

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9465:2012

ASTM D 5839–96

Xuất bản lần 1

**CHẤT THẢI RẮN – PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH
NGUYÊN TỐ Ở LƯỢNG VẾT CỦA NHIÊN LIỆU THẢI NGUY HẠI
BẰNG PHỔ HUỖNH QUANG TÁN XẠ NĂNG LƯỢNG TIA X**

*Standard test method for trace element analysis of hazardous waste fuel by
energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

HÀ NỘI – 2012

Lời nói đầu

TCVN 9465:2012 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 5839–96 *Standard test method for trace element analysis of hazardous waste fuel by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry* đã được rà soát năm 2006 và không thay đổi về nội dung kỹ thuật với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 5839–96 thuộc bản quyền ASTM quốc tế;

TCVN 9465:2012 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 200 *Chất thải rắn* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Chất thải rắn – Phương pháp phân tích nguyên tố ở lượng vết của nhiên liệu thải nguy hại bằng phổ huỳnh quang tán xạ năng lượng tia X

Standard test method for trace element analysis of hazardous waste fuel by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp để xác định nguyên tố có nồng độ lượng vết bằng phổ huỳnh quang tán xạ năng lượng tia X (EDXRF) trong nhiên liệu thải nguy hại thể lỏng (LHWF) điển hình sử dụng trong các lò công nghiệp.

1.2 Phương pháp này đã áp dụng thành công đối với nhiều mẫu LHWF để xác định các nguyên tố Ag, As, Ba, Br, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, và Tl có trong các hỗn hợp của dung môi, dầu, sơn và bột màu.

1.3 Phương pháp này có thể áp dụng cho các nguyên tố khác không nêu ở trên và áp dụng cho các phép phân tích kim loại ở lượng vết trong các chất lỏng hữu cơ khác, ngoài các chất lỏng đã sử dụng như LHWF.

1.4 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị trong ngoặc đơn dùng để tham khảo.

1.5 Tiêu chuẩn này không đề cập đến các quy tắc an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm lập ra các quy định thích hợp về an toàn và sức khoẻ, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng các giới hạn quy định trước khi sử dụng.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

ASTM C 982, *Guide for selecting components for energy-dispersive X-ray fluorescence (XRF) systems* (Hướng dẫn lựa chọn các bộ phận cấu thành cho các hệ thống huỳnh quang tán xạ năng lượng tia X)

3 Tóm tắt phương pháp

3.1 Một phần mẫu định lượng được chuyển vào đĩa sứ và đặt lên bếp điện làm bay hơi. Mẫu được đun trong khoảng từ 15 min đến 30 min ở nhiệt độ không quá 105 °C để làm bay hơi các thành phần dễ bay hơi. Đĩa được lấy ra khỏi bếp điện và để nguội. Trộn bột grafit với mẫu đã làm bay hơi cho đến khi được một hỗn hợp bột nhão đồng nhất và ghi lại khối lượng cân của mẫu này. Mẫu đã trộn này được đưa vào cốc đựng mẫu dùng một lần và đặt trong máy quang phổ tia X để phân tích.

3.2 Các vạch phổ tia X phát xạ K sử dụng cho các nguyên tố Ag, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Sb, và Se.

3.3 Các vạch phổ tia X phát xạ L sử dụng cho các nguyên tố Hg, Pb, và Tl.

4 Ý nghĩa và ứng dụng

Phương pháp phân tích nguyên tố ở lượng vết này là quy định và yêu cầu đặc trưng của quá trình đối với các cơ sở sử dụng LHWf. Với việc tiêu chuẩn hóa thiết bị, cài đặt và kiểm soát chất lượng thích hợp, phương pháp này cung cấp cho người sử dụng một phương pháp chính xác, nhanh để xác định các nguyên tố ở lượng vết.

5 Cản trở

5.1 Chồng phổ

5.1.1 Mẫu có chứa hỗn hợp các nguyên tố thường thể hiện vạch phát xạ tia X chồng lên nhau. Các loại detector Si (Li) hiện đại thường cung cấp độ phân giải đủ để giảm thiểu các hiệu ứng chồng phổ đối với kết quả phân tích LHWf. Trong trường hợp khi có sự chồng vạch phát xạ, các phương pháp giải chấp phổ sẽ tách cường độ phát xạ vạch chất phân tích đã hiệu chỉnh. Bảng 1 đưa ra các vạch chồng phổ quan trọng quan sát được đối với các nguyên tố phân tích trong LHWf. Tham khảo các khuyến nghị của nhà sản xuất EDXRF về giải chấp phổ vạch phát xạ.

