|  |  |
| --- | --- |
| TCVN | **T I Ê U C H U Ẩ N Q U Ố C G I A** |

**TCVN ……:2020**

**Xuất bản lần 1**

**MẪU DẠNG RẮN VÀ DẠNG LỎNG – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG THỦY NGÂN BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN HỦY NHIỆT, TẠO HỖN HỐNG VÀ ĐO PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ**

## *Solid and solution samples – Determination of mercury content by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrophotometry*

**HÀ NỘI – 2020**

**Lời nói đầu**

TCVN..........:20... được xây dựng trên cơ sở tham khảo USP EPA METHOD 7473, *Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry;*

TCVN..........:20... do Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia biên soạn, Bộ Y tế đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

**T I Ê U C H U Ẩ N Q U Ố C G I A TCVN .....:2020**

**Mẫu dạng rắn và dạng lỏng – Xác định**

**hàm lượng thủy ngân bằng phương pháp phân hủy nhiệt,**

**tạo hỗn hống và đo phổ hấp thụ nguyên tử**

## *Solid and solution samples – Determination of mercury content by*

## *thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrophotometry*

**1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng thủy ngân tổng số trong các mẫu môi trường ở dạng rắn và dạng lỏng sau phân hủy trong phòng thí nghiệm. Thủy ngân tổng số (bao gồm cả dạng hữu cơ và vô cơ) trong các mẫu đất, trầm tích, vật lắng đọng ở tầng đáy và các loại bùn thải, cũng như nước thải, nước ngầm có thể xác định trực tiếp bằng phương pháp này mà không cần xử lí mẫu trước với hóa chất, trừ khi có quy định cụ thể.

Phương pháp này có thể áp dụng để xác định thủy ngân tổng số từ các mẫu được chuẩn bị bằng phương pháp khác.

Phương pháp này cũng có thể áp dụng để phân tích các mẫu thực phẩm, do không cần xử lý mẫu như khi sử dụng các kỹ thuật phân tích khác như sắc ký khí (GC), quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), quang phổ plasma cảm ứng (ICP).

CHÚ THÍCH: Trong trường hợp thủy ngân liên kết trong các dạng silicat hoặc nền mẫu khác không phân hủy được bằng nhiệt, thì cần xác nhận lại kết quả phân tích trực tiếp các mẫu dạng rắn so với phân hủy toàn phần sử dụng biện pháp thích hợp, sau đó phân tích bằng phương pháp này.

**2 Nguyên tắc**

Thủy ngân trong mẫu được giải phóng nhờ nguồn nhiệt có kiểm soát của bộ phận lò phân hủy sử dụng khí oxy bên trong thiết bị. Mẫu được làm khô, sau đó phân hủy nhiệt trong lò phân hủy. Các sản phẩm của quá trình phân hủy được dẫn tới ống xúc tác của lò nhờ dòng khí mang oxy. Quá trình oxy hóa hoàn thành, các nguyên tố halogen và các hợp chất oxit của nitơ và lưu huỳnh bị giữ lại. Các sản phẩm phân hủy còn lại được dẫn tới một bẫy hỗn hống hấp thụ chọn lọc thủy ngân. Sau khi hệ thống được thổi khí oxy để loại bỏ các khí còn sót lại hoặc các sản phẩm phân hủy, bẫy hỗn hống nhanh chóng được gia nhiệt để giải hấp hơi thủy ngân. Tiếp theo, dòng khí oxy mang hơi thủy ngân qua bộ phận hấp thụ đặt trong đường truyền tia sáng đơn sắc của máy quang phổ hấp thụ nguyên tử. Độ hấp thụ được đo ở bước sóng 253,7 nm phụ thuộc vào nồng độ của thủy ngân trong mẫu.

**3 Thuốc thử**

Chỉ sử dụng thuốc thử loại tinh khiết phân tích và nước sử dụng là nước cất đã loại ion hoặc nước có chất lượng tương đương, trừ khi có quy định khác.

**3.1 Axit nitric** (HNO3) đặc, 65 %

**3.2 Axit nitric** (HNO3) loãng, ≈ 0,15 %

Lấy 2,31 ml axit nitric (3.1) cho vào bình định mức 1 000 ml có chứa sẵn một lượng nước, thêm nước đến vạch, đậy nắp và lắc đều.

