

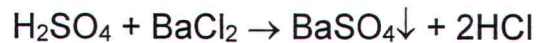
Phụ lục 4

**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH ACID SULFURIC (H₂SO₄) -
PHƯƠNG PHÁP SO ĐỘ ĐỤC**

(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)

1. Nguyên lý

Khi cho acid sulfuric (H₂SO₄) tác dụng với bari chlorid (BaCl₂) ta được bari sulfat (BaSO₄) kết tủa trắng. Nếu nồng độ acid thấp thì dung dịch trở lên trắng đục. Có thể áp dụng phép đo độ đục bằng mắt thường hoặc bằng máy. Cơ chế phản ứng:



Độ nhạy của phương pháp là 0,002mg trong 3mL dung dịch phân tích.

Chất trở ngại: Sulfur dioxide.

2. Phương pháp

2.1. Loại mẫu: Khí

2.2. Thiết bị, dụng cụ:

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,1 - 2L/phút.
- Ống hấp thụ (5mL - 25mL), ống nghiệm so màu (5mL, 10mL).
- Bình cầu 100mL có ngấn.
- Pipet các loại.

2.3. Hóa chất và thuốc thử:

- Dung dịch hấp thụ: Natri hydroxide (NaOH) 0,01N.
- Dung dịch HCl 10%.
- Dung dịch BaCl₂ 10%.
- Dung dịch tiêu chuẩn H₂SO₄: Cân 0,1776g kali sulfat hoà tan với 100mL nước cất trong bình cầu 100mL được dung dịch 1mL tương đương 0,1mg H₂SO₄.

2.4. Các bước tiến hành

a. *Lấy mẫu:* Trong ống hấp thụ cho 5mL dung dịch NaOH 0,01N. Lắp vào máy lấy mẫu, hút với lưu lượng 0,3L/phút. Thể tích không khí cần lấy là 10L.

b. *Bảo quản và vận chuyển mẫu:* Đồn dung dịch hấp thụ đã lấy mẫu có chứa H₂SO₄ vào ống nghiệm có nút mài. Đem mẫu về phòng thí nghiệm để ở ngăn mát tủ lạnh (4 - 8°C) và nên phân tích trong vòng 1 tháng.

c. *Pha thang mẫu:*

Lấy 10 ống nghiệm đánh số từ 0 - 9. Tiến hành theo bảng:

Số ống Dung dịch (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Dung dịch tiêu chuẩn (1mL = 0,1mg H ₂ SO ₄)	0	0,01	0,03	0,05	0,08	0,10	0,15	0,20	0,25
Dung dịch HCl 10%	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Dung dịch BaCl ₂ 10%	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Dung dịch NaOH 0,01N	2	1,99	1,97	1,95	1,92	1,90	1,85	1,80	1,75	1,70
Hàm lượng H ₂ SO ₄ (µg)	0	1	3	5	8	10	15	20	25	30

Lắc đều các ống. Để 10 - 15 phút, so độ đục với ống phân tích trên nền đen. Chỉ pha thang mẫu khi dùng.

- Phân tích:

Lấy 2mL dung dịch đã hấp thụ H₂SO₄, cho vào ống nghiệm so màu. Thêm 0,5mL dung dịch HCl 10% và 0,5mL dung dịch BaCl₂ 10%. Để 10 -15 phút sau so độ đục với thang mẫu.

2.5. Tính kết quả

Nồng độ acid sulfuric trong không khí được tính theo công thức sau:

$$C = \frac{a \cdot b}{v \cdot V_0}$$

Trong đó:

- C: Nồng độ hơi acid sulfuric trong không khí (µg/L).
- a: Hàm lượng acid sulfuric trong ống thang mẫu (µg).
- b: Tổng thể tích dung dịch hấp thụ (mL).
- v: Thể tích dung dịch hấp thụ lấy ra phân tích (mL).
- V₀: Thể tích không khí lấy mẫu quy về điều kiện tiêu chuẩn (L).

Phụ lục 5

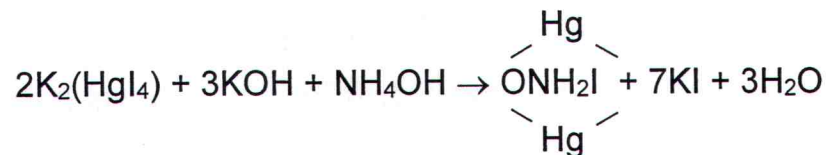
**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH AMONIA (NH₃) –
PHƯƠNG PHÁP SO MÀU**

(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)

1. Nguyên lý

Không khí có chứa amonia được bơm hút đi qua dung dịch hấp thụ sẽ phản ứng hóa học với chất hấp thụ và bị giữ lại.

Khi cho amonia tác dụng với thuốc thử Nessler được một hợp chất màu vàng, nếu nồng độ amonia cao thì sẽ có màu nâu đục, theo phản ứng sau:

**2. Phương pháp**

2.1. Loại mẫu: Khí.

2.2. Dụng cụ, hóa chất

2.2.1. Quy định chung


- Hóa chất theo TCVN 1058: 1978.
- Nước cất theo TCVN 2117: 2009.

2.2.2. Dụng cụ

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,1 - 2L/phút.
- Ống hấp thụ.
- Pipet 1, 5, 10mL.
- Bình định mức 100mL.
- Ống đong 1L.
- Ống nghiệm so màu.
- Chai màu nâu 1L.

2.2.3. Hóa chất và thuốc thử

a. Hóa chất



- Acid sulfuric (H_2SO_4).
- Amonichlorid (NH_4Cl).
- Kali iodid (KI).
- Natri hydroxide (NaOH).
- Thủy ngân II chlorid ($HgCl_2$).
- Nước cất.

b. Thuốc thử

- **Dung dịch hấp thụ:** Acid sulfuric N/100.

- **Dung dịch tiêu chuẩn:** Cân 0,3142g amonichlorid thăng hoa cho vào bình định mức 100mL, thêm nước cất vừa đủ 100mL. 1mL dung dịch này chứa 1mg NH_3 . Sau đó, lấy 2mL cho vào bình định mức 100mL, thêm nước cất vừa đủ 100mL, được dung dịch 1mL chứa 0,02mg amonia.

- **Thuốc thử Nessler:**

Trong bình định mức 1, dung tích 100mL cho 17g thủy ngân II chlorid, thêm nước cất cho đủ 100 mL.

Trong bình định mức 2, dung tích 100mL cho 35g kali iodid, thêm nước cất cho đủ 100mL. Sau đó, đổ dung dịch bình 2 vào ống đong 1L rồi đổ dung dịch bình 1 vào từ từ đến khi được 1 kết tủa không tan thì dừng lại. Cho thêm 600mL dung dịch natri hydroxide 20%. Cuối cùng đổ hết dung dịch trong bình định mức 1 vào. Để 24 giờ, rồi gạn lớp nước trong ở trên ra, cho vào chai nâu để bảo quản.

Dung dịch phải trong và có màu vàng nhạt hoặc không màu.

2.3. Các bước tiến hành:

a. Lấy mẫu

Cho 5mL dung dịch hấp thụ là acid sulfuric 0,01N vào ống hấp thụ. Lắp ống hấp thụ vào máy lấy mẫu. Điều chỉnh lưu lượng hút của máy là 0,3L/phút và thời gian lấy mẫu 30 - 60 phút.

Sau khi lấy mẫu xong, rót dung dịch đã hấp thụ vào lọ thủy tinh nút mài, dung tích 10mL hoặc 20mL. Khi vận chuyển đặt lọ đúng vị trí trong hộp chứa. Bảo quản mẫu ở ngăn mát tủ lạnh (4 – 8°C).

b. Phân tích mẫu

- Pha thang mẫu tự nhiên:

Lấy 10 ống nghiệm cùng cỡ, đánh số từ 0 - 9, tiến hành pha theo bảng sau:

Số ống	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dung dịch tiêu chuẩn 1mL = 0,02mg NH ₃	0	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	2,00	2,5
Nước cất (mL)	5	4,9	4,75	4,5	4,25	4,0	3,75	3,5	3,00	2,5
Thuốc thử Nessler (giọt)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Hàm lượng NH ₃ (mg)	0	0,002	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,040	0,050

Thang mẫu này có thể để được 2 ngày trong phòng thí nghiệm.

- Phân tích mẫu:

Cho 5mL dung dịch đã hấp thụ amonia vào ống nghiệm, thêm 5 giọt thuốc thử Nessler. Lắc đều rồi đem so màu cùng thang mẫu.

2.4. Tính kết quả:

Nồng độ amonia trong không khí được tính theo công thức sau:

$$C = \frac{a \cdot b}{v \cdot V_0}$$

Trong đó:

- C: Nồng độ amonia trong không khí (mg/L).
- a: Hàm lượng amonia trong ống thang mẫu (mg).
- b: Tổng thể tích dung dịch hấp thụ (mL).
- v: Thể tích dung dịch hấp thụ lấy ra phân tích (mL).
- V₀: Thể tích không khí lấy mẫu quy về điều kiện tiêu chuẩn (L).

Phụ lục 6

**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH ANILIN ($C_6H_5NH_2$) -
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)

1. Nguyên lý

Anilin trong không khí được hấp phụ vào trong tuýp chất hấp phụ silicagel có bộ lọc sợi thủy tinh đã được xử lý acid sulfuric. Sau đó mẫu được giải hấp bằng dung môi thích hợp rồi bơm lên hệ thống sắc ký khí theo một chương trình nhiệt độ lò cột phù hợp. Quá trình rửa giải mẫu phân tích ra khỏi cột tách được phát hiện bằng detector FID, tín hiệu được ghi lại bằng sắc ký đồ. Trên cơ sở độ lớn của diện tích hay chiều cao pic của mẫu thử và chuẩn, thể tích mẫu không khí đã lấy, tính được nồng độ anilin có trong mẫu khí đem phân tích.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị, dụng cụ:**

- Bộ chuổi lấy mẫu:

Bộ lọc sợi thủy tinh, 37mm (Gelman hoặc tương đương) được xử lý bằng H_2SO_4 0,26N trong casset polystyren.

Ống hấp phụ (ống than hoạt tính): Dài 11cm, đường kính ngoài (OD) 8mm, có chứa hai phần silicagel (trước: 520mg; sau: 260mg) ngăn cách và giữ lại bằng nút xốp polyurethan. Một nút len thủy tinh silylated ở phần đầu trước và nút xốp urethan ở phần đầu sau. Ống này có bán sẵn.

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,2L/phút.
- Máy sắc ký khí, FID, máy tính và cột sắc ký.
- Bể siêu âm.
- Các lọ tiêm mẫu tự động, nắp có lót màng ngăn PTFE.
- Lọ 4mL với nắp xoáy.
- Xy lanh 10 μ L và các cỡ khác nếu cần, chia vạch tới 0,1 μ L.
- Các bình định mức cỡ khác nhau.



- Các pipet cỡ khác nhau.

2.3. Hóa chất và thuốc thử:

- Anilin ($C_6H_5NH_2$), tinh khiết.
- Ethanol (C_2H_5OH), loại sắc ký.
- Acid sulfuric (H_2SO_4), cấp thuốc thử tinh khiết, 0,26N. Pha loãng 1,5 mL dung dịch H_2SO_4 36N đến 200mL với nước khử ion.
- Dung dịch chuẩn gốc anilin, 102,2mg/mL. Pha loãng 1mL anilin đến 10mL với ethanol.
- Heli, đã tinh khiết.
- Khí hydro, tinh khiết.
- Không khí đã nén, lọc.

Chú ý đặc biệt: Anilin là chất độc có thể gây ung thư.

2.4. Các bước tiến hành

2.4.1. Lấy mẫu

- Lắp ráp bộ chuỗi lấy mẫu, nối bộ lọc casset có ống hấp thụ với máy lấy mẫu bằng ống mềm.
- Lấy mẫu ở lưu lượng 0,2L/phút. Tổng thể tích lấy mẫu 5 – 50L.

2.4.2. Điều kiện sắc ký

- Nhiệt độ buồng bơm mẫu: 250°C.
- Nhiệt độ detector: 300°C.
- Nhiệt độ cột tách: Tăng từ 35°C tới 150°C (tốc độ tăng 8°C/phút).
- Thể tích bơm mẫu: 1 μ L.
- Tốc độ khí mang heli: 2,4mL/phút.
- Cột mao quản dài 30m, đường kính trong (ID) 0,32mm, lớp film 1 μ m, (Rtx hoặc tương đương).
- Giải hấp: 2mL ethanol.

2.4.3. Xây dựng đường chuẩn và kiểm soát chất lượng

- Dung dịch chuẩn của anilin, trong ethanol.

- Chuẩn hàng ngày với dãy ít nhất sáu nồng độ chuẩn làm việc trên giới hạn quan tâm.

a. Thêm một lượng đã biết của dung dịch chuẩn gốc vào ethanol trong bình định mức 10mL và pha loãng tới vạch.

b. Phân tích cùng với mẫu thử và mẫu trắng.

c. Chuẩn bị đồ thị chuẩn (của diện tích pic với lượng μg anilin).

- Xác định độ thu hồi (R) ít nhất một lần cho mỗi lô các bộ lọc sợi thủy tinh và hiệu quả giải hấp (DE) cho từng lô ống hấp thụ silicagel dùng để lấy mẫu trong giới hạn chuẩn.

a. Chuẩn bị ba bộ lấy mẫu tại mỗi mức của dãy 6 nồng độ chuẩn và ba mẫu trắng.

b. Tiêm một lượng đã biết của dung dịch chuẩn gốc, trực tiếp lên bộ lọc sợi thủy tinh 37mm đã xử lý acid sulfuric và lên phần chất hấp thụ phía trước của mỗi tuýp silicagel.

c. Để bộ lọc và các ống cân bằng không khí trong vài phút, sau đó đậy nắp các đầu của ống và casset và để qua đêm.

d. Giải hấp và phân tích cùng với các chuẩn làm việc.

e. Chuẩn bị đồ thị của R và DE (hiệu quả giải hấp) với μg anilin đã thu hồi.

- Phân tích 3 mẫu mù spikes kiểm soát chất lượng và 3 mẫu phân tích spikes để đảm bảo rằng đồ thị chuẩn R, và đồ thị hiệu quả giải hấp ở trong kiểm soát.

2.4.4. Phân tích mẫu

- Đặt các phần hấp phụ phía trước (bao gồm cả nút bông thủy tinh) và phía sau của mỗi ống lấy mẫu trong các lọ 4mL riêng biệt. Loại bỏ nút xốp. Tháo bộ lọc sợi thủy tinh từ casset và đặt trong lọ 4mL.

- Thêm 2mL ethanol tới mỗi lọ và đóng nắp.

- Đặt các lọ trong bể lắc siêu âm 60 phút để trợ giúp giải hấp.

- Chuyển 1mL mẫu lỏng đến lọ của tiêm mẫu tự động và gắn nắp ép.

- Đặt chế độ máy sắc ký khí như mục 2.4.2. *Điều kiện sắc ký*. Tiêm 1µL phần mẫu thử bằng tay sử dụng kỹ thuật đẩy dung môi hoặc bằng tiêm mẫu tự động.

Chú ý: Nếu diện tích pic vượt trên giới hạn tuyến tính của các chuẩn làm việc, pha loãng với ethanol, phân tích lại và áp dụng hệ số pha loãng thích hợp trong tính toán.

- Đo diện tích pic.

2.5. Tính toán kết quả

- Xác định khối lượng, µg (đã hiệu chỉnh R độ thu hồi) của anilin đã tìm được trên bộ lọc sợi thủy tinh (W_{Fil}) mẫu thử và bộ lọc sợi thủy tinh (B_{Fil}) mẫu trắng.

Tính nồng độ, C_{Fil} , của anilin trong thể tích không khí đã lấy mẫu, V (lít):

$$C_{Fil} = \frac{(W_{Fil} - B_{Fil})}{V}, \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

Trong đó:

C_{Fil} : Nồng độ anilin trong không khí (mg/m^3).

W_{Fil} : Khối lượng anilin trên bộ lọc sợi thủy tinh mẫu thử (μg).

B_{Fil} : Khối lượng anilin trên bộ lọc sợi thủy tinh mẫu trắng (μg).

V: Thể tích không khí đã lấy mẫu (L).

Chú ý: Sử dụng công thức trên để tính toán mẫu dính và bám trên da, nếu thu thập được.

- Xác định khối lượng, µg (đã hiệu chỉnh DE xác định hiệu quả giải hấp) của anilin đã tìm được trong phần silicagel phía trước ống mẫu (W_t) và phía sau ống mẫu (W_b) và trung bình phần hấp phụ mẫu trắng phương tiện phía trước ống (B_t) và phía sau ống (B_b).

Ghi chú: Nếu $W_b > W_t/10$, thông báo có sự quá tải ống lấy mẫu và có thể mất mẫu.

Tính nồng độ C_{SG} , của anilin trong thể tích không khí đã lấy mẫu, V (L):

$$C_{SG} = \frac{(W_t + W_b - B_t - B_b)}{V} \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

Trong đó :

C_{SG} : Nồng độ anilin trong thể tích không khí đã lấy mẫu (mg/m^3). (Trong trường hợp dùng ống hấp thụ silicagel).

W_t : Khối lượng anilin trong phần silicagel phía trước ống mẫu (μg).

W_b : Khối lượng anilin trong phần silicagel phía sau ống mẫu (μg).

B_t : Khối lượng trung bình anilin trong phần hấp phụ mẫu trắng phía trước ống (μg).

B_b : Khối lượng trung bình anilin trong phần hấp phụ mẫu trắng phía sau ống (μg).

V : Thể tích không khí đã lấy mẫu (L).

Ghi chú: SG: silicagel.

Phụ lục 7

**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH ARSENIC (As) VÀ HỢP CHẤT –
PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ (AAS)**

(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)

1. Nguyên lý

Lấy mẫu arsenic và hợp chất trong không khí bằng giấy lọc ester cellulose. Sau đó vô cơ hóa mẫu bằng hỗn hợp (acid nitric đặc, acid sulfuric đặc và acid perchloric đặc) tới khi được dung dịch trong suốt. Đo trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ở bước sóng 193,7nm. Tỷ lệ độ hấp thụ quang trong vùng tuyến tính và nồng độ arsenic trong mẫu chuẩn sẽ tính toán được kết quả phân tích.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị, dụng cụ:**

- Giấy lọc ester cellulose, cỡ lỗ lọc 0,8 μ m, đường kính 37mm.
- Casset để chứa giấy lọc.
- Máy lấy mẫu, lưu lượng 1 – 3L/phút.
- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử.
- Bình định mức, cốc thủy tinh chịu nhiệt, ống tuýp đựng mẫu, pipet các thể tích.
- Bếp điện.