CHÚ THÍCH 1: Bảng 1 không liệt kê tất cả các nhiễu. Phân tích các mẫu LHWf có thể có các nhiễu vạch phát xạ không đề cập đến. Tham khảo các khuyến nghị của nhà sản xuất về phương pháp giải chấp tối ưu.

Bảng 1 – Vạch nhiễu quang phổ phát xạ thông thường của phân tích LHWf

Nguyên tố	Vạch xác định	Nhiễu phổ
As	K α , K β	Pb L α , Hg L β , Tl L α L β
Cr	K α , K β	V K β , Mn K α
Hg	L α , L β	As K β , Se K α , Pb L β , Tl L α , Br K α
Ni	K α , K β	Cu K β , Cu K α
Pb	L α , L β	As K α , Se K β Hg L β Tl L α , Tl L β , Br K α , Br K β
Se	K α , K β	Pb L β , Hg L β , Tl L β
Tl	L α , L β	As K α , As K β , Se K β , Pb L α , Br K α , Hg L α , Hg L β

5.2 Nhiều nền

5.2.1 Những biến động lớn về nồng độ của các thành phần kim loại hoặc nền, hoặc cả hai, trong các mẫu LHWF có thể dẫn đến độ nhạy phi tuyến tính cường độ tia X của kim loại ở nồng độ cao. Các tương tác nền chưa xử lý có thể có chứa tạp chất ảnh hưởng đến độ chính xác khi xác định kim loại. Các tương tác nền, nếu được thể hiện trong các mẫu LHWF, phải được tinh bằng phương pháp hiệu chuẩn.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 **Máy quang phổ tán xạ năng lượng tia X**, có khả năng đo các bước sóng nêu trong Bảng 1. Tham khảo thêm ASTM C982 về tiêu chuẩn kỹ thuật của hệ thống.

6.2 **Bếp điện**, có bộ kiểm soát nhiệt độ đến 105 °C.

6.3 **Cân phân tích**, có khả năng cân chính xác đến 0,001 g.

6.4 **Đĩa sứ bay hơi**, dung tích 70 mL đến 150 mL.

7 Thuốc thử

7.1 **Độ tinh khiết của thuốc thử**, trong tất cả các phép thử, sử dụng hóa chất cấp thuốc thử. Nếu không có quy định riêng, thì sử dụng các hóa chất có độ tinh khiết tương đương nhưng không được làm giảm độ chính xác của phép thử.

7.2 **Sử dụng bột grafit**, loại hỗn hợp, 44 µm, rây 325.

7.3 **Sử dụng dung dịch tiêu chuẩn Ag, Ba, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb và Se nền dầu**, 10 mg/kg đến 10000 mg/kg phụ thuộc vào yêu cầu phân tích của người sử dụng. Nếu sử dụng kết quả của phép thử này cho các mục đích đánh giá sự tuân thủ, thì nguồn chất chuẩn hoặc nguồn chất chuẩn thương mại phải được dẫn xuất với các tổ chức chứng nhận¹⁾. Các mẫu kiểm soát chất lượng để phân tích cho mục đích đánh giá sự tuân thủ cần được chuẩn bị với các chất chuẩn từ một nhà cung cấp khác hoặc số lô khác.

7.4 **Sử dụng chất chuẩn TI gốc dung môi hoặc gốc dầu**, từ 10 mg/kg đến 1000 mg/kg phụ thuộc vào yêu cầu phân tích của người sử dụng. Nếu kết quả của phép thử này được sử dụng cho mục đích đánh giá phù hợp, thì nguồn các chất chuẩn hoặc nguồn các chất chuẩn thương mại phải được dẫn xuất với các tổ chức chứng nhận.

7.5 **Sử dụng dầu gốc parafin**.

7.6 **Sử dụng cốc đựng mẫu**, thông khí hoặc không thông khí.

¹⁾ Được dẫn xuất với NIST hoặc tổ chức chứng nhận khác.

TCVN 9465:2012

7.7 Sử dụng phim mỏng đỡ mẫu.

CHÚ THÍCH 2: Người sử dụng phải lựa chọn phim mỏng dùng để đỡ, phim này cung cấp độ truyền tối đa và chịu được các thành phần điển hình có trong LHWF. Phim mỏng đỡ mẫu được sử dụng khi xây dựng phương pháp này là prolens dày 4 µm.

