KỸ THUẬT HOẢ HỒI LẠNH

Health care solid waste incinerators –

trường - Bộ Y tế, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng xét duyệt, Bộ Kho

TCVN 7557-2 : 2005, Phần 2: Phương pháp xác định nồng độ thuỷ ngân bằng phương pháp

năm ban hành thì áp dụng bản được liệu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm ban hành thì áp dụng phiên bản mới nhất.

ngắn.

% (khối lượng) /H2SO4 10 % (khối

6.1.1 Dung dịch I: Kali pecmanganat/axit sunfuric [KMnO4

6.14 Dung dịch tiêu chuẩn thuỷ ngân (2) ρ (Hg) = 50 µg/l

Thêm 10 ml dung dịch ổn định vào 50 ml dung dịch gốc II (6.13) và pha loãng đến 1000 ml bằng nước. 1 ml dung dịch này tương đương với 50 ng thủy ngân.

Chuẩn bị dung dịch này dùng trong ngày.

6.15 Dung dịch trắng

Chuẩn bị dung dịch trắng bằng cách thêm 10 ml dung dịch ổn định vào 1000 ml nước. Phá mẫu trắng như mẫu thật. Với mỗi lô mẫu cần một dung dịch trắng.

6.16 Dung dịch tráng dụng cụ thuỷ tinh

Thêm khoảng 500 ml nước vào 150 ml HNO_3 và pha loãng đến 1000 ml bằng nước.

7 Lấy mẫu

7.1 Yêu cầu chung

Lấy mẫu đẳng tốc và không đẳng tốc (xem 5.1) theo TCVN 5977 (ISO 9096). Tốt nhất là lấy mẫu đẳng tốc, gồm lấy mẫu đại diện và duy trì điều kiện đẳng tốc

Đầu lấy mẫu và cái lọc bên ngoài ống khói cần duy trì cao hơn nhiệt độ khí ống khói 20 °C. Khi dùng thiết bị bằng titan, nhiệt độ cần giữ ở 180 °C hoặc cao hơn.

CHÚ THÍCH: Nhiệt độ thấp hơn có thể gây nên sự ngưng tụ muối thuỷ ngân hoặc hấp phụ thuỷ ngân ở bên trong thành đầu lấy mẫu hoặc hộp lọc làm thấp kết quả phân tích..

Thời gian lấy mẫu: theo quy định chung.

CHÚ THÍCH: Nếu những mẫu trước cho thấy hàm lượng thuỷ ngân trong bụi nhỏ hơn 1 µg/m^3 thì tăng thời gian lấy mẫu trên cái lọc.

7.2 Làm sạch thiết bị

Một phần của thiết bị sẽ tiếp xúc với thuỷ ngân nên cần được làm sạch trước khi lấy mẫu.

Những bộ phận sau cần làm sạch: mũi lấy mẫu, đầu lấy mẫu (ống trong), hộp lọc, giá đỡ cái lọc, ống nối kể cả ống nối chữ T (nếu dùng), bình hấp thụ, bình lưu giữ mẫu.

7.3 Chuẩn bị và lắp thiết bị lấy mẫu

7.3.1 Lắp mũi lấy mẫu

Nếu lấy mẫu đẳng tốc, đường kính mũi lấy mẫu chọn theo TCVN 5977 (ISO 9096).

Nối mũi lấy mẫu vào đầu lấy mẫu

CHÚ THÍCH: Nếu không lấy mẫu đẳng tốc thì không cần mũi lấy mẫu.

7.3.2 Lắp cái lọc

Lắp cái lọc vào hộp lọc và nối với đầu lấy mẫu. Cẩn thận tránh gây nhiễm bẩn cái lọc nhất là nhiễm bẩn thuỷ ngân.

CHÚ THÍCH: Nếu có nhiều hộp lọc thì nên đặt trước cái lọc vào hộp từ ở phòng thí nghiệm, ở nơi lấy mẫu chỉ cần thay hộp lọc.

7.3.3 Lắp bình hấp thụ

Cho dung dịch hấp thụ thích hợp vào hai bình hấp thụ sao cho đảm bảo tiếp xúc tốt giữa khí và dung dịch. Mắc nối tiếp hai bình hấp thụ và nối với đầu lấy mẫu.

Một bình hấp thụ rỗng được đặt sau bình thứ hai để bảo vệ thiết bị hút.

Cần đảm bảo lượng thuỷ ngân trong bình thứ hai nhỏ hơn 5 % tổng lượng thuỷ ngân hoặc ít hơn 1 $\mu g/m^3$.

CHÚ THÍCH:

1. Vì dung dịch hấp thụ ăn mòn mạnh nên phải đảm bảo không gây thương tích cho người và không gây hư hỏng thiết bị khi bình hấp thụ bị vỡ hoặc rò rỉ.

2. Nếu có nhiều bình hấp thụ thì có thể nạp dung dịch hấp thụ và đậy nắp từ ở phòng thí nghiệm. Ở nơi lấy mẫu chỉ cần thay bình hấp thụ sau khi tráng các ống nối.

3. Có thể dung lại bình hấp thụ trong cùng loạt lấy mẫu miễm là đã được tráng rửa sạch.

7.3.4 Kiểm tra rò rỉ

Kiểm tra rò rỉ của hệ thống lấy mẫu trước mỗi khi lấy mẫu bằng cách bịt kín mũi lấy mẫu và khởi động bơm hút. Sau khi đạt áp suất cực tiểu, tốc độ dòng dò phải nhỏ hơn 2 % dòng lấy mẫu.

7.3.5 Lắp thiết bị vào ống khói

Lắp toàn bộ thiết bị lấy mẫu vào vị trí lấy mẫu và để đầu lấy mẫu vào lỗ lấy mẫu của ống khói. Cần tránh để dung dịch hấp thụ chảy ngược vào máy lấy mẫu khí áp suất trong ống khói giảm.