Ghi chú: Tất cả đồ thủy tinh được làm sạch với acid nitric đặc trước khi sử dụng và rửa kỹ với nước cất hoặc nước khử ion.

2.3. Hoá chất, thuốc thử:

- Acid nitric (HNO₃) đặc, siêu tinh khiết.
- Acid hydrochloric (HCl) đặc, siêu tinh khiết.
- Acid sulfuric (H₂SO₄), đặc.
- Acid perchloric (HClO₄), đặc.

- Dung dịch chuẩn gốc, 1000mg/mL. Có thể dùng chuẩn gốc bán sẵn hoặc hoà tan 1,320g As_2O_3 chuẩn ban đầu trong 25mL KOH 20% (kl/tt). Trung tính hoá với HNO_3 20% (tt/tt) tới điểm dừng, chỉ thị phenolphthalein. Thêm 10mL HNO_3 đặc và pha loãng tới 1L với nước cất hoặc nước khử ion.

- Hỗn hợp vô cơ hóa: pha hỗn hợp (HNO_3 : H_2SO_4 : $HClO_4$) theo thể tích với tỉ lệ là (3:1:1).

- Hydrogen (H_2).
- Argon (Ar).
- Nước cất hoặc nước đã khử ion.
- Natri borohydrid ($NaBH_4$), dạng viên.
- Khí nén.

Ghi chú: Arsenic là chất gây ung thư, cần xử lý phù hợp. Thực hiện phá mẫu acid perchloric trong tủ hút.

2.4. Các bước tiến hành:

2.4.1. Lấy mẫu

Lấy mẫu không khí với lưu lượng 1 – 3L/phút. Thể tích không khí cần lấy từ 30 - 1000L.

2.4.2. Vô cơ hóa giấy lọc

- Chuyển giấy lọc đã hấp phụ mẫu vào cốc thủy tinh chịu nhiệt.
- Thêm 5mL hỗn hợp vô cơ hóa (3mL HNO_3 đậm đặc; 1mL H_2SO_4 đặc, 1mL $HClO_4$ đặc).
- Đun trên bếp điện ở nhiệt độ $140^\circ C$ cho đến khi dung dịch không màu.
- Thêm 1mL HNO_3 đặc hoặc nhỏ từng giọt $HClO_4$ 70%.
- Tiếp tục đun trên bếp điện ở $140^\circ C$ cho đến khi xuất hiện khói SO_3 đặc.
- Để mát dung dịch.
- Chuyển lượng dung dịch trên vào bình định mức 25mL.
- Pha loãng tới vạch bằng nước cất đã khử ion. Đây là dung dịch mẫu để xác định arsenic và hợp chất bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử.

2.4.3. Điều kiện phân tích

- Kỹ thuật: hấp thụ nguyên tử, ngọn lửa sinh arsin.
- Chất phân tích: arsenic.
- Tro hoá: 3mL HNO₃ đậm đặc; 1mL H₂SO₄ đặc, 1mL HClO₄ đặc, 140°C.
- Dung dịch cuối: 25mL H₂SO₄ 4%.
- Ngọn lửa: Hydrogen – argon.
- Bước sóng: 193,7nm.
- Hiệu chỉnh đường nền: liên tục D₂ hoặc H₂.
- Chuẩn: Dung dịch chuẩn As trong H₂SO₄ 4%.
- Giới hạn: 0,05 – 2,0µg mỗi mẫu.
- Giới hạn phát hiện ước tính: 0,02µg mỗi mẫu.
- Độ chính xác (Šr): 0,11.

2.4.4. Hiệu chuẩn và kiểm soát chất lượng

- Chuẩn bị dãy các chuẩn làm việc:

Từ dung dịch gốc arsenic có nồng độ 1000µg/mL pha dung dịch lập đường chuẩn có nồng độ dao động từ 0,2 - 8µg As/100mL bằng dung dịch H₂SO₄ 4%. Phân tích các nồng độ chuẩn song song với mẫu trắng và mẫu thử.

- Phân tích mỗi lô 10 mẫu thử thì xen 1 mẫu chuẩn.
- Để kiểm tra độ thu hồi tín hiệu phân tích, mỗi lô 10 mẫu thử dùng 1 mẫu trắng.

2.4.5. Đo trên máy

- Đặt chế độ máy quang phổ hấp thụ nguyên tử phù hợp với khuyến cáo của nhà sản xuất và các điều kiện trên mục 2.4.3.

2.4.6. Phân tích mẫu

- Thiết lập máy tạo arsin theo hướng dẫn của nhà sản xuất.
- Dùng pipet hút 5mL một phần của 25mL mẫu thử vào bình sinh arsin.
- Thêm 25mL nước cất hoặc khử ion, 3mL HCl đặc và trộn kỹ.

- Nối bình với hệ thống sinh (arsin).
- Đưa 1 viên đơn natri borohydride hoặc dung dịch natri borohydride vào dung dịch mẫu.
- Cho phép các chất khí để tuôn vào ngọn lửa của máy hấp thụ nguyên tử.
- Ghi độ hấp thụ máy đang đọc.

Chú ý: Nếu các giá trị độ hấp thụ của mẫu thử ở bên trên phạm vi tuyến tính của các dung dịch chuẩn thì phải pha loãng dung dịch thử hoặc sử dụng một phần nhỏ hơn, phân tích lại và sử dụng hệ số pha loãng thích hợp trong tính toán.

2.5. Tính toán kết quả:

Nồng độ arsenic trong không khí được tính theo công thức:

$$C = \frac{(Sc.Vs - Cb.Vb)}{V} \quad (\text{mg/m}^3)$$

Trong đó:

C: Nồng độ hơi khí arsenic trong không khí (mg/m^3).

Sc: Nồng độ arsenic trong dung dịch mẫu thử tương ứng với đường chuẩn ($\mu\text{g/mL}$).

Cb: Nồng độ arsenic trong dung dịch mẫu trắng tương ứng với đường chuẩn ($\mu\text{g/mL}$).

Vs: Thể tích dung dịch hấp thụ (mL).

Vb: Thể tích dung dịch mẫu trắng (mL).

V: Thể tích không khí lấy mẫu (L).

Phụ lục 8**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH ARSIN (AsH_3) –
PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ (AAS)**

*(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)*

1. Nguyên lý

Lấy mẫu arsenic trong không khí bằng ống hấp phụ chứa than hoạt. Sau đó giải hấp, đo trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ở bước sóng 193,7nm. Dựa vào độ hấp thụ của mẫu, các mẫu chuẩn, các mẫu trắng, thể tích không khí lấy mẫu, tính được nồng độ arsenic trong mẫu phân tích.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị, dụng cụ:**

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,01 - 0,2L/phút.

- Đầu lấy mẫu (ống than hoạt tính): Dài 7cm, đường kính ngoài (OD) 6mm, đường kính trong (ID) 4mm, đầu hàn kín, có chứa hai phần của than vô dũa đã hoạt hoá (trước: 100mg; sau: 50mg) ngăn cách bởi một nút xốp urethan 2mm. Một nút len thuỷ tinh silylated ở phần đầu trước và nút xốp urethan 3mm ở phần đầu sau. Có thể sử dụng ống bán sẵn.

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử với lò than chì, ống không nhiệt phân, hiệu chỉnh nền và điện cực phóng điện (và cung cấp điện) hoặc đèn catot rỗng cho arsenic.

- Bình định mức 1L và 100mL.

- Micropipet 5 đến 500 μ L.

- Ống ly tâm 10 hoặc 15mL.

- Bể lắc siêu âm.

- Máy ly tâm.

- Xy lanh 0,1mL, chia vạch tới 0,1 μ L.

2.3. Hoá chất, thuốc thử:

- Nước cất hoặc nước khử ion.

- Acid nitric (HNO_3) đặc.
 - Acid nitric (HNO_3) 0,01M. Pha loãng 0,4mL HNO_3 đặc tới 1L với nước cất.
 - Dung dịch gốc arsenic $1000\mu\text{g As(III)/mL}$: Chuẩn bán sẵn hoặc hoà tan 1,322g thuốc thử As_2O_3 khan trong 100mL HNO_3 0,1M, pha loãng tới 1L với HNO_3 0,1M.
 - Dung dịch chuẩn gốc, $1\mu\text{g As(III)/mL}$ pha loãng 0,1mL dung dịch gốc arsenic ($1000\mu\text{g As (III)/mL}$) tới 100mL với HNO_3 0,01M. Pha khi dùng.
 - Dung dịch nickel nitrat [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$] $1000\mu\text{g Ni/mL}$: Chuẩn hấp thụ nguyên tử nickel bán sẵn hoặc hoà tan 3,112g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ thuốc thử khan trong 100mL HNO_3 0,1M, pha loãng tới 1L với nước.
 - Argon (Ar) lỏng.
 - Arsin (AsH_3) 99%, hoặc hỗn hợp trong nitrogen.
- Chú ý: Arsenic là chất độc gây ung thư, cần xử lý trong tủ hút.

2.4. Các bước tiến hành:

2.4.1. Lấy mẫu

- Bể các đầu ống than hoạt tính ngay trước khi sử dụng, cắm vào ống mềm nối với máy lấy mẫu.
- Lấy mẫu ở lưu lượng 0,01 - 0,2L/phút; tổng thể tích lấy mẫu 0,1 - 10L.
- Sau lấy mẫu, đậy nắp ống lấy mẫu và đóng gói an toàn để vận chuyển.

2.4.2. Điều kiện phân tích

- Kỹ thuật: Quang phổ hấp thụ nguyên tử, lò graphit.
- Chất phân tích: Arsin.
- Giải hấp: 1mL HNO_3 0,01M; 30 phút trong bể siêu âm.
- Ma trận: Ni^{2+} , $1000\mu\text{g/mL}$.
- Bước sóng: 193,7nm, hiệu chỉnh D_2 hoặc H_2 .
- Lò graphit: Chạy khô 40 giây ở 110°C ; CHAR: 15 giây ở 1200°C ; nguyên tử hoá 7 giây ở 2540°C .
- Tiêm: $50\mu\text{L}$.

- Chuẩn: Dung dịch chuẩn As trong HNO₃ 0,01M với 10mg than hoạt.
- Giới hạn: 0,01 - 0,3µg/mẫu.
- Giới hạn phát hiện ước tính: 0,004µg/mẫu.
- Độ chính xác (Šr): 0,06 - 0,012 tới 0,11µg/mẫu.

2.4.3. Chuẩn bị mẫu thử

- Đặt phần chất hấp phụ phía trước và phía sau của ống lấy mẫu trong các ống ly tâm riêng rẽ. Tháo bông thủy tinh và các nút xốp khỏi ống than hoạt.

- Thêm 1mL HNO₃ 0,01M vào các ống, đậy nắp.
- Khuấy 30 phút trong một bể siêu âm.
- Ly tâm từng ống.

2.4.4. Hiệu chuẩn và kiểm soát chất lượng

Hàng ngày, chuẩn với ít nhất 6 nồng độ hiệu dụng từ 0,004 tới 0,3µg arsenic mỗi mẫu.

- a. Cho 1 lượng dung dịch chuẩn gốc đã biết vào ống ly tâm chứa 100mg than hoạt, thêm HNO₃ 0,001M cho vừa đủ 1mL.
- b. Phân tích các ống chuẩn đồng thời với những mẫu trắng và mẫu thử (theo các bước đo trên máy). Cứ 5 mẫu thử lại phân tích lại các chuẩn để kiểm tra độ trôi tín hiệu của thiết bị.
- c. Chuẩn bị đồ thị chuẩn (độ hấp thụ so với µg arsenic).

Xác định hiệu quả giải hấp (DE) ít nhất 1 lần cho mỗi lô than hoạt đã sử dụng để lấy mẫu trong giới hạn 0,004 tới 2µg arsenic mỗi mẫu. Cách 5 mức nồng độ thì chuẩn bị 3 ống thử và 3 ống trắng.

- a. Tháo bỏ phần hấp phụ phía sau của ống trắng.
- b. Tiêm một lượng đã biết khí arsin tinh khiết (hoặc một hỗn hợp khí chuẩn arsin) trực tiếp vào phần hấp phụ phía trước với một xy lanh microlit.
- c. Đậy nắp ống, có thể để qua đêm.
- d. Giải hấp như phần trên và phân tích cùng với các ống chuẩn (theo các bước đo trên máy).
- e. Chuẩn bị đồ thị của DE (hiệu quả giải hấp) với µg arsenic thu hồi.

Phân tích 3 mức nồng độ để kiểm soát chất lượng, đảm bảo đồ thị chuẩn chính xác.

2.4.5. Đo trên máy

- Đặt chế độ máy quang phổ và lò graphit phù hợp với khuyến cáo của nhà sản xuất và các điều kiện ở mục 2.4.2. *Điều kiện phân tích.*

- Tiêm 50µL mẫu thử hoặc mẫu chuẩn, tiếp theo là 50µL dung dịch nickel nitrat trước khi bắt đầu chương trình phân tích; đo diện tích pic.

Chú ý: Nếu độ hấp thụ mẫu thử nằm ngoài khoảng tuyến tính của các chuẩn, pha loãng với HNO₃ 0,01M, phân tích lại và áp dụng các hệ số pha loãng thích hợp trong tính toán.

Giám sát độ lặp lại của diện tích pic cho một chuẩn trong suốt quá trình đo. Nếu kết quả thất thường, tối ưu hoá thông số máy và thay thế ống than hoạt.

2.5. Tính toán kết quả:

- Xác định khối lượng µg của arsin trong các phần hấp phụ trước (W_f) và sau (W_b) mẫu thử và trung bình các phần hấp phụ trước (B_f) và sau (B_b) mẫu trắng bằng việc nhân với khối lượng của arsenic đã tìm được cho mỗi phần này với 1,024 (MW của arsin /MW của arsenic).

Lưu ý: Nếu W_b > W_f / 10, thông tin có sự quá tải và có thể xảy ra mất mẫu.

- Tính nồng độ C, của arsin trong thể tích không khí đã lấy, V (L):

$$C = \frac{W_f + W_b - B_f - B_b}{V} \quad (\text{mg/m}^3)$$

Trong đó :

C: Nồng độ hơi khí arsin trong không khí (mg/m³).

W_f: Khối lượng của arsin trong phần hấp phụ trước ống lấy mẫu thử (µg).

W_b: Khối lượng của arsin trong phần hấp phụ sau ống lấy mẫu thử (µg).

B_f: Khối lượng trung bình của arsin trong các phần hấp phụ trước ống lấy mẫu trắng (µg).

B_b : Khối lượng trung bình của arsin trong các phần hấp phụ sau ống lấy mẫu trắng (μg).

V: Thể tích không khí lấy mẫu (L).



Phụ lục 9

**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH BENZEN (C_6H_6) –
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

*(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)*

1. Nguyên lý

Benzen trong không khí được hấp phụ vào trong ống than hoạt tính. Sau đó mẫu được giải hấp bằng dung môi thích hợp rồi bơm lên hệ thống sắc ký khí theo một chương trình lò cột phù hợp. Quá trình rửa giải mẫu phân tích ra khỏi cột tách được phát hiện bằng detector FID, tín hiệu được ghi lại bằng sắc ký đồ. Trên cơ sở độ lớn của diện tích hay chiều cao pic của mẫu thử và chuẩn, thể tích không khí đã lấy mẫu, tính được nồng độ benzen.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị, dụng cụ:**

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,01 - 1L/phút.

- Đầu lấy mẫu (ống than hoạt tính): Dài 7cm, đường kính ngoài (OD) 6mm, đường kính trong (ID) 4mm, đầu hàn kín, có chứa hai phần của than vỏ dừa đã hoạt hoá (trước: 100mg; sau: 50mg) ngăn cách bởi một nút xốp urethan 2mm. Một nút len thuỷ tinh silylated ở phần đầu trước và nút xốp urethan 3mm ở phần đầu sau. Có thể sử dụng ống bán sẵn.

- Bình định mức 10mL, 100mL.

- Pipet 1mL, 5mL, 10mL.

- Xy lanh 10 μ L và 25 μ L.

- Ống đong 1L.

- Lọ 2mL.

- Cân phân tích, độ chính xác 0,1mg.

- Máy sắc ký khí, detector FID, cột sắc ký.

2.3. Hóa chất và thuốc thử:

- Thêm 2mL HCl đặc (lặp lại hơn 2 lần), đun trên bếp điện ở nhiệt độ 140°C cho đến khi thể tích được giảm xuống tới 0,5mL (không cho các dung dịch bị khô ở bất kỳ thời điểm nào).

- Làm mát dung dịch và thêm 10mL nước cất.

- Chuyển lượng dung dịch vào bình định mức 25mL, pha loãng tới vạch bằng nước cất.

2.4.4. Hiệu chuẩn và kiểm soát chất lượng

- Hiệu chuẩn hàng ngày với ít nhất 6 nồng độ chất chuẩn. Thêm 1 lượng đã biết (0 đến 30µg Cd vào mỗi mẫu) dung dịch chuẩn gốc vào bình định mức 100mL và pha loãng đến vạch bằng HCl 0,5N.

- Phân tích các mẫu chuẩn song song với mẫu trắng và mẫu thử.

- Chuẩn bị đồ thị chuẩn của độ hấp thụ so với nồng độ dung dịch (µg/mL).

- Cứ 10 mẫu thử lại bơm một mẫu chuẩn để kiểm tra độ trôi tín hiệu máy.

- Cứ 10 mẫu thử lại kiểm tra độ thu hồi với ít nhất 2 mẫu trắng.

- Sử dụng phương pháp bổ sung chất chuẩn để kiểm tra nhiễu.

2.4.5. Đo trên máy

- Đặt chế độ máy quang phổ phù hợp với khuyến cáo của nhà sản xuất và các điều kiện trong mục 2.4.2.

Chú ý: Nếu các giá trị độ hấp thụ của mẫu thử ở bên trên phạm vi tuyến tính của các dung dịch chuẩn, pha loãng dung dịch thử với HCl 0,5N, phân tích lại, và sử dụng hệ số pha loãng thích hợp trong tính toán.

2.5. Tính toán kết quả:

Nồng độ cadmi trong không khí được tính theo công thức:

$$C = \frac{(C_s \cdot V_s - C_b \cdot V_b)}{V} \quad (\text{mg/m}^3)$$

Trong đó:

C: Nồng độ hơi khí cadmi trong không khí (mg/m^3).

