

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 11073:2015

ISO 13914:2013

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT - XÁC ĐỊNH DIOXIN VÀ FURAN VÀ
BIPHENYL POLYCLO HÓA GIỐNG DIOXIN BẰNG SẮC KÝ
KHÍ DETECTOR CHỌN LỌC KHỐI LƯỢNG ĐỘ PHÂN GIẢI
CAO (GC/HRMS)**

*Soil quality - Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by
gas chromatography with high-resolution mass selective detection (GC/HRMS)*

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 11073:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 13914:2013.

TCVN 11073:2015 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 190 *Chất lượng đất* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Hai nhóm ete thơm được clo hóa có liên quan được biết như dibenzo-p-dioxin polyclo hóa (PCDD) và dibenzofuran polyclo hóa (PCDF). Chúng gồm tổng cộng 210 chất riêng biệt (đồng loại): 75 PCDD và 135 PCDF.

Nhóm hợp chất thơm clor hóa tương tự với dibenzo-p-dioxin polyclo hóa (PCDD) và dibenzofuran polyclo hóa (PCDF) được biết như biphenyl clo hóa (PCB) với gồm 209 từng chất.

PCDD và PCDF có thể tạo thành trong quá trình đốt cháy vật liệu hữu cơ. Chúng cũng có thể tạo ra như một sản phẩm không mong muốn trong sản xuất hoặc quá trình xử lý hóa chất hữu cơ clo hóa. PCDD/PCDF đi vào môi trường qua con đường phát thải này và qua việc sử dụng các vật liệu bị nhiễm bẩn. Trong thực tế, chúng thường có mặt ở nồng độ rất nhỏ. Các đồng loại được thay thế 2,3,7,8- có tính độc đáng kể. Độ độc nhỏ hơn nhiều so với tetraclor hóa đến octaclor hóa dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran là 74 monoclo hóa đến triclo hóa dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran.

PCB đã được sản xuất trong khoảng thời gian những năm 50 cho đến cuối những năm 1990 dùng cho các mục đích sử dụng khác nhau trong hệ thống kín và hở, ví dụ như chất cách điện hoặc chất điện môi trong tụ điện và máy biến thế, như dung dịch làm mát đặc biệt, hoặc là chất làm dẻo trong vật liệu gắn. Trên thế giới, hơn 1 triệu tấn PCB được sản xuất ra.

PCDD/PCDF cũng như PCB phát thải trong quá trình xử lý nhiệt như lò đốt chất thải. Năm 1997, một nhóm chuyên gia của tổ chức Y tế thế giới (WHO) ấn định hệ số độc tương đương (TEF) đối với các PCDD và 12 PCB, được biết như các PCB giống dioxin (xem Phụ lục A). 12 PCB giống dioxin này gồm bốn PCB không phải ortho và tám mono-ortho PCB (không có hoặc chỉ có một nguyên tử clo trong 2-, 2'-, 6- và 6'-vị trí), có cấu trúc phẳng hoặc chủ yếu phẳng. Các PCB giống dioxin có thể đóng góp đáng kể vào tổng WHO-TEQ.

Chỉ những người vận hành có kỹ năng được đào tạo về xử lý hợp chất có độc tính cao mới nên áp dụng phương pháp được trình bày trong tiêu chuẩn này.

Tiêu chuẩn này có thể áp dụng cho một vài loại nền mẫu và được xác nhận đối với bùn đô thị (xem Phụ lục B về kết quả xác nhận).

Chất lượng đất - Xác định dioxin và furan và biphenyl polyclo hóa giống dioxin bằng sắc ký khí detector chọn lọc khối lượng độ phân giải cao (GC/HRMS)

Soil quality - Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high-resolution mass selective detection (GC/HRMS)

CẢNH BÁO – Người sử dụng tiêu chuẩn này cần phải thành thạo với các thực hành 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 đảm bảo an toàn và có sức khỏe phù hợp theo qui định.

QUAN TRỌNG – Chỉ những nhân viên đã qua đào tạo thích hợp mới được phép tiến hành phép thử theo tiêu chuẩn này.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định định lượng của 17 dibenzo-p-dioxin và dibenzofuran được thế clo ở các vị trí 2,3,7,8 và dioxin giống biphenyl polyclo hóa trong bùn, chất thải sinh học đã xử lý và đất sử dụng phương pháp làm sạch cột sắc ký lỏng và GC/HRMS.

Các chất phân tích có thể được xác định bằng tiêu chuẩn này được liệt kê tại Bảng 1.

