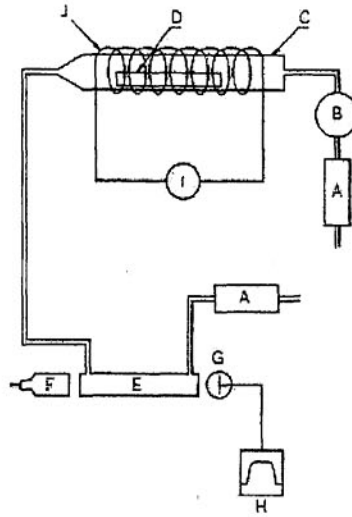
Hình A.3 – Ống thu thủy ngân (ví dụ)

Sử dụng một chất mang xốp, ổn định nhiệt (đất diatome) được bọc vàng làm vật thu thủy ngân. Lò thu thủy ngân phải được gia nhiệt trước đến 150 °C để ngăn chặn việc thu các khí hữu cơ và nước bởi bộ thu thủy ngân. Hơi hữu cơ và nước, nếu được đưa vào ngăn hấp thụ hoặc ngăn huỳnh quang, sẽ cản trở phép đo thủy ngân.

A.2.7 Phân tích thủy ngân đối với CCFL

Trong trường hợp mẫu CCFL, phân tạo hơi thủy ngân tạo ra hơi thủy ngân bằng cách gia nhiệt mảnh vỡ của bóng đèn CCFL. Sau đó, hơi thủy ngân được tạo ra được đưa vào máy quang phổ hấp thụ nguyên tử để đo lượng thủy ngân mà không bị hỗn hống hóa. Bộ tích phân bắt đầu tích phân độ hấp thụ tia cực tím ngay khi bắt đầu gia nhiệt.

Cấu hình (mẫu) của máy quang phổ hấp thụ nguyên tử phân hủy nhiệt đối với CCFL được thể hiện trên Hình A.4.



CHÚ DẪN:

- A cơ cấu loại bỏ thủy ngân
- B bơm khí
- C ống nung bằng thạch anh
- D thuyền bằng thạch anh
- E nắp hấp thụ bằng thạch anh
- F bóng đèn thủy ngân
- G bộ phát hiện hấp thụ nguyên tử
- H bộ tích phân
- I khối nguồn có bộ điều khiển
- J bộ gia nhiệt

Hình A.4 – Cấu hình (ví dụ) của máy đo quang phổ hấp thụ nguyên tử/phân hủy nhiệt đối với CCFL

A.3 Các tham số thiết bị đo

Các tham số thiết bị đo được liệt kê là ví dụ về các tham số thiết bị đo khả dụng và có thể khác nhau, vì các thiết bị riêng lẻ có thể yêu cầu các tham số khác nhau. Việc sử dụng các bước sóng được liệt kê và tỷ số khối lượng-điện tích được khuyến cáo cao vì việc lựa chọn các tham số khác trong nội dung này có thể gây ra các kết quả sai.

a) CV-AAS:

Nguồn sáng: Bóng đèn phóng điện không có điện cực hoặc đèn catốt rỗng

Bước sóng: 253,7 nm

Băng thông quang phổ: 0,7 nm

Khí thành lọc: N₂ hoặc Ar

b) CV-AFS

Nguồn: Đèn catốt rỗng Hg, dòng điện: 30 mA, bước sóng: 253,7 nm

Điện áp cao: 360 V

Nhiệt độ lò: 800 °C

Lưu lượng khí mang agon: 0,6 L/min, khí bảo vệ: 1,0 L/min

Nước rửa: dung dịch HNO₃ 6%

c) ICP-OES

Bước sóng Hg: 194.227 x 2 (bậc 2) nm

Công suất máy phát RF: 1 150 W

Tần số của máy phát RF: 27,12 MHz

Áp suất agon: 0,16 MPa

Lưu lượng khí mang agon: Khí làm mát: 14 L/min, khí phụ trợ: 0,5 L/min

Tốc độ hấp thu mẫu: 1,6 L/min

d) ICP-MS

Các tỷ lệ khối lượng-điện tích cho Hg: $m / z = 199, 200, 201, 202$

Công suất máy phát RF: 1 200 W

Tần số của máy phát RF: 27,12 MHz

Áp suất agon: 0,28 MPa

Lưu lượng khí mang agon: Khí làm mát: 16 L/min, khí phụ trợ: 1,0 L/min

Tất cả các điều kiện như vị trí của bộ phận nguyên tử hóa mẫu: độ sâu lấy mẫu, căn chỉnh theo chiều ngang và dọc, cũng như các thấu kính nên được tối ưu hóa trước khi đo.

