

TCVN 7369: 2004**ISO/TR 11046: 1994**

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT – XÁC ĐỊNH HẠM LƯỢNG DẦU
KHOÁNG – PHƯƠNG PHÁP PHỔ HỒNG NGOẠI
VÀ SẮC KÝ KHÍ**

*Soil quality – Determination of mineral oil content –
Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method*

Lời nói đầu

TCVN 7369: 2004 hoàn toàn tương đương ISO/TR 11046: 1994.

TCVN 7369 : 2004 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 190 "*Chất lượng đất*" biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.

Chất lượng đất – Xác định hàm lượng dầu khoáng – Phương pháp phổ hồng ngoại và sắc ký khí

Soil quality – Determination of mineral oil content – Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này mô tả hai phương pháp sử dụng để xác định hàm lượng dầu khoáng trong đất bằng phổ hồng ngoại (phương pháp A) và sắc ký khí (phương pháp B).

Phương pháp A phù hợp khi hàm lượng dầu khoáng lớn hơn 20 mg/kg theo chất khô. Phương pháp B phù hợp khi hàm lượng dầu khoáng lớn hơn 100 mg/kg theo chất khô.

Chú thích

- 1 Phải chú ý rằng các phương pháp mô tả ở trên không xác định nguồn gốc của các chất là "dầu khoáng" theo điều 4.
- 2 Phương pháp phổ hồng ngoại dễ gây ra sai số dương do các hợp chất phân cực.
- 3 Đối với phương pháp phổ hồng ngoại, không quy định khoảng nhiệt độ sôi của các hợp chất được xác định là dầu khoáng. Với phương pháp sắc ký khí, xác định các hợp chất có khoảng nhiệt độ sôi từ 175 °C đến 525 °C (các *n-alkan* từ $C_{10}H_{22}$ đến $C_{40}H_{82}$). Các phương pháp này không xác định được định lượng dầu mỏ do các hợp chất bay hơi bị thất thoát trong quá trình xử lý sơ bộ.
- 4 Các hợp chất phân cực yếu có nguồn gốc sinh học mới tạo thành có thể được xác định như dầu khoáng.
- 5 Hàm lượng tương đối cao của các hợp chất phân cực sẽ cản trở việc xác định hàm lượng dầu khoáng. Đặc biệt là đối với phương pháp phổ hồng ngoại.
- 6 Các hydrocarbon halogen hoá cũng có thể gây cản trở.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

ISO 3924: 1977, *Petroleum products - Determination of boiling range distribution - Gas chromatography method* (Sản phẩm dầu mỏ - Xác định sự phân bố khoảng nhiệt độ sôi - Phương pháp sắc ký khí).

TCVN 7369: 2004

TCVN 6648: 2000 (ISO 11465: 1993), Chất lượng đất - Xác định chất khô và hàm lượng nước theo khối lượng - Phương pháp khối lượng.

3 Định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này áp dụng định nghĩa sau:

3.1 Dầu khoáng (*mineral oil*): Các hợp chất có thể chiết ra được từ đất bằng cách sử dụng 1,1,2-triclo - 1,2,2-trifloetan dưới các điều kiện sau:

- không hấp phụ lên magie silicat hoặc nhôm oxit;
- hấp thụ các bức xạ có số sóng là $2\ 925\text{ cm}^{-1}$ và/hoặc $2\ 958\text{ cm}^{-1}$, và/hoặc $3\ 030\text{ cm}^{-1}$ (Phương pháp A);
- có thể ghi phổ với thời gian lưu giữa *n*-decan ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) và *n*-tetracontan ($\text{C}_{40}\text{H}_{82}$) (Phương pháp B)

Chú thích 7 - Các chất theo định nghĩa này chủ yếu là các hợp chất không phân cực có chứa các nhóm mạch thẳng và/hoặc nhóm C-H.

4 Nguyên tắc

Đất ẩm lấy từ thực địa được làm khô hoá học bằng muối hút ẩm, được tán nhỏ và chiết bằng 1,1,2-triclo - 1,2,2-trifloetan. Loại bỏ các hợp chất phân cực hoặc bằng cách cho thêm magie silicat và lắc hoặc bằng một hệ thống vòng khép kín có chứa nhôm oxit.

Đối với phương pháp đo phổ (Phương pháp A), ghi một phổ hồng ngoại của chất chiết với số sóng từ $3\ 125\text{ cm}^{-1}$ đến $2\ 800\text{ cm}^{-1}$. Dải hấp thụ CH_2 ở khoảng $2\ 925\text{ cm}^{-1}$, dải hấp thụ CH_3 ở khoảng $2\ 958\text{ cm}^{-1}$ và dải hấp thụ CH của hợp chất thơm ở khoảng $3\ 030\text{ cm}^{-1}$ để đo hàm lượng dầu khoáng. Hàm lượng dầu khoáng của mẫu thử được tính toán từ giải hấp thụ được xác định bằng cách sử dụng các hệ số hấp thụ đã xác định theo thực nghiệm.

Để định lượng hàm lượng dầu khoáng (Phương pháp B), thêm hexan vào một phần chất chiết đã làm sạch và phân tích bằng phương pháp sắc ký khí. Để tách, sử dụng cột với pha tĩnh không phân cực. Để phát hiện, sử dụng detector ion hoá ngọn lửa (FID). Tính tổng diện tích các pic từ decan ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) đến *n*-tetracontan ($\text{C}_{40}\text{H}_{82}$) để xác định hàm lượng dầu khoáng. Hàm lượng dầu khoáng của mẫu được tính toán từ một chuẩn ngoại được chuẩn bị từ dầu chuẩn.

5 Thuốc thử

Tất cả các thuốc thử phải là loại phân tích và phù hợp với mục đích sử dụng của chúng.

5.1 Thuốc thử sử dụng cho phương pháp A và B

5.1.1 1,1,2-triclo -1,2,2-trifloetan, ($C_2Cl_3F_3$)

Sự phù hợp của thuốc thử này để sử dụng trong phương pháp phổ hồng ngoại được xác minh bằng cách ghi một phổ hồng ngoại với số sóng từ 3 125 cm^{-1} đến 2 800 cm^{-1} trong một cuvet có chiều dày bằng 4,00 cm và một cuvet trống để đối chiếu. Dung môi này thích hợp khi độ truyền qua trong khoảng từ 3 000 cm^{-1} đến 2 900 cm^{-1} có giá trị lớn hơn 30 %.

Chú thích 8 - Trong tiêu chuẩn dung môi này được viết là "CFE".

5.1.2 Magie silicat, có kích thước hạt từ 150 μm đến 250 μm (lỗ rây: 60 đến 100), sấy khô ở 140 °C trong 16 h và giữ trong bình hút ẩm.