8 Lấy mẫu

Vì các mẫu chất lỏng có thể phân tầng hoặc lớp, vì vậy mẫu phòng thí nghiệm nên được trộn kỹ bằng cách lắc trước khi lấy một phần để thử, hoặc sử dụng phương pháp lấy mẫu sao cho tất cả các phần của mẫu được đại diện.

9 Chuẩn bị thiết bị

9.1 Thực hiện theo hướng dẫn của nhà sản xuất để cài đặt, ổn định, chuẩn bị và bảo trì máy quang phổ XRF.

9.2 Lấy các phổ so sánh từ các chuẩn nguyên tố tinh khiết dùng cho tất cả các chất phân tích và kim loại hiệu chỉnh.

9.3 Đối với nhiều phổ, như liệt kê ở 5.1.1, thực hiện theo các khuyến nghị của nhà sản xuất.

10 Hiệu chuẩn và chuẩn hóa

10.1 Hiệu chuẩn máy quang phổ theo nguyên tố chuẩn thích hợp ở tần số tối thiểu do nhà sản xuất quy định.

10.2 Chuẩn bị khối lượng dung dịch tiêu chuẩn phân tích bằng cách trộn các dung dịch tiêu chuẩn nguyên tố và grafit nêu ở Điều 7. Dung dịch này có thể chứa một hoặc nhiều nguyên tố và phải được kết hợp theo tỉ lệ tùy thuộc vào nhu cầu riêng của người sử dụng. Ví dụ, dung dịch chuẩn Pb và Cd 125 mg/l (125 ppm) có thể được chuẩn bị theo khối lượng như sau: lấy 2 g dung dịch tiêu chuẩn Pb nền dầu 500 mg/l (500 ppm), 2 g dung dịch tiêu chuẩn Cd nền dầu 500 mg/l (500 ppm), 4 g grafit và trộn thành một hỗn hợp đồng nhất. Trong trường hợp này, nồng độ Pb được tính như sau :

$$\text{Nồng độ dung dịch tiêu chuẩn Pb} = 500 \text{ mg/l} \times \frac{\text{dung dịch tiêu chuẩn Pb (g)}}{\text{grafit (g)} + \text{dung dịch tiêu chuẩn Cd (g)} + \text{dung dịch tiêu chuẩn Pb (g)}} \quad (1)$$

10.3 Các kim loại tiêu chuẩn/bột nhão grafit này được đưa vào cốc đựng mẫu XRF và được gắn với tấm phim mỏng đỡ. Cốc mẫu được úp ngược xuống và gõ nhẹ lên trên bề mặt phẳng cho đến khi bột nhão đã trộn này dàn đều lên tấm phim mỏng đỡ (không có bọt khí).

Hỗn hợp trộn tiêu chuẩn trong cốc đựng mẫu được đặt vào bộ đỡ mẫu của máy quang phổ. Tránh chạm vào tấm phim mỏng, vì có thể làm giảm hệ số truyền. Ghi lại số liệu của các nguyên tố mong muốn theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

10.4 Hai phương pháp hiệu chuẩn:

10.4.1 Phương pháp A (Phương pháp hiệu chuẩn thực nghiệm): Dung dịch tiêu chuẩn kim loại nền hữu cơ chứa các kim loại quan tâm được chuẩn bị như nêu trong 10.2. Nồng độ dung dịch tiêu chuẩn kim loại phải cùng các khoảng mức (trên dưới) như nồng độ LHWF chưa biết. Nếu nồng độ dung dịch tiêu chuẩn nhỏ hơn 0,1 % theo khối lượng, thì có thể sử dụng phương pháp hiệu chuẩn tuyến tính để vẽ đồ thị cường độ phát xạ kim loại theo nồng độ kim loại.

Nếu nồng độ dung dịch kim loại lớn hơn 0,1 % theo khối lượng, thì sử dụng kỹ thuật hiệu chỉnh nền mẫu. Hỗn hợp tiêu chuẩn của các thành phần kim loại khác nhau phải được chuẩn bị tương đương như nồng độ LHWF chưa biết. Áp dụng Công thức (2) để tính độ dốc của phổ, phổ bị chặn và tất cả các hệ số alpha:

$$C_i = B_i + K_i I_i (1 + \sum \alpha_j C_j) \quad (2)$$

trong đó:

- C_i là nồng độ của nguyên tố phân tích i ,
- B_i là phổ bị chặn,
- K_i là độ dốc của phổ,
- I_i là cường độ tia X của nguyên tố i ,
- α_j là hệ số alpha phản ánh tương tác nền của nguyên tố j trong phân tích i , và
- C_j là nồng độ của nguyên tố nền j .