Bảng 1 – Chất phân tích và chữ viết tắt

Chất	Chữ viết tắt
Tetraclorodibenzo-p-dioxin	TCDD
Pentaclorodibenzo-p-dioxin	PeCDD
Hexaclorodibenzo-p-dioxin	HxCDD
Heptaclorodibenzo-p-dioxin	HpCDD
Octaclorodibenzo-p-dioxin	OCDD
Tetraclorodibenzofuran	TCDF
Pentaclorodibenzofuran	PeCDF
Hexaclorodibenzofuran	HxCDF
Heptaclorodibenzofuran	HpCDF
Octaclorodibenzofuran	OCDF
Biphenyl polyclo hóa	PCB
Triclorobiphenyl	TCB
Tetraclorobiphenyl	TeCB
Pentaclorobiphenyl	PeCB
Hexaclorobiphenyl	HxCB
Heptaclorobiphenyl	HpCB
Decaclorobiphenyl	DecaCB

TCVN 11073:2015

Giới hạn phát hiện phụ thuộc vào loại mẫu, chất đồng loại, thiết bị được sử dụng, và chất lượng hóa chất dùng chiết và làm sạch. Dưới các điều kiện đặc biệt trong tiêu chuẩn này, giới hạn phát hiện tốt hơn 1 ng/kg (quy ra chất khô) có thể đạt được.

Phương pháp này là "dựa trên hiệu năng". Có thể cho phép cải biên phương pháp nếu tất cả các tiêu chí về tính năng được nêu trong phương pháp này được đáp ứng.

CHÚ THÍCH Về nguyên tắc, phương pháp này cũng có thể được áp dụng cho trầm tích, chất thải vô cơ và thực vật. Trách nhiệm của người sử dụng tiêu chuẩn này là phải xác nhận ứng dụng đối với các nền mẫu này. Đối với phép đo trong nền mẫu phức tạp như tro bay hấp phụ lên thực vật, có thể cần cải thiện hơn nữa phương pháp làm sạch. Việc này cũng có thể áp dụng cho trầm tích và chất thải vô cơ.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau 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).

TCVN 8884 (ISO 14507), *Chất lượng đất – Xử lý sơ bộ mẫu để xác định các chất nhiễm bẩn hữu cơ*

3 Chữ viết tắt

PCB	Biphenyl polyclo hóa
PCDD/PCDF hoặc dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans polyclo hóa	
PCDD/F	
I-TEF NATO/CCMS	Hệ số tương đương độ độc quốc tế, được đề xuất bởi NATO-CCMS năm 1988 (về các mô tả chi tiết, xem Phụ lục A).
I-TEQ	Tương đương độ độc quốc tế, thu được bằng cách nhân khối lượng đã xác định được với I-TEF tương ứng kể cả PCDD và PCDF (về mô tả chi tiết, xem Phụ lục A). chỉ sử dụng cho so sánh với các số liệu trước.
WHO-TEF	Hệ số tương đương độ độc, được đề xuất bởi WHO năm 2005 (về mô tả chi tiết, xem Phụ lục A).
WHO-TEQ	Tương đương độ độc, thu được bằng cách nhân khối lượng đã xác định được với I-TEF tương ứng kể cả PCDD và PCDF (về mô tả chi tiết, xem Phụ lục A). WHO-TEQ _{PCB} , WHO-TEQ _{PCDD/F} cần phải được dùng để phân biệt các loại hợp chất khác nhau.

4 Nguyên tắc

Tiêu chuẩn này dựa trên sử dụng sắc ký khí/khối phổ kết hợp với kỹ thuật pha loãng đồng vị để đảm bảo việc tách, phát hiện và định lượng PCDD/PCDF và PCB giống dioxin trong bùn, chất thải sinh học và đất. Đối với phương pháp pha loãng đồng vị, sử dụng 17 chuẩn nội đánh dấu PCDD/F và 12 chuẩn nội đánh dấu PCB. Dịch chiết đối với phép đo GC-MS có chứa một hoặc hai chuẩn thu hồi. Các thông số sắc ký khí cung cấp thông tin để đảm bảo cho việc nhận dạng đồng loại (vị trí thay thế clo) trong khi đó các thông số khối phổ đảm bảo việc phân biệt giữa các đồng phân với số nhóm thế clo khác nhau và giữa các dibenzo-p-dioxin, furan và các PCB.

Các đồng loại PCDD/F và PCB đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào mẫu trước khi chiết và đo bằng GC/HRMS. Mất mẫu trong quá trình chiết và làm sạch được phát hiện và bù trừ bằng cách sử dụng các đồng loại thêm vào này như là chuẩn nội cho việc định lượng cùng với chuẩn thu hồi được thêm vào chỉ trước khi phân tích GC/HRMS. Để xác định các chất này, cần tách các PCB ra khỏi các PCDD/PCDF và ngược lại.

Mục đích chính của quy trình làm sạch dịch chiết mẫu thô là để loại bỏ các thành phần nền mẫu, có thể làm quá tải phương pháp tách, làm xáo trộn việc định lượng hoặc tác động nghiêm trọng đến tính năng của phương pháp nhận dạng và định lượng và quá trình tách PCDD/F ra khỏi PCB giống dioxin. Hơn nữa, có thể làm giàu các chất phân tích trong dịch chiết mẫu cuối cùng. Quy trình chiết thường được dựa trên phương pháp chiết Soxhlet hoặc phương pháp chiết tương đương với mẫu đã làm khô, tốt hơn với mẫu được làm lạnh. Tiến hành làm sạch mẫu thông thường bằng kỹ thuật sắc ký lỏng sử dụng nhiều cột chất hấp phụ khác nhau. Phép xác định các PCDD/F và PCB được dựa trên định lượng bằng kỹ thuật pha loãng đồng vị, sử dụng GC/HRMS.