C_s : Nồng độ cadmi tương ứng với đường chuẩn ($\mu\text{g}/\text{mL}$).

C_b : Nồng độ cadmi trong mẫu trắng tương ứng với đường chuẩn ($\mu\text{g}/\text{mL}$).

V_s : Thể tích dung dịch hấp thụ (mL).

V_b : Thể tích dung dịch mẫu trắng (mL).

V: Thể tích không khí lấy mẫu (L).



Phụ lục 12

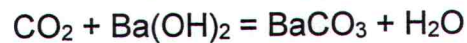
KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH CARBON DIOXIDE (CO₂) -

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ

(Ban hành kèm theo QCVN :2019/BYT ngày tháng năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)

A. Phương pháp hấp thụ bằng barit**1. Nguyên lý:**

Carbon dioxide tác dụng với bari hydroxide tạo thành tủa bari carbonat.



Dựa vào nguyên tắc trên, cho không khí có carbon dioxide tác dụng với một lượng bari hydroxide, chuẩn độ lại lượng bari hydroxide thừa bằng acid oxalic.



Biết được lượng bari hydroxide thừa sẽ tính được lượng bari hydroxide đã tác dụng và do đó tính được nồng độ carbon dioxide trong không khí.

2. Quy định chung:

- Hóa chất theo TCVN 1058 – 78.
- Nước cất theo TCVN 2117 – 77.

3. Phương pháp xác định**3.1. Loại mẫu:** Khí**3.2. Trang thiết bị, dụng cụ:**

- Chai 1000mL, 500mL, nút thủy tinh (rửa sạch, ngâm vào dung dịch sulfochromic trong 5 giờ, sau rửa lại, tráng nước cất, sấy khô, để nguội và đậy nút ngay).

- Bơm cao su 100mL.
- Buret 25mL.
- Pipet 5, 10, 20mL.
- Bình nón 250mL.
- Cân phân tích độ chính xác 0,1mg.

3.3. Hoá chất, thuốc thử:

- Bari hydroxide Ba(OH)₂.H₂O.

- Bari chloride (BaCl_2).
- Acid oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- Phenolphthalein ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$).

Chuẩn bị dung dịch thử:**+ Dung dịch barit:**

- Cân bari hydroxide $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1,40g.
- Bari chloride: 0,08g.
- Pha trong nước cất, thêm vào vừa đủ 1000mL.

+ Dung dịch acid oxalic:

- Cân 0,56g acid oxalic pha vừa đủ 1L nước cất.
- 1mL dung dịch tương đương với 0,1mL carbon dioxide.

+ Dung dịch phenolphthalein 0,1%:

- Cân 0,1g phenolphthalein pha trong 100mL cồn methanol (CH_3OH) 90° .

3.4. Lấy mẫu, bảo quản và vận chuyển mẫu**- Lấy mẫu:**

Mang chai đến nơi lấy mẫu, bơm không khí vào chai gấp 6 lần thể tích chai. Xong rót vào 20mL dung dịch barit, lắc đều (có thể cho barit sau khi mang về phòng thí nghiệm). Đậy nút kín. Lắc. Mỗi điểm lấy 2 mẫu song song.

- Vận chuyển mẫu:

Vận chuyển mẫu bằng các phương tiện phù hợp, mẫu phải được đặt trong các thùng cứng bằng chất dẻo hoặc kim loại được chèn lót cẩn thận, tránh đổ vỡ.

- Bảo quản:

Nếu chưa phân tích ngay được thì nên bảo quản mẫu trong tủ mát ở 4 - 8°C.

3.5. Các bước tiến hành:**Phân tích mẫu thử:**

Sau 4 giờ lấy ra 10mL cho vào bình nón, nhỏ vào 4 giọt phenolphthalein và chuẩn độ với dung dịch acid oxalic. Ghi N mL dung dịch



acid oxalic đã dùng.

Ghi chú: Trong trường hợp không xuất hiện màu hồng, làm lại với barit gấp đôi (40mL) hoặc chuyển sang xác định bằng phương pháp hấp thụ bằng bari saccharat.

3.6. Tính kết quả:

Nồng độ carbon dioxide trong không khí được tính theo công thức sau:

$$C = \frac{(N - n) \cdot 0,1 \cdot b \cdot 1000}{a \cdot (V - v)}$$

Trong đó:

- C: Nồng độ carbon dioxide trong không khí (%).
- V: Thể tích chai (mL).
- v: Thể tích dung dịch barit cho vào chai (mL).
- a: Thể tích dung dịch barit đã hấp thụ carbon dioxide đem chuẩn độ (10mL).
- b: Thể tích dung dịch barit cho vào chai (20mL).
- N: Thể tích dung dịch acid oxalic đem chuẩn độ 10mL dung dịch barit đối chứng.
- n: Thể tích dung dịch acid oxalic đem chuẩn độ 10mL dung dịch barit phân tích.

B. Phương pháp hấp thụ bằng bari saccharat

1. Nguyên lý:

Carbon dioxide hấp thụ vào dung dịch bari saccharat, sau đó chuẩn độ lại lượng thừa của dung dịch hấp thụ bằng acid oxalic. Từ đó tính ra nồng độ carbon dioxide trong không khí.

2. Quy định chung:

- Hóa chất theo TCVN 1058 – 78.
- Nước cất theo TCVN 2117 – 77.

3. Phương pháp xác định

3.1. Loại mẫu: Khí.

3.2. Trang thiết bị, dụng cụ:

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,1 - 2,5L/phút.
- Ống hấp thụ kiểu Gelman.
- Buret 25mL.
- Pipet 5, 10 và 20mL.
- Bình nón 10 mL - 250mL.
- Cân phân tích độ chính xác 0,1mg.

3.3. Hoá chất, thuốc thử:

- Bari hydroxide: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Acid oxalic (HOOCCOOH).
- Saccharose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$).
- Phenolphthalein ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$).
- Ethanol 90° ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Chuẩn bị dung dịch thử:

- Dung dịch phenolphthalein 1%: Cân 0,1g phenolphthalein pha vào 100mL ethanol 90°.
- Dung dịch acid oxalic: Cân 5,632g acid oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) pha vào trong 1 lít nước cất (1ml tương đương với 1mL carbon dioxide khí).
- Dung dịch bari saccharat (dung dịch hấp thụ): Nghiền 10g bari hydroxide, 20g saccharose để tạo thành một hỗn hợp bột, thêm vào một phần nước cất đun ấm (40°C). Pha loãng thành 1L và lọc. Trước khi dùng, chuẩn độ lại bằng dung dịch acid oxalic.

3.4. Lấy mẫu, bảo quản và vận chuyển mẫu**- Lấy mẫu:**

Lấy 2 ống hấp thụ, mỗi ống chứa 10mL dung dịch bari saccharat (đã chuẩn) và thêm 2 giọt phenolphthalein. Lắp nối tiếp. Hút không khí với lưu lượng 0,1L/phút. Tổng thể tích lấy mẫu 1 – 2L.

- Bảo quản:

Đổ dung dịch đã hấp thụ không khí vào bình nón và đậy nút kín. Bảo quản bình nón chứa mẫu không bị va đập, tránh đổ vỡ. Bảo quản mẫu ở nhiệt



độ 4 - 8°C trong phòng thí nghiệm.

3.5. Các bước tiến hành:

Phân tích mẫu thử:

Lấy các bình nón đựng mẫu ra. Chuẩn độ bằng acid oxalic đến hết màu.

3.6. Tính kết quả:

Nồng độ carbon dioxide trong không khí được tính theo công thức sau:

$$C = \frac{(N - n) \times 0,1 \times 1000}{V}$$

Trong đó:

- C: Nồng độ carbon dioxide trong không khí (‰).
- N: Thể tích dung dịch acid oxalic đem chuẩn độ 20ml dung dịch bari saccharat ban đầu (mL).
- n: Thể tích dung dịch acid oxalic đem chuẩn độ dung dịch bari saccharat đã hấp thụ carbon dioxide (mL).
- V: Thể tích không khí đã lấy mẫu (mL) quy về điều kiện tiêu chuẩn 25°C, 760mmHg).

Phụ lục 13**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH CARBON DISULFIDE (CS₂) –
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

*(Ban hành kèm theo QCVN :2019/BYT ngày tháng năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)*

1. Nguyên lý

Carbon disulfide trong không khí được hấp phụ vào trong tuýp chất hấp phụ than hoạt tính. Sau đó mẫu được giải hấp bằng dung môi thích hợp rồi bơm lên hệ thống sắc ký khí theo một chương trình nhiệt độ lò cột phù hợp. Quá trình rửa giải mẫu phân tích ra khỏi cột tách được phát hiện bằng detector Sulfur FPD, tín hiệu được ghi lại bằng sắc ký đồ. Trên cơ sở độ lớn của diện tích hay chiều cao pic của mẫu thử và chuẩn, thể tích mẫu không khí đã lấy, tính được nồng độ carbon disulfide có trong mẫu khí đem phân tích.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị, dụng cụ:**

- Bộ lấy mẫu:

+ Ống khô: Ống thủy tinh, dài 7cm, đường kính ngoài (OD) 6mm, đường kính trong (ID) 4mm, phần đôn 270mg hạt natri sulfat khan giữa hai nút bông thủy tinh silylated. Phần này loại bỏ độ ẩm tương đương với 6L không khí ở RH 100% và 22°C.

+ Ống hấp phụ (ống than hoạt tính): Dài 7cm, đường kính ngoài (OD) 6mm hai đầu hàn kín, đậy bằng nút nhựa, có chứa hai phần của than hoạt (trước: 100mg; sau: 50mg) ngăn cách bởi một nút xốp urethane 2mm. Có thể mua loại ống bán sẵn.

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,01 - 0,2L/phút.
- Tuýp PTFE, đường kính trong (ID) 5mm.
- Chất làm lạnh, đã được đóng túi (0°C).
- Máy sắc ký khí, FPD với lọc sulfur, máy tính và cột sắc ký.
- Lọ 25mL bằng thủy tinh, nắp có lót màng ngăn PTFE.

- Bình định mức 10mL.
- Xy lanh 10 μ L, chia vạch tới 0,1 μ L.
- Các pipet: 1 μ L - 100 μ L, 1mL, với quả bóp pipet.

2.3. Hóa chất và thuốc thử:

- Carbon disulfide (CS₂), chất lượng sắc ký.
- Toluene, tinh khiết sắc ký.
- Dung dịch chuẩn gốc: 0,0253mg/ μ L. Pha loãng 0,253g CS₂ (0,02mL ở 20°C) tới 10mL với toluene. Chuẩn bị 2 chuẩn.
- Oxy, tinh khiết.
- Nitơ hoặc heli, tinh khiết.
- Khí hydro, tinh khiết trước.
- Không khí đã nén, lọc, đã nén.

Chú ý đặc biệt: Carbon disulfide là độc hại và nguy hiểm, cháy nổ (điểm chớp cháy -30°C), phải thao tác trong tủ hút.

2.4. Các bước tiến hành

2.4.1. Lấy mẫu

- Bỏ các đầu của ống than hoạt tính ngay trước khi lấy mẫu, cắm nối ống than hoạt vào ống mềm và nối với máy lấy mẫu. Nối ống khô với phần phía trước của ống than hoạt bằng ống PTFE (chiều dài 20mm).

- Lấy mẫu ở lưu lượng 0,01 - 0,2L/phút, tổng thể tích lấy mẫu 2 – 25L.

Lưu ý: Sau khi lấy mẫu, không tháo ống khô khỏi ống than hoạt. Đậy mũ các đầu mở. Đóng gói an toàn cho vận chuyển. Bảo quản mẫu ở tủ lạnh (0°C) để ngăn chặn CS₂ di chuyển đến phần sau.

2.4.2. Điều kiện sắc ký

- Nhiệt độ buồng bơm mẫu: 150°C.
- Nhiệt độ detector: 145°C.
- Nhiệt độ cột tách: 30°C.
- Thể tích bơm mẫu: 5 μ L.
- Lưu lượng khí mang N₂ hoặc He: 20mL/phút.

- Cột thủy tinh, kích thước 2m x 6mm OD, OV-17 5% trên GasChrom Q 80/100 mesh hoặc tương đương.

- Giải hấp: 1mL toluen, để 30 phút.

2.4.3. Xây dựng đường chuẩn và kiểm soát chất lượng

- Dung dịch chuẩn của CS₂, trong toluen.

- Chuẩn hàng ngày với ít nhất sáu nồng độ chuẩn làm việc

a. Thêm một lượng đã biết của dung dịch chuẩn gốc vào toluen trong bình định mức 10mL và pha loãng tới vạch để chuẩn bị các dung dịch trong giới hạn 0,02 tới 0,5mg CS₂/mL.

b. Phân tích cùng với mẫu thử và mẫu trắng.

c. Chuẩn bị đồ thị chuẩn (của diện tích pic với lượng µg CS₂).

LƯU Ý: Detector FPD có giới hạn tuyến tính nhỏ. Có thể phải thêm các chuẩn làm việc.

Xác định hiệu quả giải hấp (DE) ít nhất một lần cho mỗi lô than hoạt được sử dụng cho lấy mẫu trong giới hạn quan tâm. Chuẩn bị ba ống tại mỗi mức chuẩn và ba mẫu trắng.

a. Chuyển và tháo bỏ phần chất hấp phụ phía sau của ống lấy mẫu trắng.

b. Tiêm một lượng đã biết (1 - 20µL) của dung dịch chuẩn gốc, trực tiếp lên phần chất hấp thụ phía trước với một xy lanh microlit.

c. Đậy nút ống. Để yên qua đêm.

d. Giải hấp và phân tích cùng với các chuẩn làm việc.

e. Chuẩn bị đồ thị của DE (hiệu quả giải hấp) với µg CS₂ đã thu hồi.

- Phân tích 3 mẫu mù để kiểm soát chất lượng và 3 mẫu phân tích để đảm bảo rằng đồ thị chuẩn và đồ thị hiệu quả giải hấp ở trong kiểm soát.

Chú ý: Ở các mức thấp (< 0,1mg CS₂ mỗi mẫu), hiệu quả giải hấp DE có thể thấp và thay đổi.

2.4.4. Phân tích mẫu

- Tháo và loại bỏ ống khô. Đặt các phần hấp phụ phía trước (bao gồm cả nút bông thủy tinh) và phía sau của mỗi ống lấy mẫu trong các lọ riêng biệt. Loại bỏ nút bông thủy tinh và nút xộp ở phía trước và phía sau ống.

- Dùng pipet cho 1,0mL toluen tới mỗi lọ. Đậy nắp các lọ.
- Cho phép để yên 60 phút với thỉnh thoảng lắc khuấy.

Lưu ý: Giữ mẫu đã được giải hấp và mẫu chuẩn khỏi nguồn CS₂ để tránh ô nhiễm.

- Đặt chế độ máy sắc ký khí như mục 2.4.2. *Điều kiện sắc ký.* Tiêm phần mẫu thử bằng tay sử dụng kỹ thuật đẩy dung môi hoặc với tiêm mẫu tự động.

Chú ý 1: Thời gian lưu cho carbon disulfide là khoảng 30 phút, có thể được rút ngắn bởi chương trình nhiệt độ.

Chú ý 2: Nếu diện tích pic vượt trên giới hạn tuyến tính của các chuẩn làm việc, pha loãng một phần mẫu đã giải hấp với toluen, phân tích lại và áp dụng hệ số pha loãng thích hợp trong tính toán.

- Đo diện tích pic.

2.5. Tính toán kết quả

- Xác định khối lượng, µg (đã hiệu chỉnh xác định hiệu quả giải hấp) của CS₂ đã tìm được trong phần hấp phụ phía trước ống mẫu (W_t) và phía sau ống mẫu (W_b) và trung bình phần hấp phụ mẫu trắng phía trước ống (B_t) và phía sau ống (B_b).

Ghi chú: Nếu W_b > W_t/10, thông báo rằng có sự quá tải ống lấy mẫu và có thể mất mẫu.

Tính nồng độ C, của CS₂ trong thể tích không khí đã lấy mẫu, V (L):

$$C = \frac{(W_t + W_b - B_t - B_b)}{V} \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

Trong đó:

C: Nồng độ CS₂ trong không khí (mg/m³).

W_t: Khối lượng của CS₂ trong phần hấp phụ trước ống mẫu thử (µg).

W_b: Khối lượng của CS₂ trong phần hấp phụ sau ống mẫu thử (µg).

B_t: Khối lượng trung bình của CS₂ trong phần hấp phụ trước ống mẫu trắng (µg).

B_b: Khối lượng trung bình của CS₂ trong phần hấp phụ sau ống mẫu trắng (µg).

V: Thể tích không khí lấy mẫu (L).

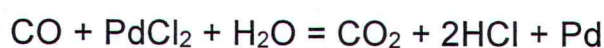
Phụ lục 14

**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH CARBON MONOXIDE (CO) –
PHƯƠNG PHÁP SO MÀU**

(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)

1. Nguyên lý

Khí carbon monoxide tác dụng với paladi chlorid tạo thành paladi kim loại như sau:



Cho thuốc thử Folin-Ciocalteu với paladi, thuốc thử sẽ bị khử chuyển màu vàng thành màu xanh theo phương trình sau:



Dựa vào phản ứng trên, phân tích carbon monoxide bằng phương pháp so màu hoặc trắc quang.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí**2.2. Thiết bị, dụng cụ**

- Máy lấy mẫu không khí hoặc bình hút, hoặc chai để hút chân không (0,5 - 1L).
- Ống hấp thụ, ống nghiệm so màu.
- Pipet 1mL, 2mL, 5mL.
- Bình hút chân không 0,5L; 1L (đã ngâm dung dịch sulfochromic, rửa sạch, sấy khô).
- Ống sinh hàn.
- Bình cầu 1,5L.
- Bình cầu có ngăn 0,5L.
- Bình trụ 50mL.
- Phễu nhỏ, giấy lọc.
- Quang kế có kính lọc 65 hoặc chỉnh sóng ở mức 650 - 680nm.

- Ống nghiệm có đường kính 16mm, cao 180mm.

2.3. Hóa chất và thuốc thử

- Paladi chloride (PdCl_2).
- Natri carbonat (Na_2CO_3).
- Natri tungstat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- Natri molybdat (Na_2MoO_4).
- Acid hydrochloric (HCl) ($d = 1,18$).
- Acid phosphoric (H_3PO_4) 85%.
- Liti sulfat ($\text{LiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- Dung dịch paladi chlorid 1%.