CHÚ THÍCH:

1. Khi áp lực trong ống khói tăng, cần có biện pháp an toàn để tránh khi ống khói bay ra từ lỗ lấy mẫu.

2. Tránh gây ô nhiễm bụi phấn bên trong mũi lấy mẫu khi đưa đầu lấy mẫu vào lỗ lấy mẫu.

7.4 Mẫu trắng

Để kiểm tra toàn bộ phương pháp, cần lấy mẫu trắng. Mẫu trắng được lấy phụ thuộc vào yêu cầu chất lượng của phép đo bởi các phương pháp.

7.5 Lấy mẫu

Ghi các số đọc được trên đồng hồ khí và áp suất xung quanh. Khởi động thiết bị hút, đặt dòng lấy mẫu và hút khí ống khói. Ghi nhiệt độ ở đồng hồ khí ít nhất là 15 min một lần.

Khi lấy mẫu đẳng tốc cần kiểm tra điều kiện đẳng tốc ở mỗi điểm lấy mẫu và điều chỉnh nếu cần..

Bố trí các điểm lấy mẫu theo TCVN 5977 (ISO 9096).

Sau thời gian cần thiết, ngừng hút khí. Ghi số đọc về nhiệt độ và áp suất môi trường xung quanh trên đồng hồ đo.

7.6 Tháo thiết bị

Trường hợp lọc trong ống khói, tháo đầu lấy mẫu ra khỏi lỗ lấy mẫu.

CHÚ THÍCH: Khi trong ống khói tồn tại áp suất cao, cần để phòng khí thoát ra từ ống khói.

7.6.1 Tháo hộp lọc

Mở hộp lọc ở nơi không ô nhiễm. Để cái lọc vào bình chứa và dán nhãn.

Bình hấp thụ chứa dung dịch I ($KMnO_4/H_2SO_4$).

Tráng ống nối bằng dung dịch H_2O_2 hoặc $NONH_3Cl$ và cho vào bình hấp thụ đầu.

CHÚ THÍCH:

1. Trước khi tráng như trên có thể tráng bằng dung dịch I.

2. Không nên tráng quá nhiều vì dung dịch tráng có thể làm mất màu dung dịch hấp thụ.

- Đối với các bình hấp thụ chứa dung dịch hấp thu II Kali dicromat/axit nitric [$K_2Cr_2O_7$ 4 % khối lượng trên khối lượng) / HNO_3 20 % khối lượng trên khối lượng)]; tráng ống nối và bình hấp thụ đầu tiên bằng HNO_3 và cho nước tráng vào bình đó.

7.6.2 Thu dung dịch hấp thụ từ các bình hấp thụ

Nếu dung dịch hấp thu I ($KMnO_4/H_2SO_4$) bị mất màu là bị hỏng, phải bỏ đi.

Nếu có nhiều bình hấp thụ, có thể nạp dung dịch hấp thụ và đậy kín từ ở phòng thí nghiệm Khi đó bình hấp thụ trở thành bình chứa.

Nếu hiệu quả hấp thụ đã được xác định thì xử lý hai bình riêng rẽ. Nếu không, các dung dịch hấp thụ có thể gộp lại trong bình lưu giữ.

Nếu dùng các bình lưu giữ riêng thì rót các dung dịch hấp thụ vào các bình có dán nhãn để dễ nhận biết.

- Đối với các bình hấp thụ chứa dung dịch hấpthu I Kali pemanganat/axit sunfuric: tráng các bình hấp thu bằng dung dịch H_2O_2 hoặc $HONH_3Cl$ và cho vào các bình lưu giữ.

CHÚ THÍCH 1:

1. Dùng dung dịch H_2O_2 hoặc $HONH_3Cl$ vừa đủ để lấy hết dung dịch hấp thụ và MnO_2.

2. Nếu dung dịch hấp thụ bị mất màu thì mẫu vẫn dùng được, mất mầu là do H_2O_2 mới cho thêm để tráng.

3. Cần tráng rất cẩn thận các bình hấp thụ có cái lọc thuỷ tinh.

- Đối với các bình hấp thụ chứa dung dịch hấpthu II Kali dicromat/axit nitric: tráng các bình hấp thụ bằng HNO_3 và cho dung dịch vào bình lưu giữ.

CHÚ THÍCH 2: Chú ý khi dùng bình hấp thụ có cái lọc thuỷ tinh vì cái lọc này rất khó tráng sạch.

7.6.3 Tráng thiết bị lấy mẫu

Tráng mũi lấy mẫu, đầu lấy mẫu (ống trong) và hộp lọc ít nhất một lần ở mỗi ống khói. Trước hết tráng bằng dung dịch axit nitric$_3$, sau đó bằng nước. Chú ý cần lấy đủ lượng dung dịch tráng để làm ướt toàn bộ bề mặt bên trong của các thiết bị trên. Cho dung dịch tráng vào các bình lưu giữ có đánh dấu và dán nhãn.

Tráng mũi lấy mẫu, đầu lấy mẫu (ống trong) và hộp lọc bằng axeton và để khô.

CHÚ THÍCH: Nếu tráng sau mỗi phép đo thì dung dịch tráng không được cho vào bình hấp thụ đầu tiên nếu bình này không chứa dung dịch I (xem cảnh báo 6.2)

7.7 Yêu cầu khi lưu giữ mẫu

Mẫu (chất lỏng và cái lọc) để trong các bình PP hoặc PE cần lưu giữ ở nhiệt độ dưới 6 °C (tủ lạnh).

Mẫu để trong bình thuỷ tinh hoặc bình thạch anh có thể lưu giữ ở nhiệt độ thường.

Mẫu cần được phân tích trong vòng hai tuần lễ kể từ khi lấy mẫu.