5 Thuốc thử

5.1 Hóa chất

Dung môi được dùng cho quy trình chiết và làm sạch phải đạt cấp của hóa chất bảo vệ thực vật hoặc có chất lượng tương đương đã được kiểm tra về độ tinh khiết. Chất hấp phụ như oxit nhôm, silicagel, diatomit và các chất khác được dùng cho quy trình làm sạch phải đạt chất lượng phân tích hoặc tốt hơn và được làm sạch trước và hoạt hóa nếu cần.

CHÚ THÍCH: Xem Phụ lục C về danh mục cụ thể các dung môi và hóa chất.

5.2 Chuẩn

- Dung dịch thêm chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ đối với PCDD/F (chuẩn nội);
- Dung dịch thêm chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ đối với PCB (chuẩn nội);
- Dung dịch hiệu chuẩn PCDD/F;
- Dung dịch hiệu chuẩn PCB;
- Chuẩn thu hồi PCDD/F;
- Chuẩn thu hồi PCB.

TCVN 11073:2015

CHỦ THÍCH: Xem Phụ lục C về ví dụ nồng độ của dung dịch chuẩn.

6 Thiết bị và vật liệu

6.1 Yêu cầu chung

Thiết bị và vật liệu được liệt kê dưới đây nghĩa là các yêu cầu tối thiểu đối với việc xử lý mẫu "thông thường" với bộ chiết Soxhlet và làm sạch sắc ký cột. Có thể cần các vật liệu và thiết bị bổ sung do phương pháp chiết mẫu và phương pháp làm sạch khác nhau.

6.2 Thiết bị dùng cho chuẩn bị mẫu

6.2.1 Tủ hút phòng thử nghiệm, có kích thước đủ để chứa các thiết bị chuẩn bị mẫu được nêu dưới đây.

6.2.2 Bình hút ẩm.

6.2.3 Cân, gồm loại cân phân tích chính xác đến 0,1 mg và loại cân có khả năng cân đến 10 mg.

6.3 Bộ chiết Soxhlet

6.3.1 Bình Soxhlet, đường kính trong 50 mm, dung tích 150 mL đến 250 mL có bình đáy tròn 500 mL.

6.3.2 Ống đỡ, 43 mm x 123 mm, lắp vừa bình Soxhlet.

6.3.3 Bếp điện hình bán cầu, lắp vừa với bình đáy tròn 500 mL.

6.4 Thiết bị dùng cho quy trình làm sạch

6.4.1 Pipet dùng một lần, pipet Pasteur dùng một lần hoặc pipet huyết thanh dùng một lần.

6.4.2 Cột sắc ký thủy tinh, có các kích thước sau:

- Dài 150 mm x đường kính trong 8 mm, có vòng thủy tinh nhám hoặc nút bông thủy tinh, bình chứa 250 mL; và khóa vòi bằng thủy tinh hoặc polytetrafluoetylen (PTFE);
- Dài 200 mm x đường kính trong 15 mm, có vòng thủy tinh nhám hoặc nút bông thủy tinh, bình chứa 250 mL; và khóa vòi bằng thủy tinh hoặc PTFE;
- Dài 300 mm x đường kính trong 25 mm, có vòng thủy tinh nhám hoặc nút bông thủy tinh, bình chứa 300 mL; và khóa vòi bằng thủy tinh hoặc polytetrafluoetylen (PTFE);

6.4.3 Tủ sấy, có khả năng duy trì nhiệt độ không đổi trong khoảng từ 105 °C đến 450 °C (± 5 °C) để nung hoặc bảo quản chất hấp phụ.

6.5 Thiết bị làm giàu

6.5.1 Máy cô quay, có bề cách thủy điều chỉnh nhiệt độ khác nhau và:

- Nguồn chân không cho máy cô quay có van tắt tại máy cô quay và đồng hồ đo chân không;
- Bơm tuần hoàn nước và máy làm lạnh, cung cấp nước lạnh (9 ± 4) °C (sử dụng nước vòi cho việc làm mát lượng nước thải lớn của máy cô quay và có thể dẫn đến tình trạng không tương ứng như nhiệt độ nước và thay đổi áp suất);
- Bình đáy tròn, 100 mL hoặc 500 mL hoặc lớn hơn, bằng thủy tinh nhám lắp vừa với máy làm bay hơi dạng quay.

6.5.2 Thiết bị thổi khí nitơ, được trang bị bề cách thủy điều chỉnh khoảng nhiệt độ từ 30 °C đến 60 °C hoặc cung cấp dòng khí nitơ nóng, được lắp đặt trong tủ hút.

6.5.3 Bình ngưng Kuderna-Danish¹⁾.

6.5.4 Lọ đựng mẫu, các loại sau:

- Thủy tinh hồ phách, thể tích danh định 2 mL đến 5 mL, có nắp vụn PTFE;
- Thủy tinh, 0,3 mL, hình nón, có nắp vụn PTFE hoặc nắp xoắn.