Paladi chlorid tinh khiết sấy khô ở 105°C trong 1 giờ, để nguội. Cân 0,5g cho vào bình định mức dung tích 500mL, thêm 200mL nước cất, 2mL acid hydrochloric đặc, lắc cho tan. Cuối cùng, thêm nước cất vừa đủ 500mL.

- Dung dịch natri carbonat 20%

Cân 20g natri carbonat pha vào bình 100mL nước cất.

- Thuốc thử Folin-Ciocalteu (phospho molybdic):

Cho vào bình thể tích 1500mL:

- Natri tungstat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 100g.
- Natri molybdat (Na_2MoO_4) 25g.
- Nước cất 700mL.

Lắc cho tan hết, sau đó cho thêm:

- Acid hydrochloric ($d = 1,18$) 100mL.
- Acid phosphoric 85% 50mL.

Lắc đều và đun sôi 10 giờ trong bình cầu có lắp ống sinh hàn ở trên, tránh để cạn. Để nguội, cho nước cất vừa đủ 1L. Bảo quản trong chai màu nâu.

2.4. Các bước tiến hành

- Chuẩn bị mẫu thử



Cho vào bình 1L (có vòi thủy tinh hoặc khoá vặn) dung dịch paladi chlorid 1% 1mL. Đậy nút kỹ, hút chân không, gắn nút kín bằng parafin.

Mang bình tới nơi lấy mẫu, mở vòi lấy mẫu song song hai bình cùng một lúc. Khoá vòi, lắc đều. Để tiếp xúc 4 giờ.

- Dụng cụ biểu đồ mẫu

Lấy 5 bình, thể tích 500mL đã rửa kỹ bằng dung dịch sulfochromic, đánh số từ 1 - 5. Cho vào từng bình dung dịch paladi chlorid 1% tương ứng hàm lượng carbon monoxide theo bảng sau:

Chai số	1	2	3	4	5
Dung dịch (mL)					
Dung dịch paladi chlorid 1%	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Hàm lượng CO (mg)	0,0314	0,0628	0,0942	0,1256	0,1570

Đưa vào chai một lượng carbon monoxide thừa để khử hết paladi chlorid trong bình cầu. Carbon monoxide được điều chế bằng cách đun acid formic với acid sulfuric đặc:



Đậy nút lại. Để tiếp xúc trong 4 giờ, thỉnh thoảng lắc đều, tránh làm cho kết tủa đen dính lên thành bình. Đem đun cách thủy 5 phút, bơm không khí sạch vào để đuổi hết carbon monoxide thừa, cho thêm dung dịch paladi chlorid 1% vào cho đủ 1mL (0,8 - 0,6 - 0,4 - 0,2 - 0,0). Lấy thêm một bình nữa và cho vào 1mL dung dịch paladi chlorid 1%.

Cho vào bình 1,5mL thuốc thử Folin-Ciocalteu, trộn đều, đun cách thủy 30 phút, trên mỗi bình để một phễu con, thực hiện như mục 2.4 (cách xác định và xây dựng biểu đồ mẫu).

- Cách xác định

Bình dựng mẫu để tiếp xúc với dung dịch paladi chlorid 1% trong 4 giờ, cho thêm vào 1,5mL thuốc thử Folin-Ciocalteu. Lắc đều, đồng thời làm một mẫu trắng. Cho vào bình khác 1mL dung dịch paladi chlorid 1%, 1,5mL thuốc thử Folin-Ciocalteu.

Đun cách thủy 30 phút, trên mỗi bình để một phễu con, giữ cho khỏi bị cạn. Thỉnh thoảng lắc cho tan hết tủa. Để nguội, dồn qua hai ống hình trụ có ngắn 50mL. Rửa và tráng bằng 20 đến 25mL nước cất, đổ cả vào ống đong.

Cho thêm vào mỗi ống 10mL dung dịch natri carbonat 20% và nước cất vừa đủ 50mL. Trộn đều, lọc.

Sau 10 đến 15 phút, soi bằng máy quang kế, dùng kính lọc màu đỏ (số 65) bước sóng $\lambda_{\max} = 650\text{nm}$ đến 680nm, cóng thủy tinh dày 1cm. Số đọc được ở máy quang kế đối chiếu với đồ thị mẫu để tính nồng độ carbon monoxide.

2.5. Tính kết quả

Nồng độ carbon monoxide trong không khí được tính theo công thức:

$$C = \frac{a}{V}$$

Trong đó:

- C: Nồng độ carbon monoxide trong không khí (mg/L).
- a: Hàm lượng carbon monoxide đối chiếu với đồ thị mẫu hoặc so màu với thang mẫu (mg).
- V: Thể tích chai (L).

Phụ lục 15

**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH CARBON TETRACHLORIDE (CCl₄) –
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)

1. Nguyên lý

Carbon tetrachloride trong không khí được hấp phụ vào trong ống than hoạt tính. Sau đó mẫu được giải hấp bằng dung môi thích hợp rồi bơm lên hệ thống sắc ký khí theo một chương trình nhiệt độ lò cột phù hợp. Quá trình rửa giải mẫu phân tích ra khỏi cột tách được phát hiện bằng detector FID, tín hiệu được ghi lại bằng sắc ký đồ. Trên cơ sở độ lớn của diện tích hay chiều cao pic của mẫu thử và chuẩn, thể tích mẫu không khí đã lấy, tính được nồng độ carbon tetrachloride có trong mẫu khí đem phân tích.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị, dụng cụ:**

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,01 - 0,2L/phút.
- Đầu lấy mẫu (ống than hoạt tính): Dài 7cm, đường kính ngoài (OD) 6mm, đường kính trong (ID) 4mm, hai đầu hàn kín, có chứa hai phần của than hoạt (trước: 100mg; sau: 50mg), ngăn cách bởi một nút xốp urethane 2mm. Một nút bông thủy tinh silylated ở phần đầu trước và nút xốp urethan 3mm ở phần đầu sau. Có thể sử dụng ống bán sẵn.
- Máy sắc ký khí, FID, máy tính và cột sắc ký.
- Lọ 2mL bằng thủy tinh, nắp ép có lót màng ngăn PTFE.
- Bình định mức 10mL.
- Micro pipet 10 μ L tới 1mL, chia vạch tới 0,1 μ L.
- Pipet 1mL với quả bóp pipet.

2.3. Hóa chất và thuốc thử:

- Carbon disulfide (CS₂), tinh khiết phân tích, chất lượng sắc ký.
- Chất phân tích CCl₄ (chất chuẩn carbon tetrachloride), tinh khiết phân tích.

- Khí nitơ hoặc heli, tinh khiết phân tích.
- Khí hydro, tinh khiết phân tích.
- Không khí, tinh khiết phân tích.
- Dung dịch chuẩn carbon tetrachloride gốc: Hoà tan 100mg của chuẩn carbon tetrachloride trong carbon disulfide, định mức đến 100mL: 1000mg/L.
- Dung dịch chuẩn carbon tetrachloride nồng độ trung gian: Pha loãng 1mL dung dịch chuẩn carbon tetrachloride gốc thành 100mL bằng carbon disulfide: 10mg/L, bảo quản trong tủ lạnh. Từ dung dịch này pha loãng thành các dung dịch có nồng độ thấp để lập đường chuẩn. Chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn trước khi phân tích có các nồng độ 10; 20; 50; 100; 150; 200µg/L.

Chú ý đặc biệt: Carbon disulfide là chất độc hại và cháy, nổ nguy hiểm nghiêm trọng (điểm chớp cháy -30°C). Chỉ làm việc với nó trong một tủ hút. Một số chất phân tích là chất nghi ngờ gây ung thư (carbon tetrachloride). Mặc quần áo bảo vệ thích hợp và thao tác với các hợp chất này trong tủ hút.

2.4. Các bước tiến hành

2.4.1. Lấy mẫu

- Bề các đầu của ống lấy mẫu ngay trước khi lấy mẫu, nối ống lấy mẫu với máy lấy mẫu bằng ống mềm.
- Lấy mẫu ở lưu lượng 0,01 - 0,2L/phút, tổng thể tích lấy mẫu 3 -150L.
- Đậy nắp của ống lấy mẫu với các nút nhựa và đóng gói an toàn để vận chuyển.

2.4.2. Điều kiện sắc ký

- Nhiệt độ buồng bơm mẫu: 200°C .
- Nhiệt độ detector: 250°C .
- Nhiệt độ cột tách: Nhiệt độ ban đầu 35°C giữ trong 3 phút, sau đó tăng dần tới 150°C với tốc độ tăng $8^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ và giữ trong 1 phút.
- Thể tích bơm mẫu: 1µL.
- Tốc độ khí mang (He): 2,6mL/phút.
- Cột mao quản, silica nung chảy film mỏng 1,80µm diphenyl/ dimethyl polysiloxane, Rtx® -502.2, kích thước 30m x 0,32mm ID hoặc tương đương.
- Giải hấp: 1mL CS_2 , để yên 30 phút.

2.4.3. Xây dựng đường chuẩn

Dung dịch chuẩn carbon tetrachloride trong CS₂.

Dựng đường chuẩn carbon tetrachloride cần phân tích bằng cách bơm dãy dung dịch chuẩn carbon tetrachloride nồng độ trung gian trong CS₂ đã chuẩn bị lên máy GC/FID với các thông số kỹ thuật (2.4.2).

Dựa vào nồng độ chuẩn và diện tích pic (hoặc chiều cao pic) của chuẩn carbon tetrachloride, xác định được phương trình hồi quy $y = ax + b$ và hệ số tương quan r (giữa nồng độ chuẩn và diện tích pic chuẩn).

2.4.4. Phân tích mẫu

Chuyển phần than hoạt tính ở phần trước và phần sau trong ống than hoạt tính dùng để lấy mẫu vào lọ 2mL riêng. Nút bông thủy tinh nên được để trong lọ chứa phần hấp phụ phía trước ống. Bỏ nút bông thủy tinh và nút xốp phía sau ống. Thêm mL (V_E) carbon disulfide vào mỗi lọ. Để giải hấp ít nhất 30 phút, thỉnh thoảng khuấy trộn. Sau đó bơm mẫu trên GC/FID.

2.5. Tính toán kết quả

Nồng độ carbon tetrachloride trong không khí được tính theo công thức:

$$X = \frac{X_0 \cdot V_E \cdot P}{V} \quad (\text{mg/m}^3)$$

Trong đó:

- X: Nồng độ carbon tetrachloride trong không khí (mg/m^3).
- X₀: Nồng độ carbon tetrachloride trong mẫu thử được xác định theo đường chuẩn ($\mu\text{g/L}$).
- V_E: Thể tích phần mẫu thử thu được (dung dịch giải hấp) (L).
- V: Thể tích không khí đã lấy mẫu (L).
- P: Độ tinh khiết của chất chuẩn (%).

Lưu ý: Nồng độ carbon tetrachloride ($\mu\text{g/L}$) trong mẫu thử $X_0 = X_1 + X_2$

Trong đó :

X_1 : Nồng độ carbon tetrachloride trong mẫu thử trong lọ giải hấp phần phía trước của ống hấp phụ ($\mu\text{g/L}$).

X_2 : Nồng độ carbon tetrachloride trong mẫu thử trong lọ giải hấp phần phía sau của ống hấp phụ ($\mu\text{g/L}$).

Trong trường hợp $X_2 > X_1/10$, có thể ống hấp phụ đã bị quá tải và mất mẫu khi lấy mẫu.

Phụ lục 16**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH CHLOR (Cl₂) –
PHƯƠNG PHÁP SO MÀU**

*(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)*

1. Nguyên lý

Không khí có chứa chlor được bơm hút đi qua dung dịch hấp thụ sẽ phản ứng hóa học với chất hấp thụ và bị giữ lại trong đó.

Chlor oxy hoá ortho - toluidin tạo thành một dung dịch màu vàng. Căn cứ vào cường độ màu có thể định lượng chlor bằng phương pháp so màu (bằng mắt thường hoặc so màu bằng quang kế ở bước sóng 620nm). Độ nhạy của phương pháp đạt 0,0003mg chlor.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị, dụng cụ:****a. Quy định chung:**

- Hóa chất theo TCVN 1058 : 1978.
- Nước cất theo TCVN 2117 : 2009.

b. Dụng cụ:

- Máy quang phổ UV-VIS.
- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,01 - 2L/phút.
- Ống hấp thụ 25mL kiểu Gelman.
- Chai đựng dung dịch 1000mL và 500mL.
- Bình nón 200mL.
- Ống nghiệm đường kính 10mm, dài 120mm.
- Bình định mức 100mL.
- Pipet 1mL, chia vạch tới 0,01mL.
- Pipet 3mL, có chia vạch tới 0,05mL.

2.3. Hóa chất và thuốc thử:

2.3.1. Hóa chất:

- Chloramin B ($C_6H_5ClNNaO_2S$).
- Kali iodide (KI).
- Acid acetic (CH_3COOH).
- Natri thiosulfat ($Na_2S_2O_3$).
- Acid hydrochloric (HCl) (d =1,18).
- Acid sulfuric (H_2SO_4) (d = 1,84).
- Tinh bột hoà tan.
- Ortho - toluidin ($CH_3C_6H_4NH_2$).
- Đồng sulfat ($CuSO_4.2H_2O$).
- Kali dichromat ($K_2Cr_2O_7$).

2.3.2. Thuốc thử:

- Dung dịch chuẩn:

Dung dịch chloramin B: Cân 5g chloramin B, hoà tan trong 100mL nước cất. Đựng vào chai nâu và để tủ lạnh.

Chuẩn độ chlor: Cho vào bình nón dung tích 200mL:

- + Dung dịch chloramin B: 10mL.
- + Nước cất: 50mL.
- + Dung dịch KI 10%: 10mL.

Lắc đều, chuẩn độ bằng dung dịch natri thiosulfat 0,1N đến khi có màu vàng nhạt, thêm 3 giọt hồ tinh bột và tiếp tục chuẩn độ đến khi mất màu.

Hàm lượng chlor trong dung dịch được tính bằng: $C = (3,55 \cdot n) / 10$

Trong đó:

- C: Hàm lượng chlor (mg/mL).
- 3,55: Chlor tương ứng 1mL dung dịch natri thiosulfat 0,1N đem chuẩn độ.
- n: Số mL dung dịch natri thiosulfat 0,1N đã dùng.
- 10: Số mL chloramin B cho vào bình nón đem chuẩn độ.



Pha dung dịch chuẩn: Điều chỉnh dung dịch để có 1mL chứa 1mg chlor. Sau đó pha loãng dung dịch đã điều chỉnh để có dung dịch 1mL chứa 0,010mg chlor. Mỗi khi phân tích phải pha và định lượng lại.

- Dung dịch Ortho - toluidin:

* Dung dịch đặc: Cho 0,1g ortho - toluidin và 10mL HCl đặc ($d = 1,18$) vào bình định mức dung tích 100mL. Lắc đều, sau đó thêm nước cất vừa đủ 100mL.

* Dung dịch hấp thụ: Pha loãng dung dịch trên 10 lần.

- Dung dịch đồng sulfat: Cân 1,5g đồng sulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) cho vào bình định mức dung tích 100mL, thêm ít nước cất rồi cho 1 giọt acid sulfuric đặc ($d = 1,84$). Lắc đều, sau đó thêm nước cất vừa đủ 100mL.

- Dung dịch kali dichromat: Cân 0,25g kali dichromat cho vào bình định mức dung tích 100mL, thêm ít nước cất. Lắc cho tan. Thêm nước cất vừa đủ 100mL (dung dịch A). Từ dung dịch A pha thành 2 dung dịch:

+ Dung dịch 1: Từ dung dịch A pha loãng 5 lần.

+ Dung dịch 2: Từ dung dịch A pha loãng 10 lần.

2.4. Các bước tiến hành

a. Lấy mẫu

Cho vào ống hấp thụ Gelman 6mL dung dịch hấp thụ (ortho-toluidin loãng). Hút không khí có chlor đi qua với lưu lượng 0,1L/phút, khi nào dung dịch trong ống có màu vàng thì ngừng lại. Ghi thể tích không khí đã hút.

b. Bảo quản và vận chuyển mẫu

Sau khi lấy mẫu xong, thực hiện phân tích và đọc kết quả ngay với thang mẫu có sẵn (bước c), nếu không mẫu dễ bị mất màu, gây sai số.

c. Cách xác định

Lấy 3mL dung dịch hấp thụ cho vào ống nghiệm cùng cỡ với thang mẫu. Sau đó đem phân tích.

Có 2 cách phân tích:

* **Đo mẫu bằng mắt thường:** So sánh cường độ màu giữa mẫu cần phân tích và thang mẫu nhân tạo. Thang mẫu nhân tạo được chuẩn bị như sau:

Ống số Dung dịch (mL)	Ống số									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dung dịch dichromat 1	0	0,2	0,3	0,6	1,2	2,0	2,8	-	-	-
Dung dịch dichromat 2	-	-	-	-	-	-	-	1,3	2,4	2,7
Dung dịch đồng sulfat	0	0,01	0,02	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
Nước cất	3	2,79	2,68	2,2	1,6	0,8	0,0	1,4	0,3	0,0
Hàm lượng chlor (µg)	0	0,3	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0

Các ống thang mẫu nhân tạo cần được hàn kín và bảo quản chổ tối. Thời gian sử dụng 6 tháng.

* **Xác định bằng quang kế:** Theo cách làm thang mẫu dụng đường chuẩn. Ống phân tích rót vào ống dày 1cm, đem soi ở máy quang phổ UV-VIS ở bước sóng $\lambda = 620\text{nm}$.

Thang mẫu tự nhiên dùng để dụng đường mẫu nếu chọn cách xác định chlor bằng cách soi quang kế.

Lấy 10 ống nghiệm có cỡ bằng nhau, đánh số từ 0 đến 9 rồi tiến hành như sau để pha thang mẫu tự nhiên dụng đường chuẩn:

Ống số Dung dịch (mL)	Ống số									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dung dịch tiêu chuẩn (1mL=0,01mg)	0	0,03	0,05	0,08	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50
Dung dịch hấp thụ	3	2,97	2,95	2,92	2,90	2,85	2,80	2,70	2,60	2,50
Hàm lượng chlor (µg)	0	0,3	0,5	0,8	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0

Để yên 10 phút đem soi máy quang kế, bước sóng 620nm. Dùng ống có chiều dày 1cm. Số liệu thu được dùng để dụng đường chuẩn.

