

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 10496 : 2015**

**ISO 28540 : 2011**

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH 16 HYDROCACBON  
THƠM ĐA VÒNG (PAH) TRONG NƯỚC – PHƯƠNG PHÁP  
SỬ DỤNG SẮC KÝ KHÍ KẾT HỢP KHỐI PHỒ**

*Water quality – Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in water –  
Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS)*

**HÀ NỘI - 2015**

**Lời nói đầu**

**TCVN 10496:2015 (ISO 28540:2011)** hoàn toàn tương đương với ISO 28540:2011.

**TCVN 10496:2015** do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## TCVN 10496:2015

### Lời giới thiệu

Hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) có mặt trong hầu hết các loại nước. Các PAH bị hấp phụ lên chất rắn (trầm tích, chất lơ lửng) cũng như hòa tan vào trong pha lỏng.

ISO 17993<sup>[7]</sup> quy định phương pháp xác định 15 PAH trong nước uống, nước ngầm và nước mặt bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao.

ISO 7981<sup>[2]</sup> quy định phương pháp xác định 6 PAH trong nước uống và nước ngầm bằng sắc ký lớp mỏng hiệu năng cao hoặc bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao.

Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp xác định ít nhất 16 PAH trong nước uống, nước ngầm và nước mặt sử dụng sắc ký khí kết hợp khối phổ (GC-MS).

Một số PAH được biết hoặc nghi ngờ có khả năng gây ung thư. Hiện nay một số nước đã đưa ra mức tối đa có thể chấp nhận của các PAH. Ví dụ, Hướng dẫn của hội đồng châu Âu 98/83/EC (Thư mục tài liệu tham khảo [10]) về chất lượng nước dùng cho mục đích sinh hoạt thiết lập mức tối đa có thể chấp nhận đối với benzo[*a*]pyren là 0,010 µg/l, và đối với tổng bốn PAH (benzo[*b*] fluoranthen, benzo[*k*]fluoranthen, benzo[*ghi*]perylene, indeno[1,2,3-*c*]pyren) là 0,100 µg/l.

## **Chất lượng nước – Xác định 16 hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) trong nước – Phương pháp sử dụng sắc ký khí kết hợp khối phổ**

*Water quality – Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water – Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS)*

**CẢNH BÁO** – Người sử dụng tiêu chuẩn này cần thành thạo với các thực hành trong phòng thí nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập tới mọi vấn đề an toàn liên quan đến người sử dụng. Trách nhiệm của người sử dụng là phải xác lập thực hành về an toàn, bảo đảm sức khỏe phù hợp với các quy định của quốc gia.

**QUAN TRỌNG** – Điều quan trọng là phép thử tiến hành theo tiêu chuẩn này phải được thực hiện bởi các nhân viên đã được đào tạo.

### **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định ít nhất 16 chất thuộc nhóm PAH (xem Bảng 1) trong nước uống và nước ngầm bằng sắc ký khí kết hợp khối phổ (GC-MS) với nồng độ khối lượng (đối với từng chất) lớn hơn 0,005 µg/l và trong nước mặt với nồng độ khối lượng lớn hơn 0,01 µg/l (đối với từng hợp chất).

Tiêu chuẩn này có thể được dùng với các mẫu chứa đến 150 mg/l chất rắn lơ lửng.

Với một số cải biên, phương pháp này có thể dùng để phân tích nước thải. Cũng có thể áp dụng để phân tích các PAH khác, nếu được xác nhận là phù hợp cho từng trường hợp.

### **2 Tài liệu viện dẫn**

Các tài liệu viện dẫn sau là 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 (nếu có).

TCVN 6661-1 (ISO 8466-1), *Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê - Phần 1: Đánh giá thống kê các hàm chuẩn tuyến tính.*

## **TCVN 10496:2015**

TCVN 6663-1 (ISO 5667-1), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 1: Hướng dẫn thiết kế chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu.*

TCVN 6663-3 (ISO 5667-3), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu nước.*

### **3 Thuật ngữ và định nghĩa**

Trong tiêu chuẩn này, áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

#### **3.1**

##### **Chất phân tích (analyte)**

Chất phải xác định.

[ISO 15089:2000<sup>[5]</sup>, 3.2].

CHÚ THÍCH 1: Các chất xác định được bằng tiêu chuẩn này được nêu trong Bảng 1.

#### **3.2**

##### **Dung dịch hiệu chuẩn (calibration solution)**

Dung dịch được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn thứ và/hoặc dung dịch chuẩn gốc, được dùng để hiệu chuẩn tín hiệu phản hồi của thiết bị tương ứng với nồng độ chất phân tích.

[ISO 18073:2004<sup>[6]</sup>, 3.1.2].

#### **3.3**

##### **Ion đặc trưng xác định bằng GC-MS (GC-MS determination diagnostic ion)**

Ion phân chọn lọc, ion phân tử hoặc ion đặc tính khác từ phổ khối lượng của hợp chất mục tiêu có tính đặc thù cao nhất.

[ISO 22892:2006,<sup>[9]</sup> định nghĩa 3.6].

#### **3.4**

##### **Chuẩn bơm (injection standard)**

Hỗn hợp chuẩn được bổ sung vào mẫu trước khi bơm vào thiết bị GC-MS, để giám sát tính biến đổi của tín hiệu phản hồi của thiết bị và để tính độ thu hồi nội chuẩn.

CHÚ THÍCH 1: Trong tiêu chuẩn này, hỗn hợp chuẩn bơm chứa một PAH được đánh dấu bằng chất đồng vị.

#### **3.5**

##### **Chuẩn nội (internal standard)**

PAH được đánh dấu bằng chất đồng vị hoặc PAH chắc chắn không có mặt trước khi chiết, dựa vào đó tính toán nồng độ của chất nguyên thể.

## 3.6

**Chế độ quan trắc/ghi ion chọn lọc (selected ion monitoring/recording mode)**

SIM/SIR

Chỉ đo cường độ các ion chuẩn đoán/được lựa chọn.

[ISO 22892:2006<sup>[6]</sup>, 3.8].

#### 4 Nguyên tắc.

Các PAH (xem Bảng 1) có trong mẫu nước được chiết ra khỏi mẫu nước bằng phương pháp chiết lỏng-lỏng dùng hexan. Một hỗn hợp nội chuẩn được thêm vào mẫu trước khi chiết. Làm giàu dịch chiết bằng cách làm bay hơi và lượng còn lại được đưa vào dung môi thích hợp để làm sạch hoặc phân tích sắc ký (GC).

CHÚ THÍCH 1: Có thể dùng các dung môi bay hơi khác nếu chứng minh được chúng có độ thu hồi bằng hoặc tốt hơn (độ thu hồi từ 70 % đến 110 %).

Phương pháp chiết lỏng-lỏng có thể không được dùng với mẫu chứa nhiều hơn 150 mg/l chất rắn lơ lửng.









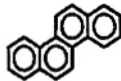
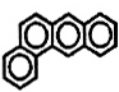
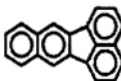
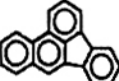
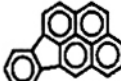


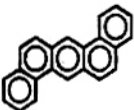
**CẢNH BÁO – Sử dụng tiêu chuẩn này có thể liên quan các vật liệu nguy hại, các thao tác và thiết bị. Tiêu chuẩn này không đề cập tới mọi vấn đề an toàn liên quan đến người sử dụng. Trách nhiệm của người sử dụng là phải xác lập thực hành về an toàn, bảo đảm sức khỏe phù hợp với các qui định trước khi sử dụng.**

CHÚ THÍCH 2: Đối với mẫu chứa lượng chất lơ lửng lớn hơn 150 mg/l, có thể sử dụng quy trình được mô tả trong ISO 17858:2007<sup>[6]</sup>, 4.1, 4.2 và 4.3.

Nếu cần, có thể làm sạch dịch chiết của mẫu nước mặt hoặc nước thải bằng sắc ký cột trước khi phân tích. Trước khi bơm mẫu, chuẩn bơm được thêm vào từng dịch chiết và một phần nhỏ dịch chiết được bơm vào sắc ký khí.

PAH được tách riêng rẽ trên cột mao quản nhồi silica phù hợp, được bọc bằng lớp polysiloxan không phân cực hoặc polysiloxan cải biến phân cực nhẹ với bộ tách hiệu quả. Cột phải phù hợp với việc tách các cặp đồng phân của các chất. Để nhận dạng và định lượng sử dụng khối phổ (MS) với bộ ion hóa electron (EI).