6.6 Thiết bị khác

6.6.1 Sắc ký khí, được trang bị cổng bơm mẫu không ngắt dòng hoặc liên tục hoặc theo chương trình nhiệt độ và chương trình nhiệt độ sấy đảm bảo giữ đẳng nhiệt.

6.6.2 Cột GC dùng cho các PCDD/PCDF và dùng cho đồng phân đặc trưng đối với 2,3,7,8-TCDD (ví dụ cột mao quản silica nung chảy, pha liên kết có 5 % phenyl, 94 % methyl, 1 % vinyl silicon) dài 60 m x đường kính trong 0,32 mm; 0,25 µm).

6.6.3 Máy khối phổ, bộ ion hóa điện tử 28 eV đến 80 eV, có khả năng giám sát lựa chọn 12 khối lượng chính xác với độ phân giải cao (>10 000 trong khoảng thời gian 1 s).

6.6.4 Hệ thống xử lý số liệu, có khả năng thu thập, ghi lại và lưu giữ số liệu phổ khối lượng.

7 Bảo quản mẫu và xử lý mẫu sơ bộ

7.1 Bảo quản mẫu

Mẫu phải được bảo quản trong bình chứa phù hợp với vật liệu đóng kín phù hợp như polytetrafluoretylen (PTFE). Mẫu được đông lạnh có thể được bảo quản trong bình chứa bằng nhôm đã

¹⁾ Kuderna Danish là một ví dụ về sản phẩm phù hợp có bán sẵn. Thông tin này chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là xác nhận của tiêu chuẩn về sản phẩm này.

TCVN 11073:2015

được làm sạch trước bằng cách nung ở 450 °C trong tối thiểu 4 h hoặc bằng cách tráng bằng dung môi không clo hóa.

Mẫu được giữ lạnh (< 8 °C) và ở trong tối. Xử lý sơ bộ mẫu cần phải được tiến hành trong khoảng thời gian 3 ngày kể từ khi lấy mẫu. Cách khác, mẫu có thể được làm đông lạnh (-18 °C) trực tiếp sau khi lấy mẫu và giữ đông lạnh trước khi xử lý mẫu sơ bộ.

7.2 Xử lý sơ bộ mẫu

Cần phải tiến hành làm khô và đồng nhất mẫu theo TCVN 8884 (ISO 14507), nếu không có quy định khác. Bảo quản mẫu trong bình hút ẩm hoặc trong bình chứa bằng thủy tinh được đậy kín.

8 Chiết và làm sạch

8.1 Yêu cầu chung

Trong tiêu chuẩn này, trình bày các yêu cầu tối thiểu đối với quá trình chiết và làm sạch cần được đáp ứng, cũng như các ví dụ vận hành. Người phân tích có thể sử dụng quy trình được đưa ra dưới đây và trong Phụ lục C hoặc các quy trình thay thế phù hợp.

Việc xác định PCDD/PCDF được dựa trên phép định lượng bằng kỹ thuật pha loãng đồng vị sử dụng GC/HRMS. Đồng loại PCDD/PCDF có nhóm thế clo 2,3,7,8- đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được cho thêm vào tại các giai đoạn khác nhau của toàn bộ phương pháp. Sự mất mẫu trong quá trình chiết và làm sạch được phát hiện và được bù trừ bằng cách sử dụng các đồng loại được thêm vào này như là chuẩn nội để định lượng cùng với chuẩn thu hồi được thêm vào chỉ trước khi phân tích GC/HRMS. Tuy nhiên, do sự khác nhau có thể xảy ra trong đặc tính liên kết và đặc tính hấp phụ giữa các PCDD/PCDF tự nhiên và các đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$, được thêm vào trong phân tích, nên không đảm bảo chứng minh đúng hoàn toàn về hiệu suất chiết và bù trừ sự mất mẫu trong quá trình làm sạch. Do vậy, phương pháp được áp dụng phải được xác nhận kỹ, ví dụ về phương pháp chiết và làm sạch đã chứng minh là tốt được nêu trong Phụ lục C.

Mục đích chính của quy trình làm sạch dịch chiết mẫu thô là loại bỏ thành phần nền mẫu, có thể làm quá tải phương pháp tách, cản trở việc định lượng hoặc nếu không thực hiện sẽ tác động nghiêm trọng đến tính năng của phương pháp nhận dạng và định lượng và đến quá trình tách PCB giống dioxin ra khỏi PCDD/F. Hơn nữa, có thể làm giàu chất phân tích trong dịch chiết mẫu cuối cùng. Thường sử dụng quy trình chiết dựa trên quá trình chiết Soxhlet với mẫu đất khô, mẫu rắn đã qua rây kích thước < 2 mm. Thường tiến hành làm sạch mẫu bằng kỹ thuật sắc ký lỏng nhiều cột sử dụng các chất hấp phụ khác nhau.