10.4.2 Phương pháp B (phương pháp dùng các thông số cơ bản): Một số nhà cung cấp thiết bị có thể cung cấp phần mềm có khả năng ước lượng các nhiễu nền với số lượng các dung dịch tiêu chuẩn tối thiểu. Tùy thuộc vào hỗn hợp dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao và thấp hoặc hỗn hợp có nồng độ trung bình sẽ lựa chọn phương pháp dùng các thông số cơ bản xác định độ nhạy phát xạ ban đầu. Sử dụng thông tin này và các phép tính toán sử dụng các nguyên tắc phát xạ và hấp thụ tia X, có thể tính được các số liệu bằng cách áp dụng Công thức (2) đối với tất cả các tương tác nền mẫu.

10.4.2.1 Theo các khuyến nghị phần mềm của nhà sản xuất, cài đặt các thông số cơ bản về số lượng hỗn hợp tiêu chuẩn và bản chất của ước tính cân bằng nền (thông thường kết hợp áp dụng cân bằng tỷ lượng của cacbon, hydro và oxy) đối với LHWF.

10.4.3 Việc hiệu chuẩn cần được lặp lại ít nhất hai tuần một lần hoặc khi các kết quả kiểm soát chất lượng như quy định trong Điều 13 là các dữ liệu nằm ngoài các mục tiêu chất lượng dữ liệu do người sử dụng xác định.

11 Cách tiến hành

11.1 Trộn kỹ mẫu LHWF, xem 8.1.

11.1.1 Rửa sạch, sấy khô và cân bì đĩa làm bay hơi, cho 10 g mẫu LHWF và cân chính xác đến 0,001 g. Ghi lại khối lượng.

11.1.2 Đặt đĩa lên bếp điện ở nhiệt độ sao cho vật liệu mẫu không vượt quá 105 °C. Các mẫu có chứa lượng đáng kể các thành phần dễ bay hơi, nên cần được làm nóng bắt đầu ở nhiệt độ thấp hơn. Nếu quan sát thấy hiện tượng mẫu bị bắn ra, thì lấy mẫu ra khỏi bếp điện và để cho mẫu nguội bớt. Điều chỉnh bếp điện về nhiệt độ thấp hơn và đặt lại đĩa làm bay hơi có mẫu lên bếp và tiếp tục làm nóng. Việc làm nóng mẫu là bước cô đặc, vì thế thời gian làm nóng không phải là yếu tố quan trọng. Thông thường, thời gian yêu cầu để làm bay hơi phần dễ bay hơi của hầu hết LHWF khoảng từ 15 min đến 30 min.

11.1.3 Lấy đĩa ra khỏi bếp điện cho đến khi có thể tiếp xúc được.

11.1.4 Nếu mẫu đã làm bay hơi chứa vật liệu rắn có kích thước lớn hoặc có các kích thước khác, thì có thể cần nghiền mẫu bằng cối và chày hoặc dụng cụ phù hợp khác.

11.1.5 Trộn grafit vào mẫu đã làm bay hơi dùng que trộn của phòng thí nghiệm hoặc dụng cụ tương đương cho đến khi thành bột nhào đồng nhất không vón hạt, và để yên trong khoảng thời gian ngắn, cho đến khi không nhìn thấy sự tách pha lỏng. Thông thường một lượng khoảng 4 g đến 6 g grafit là đủ. Cân và ghi lại khối lượng của hỗn hợp grafit/mẫu.

11.1.6 Cho hỗn hợp grafit/mẫu đã chuẩn bị vào cốc đựng mẫu XRF như mô tả ở 10.3.

11.1.7 Đặt mẫu chuẩn bị vào bộ đỡ mẫu của máy quang phổ. Tránh chạm vào tấm phim mỏng, vì có thể làm giảm hệ số truyền. Ghi lại các số liệu cho các nguyên tố mong muốn theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

11.1.8 Sau khi hoàn thành phân tích bằng máy, tiến hành tính kết quả của quá trình phân tích theo Điều 12.

12 Tính toán kết quả

Kết quả phân tích cho từng nguyên tố thu được bằng mô hình hiệu chuẩn thực nghiệm hay mô hình các thông số cơ bản nêu ở 11.1.8 phải được hiệu chỉnh cho pha loãng mẫu như sau:

$$\text{Nồng độ hiệu chỉnh (mg/kg)} = \text{Kết quả phân tích (mg/kg)} \times \frac{\text{Khối lượng của grafit (g) và mẫu trộn (g)}}{\text{Khối lượng ban đầu của LHWF (g)}} \quad (3)$$