Bảng 1 – PAH có thể xác định bằng tiêu chuẩn này

Tên Công thức hóa học Khối lượng phân tử % Cacbon Số CAS	Cấu trúc	Tên Công thức hóa học Khối lượng phân tử % Cacbon Số CAS	Cấu trúc
Naphthalene $C_{10}H_8$ 128,17 g/mol 93,75 % C 91-20-3		Fluorene $C_{13}H_{10}$ 166,22 g/mol 93,59 % C 86-73-7	
Acenaphthylene $C_{12}H_8$ 152,20 g/mol 94,6 % C 208-96-8		Acenaphthene $C_{12}H_{10}$ 154,21 g/mol 93,05 % C 83-32-9	
Anthracene $C_{14}H_{10}$ 178,23 g/mol 94,05 % C 120-12-7		Phenanthrene $C_{14}H_{10}$ 178,23 g/mol 94,05 % C 85-01-8	
Pyrene $C_{16}H_{10}$ 202,26 g/mol 95,0 % C 129-00-0		Fluoranthene $C_{16}H_{10}$ 202,26 g/mol 95,0 % C 206-44-0	
Chrysene $C_{18}H_{12}$ 228,29 g/mol 94,45 % C 218-01-9		Benzo[ <i>a</i> ]anthracene $C_{18}H_{12}$ 228,29 g/mol 94,45 % C 56-55-3	
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthene <sup>a</sup> $C_{20}H_{12}$ 252,32 g/mol 95,2 % C 207-08-9		Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene <sup>a</sup> $C_{20}H_{12}$ 252,32 g/mol 95,2 % C 205-99-2	
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene <sup>a</sup> $C_{22}H_{12}$ 276,34 g/mol 95,6 % C 193-39-5		Benzo[ <i>a</i> ]pyrene <sup>a</sup> $C_{20}H_{12}$ 252,32 g/mol 95,2 % C 50-32-8	
Benzo[ <i>ghi</i> ]perylene <sup>a</sup> $C_{22}H_{12}$ 276,34 g/mol 95,6 % C 191-24-2		Dibenzo[ <i>a,h</i> ]anthracene <sup>a</sup> $C_{22}H_{14}$ 278,35 g/mol 94,7 % C 53-70-3	

<sup>a</sup> Hợp chất được qui định bởi Directive 98/93/LC (Tài liệu tham khảo [10])

## 5 Cản trở

### 5.1 Cản trở đối với lấy mẫu, chiết và làm giàu

Bình chứa mẫu phải làm bằng vật liệu không gây ảnh hưởng đến chất phân tích trong thời gian tiếp xúc (tốt nhất làm bằng thép không gỉ hoặc thủy tinh). Tránh sử dụng nhựa và các vật liệu hữu cơ khác trừ polytetrafluoroeten (PTFE) trong quá trình lấy mẫu, bảo quản mẫu hoặc chiết. Cần chú ý khi sử dụng các chất hoạt động bề mặt để làm sạch bình chứa mẫu vì chúng có thể tạo thành nhũ tương trong quá trình chiết lỏng-lỏng.

Nếu sử dụng thiết bị lấy mẫu tự động, tránh sử dụng ống làm bằng silicon hoặc cao su. Nếu sử dụng các vật liệu này, cần giảm thiểu thời gian tiếp xúc. Tráng rửa đường ống lấy mẫu bằng nước trước khi thử mẫu. Xem hướng dẫn trong TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) và TCVN 6663-3 (ISO 5667-3).

Tránh để ánh sáng mặt trời chiếu trực tiếp vào mẫu thử và thời gian tiếp xúc với ánh sáng kéo dài. Bảo quản mẫu trong bình chứa mẫu. Có thể sử dụng chai thủy tinh sạch nhưng sau đó mẫu cần phải được giữ trong hộp tối.

Trong quá trình bảo quản mẫu thử, có thể xảy ra việc mất PAH do hấp phụ lên thành bình chứa. Mức độ mất phụ thuộc vào thời gian bảo quản.

### 5.2 Cản trở với GC-MS

Các chất cùng được rửa giải với PAH cần phân tích có thể cản trở đến việc xác định. Những cản trở này có thể dẫn đến tín hiệu phân giải không hoàn toàn và phụ thuộc vào độ lớn của chúng có thể ảnh hưởng đến độ chính xác và độ chụm của kết quả phân tích. Những pic không đối xứng rộng hơn pic tương ứng của các chất chuẩn gợi ý đến chất cản trở.

Phân tách sắc ký giữa benzo[*a,h*]anthracen và indeno[1,2,3-*cd*]pyren thường khó khăn. Do sự khác nhau về khối lượng phân tử của chúng, việc định lượng có thể được thực hiện bằng phát hiện khối lượng chọn lọc. Khi độ phân giải không hoàn toàn, cần phải kiểm tra sự tích phân các pic và khi cần, hiệu chỉnh lại. Độ phân giải đủ cao (ví dụ không nhỏ hơn  $R = 0,8$ ) giữa pic benzo[*b*]florathen và benzo[*k*]floranthen cũng như giữa benzo[*a*]pyren và benzo[*e*]pyren được đặt làm tiêu chí chất lượng đối với cột mao quản. Không tách được benzo[*j*]floranthen ra khỏi benzo[*k*]floranthen và benzo[*b*]floranthen. Có thể triphenylen không thể tách hoàn toàn ra khỏi benzo[*a*]anthracen và chrysen. Nếu vẫn xảy ra điều này, cần ghi lại trong báo cáo thử nghiệm.

CHÚ THÍCH: Benzo[*j*]floranthen, benzo[*e*]floranthen và triphenylen không thuộc 16 chất phân tích.

## 6 Thuốc thử

**CẢNH BÁO** – Sử dụng tiêu chuẩn này có thể liên quan các vật liệu nguy hại, các thao tác và thiết bị. Tiêu chuẩn này không đề cập tới mọi vấn đề an toàn liên quan đến người sử dụng.



## TCVN 10496:2015

Trách nhiệm của người sử dụng là phải xác lập thực hành về an toàn, bảo đảm sức khỏe phù hợp với các qui định trước khi sử dụng.

Chỉ sử dụng thuốc thử cấp phân tích được công nhận trong quá trình phân tích, ngoại trừ có qui định khác. "Đối với phân tích dư lượng" hoặc "đối với phân tích GC", tùy từng trường hợp cụ thể, nước cất hoặc nước đã loại khoáng hoặc nước có độ tinh khiết tương đương. Cần chú ý rằng từng mẻ dung môi không được chứa nồng độ trắng ảnh hưởng tới kết quả.

**6.1 Natri thiosunphat ngậm năm phân tử nước,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , dùng để khử clo hóa.**

### 6.2 Dung môi

6.2.1 Hexan,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

6.2.2 Axetonitril,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

6.2.3 Axeton,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

6.2.4 Decan,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

6.2.5 Isooctan,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$

6.2.6 Diclorometan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

6.3 Natri sunphat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , khan, được làm sạch trước bằng cách nung nóng tới 500 °C trong 4 h hoặc không có chất cản trở hợp chất.

### 6.4 Các khí

6.4.1 Nitơ, 99,999 % theo thể tích, để bay hơi dịch chiết.

6.4.2 Heli, 99,999 % theo thể tích, dùng cho sắc ký khí.

### 6.5 Dung dịch chuẩn

6.5.1 **Chất chuẩn** (xem Bảng 2) và nội chuẩn

Chọn nội chuẩn với đặc tính lý học và hóa học (ví dụ như khả năng chiết, thời gian lưu) tương tự như các đặc tính của các hợp chất cần phân tích.

Sử dụng tối thiểu ba nội chuẩn, ví dụ ba PAH đã được detori hóa để đánh giá kết quả (xem Điều 11 và 12). Kiểm chứng độ ổn định của nội chuẩn thường xuyên. Bảng 2 đưa ra PAH gốc và một số PAH đã detori có thể sử dụng. Các nội chuẩn được thêm vào mẫu đã chiết và do vậy hòa tan trong dung môi tan trong nước.

CHÚ THÍCH 1: Có thể sử dụng chuẩn được đánh dấu chất đồng vị  $^{13}\text{C}$  làm nội chuẩn.

CHÚ THÍCH 2: Dung dịch PAH đã được chứng nhận và các chất PAH rắn đơn có độ tinh khiết được chứng nhận có sẵn từ một số nhà cung cấp<sup>1)</sup> hoặc từ các công ty thương mại khác.

Vì tính chất nguy hiểm của các chất được dùng, có thể sử dụng dung dịch chuẩn có bán sẵn, tốt nhất là loại được chứng nhận. Cần tránh tiếp xúc với da.

**Bảng 2 – PAH nguyên thể và detori hóa**

Chất chuẩn PAH	Chất nội chuẩn PAH detori hóa được đánh dấu
Naphthalen (CAS No. 91-20-3)	Naphthalen-d8 (CAS No. 1146-65-2)
Acenaphthen (CAS No. 83-32-9)	Acenaphthen-d10 (CAS No. 15067-26-2)
Acenaphthylen (CAS No. 208-96-8)	Acenaphthylen-d8 (CAS No. 93951-97-4)
Fluoren (CAS No. 86-73-7)	Fluoren-d10 (CAS No. 81103-79-9)
Anthracen (CAS No. 120-12-7)	Anthracen-d10 (CAS No. 1719-06-8)
Phenanthren (CAS No. 85-01-8)	Phenanthren-d10 (CAS No. 1517-22-2)
Fluoranthren (CAS No. 206-44-0)	Fluoranthren-d10 (CAS No. 93951-69-0)
Pyren (CAS No. 129-00-0)	Pyren-d10 (CAS No. 1718-52-1)
Benzo[a]anthracen (CAS No. 56-55-3)	Benzo[a]anthracen-d12 (CAS No. 1718-53-2)
Chrysen (CAS.No. 218-01-9)	Chrysen-d12 (CAS No. 1719-03-5)
Benzo[b]fluoranthren (CAS No. 205-99-2)	Benzo[b]fluoranthren-d12 (CAS No. 93951-98-5)
Benzo[j]fluoranthren <sup>a</sup> (CAS No. 205-82-3)	
Triphenylen <sup>a</sup> (CAS No 217-59-4)	
Benzo[k]fluoranthren (CAS No. 207-08-9)	Benzo[k]fluoranthren-d12 (CAS No. 93952-01-3)
Benzo[a]pyren (CAS No. 50-32-8)	Benzo[a]pyren-d12 (CAS No. 63466-71-7)
Benzo[e]pyren <sup>a</sup> (CAS No. 192-97-2)	
Indeno[1,2,3-cd]pyren (CAS No. 193-39-5)	Indeno[1,2,3-cd]pyren-d12 (CAS No. 203578-33-0)
Dibenzo[a,h]anthracen (CAS No. 53-70-3)	Dibenzo[a,h]anthracen-d14 (CAS No. 13250-98-1)
Benzo[ghi]perylen (CAS No. 191-24-2)	Benzo[ghi]perylen-d12 (CAS No. 93951-66-7)

<sup>a</sup> Không có một chất nào trong 16 chất phân tích; chỉ sử dụng để kiểm tra khí đủ độ phân giải.