2.5. Tính kết quả

Nồng độ chlor trong không khí tính theo công thức:

$$C = \frac{a \cdot b}{v \cdot V_0}$$

Trong đó:

- C: Nồng độ chlor trong không khí ($\mu\text{g/L}$).
- a: Lượng chlor tương ứng với thang mẫu (nhân tạo) hoặc đường mẫu (μg).
- b: Tổng thể tích dung dịch hấp thụ (mL).
- v: Thể tích dung dịch hấp thụ lấy ra phân tích (mL).
- V_0 : Thể tích không khí lấy mẫu quy về điều kiện tiêu chuẩn (L).

Phụ lục 17**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH CHLOROFORM (CHCl₃) –
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

*(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)*

1. Nguyên lý

Chloroform trong không khí được hấp phụ vào trong ống than hoạt tính. Sau đó mẫu được giải hấp bằng dung môi thích hợp rồi bơm lên hệ thống sắc ký khí theo một chương trình nhiệt độ lò, cột phù hợp. Quá trình rửa giải mẫu phân tích ra khỏi cột tách được phát hiện bằng detector FID, tín hiệu được ghi lại bằng sắc ký đồ. Trên cơ sở độ lớn của diện tích hay chiều cao pic của mẫu thử và chuẩn, thể tích mẫu không khí đã lấy, tính được nồng độ chloroform có trong mẫu khí đem phân tích.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị, dụng cụ:**

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,01 - 0,2L/phút.
- Đầu lấy mẫu (ống than hoạt tính): Dài 7cm, đường kính ngoài (OD) 6mm, đường kính trong (ID) 4mm, hai đầu hàn kín, có chứa hai phần của than hoạt (trước: 100mg; sau: 50mg), ngăn cách bởi một nút xốp urethane 2mm. Một nút bông thủy tinh silylated ở phần đầu trước và nút xốp urethan 3mm ở phần đầu sau. Có thể sử dụng ống bán sẵn.
- Máy sắc ký khí, FID, máy tính và cột sắc ký.
- Lọ 2mL bằng thủy tinh, nút có lót màng ngăn PTFE.
- Bình định mức 10mL.
- Micro pipet 10 μ L tới 1mL, chia vạch tới 0,1 μ L.
- Pipet 1mL với quả bóp pipet.

2.3. Hóa chất và thuốc thử:

- Carbon disulfide (CS₂), tinh khiết phân tích, chất lượng sắc ký.
- Chất phân tích (chất chuẩn chloroform), tinh khiết phân tích.

- Khí nitơ hoặc heli, tinh khiết phân tích.
- Khí hydro, tinh khiết phân tích.
- Không khí, tinh khiết phân tích.

Dung dịch chuẩn chloroform gốc: Hoà tan 100mg của chuẩn chloroform trong carbon disulfide, định mức đến 100mL để thành hỗn hợp 1000mg/L.

- Dung dịch chuẩn chloroform nồng độ trung gian: Pha loãng 1mL dung dịch chuẩn chloroform gốc thành 100mL bằng carbon disulfide: 10mg/L, bảo quản trong tủ lạnh 4 - 8°C. Từ dung dịch này pha loãng thành các dung dịch có nồng độ thấp để lập đường chuẩn. Chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn trước khi phân tích có các nồng độ 10; 20; 50; 100; 150; 200µg/L.

Chú ý: Carbon disulfide là chất độc hại và nguy cơ cháy nổ. Các thao tác thực hiện trong tủ hút.

2.4. Các bước tiến hành

2.4.1. Lấy mẫu

- Bè các đầu của ống lấy mẫu ngay trước khi lấy mẫu, cắm vào ống mềm và nối ống với máy lấy mẫu.
- Lấy mẫu ở lưu lượng 0,01 - 0,2L/phút, tổng thể tích lấy mẫu là 1 - 50L.
- Đậy nắp ống lấy mẫu bằng nắp nhựa và đóng gói để vận chuyển.

2.4.2. Điều kiện sắc ký

- Nhiệt độ buồng bơm mẫu: 200°C.
- Nhiệt độ detector: 250°C.
- Nhiệt độ cột tách: Nhiệt độ ban đầu 35°C giữ trong 3 phút, sau đó tăng dần tới 150°C với tốc độ tăng 8°C/phút và giữ trong 1 phút.
- Thể tích bơm mẫu: 1µL.
- Lưu lượng khí mang (He): 2,6mL/phút.
- Cột mao quản, silica nung chảy fim mỏng 1,80µm diphenyl/ dimethyl polysiloxan, Rtx® -502.2 kích thước 30m x 0.32mm ID hoặc tương đương.
- Giải hấp: 1mL CS₂, để 30 phút.

2.4.3. Xây dựng đường chuẩn

Dung dịch chuẩn chloroform trong CS₂.

Dụng cụ chuẩn chloroform cần phân tích bằng cách bơm dây dung dịch chuẩn chloroform nồng độ trung gian trong CS₂ đã chuẩn bị lên máy GC/FID với các thông số kỹ thuật (2.4.2).

Dựa vào nồng độ chuẩn và diện tích pic (hoặc chiều cao pic) của chuẩn Chloroform, xác định được phương trình hồi quy $y = ax + b$ và hệ số tương quan r (giữa nồng độ chuẩn và diện tích pic chuẩn).

2.4.4. Phân tích mẫu

Chuyển phần than hoạt tính ở phần trước và phần sau trong ống than hoạt tính dùng để lấy mẫu vào lọ 2mL riêng. Nút bông thủy tinh nên để cả vào trong lọ chứa phần hấp phụ phía trước. Bỏ nút bông thủy tinh và nút xốp phía sau ống. Thêm 1mL (V_E) carbon disulfide vào mỗi lọ. Để giải hấp ít nhất 30 phút - thỉnh thoảng khuấy trộn. Sau đó bơm mẫu trên GC/FID.

2.5. Tính toán kết quả

Nồng độ chloroform trong không khí được tính theo công thức:

$$X = \frac{X_0 \cdot V_E \cdot P}{V} \quad (\text{mg/m}^3)$$

Trong đó:

- X: Nồng độ chloroform trong không khí (mg/m³).
- X₀: Nồng độ chloroform trong mẫu thử được xác định theo đường chuẩn (µg/L).
- V_E: Thể tích phần mẫu thử thu được (dung dịch giải hấp) (L).
- V: Thể tích không khí đã lấy mẫu (L).
- P: Là độ tinh khiết của chất chuẩn, tính bằng phần trăm (%).

Lưu ý: Nồng độ chloroform (µg/L). Trong mẫu thử $X_0 = X_1 + X_2$

Trong đó :

X₁: Nồng độ chloroform trong mẫu thử trong lọ giải hấp phần phía trước của ống hấp phụ (µg/L).

X₂: Nồng độ chloroform trong mẫu thử trong lọ giải hấp phần phía sau của ống hấp phụ (µg/L).

Trong trường hợp $X_2 > X_1/10$, thông báo rằng ống hấp thụ đã bị quá tải và có thể xảy ra mất mẫu khi lấy mẫu.

Phụ lục 18**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH CHROMI (III) (DẠNG HỢP CHẤT) (Cr^{3+}) –
PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ (AAS)**

(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)

1. Nguyên lý

Dưới năng lượng của hỗn hợp khí không khí và acetylen, các ion Cr^{3+} được nguyên tử hóa và hấp thụ ánh sáng đơn sắc do đèn chromi phát ra ở bước sóng nhất định. Tỷ lệ hàm lượng Cr^{3+} trong mẫu và độ hấp thụ quang trong vùng tuyến tính sẽ cho phép tính toán kết quả phân tích.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị, dụng cụ:**

- Bình định mức 10mL, 100mL.
- Pipet 1mL, 5mL, 10mL.
- Ống đong 1L.
- Lọ thủy tinh 2mL.
- Cân phân tích, độ chính xác 0,1mg.
- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử.
- Máy lấy mẫu, lưu lượng 1 – 3L/phút.

2.3. Hóa chất và thuốc thử:

- HNO_3 , tinh khiết phân tích.
- HCl , tinh khiết phân tích.
- Giấy lọc ester cellulose (lỗ lọc 0,8 μm).
- Khí acetylen, cấp độ tinh khiết.
- Nước cất.
- Dung dịch chuẩn gốc Cr^{3+} .

2.4. Các bước tiến hành**2.4.1. Lấy mẫu**

Lắp giấy lọc vào đầu casset, nối với máy lấy mẫu. Lấy mẫu không khí với lưu lượng 1 – 3L/ phút, thể tích không khí lấy mẫu 10 – 1000L.

2.4.2. Chuẩn bị mẫu

- Mở casset và chuyển giấy lọc có chứa mẫu cần phân tích vào một chén chịu nhiệt. Thêm 3mL dung dịch HCl đặc đun ở nhiệt độ 140°C cho đến khi thể tích còn 0,5mL. Thêm tiếp 3mL dung dịch HCl đặc và lặp lại như lần một.

- Thêm 3mL dung dịch HNO₃ đặc, đun ở nhiệt độ 140°C cho đến khi thể tích còn 0,5mL. Thêm tiếp 3mL dung dịch HNO₃ đặc và lặp lại như lần một.

- Làm lạnh dung dịch đến thể tích 1mL HNO₃.

- Chuyển dung dịch sang ống đong và định mức bằng nước cất với thể tích 15mL.

2.4.3. Lập đường chuẩn

Lập đường chuẩn ít nhất 6 điểm, với hàm lượng dao động trong khoảng từ 0 – 1000µg (0 – 200µg/mẫu) trong bình định mức 100mL bằng dung dịch HNO₃ 5%. Làm mẫu trắng.

2.4.4. Phân tích

Mẫu cần phân tích và mẫu chuẩn đem phân tích trên máy AAS với bước sóng là 357,9nm.

Dung dịch phân tích trên máy là HNO₃ 5%.

2.5. Tính toán kết quả

Nồng độ chromi (III) dạng hợp chất được tính theo công thức:

$$C = \frac{M}{V}$$

Trong đó:

- C: Nồng độ chromi (III) dạng hợp chất được xác định theo đường chuẩn (mg/m³).

- M: Hàm lượng chromi (III) dạng hợp chất có trong mẫu (mg).

- V: Thể tích không khí lấy mẫu (m³).

Phụ lục 19**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH CHROMI (VI) (DẠNG HÒA TAN TRONG NƯỚC, Cr⁺⁶) - PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ ION**

(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019 của Bộ trưởng Bộ Y tế)

1. Nguyên lý

Lấy mẫu chromi (VI) (dạng tan được trong nước) trong không khí bằng bộ lọc polyvinyl chloride (PVC), màng lọc polyvinyl chloride có cỡ lỗ lọc 5,0µm và đường kính 37mm đặt trong casset polystyren giữ màng lọc. Sau đó chiết 5mL dung dịch hỗn hợp NaOH 2%/Na₂CO₃ 3%, pha loãng mẫu tới nồng độ thích hợp, bằng dung dịch chiết xuất, làm nóng tới gần nhiệt độ sôi (100°C tới 115°C) để hòa tan, làm mát, pha loãng với nước cất tới thể tích phù hợp, thêm dung dịch mẫu thử và mẫu chuẩn vào hệ thống sắc ký ion với cột sắc ký ion, detector UV ở bước sóng 340 nm, thực hiện quá trình sắc ký trên cột sắc ký ion thu được sắc ký đồ với các giá trị chiều cao hoặc diện tích pic của mẫu thử và mẫu chuẩn. Dựa vào chiều cao pic đo được của mẫu thử, các mẫu chuẩn, các mẫu trắng, thể tích không khí của mẫu thử, tính được nồng độ chromi (VI) (dạng tan được trong nước) trong thể tích mẫu không khí đã lấy.

2. Phương pháp

2.1. Loại mẫu: Khí.

2.2. Thiết bị, dụng cụ:

- Đầu lấy mẫu: Bộ màng lọc polyvinyl chloride (PVC), cỡ lỗ lọc 5,0µm, đường kính 37mm, casset polystyren giữ màng lọc.

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 1 - 4L/phút.

- Lọ đựng mẫu thủy tinh 20mL với nắp xoáy có lót màng ngăn PTFE**.

- Kẹp phi kim loại.

- Găng tay polypropylen hoặc cao su.

- Máy sắc ký lỏng gồm modul tiêm mẫu tự động; bơm; cột bảo vệ NG1 hoặc tương đương; cột tách HPLC - AS7, 4 x 250mm hoặc tương đương; hệ thống cung cấp thuốc thử sau cột, 2,2m ống tuýp PEEK™ loop trộn/phản ứng với 1m chìm trong bể nước ở 32°C ± 3°C; và detector UV.

- Thiết bị lọc, bộ lọc khóa hãm PTFE luer-lock/Xy lanh.

- Cốc, borosilicate, 50mL**.
- Kính đồng hồ**.
- Bình định mức 25, 100 và 1000mL**.
- Lò nhiệt ở 100°C, không vượt quá 115°C.

Lưu ý: Bếp tấm nóng có thể được sử dụng. Bể lắc siêu âm có thể được sử dụng thay cho lò nhiệt hoặc bếp tấm nóng.

- Micropipet 10 μ L tới 0,5mL.
- Pipet TD 5mL**.
- Chất làm lạnh đã đóng gói.

Ghi chú: (**) Cần làm sạch với HNO₃ : H₂O với tỷ lệ 1:1 và rửa sạch trước khi sử dụng.

2.3. Hóa chất và thuốc thử:

- Acid sulfuric (H₂SO₄) đặc (98% kl/kl).
- Amoni hydroxide (NH₄OH) đặc (28%).
- Amoni sulfat monohydrat (NH₄)₂SO₄, cấp thuốc thử.
- Natri carbonat (NaCO₃) khan.
- Natri hydroxide (NaOH), cấp thuốc thử.
- Methanol (CH₃OH), cấp HPLC.
- 1,5-Diphenylcarbazine (C₁₃H₁₄N₄O), cấp thuốc thử.
- Kali dichromat (K₂Cr₂O₇) hoặc kali chromat (K₂CrO₄)*. Sấy khô ở 100°C và bảo quản trong bình hút ẩm.

- Thuốc thử dẫn xuất hóa sau cột: dung dịch diphenylcarbazine. Hòa tan 500mg 1,5-diphenylcarbazine trong 100mL methanol cấp HPLC. Trong khi khuấy, thêm 500mL nước chứa 28mL acid sulfuric đặc. Pha loãng bằng nước đến vừa đủ 1L. Thuốc thử này ổn định cho 4 - 5 ngày. Chuẩn bị với số lượng 1L như cần thiết.

- Chuẩn Cr(VI) 1000 μ g/mL. Hòa tan 2,829g kali dichromat trong nước khử ion tới một lít, hoặc sử dụng dung dịch bán sẵn (Có thể dùng 3,731g K₂CrO₄)

- Dung dịch chuẩn gốc 1,0µg/mL: Pha loãng chuẩn Cr (VI) 1000µg/mL với nước khử ion theo tỷ lệ 1:1000 .

- Dung dịch chiết xuất màng lọc, NaOH 2% / Na₂CO₃ 3%. Hòa tan 20g NaOH và 30g Na₂CO₃ trong nước khử ion để làm tới một lít dung dịch.

- Dung dịch rửa giải (pha động) amoni sulfat 250mM/amoni hydroxide 200mM. Hòa tan 33g amoni sulfat trong 500mL nước cất và thêm 6,5mL amoni hydroxide đặc, pha loãng tới một lít bằng nước cất và trộn đều.

- Nitơ, đã tinh khiết.

* **Lưu ý:** Nhiều hợp chất chromat là chất nguy hại, amoni hydroxide là chất kích ứng hô hấp, methanol là chất dễ cháy và độc hại, các acid và bazơ đặc đều độc hại và ăn mòn vì vậy các thao tác với các chất trên nên được thực hiện trong tủ hút.

2.4. Các bước tiến hành

2.4.1. Lấy mẫu, bảo quản và vận chuyển mẫu

- Lấy mẫu ở lưu lượng 1 - 4L/phút, tổng thể tích lấy mẫu 1L - 400L Không lấy mẫu vượt quá 1mg trên màng lọc.

- Màng lọc được đặt trong casset khi vận chuyển. Khi xử lý màng lọc, phải đeo găng và dùng kẹp phi kim loại.

2.4.2. Điều kiện phân tích

- Kỹ thuật: Sắc ký ion (IC) với dẫn xuất hóa sau cột và detector UV.

- Chất phân tích: CrO₄⁻² – diphenylcarbazide (DPC) phức hợp.

- Chiết xuất: 5mL dung dịch hỗn hợp NaOH 2% - NaCO₃ 3%. Pha loãng tới 25mL sau khi gia nhiệt.

- Thể tích tiêm: 100µL.

- Cột: cột bảo vệ Dionex NG1 Guard, cột tách HPIC-AS7 hoặc tương đương.

- Pha động: (NH₄)SO₄ 250mM / NHOH 100mM.

- Lưu lượng 1,0mL/phút; cột sau (post column) 0,7mL/phút.

- Thuốc thử post-column: DPC 2,0mM + MeOH 10% +H₂SO₄ 1N.

- Detector: 340nm.

- Chuẩn: Dung dịch chuẩn K₂Cr₂O₇ trong đệm NaOH - Na₂CO₃.

- Giới hạn: 0,05 tới 20 μ g mỗi mẫu.
- Giới hạn phát hiện ước tính: 0,02 μ g mỗi mẫu.
- Độ chính xác (Šr): 0,015; 0,5 tới 5 μ g/mẫu.

2.4.3. Chuẩn bị mẫu thử

- Đeo găng tay nhựa loại dùng một lần (để tránh nhiễm bẩn mẫu). Dùng panh gấp màng lọc PVC vào một cốc 50mL, và thêm 5,0mL dịch chiết màng lọc, NaOH 2% / Na₂CO₃ 3%. Bắt đầu làm mẫu trắng tại thời điểm này.

Chú ý 1: Nếu có lượng đáng kể Cr [III] trong các mẫu thì (a) đuổi khí dung dịch chiết natri hydroxide/natri carbonat bằng bọt nitơ trong 5 phút trước khi tiến hành hoặc (b) dùng thuốc thử để kết tủa.

Chú ý 2: Nếu chỉ quan tâm đến chromat hòa tan, sử dụng đệm amoni sulfat ở dung dịch chiết carbonat.