**3.3 Dung dịch chuẩn gốc thủy ngân,** 1 000 ppm

Hòa tan 0,1354 g thủy ngân cloua trong 75 ml nước. Thêm 10 ml axit nitric đặc (3.1) và thêm nước đến 100 ml (1 ml dung dịch này chứa 1,0 mg Hg).

Có thể sử dụng dung dịch chuẩn bán sẵn có nồng độ 1,0 mg Hg/ml. Kiểm tra lại nồng độ chính xác của dung dịch chuẩn đã chuẩn bị.

**3.4 Dung dịch chuẩn làm việc thủy ngân**

Pha loãng dung dịch chuẩn gốc thủy ngân (3.3) để có được dung dịch chuẩn thủy ngân có nồng độ lần lượt là 100 ppm và 10 ppm.

Để xây dựng đường chuẩn có nồng độ cao, tiến hành pha loãng dung dịch chuẩn 100 ppm để thu được dãy dung dịch chuẩn có nồng độ lần lượt là 0 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm, 5 ppm và 6 ppm. Đường chuẩn có nồng độ thấp: 0,00 ppm, 0,05 ppm, 0,1 ppm, 0,2 ppm, 0,3 ppm, 0,4 ppm và 0,5 ppm được pha loãng lần lượt từ dung dịch chuẩn 10 ppm. Dung dịch chuẩn thủy ngân có nồng độ 1,0 ppm và 0,1 ppm (hoặc những nồng độ thích hợp khác) cũng có thể được sử dụng để chuẩn bị dãy chuẩn làm việc trong axit nitric 0,15 % (3.2).

CHÚ THÍCH: Nồng độ của các dung dịch chuẩn làm việc trên chỉ là nồng độ khuyến nghị, có thể thay đổi cho phù hợp với dải làm việc của từng thiết bị cụ thể hay khuyến cáo của nhà sản xuất. Có thể sử dụng đường chuẩn làm việc có nồng độ thấp hơn khi phân tích các nền mẫu thực phẩm (ví dụ: 0,00, 0,001, 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05 ppm). Dung dịch chuẩn thủy ngân ổn định trong 24 h đến 48 h, cần được chuẩn bị mới trong ngày sử dụng.

**3.5 Khí oxy có độ tinh khiết cao**

Khí oxy có độ tinh khiết cao, không chứa các chất gây nhiễu và thủy ngân. Oxy có thể bị nhiễm hơi thủy ngân, do đó nên đặt một tấm lưới lọc bằng vàng giữa van khí và thiết bị phân tích để ngăn ngừa thủy ngân vào thiết bị.

**3.6 Mẫu chuẩn thủy ngân**

Thay cho các chuẩn thủy ngân ở dạng lỏng, có thể sử dụng các mẫu chuẩn thủy ngân ở dạng rắn để hiệu chuẩn.

**4 Thiết bị và dụng cụ**

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ thông thường của phòng thử nghiệm và cụ thể như sau:

CHÚ THÍCH: Có thể sử dụng dụng cụ bằng thủy tinh, thuốc thử, vật tư thiết bị và các cài đặt khác với hướng dẫn này nếu phương pháp đã được chứng minh có hiệu năng tương đương.

**4.1 Hệ thống phân tích thủy ngân trực tiếp DMA-80**

Những thiết bị khác hoạt động dựa trên nguyên lý tương tự cũng có thể phù hợp.

CHÚ THÍCH: Phương pháp này không giới hạn cách thức tạo ra hơi thủy ngân bằng phân hủy nhiệt. Các phương pháp khác có thể thích hợp như hóa hơi lạnh hoặc phương pháp đã được chứng minh và có tài liệu thực hiện phù hợp với yêu cầu chất lượng của từng ứng dụng cụ thể. Phương pháp này cũng có thể sử dụng để phân tích các dạng thủy ngân nếu được xử lý bằng các phương pháp thích hợp.

**4.2 Thuyền cân mẫu,** bằng chất liệu kim loại hoặc hợp kim phù hợp cho phân tích mẫu dạng rắn và mẫu dạng lỏng. Có thể sử dụng thuyền cân bằng nickel hoặc thạch anh dung tích 0,5 ml và 1 ml.

**4.3 Cân phân tích,** có thể cân chính xác đến 0,000 1 g.

**4.4 Micropipet.**

**5 Lấy mẫu và và vật chứa mẫu**

Việc lấy mẫu không quy định trong tiêu chuẩn này. Nên lấy mẫu theo tiêu chuẩn có liên quan.