### 6.5.2 Chuẩn bơm

Thêm chất không phân cực đánh dấu đồng vị vào dịch chiết cuối cùng và vào dung dịch hiệu chuẩn (6.5.3) trước khi bơm vào GC-MS để kiểm tra độ thu hồi của nội chuẩn.

Chuẩn bị dung dịch gốc của chuẩn bơm trong dung môi phù hợp với nồng độ khối lượng,  $\rho \approx 10 \mu\text{g/ml}$ .

### 6.6 Dung dịch gốc đơn chất

Chuẩn bị dung dịch đơn (xem Bảng 1) trong một dung môi phù hợp, ví dụ hexan (6.2.1) hoặc axetonitril (6.2.2) với nồng độ khối lượng  $\rho \approx 200 \mu\text{g/ml}$ .

<sup>1)</sup> Viện vật liệu và đo các phép chuẩn (IRMM), Geel, Bỉ và Viện khoa học và công nghệ quốc gia (NIST), Washington, DC, USA, là một ví dụ về nhà cung cấp. Thông tin này đưa ra chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn mà không phải là xác nhận về sản phẩm của tiêu chuẩn này.

## TCVN 10496:2015

Các dung dịch này có thể được dùng để xác nhận và nhận dạng PAH đơn lẻ trong sắc đồ.

### 6.7 Dung dịch gốc nhiều chất

Pha loãng một thể tích vừa đủ (ví dụ 5 ml) dung dịch gốc đơn chất (6.6) vào bình định mức (7.14 ví dụ 100 ml) với một dung môi thích hợp, ví dụ hexan (6.2.1) hoặc axetonitril (6.2.2) để chuẩn bị dung dịch có nồng độ khối lượng  $\rho = 10 \mu\text{g/ml}$ .

Cách khác, có thể sử dụng dung dịch hỗn hợp và kết hợp có bán sẵn (đã được chứng nhận) một hoặc vài chất chuẩn (xem Bảng 1) ở nồng độ khối lượng phù hợp với từng chất tương ứng. Ví dụ  $10 \mu\text{g/ml}$  trong dung môi phù hợp, như có thể sử dụng hexan (6.2.1) hoặc axetonitril (6.2.2).

Dung dịch từ 6.5 đến 6.7 bền trong một năm khi được bảo quản trong chỗ tối ở nhiệt độ phòng và tránh để bay hơi. Độ bền của dung dịch tiêu chuẩn cần phải được kiểm tra thường xuyên. Đối với mục đích này, cần phải có sẵn dung dịch độc lập để kiểm soát chất lượng trong phòng thí nghiệm.

### 6.8 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị ít nhất năm dung dịch hiệu chuẩn bằng cách pha loãng phù hợp dung dịch gốc nhiều chất (6.7), dùng hexan (6.2.1) hoặc axetonitril (6.2.2) làm dung môi. Thêm vào mỗi dung dịch cùng một lượng dung dịch gốc của chuẩn bơm để có nồng độ cuối cùng,  $\rho = 100 \text{ ng/ml}$ .

Dung môi dùng cho dung dịch hiệu chuẩn nên giống với dung dịch chiết cuối cùng.

Chuyển, ví dụ 50  $\mu\text{l}$  dung dịch gốc nhiều chất vào lọ định mức 5 ml và làm đầy đến vạch mức bằng dung môi phù hợp. Thể tích của 1  $\mu\text{l}$  dung dịch chuẩn này chứa 100 pg mỗi chất cần phân tích ( $\rho = 100 \text{ ng/ml}$ ).

Cần kiểm tra nồng độ khối lượng của PAH trong dung dịch gốc nhiều chất bằng cách so sánh với dung dịch tiêu chuẩn độc lập, tốt nhất đã được chứng nhận. Tất cả các chất phải nằm trong khoảng  $\pm 10 \%$ .

Dung dịch chuẩn này phải được dùng để hiệu chuẩn hệ thống sắc ký khí (hỗn hợp trong hexan) cũng như để kiểm tra việc thêm nội chuẩn [hỗn hợp trong axeton (6.2.2)].

## 7 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng thiết bị phòng thí nghiệm thông thường và cụ thể như hướng dẫn trong Điều này. Làm sạch bình thủy tinh để loại bỏ tất cả các chất cản trở.

CHÚ THÍCH: Tất cả bình thủy tinh có thể được làm sạch, ví dụ bằng cách tráng rửa với nước tẩy, nước nóng và sấy trong khoảng từ 15 min đến 30 min ở  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sau khi làm nguội, bình thủy tinh có thể được tráng bằng axeton (6.2.3), đậy kín và bảo quản trong môi trường sạch.

Khi phân tích nước uống, không sử dụng lại bình thủy tinh đã tiếp xúc với mẫu nước thải hoặc mẫu có nồng độ PAH cao.

7.1 Chai thủy tinh, màu hoặc thủy tinh sạch, cổ hẹp, đáy bằng, 1000 ml có nắp viền nhôm.

**7.2 Khuấy từ, có thanh khuấy (cỡ khoảng 20 mm) bằng thủy tinh hoặc bọc PTFE, lưu giữ trong dung môi được dùng để chiết.**

**7.3 Phễu tách, thể tích danh định 1000 ml, có khóa PTFE và nắp thủy tinh.**

**7.4 Bình nón, dung tích danh định 250 ml, có nắp thủy tinh.**

**7.5 Thiết bị để làm giàu dung dịch rửa giải bằng bay hơi, ví dụ máy làm bay hơi quay, thường dùng cho chân không không đổi và kèm bề kiểm soát nhiệt độ bằng nước, hoặc thiết bị stripping sử dụng khí nitơ.**

**7.6 Xyranh microlit, ví dụ 500  $\mu$ l và 1000  $\mu$ l.**

**7.7 Bình khử, 100 ml (ví dụ như Hình C.3).**

**7.8 Máy ly tâm moto, kèm ống ly tâm (ví dụ như Hình C.2) với đáy nhỏ dần, 50 ml.**

**7.9 Thiết bị lắc, có thể điều chỉnh tốc độ quay.**

**7.10 Lọ thủy tinh của máy lấy mẫu tự động, dung tích, ví dụ 2 ml, có nắp làm bằng vật liệu trơ và lớp bọc bằng PTFE.**

**7.11 Lọ thủy tinh, ví dụ ống của máy ly tâm, định mức (có vạch chia 0,1 ml), dung tích danh định 10 ml, có nắp bằng thủy tinh.**

**7.12 Sắc ký khí, kết hợp với detector MS (EI).**

**7.13 Cột mao quản, độ phân giải cao dùng cho GC (xem Phụ lục A).**

**7.14 Bình định mức một vạch, ISO 1042<sup>(1)</sup>, loại A.**

**7.15 Màng vi lọc, màng ưa nước chịu dung môi, cỡ lỗ 0,45  $\mu$ m.**

**7.16 Pipet Pasteur.**

**7.17 Hộp bằng thủy tinh, nhồi đầy bằng ít nhất 0,5 g silica (xem 7.18).**

CHÚ THÍCH: Các hộp này có sẵn trên thị trường.

**7.18 Silica, cỡ hạt trung bình khoảng 40  $\mu$ m, nung nóng ở 450 °C trong 3 h và bảo quản trong bình hút ẩm để đảm bảo hoạt tính tối đa.**

CHÚ THÍCH: Hộp catric silica đã nhồi trước có sẵn trên thị trường.

**7.19 Rây phân tử, đường kính lỗ 0,4 nm.**

## TCVN 10496:2015

### 7.20 Bông thủy tinh

## 8 Lấy mẫu

Lấy mẫu vào chai thủy tinh màu dung tích 1000 ml (7.1). Khử clo mẫu nước có chứa clorua bằng cách trước khi lấy mẫu thêm khoảng 80 mg natri sunphat (6.1).

Khi lấy mẫu nước uống từ vòi nước cấp, lấy mẫu vi khuẩn trước vòi đã được khử trùng vòi bằng ngọn lửa.

CHÚ THÍCH: Hướng dẫn chương trình lấy mẫu xem trong TCVN 6663-1 (ISO 5667-1).

Nạp đầy tới vai của chai (khoảng 950 ml). Xác định thể tích mẫu được chiết bằng khối lượng, trước khi chiết và sau khi chai rỗng, với độ chính xác  $\pm 5$  g. Bảo quản mẫu ở  $(3 \pm 2)$  °C và tránh ánh sáng trực tiếp tới khi tiến hành chiết [xem TCVN 6663-3 (ISO 5667-3)].

Đảm bảo rằng việc chiết được tiến hành trong thời gian bảo quản tối đa, như quy định trong phạm vi TCVN 6663-3 (ISO 5667-3) để tránh thất thoát.

Nói chung, nên tiến hành chiết ngay khi có thể để giảm thiểu những tác hại tiềm tàng của bình có thể xảy ra khi sử dụng lại bình thủy tinh.

## 9 Cách tiến hành

### 9.1 Lưu ý chung

Phương pháp chiết lỏng-lỏng không được sử dụng với mẫu chứa chất lơ lửng lớn hơn 150 mg/l.

Ngoài hexan, dung môi bay hơi có thể được dùng nếu chứng minh được các dung môi này có độ thu hồi bằng hoặc tốt hơn (độ thu hồi từ 70 % đến 110 %).