Chú thích

9 Loại magie silicat thích hợp là loại có tên thương mại "Florasil"¹⁾. Nó được chế tạo từ diatomae và magie silicat khan.

10 Khi sấy khô độ dày của lớp magie silicat không được lớn hơn 0,5 cm.

11 Sự phù hợp của magie silicat được kiểm tra bằng cách cho 1,0 g chất này vào 40 ml dung dịch axit lauric (5.1.3) và lắc 30 phút trong máy lắc (6.1.3). Sau khi để lắng và tiến hành đo, độ truyền qua trong khoảng từ 3 030 cm^{-1} đến 2 925 cm^{-1} phải có giá trị bằng 35 % đến 45 % khi sử dụng cuvet có chiều dày bằng 1,00 cm.

5.1.3 Dung dịch axit lauric

Hoà tan 2, 00 g axit *n-dodecanic* ($C_{12}H_{22}O_2$) trong "CFE" (5.1.1).

5.1.4 Dung dịch gốc chuẩn nội

Hoà tan chính xác 200 mg *n-tetracontan* trong 1 lit "CFE" (5.1.1). Pha loãng dung dịch 10 lần đến nồng độ 20,0 mg/l.

5.1.5 Nhôm oxit (Al_2O_3), kiềm hoặc trung tính I, kích thước hạt từ 63 μm đến 200 μm (lỗ rây: 70 đến 230).

Chú thích 12 - Sự phù hợp của nhôm oxit được kiểm tra bằng cách cho 40 ml axit lauric đi qua cột nhôm oxit. Độ truyền qua của axit sau khi đi qua cột trong khoảng từ 3 030 cm^{-1} đến 2 925 cm^{-1} phải có giá trị từ 35 % đến 45 % khi sử dụng cuvet có chiều dày bằng 1,00 cm.

5.1.6 Natri sulfat khan, nung ít nhất ở 550 °C trong 2 h.

5.2 Thuốc thử sử dụng cho phương pháp A

5.2.1 *n*-Hexadecan ($C_{16}H_{34}$)

Hoà tan 180 mg *n*-hexadecan trong 1 000 ml "CFE" (5.1.1).

¹⁾ Florasil là ví dụ về sản phẩm thương mại phù hợp. Thông tin đưa ra vì sự thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không đưa ra một sự xác nhận của ISO về sản phẩm này.

5.3 Thuốc thử sử dụng cho phương pháp B

5.3.1 *n*-Hexan

5.3.2 *n*-Alcan chuẩn

Hoặc

- a) hỗn hợp các lượng cân bằng nhau của các *n*-alcan có số cacbon chẵn từ C_{10} đến C_{22} được hoà tan trong *n*-hexan (5.3.1), với hàm lượng mỗi *n*-alcan là 50 mg/l; hoặc
- b) *n*-alcan chuẩn theo ISO 3924.

Chú thích 13 - Chuẩn này được sử dụng để xác minh sự phù hợp của hệ thống sắc ký khí đối với sự tách cũng như là độ nhạy.

5.3.3 Dầu khoáng chuẩn

Hỗn hợp các lượng cân bằng của hai loại dầu khoáng khác nhau được hoà tan vào *n*-hexan với hàm lượng của dầu khoáng là 8,00 g/l và hàm lượng của C_{20} chính xác là 20,0 mg/l.

Chú thích 14 - Dầu khoáng chuẩn này phải bao gồm 2 loại dầu khoáng. Loại thứ nhất phải có các pic riêng biệt nhìn thấy rõ trên sắc ký đồ, ví dụ như trong phụ lục A, hình A.1 a) (phía bên trái của sắc ký đồ). Loại dầu khoáng thứ hai phải có khoảng nhiệt độ sôi cao hơn loại thứ nhất và trên sắc ký đồ phải có một "bướu" có thể nhìn thấy, ví dụ trong hình A.1 a) (phía bên phải của sắc ký đồ). Ví dụ về loại dầu này là dầu bôi trơn (dầu nhớt) không có phụ gia.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Khái quát

Các dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh thông dụng trước khi sử dụng phải được rửa sạch và tráng bằng "CFE" (5.11) và sau đó sấy khô.

6.1.1 Bình bằng thủy tinh chứa mẫu, có dung tích ít nhất 0,5 lít, với nắp vặn có một lớp phía trong là polytetrafluetylen (PTFE).

6.1.2 Thiết bị nghiền mẫu

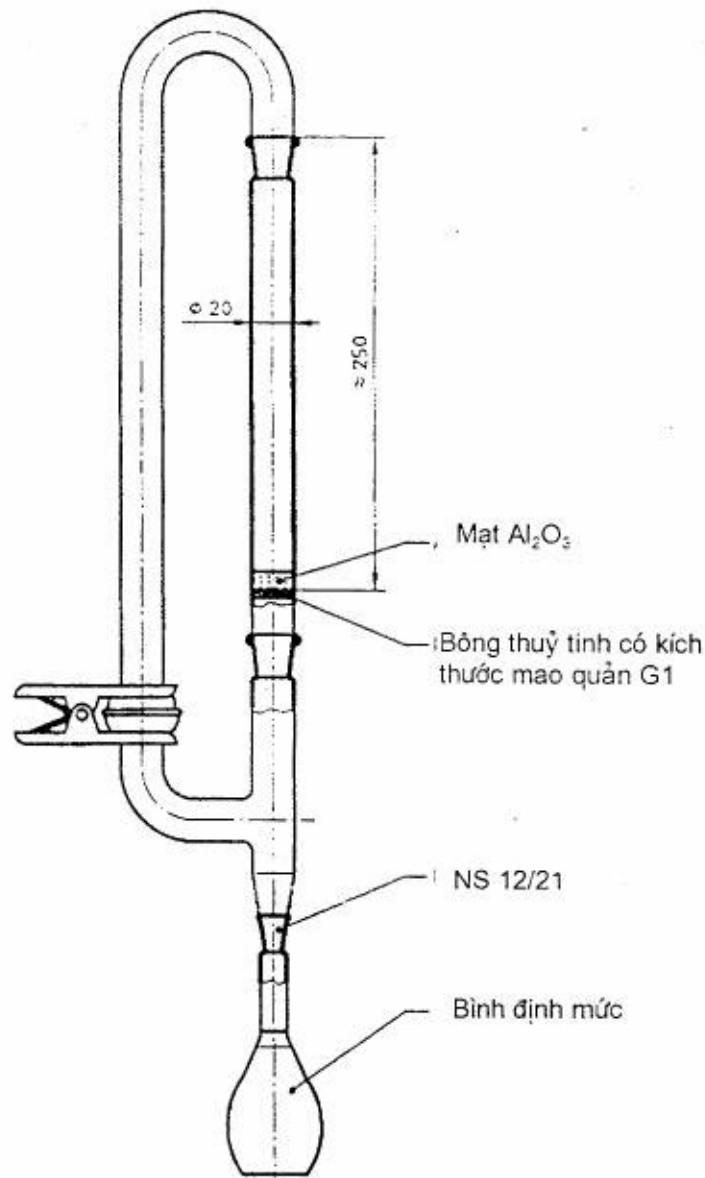
6.1.3 Máy lắc, chuyển động ngang với tốc độ 200 lần lắc/phút.