Về nguyên tắc, phương pháp làm sạch có thể được sử dụng cho việc phát hiện các chất phân tích với lượng đủ lớn. Hơn nữa, dịch chiết mẫu cuối cùng không tác động bất lợi đến tính năng của hệ thống phân tích hoặc phép định lượng. Tuy nhiên, tất cả phương pháp được áp dụng phải được thử nghiệm kỹ và phải đáp ứng được các yêu cầu xác nhận phương pháp, trước khi chúng có thể được sử dụng.

Ngoài ra, kiểm định tính năng của phương pháp đối với từng mẫu riêng lẻ phải là một phần của quy định đảm bảo chất lượng được áp dụng.

8.2 Chiết

Lượng mẫu được dùng để chiết có thể thay đổi từ 5 g đến 50 g tùy thuộc vào mức nồng độ dự kiến của chất nhiễm bẩn.

Chuẩn nội gồm có các đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được nêu tại Bảng 2 phải được bổ sung trực tiếp vào mẫu trước khi chiết.

Quy trình chiết được tiến hành bằng quy trình chiết Soxhlet dùng toluen. Cần phải điều chỉnh khoảng thời gian chiết theo loại và lượng mẫu được dùng. Yêu cầu tối thiểu là 50 chu kì chiết hoặc xấp xỉ 12 h.

Có thể dùng dung môi khác hoặc phương pháp khác như chiết lỏng áp suất nhưng phải có tính năng tương đương đã chứng minh.

Bảng 2 – Đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được đưa vào trong chuẩn nội

Dung dịch thêm chuẩn- $^{13}\text{C}_{12}$ – Chuẩn nội	
Đồng loại PCDD/F	Đồng loại PCB
2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -TCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-77
1,2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-81
1,2,3,4,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-126
1,2,3,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-169
1,2,3,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD	
1,2,3,4,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-105
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-114
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-118
2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -TCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-123
1,2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-156
2,3,4,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-157
1,2,3,4,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-167
1,2,3,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-189
2,3,4,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	
1,2,3,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	
1,2,3,4,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDF	
1,2,3,4,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDF	
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF	

8.3 Làm sạch

8.3.1 Yêu cầu chung

Phương pháp làm sạch phải chuẩn bị dịch chiết mẫu theo cách phù hợp cho phép xác định định lượng tiếp theo. Quy trình làm sạch phải làm giàu các PCDD/F và PCB giống dioxin trong dịch chiết và loại bỏ các thành phần của mẫu gây cản trở có trong dịch chiết thô.

Cần phải sử dụng các quy trình làm sạch đã chứng minh kể cả hai hoặc nhiều kỹ thuật dưới đây có thể kết hợp theo các mức độ khác nhau. Mô tả chi tiết của một số quy trình được đưa ra tại Phụ lục C.

Cũng có thể dùng phương pháp khác nhưng phải có tính năng tương đương đã được chứng minh như kỹ thuật được mô tả dưới đây.

8.3.2 Sắc ký thấm gel

Khoảng khối lượng phân tử quan tâm đối với các PCDD/F và PCB giống dioxin từ 200 g/mol đến 500 g/mol có thể được tách biệt ra khỏi phân tử và polyme lớn hơn có thể làm quá tải mà phương pháp làm sạch khác không thực hiện được. Có thể dùng phương pháp này để loại bỏ lưu huỳnh.

8.3.3 Cột nhiều lớp

Sắc ký lỏng cột nhiều lớp sử dụng silica với cấp hoạt tính khác nhau và những cải biến bề mặt. Hợp chất có các đặc tính hóa học khác với các PCDD/F và PCB giống dioxin có thể được loại bỏ.

8.3.4 Xử lý axit sunphuric

Có thể xử lý trực tiếp dịch chiết mẫu bằng axit sunphuric nhưng không khuyến nghị do rủi ro tai nạn. Nếu áp dụng, cần tiến hành cẩn thận phương pháp này để tránh mất các PCDD/F và PCB giống dioxin do trên bề mặt có hình thành cacbon.

8.3.5 Cột cacbon hoạt tính

Cột sắc ký hấp phụ sử dụng cacbon hoạt tính có thể được dùng để tách các phân tử PCDD/F phẳng và phân tử PCB đồng phẳng ra khỏi mono-ortho PCB và các phân tử không phẳng gây cản trở khác.

8.3.6 Cột oxit nhôm

Cột sắc ký lỏng trên oxit nhôm có cấp hoạt tính và độ axit/bazơ khác nhau. Có thể loại bỏ hợp chất gây cản trở với các khác biệt nhỏ về tính phân cực và cấu trúc so sánh với các PCDD/F và PCB giống dioxin.

Ngoài ra, có thể sử dụng cột oxit nhôm để tách các PCDD/F ra khỏi PCB giống dioxin.

8.3.7 Loại bỏ lưu huỳnh

Loại bỏ lưu huỳnh có thể đạt được bằng cách cất hồi lưu dịch chiết với bột đồng hoặc bằng cách sắc ký thấm gel.