### 9.2 Chiết

#### 9.2.1 Chuẩn bị mẫu và chiết

Thêm chính xác lượng xác định nội chuẩn (ví dụ thể tích chứa 50 ng) hòa tan trong dung dịch nước (6.5.1). Thêm 25 ml hexan (6.2.1) và thanh khuấy (7.2), sau đó đóng bình (7.1) có nắp lót bằng nhôm hoặc đậy bình nón (7.4) bằng nút nhám. Sử dụng khuấy từ lắc kỹ mẫu trong khoảng tối đa 60 min. Chuyển mẫu vào phễu tách và để tách pha trong ít nhất 5 min. Nếu tạo thành nhũ tương trong quá trình chiết, thu lấy nhũ tương này vào ống ly tâm và ly tâm (7.8), ví dụ trong 10 min ở tốc độ khoảng 3000 r/min. Cách khác, có thể sử dụng máy vi tách (xem Phụ lục B) để tách pha. Loại bỏ nước đã tách bằng pipet Pasteur (7.16). Chuyển dịch chiết vào bình nón (7.4) và sấy theo 9.2.2. Cần đảm bảo rằng chai đã được tráng kỹ bằng dung môi chiết để chiết hết tất cả các PAH đã bị hấp phụ.

Khi chiết mẫu nước có nồng độ PAH cao, có thể chỉ chuyển 10 ml đến 100 ml mẫu đồng nhất vào bình nón 250 ml (7.4) bằng pipet và pha loãng bằng nước tới 200 ml. Sau khi thêm 25 ml hexan (6.2.1), tiến hành quy trình như mô tả ở trên.

### 9.2.2 Làm khô dịch chiết

Chuyển lớp hexan thu được theo 9.2.1 vào bình nón 100 ml. Tráng phễu hoặc ống ly tâm bằng 5 ml hexan và gộp chúng vào dịch chiết.

Làm khô dịch chiết với khoảng 0,2 g natri sunphat trong ít nhất 15 min, xoay bình thường xuyên.

Gạn dịch chiết đã làm khô vào bình khử (7.7). Tráng bình nón hai lần bằng 5 ml hexan và gạn vào bình khử.

### 9.2.3 Làm giàu

Làm bay hơi dịch chiết hexan đã khô thu được theo 9.2.2 cho tới khi nó chỉ có ở đầu nhọn của bình khử (khoảng 2 ml), ví dụ, dùng máy cô quay, tại nhiệt độ 30 °C, giảm áp suất từ từ xuống 20 kPa.

Không làm bay hơi dịch chiết tới khô kiệt, vì có thể làm mất, hợp chất 2 hoặc 3 vòng. Thêm vài giọt decan (6.2.4) hoặc isooctan (6.2.5) để hạn chế thất thoát phần lớn các chất hữu cơ bay hơi.

Hòa tan dịch chiết vào một thể tích đã biết (ví dụ 2 ml). Đảm bảo rằng cặn có thể được lắng đọng lên trên thành bình đều được hòa tan bằng cách lắc dịch chiết khi sử dụng máy lắc.

Nếu sắc đồ cho thấy có chất cản trở đến việc định lượng, cần làm sạch dịch chiết mẫu nước thải và mẫu khác chưa biết nguồn gốc bằng silica theo 9.2.4.

Chuyển mẫu đã làm giàu vào lọ đựng mẫu bằng thủy tinh, nếu cần sau khi lọc qua màng lọc (7.15). Lưu giữ mẫu ở nơi mát, tối cho đến khi thực hiện phân tích.

Tiến hành quy trình như mô tả ở 9.4.

Có thể sử dụng phương pháp làm giàu khác. Nếu dùng bơm mẫu có thể tích lớn hoặc nếu dự đoán nồng độ của hợp chất cần phân tích cao hơn, có thể sử dụng hệ số làm giàu thấp hơn.

### 9.2.4 Làm sạch

Đối với làm sạch dịch chiết, sử dụng cột [pipet Pasteur (7.16) có nút bông thủy tinh(7.20)] hoặc cartric (7.17) có chứa ít nhất 0,5 g silica (7.18). Làm sạch silica trong cột hoặc trong cartric bằng cách xả 5 thể tích hỗn hợp diclorometan và hexan (1+1), theo các điều kiện với cùng thể tích hexan (6.2.1).

CHÚ THÍCH: Việc làm sạch không thực hiện được với dung dịch có chứa axeton.

Sấy khô dung môi đã dùng khi làm sạch dịch chiết bằng cách sử dụng sàng phân tử (7.19). Silica phải có hoạt tính tối đa.

Cô dịch chiết đã làm giàu (9.2.3) bằng cách thổi dòng khí nitơ vừa phải (6.4.1) sao cho thể tích còn lại 500 µl.

Sử dụng pipet Pasteur để chuyển dịch chiết đã cô đặc (7.16) lên trên silica có phủ hexan và để ngấm gần hết vào silica.

Rửa giải PAH bằng hỗn hợp diclorometan và hexan (1+1).

## **TCVN 10496:2015**

**CHÚ THÍCH 2:** Cactric có chứa 0,5 g silica có sẵn ngoài thị trường yêu cầu thể tích ít nhất là 3 ml hỗn hợp diclorometan -hexan (1+1) để rửa giải PAH.

Thêm vài giọt decan (6.2.4) hoặc isooctan (6.2.5) để rửa giải, lắc để làm đồng nhất, và cô đặc (xem 9.2.3) tới thể tích từ 200 µl đến 250 µl, ví dụ trước tiên, làm bay hơi bằng máy cô quay (7.5) tới khoảng 2 ml, sau đó thổi dòng nitơ (6.4.1).

Làm đầy dịch chiết tới thể tích đã biết (ví dụ 2 ml) bằng dung môi đã được dùng cho chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn (6.8).

Tiến hành quy trình như mô tả ở 9.4. Sử dụng phân mẫu nhỏ đối với xác định GC-MS.

### **9.3 Sắc ký khí**

Vận hành máy sắc ký khí theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Lựa chọn cột GC mao quản và điều kiện sắc ký sẽ cho sự phân tách hiệu quả (xem Phụ lục A).

Phân tích dung dịch hiệu chuẩn, mẫu trắng và mẫu trong cùng điều kiện. Nếu sử dụng chuẩn bơm (6.5.2), thêm chính xác một lượng đã biết chuẩn bơm vào dịch chiết, lắc kỹ và bơm vào GC.

### **9.4 Đo mẫu trắng**

Tiến hành xác định mẫu trắng ít nhất một lần trên từng mẻ khi sử dụng nước trước khi và trong một loạt phân tích. Nước phải không có PAH. Đo mẫu trắng phải bao gồm tất cả các bước của quy trình phân tích từ khi nhận mẫu ở phòng thí nghiệm đến khi đánh giá sắc đồ khí. Nếu giá trị mẫu trắng cao bất thường (trên 50 % mức báo cáo thấp nhất), cần phải kiểm tra từng bước trong quy trình để tìm lý do gây ra những mẫu trắng cao bất thường này. Đảm bảo rằng mẫu trắng được giảm tới mức tối thiểu do quy trình khác nhau, ví dụ loại bỏ các chất ô nhiễm của mẫu từ không khí xung quanh và dung môi, và kiểm tra thiết bị phân tích.

Nếu nồng độ mẫu gần bằng với giới hạn phát hiện, nhưng, giá trị trắng cao hơn 50 % so với giá trị báo cáo thấp nhất thì cũng có thể chấp nhận. Nếu xảy ra trường hợp này, mẫu nên được cô đặc và thử lại để xác nhận.

### **9.5 Điều kiện khối phổ (MS)**

Điều chỉnh khối phổ theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Sắc ký được ghi lại trong phổ quét đầy đủ (46 amu đến 300 amu, trong đó u là đơn vị khối lượng nguyên tử thống nhất) hoặc chế độ quan trắc/ghi ion lựa chọn (SIM/SIR).

Điều chỉnh tốc độ quét của máy khối phổ tới vận tốc cho phép một pic GC được mô tả bằng ít nhất bảy điểm số liệu.

Các ion chuẩn đoán với cường độ tương ứng theo ISO 22892<sup>[9]</sup> được nêu trong Bảng 4.

## 10 Hiệu chuẩn

### 10.1 Khái quát

Đường chuẩn được xây dựng cho mỗi hợp chất dựa trên một khoảng nồng độ. Tỷ số tương quan [Rrel hoặc FR tùy thuộc vào sử dụng nội chuẩn được đánh dấu hay chuẩn nguyên khác (không được đánh dấu)] ứng với mỗi nồng độ trong dung dịch chuẩn được lập đường chuẩn hoặc tính trên máy tính sử dụng hàm hồi quy. Tỷ số tương quan được xác định theo quy trình được mô tả dưới đây. Thực hiện ít nhất năm điểm hiệu chuẩn. Xem thêm TCVN 6661-1 (ISO 8466-1).

### 10.2 Hiệu chuẩn bằng nội chuẩn đánh dấu

Sử dụng hiệu nội chuẩn chuẩn được gắn nhãn đối với PAH cho hợp chất đánh dấu được thêm vào mẫu.

Chuẩn bị đường chuẩn gồm một khoảng nồng độ đối với từng hợp chất được xác định. Lập đường chuẩn dựa trên tỷ số tương quan,  $R_{rel}$  (giữa hợp chất đánh dấu và hợp chất gốc) với nồng độ trong các dung dịch chuẩn hoặc tính bằng máy tính sử dụng hồi quy tuyến tính. Xác định tỷ số tương quan đối với từng chất không phân cực theo quy trình mô tả dưới đây. Thực hiện ít nhất năm điểm hiệu chuẩn.

Xác định tín hiệu trả lời của từng PAH tương ứng với chất đánh dấu tương tự,  $R_{rel}$ , sử dụng diện tích tín hiệu phản hồi của ion chẩn đoán 1:

$$R_{rel} = \frac{A_{1n} \rho_L}{A_{1L} \rho_n} \quad (1)$$

Trong đó:

$A_{1n}$  là diện tích của pic ion chẩn đoán 1 đối với PAH;

$A_{1L}$  là diện tích của pic ion chẩn đoán 1 đối với hợp chất đánh dấu;

$\rho_L$  là nồng độ của hợp chất đánh dấu trong dung dịch chuẩn hiệu chuẩn, tính bằng microgam trên lít;

$\rho_n$  là nồng độ của hợp chất gốc (không phân cực) trong dung dịch chuẩn hiệu chuẩn, tính bằng microgam trên lít.