13 Kiểm soát chất lượng

13.1 Trước khi sử dụng phương pháp này, cần nghiên cứu đầy đủ các yêu cầu kiểm soát chất lượng cụ thể.

13.2 Xử lý tối thiểu một chất chuẩn kiểm tra để kiểm soát chất lượng, và nền chuẩn thêm chuẩn/mẫu lặp nền thêm chuẩn và một mẫu trắng phân tích có chứa bột grafit/mẫu phân tích không chứa dầu parafin được trộn với từng loạt mẫu LHWF.

13.3 Đánh giá mẫu kiểm soát chất lượng với từng loạt mẫu phân tích. Các kết quả này sẽ xác nhận rằng người sử dụng đã đáp ứng được mục tiêu chất lượng dữ liệu đề ra.

14 Độ chụm và độ chệch

14.1 **Độ chụm:** Tại thời điểm này, độ chụm của phương pháp chưa được quy định. Trong tương lai một nghiên cứu thử nghiệm liên phòng sẽ được tiến hành.

14.2 **Độ chệch:** Tại thời điểm này, độ chệch của phương pháp chưa được quy định. Trong tương lai một nghiên cứu thử nghiệm liên phòng sẽ được tiến hành.

14.3 Phụ lục A đưa ra kết quả phân tích theo phương pháp thử này (10.4.2) đối với LHFV thông thường, MS/MSD, chất chuẩn kiểm tra và mẫu trắng. Giới hạn phát hiện dưới cũng được nêu trong phụ lục này.

Phụ lục A
(Tham khảo)

**Kết quả phân tích và kiểm soát chất lượng và
giới hạn phát hiện dưới đối với LHWF**

Mẫu LHWF số 1	Nguyên tố															
	V	Cr	Ti	Ni	Cu	Zn	Se	As	Tl	Pb	Hg	Ag	Cd	Sb	Ba	Sn
Mẫu trắng (mg/l (ppm))	<13,0	<3,0	<8,0	<6,0	<8,0	<7,0	<3,0	<16,0	<6,0	<4,0	<3,0	<3,0	<2,0	<0,8	<34,0	<4,0
Độ thu hồi chuẩn kiểm tra (%)	102,1	106,1	110,0	94,5	102,8	102,8	115,0	124,8	...	104,6	110,0	100,3	105,8	108,0	130,0	104,8
MS/MSD-RPD¹ (%)	2,1	1,2	8,2	9,9	0,2	1,5	25,1	16,4	...	7,2	1,1	4,6	1,3	18,7	15,1	1,2
Độ thu hồi MS/MSD² (%)	75,7	103,9	102,7	93,0	100,5	102,3	145,7	91,2	...	97,3	123,4	101,9	86,5	70,1	153,2	80,2
¹ Chênh lệch phần trăm tương đối = $ C_1 - C_2 / ((C_1 + C_2) / 2) \times 100$ (A.1) trong đó: C ₁ là kết quả nồng độ của nền thêm chuẩn. C ₂ là kết quả nồng độ của nền thêm chuẩn đúp. biểu thị giá trị tuyệt đối của hiệu số. ² $\frac{((MS - \text{kết quả mẫu}) + (MSD - \text{kết quả mẫu}) / 2)}{\text{Nền thêm chuẩn (cho thêm)}} (100) = \% \text{ thu hồi}$ (A.2)																

Giới hạn phát hiện dưới (LLD) ¹			
Nguyên tố	LLD (mg/l (ppm))	Nguyên tố	LLD (mg/l (ppm))
V	5,0	Tl	...
Cr	2,0	Pb	4,0
Ti	3,0	Hg	3,0
Ni	10,0	Ag	3,0
Cu	7,0	Cd	3,0
Zn	6,0	Sb	8,0
Se	4,0	Ba	26,0
As	4,0	Sn	3,0

¹ $LLD = \frac{3\sqrt{Bi}}{Pi} \times \frac{1}{\sqrt{T}} \times conc.$ (A.3)

trong đó:

Bi là cường độ nền (số đếm/giây) dưới pic phân tích phù hợp.

Pi là cường độ pic phù hợp (số đếm/giây) của pic phân tích.

T là thời gian đếm (giây).

conc. là nồng độ của chất phân tích từ dầu kim loại tiêu chuẩn.