- Đậy cốc thủy tinh bằng một tấm kính và đun nóng đến gần điểm sôi (100 - 115°C) trên bếp, thỉnh thoảng lắc trong 45 phút. Không đun sôi dung dịch. Không để các dung dịch bay hơi đến khô vì hexavalent chromi có thể bị mất do phản ứng với các màng lọc PVC và/hoặc các thành phần aerosol lẫn trong mẫu. Dấu hiệu cho thấy hexavalent chromi bị mất là màng lọc PVC có màu nâu .

Lưu ý: Có thể dùng bếp phẳng hoặc bể lắc siêu âm để xử lý mẫu.

a. Làm nguội dung dịch và chuyển về với lượng nước cất trắng vào bình định mức 25mL. Làm đầy đến vạch thể tích với nước cất.

Lưu ý: Nếu dung dịch đục, lọc một phần nổi thông qua một bộ lọc khóa hãm PTFE luer-lock gắn liền với một Xy lanh.

b. Chuyển một phần nổi của dung dịch tới các lọ thích hợp cho bộ phận tiêm mẫu tự động của máy sắc ký và phân tích.

2.4.4. Chuẩn hoá và kiểm soát chất lượng

- Các dung dịch chuẩn K₂Cr₂O₇ trong đệm NaOH - Na₂CO₃.

- Chuẩn hóa hàng ngày với ít nhất 6 chuẩn làm việc chuẩn. Chuyển 5mL dung dịch chiết xuất cho mỗi một loạt bình định mức thể tích 25mL. Dùng pipet hút thể tích đã biết (0 - 5mL) của dung dịch chuẩn gốc (1,0 μ g/mL) vào các bình định mức. Đối với chuẩn cao hơn, dùng pipet hút 10 - 20 μ L của

chuẩn gốc đặc 1000µg/mL và đưa vào bình định mức 25mL pha loãng với nước cất. Những chuẩn làm việc này chứa 0 - 20µg Cr(VI) mỗi mẫu.

- Phân tích các chuẩn làm việc cùng với mẫu thử, mẫu trắng.
- Chuẩn bị một đồ thị chuẩn (đáp ứng của thiết bị với µg Cr(VI)).

2.4.5. Đo trên máy

- Đặt bước sóng trên detector tới 450nm.
- Đặt chế độ máy sắc ký lỏng với khuyến cáo của nhà sản xuất thiết bị và các tham số trong mục 2.4.2. Điều kiện phân tích.

Với lưu lượng pha động là 1,0mL/phút. Lưu lượng thuốc thử chảy sau cột 0,7mL/phút và một ống sau cột 2,2m, thời gian lưu dẫn xuất khoảng 3,7 - 4,7 phút.

- Tiêm một dung dịch mẫu thử (ví dụ 100µL) vào máy sắc ký và đo chiều cao pic. Nếu chiều cao pic vượt quá giới hạn đường chuẩn tuyến tính, pha loãng với dung dịch rửa giải, phân tích lại và áp dụng hệ số pha loãng phù hợp trong tính toán.

Chú ý: Nếu đáp ứng thiết bị cho các mẫu thử cao hơn so với chuẩn, pha loãng bằng cách sử dụng độ pha loãng dung dịch chiết : nước với tỷ lệ 1:5 để duy trì một cường độ ion không đổi; lặp lại các phân tích và nhân nồng độ đã đo bằng hệ số pha loãng thích hợp. Ngoài ra, tiêm một thể tích nhỏ hơn và nhân bởi hệ số thích hợp.

- Sau khi phân tích xong, xả toàn bộ hệ thống với nước ASTM Type II trong ít nhất một giờ tại 1,0mL/phút. với tất cả các cột trên dòng. Tháo các cột và tiếp tục xả nước cho thêm hai giờ. Đẩy qua bộ phận tiêm mẫu tự động với một vài lần tiêm nước.

2.5. Tính toán kết quả

- Từ đồ thị chuẩn, xác định khối lượng của Cr(VI) trong mỗi mẫu thử, W (µg), và trong trung bình mẫu trắng, B (µg).

- Tính nồng độ, C (mg/m³), của Cr(VI) trong thể tích không khí đã lấy mẫu, V (L):

$$C = \frac{W - B}{V}, \text{ mg/m}^3$$

Trong đó:

C: Nồng độ Cr(VI) trong không khí (mg/m^3).

W: Khối lượng Cr(VI) trong mẫu thử (μg).

B: Khối lượng Cr(VI) trung bình trong mẫu trắng (μg).

V: Thể tích không khí đã lấy mẫu (L).

Phụ lục 20

**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH CHROMI (VI) OXIDE (CrO₃) –
PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG**

*(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)*

1. Nguyên tắc

Chromi (VI) oxide (CrO₃) tác dụng với dung dịch diphenyl carbazide trong cồn sẽ có màu hồng. Áp dụng phương pháp so màu với thang mẫu để định lượng chromi (VI) oxide (CrO₃) trong không khí. Nếu trong 10mL dung dịch phân tích có 1mg sắt, có dưới 0,8mg molybden thì không trở ngại cho phản ứng.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị**

- Ống hấp thụ.
- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,01 - 2L/phút.
- Ống so màu.
- Máy UV-VIS có bước sóng $\lambda = 540\text{nm}$.
- Pipet 1mL, 5mL, 10mL.
- Bình định mức 50mL, 100mL.

2.3. Thuốc thử

- Dung dịch diphenyl carbazide: Cân 1g diphenyl carbazide cho vào bình cầu 250mL, thêm 20mL acid acetic tinh khiết, rồi thêm cồn 90° cho đủ 250mL.

- Dung dịch tiêu chuẩn chromi (VI) oxide (CrO₃): Cân chính xác 0,147g kali chromat đã sấy khô ở 130°C trong 2 giờ, cho vào bình cầu 100mL. Thêm nước cất vừa đủ 100mL (1mL dung dịch này tương đương với 1mg CrO₃). Pha loãng dung dịch này ra làm 100 lần để có dung dịch 1mL tương đương với 0,01mg CrO₃.

2.4. Kỹ thuật lấy mẫu

Hai ống hấp thụ mắc nối tiếp nhau và mắc vào ống than hoạt trước khi lắp vào máy lấy mẫu. Mỗi ống hấp thụ cho vào 20mL nước cất. Bật máy lấy mẫu với lưu lượng 0,3L/phút. Thể tích không khí lấy mẫu 50 – 80L.

2.5. Phân tích

Lấy 5mL dung dịch đã hấp thụ CrO₃ cho vào ống so màu theo bảng sau:

Ống số	0	1	2	3	4	5	6	7
Dung dịch tiêu chuẩn CrO ₃	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Nước cất	5	4,95	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5	4,4
Dung dịch diphenyl carbazide	1	1	1	1	1	1	1	1
Hàm lượng CrO ₃ (µg)	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0

Lắc đều, để 20 phút sau. So màu với ống phân tích.

2.6. Tính toán kết quả

Nồng độ CrO₃ trong không khí tính theo công thức:

$$C = \frac{a \cdot b}{v \cdot V_0}$$

Trong đó:

- C: Nồng độ CrO₃ trong không khí (mg/L).
- a: Hàm lượng CrO₃ trong ống phân tích (mg).
- b: Tổng dung dịch hấp thụ lấy ra phân tích (mL).
- v: Dung dịch hấp thụ lấy ra phân tích (mL).
- V₀: Thể tích không khí lấy mẫu quy về điều kiện tiêu chuẩn (L).

Phụ lục 21

**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH COBALT (Co) VÀ HỢP CHẤT –
PHƯƠNG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ**

(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)

1. Nguyên lý

Lấy mẫu cobalt và hợp chất trong không khí bằng màng lọc ester cellulose. Sau đó phá huỷ mẫu bằng hỗn hợp nước cường toan (3 thể tích HCl đặc với 1 thể tích HNO₃ đặc) có gia nhiệt ở 140°C tới gần khô, pha loãng mẫu tới nồng độ thích hợp bằng HNO₃ 5%, đo trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, ngọn lửa không khí - acetylen, với đèn catot rỗng cobalt, ở bước sóng 240,7nm, song song đo mẫu chuẩn và mẫu trắng. Dựa vào độ hấp thụ đo được của mẫu thử, các mẫu chuẩn, các mẫu trắng, thể tích không khí của mẫu thử và mẫu trắng, tính được nồng độ cobalt trong thể tích mẫu không khí đã lấy.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị, dụng cụ:**

- Đầu lấy mẫu: Màng lọc ester cellulose cỡ lỗ 0,8µm, đường kính 37mm, casset có vòng kẹp màng lọc.
- Máy lấy mẫu, lưu lượng 1 - 3L/phút..
- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử với một đầu đốt không khí - acetylen, đèn catot rỗng cobalt.
- Các đồng hồ điều chỉnh 2 tầng, cho không khí và acetylen.
- Các cốc Philips 125mL, hoặc cốc Griffin, 50mL, với các nắp kính đồng hồ*.
- Bình định mức 10 và 100mL*.
- Micropipet 5 đến 60µL*.
- Bếp tấm nóng, nhiệt độ bề mặt 140°C.

Ghi chú: (*): Cần được làm sạch với acid nitric đặc và rửa kỹ với nước cất hoặc nước khử ion trước khi sử dụng.



2.3. Hoá chất, thuốc thử:

- Acid nitric (HNO_3) đặc.
 - Acid hydrochloric (HCl) đặc.
 - Nước cường toan: Trộn đều 3 thể tích HCl đặc với 1 thể tích HNO_3 đặc.
 - Acid nitric (HNO_3) 5% (kl/tt). Thêm 50mL HNO_3 đặc vào nước, hoà loãng tới 1L.
 - Dung dịch chuẩn gốc, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Co. Có thể dùng chuẩn gốc thương mại hoặc hoà tan 1,000g cobalt kim loại chuẩn trong thể tích tối thiểu nước cường toan. Pha loãng tới 1L với HNO_3 5%.
 - Không khí đã nén, lọc.
 - Acetylen ($\text{CH} \equiv \text{CH}$).
- Chú ý:* Thực hiện phá mẫu acid trong tủ hút.

2.4. Các bước tiến hành:**2.4.1. Lấy mẫu**

- Lấy mẫu ở lưu lượng 1 - 3L/phút, tổng thể tích lấy mẫu 30 - 1500L. Không được quá tải bộ lọc, khoảng 2mg bụi.

2.4.2. Điều kiện phân tích

- Kỹ thuật: Quang phổ hấp thụ nguyên tử, ngọn lửa.
- Chất phân tích: Cobalt.
- Tro hoá: Cho mẫu vào chén (bát) sứ, cho tiếp 3mL nước cường toan đun nóng đến 140°C, cho tiếp 6mL HNO_3 đặc duy trì nhiệt độ 140°C; để mẫu trong 30 phút ở nhiệt độ phòng; Đun nóng đến 140°C tới gần khô.
- Dung dịch cuối: 10mL HNO_3 5%.
- Ngọn lửa: Không khí – acetylen, oxy hoá.
- Bước sóng: 240,7nm.
- Hiệu chỉnh đường nền: Đèn D_2 hoặc H_2 .
- Chuẩn: Co^{2+} trong HNO_3 5%.
- Giới hạn: 3 – 90 μg mỗi mẫu.
- Giới hạn phát hiện ước tính: 0,6 μg mỗi mẫu.



- Độ chính xác (Šr): 0,02.

2.4.3. Chuẩn bị mẫu thử

- Mở các vòng kẹp giấy lọc của casset và chuyển mẫu thử và mẫu trắng vào các cốc sạch.

- Thêm 3mL nước cường toan, đậy với một tấm kính, để ở nhiệt độ phòng 30 phút. Bắt đầu xử lý mẫu trắng, thuốc thử ở thời điểm này.

- Làm nóng trên bếp (140°C) cho đến khi hầu hết acid đã bốc hơi (còn lại khoảng 0,5mL).

- Nhắc lại 3 lần sử dụng 3mL HNO₃ đặc mỗi lần. Để lại khoảng 1mL dung dịch sau khi đã phá huỷ mẫu cuối cùng.

- Để nguội các cốc. Tháo bỏ các nắp kính và rửa vào cốc với HNO₃ 5%.

- Chuyển lượng dung dịch vào bình định mức 10mL.

- Pha loãng tới vạch với HNO₃ 5%.

2.4.4. Hiệu chuẩn và kiểm soát chất lượng

- Dung dịch chuẩn Co²⁺ trong HNO₃ 5%.

- Chuẩn hàng ngày với ít nhất 6 chuẩn làm việc. Thêm các lượng đã biết, bao gồm các giới hạn của mẫu (0 - 60µg Co mỗi mẫu) dung dịch chuẩn gốc vào bình định mức 10mL với HNO₃ 5%.

- Phân tích các chuẩn làm việc cùng với mẫu trắng và mẫu thử.

- Chuẩn bị đồ thị chuẩn độ hấp thụ so với với nồng độ dung dịch (µg/mL).

- Hút một chuẩn cho mỗi 10 mẫu thử để kiểm tra độ trôi thiết bị.

- Kiểm tra độ thu hồi với ít nhất 1 mẫu trắng spike (có đỉnh nhọn) mỗi lô 10 mẫu thử.

- Thường xuyên sử dụng phương pháp thêm chuẩn để kiểm tra nhiều.

2.4.5. Đo trên máy

- Đặt chế độ máy quang phổ phù hợp với khuyến cáo của nhà sản xuất và các điều kiện trong mục 2.4.2. Điều kiện phân tích.

- Hút chuẩn và mẫu. Ghi độ hấp thụ máy đang đọc.

Chú ý: Nếu giá trị độ hấp thụ của mẫu thử vượt quá khoảng tuyến tính của các dung dịch chuẩn, tiến hành pha loãng dung dịch mẫu thử bằng dung dịch HCl 0,5N, phân tích lại và nhân với độ pha loãng khi tính toán kết quả.

2.5. Tính toán kết quả:

- Sử dụng độ hấp thụ đã đo, tính toán nồng độ dung dịch tương ứng ($\mu\text{g/mL}$) của cobalt trong mẫu thử (C_s) và trung bình trong mẫu trắng (C_b), từ đồ thị chuẩn.

- Sử dụng thể tích dung dịch (mL) của mẫu thử (V_s), và mẫu trắng phương tiện (V_b), tính toán nồng độ, C (mg/m^3), của cobalt trong thể tích mẫu không khí đã lấy, V (L).

$$C = \frac{(C_s \cdot V_s - C_b \cdot V_b)}{V} \quad (\text{mg/m}^3)$$

Trong đó:

C : Nồng độ cobalt trong không khí (mg/m^3).

C_s : Nồng độ cobalt trong mẫu thử ($\mu\text{g/mL}$).

C_b : Nồng độ cobalt trung bình trong mẫu trắng ($\mu\text{g/mL}$).

V_s : Thể tích dung dịch của mẫu thử (mL).

V_b : Thể tích dung dịch của mẫu trắng (mL).

V : Thể tích không khí đã lấy mẫu (m^3).

Phụ lục 22**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH DICHLOROMETHAN (CH₂Cl₂) –****PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019 của Bộ trưởng Bộ Y tế)

1. Nguyên lý

Dichloromethan trong không khí được hấp phụ vào trong tuýp hấp phụ than hoạt. Sau đó mẫu được giải hấp bằng dung môi thích hợp rồi bơm lên hệ thống sắc ký khí theo một chương trình nhiệt độ lò cột phù hợp. Quá trình rửa giải mẫu phân tích ra khỏi cột tách được phát hiện bằng detector FID, tín hiệu được ghi lại bằng sắc ký đồ. Trên cơ sở độ lớn của diện tích hay chiều cao pic của mẫu thử và chuẩn, thể tích mẫu không khí đã lấy, tính được nồng độ dichloromethan có trong mẫu khí đem phân tích.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị, dụng cụ:**

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,01 - 0,2L/phút.
- Đầu lấy mẫu (ống than hoạt tính): Dài 7cm, đường kính ngoài (OD) 6mm, đường kính trong (ID) 4mm, hai đầu hàn kín, có chứa hai phần của than hoạt (trước: 100mg; sau: 50mg), ngăn cách bởi một nút xốp urethane 2mm. Một nút bông thủy tinh silylated ở phần đầu trước và nút xốp urethan 3mm ở phần đầu sau. Có thể sử dụng ống bán sẵn.

- Máy sắc ký khí, FID, máy tính và cột sắc ký.
- Lọ 2mL bằng thủy tinh, nắp ép có lót màng ngăn PTFE.
- Bình định mức 10mL.
- Micro pipet 10 μ L tới 1mL, chia vạch tới 0,1 μ L.
- Pipet 1mL với quả bóp pipet.

2.3. Hóa chất và thuốc thử:

- Methyl acetat (CH₃COOCH₃), tinh khiết phân tích.
- Carbon disulfide (CS₂), tinh khiết phân tích.



- Khí heli tinh khiết.
- Khí hydro, tinh khiết.
- Decan, tinh khiết phân tích; hoặc chuẩn nội phù hợp khác.
- Không khí đã nén, lọc , nén.

Chú ý đặc biệt: Carbon disulfide độc hại có nguy cơ cháy nổ. Dichloromethan là một chất gây ung thư. Thao tác với các chất này trong tủ hút.

2.4. Các bước tiến hành

2.4.1. Lấy mẫu

- Bỏ các đầu của ống lấy mẫu ngay trước khi lấy mẫu, cắm vào ống mềm và nối với máy lấy mẫu.
- Lấy mẫu ở lưu lượng 0,01 - 0,2L/phút, tổng thể tích lấy mẫu 0,5 – 2,5L.

2.4.2. Điều kiện sắc ký

- Nhiệt độ buồng bơm mẫu: 250°C.
- Nhiệt độ detector: 300°C.
- Nhiệt độ cột tách: Nhiệt độ ban đầu 80°C, sau đó tăng dần tới 150°C với tốc độ tăng 10°C/phút và giữ trong 1phút.
- Thể tích bơm mẫu: 1µL.
- Lưu lượng khí mang (He): 2,4mL/phút.
- Cột mao quản, kích thước 30m x 0,32mm ID, phim polyethylen glycol 0,25µm, Stabilwax, hoặc tương đương.
- Giải hấp: 1mL CS₂.

2.4.3. Xây dựng đường chuẩn và kiểm soát chất lượng

- Chuẩn hóa bằng dung dịch dichloromethan trong CS₂.
- Chuẩn hàng ngày với ít nhất sáu nồng độ chuẩn làm việc trên giới hạn quan tâm. Ba chuẩn (trong mức nhân đôi) nên được phủ giới hạn từ LOD tới LOQ.

a. Thêm một lượng đã biết của chuẩn dichloromethan vào CS₂ trong bình định mức 10mL và pha loãng tới vạch.