CHÚ THÍCH: Tỷ số tương quan đối với mọi hợp chất là không đổi (hệ số biến thiên nhỏ hơn 20 %) trong cả 5 điểm chuẩn, thì có thể sử dụng tỷ số trung bình cho hợp chất đó. Ngược lại, sử dụng đường chuẩn 5 điểm đối với hợp chất đó.

### 10.3 Hiệu chuẩn bằng nội chuẩn

Phương pháp nội chuẩn được áp dụng để xác định PAH khác mà chất chuẩn không đánh dấu được thêm vào mẫu.

Hiệu chuẩn yêu cầu xác định hệ số trả lời,  $F_R$ , được xác định bằng Công thức (2):



## TCVN 10496:2015

$$F_R = \frac{A_{1s}\rho_{1s}}{A_{1is}\rho_s} \quad (2)$$

Trong đó:

$A_{1s}$  là diện tích của ion chắn đoán 1 đối với PAH;

$A_{1is}$  là diện tích của ion chắn đoán 1 đối với chất nội chuẩn;

$\rho_{1s}$  là nồng độ của chất nội chuẩn, tính bằng microgam trên lít;

$\rho_s$  là nồng độ của hợp chất trong chất chuẩn hiệu chuẩn, tính bằng microgam trên lít.

CHÚ THÍCH: Hệ số phản hồi  $F_R$ , đối với mọi hợp chất là không đổi (hệ số biến thiên nhỏ hơn 20 %) trên khoảng hiệu chuẩn 5 điểm, thì có thể sử dụng tỷ số trung bình cho hợp chất đó. Ngược lại, đường chuẩn 5 điểm hoàn chỉnh được sử dụng cho hợp chất đó.

Đối với việc kiểm tra hiệu chuẩn hàng ngày (hiệu chuẩn lại), bơm ít nhất hai dung dịch hiệu chuẩn, ví dụ nồng độ  $(20 \pm 10) \%$  và  $(80 \pm 10) \%$  của khoảng tuyến tính đã được thiết lập. So sánh hệ số phản hồi đã tính được với hệ số thu được trong mẻ mẫu trước. Các giá trị này không được sai khác quá 20 %.

## 11 Đo mẫu

Làm cân bằng hệ thống đo trước khi đo mẫu và điều chỉnh máy khối phổ theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Áp dụng các điều kiện đo sau đây.

Phương pháp ion hóa: tác động electron

Khoảng khối lượng của phổ: 46 u đến 300 u, ít nhất lớn hơn 10u khối lượng lớn nhất của chất cần xác định. Đối với các chất cản trở, ví dụ do  $\text{CO}_2$ , phổ có thể bắt đầu tại 46 u.

Thời gian chu kỳ: sao cho ít nhất bảy phổ có thể được thực hiện trên một pic của chất.

Nếu chỉ các khối lượng đơn được đăng ký để làm tăng độ nhạy, đăng ký pic nền và ít nhất hai ion với cùng thời gian chu kỳ như ở trên.

## 12 Nhận dạng

Định lượng một chất đơn đòi hỏi việc nhận dạng đảm bảo và rõ ràng. Các thành phần có ít mảnh cần phải có thêm các tiêu chí bổ sung để nhận dạng.

Khi toàn bộ phổ, phổ mẫu và phổ chuẩn được lấy dưới các điều kiện làm việc giống nhau phải được xác định. Phổ chuẩn phải do từng phòng thí nghiệm tạo ra sử dụng thiết bị của chính phòng thí nghiệm đó và phải được lưu giữ trong cơ sở dữ liệu phổ chuẩn. Các phổ này có thể được dùng để nhận dạng các mục đích bằng phổ khối lượng.

Độ lệch của pic không phải pic nền (không phải pic 100 % khối lượng) phải nhỏ hơn 10 %.

Nếu có độ lệch thời gian lưu, khẳng định sự nhận dạng có thể thực hiện bằng thêm chuẩn. Có thể sử dụng chuẩn đánh dấu đồng vị điển hình là cách tốt nhất để khẳng định việc nhận dạng. Xem Bảng 3.

Một chất đơn được nhận dạng, nếu:

- Thời gian tương đối của một chất trong sắc đồ ion tổng dòng của mẫu không khác biệt quá  $\pm 0,2\%$  nếu thời gian lưu tuyệt đối là hơn 500 giây và nhỏ hơn 5000 giây.
- Cường độ tương đối của ion chẩn đoán ghi được trong khối phổ của mẫu thu được trong điều kiện như nhau không sai khác quá  $\pm (0,1I + 10)\%$  so với cường độ tương đối của chúng trong chất chuẩn, trong đó  $I$  là cường độ tương đối ghi được từ ion đặc tính trong khối phổ của dung dịch chuẩn.

**Bảng 3 – Mức độ khẳng định của tính nhận biết**

Kỹ thuật	Mức độ nhận dạng	Nguyên tắc vận hành	Tiêu chí bổ sung
MS	Có thể	Quan trắc khối lượng đơn (SIM/SIR)	Sự phù hợp của tỉ số khối lượng với hợp chất tiêu chuẩn trong giới hạn đã cho
	Khẳng định	Thu phổ tổng (quét)	Sự phù hợp của phổ với hợp chất tiêu chuẩn trong giới hạn đã cho

Cặp pic tới hạn có thể dẫn đến sự phân bố tự động sai. Trong những trường hợp như vậy, cần kiểm tra bằng tay. Cặp pic tới hạn là: phenanthren và anthracen; benzo[a]anthracen và chrysen; benzo[b]fluoranthren và benzo[k]fluoranthren; benzo[a]pyren và benzo[e]pyre.

Các hợp chất chồng lấn pic có khối lượng tương tự nhau có thể được phân định nếu giá trị chồng lấn giữa hai pic tối thiểu ít hơn 25 % tính từ pic nền, nếu không chúng được báo cáo là tổng.

Khi sử dụng khối lượng đơn, tất cả ba tín hiệu khối lượng cần phải có. Tỉ số tín hiệu so với nhiễu đối với pic nhỏ nhất của một khối lượng phải lớn hơn 3 ( $S/N > 3$ ).

Tỉ số của ba khối lượng trong phổ phải được xác định từ chiều cao pic tại pic tối đa. Hai pic tương ứng với các khối lượng dưới 100 % được xác định. Pic tương ứng với 100 % khối lượng phải có sai số nằm trong khoảng 10 % giá trị pic đã xác định trong cùng điều kiện của chất chuẩn.

Phổ khối lượng của mẫu phải bao gồm tất cả các ion có cường độ tương ứng có sai số dưới 10 % so với phổ chuẩn. Tỉ số cường độ của ion khác nhau trong phổ mẫu và phổ chuẩn phải nằm trong vòng 20 %, khi thử trên ba ion quan trọng nhất.

Đăng ký khối lượng đơn phải được ghi trong báo cáo thử nghiệm.

Đối với việc phát hiện bằng MS, sử dụng diện tích pic của pic nền của chất  $i$ , sau khi kiểm tra nhận dạng bằng so sánh phổ, hoặc với kỹ thuật SIM, sử dụng các tỷ số đồng vị hoặc phân đoạn. Nếu sử dụng chất nội chuẩn, tín hiệu của khối lượng có cường độ lớn nhất (ion chính) luôn dùng để đối chiếu, sau khi tín hiệu này được kiểm tra về độ thuần khiết

Bảng 4 – Khối lượng đặc tính của hydrocarbon thơm đa vòng

Hợp chất	Số CAS	Đặc tính ion <sup>a</sup>		
		1 m/z	2 m/z	3 m/z
Naphthalene	91-20-3	128 (100)	102 (11)	-
Acenaphthylen	208-96-8	152 (100)	150 (3)	76 (10)
Acenaphthene	83-32-9	153 (100)	154 (70)	76 (10)
Fluorene	86-73-7	165 (100)	166 (81)	139 (4)
Phenanthrene	85-01-8	178 (100)	152 (9)	76 (3)
Anthracene	120-12-7	178 (100)	152 (12)	76 (6)
Fluoranthene	206-44-0	202 (100)	200 (21)	100 (3)
Pyrene	129-00-0	202 (100)	200 (2)	101 (4)
Benzo[a]anthracene	56-55-3	228 (100)	226 (3)	114 (2)
Chrysene	218-01-9	228 (100)	226 (6)	113 (4)
Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	252 (100)	250 (22)	126 (5)
Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	252 (100)	250 (22)	126 (5)
Benzo[a]pyren	50-32-8	252 (100)	250 (18)	113 (11)
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	276 (100)	138 (12)	274 (4)
Dibenzo[a,h]anthracene	53-70-3	278 (100)	139 (9)	276 (5)
Benzo[ghi]perylene	191-24-2	276 (100)	138 (12)	274 (4)

<sup>a</sup> Hình trong các phân chỉ thị nghiêng thường bị lỗi, trong khi các hình trong ngoặc là các độ nhạy tương đối của ion thành phần.

### 13 Tính toán

#### 13.1 Định lượng bằng nội chuẩn

Tính nồng độ của các PAH này đối với nội chuẩn được thêm vào khi sử dụng hệ số tín hiệu trả lời được xác định từ số liệu hiệu chuẩn ban đầu (10.3) và Công thức (3) cho lượng PAH trong dịch chiết,  $m_{ex}$ , tính bằng nanogam::

$$m_{ex} = \frac{A_{1s} m_{is}}{A_{1is} F_R} \quad (3)$$

Trong đó:

$A_{1s}$  là diện tích ion chẩn đoán 1 đối với đối với PAH.