8.4 Nồng độ cuối cùng của dịch chiết mẫu đã làm sạch

Để đạt được giới hạn phát hiện đủ lớn, dịch chiết mẫu đã làm sạch phải được làm giàu đến thể tích yêu cầu từ 25 μL đến 100 μL trước khi định lượng. Dung môi cuối cùng phải là nonan, toluen, hoặc dung môi khác có nhiệt độ sôi cao.

Mặc dù các PCDD/F có nhiệt độ sôi cao ($>320\text{ }^\circ\text{C}$), cơ chế chuyển pha hơi và tạo thành sol khí trong quá trình bay hơi dung môi có thể dẫn đến sự mất đáng kể khi thể tích làm giàu nhỏ hơn 10 mL. Tùy thuộc vào phương pháp được dùng để giảm thể tích dung môi, phải xem xét các biện pháp phòng ngừa sau đây;

a) Máy cô quay

Sự mất mẫu có thể đáng kể khi giảm thể tích dung môi dưới 10 mL. Các biện pháp chống mất mẫu bao gồm việc sử dụng các điều kiện chân không được kiểm soát theo áp suất hơi và nhiệt độ sôi của dung môi, thêm dung môi có nhiệt độ sôi cao làm chất giữ, cũng như sử dụng bình có hình dạng đặc biệt (ví dụ hình chữ V).

b) Máy làm bay hơi dòng khí đếm ngược

Thể tích không được giảm xuống nhỏ hơn 1 mL.

c) Dòng nitơ

Cần phải tránh dòng dư nitơ làm xáo trộn bề mặt dung môi. Hình dạng lọ cũng có một số ảnh hưởng lên sự mất mẫu. Phải sử dụng lọ hình chữ V hoặc lọ chèn thêm để giảm thể tích xuống dưới khoảng 200 μL .

d) Kuderna Danish

Để tránh sự mất mẫu ban đầu, làm ấm trước cột bằng khoảng 1 mL dung môi. Hạt sỏi cần phải được thêm vào và phải điều chỉnh vị trí thẳng đứng của thiết bị. Ở tốc độ chưng cất phù hợp, các hạt của cột sẽ chuyển động, nhưng buồng sẽ không ngập tràn. Điều chỉnh nhiệt độ bằng cách thủy thích hợp. Khi đạt được thể tích dịch chiết 1 mL, tháo bình bay hơi, thay thế cột Snyder bằng một cột khác nhỏ hơn và tiếp tục làm bay hơi.

8.5 Thêm chuẩn thu hồi

Bước cuối cùng trước khi định lượng là thêm chuẩn thu hồi để tính tỉ lệ thu hồi của chuẩn nội.

Chuẩn thu hồi phải được điều chỉnh ngay trước quy trình định lượng. Mẫu có chuẩn thu hồi đã thêm vào không được phân tích do lý do vận hành (sai hỏng thiết bị) phải được bảo quản càng ngắn càng tốt và cần phải tránh quá trình làm bay hơi thêm dung môi không được kiểm soát.

Cần phải thêm chuẩn thu hồi sau khi giảm thể tích cuối cùng. Phải tránh các quy trình giảm thể tích trực tiếp hơn nữa. Việc làm bay hơi chậm ở nhiệt độ phòng từ lọ mẫu mờ đến thể tích khoảng 25 μL có thể được chấp nhận.

9 Phân tích GC/HRMS

9.1 Khái quát

Cần phải tiến hành phân tích các PCDD/F và các PCB giống dioxin bằng GC-MS trên thiết bị GC-MS độ phân giải cao được trang bị sắc ký khí phân giải cao, bộ lấy mẫu tự động, máy khối phổ phân giải cao và hệ thống xử lý số liệu để kiểm soát thiết bị, thu thập và xử lý dữ liệu.

9.2 Phân tích sắc ký khí

Phân tách sắc ký khí phải được tiến hành theo cách để phân tách được tất cả các PCDD/F và đồng loại PCB giống dioxin và đáp ứng được các tiêu chí chất lượng được quy định tại 9.4 và 9.5.

Đối với PCDD/F, hiện tại không có cột mao quản có sẵn cho phép việc tách tất cả đồng loại có nhóm thế 2,3,7,8- ra khỏi tất cả các đồng loại không có nhóm thế 2,3,7,8- khác. Chỉ có thể đạt được việc tách hoàn toàn bằng cách phân tích mẫu trên cột mao quản khác nhau của các cực khác nhau.

Đối với phân tích PCB giống dioxin, các vấn đề tương tự cũng xuất hiện khi tách tất cả các đồng loại đồng phẳng và mono-ortho. Hiện tại, không có cột mao quản có sẵn cho phép việc tách tất cả 12 đồng loại PCB giống dioxin ra khỏi tất cả các đồng loại khác không giống dioxin.

9.3 Phát hiện của khối phổ

Máy đo phổ khối lượng độ phân giải cao, độ phân giải tối thiểu 10000 được dùng để phát hiện PCDD/F và dioxin giống PCB. Điều này cho phép sử dụng đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ làm chuẩn nội cho tất cả 17 đồng loại PCDD/F và 12 PCB giống dioxin quan tâm.