6.1.4 Giấy lọc sợi thủy tinh, có đường kính 60 mm, được nung ở 500 °C trong 3 h.

6.1.5 Dụng cụ chiết Soxhlet, có dung tích 150 ml.

6.1.6 Cột sắc ký, với vòng khép kín như mô tả trong hình 1.

Kích thước tính bằng milimét



Hình 1 - Cột sắc ký vòng khép kín

6.2 Thiết bị, dụng cụ sử dụng cho phương pháp A

6.2.1 Cuvet thạch anh, có thể dày và phù hợp với phép đo phổ hồng ngoại, có chiều dày bằng 1,00 cm và 4,00 cm (có thể chọn là 0,2 cm).

6.2.2 Máy đo phổ hồng ngoại, phù hợp trong khoảng số sóng ít nhất từ $3\,200\text{ cm}^{-1}$ đến $2\,800\text{ cm}^{-1}$.

Chú thích 15 - Trong toàn bộ tiêu chuẩn này, qui trình ghi phổ hồng ngoại được thực hiện bởi quang phổ kế hai chùm tia tán sắc truyền thống. Tuy nhiên, cũng có thể sử dụng máy kiểu biến đổi Fourier (FTIR). Tất cả các qui trình phải thực hiện theo kỹ thuật chùm tia đơn sắc như trong tài liệu hướng dẫn thao tác.

6.3 Thiết bị, dụng cụ dùng cho phương pháp B

6.3.1 Nồi cách thủy, có khoảng nhiệt độ lên đến 100 °C.

6.3.2 Máy cô đặc, loại Kuderna Danish hoặc máy li tâm.

6.3.3 Sắc ký khí, có hệ thống buồng bơm mẫu không phân biệt (tốt nhất là on-column hoặc bơm pvt), detector ion hoá ngọn lửa và lò đặt nhiệt độ theo chương trình.

6.3.4 Cột sắc ký

Các cột sau đây được xem là thoả mãn:

- Cột bằng thủy tinh: dài 1 m, đường kính trong 2 mm, pha tĩnh là 3 % polymethylsiloxan tẩm lên chất mang cỡ hạt 125 µm đến 150 µm (lỗ rây 100 đến 120).
- Cột bằng thủy tinh dẻo: dài 10 m, đường kính trong 0,5 mm, pha tĩnh polymethylsiloxan, lớp phim dày 1 µm.
- Cột bằng thủy tinh dẻo: dài 25 m, đường kính trong 0,3 mm, pha tĩnh polymethylsiloxan, lớp phim dày 0,4 µm.

6.3.5 Hệ thống dữ liệu, có thể tích phân tổng diện tích của sắc ký đồ, có khả năng bổ chính hiện tượng "chảy máu cột" và tích phân lại sau khi vẽ lại đường nền.

7 Lấy mẫu, bảo quản và xử lý sơ bộ mẫu

Việc lấy mẫu được tiến hành sau khi đã có cộng tác với phòng thí nghiệm phân tích.

Để mẫu trong bóng tối ở nhiệt độ 4 °C không quá 1 tuần.

Sấy khô và nghiền nhỏ mẫu.

8 Cách tiến hành

8.1 Xác định mẫu trắng

Trước khi xác định mẫu thử, tiến hành xác định một mẫu trắng theo 8.2 và 8.3, sử dụng tất cả các hoá chất với lượng qui định nhưng không có mẫu thử.

8.2 Chiết

8.2.1 Qui trình lắc

Cho 15 g mẫu đã được sấy khô và nghiền nhỏ vào bình nón dung tích 100 ml, thêm 20,0 ml "CFE" (5.1.1) và đậy bình lại. Đặt bình lên máy lắc (6.1.3) và lắc trong 30 phút. Thêm 1,00 ml dung dịch chuẩn nội (5.1.4). Phải lắc sao cho "CFE" phân tán triệt để vào toàn bộ mẫu.

Chú thích -

16 Kinh nghiệm chỉ ra rằng 150 lần lắc/phút là thích hợp nếu biên độ chuyển động 7 cm.

17 Dung dịch chuẩn nội chỉ dùng cho phương pháp sắc ký khí. Nồng độ của dung dịch đủ nhỏ để không cản trở trong phương pháp đo phổ hồng ngoại.

Để pha rắn lắng xuống và lọc lớp "CFE" trên bề mặt vào bình nón dung tích 100 ml qua giấy lọc sợi thủy tinh (6.1.4).

Cho thêm 20,0 ml "CFE" và lặp lại qui trình chiết mô tả ở trên. Tráng giấy lọc bằng khoảng 5 ml "CFE". Thêm 1,00 ml dung dịch chuẩn nội (5.1.4).

8.2.2 Qui trình chiết Soxhlet

Cân 30 g mẫu đã sấy khô và nghiền nhỏ vào ống chứa mẫu. Lắp ống này vào dụng cụ chiết Soxhlet (6.1.5). Cố định mẫu bên trong ống bằng bông thủy tinh đã được làm sạch.

Đặt một bình dung tích 250 ml bên dưới dụng cụ chiết Soxhlet.

Chọn lượng dung môi sử dụng làm sao để đảm bảo rằng đáy bình không bị khô.

Quá trình chiết tiến hành trong 5 h. Dùng thiết bị theo 6.3.2 cô đặc dịch chiết "CFE" đến thể tích 50 ml. Cho thêm 1,00 ml dung dịch chuẩn nội (5.1.4).

Chú thích -

18 Nếu quá trình chiết kéo dài quá (ví dụ qua đêm), chất hữu cơ nguồn gốc tự nhiên sẽ được chiết ra và có thể gây ra sai số dương.

19 Việc giảm thể tích của dịch chiết sử dụng máy cô đặc li tâm phải tiến hành trong môi trường chân không được kiểm soát. Nhiệt độ của nồi cách thủy không được vượt quá 40 °C. Hiệu suất thu hồi của quá trình này phải được xác nhận bằng cách sử dụng các lượng đã biết các hợp chất chuẩn bao trùm cả khoảng nhiệt độ sôi.