Lưu ý: Chuẩn nội như 2-butanol hoặc hexan có thể được thêm vào CS₂.

- b. Phân tích song song với mẫu thử và mẫu trắng.
- c. Chuẩn bị đồ thị chuẩn (của diện tích hoặc chiều cao pic với lượng μg dichloromethan).
 - Xác định hiệu quả giải hấp (DE) ít nhất một lần cho mỗi lô ống than hoạt được sử dụng cho lấy mẫu trong giới hạn chuẩn. Chuẩn bị ba ống lấy mẫu tại mỗi nồng độ trong 6 mức chuẩn, cộng với ba mẫu trắng.
 - a. Chuyển và tháo bỏ phần chất hấp phụ phía sau của ống lấy mẫu và mẫu trắng.
 - b. Tiêm một lượng đã biết của chất chuẩn dichloromethan, trực tiếp lên phần chất hấp thụ phía trước của mỗi tuýp than hoạt bằng Xy lanh microlit.
 - c. Để các ống cân bằng không khí trong vài phút, sau đó đậy nút các đầu ống và để yên qua đêm.
 - d. Giải hấp các mẫu và phân tích cùng với các chuẩn và mẫu trắng.
 - e. Chuẩn bị đồ thị của DE (hiệu quả giải hấp) với μg dichloromethan đã thu hồi.
 - Phân tích 3 mẫu mù spikes kiểm soát chất lượng và 3 mẫu phân tích spikes để đảm bảo rằng đồ thị chuẩn và đồ thị hiệu quả giải hấp ở trong kiểm soát.

2.4.4. Phân tích mẫu

- Đặt các phần hấp phụ phía trước (bao gồm cả nút bông thủy tinh) và phía sau của mỗi ống lấy mẫu trong các lọ riêng biệt. Tháo bỏ các nút xốp.
- Thêm 1,0mL dung môi giải hấp CS₂ tới mỗi lọ và gắn nắp kẹp các lọ.

Lưu ý: Nhiệt đáng kể được tạo ra khi các dung dịch giải hấp được thêm vào than hoạt. Để giảm thiểu mất mẫu, làm lạnh dung dịch giải hấp trước khi thêm vào than hoạt.

- Để 30 phút, thỉnh thoảng lắc để giải hấp.
- Đặt chế độ máy sắc ký khí như mục 2.4.2. *Điều kiện sắc ký.* Tiêm 1 μL phần mẫu thử bằng tay, sử dụng kỹ thuật đẩy dung môi hoặc với tiêm mẫu tự động.

Chú ý: Nếu diện tích pic vượt trên giới hạn tuyến tính của các chuẩn làm việc, pha loãng, phân tích lại và áp dụng hệ số pha loãng trong tính toán.

- Đo diện tích pic.

2.5. Tính toán kết quả

- Xác định khối lượng, μg (đã hiệu chỉnh xác định hiệu quả giải hấp) của dichloromethan đã tìm được trong phần hấp phụ phía trước ống mẫu (W_t) và phía sau ống mẫu (W_b) và trung bình phần hấp phụ mẫu trắng phía trước ống (B_t) và phía sau ống (B_b).

Ghi chú: Nếu $W_b > W_t/10$, thông báo rằng có sự quá tải ống lấy mẫu và có thể mất mẫu.

Tính nồng độ C của dichloromethan trong thể tích không khí đã lấy mẫu, V (L):

$$C = \frac{(W_t + W_b - B_t - B_b)}{V}, \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

Trong đó:

C: Nồng độ dichloromethan trong không khí (mg/m^3).

W_t : Khối lượng của dichloromethan trong phần hấp phụ trước ống mẫu thử (μg).

W_b : Khối lượng của dichloromethan trong phần hấp phụ sau ống mẫu thử (μg).

B_t : Khối lượng trung bình của dichloromethan trong phần hấp phụ mẫu trắng trước ống (μg).

B_b : Khối lượng trung bình của dichloromethan trong phần hấp phụ mẫu trắng sau ống (μg).

V: Thể tích không khí lấy mẫu (L).

Phụ lục 23**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH ĐỒNG VÀ HỢP CHẤT (DẠNG BỤI) -
PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ**

*(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)*

1. Nguyên lý

Lấy mẫu bụi đồng trong không khí bằng màng lọc cellulose ester, kích thước lỗ lọc 0,8 μ m, đường kính 37mm. Sau đó phá huỷ mẫu bằng acid nitric đặc và acid hydrochloric đặc. Đo trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, ngọn lửa không khí - acetylen, ở bước sóng 324,7nm, song song đo mẫu chuẩn và mẫu trắng. Dựa vào độ hấp thụ đo được của mẫu thử, các mẫu chuẩn, các mẫu trắng, thể tích không khí của mẫu thử và mẫu trắng, tính được nồng độ đồng trong thể tích mẫu không khí đã lấy.

2. Phương pháp

2.1. Loại mẫu: Khí.

2.2. Thiết bị, dụng cụ

- Đầu lấy mẫu: Màng lọc ester cellulose, kích thước lỗ lọc 0,8 μ m, đường kính 37mm, được giữ trong đầu lấy mẫu.

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 1 - 3L/phút.

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử với đầu đốt không khí - acetylen, đèn catot rỗng Cu, van điều chỉnh 2 giai đoạn cho không khí - acetylen.

- Cốc Beakers, Philips hoặc Griffin các loại có nắp đậy và các tấm đậy kiểu mặt kính đồng hồ.

- Bình định mức các loại.

- Pipet các loại.

- Thiết bị có bề mặt tạo nhiệt độ 140°C và 400°C.

2.3. Hóa chất và thuốc thử

- Acid nitric đặc (HNO₃), loại tinh khiết.

- Acid hydrochloric đặc (HCl), loại tinh khiết.

- Dung dịch HCl 0,5N: Thêm từ từ 41,5mL acid hydrochloric đặc vào bình định mức 1L đã có nước cất hai lần rồi cho thêm nước cất hai lần đến vạch định mức.

- Dung dịch chuẩn gốc 1000 μ g/mL. Có thể dùng dung dịch chuẩn gốc thương mại hoặc hoà tan 1g đồng trong một lượng thể tích tối thiểu (1:1) HNO₃ rồi định mức tới 1L bằng dung dịch HCl 0,5N.

- Nước cất hai lần hoặc nước đã khử ion.

- Không khí đã được lọc sạch.

- Khí acetylen.

2.4. Các bước tiến hành

2.4.1. Lấy mẫu

- Lấy mẫu ở lưu lượng 1 - 3L/phút, tổng thể tích lấy mẫu 50 - 1500L. Lượng mẫu lấy không vượt quá 2mg bụi để tránh quá tải của màng lọc.

2.4.2. Điều kiện phân tích

- Kỹ thuật: Quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa.

- Chất phân tích: Đồng.

- Tro hoá: 6mL HNO₃ đậm đặc, đun ở 140°C; 6mL HCl đặc, đun ở 400°C.

- Dung dịch cuối: Định mức đến 25mL bằng dung dịch HCl 0,5N.

- Ngọn lửa: Không khí - acetylen hoặc ngọn lửa oxy hóa.

- Bước sóng: 324,7nm.

- Chuẩn: Dung dịch chuẩn Cu²⁺ trong HCl 0,5N.

- Khoảng đo: 5 - 125 μ g mỗi mẫu.

- Giới hạn phát hiện ước tính: 0,05 μ g mỗi mẫu.

- Độ chính xác (Šr): 0,03.

2.4.3. Chuẩn bị mẫu thử

- Mở đầu lấy mẫu, chuyển màng lọc của mẫu thử và mẫu trắng vào các cốc sạch.

- Thêm 6mL HNO₃ đặc và đậy cốc bằng nắp đậy kiểu mặt kính đồng hồ. Đặt trên tấm nhiệt hoặc bề mặt nóng rồi gia nhiệt đến 140°C cho đến khi

thể tích giảm còn khoảng 0,5mL. Lặp lại như vậy nhiều hơn 2 lần với 2mL HNO₃ đặc mỗi lần.

- Thêm 2mL HCl đặc và đậy cốc bằng nắp đậy kiểu mặt kính đồng hồ. Đặt trên tấm nhiệt hoặc bề mặt nóng rồi gia nhiệt đến 400°C cho đến khi thể tích giảm còn khoảng 0,5mL. Lặp lại như vậy nhiều hơn 2 lần với 2mL HCl đặc mỗi lần. Không được để dung dịch bị cạn.

- Để nguội rồi thêm 10mL nước cất hai lần.

- Chuyển dung dịch vào bình rồi định mức 25mL bằng nước cất hai lần.

2.4.4. Hiệu chuẩn và kiểm soát chất lượng

- Hiệu chuẩn hàng ngày với ít nhất 6 dung dịch chuẩn công tác.

- Phân tích các chuẩn công tác cùng với mẫu trắng và mẫu thử.

- Lập đường chuẩn giữa độ hấp thụ với với nồng độ dung dịch ($\mu\text{g/mL}$).

- Phân tích một chuẩn sau mỗi 10 mẫu thử để kiểm tra thiết bị.

- Kiểm tra độ thu hồi phân tích với ít nhất 1 mẫu trắng có thêm chuẩn cho mỗi 10 mẫu thử.

- Thường xuyên sử dụng phương pháp thêm chuẩn để kiểm tra nhiều.

2.4.5. Đo trên máy

- Cài đặt chế độ hoạt động của máy quang phổ theo yêu cầu của nhà sản xuất và theo như mục 2.4.2 nêu trên.

- Phân tích mẫu chuẩn, mẫu thử và mẫu trắng. Ghi lại giá trị độ hấp thụ do máy đọc được.

Chú ý: Nếu giá trị độ hấp thụ của mẫu thử vượt quá khoảng tuyến tính của các dung dịch chuẩn, tiến hành pha loãng dung dịch mẫu thử bằng dung dịch HCl 0,5N, phân tích lại và nhân với độ pha loãng khi tính toán kết quả.

2.5. Tính toán kết quả:

- Sử dụng độ hấp thụ đã đo, tính toán nồng độ dung dịch tương ứng của đồng trong mẫu thử C_s ($\mu\text{g/mL}$) và giá trị trung bình của mẫu trắng C_b ($\mu\text{g/mL}$) từ đường chuẩn.

- Sử dụng thể tích dung dịch của mẫu thử V_s (mL) và thể tích mẫu trắng V_b (mL), tính toán nồng độ C (mg/m^3), của đồng trong thể tích không khí đã lấy mẫu V (L):

$$C = \frac{(C_s.V_s - C_b.V_b)}{V} \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

Trong đó:

C: Nồng độ đồng trong không khí (mg/m³).

C_s: Nồng độ đồng trong mẫu thử (µg/mL).

C_b: Nồng độ đồng trung bình trong mẫu trắng (µg/mL).

V_s: Thể tích dung dịch mẫu thử (mL).

V_b: Thể tích dung dịch mẫu trắng (mL).

V: Thể tích không khí lấy mẫu (L).



Phụ lục 24

**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH ĐỒNG VÀ HỢP CHẤT (DẠNG HƠI, KHÓI) –
PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ**

(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)

1. Nguyên lý

Lấy mẫu đồng (dạng hơi, khói) trong không khí bằng màng lọc ester cellulose, kích thước lỗ lọc 0,8 μ m, đường kính 37mm. Sau đó tách khói, bụi. Phá huỷ mẫu bằng HNO₃ đặc có gia nhiệt ở 140°C tới gần khô, xử lý tiếp mẫu bằng HCl đặc ở nhiệt độ 400°C đến gần khô, pha loãng mẫu tới nồng độ thích hợp bằng nước cất, đo trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, ngọn lửa không khí - acetylen, với đèn catot rỗng đồng, ở bước sóng 324,7nm, song song đo mẫu chuẩn và mẫu trắng. Dựa vào độ hấp thụ đo được của mẫu thử, các mẫu chuẩn, các mẫu trắng, thể tích không khí của mẫu thử và mẫu trắng, tính được nồng độ đồng trong thể tích mẫu không khí đã lấy.

2. Phương pháp

2.1. Loại mẫu: Khí.

2.2. Thiết bị, dụng cụ:

- Đầu lấy mẫu: màng lọc ester cellulose cỡ lỗ 0,8 μ m, đường kính 37mm đặt trong casset.

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 1 - 3L/phút.

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử với một đầu đốt không khí - acetylen, đèn catot rỗng đồng và các đồng hồ điều chỉnh, 2 tầng, cho không khí và acetylen.

- Các cốc 125mL, hoặc cốc Griffin, 50mL, với các nắp kính đồng hồ*.

- Bình định mức 25mL*.

- Pipet định mức đã phân loại, như cần thiết*.

- Bếp tám nóng, nhiệt độ bề mặt 140°C và 400°C.

- Thiết bị cho các bước tách khói/bụi:

+ Bộ lọc màng ester cellulose, 47mm, kích thước lỗ 0,3 μ m (Millipore PHWP hoặc tương đương);

- + Bộ lọc màng ester cellulose, 47mm, kích thước lỗ 5 μ m (Millipore SMWP hoặc tương đương);
- + Dụng cụ lọc (Gelman No. 1107 hoặc tương đương).

* Tất cả đồ thủy tinh được làm sạch với acid nitric đặc và rửa kỹ với nước cất hoặc nước khử ion trước khi sử dụng.

2.3. Hóa chất và thuốc thử:

- Acid nitric (HNO₃) đặc.
- Acid hydrochloric (HCl) đặc.
- Acid hydrochloric 0,5N: Thêm 41,4mL HCl đặc vào nước, pha loãng tới 1L.
- Dung dịch chuẩn gốc Cu, 1000 μ g/mL, có thể dùng chuẩn bán sẵn hoặc hoà tan 1,000g Cu kim loại chuẩn trong thể tích tối thiểu của dung dịch HNO₃ (1:1). Pha loãng tới 1L với HCl 0,5N.

- Nước cất đã khử ion.
- Không khí đã nén, lọc.
- Acetylen.

Chú ý đặc biệt: Thực hiện tất cả các phá mẫu acid trong một tủ hút.

2.4. Các bước tiến hành

2.4.1. Lấy mẫu

- Lấy mẫu ở lưu lượng 1 - 3L/phút, tổng thể tích lấy mẫu 50 - 1500L.

2.4.2. Điều kiện phân tích

- Kỹ thuật: Quang phổ hấp thụ nguyên tử, ngọn lửa.
- Chất phân tích: Đồng.
- Tro hoá: 6mL HNO₃ đặc, 140°C; 6mL HCl đặc, 400°C .
- Dung dịch cuối: 25mL HCl 0,5N.
- Ngọn lửa: không khí – acetylen, oxy hoá.
- Bước sóng: 324,7nm.
- Hiệu chỉnh đường nền: không yêu cầu.
- Chuẩn: Dung dịch chuẩn Cu²⁺ trong HCl 0,5N.



- Giới hạn: 5 – 125µg mỗi mẫu..
- Giới hạn phát hiện ước tính: 0,05µg mỗi mẫu..
- Độ chính xác (Šr): 0,03..

2.4.3. Chuẩn bị mẫu thử

- Tách khói /bụi.
 - + Sử dụng kẹp, làm ướt trước màng lọc ester cellulose 47mm, kích thước lỗ 0,3µm bằng cách đặt nó trên bề mặt của nước cất, tháo bộ lọc, rút bỏ nước dư và gắn trên các phin lọc.
 - + Chuyển lọc mẫu từ các ngăn đựng màng lọc casset tới bộ lọc, đặt đồng tâm trên đỉnh của màng lọc 47mm có khói tích tụ.
 - + Lọc chân không để các bộ lọc 37mm ướt nhẹ, độ ẩm giữ lại trên bộ lọc 47mm, điều này cũng đảm bảo việc loại bỏ các bong bóng không khí giữa các màng lọc.
 - + Khi thấy các mẫu khói có bóng khí, hút chân không từ 10 đến 15PSIG (69-103kPa), xả chân không để loại bóng khí.
 - + Đặt một màng lọc ester cellulose 47mm, kích thước lỗ lọc 5 micromet trên bề mặt của nước cất để làm ướt, loại bỏ nước dư thừa bằng cách thấm với khăn giấy và đặt nó đồng tâm trên đỉnh của bộ lọc 37mm, ép bề mặt của bộ lọc phía trên đỉnh với một khăn giấy sạch để đảm bảo không có bong bóng không khí giữa các bộ lọc.
 - + Gắn kết các phần trên của đơn vị lọc, thêm 5mL nước cất, và hút chân không để rút nước qua các bộ lọc, lặp lại với 5mL nước một lần nữa; đôn các bộ lọc chứa các hợp chất đồng hòa tan trong một cốc thủy tinh sạch; bắt đầu làm mẫu trắng thuốc thử vào thời điểm này.
 - + Chuyển tất cả các bộ lọc vào một cốc thủy tinh sạch.

Chú ý: Cứ 3 mẫu cần 1 mẫu trắng.

- Thêm 6mL HNO₃ đặc, đậy với một tấm kính và làm nóng trên tấm nóng (140°C) cho đến khi thể tích giảm xuống xấp xỉ 0,5mL, lặp lại hơn 2 lần sử dụng 2mL HNO₃ đặc mỗi lần.

- Thêm 2ml HCl đặc, đậy với một tấm kính, làm nóng trên bếp (400°C) cho đến khi thể tích giảm xuống còn khoảng 0,5mL; lặp lại hai lần, sử dụng 2mL HCl đặc; không được để các dung dịch khô ở bất kỳ thời điểm nào.

- Làm mát dung dịch và thêm 10mL nước cất.
- Chuyển lượng dung dịch vào bình định mức 25mL, pha loãng tới thể tích với nước cất.

2.4.4. Hiệu chuẩn và kiểm soát chất lượng

- Dung dịch chuẩn Cu^{2+} trong HCl 0,5N.
- Chuẩn hàng ngày với ít nhất 6 chuẩn làm việc, thêm các lượng đã biết, bao gồm các giới hạn của mẫu 0 - 125 μ g Cu mỗi mẫu, của dung dịch chuẩn gốc vào bình định mức 25mL và pha loãng tới thể tích với HCl 0,5N.
- Phân tích các chuẩn làm việc cùng với các mẫu trắng và mẫu thử.
- Chuẩn bị đồ thị chuẩn bằng cách vẽ độ hấp thụ so với với nồng độ dung dịch (μ g/mL).
- Hút một chuẩn cho mỗi 10 mẫu thử để kiểm tra độ trôi thiết bị.
- Kiểm tra độ thu hồi phân tích với ít nhất 1 mẫu trắng (có đỉnh nhọn) mỗi 10 mẫu thử.
- Thỉnh thoảng sử dụng phương pháp bổ sung chuẩn để kiểm tra nhiều.