Máy đo phổ khối lượng được dùng ở chế độ MID (phát hiện nhiều ion). Cột GC được ghép cặp trực tiếp với máy đo phổ khối lượng. Nhiệt độ nguồn ion phải nằm trong khoảng từ 250 °C đến 270 °C tùy thuộc vào loại thiết bị. Để đạt được độ nhạy phù hợp, khả năng phát hiện ít nhất phải bằng 200 fg đối với 2,3,7,8-TCDD.

Để nhận dạng và định lượng, khối lượng được nêu trong Bảng 3 và Bảng 4 phải được ghi lại trong chế độ MID. Đối với từng đồng loại PCDD/F hoặc PCB quan tâm, phải ghi lại được ít nhất hai ion của cụm đồng vị phân tử đối với cả đồng loại tự nhiên và đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ bổ sung thêm.

Ngoài ra, khối lượng để kiểm soát chất lượng của hiệu chuẩn khối lượng phải được đo phụ thuộc vào loại thiết bị, ví dụ khối lượng khóa, khối lượng hiệu chuẩn, kiểm tra khối lượng khóa.

Khe thời gian cho cửa sổ MID phải được xác định bằng chuẩn hiệu chuẩn theo cách tất cả đồng loại quan tâm rửa giải trong cửa sổ MID liên quan. Trong trường hợp cần tổng nồng độ của nhóm đồng phân, cửa sổ thời gian lưu cho tất cả đồng phân của một nhóm đồng phân phải được nhận dạng bằng cách đo hỗn hợp chuẩn có chứa đồng phân rửa giải đầu tiên và cuối cùng của từng nhóm đồng phân tương ứng với cột GC được dùng. Như một thay thế, có thể dùng dịch chiết tro bay hoặc các dung dịch khác có chứa tất cả đồng loại PCDD/F tự nhiên.

Bảng 3 – Khối lượng để phát hiện và định lượng PCDD/F

Chất	Dibenzofuran		Dibenzo-p-dioxin	
	¹² C	¹³ C	¹² C	¹³ C
Tetra-CDD/F	303,901 6	315,941 9	319,896 5	331,936 8
	305,898 7	317,938 9	321,893 7	333,933 9
Penta-CDD/F	339,859 8	351,900 0	355,854 7	367,894 9
	341,856 9	353,897 0	357,851 8	369,891 9
Hexa-CDD/F	373,820 8	385,861 0	389,815 7	401,855 9
	375,817 9	387,858 0	391,812 8	403,852 9
Hepta-CDD/F	407,781 8	419,822 0	423,776 7	435,816 9
	409,778 9	421,819 0	425,773 8	437,814 0
Octa-CDD/F	441,742 8	453,783 0	457,737 7	469,777 9
	443,739 9	455,780 1	459,734 8	471,775 0

Bảng 4 – Khối lượng để phát hiện và định lượng PCB

Nhóm đồng đẳng	¹² C	¹³ C
Tricloro-PCB	255,961 3	268,001 6
	257,958 4	269,998 6
Tetracloro-PCB	289,922 3	301,962 6
	291,919 4	303,959 7
Pentacloro-PCB	325,880 4	337,920 7
	327,877 5	339,917 7
Hexacloro-PCB	359,841 5	371,881 7
	361,838 5	373,878 8
Heptacloro-PCB	393,802 5	405,842 7
	395,799 5	407,839 8
Octacloro-PCB	427,763 5	439,803 8
	429,760 6	441,800 8
Nonacloro-PCB	461,724 5	473,764 8
	463,721 6	475,761 8
Decacloro-PCB	497,682 6	509,722 9
	499,679 7	511,719 9

9.4 Yêu cầu tối thiểu đối với nhận dạng PCDF/PCDD và PCB

9.4.1 Tỉ số đồng vị giữa hai ion của cụm đồng vị phân tử được ghi lại phải khớp với giá trị lý thuyết nằm trong khoảng ± 15 % (xem Bảng 5).

Bảng 5 – Giới hạn của tỉ số đồng vị

Chất	Giới hạn dưới tỉ lệ đồng vị	Giá trị lý thuyết tỉ lệ đồng vị	Giới hạn trên tỉ lệ đồng vị
TCDD/F	0,65	0,77 (M/M+2)	0,88
PeCDD/F	0,55	0,64 (M+4/M+2)	0,75
HxCDD/F	0,69	0,81 (M+4/M+2)	0,94
HpCDD/F	0,83	0,96 (M+4/M+2)	1,13
OCDD/F	0,74	0,89 (M+2/M+4)	1,009

9.4.2 Thời gian lưu của đồng phân có nhóm thay thế clo 2,3,7,8- tự nhiên (đồng loại C₁₄- đến C₁₆) phải nằm trong khoảng cửa sổ thời gian từ +3 đến -3 dựa trên thời gian lưu của đồng phân đánh dấu ¹³C₁₂ tương ứng trong mẫu. Để nhận dạng nồng độ thấp (S/N <10), cửa sổ thời gian ± 10 s được chấp nhận. Cách khác, có thể tính thời gian lưu tương đối dựa trên chuẩn thu hồi (ví dụ ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDF). Sự chênh lệch phải không được lớn hơn 0,3 % so với chuẩn hiệu chuẩn.