Mẫu gửi đến phòng thử nghiệm phải đúng là mẫu đại diện và không thay đổi trong suốt quá trình vận chuyển hoặc bảo quản.

Tất cả các vật chứa mẫu phải được rửa bằng các chất tẩy rửa, axit và tráng sạch bằng nước. Sử dụng các vật chứa bằng thủy tinh, nhựa và PTFE thích hợp. Không sử vật chứa polyme vì có thể chứa thủy ngân kim loại.

**LƯU Ý:** Thủy ngân kim loại, một vài hợp chất thủy ngân vô cơ và nhiều hợp chất thủy ngân hữu cơ dễ bay hơi, không ổn định, do đó cần phân tích mẫu càng sớm càng tốt và không bảo quản quá 28 ngày. Mẫu dạng rắn cần phân tích ngay, nếu không thì mẫu phải được bảo quản lạnh.

**6 Cách tiến hành**

**6.1 Cài đặt các thông số phân tích**

Các thông số phân tích phụ thuộc vào lượng mẫu, nền mẫu và từng thiết bị cụ thể. Bảng 1 dưới đây đưa ra các thông số của thiết bị DMA 80. Tham khảo hướng dẫn vận hành theo khuyến cáo của nhà sản xuất. Các thông số trong bảng có thể được điều chỉnh, nếu được xác định bằng quá trình thực nghiệm sử dụng mẫu vật liệu chuẩn chứng nhận (nếu có).

**Bảng 1 – Các thông số phân tích khuyến cáo của hãng Milestone cho thiết bị DMA 80**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Dạng mẫu** | **Dung tích tối đa** | **Thời gian làm khô (giây) (1)** | **Thời gian phân hủy nhiệt (giây) (1)** | **Thời gian chờ (giây)** |
| Lỏng | 500 µl hoặc 1000 µl (2) | = 0,7 (s) x thể tích mẫu (µl) | 100 | 40 s |
| Rắn (khô) | 500 mg | 10 | = 0,4 giây x khối lượng mẫu (mg) + 100 s | 40 s |
| Rắn (ẩm) | 500 mg | = 0,7 s x khối lượng mẫu (mg) x hàm lượng ẩm (%) | = 0,4 s x khối lượng mẫu (mg) + 100 s | 40 s |
| Rắn (hàm lượng chất hữu cơ cao) | 500 mg | = 0,7 s x khối lượng mẫu (mg) x hàm lượng ẩm (%) | 100 s | 40 s |
| 1 Khi só sự thay đổi về nền mẫu thì phải tính lại thời gian làm khô và phân hủy  2 lượng mẫu tối đa phụ thuộc vào thể tích của thuyền cân mẫu được sử dụng (loại 0,5 ml hay 1 ml). | | | | |

**6.2 Chuẩn bị mẫu thử**

Đối với mẫu thử dạng rắn, cân một lượng mẫu thử thích hợp đã đồng hóa vào thuyền cân mẫu (4.2). Đặt thuyền cân vào khay đo của thiết bị (4.1). Các thông số phân tích được chọn dựa trên khối lượng, độ ẩm và hàm lượng chất hữu cơ của mẫu (6.1).

Ví dụ: đối với 200 mg mẫu trầm tích có hàm lượng nước là 45 %, thì các thông số cho thiết bị DMA 80 như sau: thời gian làm khô 63 s/ thời gian phân hủy 180 s / thời gian chờ 40 s.

Với mẫu dạng lỏng và mẫu đã được xử lí sơ bộ, thì lấy chính xác thể tích mẫu thích hợp vào thuyền cân (4.2) và đặt vào khay chứa mẫu của thiết bị (4.1). Các thông số phân tích được chọn dựa trên thể tích của mẫu thử (6.1).

Ví dụ: đối với 200 µl dung dịch mẫu đã chuẩn bị, các thông số cho thiết bị DMA 80 như sau: thời gian làm khô 140 s/thời gian phân hủy 100 s/thời gian chờ 40 s.

**6.3 Dựng đường chuẩn**

Lấy chính xác 100 µl (hoặc thể tích thích hợp khác) từng dung dịch chuẩn làm việc (3.4) vào thuyền cân mẫu (4.2). Đo lần lượt các mẫu có nồng độ từ thấp đến cao.

Dựng đường chuẩn biểu diễn mối tương quan giữa độ hấp thụ và hàm lượng thủy ngân (ng). Độ hấp thụ có thể được xác định bằng diện tích hoặc chiều cao pic của thủy ngân.