8.3 Làm sạch

8.3.1 Làm sạch bằng magie silicat

Thêm 5 g magie silicat (5.1.2) vào dịch chiết đã được chuẩn bị theo 8.2.1. Đậy bình nón và lắc 30 phút trên máy lắc (6.1.3). Lọc dịch chiết đã làm sạch vào bình định mức dung tích 50 ml qua giấy lọc sợi thủy tinh (6.1.4). Tráng bình và giấy lọc bằng "CFE" (5.1.1). Làm đầy đến vạch mức và trộn nếu sử dụng phương pháp phổ hồng ngoại để định lượng.

8.3.2 Làm sạch bằng nhôm oxit

Thêm "CFE" (5.1.1) vào dịch chiết đã được chuẩn bị theo 8.2.2 đầy đến vạch mức của bình định mức, đậy bình và trộn đều. Chuẩn bị một cột sắc ký (6.1.6) với 8 g nhôm oxit (5.1.5) và chuyển dịch chiết vào cột sắc ký khép kín này. Cho dịch chiết đi qua cột tách tại áp suất khí quyển.

Chú thích 20 - Quá trình làm sạch có thể phải lặp lại. Trong các trường hợp không thể loại bỏ hoàn toàn các ảnh hưởng của các hợp chất không phải là hydrocarbon, phải kiểm tra lại dịch chiết bằng cách ghi phổ hồng ngoại (thường sự có mặt của các hợp chất được xác định bởi sự xuất hiện các dải đặc trưng của nhóm C=O và O-H). Nếu không thể loại bỏ các hợp chất gây nhiễu thì không thể sử dụng phương pháp phổ hồng ngoại để xác định định lượng hàm lượng dầu khoáng (sai số dương).

8.4 Phương pháp A: Xác định bằng phổ hồng ngoại

8.4.1 Chuẩn bị

Phải đảm bảo rằng máy đo phổ hồng ngoại (6.2.2) hoạt động đúng theo như tài liệu hướng dẫn của thiết bị. Xác định độ truyền qua 100 % như sau.

Đổ đầy "CFE" (5.1.1) đã xử lý theo 8.3 vào hai cuvet (6.2.1) giống nhau và đặt các cuvet này vào chùm tia của mẫu thử và đối chứng của quang phổ kế. Điều chỉnh quang phổ kế đến độ truyền qua 100 % tại số sóng $3\ 125\ \text{cm}^{-1}$ và ghi phổ từ số sóng $3\ 125\ \text{cm}^{-1}$ đến $2\ 800\ \text{cm}^{-1}$. Xác định xem độ truyền qua trong khoảng này có bằng $100\% \pm 1\%$ hay không.

Chú thích 21 - Sai số lớn hơn 1 % có thể do cuvet bị nhiễm bẩn và/hoặc chức năng của quang phổ kế kém. Lập lại phép đo độ truyền qua không có cuvet sẽ cho câu trả lời quyết định.

Kiểm tra độ chính xác của phép đo độ hấp thụ như sau

Đổ đầy dung dịch *n*-hexadecan (5.2.1) và "CFE" vào hai cuvet (6.2.1) có chiều dày bằng 1,00 cm và ghi phổ từ số sóng $3\ 125\ \text{cm}^{-1}$ đến $2\ 800\ \text{cm}^{-1}$. Xác định độ hấp thụ tại điểm cực đại ở số sóng khoảng $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ và khoảng $2\ 958\ \text{cm}^{-1}$ và tính cả hai hệ số độ hấp thụ. Các giá trị tính được phải không được sai lệch lớn hơn 0,1 ml/mg.cm so với các giá trị đã xác định dựa trên thực nghiệm là 4,0 ml/mg.cm và 1,5 ml/mg.cm.

Chú thích 22 - Sai số lớn hơn 0,1 ml/mg.cm có thể do:

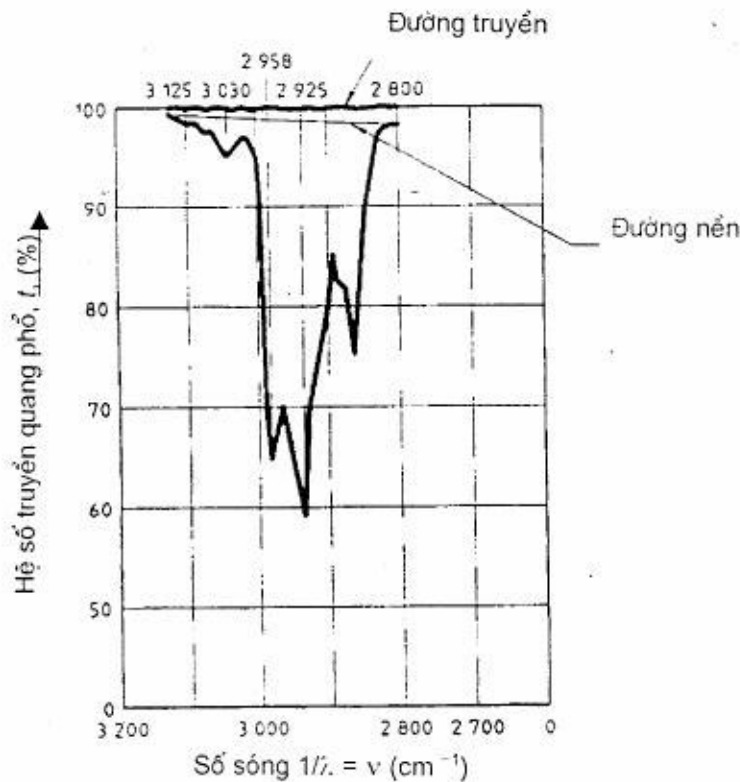
- tốc độ quét quá nhanh và/hoặc độ rộng băng sóng quá lớn;
- chùm tia bức xạ không đồng nhất, có thể do nguồn bức xạ đã yếu (cũ), hệ thống quang bị nhiễm bẩn và/hoặc sự phá hỏng của cam trong chùm tia so sánh. Lập lại phép đo với tốc độ quét chậm hơn và/hoặc độ rộng băng sóng nhỏ hơn sẽ cho câu trả lời quyết định.