$m_{is}$  là lượng nội chuẩn, tính bằng nanogam;

$A_{1is}$  là diện tích của ion chẩn đoán 1 đối với nội chuẩn;

$F_R$  là hệ số tín đáp ứng như được xác định trong 10.3.

Xác định tỷ số đáp ứng của nội chuẩn tương ứng với chuẩn bơm bằng cách sử dụng diện tích pic của ion chuẩn được quy định trong Phụ lục D. Sử dụng nồng độ chất trong dịch chiết được xác định bằng Công thức (3), để tính phần trăm thu hồi,  $n$ , của nội chuẩn theo Công thức (4):

$$w = \frac{m_{ex}}{m_{spk}} \times 100 \% \quad (4)$$

Trong đó:

$m_{ex}$  là lượng tìm thấy, tính bằng nanogam;

$m_{spk}$  là lượng thêm, chuẩn, tính bằng nanogam;

Đối với hợp chất, khi xác định không thêm nội chuẩn, hiệu suất thu hồi được xác định như sau:

Ví dụ, thêm 2 ml dung dịch chuẩn được chuẩn bị theo 6.5 vào 1000 ml nước và tiến hành như quy định trong Điều 9.

Xác định tốc độ thu hồi đối với mẫu nước mặt bằng phương pháp thêm chuẩn.

Xác định độ thu hồi của chất phân tích  $i$  tại mức nồng độ  $N$ ,  $w_{i,N}$  tính bằng khối lượng, sử dụng Công thức (5):

$$w_{i,N} = \frac{\rho_{i,Nf}}{\rho_{i,Ne}} \quad (5)$$

Xác định độ thu hồi trung bình của chất cần xác định  $i$ ,  $\bar{w}_i$ , thể hiện theo phần khối lượng, bằng Công thức (6):

$$\bar{w}_i = \frac{\sum_{N=1}^n w_{i,N}}{n} \quad (6)$$

Trong đó:

$\rho_{i,Nf}$  là nồng độ khối lượng của chất phân tích  $i$  tìm thấy tại mức nồng độ  $N$ , được tính bằng hàm hiệu chuẩn, tính bằng microgam trên lít.

$\rho_{i,Ne}$  là nồng độ khối lượng của chất phân tích  $i$  đã cho tại mức nồng độ  $N$ , tính bằng microgam trên lít;

$n$  là số lượng các mức nồng độ.

### 13.2 Định lượng bằng nội chuẩn được đánh dấu

Bằng cách cho thêm một lượng đã biết hợp chất được đánh dấu vào từng mẫu trước khi chiết, có thể hiệu chỉnh hiệu suất thu hồi vì các chất không phân cực và chất tương tự được đánh dấu có tác động tương tự dưới quá trình chiết, làm giàu và GC. Sử dụng tỷ số tương quan,  $R_{rel}$ , được tính theo đường chuẩn ban đầu như mô tả ở 10.2 để xác định nồng độ trực tiếp, nếu lượng hợp chất chuẩn đánh dấu

## TCVN 10496:2015

được bổ sung là không đổi, sử dụng Công thức (7) để cho lượng  $m_{ex}$  của PAH trong dịch chiết, tính bằng nanogam:

$$m_{ex} = \frac{A_{1n} m_L}{A_{1L} R_{rel}} \quad (7)$$

Trong đó:

- $m_{ex}$  là lượng chất không phân cực trong dịch chiết, tính bằng nanogam;
- $A_{1n}$  là diện tích ion chuẩn 1 đối với hợp chất tự nhiên;
- $A_{1L}$  là diện tích ion chuẩn 1 đối với hợp chất đánh dấu;
- $m_L$  là lượng hợp chất đánh dấu trong dung dịch chuẩn hiệu chuẩn, tính bằng nanogam;
- $R_{rel}$  là tỷ số tương quan được định nghĩa trong 10.2.

Xác định tốc độ thu hồi đối với mẫu nước mặt và mẫu nước thải bằng phương pháp thêm chuẩn.

Xác định độ thu hồi của chất cần xác định  $i$ , tại mức nồng độ  $N$ ,  $w_{i,N}$  tính bằng phần trăm khối lượng, theo Công thức (8):

$$w_{i,N} = \frac{\rho_{i,Nf}}{\rho_{i,Ne}} \times 100 \% \quad (8)$$

Xác định độ thu hồi trung bình, của chất cần xác định tính bằng phần trăm khối lượng, theo Công thức (9):

$$\bar{w}_i = \frac{\sum_{N=1}^n w_{i,N}}{n} \times 100 \% \quad (9)$$

Trong đó:

- $\rho_{i,Nf}$  là nồng độ khối lượng của chất phân tích  $i$  tìm thấy tại mức nồng độ  $N$ , được tính bằng hàm hiệu chuẩn, tính bằng microgam trên lít;
- $\rho_{i,Ne}$  là nồng độ khối lượng của chất phân tích  $i$  đã cho tại mức nồng độ  $N$ , tính bằng microgam trên lít;
- $n$  là số mức nồng độ.

### 13.3 Độ thu hồi của nội chuẩn

Độ thu hồi của nội chuẩn đối với phần lớn mẫu là tương tự với độ thu hồi từ dung dịch thuốc thử. Nếu độ thu hồi nội chuẩn nằm ngoài khoảng này, cần phải phân tích mẫu pha loãng.

Nếu độ thu hồi của bất kỳ nội chuẩn nào trong mẫu pha loãng nằm ngoài khoảng thông thường, cần phải phân tích dung dịch hiệu chuẩn (6.8) và kiểm định lại đường chuẩn. Đối với từng hợp chất, phải đảm bảo kết quả phân tích kiểm chứng nằm trong khoảng 20 % của nồng độ chuẩn, Tuy nhiên, với bất

kỳ hợp chất nào nằm ngoài giới hạn tương ứng của chúng, thì hệ thống đo không phù hợp đối với hợp chất đó. Trong trường hợp này, hãy chuẩn bị một chuẩn hiệu chuẩn mới, hoặc giải quyết các vấn đề gây ra sai sót, và chỉnh lại điều kiện khối phổ (9.5) đồng thời làm phép thử kiểm chứng, hoặc hiệu chuẩn lại (10.2).

### 13.4 Nồng độ trong mẫu

Tính nồng độ của PAH trong pha nước của mẫu,  $\rho$ , tính bằng microgam trên lit như sau:

$$\rho = \frac{m_{ex}}{V_s} \quad (10)$$

Trong đó:

$m_{ex}$  là lượng hợp chất trong dịch chiết, tính bằng nanogam;

$V_s$  là thể tích mẫu, tính bằng lít.

## 14 Biểu thị kết quả

Báo cáo nồng độ khối lượng của PAH, theo microgam trên lít, không quá hai chữ số có nghĩa. Nồng độ < 0,01  $\mu\text{g/l}$  được làm tròn đến 0,001  $\mu\text{g/l}$ .

VÍ DỤ:

Giá trị đo được	Kết quả
13,54 $\mu\text{g/l}$	14 $\mu\text{g/l}$
1,354 $\mu\text{g/l}$	1,4 $\mu\text{g/l}$
0,1354 $\mu\text{g/l}$	0,14 $\mu\text{g/l}$
0,0135 $\mu\text{g/l}$	0,014 $\mu\text{g/l}$
0,0085 $\mu\text{g/l}$	0,008 $\mu\text{g/l}$

## 15 Báo cáo thử nghiệm

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

- Phương pháp thử đã sử dụng, cùng với viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Số liệu được yêu cầu đối với nhận dạng mẫu thử;
- Thông tin phù hợp về lấy mẫu và bảo quản mẫu;
- Nồng độ của từng PAH, biểu thị theo Điều 14;
- Nếu sử dụng, chú thích về đăng ký khối lượng đơn trong quá trình phân tích MS;
- Tất cả thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này có ảnh hưởng đến kết quả.

**Phụ lục A**

(Tham khảo)

**Ví dụ về điều kiện GC-MS**

**Bảng A.1 – Ví dụ về các điều kiện sắc ký**

<b>Cột</b>	<b>Kích thước: chiều dài đường kính trong Độ dày phim</b>	<b>Chương trình nhiệt độ</b>
95 % dimethylpolysiloxan 5 % diphenylpolysiloxan	30 m 0,25 mm 0,25 µm	40 °C, 8 min đẳng nhiệt 5 °C/min to 310 °C 15 min đẳng nhiệt
86 % dimethylpolysiloxan 14 % xyanopropylen- polysiloxan	30 m 0,25 mm 1,0 µm	40 °C, 6 min đẳng nhiệt 5 °C/min to 220 °C 4 min đẳng nhiệt

## Phụ lục B

(Tham khảo)

## Độ chụm và độ chính xác

Số liệu thống kê thu được từ kết quả chiết lỏng-lỏng (LLE) của phép thử liên phòng thí nghiệm được tiến hành trong năm 2009 được trình bày trong Bảng B.1, B.2 và B.3.