**6.4 Xác định**

Tiến hành đo các mẫu thử đã chuẩn bị (6.2) trong cùng điều kiện phân tích khi tiến hành dựng đường chuẩn (6.3). Xác định diện tích hoặc chiều cao pic và tính hàm lượng thủy ngân trong mẫu thử dựa trên đường chuẩn. Các mẫu có hàm lượng vượt quá dải làm việc của đường chuẩn cần được pha loãng và phân tích lại.

CHÚ THÍCH: với nguồn điện ổn định, thiết bị có thể được vận chuyển đến hiện trường để phân tích thủy ngân trực tiếp mà không cần phân hủy mẫu bằngi axit.

**7 Tính kết quả**

Hàm lượng thủy ngân trong mẫu, X (ng/g), được tính theo công thức (1):

x = x K (1)

Trong đó:

X là hàm lượng thủy ngân trong mẫu thử (ng/g hoặc ng/ml)

C là hàm lượng thủy ngân tính từ đường chuẩn (ng)

m là khối lượng mẫu thử (g hoặc ml)

K là hệ số pha loãng (nếu có)

Kết quả hàm lượng thủy ngân trong mẫu có thể được đọc trực tiếp từ thiết bị đo. Trong trường hợp cần tính kết quả trên hàm lượng chất khô thì cần xác định thêm độ ẩm của mẫu.

**8 Kiểm soát chất lượng**

Phòng thí nghiệm phải thực hiện xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp theo các quy trình chuẩn bị và phân tích mẫu được mô tả trong phương pháp này nhằm đảm bảo độ chính xác. Thực hiện đánh giá sự thành thạo mỗi khi có sự thay đổi về nhân sự hoặc hiệu chuẩn thiết bị.

Mỗi lô mẫu cần có ít nhất một mẫu trắng phương pháp được thực hiện trong suốt quá trình chuẩn bị và phân tích. Mẫu trắng được chuẩn bị bằng cách sử dụng một thể tích hoặc khối lượng chính xác của nước và thực hiện theo các bước của quy trình phân tích. Các bước này có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở các bước thủy phân, pha loãng, lọc và phân tích. Nếu mẫu trắng chứa hàm lượng chất phân tích ở mức không gây ra ảnh hưởng tới mục tiêu chất lượng thì có thể xem là chấp nhận được. Trong trường hợp không có mục tiêu chất lượng dữ liệu cụ thể, nếu mẫu trắng nhỏ hơn giới hạn định lượng, hoặc nhỏ hơn 10 lần mẫu có nồng độ thấp nhất, thì mẫu trắng có thể được coi là chấp nhận được. Trong trường hợp mẫu trắng vẫn không đạt yêu cầu, thì cần chuẩn bị và phân tích lại mẫu thử cùng với các mẫu kiểm soát (QC) khác. Phân tích mẫu trắng có vai trò quan trọng trong việc xác định các mẫu thử có bị nhiễm bẩn hay không.

Mỗi lô mẫu cần thực hiện ít nhất một mẫu kiểm soát chất lượng trong suốt quá trình chuẩn bị và phân tích mẫu. Có thể thực hiện phân tích các mẫu thêm chuẩn thủy ngân ở mức nồng độ theo quy định với đối tượng mẫu thử như mức giới hạn tối đa cho phép (ML), hoặc các khoảng nồng độ thấp, trung bình và cao của đường chuẩn. Tiêu chí chấp nhận nên dựa trên dữ liệu kiểm soát (biểu đồ kiểm soát). Trong trường hợp không có dữ liệu kiểm soát, có thể chấp nhận mức nhỏ hơn ± 20 % mức thêm chuẩn. Nếu mẫu kiểm soát chất lượng không đạt yêu cầu, cần phân tích lại. Nếu mẫu kiểm soát chất lượng vẫn không đạt yêu cầu, thì phải thực hiện chuẩn bị và phân tích lại các mẫu thử trong cùng lô mẫu đó.

Nếu mỗi ngày thực hiện phân tích nhiều hơn 10 mẫu thử, thì đường chuẩn làm việc cần được xác nhận lại bằng cách phân tích dung dịch chuẩn có nồng độ ở giữa dải làm việc hoặc mẫu chuẩn đối chứng sau mỗi 10 mẫu. Giá trị của mẫu này phải nằm trong khoảng ± 20 % so với giá trị thực, nếu không 10 mẫu trước đó cần phải được phân tích lại.