7.8 Xử lý mẫu trước khi phân tích

Trước khi phân tích, mẫu cần được xử lý trước.

7.8.1 Phá mẫu: Xem Phụ lục E, F, G.

7.8.2 Dung dịch hấp thụ

- Dung dịch hấp thụ I ($KMnO_4/H_2SO_4$)

Thêm từ từ dung dịch $HONH_3Cl$ vào mẫu cho đến khi mất màu. đảm bảo MnO_2 sinh ra trong dung dịch. Ghi khối lượng và thể tích dung dịch.

Cẩn thận không để hơi thuỷ ngân (Hg°) thoát ra khỏi dung dịch trước khi phân tích.

Phân tích ngay dung dịch

- Dung dịch hấp thu II ($K_2Cr_2O_7/HNO_3$).

Ghi khối lượng và thể tích dung dịch. Lấy ra một phần mẫu. Thêm đủ lượng chất khử vào phần mẫu này và phân tích ngay. Cẩn thận không để hơi thuỷ ngân (Hg^0) thoát khỏi dung dịch trước khi phân tích.

7.8.3 Dung dịch tráng

8 Phân tích

8.1 Nguyên tắc

Phương pháp dựa trên cơ sở đo độ hấp thụ của kim loại bằng AAS lò graphit được tạo nền bởi sự phân huỷ nhiệt bằng cách hút mẫu trực tiếp vào detector ngọn lửa của phổ kế hấp thụ nguyên tử ở các bước sóng khác nhau tuỳ từng kim loại.

8.2 Cản trở

- Hơi thuỷ ngân có thể khuyếch tán vào các loại plastic khác nhau nên cần cẩn thận trong lựa chọn vật liệu ống dẫn. Có thể dùng ống dẫn thuỷ tinh hoặc ống nhựa đặc biệt, thí dụ: ống FEP (etylen propilen flo hoá). Ống dẫn silicon không thích hợp cho việc xác định thuỷ ngân.

- Các hợp chất hữu cơ bay hơi có thể hấp thụ tia UV nên có thể gây sai số. Hầu hết các chất này có thể loại được bằng cách thêm kali pemanganat cho tới khi dung dịch có màu tím hồng bền vững và sục khí trơ trong 10 min trước khi khử các hợp chất của thuỷ ngân. Thường dùng hệ thống bù nền

- Các dung dịch phải đưa về cùng nhiệt độ (< 25 °C) trước khi khử và bẫy hơi thuỷ ngân. Có thể loại bỏ hơi nước ngưng tụ trên cuvet bằng cách sấy nóng cuvet.

Các chất cản trở xuất hiện khi có mặt các nguyên tố khác trong nền phụ thuộc vào sự lựa chọn tác nhân khử. Nồng độ các nguyên tố được liệt kê trong Bảng 1 có thể gây ra kết quả rất thấp.

8.3 Thiết bị phân tích

8.3.1 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử: cần được trang bị đèn catot lõm Hg hoặc đèn phóng điện không điện cực, đèn đốt không khí - axetylen, dùng nguồn sáng liên tục như đèn dơteri hoặc nguồn sáng liên tục khác. Máy có thể đo độ hấp thụ ở bước sóng 253,7 nm với hiệu chuẩn (bổ chính) đường nền.

8.3.2 Bộ đo thuỷ ngân

Cuvet hấp thụ bằng thuỷ tinh borosilicat hoặc thạch anh, đường kính trong 2 cm, chiều dài ít nhất 15 cm (tuỳ theo từng máy) và 2 cửa sổ thạch anh.

8.3.3 Bơm tuần hoàn không khí (bơm màng, bơm nhu động) tốc độ 1 l/min đến 2 l/min, có ống nối plastic hoặc bơm tiêm khí trơ với van giảm áp (hệ mở);

8.3.4 Đồng hồ đo dòng với ống plastic (hệ thống mở) (xem 10.2.1). Hệ mở có ưu điểm khi nồng độ thuỷ ngân cao.

8.3.5 Bình phản ứng: 100 ml, 250 ml hoặc 1000 ml, đáy bằng, có nút nhám, có xốp thuỷ tinh cỡ lỗ 1.

8.3.6 Nguồn nhiệt: để giữ cho hơi nước không đọng trong cuvet. Nhiệt độ cuvet được giữ như nhau trong mọi phép đo.

8.3.7 Bình định mức 100 ml, 200 ml và 1000 ml.

8.3.8 Pipet 1 ml, 5 ml và 10 ml.

CHÚ THÍCH: Nên dùng pipet tự động để tránh nguy cơ gây ô nhiễm.

8.4 Định lượng thuỷ ngân

8.4.1 Định lượng thuỷ ngân sau khi khử bằng Sn (II) không làm giàu

8.4.1.1 Nguyên tắc

Thuỷ ngân (I) hoặc (II) bị khử thành kim loại bởi $SnCl_2$ trong môi trường axit. Thuỷ ngân kim loại được mang ra khỏi dung dịch bằng một dòng khí trơ hoặc không khí sạch dưới dạng khí nguyên tử và đưa vào cuvet.

8.4.1.2 Cản trở:

- Iodua có nồng độ > 0,1 mg/l gây cản trở do tạo phức với thuỷ ngân. Loại bỏ cản trở này bằng cách thay chất khử là natri tetraborat.

- Vì thế oxy hoá của $SnCl_2$, nhiều hợp chất vô cơ của thuỷ ngân như: thuỷ ngân sunfua và hợp chất hữu cơ của thuỷ ngân không bị khử vì thế phải phá mẫu.

8.4.1.3 Dụng cụ để xác định thuỷ ngân

Một thí dụ về hệ thống kín được cho trong Hình 1.

8.4.1.4 Phương pháp phá mẫu dùng $KMnO_4/K_2S_2O_8$

Tiến hành phá mẫu ướt như sau:

Có thể dùng phương pháp phá mẫu mô tả trong phụ lục A, B hoặc C nhưng cần so sánh hiệu suất của các phương pháp ướt để biết chúng có tương đương hay không.