8.4.2 Tiến hành đo

Đo độ hấp thụ của dịch chiết đã được làm sạch chuẩn bị theo 8.3 như sau

Đổ đầy dịch chiết vào cuvet (6.2.1) có chiều dày bằng 1,00 cm, đậy cuvet và đặt vào chùm tia của mẫu thử của quang phổ kế (6.2.2). Chuẩn bị khoảng 50 ml "CFE" (5.1.1) được làm sạch theo qui trình giống như qui trình làm sạch dịch chiết được chuẩn bị theo 8.3. Đổ đầy "CFE" vào một cuvet khác tương tự, đậy cuvet này lại và đặt vào chùm tia đối chứng của quang phổ kế. Ghi phổ tại số sóng từ $3\ 125\ \text{cm}^{-1}$ đến $2\ 800\ \text{cm}^{-1}$. Kẻ một đường thẳng qua hai độ truyền qua đo được tại số sóng $3\ 125\ \text{cm}^{-1}$ và $2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ và xác định độ hấp thụ tại các điểm cực đại ở khoảng $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$, $2\ 958\ \text{cm}^{-1}$ và $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$ trên cơ sở đường thẳng này. (Xem hình 2).

Nếu tại một đỉnh có độ hấp thụ lớn hơn 0,8 thì phải pha loãng dịch chiết. Pha loãng một phần của dịch chiết bằng "CFE" đã sạch (hệ số pha loãng, DF) và ghi phổ. Bằng cách khác, có thể sử dụng một cuvet có chiều dày bằng 0,2 cm để đo phổ cho cả chùm tia xác định và đối chứng.



Hình 2 - Ví dụ về một phổ hồng ngoại của dầu khoáng trong "CFE"

Nếu không có đỉnh nào có độ hấp thụ lớn hơn 0,1 thì cô đặc dịch chiết bằng thiết bị theo 6.3.2 đến thể tích từ 4 ml đến 5 ml (hệ số cô đặc, CF). Đo phổ dịch chiết cô đặc bằng một cuvet có chiều dày 1,00 cm theo trình tự nêu ở trên, sử dụng "CFE" đã được cô đặc theo cùng cách để đối chiếu.

Chú thích -

23 Không điều chỉnh quang phổ kể đến độ truyền qua 100 % tại 3 125 cm⁻¹ trước mỗi phép đo mới của một dịch chiết.

24 Độ truyền qua thấp hơn 100 % một cách rõ rệt tại 3 125 cm⁻¹ cho biết sự có mặt của các hợp chất phân cực trong dịch chiết. Điều này phải được đề cập đến trong báo cáo thử nghiệm.

25 Sử dụng pipet là không phù hợp để lấy chính xác "CFE" bởi vì dòng "CFE" từ pipet rất thường đọng lại ở đỉnh do trọng lượng riêng của nó cao.

8.4.3 Tính toán

Tính toán hàm lượng dầu khoáng theo công thức:

$$w_o = \frac{DF.SFI}{CF.ml} \times \left(\frac{a_1}{C_1} + \frac{a_2}{C_2} + \frac{a_3}{C_3} \right) \times \frac{100}{w_{dm}}$$

trong đó:

w_o là hàm lượng dầu khoáng, tính bằng milligam/kilogam (mg/kg) theo chất khô;

- CF là hệ số cô đặc ($CF > 1$);
- DF là hệ số pha loãng ($DF > 1$);
- m là khối lượng đất xử lý sơ bộ lấy để phân tích, tính bằng kilogram;
- V là thể tích của dịch chiết "CFE" (5.1.1) (= 50 ml), tính bằng mililit;
- SF là hệ số chất thêm từ quá trình xử lý sơ bộ;
- l là chiều dày của cuvet, tính bằng centimet;
- a_1 là độ hấp thụ của pic tại khoảng 3 030 cm^{-1} ;
- a_2 là độ hấp thụ của pic tại khoảng 2 958 cm^{-1} ;
- a_3 là độ hấp thụ của pic tại khoảng 2 925 cm^{-1} ;
- C_1 là hệ số độ hấp thụ riêng của dải hấp thụ nhóm CH thơm tại khoảng 3 030 cm^{-1} , xác định theo thực nghiệm từ các sản phẩm dầu khoáng khác nhau (= 0,68 ml/mg.cm) (xem [4]);
- C_2 là hệ số độ hấp thụ riêng của dải hấp thụ nhóm CH_3 tại khoảng 2 958 cm^{-1} , xác định theo thực nghiệm từ các sản phẩm dầu khoáng khác nhau (= 5,2 ml/mg.cm) (xem [4]);
- C_3 là hệ số độ hấp thụ riêng của dải hấp thụ nhóm CH_2 tại khoảng 2 925 cm^{-1} , xác định theo thực nghiệm từ các sản phẩm dầu khoáng khác nhau (= 3,9 ml/mg.cm) (xem [4]);
- w_{dm} là hàm lượng chất khô, được biểu thị bằng phần trăm theo khối lượng.

Làm tròn kết quả đến một con số có nghĩa khi hàm lượng tính được nhỏ hơn 100 mg/kg.

Làm tròn kết quả đến hai con số có nghĩa khi hàm lượng tính được lớn hơn 100 mg/kg.

Kiểm tra hàm lượng tương đối của hydrocarbon thơm như sau

Tính thương số $a_1/(a_2 + a_3)$. Nếu thương số này lớn hơn 0,12 thì mẫu có chứa hàm lượng hydrocarbon thơm cao. Điều này phải được nêu ra trong báo cáo thí nghiệm.

Chú thích -

26 Hàm lượng tương đối của hydrocarbon thơm cao có thể được tạo ra bởi dầu mỏ hoặc các thành phần tồn tại trong hắc ín.

27 Thương số 0,12 được xác định trong hỗn hợp của gasoil, benzen, toluen và o-xilen có tỷ lệ 3:1:1:1 theo khối lượng.

28 Hệ số chất thêm (bổ sung), SF, hiệu chỉnh cho các chất thêm vào trong khi xử lý sơ bộ mẫu, ví dụ với chất làm khô hoá học như sau:

$$SF = \frac{\text{Khối lượng của đất đem xử lý sơ bộ} + \text{Khối lượng của chất làm khô thêm vào}}{\text{Khối lượng của đất đem xử lý sơ bộ}}$$

8.5 Phương pháp B: Xác định bằng sắc ký khí

8.5.1 Cô đặc dịch chiết

Cân dịch chiết "CFE" hoặc phần còn lại (m_1) và dùng thiết bị cô đặc theo 6.3.2 cô đặc đến dung tích từ 4 ml đến 5 ml. Thêm 1,00 ml *n*-hexan (5.3.1) và cô đặc dưới dòng khí nitơ yếu đến thể tích cuối cùng là 1 ml. Cô đặc dịch chiết mẫu trắng (xem 8.1) theo cách tương tự.