Mẫu thêm chuẩn /mẫu thêm chuẩn lặp lại là các mẫu do phòng thí nghiệm chuẩn bị ngay từ đầu để đánh giá độ chệch và độ chính xác của phương pháp với nền mẫu phân tích. Với một lô mẫu, ít nhất một mẫu thêm chuẩn/ mẫu thêm chuẩn lặp lại được thực hiện trong toàn bộ quá trình chuẩn bị và phân tích mẫu. Tiêu chí chấp nhận mẫu nên dựa trên dữ liệu kiểm soát (biểu đồ kiểm soát). Khi không có dữ liệu kiểm soát, thì độ chính xác có thể chấp nhận mức nhỏ hơn ± 20 % so với giá trị thêm chuẩn và nhỏ hơn ± 20 % so với độ lệch chuẩn tương đối.

Phương pháp thêm tiêu chuẩn có thể được sử dụng để xác minh độ tuyến tính hoặc nếu nghi ngờ ảnh hưởng của nền mẫu tới kết quả phân tích.

**9 Báo cáo thử nghiệm**

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ:

– mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;

– phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;

– phương pháp thử đã dùng, viện dẫn tiêu chuẩn này;

– tất cả các chi tiết thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc tuỳ ý lựa chọn cùng với các chi tiết bất thường nào khác có thể ảnh hưởng đến kết quả;

– kết quả thử nghiệm thu được.

**Phụ lục A**

(tham khảo)

**Kết quả phân tích trên một số nền mẫu**

**Bảng A.1 – Kết quả phân tích thủy ngân (độ tin cậy 95 %) trực tiếp hoặc sau khi phân hủy trong phòng thí nghiệm trên các nền mẫu chuẩn chuẩn chứng nhận (NIST) sử dụng thiết bị DMA 80 (Milestone)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Vật liệu chuẩn chứng nhận** | **Phân tích trực tiếp (ng/g)** | **Phân tích mẫu sau khi phân hủy (ng/g)** | **Giá trị ấn định (ng/g)** |
| Lá táo NIST SRM 1515 | 48,3 ± 2,4 | NA | 44 ± 4 |
| Lá cam NIST SRM 1572 | 100 ± 12 | 97 ± 9 | 80 ± 20 |
| Trầm tích tại cửa sông NIST SRM 1646 | 63 ± 12 | 75,2 ± 4,9 | 65,7 ± 8,7 |
| Mô con hàu NIST SRM 1566a | 67,1 ± 3,2 | NA | 64,2 ± 6,7 |
| Muội than đá NIST SRM 1633b | 139 ± 6 | 132 ± 12 | 141 ± 19 |
| Trầm tích trên sông SRM 2704 | 1,450 ± 24 | 1,450 ± 26 | 1,440 ± 70 |
| Đất nhiễm bẩn Montana NIST SRM 2710 | 33,100 ± 310 | 33,400 ± 230 | 32,600 ± 1,800 |
| NA: Không áp dụng. | | | |

**Bảng A.2 – Kết quả phân tích thủy ngân (độ tin cậy 95%) trên các nền mẫu chuẩn chứng nhận (NIST) tại hiện trường sử dụng thiết bị DMA 80 (Milestone)**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Vật liệu chuẩn** | **Phân tích trực tiếp (ng/g)** | **Gía trị ấn định (ng/g)** |
| Trầm tích cửa sông NIST SRM 1646 | 74,7 ± 2,4 | 63 ± 12 |
| Mô con hàu NIST SRM 1566a | 68,0 ± 2,0 | 64,2 ± 6,7 |
| Muội than đá NIST SRM 1633b | 139,2 ± 2,2 | 141 ± 19 |

**Bảng A.3 – Kết quả phân tích liên phòng thủy ngân (độ tin cậy 95%) trên các nền mẫu thực phẩm tại phòng thí nghiệm sử dụng thiết bị DMA 80 (Milestone)**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Nền mẫu** | **Kết quả (mg/kg)** | | | | | **Gía trị ấn định (mg/kg)** |
| **PTN 1** | **PTN 2** | **PTN 3** | **PTN 4** | **PTN 5** |
| Thủy sản | 1,345 | 1,225 | 1,116 | 1,200 | 1,470 | 1,245 |
| Bột trà xanh | 0,407 | 0,364 | 0,365 | 0,365 | 0,440 | 0,371 |
| Siro trái cây | 0,014 | 0,012 | 0,020 | 0,022 | 0,017 | 0,017 |

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_