- Chuyển 100 ml mẫu vào bình định mức 1000 ml.

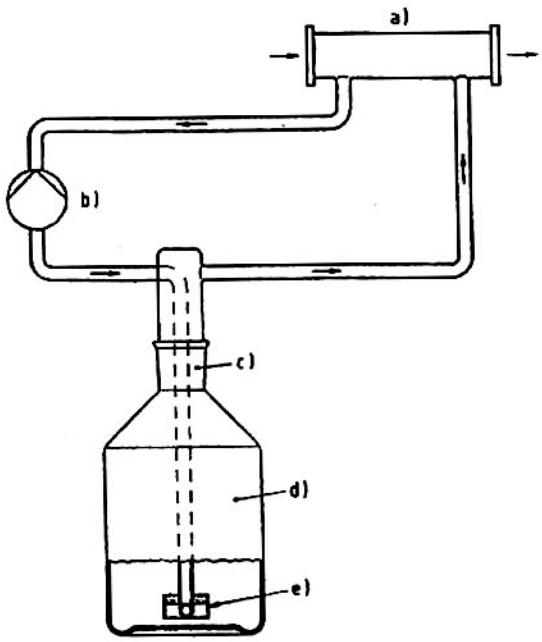
- Thêm cẩn thận 15 ml $KMnO_4$ (6.6), 1 ml HNO_3 (6.3) 1 ml H_2SO_4 (6.4).

- Lắc hỗn hợp sau mỗi lần thêm.

- Để yên dung dịch 15 min, sau đó thêm 10 ml $K_2S_2O_8$ (6.8).

- Đặt bình được đậy lỏng nút lên bếp hoặc bếp cách thuỷ ở 95 °C trong 2 h.

- Khi phá mẫu cần đảm bảo dư $KMnO_4$, nếu cần thì thêm $KMnO_4$.



a) Cuvet, đường kính trong 2 cm, dài 5 cm

b) Bơm tuần hoàn không khí, tốc độ từ 1 l/min đến 2 l/min

c) Nút nhám 29/32

d) Bình phản ứng 100 ml, 250 ml hoặc 1000 ml

e) Cái lọc thuỷ tinh

CHÚ THÍCH 1: Cẩn thận chọn vật liệu cho ống nối bơm (xem điều 3)

CHÚ THÍCH 2: Tuỳ chọn dòng liên tục hay dòng chảy, cần theo hướng dẫn của nhà sản xuất

Hình 1 - Dụng cụ để xác định thuỷ ngân bằng thiếc (II) clorua (hệ thống kín)

- Để nguội đến nhiệt độ phòng.

- Nếu thể tích mẫu nhỏ hơn thì pha loãng mẫu đến thể tích cần đạt.

Phân tích ngay dung dịch vừa phá mẫu.

- Chuẩn bị mẫu trắng bằng dung dịch ổn định thay cho mẫu thật.

Chú thích: KMnO4 có thể gây ảnh hưởng. Nó có thể bị khử rất ít do nồng độ chất hữu cơ thấp. Nên dùng phương pháp phá mẫu khác (xem phụ lục A, B và C).

8.4.1.5 Tiến hành

8.4.1.5.1 Yêu cầu chung

- Điều chỉnh máy theo hướng dẫn của nhà sản xuất và đặt cuvet đúng trục quang.

- Thêm ngay vào dung dịch mẫu vừa phá 5 ml (hoặc hơn) $HONH_3Cl$ (10.2.1.7) , 5 ml dung dịch này là đủ để khử chất oxy hoá dư và MnO_2. Nếu dung dịch không trong sau 30 min thì thêm tiếp $HONH_3Cl$.

- Nếu lấy một phần mẫu để phân tích thì cần tăng thể tích dung dịch, thí dụ đến 200 ml.

- Chuyển dung dịch đo (dung dịch phá mẫu hoặc một phần được pha loãng) vào bình phản ứng và nối với máy phân tích.

- Thêm 2 ml $SnCl_2$ (10.2.1.1.8) vào 100 ml dung dịch đo.

- Nếu thêm $SnCl_2$ bằng tay thì nối ngay bình phản ứng vào máy sau khi thêm.

- Nếu thể tích dung dịch đo lớn (đến 1000 ml) thì tăng thể tích $SnCl_2$ tối đa đến 5 ml.

- Trong hệ thống kín có bơm hồi lưu không khí thì cho chạy bơm ở tốc độ 1 l/min đến 2 l/min để không khí qua bình phản ứng và cuvet đến khi dã hấp thụ ổn định.

- Trong hệ thống mở, sục dung dịch đo bằng một dòng khí nén (sạch thuỷ ngân) hoặc khí trơ và đo chiều cao hoặc diện tích pic.

- Điều chỉnh tốc độ dòng theo hướng dẫn của nhà sản xuất và duy trì trong suốt thời gian đo.

- Đo các dung dịch chuẩn (6.15) và dung dịch trắng (6.16) theo cùng một cách.

8.4.1.5.2 Phân tích dùng đường chuẩn

Xây dựng đường chuẩn như sau:

Chuẩn bị các dung dịch xây dựng đường chuẩn có thể tích và hàm lượng thuỷ ngân phù hợp với dung dịch mẫu đo theo dự kiến.

- Đối với các dung dịch có nồng độ từ 0,5 µg/l đến 5 µg/l, tiến hành như sau:

Lấy bẩy bình định mức dung tích 100 ml, dùng pipet hút: 0 ml; 1 ml; 2 ml; 4 ml, 6 ml, 8 ml và 10 ml dung dịch tiêu chuẩn thuỷ ngân (2) ρ (Hg) = 50 µg/l vào bình.