8.5.2 Kiểm tra sự hoạt động của thiết bị

Dùng một trong các cột đã qui định (6.3.4) để phân tích sắc ký khí. Điều chỉnh sắc ký khí (6.3.3) để cung cấp sự phân tách tối ưu. *n*-alkan chuẩn (5.3.2) phải có đường nền tách biệt. Hệ số tách tương đối của *n*-alkan C_{40} so với *n*-alkan C_{20} ít nhất là 0,7.

Tối ưu hoá sự phân tách của sắc ký đồ bắt đầu với các điều kiện sau:

Nhiệt độ đầu vào	phụ thuộc vào loại buồng bơm mẫu
Nhiệt độ buồng cột	55 °C trong 5 phút 15 °C/phút đến 30 °C/phút đến 300 °C 300 °C đến 325 °C trong 20 phút
Nhiệt độ detector	350 °C

8.5.3 Tiến hành đo

Ghi sắc ký đồ của cột bằng cách bơm một thể tích *n*-hexan (5.3.1). Sau đó bơm ba lần cùng thể tích như nhau dung dịch dầu khoáng chuẩn (5.3.3) và ghi sắc đồ. Hiệu chỉnh ba sắc đồ này đối với cột bị "chảy máu" và tính độ lệch chuẩn của diện tích được đo. Độ lệch chuẩn của dầu khoáng chuẩn phải không lớn hơn 5 %. Hiệu chuẩn detector bằng cách đo ít nhất bốn dung dịch dầu khoáng chuẩn.

Dùng các kết quả này để dựng một đồ thị hiệu chuẩn. Phải đảm bảo rằng detector được vận hành trong khoảng tuyến tính của nó. Trong khoảng này, chọn một chuẩn thích hợp để định lượng. Ghi sắc đồ của dịch chiết mẫu trắng và của dịch chiết mẫu thử (xem 8.3) ở cùng một điều kiện. Hiệu chỉnh mẫu thử theo mẫu trắng.

Chú thích -

29 Hiện tượng "chảy máu" của cột tăng có thể cho biết bơm hay cột bị nhiễm bẩn.

30 Sự tăng mẫu trắng có thể cho biết việc sử dụng các thuốc thử không tinh khiết hoặc dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh sử dụng bị nhiễm bẩn.

8.5.4 Các thông số tích phân

Để tích phân sắc ký đồ, xác định diện tích tổng từ *n*-alkan C_{10} đến *n*-alkan C_{40} . Bắt đầu tích phân tại thời gian lưu của *n*-alkan C_{10} ở mức tín hiệu trước pic của dung môi. Kết thúc tích phân diện tích tổng ngay trước thời gian lưu của *n*-alkan C_{40} ở cùng mức tín hiệu (xem phụ lục B). Tích phân chuẩn nội theo cùng một cách với pic riêng biệt.

Chú thích -

31 Tất cả sắc đồ phải được kiểm tra bằng mắt thường để tích phân. Thời gian bắt đầu và kết thúc của tích phân phải nhìn thấy được trên sắc đồ.

32 Sự xuất hiện các pic trên pic dung môi có thời gian lưu nhỏ hơn của *n*-alkan C₁₀ không phải bắt nguồn từ "CFE" và/hoặc *n*-hexan chỉ ra rằng mẫu có chứa các cấu tử dễ bay hơi. Điều này phải nêu ra trong báo cáo thử nghiệm.

33 Đường nền không nằm ngang ở cuối của sắc đồ (thời gian lưu lớn hơn *n*-alkan C₄₀) có tín hiệu lớn hơn tín hiệu từ cột bị "chảy máu", chỉ ra rằng mẫu thử có thể chứa các hydrocacbon có nhiệt độ sôi cao. Điều này phải đề cập trong báo cáo thử nghiệm.

34 Khoảng nhiệt độ sôi của dầu khoáng có thể xác định từ thời gian lưu tương đối so với điểm sôi của chuẩn *n*-alkan (5.3.2) (xem phụ lục B).

8.5.5 Tính toán

Tính hàm lượng dầu khoáng theo công thức

$$w_o = \frac{A_s}{A_{st}} \times \rho_{o,st} \times V_h \times \frac{dV_F}{m_1} \times \frac{SF}{m_2} \times \frac{100}{w_{dm}}$$

trong đó

w_o là hàm lượng dầu khoáng của mẫu thử, tính bằng miligam/kilogam theo chất khô;

A_s là diện tích đã tích phân của dịch chiết mẫu thử;

A_{st} là diện tích đã tích phân của dung dịch chuẩn;

$\rho_{o,st}$ là nồng độ của dầu khoáng trong dung dịch chuẩn, tính bằng miligam/mililit;

V_h là thể tích của dịch chiết *n*-hexan, tính bằng mililit (= 1 ml);

d là tỷ trọng tương đối của "CFE" (=1,494);

m_1 là khối lượng của dịch chiết "CFE" còn lại đã được xử lý, tính bằng gam;

V_F là thể tích của dịch chiết freon thu được theo 8.2, tính bằng mililit;

SF là hệ số chất thêm thu được từ xử lý sơ bộ;

m_2 là khối lượng của đất đã xử lý sơ bộ, tính bằng kilogam;

w_{dm} là hàm lượng chất khô, tính bằng phần trăm.

Làm tròn kết quả đến một con số có nghĩa khi hàm lượng tính được nhỏ hơn 100 mg/kg.

Làm tròn kết quả đến hai con số có nghĩa khi hàm lượng tính được lớn hơn 100 mg/kg.

8.5.6 Kiểm tra chất lượng của việc sử dụng chuẩn nội

Hiệu suất thu hồi của chuẩn nội phải là

$$\frac{A_{s, z}}{A_{st, z}} \cdot \frac{dI}{m_1} \cdot I_n = 1 \pm 0,1$$

trong đó

- $A_{s, z}$: là diện tích của pic C_{z0} của dịch chiết mẫu;
- $A_{st, z}$: là diện tích của pic C_{z0} của dung dịch chuẩn;
- d, V, m_1 và V_n như định nghĩa trong 8.5.5.

Chú thích -

- 35 Có thể có một vài mẫu chứa một lượng lớn C_{z0} . Trong trường hợp đó, tỷ số $A_{s, z0}/A_{st, z0}$ có thể lớn hơn 1,1. Sự có mặt một lượng lớn C_{3z} và C_{z1} cho biết sự tồn tại của C_{z0} trong mẫu gốc.
- 36 Không sử dụng chuẩn nội để định lượng hàm lượng dầu khoáng. Nó chỉ được sử dụng để kiểm tra bước ghi sắc ký đồ, đặc biệt là việc kiểm soát qui trình bơm và hệ thống bơm.