Bảng B.1 – Số liệu thống kê mẫu nước uống (LLE)

Chất phân tích	Phần trăm ngoại lai $\sigma$ %	Số phòng thí nghiệm sau khi đã loại ngoại lai $l$	Giá trị ấn định $P_{ass}$ ng/l	Giá trị trung bình $\bar{p}$ ng/l	Độ lệch chuẩn tái lập $s_R$ ng/l	Hệ số biến thiên tái lập $C_{V,R}$ %	Hệ số biến thiên lặp lại $C_{V,r}$ %
Acenaphthen	16,67	15	10,1	11,77	5,11	43,40	7,60
Acenaphthylen	33,33	12	10,1	9,3	3,14	33,70	7,40
Anthracen	22,22	14	10,1	8,6	3,2	37,10	8,30
Benzo[a]anthracen	22,22	14	10,5	9,73	3,13	32,10	7,00
Benzo[a]pyren	26,32	14	9,9	8,66	3,29	38,00	7,60
Benzo[b]fluoranthen	21,05	15	10,1	8,82	2,32	26,30	11,20
Benzo[ghi]perylene	21,05	15	10,3	8,58	2,14	24,90	13,20
Benzo[k]fluoranthen	21,05	15	10,2	8,9	2,3	25,90	8,70
Chrysen	26,32	14	10,1	9,7	3,57	36,80	7,20
Dibenzo[a,h]anthracen	31,58	13	10,3	8,3	2,45	29,50	14,00
Fluoranthen	27,78	13	10	10,54	3,2	30,40	7,70
Fluoren	16,67	15	10,1	10,81	3,31	30,60	8,50
Indeno[1,2,3-cd]pyren	26,32	14	10,5	8,08	2,62	32,40	12,80
Naphthalen	21,05	15	10,3	12,06	4,81	39,90	10,60
Phenanthren	22,22	14	10,1	12,29	7,25	58,90	7,30
Pyren	27,78	13	10,2	-10,12	2,67	26,40	8,00

<sup>a</sup>  $C_{V,R} > 40$  % nghĩa là độ đúng của thống số này không thành công.



Bảng B.2 – Số liệu thống kê mẫu nước tự nhiên (sông) (LLE)

Chất phân tích	Phần trăm ngoại lai $\sigma$ %	Số phòng thí nghiệm sau khi đã loại ngoại lai $l$	Giá trị ấn định $\rho_{\text{ass}}$ ng/l	Giá trị trung bình $\bar{p}$ ng/l	Độ lệch chuẩn tái lập $s_R$ ng/l	Hệ số biến thiên tái lập $C_{V,R}$ %	Hệ số biến thiên lặp lại $C_{V,r}$ %
Acenaphthen	11,1	16	44,5	30,74	12,73	41,40	5,00
Acenaphthylen	16,7	15	44,5	29,15	11,98	41,10	7,30
Anthracen	5,6	17	44,6	28,31	14,42	50,90	9,90
Benzo[a]anthracen	15,8	16	46,1	27,19	13,56	49,90	6,50
Benzo[a]pyren	10,5	17	43,6	30,33	13,88	45,80	8,20
Benzo[b]fluoranthen	15,8	16	44,5	34,04	13,79	40,50	6,90
Benzo[ghi]perylene	15,8	16	45,2	26,85	9,56	35,60	8,30
Benzo[k]fluoranthen	21,1	15	44,8	23,63	7,94	33,60	5,40
Chrysen	10,5	17	44,6	30,33	15,14	49,90	7,10
Dibenzo[a,h]anthracen	10,5	17	45,1	24,58	10,18	41,40	10,70
Fluoranthen	11,1	16	43,8	35,59	12,46	35,00	7,90
Fluoren	5,6	17	44,4	31,37	14,19	45,20	6,90
Indeno[1,2,3-cd]pyren	15,8	16	46,2	25,69	11,96	46,60	7,50
Naphthalen	10,5	17	45,5	27,54	15,87	57,60	6,70
Phenanthren	27,8	13	44,4	30,17	16,83	55,80	5,60
Pyren	10,5	17	44,7	38,58	14,38	37,30	7,60

<sup>a</sup>  $C_{V,R} > 40\%$  nghĩa là độ đúng của thông số này không thành công.

Bảng B.3 – Số liệu thống kê mẫu nước thải (LLE)

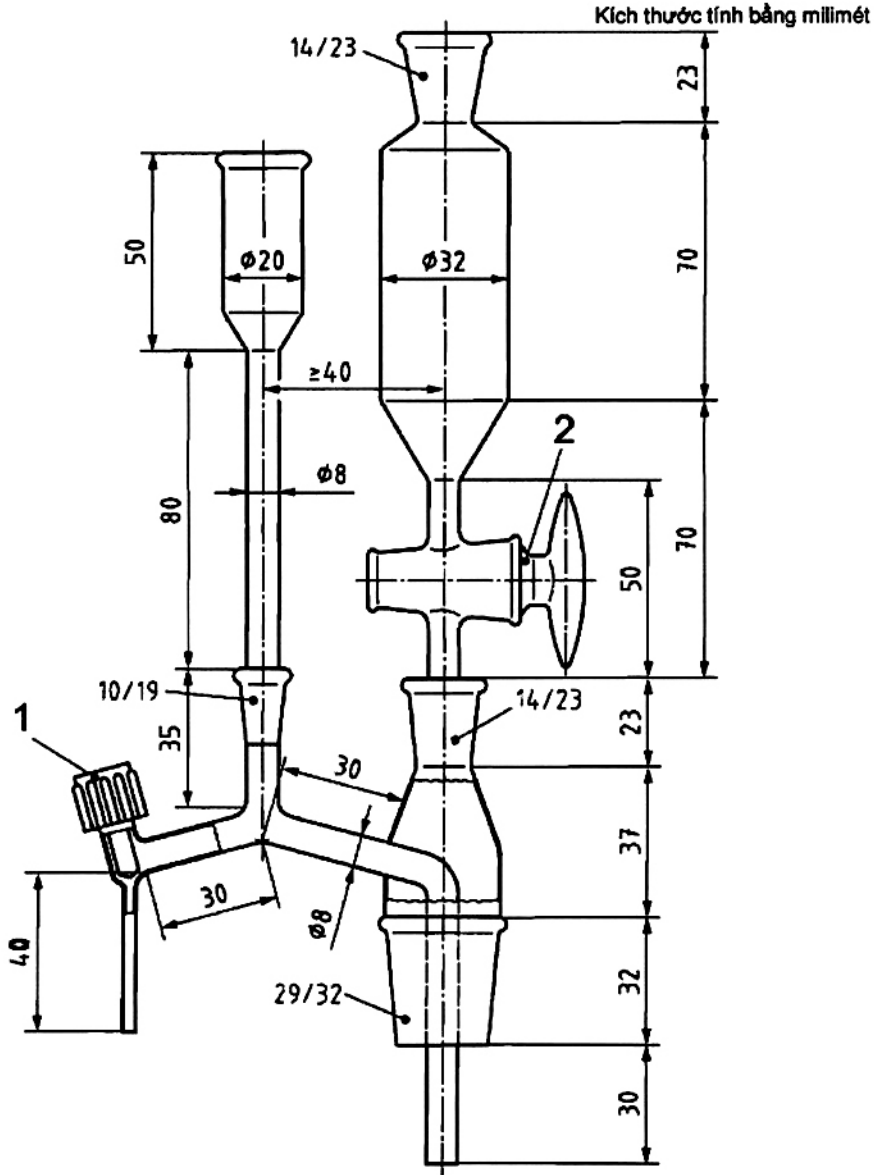
Chất phân tích	Phần trăm ngoại lai $o$ %	Số phòng thí nghiệm sau khi đã loại ngoại lai $l$	Giá trị ấn định $Pass$ ng/l	Giá trị trung bình $\bar{p}$ Ng/l	Độ lệch chuẩn tái lập $s_R$ ng/l	Hệ số biến thiên tái lập $C_{V,R}$ %	Hệ số biến thiên lặp lại $C_{V,r}$ %
Benzo[a]anthracen	27,8	13	101	70,53	46,93	66,50	10,10
Benzo[a]pyren	29,4	12	95,5	58,59	40,82	69,70	10,10
Benzo[b]fluoranthen	29,4	12	97,6	82,41	56,72	68,80	10,30
Benzo[ghi]perylene	31,3	11	99,1	62,73	44	70,10	10,00
Benzo[k]fluoranthen	17,6	14	98,2	57,47	40,63	70,70	15,50
Chrysen	27,8	13	97,9	66,8	45,06	67,50	11,90
Dibenzo[a,h]anthracen	23,5	13	98,9	45,28	28,53	63,00	12,90
Fluoranthen	27,8	13	96,1	83,43	56,77	68,00	10,00
Fluoren	0,0	18	97,4	73,39	37,77	51,50	10,80
Indeno[1,2,3-cd]pyren	31,3	11	101,3	65,24	49,19	75,40	9,90
Naphthalen	11,8	15	99,7	35,11	11,34	32,30	6,70
Phenanthren	27,8	13	97,4	79,09	50,94	64,40	8,50
Pyren	22,2	14	98,1	87,04	56,94	65,40	9,80

<sup>a</sup>  $C_{V,R} > 40$  % nghĩa là độ đúng của thông số này không thành công.