e) TD (G) -AAS

Nguồn sáng: Bóng đèn thủy ngân (hơi) áp suất thấp,

Bước sóng: 253,7 nm

Khí mang: không khí hoặc khí ôxy

Phụ lục B

(tham khảo)

Kết quả của nghiên cứu giữa các phòng thử nghiệm quốc tế Nos 2 (IIS2) và 4A (IIS 4A)

Bảng B.1 – Dữ liệu thống kê đối với TD(G)-AAS

Mẫu Polyme	Tham số	m mg/kg	v mg/kg	n	s(r) mg/kg	r mg/kg	s(R) mg/kg	R mg/kg
IIS4A-04	Hg	31,28	33	18	0,246	0,69	1,50	4,19
IIS4A-05	Hg	56,83	63	9	0,76	2,1	3,10	8,70
IIS4A-08	Hg	22,67	24	15	0,856	2,40	1,96	5,47

Bảng B.2 – Dữ liệu thống kê đối với CV-AAS

Mẫu Polyme	Tham số	m mg/kg	v mg/kg	n	s(r) mg/kg	r mg/kg	s(R) mg/kg	R mg/kg
IIS2-C10	Hg	21,4	25,3	3	2,5	7,0	Dữ liệu không đủ	
IIS2-C11	Hg	4,2	4,5	2	0,1	0,4		
IIS2-C12	Hg	88,5	100,0	8	1,2	3,3	4,9	13,7
IIS2-C13	Hg	883,5	1 000	8	16,1	45,1	59,0	165,1
IIS4A-04	Hg	30,03	33	15	0,55	1,55	1,32	3,70
IIS4A-05	Hg	52,58	63	13	1,45	4,07	3,78	10,59

Bảng B.3 – Dữ liệu thống kê đối với CV-AFS

Mẫu Polyme	Tham số	m mg/kg	v mg/kg	n	s(r) mg/kg	r mg/kg	s(R) mg/kg	R mg/kg
IIS2-C10	Hg	24,8	25,3	3	0,2	0,6	Dữ liệu không đủ	
IIS2-C11	Hg	4,8	4,5	3	0,2	0,4		
IIS4A-04	Hg	30,2	33	18	1,90	5,32	5,35	14,99
IIS4A-05	Hg	54,6	63	18	2,55	7,14	9,70	27,16

Bảng 4 – Dữ liệu thống kê đối với ICP-OES

Mẫu Polyme	Tham số	m mg/kg	v mg/kg	n	s(r) mg/kg	r mg/kg	s(R) mg/kg	R mg/kg
IIS2-C10	Hg	25,4	25,3	6	2,6	7,2	6,8	19,2
IIS2-C11	Hg	3,8	4,5	3	0,5	1,4	Dữ liệu không đủ	
IIS2-C12	Hg	90,7	100,0	9	3,1	8,8		
IIS2-C13	Hg	901,7	1 000	9	41,5	116,2	68,8	192,7

trong đó

m là trung bình số học của các kết quả thử nghiệm.

v là giá trị kỳ vọng.

n là số lượng kết quả được chấp nhận.

s(r) là độ lệch chuẩn lặp lại.

r là giới hạn lặp lại.

s(R) là độ lệch chuẩn tái lập.

R là giới hạn tái lập.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Battery Industry (EPBA, BA and NEMA), *Standard Analytic method for the Determination of Mercury, cadmium and Lead in Alkaline Manganese cells using AAS, ICP-OES and "Cold Vapor"*, 1998
- [2] EPA Method 3015A: *Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts*
- [3] Chemical products for industrial use – Sampling – Vocabulary
- [4] IEC 62321-5:2013 *Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS*

Bổ sung các tài liệu không được viện dẫn

- US EPA 6010C:2000, *Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*
- US EPA 6020A:1998, *Inductively coupled plasma-mass spectrometry*
- US EPA 1631, Revision E:2002, *Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry*
- US EPA 245.7, Revision 2.0:2002, *Mercury in water by cold vapor atomic fluorescence spectrometry*
- US EPA 7473:1998, *Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry*
- US EPA 7474:1998, *Mercury in sediment and tissue samples by atomic fluorescence spectrometry*
- US EPA SW-846, Revision 1: July 1992, Chapter 1 – Quality control
- JEL303, *Practical quantitative analysis procedure for mercury contained in fluorescent lamps*
- JEL305, *Practical method for the determination of mercury filled in fluorescent lamps for backlighting*
- EU Comol/Lission, *Decision of 9 September 2002 establishing revised ecological criteria for the award of the community eco-label to light bulbs and amending decision 1999/568/EC;2002/747/EC*
- California Environmental Protection Agency, *Procedural SOP No. 914-S, Preparation of cold cathode fluorescent lamps for mercury testing, including WET and TCLP, Department of toxic substances control revision No.2, 2004*