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- a) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) viện dẫn phương pháp đã được sử dụng (phương pháp A hoặc B, qui trình chiết Soxhlet hoặc lắc);
- c) dấu hiệu đầy đủ để nhận dạng mẫu thử;
- d) kết quả xác định;
- e) tất cả những thao tác không qui định trong tiêu chuẩn này và bất kỳ sự cố nào có ảnh hưởng đến kết quả thử.

8.5.6 Kiểm tra chất lượng của việc sử dụng chuẩn nội

Hiệu suất thu hồi của chuẩn nội phải là

$$\frac{A_{s,40}}{A_{st,40}} \cdot \frac{dI_{40}}{m_1} \cdot V_n = 1 \pm 0.1$$

trong đó

$A_{s,40}$: là diện tích của pic C_{40} của dịch chiết mẫu;

$A_{st,40}$: là diện tích của pic C_{40} của dung dịch chuẩn;

d , V , m_1 và V_n như định nghĩa trong 8.5.5.

Chú thích -

35 Có thể có một vài mẫu chứa một lượng lớn C_{40} . Trong trường hợp đó, tỷ số $A_{s,40}/A_{st,40}$ có thể lớn hơn 1. Sự có mặt một lượng lớn C_{38} và C_{41} cho biết sự tồn tại của C_{40} trong mẫu gốc.

36 Không sử dụng chuẩn nội để định lượng hàm lượng dầu khoáng. Nó chỉ được sử dụng để kiểm tra bước ghi sắc ký đồ, đặc biệt là việc kiểm soát quy trình bơm và hệ thống bơm.

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- viện dẫn phương pháp đã được sử dụng (phương pháp A hoặc B, quy trình chiết Soxhlet hoặc lắc);
- dấu hiệu đầy đủ để nhận dạng mẫu thử;
- kết quả xác định;
- tất cả những thao tác không qui định trong tiêu chuẩn này và bất kỳ sự cố nào có ảnh hưởng đến kết quả thử.

Phụ lục A

(tham khảo)

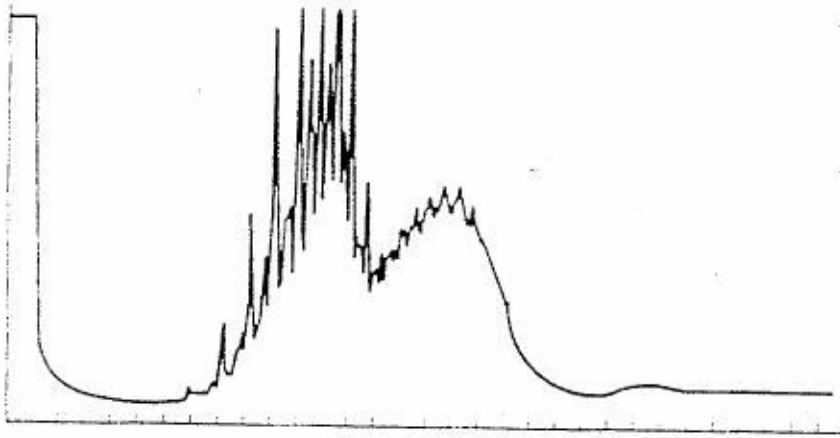
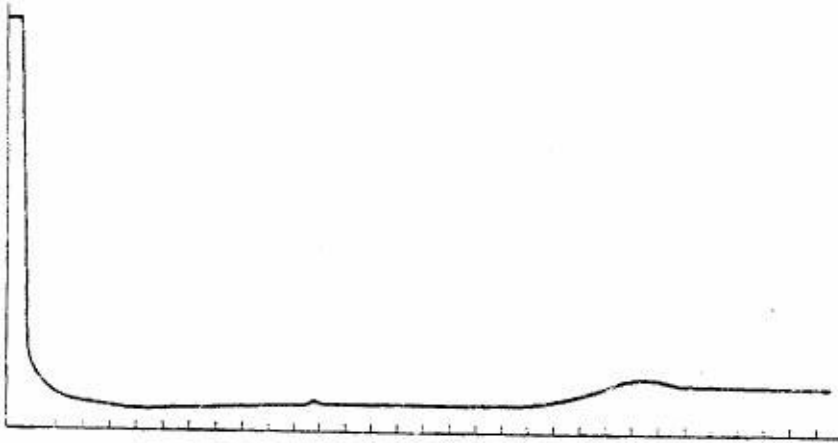
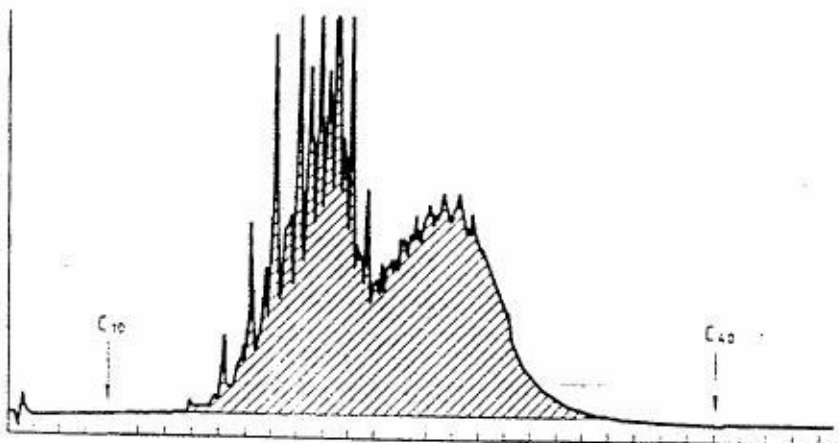
Ví dụ về tích phân sắc ký đồ của dầu khoáng

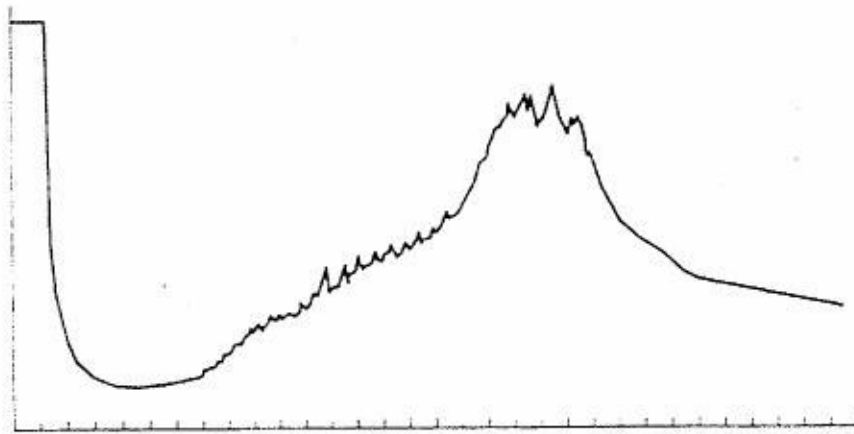
Hình A.1 là sắc ký đồ của một dầu khoáng chuẩn và hình A.2 là sắc ký đồ của một dịch chiết từ mẫu đất bị nhiễm bẩn bởi dầu khoáng.