**Phụ lục C**

(Tham khảo)

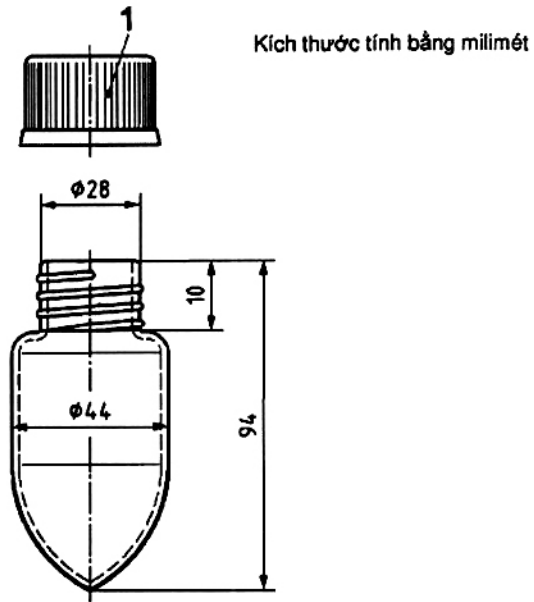
**Ví dụ cấu trúc của thiết bị đặc biệt**



**CHÚ DẪN:**

- 1 Khóa vận PTFE
- 2 Khóa vòi PTFE

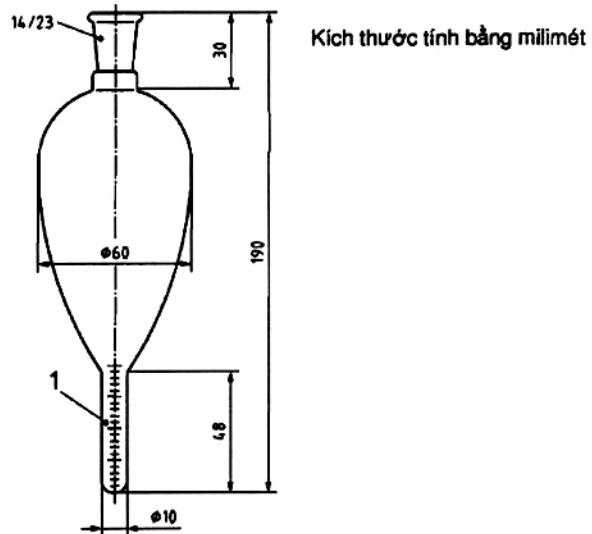
**Hình C.1 – Máy vi tách**



**CHÚ DẪN:**

- 1 Nắp vụn lót nhôm

**Hình C.2 – Ống ly tâm có đáy nhọn và nắp vụn**



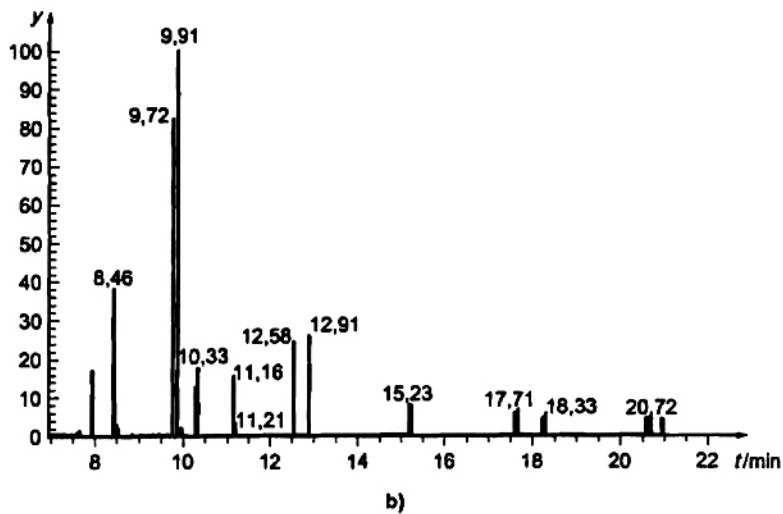
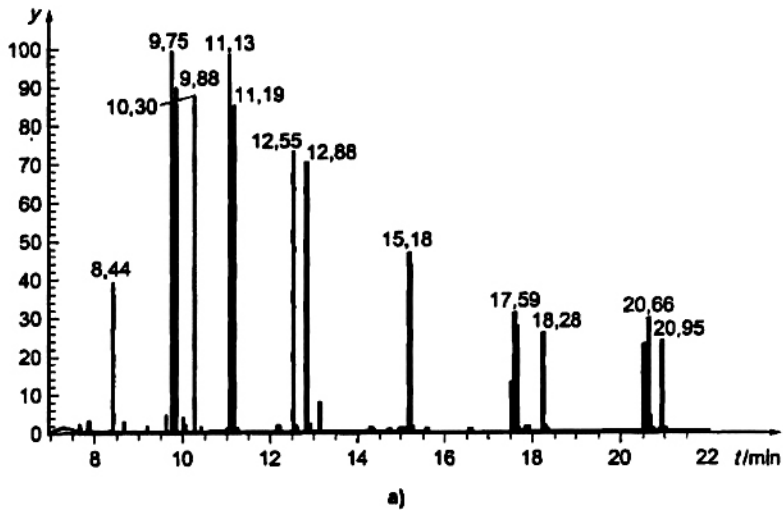
**CHÚ DẪN:**

- 1 Thể tích tổng số 2 ml với vạch chia 0,1 ml

**Hình C.3 – Bình khử**

**Phụ lục D**  
(Tham khảo)  
**Ví dụ về sắc đồ**

Xem Hình D.1 và Bảng D.1.



**CHÚ DẪN:**

y Phong phú tương đối

t Thời gian

Hình D.1 – Ví dụ điển hình về sắc đồ

Bảng D.1 – Kết quả

Thành phần [Hình D.1 b)]	Thời gian lưu	Thành phần [Hình D.1 a)]	Thời gian lưu <i>t</i>
Naphthalen	8,46	Naphthalen-d8	8,44
Acenaphthylen	9,72	Acenaphthylen-d8	9,75
Acenaphthen	9,91	Acenaphthen-d10	9,88
Fluoren	10,33	Fluorene-d10	10,30
Phenanthren	11,16	Phenanthren-d10	11,13
Anthracen	11,21	Anthracen-d10	11,19
Fluoranthen	12,58	Fluoranthen-d10	12,55
Pyren	12,91	Pyren-d10	12,88
Benzo[a]anthracen	15,23	Benzo[a]anthracen-d12	15,18
Chrysen	15,30	Chrysen-d12	15,24
Benzo[b]fluoranthen	17,64	Benzo[b]fluoranthen-d12	17,59
Benzo[k]fluoranthen	17,71	Benzo[k]fluoranthen-d12	17,66
Benzo[a]pyren	18,33	Benzo[a]pyren-d12	18,28
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyren	20,62	Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyren-d12	20,58
Dibenzo[a,h]anthracen	20,72	Dibenzo[a,h]anthracen-d14	20,66
Benzo[ghi]perylene	20,99	Benzo[ghi]perylene-d12	20,95

## Phụ lục E

(Tham khảo)

### Chiết bằng đĩa chiết

#### E.1 Chiết bằng đĩa chiết

##### E.1.1 Chuẩn bị mẫu và chiết

Nói chung, mẫu kiểm tra chưa được xử lý sơ bộ, nghĩa là chất rắn không được loại bỏ trước khi phân tích. Không được lọc mẫu.

Thêm một lượng chính xác đã định nội chuẩn, ví dụ 50 ng hòa tan vào dung môi phù hợp (6.5.1).

##### E.1.2 Điều kiện hóa đĩa hấp phụ

Thêm 4 ml axeton (6.2.3) và để chúng qua cactric trong khoảng 20 s, ví dụ sử dụng thiết bị chân không. Cần đảm bảo chất hấp phụ không bị làm khô.

Lặp lại bước này một lần nữa.

Thêm 4 ml nước và cho chúng vào cactric trong khoảng 20 s, ví dụ sử dụng thiết bị chân không. Cần đảm bảo chất hấp phụ không bị làm khô.

Lặp lại bước này một lần nữa.

##### E.1.3 Chiết và rửa giải

Lấy, ví dụ, 1000 ml mẫu để kiểm tra và để chúng ở điều kiện hấp phụ như ở E.1.2 với tốc độ dòng khoảng 50 ml/min. Tráng bình chứa mẫu (ví dụ chai đựng mẫu bằng 4 ml nước và để chúng qua lớp hấp phụ như mô tả ở E.1.2. Sấy khô lớp hấp phụ trong dòng khí nitơ (6.4.1) trong khoảng thời gian không quá 7 min.

Rửa giải theo 3 bước như sau:

- Bước 1: Thêm 3 ml axeton (6.2.3), để yên trong 1 min để dung môi hấp phụ. Thu lấy chất rửa giải bằng cách cho qua cactric trong khoảng 20 s.
- Bước 2: Thêm 3 ml axeton (6.2.3), để yên trong 5 min để dung môi hấp phụ. Thu lấy chất rửa giải bằng cách cho qua cactric trong khoảng 20 s.
- Bước 3: Lặp lại bước 1.

Thu lấy hỗn hợp chất rửa giải vào bình thủy tinh. Bước sấy khô không chiết là cần thiết nếu như axeton (6.2.3) được sử dụng để chiết.

CHÚ THÍCH: Các dung môi bay hơi khác (ví dụ hexan chứa etyl axetat 5 % theo thể tích có thể được dùng cho quá trình chiết và rửa giải nếu như chúng có độ thu hồi bằng hoặc cao hơn (độ thu hồi 70 % đến 110 %).

Nếu cần, làm bay hơi cẩn thận dung môi và cô đặc chất rửa giải như quy định trong 6.2.3.

Tiến hành như qui định ở 9.3. Sử dụng phần mẫu nhỏ để xác định GC-MS.

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] TCVN 7153 (ISO 1042), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Bình định mức một vạch.*
- [2] ISO 4800, *Laboratory glassware – Separating funnels and dropping funnels.*
- [3] ISO 7981-1, *Water quality – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Part 1: Determination of six PAH by high-performance thin-layer chromatography with fluorescence detection after liquid- liquid extraction.*
- [4] ISO 7981-2, *Water quality – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons' (PAH) – Part 2: Determination of six PAH by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection after liquid- liquid extraction.*
- [5] ISO 15089:2000, *Water quality – Guidelines for selective immunoassays for the determination of plant treatment and pesticide agents.*
- [6] ISO 17858:2007, *Water quality – Determination of dioxin-like polychlorinated biphenyls – Method using gas chromatography/mass spectrometry.*
- [7] ISO 17993, *Water quality – Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid- liquid extraction.*
- [8] ISO 18073:2004, *Water quality – Determination of tetra-to octa-chlorinated dioxins and furans – Method using isotope dilution HRGC/HRMS.*
- [9] ISO 22892:2006, *Soil quality – Guidelines for the identification of target compounds by gas chromatography and mass spectrometry.*
- [10] COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Off. J.* 1998, **L 330**, pp. 32-54.
- [11] WERRES., BALSAA, P. and SCHMIDT, T.C. Total concentration analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with high suspended particulate matter content