2.4.5. Đo trên máy

- Đặt chế độ máy quang phổ phù hợp với khuyến cáo của nhà sản xuất và các điều kiện trong mục 2.4.2. Điều kiện phân tích.
- Hút chuẩn, mẫu thử và mẫu trắng, ghi độ hấp thụ máy đang đọc.

Chú ý: Nếu giá trị độ hấp thụ của mẫu thử vượt quá khoảng tuyến tính của các dung dịch chuẩn, tiến hành pha loãng dung dịch mẫu thử bằng dung dịch HCl 0,5N, phân tích lại và nhân với độ pha loãng khi tính toán kết quả.

2.5. Tính toán kết quả:

- Sử dụng độ hấp thụ đã đo, tính toán nồng độ tương ứng (μ g/mL) của đồng trong mẫu thử (C_s) và trung bình trong mẫu trắng (C_b), từ đồ thị chuẩn.
- Sử dụng thể tích dung dịch (mL) của mẫu thử (V_s), và mẫu trắng phương tiện (V_b), tính toán nồng độ đồng, C (mg/m^3), trong thể tích mẫu không khí đã lấy, V (L).

$$C = \frac{(C_s \cdot V_s - C_b \cdot V_b)}{V} \quad (mg/m^3)$$

Trong đó:

C: Nồng độ đồng trong không khí (mg/m^3).

C_s : Nồng độ đồng trong mẫu thử ($\mu\text{g}/\text{mL}$).

C_b : Nồng độ đồng trung bình trong mẫu trắng ($\mu\text{g}/\text{mL}$).

V_s : Thể tích dung dịch mẫu thử (mL).

V_b : Thể tích dung dịch mẫu trắng (mL).

V: Thể tích không khí lấy mẫu (L).

Phụ lục 25

**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH ETHANOL (CH₃CH₂OH) –
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ**

(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)

1. Nguyên lý

Ethanol trong không khí được hấp phụ vào trong ống than hoạt tính. Sau đó mẫu được giải hấp bằng dung môi thích hợp rồi bơm lên hệ thống sắc ký khí theo một chương trình nhiệt độ lò cột phù hợp. Quá trình rửa giải mẫu phân tích ra khỏi cột tách được phát hiện bằng detector FID, tín hiệu được ghi lại bằng sắc ký đồ. Trên cơ sở độ lớn của diện tích hay chiều cao pic của mẫu thử và chuẩn, thể tích mẫu không khí đã lấy, tính được nồng độ ethanol có trong mẫu khí đem phân tích.

2. Phương pháp

2.1. Loại mẫu: Khí.

2.2. Thiết bị, dụng cụ:

- Máy lấy mẫu, lưu lượng 0,01 - 0,2L/phút.
- Đầu lấy mẫu (ống than hoạt tính): Dài 7cm, đường kính ngoài (OD) 6mm, đường kính trong (ID) 4mm, hai đầu hàn kín, có chứa hai phần than hoạt (trước: 100mg; sau: 50mg) ngăn cách bởi một nút xốp urethane 2mm. Một nút bông thủy tinh silylated ở phần đầu và nút xốp urethane 3mm ở phần đầu sau của ống than. Các ống này có bán sẵn.
- Chất làm lạnh, đã đóng túi (Băng xanh, hoặc tương đương).
- Máy sắc ký khí, FID, máy tính và cột sắc ký.
- Lọ 2mL bằng thủy tinh, nắp ép và có lót PTFE.
- Xy lanh 10 μ L chia vạch tới 0,1 μ L.
- Bình định mức 10mL.

2.3. Hóa chất và thuốc thử:

- Dung dịch ngâm rửa: Carbon disulfide tinh khiết phân tích, cấp sắc ký với 2-butanol 1% (tt/tt) và n-undecan 0,2% (tt/tt), ethyl benzen 0,1% (tt/tt), hoặc chuẩn nội thích hợp khác.

- Chất phân tích (chất chuẩn ethanol), tinh khiết phân tích.
- Khí nitơ, tinh khiết.
- Khí hydro, tinh khiết.
- Không khí đã nén, lọc.

Chú ý: Carbon disulfide là chất độc hại và nguy cơ cháy nổ nên mọi thao tác liên quan được làm trong tủ hút.

2.4. Các bước tiến hành

2.4.1. Lấy mẫu

- Bề các đầu của ống lấy mẫu ngay trước khi lấy mẫu, cắm vào ống mềm nối với máy lấy mẫu.
- Lấy mẫu ở lưu lượng 0,01 - 0,2L/phút, tổng thể tích lấy mẫu 0,1 - 1L.
- Đậy nắp của ống lấy mẫu với các nút chất dẻo và đóng gói an toàn để vận chuyển.

2.4.2. Điều kiện sắc ký:

- Máy sắc ký khí, FID.
- Nhiệt độ buồng bơm mẫu: 200°C.
- Nhiệt độ detector: 250 - 300°C.
- Nhiệt độ cột: 65 – 70°C.
- Thể tích bơm mẫu: 5µL.
- Lưu lượng khí mang (N₂ hoặc He): 30mL/phút.
- Cột thủy tinh, kích thước 2m x 4mm ID, Carbowax 1500 0,2% trên Carbopack C 60/80 hoặc tương đương.
- Giải hấp: 1mL 2-butanol 1% trong CS₂.

2.4.3. Xây dựng đường chuẩn và kiểm soát chất lượng

- Chuẩn ethanol trong chất rửa giải CS₂ (chuẩn nội tùy chọn).
- Chuẩn hàng ngày với ít nhất sáu nồng độ chuẩn làm việc bao phủ phạm vi của mẫu thử.

a. Thêm một lượng đã biết của chất phân tích (chất chuẩn ethanol) để rửa giải vào bình định mức 10mL và pha loãng tới vạch.

b. Phân tích cùng với mẫu thử và mẫu trắng.

c. Chuẩn bị đồ thị chuẩn (tỉ lệ diện tích pic của chất phân tích với diện tích pic của chuẩn nội với lượng mg chất phân tích).

- Xác định hiệu quả giải hấp (DE) ít nhất một lần cho mỗi lô than hoạt được sử dụng cho lấy mẫu trong giới hạn chuẩn. Cứ 5 nồng độ, chuẩn bị ba ống và ba mẫu trắng.

a. Chuyển và tháo bỏ phần hấp phụ phía sau của ống lấy mẫu trắng.

b. Tiêm một lượng đã biết của chất phân tích trực tiếp lên phần chất hấp thụ phía trước với một Xy lanh microlit.

c. Đậy mũ ống, để yên qua đêm.

d. Giải hấp và phân tích song song với chuẩn làm việc.

e. Chuẩn bị đồ thị của DE (hiệu quả giải hấp) với mg chất phân tích đã thu hồi.

- Phân tích 3 mẫu mù spikes kiểm soát chất lượng và 3 mẫu phân tích spikes để đảm bảo rằng đồ thị chuẩn và đồ thị hiệu quả giải hấp ở trong kiểm soát.

2.4.4. Phân tích mẫu

- Chuyển phần chất hấp phụ ở phần trước và phần sau trong ống than hoạt tính dùng để lấy mẫu vào lọ riêng biệt. Bỏ nút len thủy tinh và nút xốp.

- Thêm 1mL chất rửa giải (carbon disulfide) vào mỗi lọ. Gắn nắp kẹp tới mỗi lọ.

- Để yên 30 phút với thỉnh thoảng lắc khuấy trộn. Sau đó bơm mẫu trên GC/FID.

- Đặt chế độ máy sắc ký khí như mục 2.4.2. *Điều kiện sắc ký*. Tiêm mẫu chất lỏng bằng tay sử dụng kỹ thuật đẩy dung môi hoặc bằng tiêm mẫu tự động.

Chú ý: Nếu diện tích pic vượt trên giới hạn tuyến tính của các chuẩn làm việc, pha loãng với chất rửa giải CS₂, phân tích lại và áp dụng hệ số pha loãng trong tính toán.

- Đo diện tích pic. Chia diện tích pic của chất phân tích với diện tích pic của chuẩn nội trên cùng một sắc ký đồ.

2.5. Tính toán kết quả

- Xác định khối lượng, mg (đã hiệu chỉnh xác định hiệu quả giải hấp) của ethanol đã tìm được trong phần hấp phụ phía trước ống mẫu (W_t) và phía sau ống mẫu (W_b) và trung bình phần hấp phụ mẫu trắng phương tiện phía trước ống (B_t) và phía sau ống (B_b).

Ghi chú: Nếu $W_b > W_t/10$, thông báo rằng có sự quá tải ống lấy mẫu và có thể mất mẫu.

Tính nồng độ, C, của ethanol trong thể tích không khí đã lấy mẫu, V (L):

$$C = \frac{(W_t + W_b - B_t - B_b) \cdot 103}{V}, \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

Trong đó:

C: Nồng độ ethanol trong không khí (mg/m^3).

W_t : Khối lượng của ethanol trong phần hấp phụ phía trước ống mẫu (μg).

W_b : Khối lượng của ethanol trong phần hấp phụ phía sau ống mẫu (μg).

B_t : Khối lượng trung bình của ethanol trong phần hấp phụ mẫu trắng phía trước ống (μg).

B_b : Khối lượng trung bình của ethanol trong phần hấp phụ mẫu trắng phía sau ống (μg).

V: Thể tích không khí lấy mẫu (L).

Phụ lục 26

**KỸ THUẬT XÁC ĐỊNH FLUORIDE (F⁻) –
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ ION**

*(Ban hành kèm theo QCVN 03 :2019/BYT ngày 10 tháng 6 năm 2019
của Bộ trưởng Bộ Y tế)*

1. Nguyên lý

Lấy mẫu fluoride (F⁻) trong không khí bằng dung dịch hấp thụ NaOH 0,1N. Sau đó xử lý để được dung dịch có nồng độ ion F⁻ thích hợp. Tiêm dung dịch mẫu thử và mẫu chuẩn vào hệ thống sắc ký ion, với detector độ dẫn, thực hiện quá trình sắc ký trên cột trao đổi ion thu được sắc ký đồ với các giá trị chiều cao hoặc diện tích pic của mẫu thử và mẫu chuẩn. Dựa vào chiều cao pic hoặc diện tích pic đo được của mẫu thử, các mẫu chuẩn, các mẫu trắng, thể tích không khí của mẫu thử, tính được nồng độ fluoride (F⁻) trong thể tích mẫu không khí đã lấy.

2. Phương pháp**2.1. Loại mẫu:** Khí.**2.2. Thiết bị, dụng cụ:**

- Đầu lấy mẫu: Ống hấp thụ chứa 15mL dung dịch NaOH 0,1N.
- Máy lấy mẫu, lưu lượng 1 - 2L/phút.
- Máy sắc ký ion, với tiền cột (50mm x 4,0mm), cột trao đổi ion (200mm x 4,0mm), cột ức chế (4mm) và detector độ dẫn và đã nối tới đơn vị xử lý dữ liệu.
- Bể siêu âm.
- Lọ chất dẻo tro hoá học 10mL, với nắp xoáy.
- Bình định mức 25 tới 1000mL.
- Pipet 50 -10000µl.
- Cốc 25 – 100mL.
- Máy lọc với phễu lọc.
- Đầu lọc dùng một lần, cellulosic, cỡ lỗ 0,45µm.
- Cartridge nhựa acid sulfonic nền styren.



- Hệ thống cấp nước tinh khiết, để chuẩn bị nước khử ion điện trở suất lớn hơn hoặc tương đương 18MΩ-cm.

- Chai polyethylen 100mL.

- Xy lanh chất dẻo 5mL và/hoặc 10mL.

- Hộp đầu lọc xy lanh, với màng lọc polytetrafluoroethylen (PTFE) cỡ lỗ lọc 0,8µm.

- Xy lanh 50µL với kim tiêm 60mm x 0,6mm.

- Các lọ của module tiêm mẫu tự động polypropylen, dung tích 0,75mL

2.3. Hoá chất, thuốc thử:

- Nước khử ion (DI), điện trở suất $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$.

- NaOH 0,1N.

- Natri carbonat (Na_2CO_3), khan, tinh khiết phân tích.

- Natri hydrocarbonat (NaHCO_3), cấp độ phân tích ACS.

- Dung dịch chuẩn fluoride (F^-), 1000mg/L.

- Dung dịch chuẩn gốc, 100mg/L (như anion). Đặt một phần 10mL dung dịch chuẩn fluorid vào bình định mức 100mL, pha loãng đến vạch với nước khử ion và trộn đều. Dung dịch ổn định ít nhất 4 tuần ở nhiệt độ phòng.

Chú ý: Acid, HF là chất ăn mòn với da, mắt và màng nhày. HF phá huỷ dụng cụ thủy tinh nên dùng dụng cụ phòng thí nghiệm bằng chất dẻo. Mang găng tay, áo choàng phòng thí nghiệm và kính an toàn trong khi xử lý. Bắt buộc acid cho thêm vào nước (không thêm nước vào acid) để tránh phản ứng tỏa nhiệt dữ dội.

2.4. Các bước tiến hành:

2.4.1. Lấy mẫu, bảo quản và vận chuyển mẫu

- Lấy mẫu ở lưu lượng 1 - 2L/phút, tổng thể tích lấy mẫu 15 - 1000L.

- Giữ lạnh tất cả các mẫu thử nếu bảo quản qua đêm (hoặc lâu hơn) trước khi vận chuyển đến phòng thí nghiệm.

- Phân tích mẫu trong vòng 2 tuần sau lấy mẫu. Các mẫu có thể được bảo quản ở nhiệt độ phòng trong một tuần; để lưu trữ lâu hơn, giữ lạnh mẫu (4 - 8°C).

2.4.2. Điều kiện phân tích

- Kỹ thuật: Sắc ký ion (IC), với detector độ dẫn.
- Chất phân tích: Ion fluorid (F^-).
- Chiết xuất: Dung dịch nước natri carbonat/ natri hydrocarbonat.
- Thể tích tiêm: 50 μ L.
- Rửa giải: Na_2CO_3 8 mM / $NaHCO_3$ 1mM, tốc độ dòng 1,0mL/phút.
- Cột: Tiền cột, cột trao đổi ion và cột ức chế.
- Giới hạn chuẩn: F^- ; 0,4 – 8,0mg/L.
- Giới hạn phát hiện ước tính: 0,1mg/L/0,009 mg/m³ (thể tích không khí 120L, như F^-).
- Độ chính xác (Šr): Fluoride, 0033; HF, 0,056.

2.4.3. Chuẩn bị mẫu thử

- Chuyển các bình mẫu từ nơi bảo quản và mang tới nhiệt độ phòng.
- Lắc siêu âm các mẫu trong bể lắc siêu âm ít nhất 15 phút và cho phép tới nguội ít nhất 30 phút.
- Sử dụng xy lanh 5 hoặc 10mL, lọc từng dịch chiết mẫu thử qua màng lọc PTFE và cartridge nhựa acid sulfonic nền styren (theo hướng dẫn của nhà sản xuất), bỏ 2mL đầu tiên và chuyển dung dịch còn lại vào trong bình chất dẻo sạch.

2.4.4. Chuẩn hoá và kiểm soát chất lượng

- Pha loãng dung dịch chuẩn gốc trong dung dịch rửa giải, chuẩn bị các dung dịch chuẩn làm việc chuẩn hoá bao phủ phạm vi khoảng 0,4 đến 8 μ L của fluorid. Bảo quản các chuẩn làm việc trong chai polyethylen đã đậy kín. Chuẩn bị các chuẩn làm việc mới 2 tuần một lần.
- Hiệu chuẩn sắc ký ion ít nhất 6 chuẩn làm việc chuẩn hoá bao phủ phạm vi (ít nhất) 0,4 đến 8 μ L của fluoride mỗi mẫu bằng sự chuẩn bị đồ thị chuẩn của chiều cao pic anion (mm hoặc μ S) so với nồng độ (μ g/mL).
- Phân tích các chuẩn làm việc cùng với mẫu thử, mẫu trắng thuốc thử và mẫu trắng hiện trường ở tần suất ít nhất 1 lần cho mỗi 20 mẫu thử (tối thiểu 3 mẫu trắng của mỗi mẫu thử). Bộ lọc cellulose nitrat giải thích sự thay đổi các giá trị mẫu trắng phụ thuộc theo lô, do đó hiệu chỉnh mẫu trắng là cần thiết.

2.4.5. Đo trên máy

- Đặt chế độ máy sắc ký ion với tốc độ dòng rửa giải đã khuyến cáo (ví dụ: 1,0mL/phút hoặc áp suất 13MPa), và các điều kiện khác như đã được xác định bởi nhà sản xuất thiết bị.

- Tiêm một dung dịch mẫu thử (ví dụ 50µL) vào máy sắc ký và đo chiều cao pic của fluoride. Nếu chiều cao pic vượt quá giới hạn đường chuẩn tuyến tính, pha loãng với dung dịch rửa giải, phân tích lại và áp dụng hệ số pha loãng phù hợp trong tính toán.

2.5. Tính toán kết quả:

- Tính nồng độ khối lượng của fluoride (F⁻), C (mg/m³), trong thể tích không khí đã lấy mẫu, V(L)

$$C = \left\{ \frac{(C_1 \cdot V_1 \cdot F_d) - (C_o \cdot V_o)}{V \cdot \eta} \right\} \cdot F_c$$

Trong đó:

- C: Nồng độ fluoride (F⁻) trong không khí (mg/m³).
- C: Nồng độ trung bình của fluoride dung dịch kiểm tra mẫu trắng hiện trường (µg/mL).
- C₁: Nồng độ của fluorid dung dịch kiểm tra mẫu thử (µg/mL).
- V: Thể tích của mẫu không khí (L).
- V_o: Thể tích của dung dịch kiểm tra mẫu trắng hiện trường (mL).
- V₁: Thể tích của dung dịch kiểm tra mẫu thử (mL).
- F_d: Hệ số pha loãng cho mỗi dung dịch mẫu thử kiểm tra.
- F_c = 1,053: Hệ số chuyển đổi để chuyển từ fluoride sang nồng độ HF (nếu có).
- η: độ phục hồi.

Độ phục hồi của HF do tác dụng của độ ẩm tương đối (RH) lớn hơn 60 % có thể được tính như sau:

$$\eta = \frac{[226,5 - (2,0914 \cdot RH)]}{100}$$