Hình A.1 a) và A.2 a) là sắc ký đồ gốc, hình A.1 b) và A.2 b) là sắc ký đồ của cột bị "chảy máu" sau khi bơm *n*-hexan và hình A.1 c) và A.2 c) là sắc ký đồ gốc đã loại bỏ tín hiệu của cột bị "chảy máu". Sắc ký đồ được tích phân từ *n*-decan (C_{10}) đến *n*-tetracontan (C_{40}). Phần tích phân có hình cong.

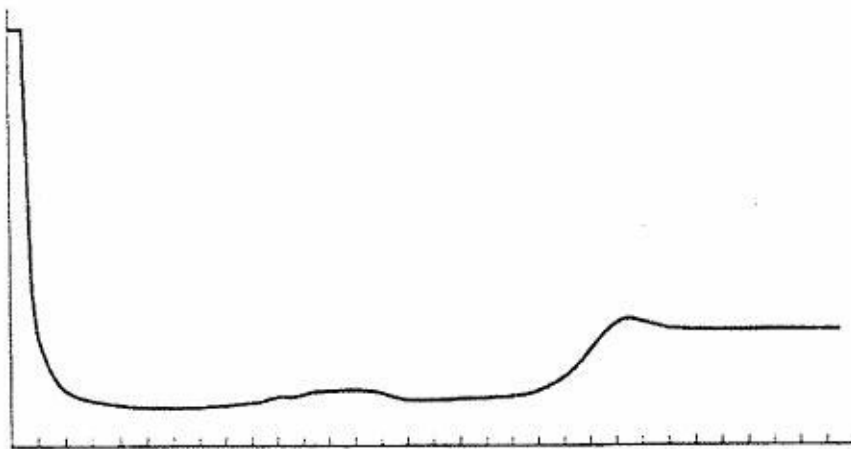
Các sắc ký đồ được chuẩn bị dưới các điều kiện sau:

Kỹ thuật bơm	on-column
Thể tích bơm	0,2 μ l
Cột	WCOT bằng thủy tinh dẻo
Chiều dài cột	10 m
Đường kính trong của cột	0,25 mm
Pha lỏng	CP-Sil-5 CB
Chiều dày phim	0,13 μ m
Khí mang	nitơ
Áp suất	15 kPa
Detector	ion hoá ngọn lửa
Nhiệt độ detector	325 °C
Nhiệt độ buồng cột	50 °C trong 5 phút 15 °C/phút đến 300 °C 300 °C trong 10 phút 320 °C trong 20 phút (làm sạch).

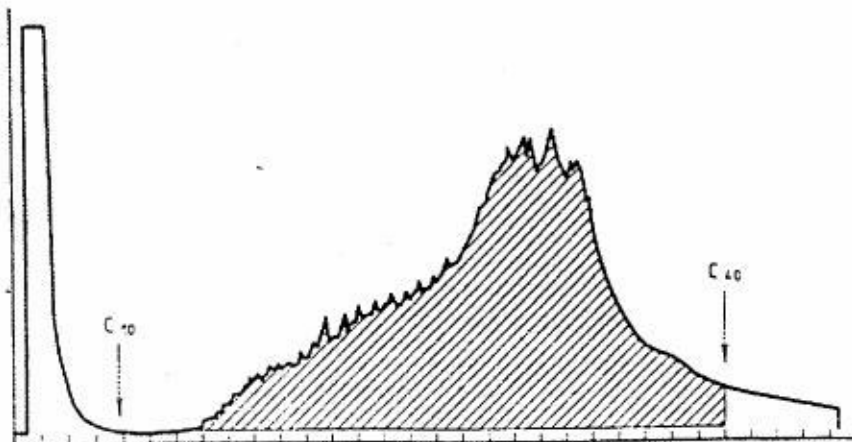
a) Sắc ký đồ gốcb) Sắc ký đồ của cột bi "chảy máu"c) Sắc ký đồ đã được hiệu chỉnh và tích phânHình A.1 - Sắc ký đồ của dầu khoáng chuẩn



a) Sắc ký đồ gốc



b) Sắc ký đồ của cột bị "chảy máu"



c) Sắc ký đồ đã được hiệu chỉnh và tích phân

Hình A.2 - Sắc ký khí đồ của dịch chiết từ mẫu đất bị nhiễm bán dầu khoáng

Phụ lục B

(tham khảo)

Giải thích sự xác định khoảng nhiệt độ sôi của dầu khoáng trên sắc ký đồ

Bảng B.1 liệt kê các nhiệt độ sôi của các *n*-alkan có từ 2 đến 44 nguyên tử cacbon (C₂ đến C₄₄). Sử dụng các nhiệt độ sôi này có sự so sánh giữa dịch chiết từ đất và hỗn hợp các *n*-alkan có thể được thực hiện để xác định khoảng nhiệt độ sôi.

Bảng B.1 - Nhiệt độ sôi của các *n*-alkan

Số nguyên tử cacbon	Nhiệt độ sôi °C
2	-89
3	-42
4	0
5	36
6	69
7	98
8	126
9	151
10	174
11	196
12	216
13	235
14	253
15	271
16	287
17	302
18	317
19	331
20	344
21	356
22	369
23	380
24	391
25	402
26	412
27	422
28	432
29	441
30	450
31	459
32	468
33	476
34	483
35	491
36	498
37	505
38	512
39	518
40	525
41	531
42	537
43	543
44	548

Phụ lục C

(tham khảo)

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Riza *Quantitative determination of mineral oil in watersoil*, Riza note **87.062x** (1987) (in Dutch), Lelystad.
 - [2] Pennings, M. *The influence of column choice and method of integration when determining mineral oil gas chromatographically*, ICW note **1824** (1987) (in Dutch), The Winand Staring Centre, Wageningen.
 - [3] Riza *Quantification of the mineral oil content in extracts from environmental samples: Comparison of various standardized method*, Riza note **88.040x** (1080) (in Dutch), Lelystad.
 - [4] Roteiri, S. *et al. Determination of hydrocarbons in aqueous effluents from the oil industry by infrared analysis* (1984), Concawe, The Hague.
 - [5] *Standard methods for the examination of water and waste water* (17th ed. 1989), American Public Health Association, pp. 5-48, Washington.
-