Thêm lần lượt thuốc thử theo Bảng 3. Xây dựng đường chuẩn tương quan giữa độ hấp thụ và nồng độ Hg.

Bảng 3 - Hàm lượng Hg tương ứng trong các bình

Bình số / Thuốc thử (ml)	0	1	2	3	4	5	6
Dung dịch chuẩn Hg (0,5 µg/ml)	0	1	2	4	6	8	10
Dung dịch ổn định	1	1	1	1	1	1	1
Nước	Thêm vừa đủ đến vạch mức						
Hàm lượng Hg (µg)	0	0,5	1	2	3	4	5

Các dung dịch xây dựng đường chuẩn này chỉ được chuẩn bị ngay trước khi mỗi loạt đo.

Đo độ hấp thụ ở bước sóng 253,7 nm với hiệu chuẩn đường nền.

8.4.1.5.3 Phân tích bằng phương pháp thêm chuẩn

Phương pháp thêm có ưu điểm là loại trừ được hiệu ứng nền với điều kiện dung dịch đo đã thêm có độ hấp thụ nằm trong đường chuẩn. Thí dụ dung dịch mẫu 50 ml và nồng độ Hg khoảng 1 µg/l thì thêm như sau:

- Lấy 50 ml dung dịch đo (8.3.1.4.1) vào 4 bình 100 ml.

- Thêm vào ba bình 0,5 ml; 1 ml và 1,5 ml dung dịch thuỷ ngân (1) (6.13). Lượng thêm là 1 µg/l; 2 µg/l; và 3 µg/l Hg.

- Xác định nồng độ thủy ngân của mỗi bình như phần xử lý mẫu.

- Một mẫu trắng (6.15) làm như mẫu thật.

8.4.1.6 Tính kết quả

8.4.1.6.1 Dùng đường chuẩn

Nồng độ thuỷ ngân trong khí ống khói được tính bằng công thức:

$$C = \frac{(A - A_s) \times V_M}{b \times V_p} \qquad (1)$$

Trong đó:

C là nồng độ thuỷ ngân trong mẫu, tính bằng tính bằng microgam trên lít;

A là độ hấp thụ của mẫu;

A_s là độ hấp thụ của mẫu trắng;

b là độ dốc của đường chuẩn, tính bằng microgam trên lít;

V_p là thể tích mẫu dùng để chuẩn bị dung dịch đo;

V_m là thể tích dung dịch đo, tính bằng mililít.

8.4.1.6.2 Dùng phương pháp thêm chuẩn

Nồng độ thuỷ ngân được tính theo công thức:

Chuẩn bị đường chuẩn như 8.4.1.6.1. Nồng độ của mẫu được xác định bằng ngoại suy độ hấp thụ đến A = 0. Cần hiệu chỉnh độ tuyến tính của đường chuẩn. Bổ chính các giai đoạn pha loãng.

8.4.1.7 Biểu thị kết quả

Tính bằng microgam trên mililít, làm tròn đến 0,1 µg/l. Thí dụ:

Thuỷ ngân (Hg) 0,7 µg/l

Thuỷ ngân (Hg) 0,2 µg/l

8.4.1.8 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả trong tiêu chuẩn này cần có các thông tin chi tiết sau:

a) Nhận dạng mẫu;

b) Kết quả;

c) Xử lý sơ bộ và phá mẫu;

d) Những sai lệch khỏi phương pháp có thể ảnh hưởng đến kết quả.

8.4.2 Định lượng thuỷ ngân sau khi khử bằng natri tetraborat và không làm giàu

8.4.2.1 Nguyên tắc

Thuỷ ngân (I) và (II) bị khử bởi natri tetraborat thành kim loại trong môi trường axit. Thuỷ ngân kim loại

Một thí dụ cho hệ mở cho trong Hình 2.

CHÚ THÍCH 1: Cần cẩn thận chọn phần plastic cho bơm và ống.

CHÚ THÍCH 2: Có thể dùng dòng liên tục hoặc hệ thống dòng chảy. Cần làm theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

8.4.2.5 Lấy mẫu và xử lý mẫu

Xem điều 7

8.4.2.6 Phương pháp phá mẫu

Xem 8.3.1.4.

8.4.2.7 Phân tích

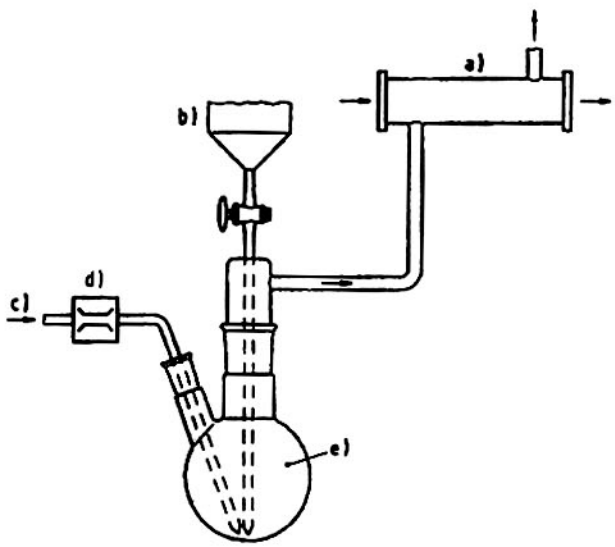
8.4.2.7.1 Yêu cầu chung

- Điều chỉnh máy và trục quang theo hướng dẫn của nhà sản xuất

- Thêm 5 ml dung dịch (hoặc hơn) $HONH_3Cl$ (6.2.2.2) vào dung dịch mẫu đã vô cơ hoá, 5 ml là đủ cho chất oxy hoá và MnO_2. Nếu sau 30 min dung dịch vẫn không trong thì thêm tiếp $HONH_3Cl$.

- Nếu hút một phần mẫu để phân tích thì pha loãng đến 200 ml.

- Trong bình phản ứng, cứ 10 ml dung dịch đo thì thêm 0,5 ml HCl (6.5).



d) Đồng hồ đo tốc độ khí

e) Bình phản ứng

Hình 2 - Bộ phận đo thuỷ ngân với $NaBH_4$ (hệ mở)

- Chuyển dung dịch đo (đã vô cơ hoá hoặc dung dịch hút) vào bình phản ứng và nối với máy phân tích (Hình 2).

- Cứ 10 ml dung dịch đo thì thêm 2,5 ml dung dịch $NaBH_4$ (8.4.2.3.1).

- Cứ 50 ml dung dịch đo thì thêm 7,5 ml dung dịch $NaBH_4$

- Dùng dòng khí trơ để chuyển thuỷ ngân vào cuvet.

- Điều chỉnh tốc độ dòng theo đồng hồ đo dòng theo hướng dẫn của nhà sản xuất và giữ nguyên giá trị trong suốt thời gian đo.

- Nếu nồng độ niken và bạc trong dung dịch cao (xem Bảng 1, BS EN 1483) thì thêm 25 ml HCl đặc (ρ = 1,16) và 0,5 ml dung dịch đệm sắt vào bình phản ứng trước khi thêm 25 ml dung dịch đo.

- Nếu phần hút nhỏ hơn thì thêm nước đến 25 ml.

- Đo các dung dịch xây dựng đường chuẩn và dung dịch trắng.

8.4.2.7.2 Phân tích dùng phương pháp đường chuẩn (xem 8.4.1.5.2).

8.4.2.7.3 Phân tích dùng phương pháp thêm chuẩn (xem 8.4.1.5.3).

8.4.2.8 Tính kết quả

Xem 8.4.1.6.

8.4.2.9 Biểu thị kết quả

Xem 8.4.1.7.

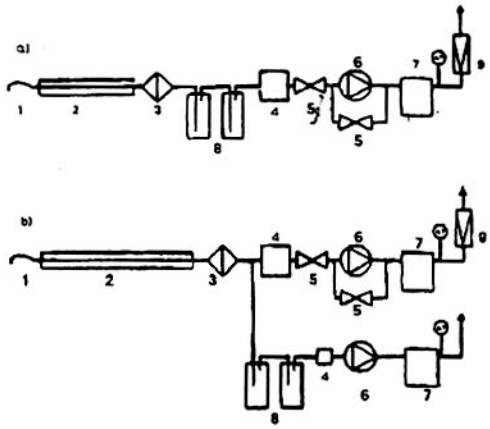
8.4.2.10 Báo cáo kết quả

Xem 8.4.1.8.

Phụ lục A

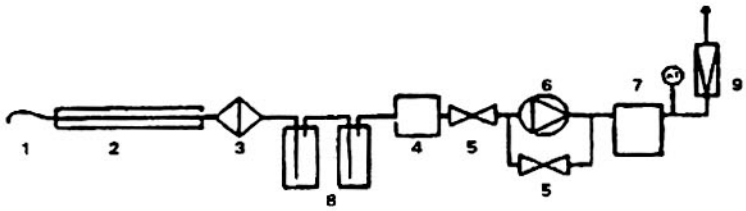
(Tham khảo)

Các thí dụ về thiết bị lấy mẫu đẳng tốc và không đẳng tốc



1. Mũi lấy mẫu
2. Đầu lấy mẫu
3. Cái lọc
4. Máy sấy
5. Van kiểm soát tốc độ dòng
6. Thiết bị hút
7. Đồng hồ đo dòng
8. Ống hấp thụ

Hình A.1 - Thí dụ về thiết bị lấy mẫu đẳng tốc



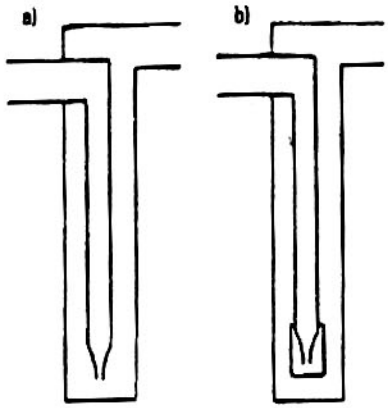
1. Mũi lấy mẫu
2. Đầu lấy mẫu
3. Cái lọc
4. Máy sấy
5. Van kiểm soát tốc độ dòng
6. Thiết bị hút
7. Đồng hồ đo dòng
8. Ống hấp thụ
9. Đồng hồ đo dòng

Hình A.2 - Thí dụ về thiết bị lấy mẫu không đẳng tốc

Phụ lục B

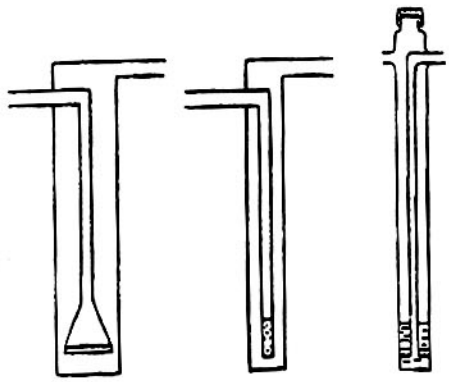
(Tham khảo)

Các thí dụ về ống hấp thụ (impinger) gắn cái lọc sứ xốp



Ống hấp thụ (impinger) Midget Ống hấp thụ (impinger) Greeburg Smith

Thí dụ về một ống hấp thụ (impinger) (1 m^3/h đến 2 m^3/h), tương đương 17 l/min đến 33 l/min



Thí dụ về các ống hấp thụ gắn cái lọc sứ xốp, (0,05 m^3/h đến 0,18 m^3/h, tương đương 1 l/min đến 3 l/min

CHÚ THÍCH:

Đối với ống hấp thụ có hiệu suất cao, nên phân bố dòng khí trong dung dịch hấp thụ đồng nhất và cần để thời gian tiếp xúc tối đa giữa thể khí và thể lỏng. Dung dịch hấp thụ không nên chuyển vào ống hấp thụ tiếp theo bằng dòng khí. Trong thực tế, phải có một khoảng không gian tự do trong ống hấp thụ ở phía trên dung dịch để tránh dung dịch trào sang. Khoảng không gian tự do này cũng sẽ phá vỡ bất kỳ bọt nổi mà bọt này có thể tạo thành trong khi dòng khí ống khói sục qua chất lỏng

Phụ lục C
(Tham khảo)

Quy trình làm sạch thiết bị lấy mẫu

Phải tiến hành làm sạch trước thiết bị lấy mẫu theo thực hành phòng thử nghiệm tốt (GLP). Trong phụ lục này, có một số lựa chọn được đưa ra để làm sạch thiết bị, các ống hấp thụ, và các bình chứa mẫu.

C.1 Thiết bị

Lựa chọn A

Mũi lấy mẫu, đầu lấy mẫu (ống bên trong) và cái lọc được rửa nhiều lần bằng HNO_3 5 % khối lượng trên khối lượng) tất cả các phần của hệ thống lấy mẫu này trong 30 min ở nhiệt độ phòng.

Lựa chọn B

Cái lọc

- Rửa sơ bộ, nếu cần rửa bằng siêu âm, sau đó sấy khô.
- Tráng bằng HNO_3 10 % khối lượng trên khối lượng) và nước rồi sấy khô.

Đầu lấy mẫu, mũi lấy mẫu

- Rửa nhiều lần bằng HNO_3 10 % khối lượng trên khối lượng) trong 1 h ở nhiệt độ phòng và sấy ở nhiệt độ 60 °C trong 10 min.
- Tráng bằng nước.
- Sấy khô bằng không khí không có bụi.

Lựa chọn C

Thực hiện bất kỳ quy trình làm sạch GLP nào.

C.2 Ống hấp thụ và bình chứa

Lựa chọn A

Các ống hấp thụ và bình chứa được rửa bằng dung dịch H_2O_2 3 % rồi xử lý bằng siêu âm nếu cần.

Lựa chọn B

- Làm sạch sơ bộ và rửa bằng nước.
- Đổ đầy các ống hấp thụ và và bình chứa mẫu hỗn hợp HCl/HNO_3 (3:1) và để yên trong một ngày.
- Trút hỗn hợp dung dịch trên ra và đầy nước vào các ống hấp thụ và các bình chứa mẫu .
- Gạn nước đi và tráng bằng nước.
- Sấy khô.

Lựa chọn C

- Rửa các bình hấp thụ và bình chứa mẫu bằng máy đã được nạp HNO_3 38 % khối lượng trên khối lượng) (không Hg).

- Lắc kỹ.

- Để qua đêm ở nhiệt độ phòng.

- Lắc kỹ lại.

- Tráng lại bằng nước.

- Làm lại quy trình làm sạch này một lần nữa.

- Sấy khô ở nhiệt độ 110 °C trong tủ sấy.

Lựa chọn D

Thực hiện bất kỳ quy trình làm sạch GLP nào.

Phụ lục D
(Tham khảo)

Độ chính xác của kết qủa

Phép thử liên phòng thử nghiệm đã được thực hiện ở Đức vào tháng 1 năm 1996 và kết quả cho ở Bảng D.1

Bảng D.1 - Độ chính xác của kết quả

Các phòng thử nghiệm										
Mẫu	l	n	NAP	Giá trị thực	$\bar{x}$	σ_R	VC_R	σ_r	VC_r	Độ tìm thấy
			%	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	%	%
A	21	62	9	0,819	0,831	0,2500	30,1	0,1310	15,8	101,5
B	20	59	13	1,474	1,459	0,3918	26,9	0,1855	12,7	99,0
C	21	68	0	5,732	5,799	1,3745	23,7	0,5746	9,9	101,2
Khử bằng thiếc (II) clorua										
Mẫu	l	n	NAP	Giá trị thực	$\bar{x}$	σ_R	VC_R	σ_r	VC_r	Độ tìm thấy
			%	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	%	%
A	13	37	14	0,819	0,737	0,2165	29,4	0,0729	9,9	90,0
B	13	36	14	1,474	1,335	0,3800	28,5	0,1949	14,6	90,6
C	13	37	14	5,732	5,588	0,8359	15,0	0,2359	4,2	97,5
Khử bằng natri tetrahydroborat										
Mẫu	l	n	NAP	Giá trị thực	$\bar{x}$	σ_R	VC_R	σ_r	VC_r	Độ tìm thấy
			%	µg/l	µg/l	µg/l	%	µg/l	%	%
A	8	22	0	0,819	0,991	0,2424	24,5	0,1632	19,5	121,0
B	7	21	13	1,474	1,68	0,3339	19,9	0,1691	10,1	114,0
C	8	23	0	5,732	6,51	1,3047	20,0	0,2811	4,3	113,6

Mẫu A: nước uống;
Mẫu B: nước mặt;
Mẫu C: nước thải;
l: số lượng phòng thử nghiệm
n: số lượng các giá trị;
NAP: tỉ lệ nằm ngoài đường chuẩn;
$\bar{x}$: trung bình tổng;
σ_R: độ lệch chuẩn của độ tái lập;
VC_R: hệ số biến động của độ tái lập;
σ_r: độ lệch chuẩn của độ lặp lại;
VC_r: hệ số biến động của độ lặp lại.

Phụ lục E

(Tham khảo)

Phương phắp phá mẫu Hg bằng siêu âm

E.1 Bổ sung thêm các thiết bị

- Bếp siêu âm điều chỉnh nhiệt độ với mật độ nguồn ít nhất 240 W/l. Bếp siêu âm cần có kích thước thích hợp với bình phá mẫu.

- Bình phá mẫu bằng thuỷ tinh borosilicat hoặc plasic (thí dụ: polysunfon), có nắp vặn.

E.2 Phá mẫu

- Lấy 100 ml mẫu cho vào bình phản ứng.

- Thêm cẩn thận 1 ml $KMnO_4$ (..), 1 ml HNO_3 (...) 1 ml H_2SO_4 (...) và 2 ml $K_2S_2O_8$ (...)

- Lắc đều sau mỗi lần thêm.

- Đậy kín bình phản ứng và đặt lên bếp siêu âm ở 50 °C trong 30 min.

- Để nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng.

- Nếu mẫu và thuốc thử khác đi thì phải pha loãng dung dịch.

- Phân tích dung dịch ngay sau khi vừa phá mẫu xong.

- Bằng cách tương tự, chuẩn bị một mẫu trắng như mẫu thật.

Phụ lục F

(tham khảo)

Phương pháp phá mẫu Hg bằng nồi hấp ướt/autoclave

F.1 Bổ sung thêm các thiết bị

- Bình phá mẫu 100 ml làm bằng thuỷ tinh pyrê không màu, có nắp vặn. Bình và nắp vặn chịu được nhiệt độ 120 °C và áp suất 200 kPa.

- Autoclave, chịu được nhiệt độ và áp suất như bình phá mẫu, có van xả, van điều chỉnh nhiệt độ và đồng hồ áp suất. Autocla cần có bộ phận đung nóng và bộ điều khiển.

F.2 Phá mẫu

- Chuyển mẫu vào bình phá mẫu

- Thêm 10 ml HNO_3 (6.3)

- Đậy kín bình và đặt vào autoclave.

- Đun nóng đến 120 °C trong 30 min.

- Để nguội đến nhiệt độ phòng để các chất không tan lắng xuống và lấy phần dung dịch trong để phân tích. Nếu cần, có thể lọc qua màng lọc 0,45 µm hoặc ly tâm.

- Nếu mẫu và thuốc thử có thể tích ít hơn thì pha loãng. Phân tích mẫu vừa phá càng nhanh càng tốt..

- Bằng cách tương tự, chuẩn bị và phân tích một mẫu trắng.

Phụ lục G

(Tham khảo)

Phương pháp phá mẫu Hg bằng vi sóng

G.1 Bổ sung thêm thuốc thử

Axit clohydric, ρ (HCl) 1,19 g/ml

G.2 Bổ sung thêm các thuốc thử

- Lò vi sóng, điều chỉnh được nguồn để đo năng lượng được trải đều trên mẫu.

CHÚ THÍCH 1: Lò vi sông cần được chống rỉ và thông gió tốt để đuổi hết hơi ra tủ hút độc. Linh kiện điện tử cần phải là loại chống rỉ và được nối với hệ thống an toàn.

- Bình plastic dung tích 100 ml đến 140 ml, làm bằng PTFE hoặc PFA, chịu được áp suất đến 1000 kPa.

CHÚ THÍCH 2: Cần tuân thủ nghiêm ngặt các hướng dẫn của nhà sản xuất.

G.3 Tiến hành

- Hút 50 ml mẫu cho vào bình phá mẫu.

- Thêm 8 ml HNO_3 (4.3.2)và 24 ml HCl ρ = 1,19 g/ml.

- Lắc và để yên ít nhất 5 min.

- Đậy kín bình và để vào lò vi sóng.

- Đun nóng theo G.4.

- Lấy bình ra khỏi lò vi sóng và để nguội đến nhiệt độ phòng. Mở van để loại áp suất dư.

- Nếu thể tích mẫu và thuốc thử ít thì pha loãng. Phân tích ngay mẫu vừa phá.

- Bằng cách tương tự, làm một mẫu trắng.

G.4 Điều chỉnh lò vi sóng

Điều chỉnh lò vi sóng là việc làm rất cần. Giai đoạn này làm cho lò phù hợp với năng lượng được cung cấp.

Lò vi sóng cần được điều chỉnh thường kỳ. Cách thức điều chỉnh phụ thuộc vào linh kiện điện tử lắp trong lò. Nếu lò có quan hệ tuyến tính giữa năng lượng và thang điều khiển thì có thể chuẩn hoá lò ở hai vị trí (thí dụ 40 % và 100 % nguồn năng lượng). Cần làm ở nhiều vị trí hơn để xác định độ tuyến tính.

Nếu thang điều khiển không tuyến tính với nguồn năng lượng thì cần điều chỉnh ở nhiều điểm. Cần tuân thủ hướng dẫn của nhà sản xuất.

Thư mục tài liệu tham khảo

Phương pháp tiêu chuẩn ASTM D2886-71 Hội Thử nghiệm và Vật liệu Mỹ, 1916 Race Stre Philadenphia, PA 19103.

Method 0060 Phương pháp xác định các kim loại trong khí thải.

STD SEN pr EN 1321 – Engl 1998. Chất lượng không khí. Phương pháp xác định nồng độ tổng thủ ngân trong nguồn thải tĩnh.

MDHS 16. Phương pháp xác định Hg

MDHS 6 Phương pháp xác định Pb

MDHS 10 Phương pháp xác định Cd

MDHS 12 Phương pháp xác định Cr

MDHS 30 Phương pháp xác định Co

MDHS 41 Phương pháp xác định As

MDHS 42 Phương pháp xác định Ni

Method 6008, Issue 2 15 August 1994 Phương pháp xác định Sb

NIOSH Manual of analytical methods. Method 5504, Issue 2 15 August 1994 Phương pháp xác định Si

Phương pháp xác định Mn

Phương pháp xác định Cu. NIOSH manual of analytical methods 8/15/1994

Phương pháp xác định Vanadi