9.4.3 Tỉ số tín hiệu trên nhiễu của số liệu thô phải ít nhất bằng 3:1 đối với ba lần quét liên tiếp đồng loại tự nhiên sử dụng cho nhận dạng. Đường nền của cản trở sẽ được đo ngay trước tín hiệu của đồng loại tự nhiên trong cửa sổ không có tín hiệu tương ứng tới 10 lần độ rộng tín hiệu tại nửa chiều cao. Giá trị pic-tới-pic được ghi nhận.

9.5 Yêu cầu tối thiểu đối với định lượng PCDF/PCDD và PCB

9.5.1 Đối với phân tích PCDD/F, hiện tại không có cột mao quản có sẵn cho phép việc tách tất cả đồng loại được thế clo 2,3,7,8- ra khỏi tất cả các đồng loại không có nhóm thế clo 2,3,7,8- khác. Chỉ có thể tách được hoàn toàn bằng cách đa phân tích mẫu trên các cột khác nhau có tính phân cực khác nhau.

Do vậy, số liệu cột đơn có thể được báo cáo bằng phương pháp này. Tuy nhiên, trong trường hợp giới hạn quy định bị vượt quá hoặc cần số liệu đồng loại riêng, phân tích xác nhận phải được thực hiện trên cột thứ hai.

Đối với phân tích PCB giống dioxin, cũng gặp phải các vấn đề tương tự khi tách tất cả đồng loại đồng phẳng và mono-ortho. Hiện tại, không có cột mao quản có sẵn cho phép việc tách tất cả 12 đồng loại PCB giống dioxin ra khỏi tất cả các đồng loại khác không giống dioxin. Sử dụng một cột không phân

cực tương ứng (ví dụ DB-5) là kỹ thuật thông thường. Tách đồng loại PCB-123 là điểm chủ yếu của tách sắc ký khí. Nhưng do sự đóng góp thứ yếu vào TEQ toàn phần, điều này dẫn đến sự tăng không cần thiết của độ không đảm bảo của phương pháp.

9.5.2 Hình dạng pic của tín hiệu sắc ký khí của đồng loại phải chứa 10 hoặc hơn số điểm mẫu (đơn vị quét).

9.5.3 2,3,7,8-TCDD phải được tách ra khỏi tất cả các đồng loại cản trở khác trong khoảng 25 % chỗ lõm nằm dưới đỉnh của pic phụ tương ứng với chiều cao của pic.

9.5.4 Tỷ lệ thu hồi của từng PCDD/PCDF có nhóm thế clo 2,3,7,8- của chuẩn nội trong từng mẫu phải nằm trong khoảng:

- 50 % đến 130 % đối với đồng loại clo hóa từ tetra- đến hexa-, hoặc
- 40 % đến 130 % đối với đồng loại clo hóa từ hepta- đến octa-.

CHÚ THÍCH Nếu bị vượt ra ngoài khoảng trên với một hoặc nhiều đồng loại, thì lúc đó các khoảng được nêu dưới đây là được chấp nhận đối với đồng loại có độ thu hồi không nằm trong các khoảng này nếu tổng nồng độ của các đồng loại này đóng góp nhỏ hơn 10 % với tổng TEQ trong mẫu.

- 30 % đến 150 % đối với đồng loại clo hóa từ tetra- đến hexa- hoặc
- 20 % đến 150 % đối với đồng loại clo hóa từ hepta- đến octa-.

9.5.5 Tỷ số tín hiệu trên nhiễu (S/N) của tín hiệu đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được dùng để định lượng phải >20:1.

9.5.6 Khoảng đo phải tuyến tính (ít nhất bao trùm khoảng nồng độ của hệ số 100). Độ lệch chuẩn của hệ số đáp ứng tương đối phải không vượt quá 15 % và phải được dựa trên tối thiểu năm điểm đo trên toàn khoảng.

9.5.7 Cần phải phân tích mẫu trắng như được nêu tại 9.6. Giá trị mẫu trắng của tất cả đồng loại quan tâm phải bằng hoặc nhỏ hơn giới hạn phát hiện của phương pháp. Cách khác, mức tìm được phải ít nhất bằng hệ số 10 dưới nồng độ đo được thấp nhất trong dãy mẫu.

9.6 Hiệu chuẩn hệ thống GC/HRMS

9.6.1 Yêu cầu chung

Hiệu chuẩn được tiến hành với ít nhất năm dung dịch hiệu chuẩn. Các dung dịch này chứa tất cả đồng loại tự nhiên quan tâm với lượng xác định chính xác khác nhau và tất cả chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ (chuẩn nội và chuẩn thu hồi) trong cùng nồng độ như dự kiến trong dung dịch mẫu thêm chuẩn coi như thu hồi 100 %. Khoảng hiệu chuẩn phải bao trùm các nồng độ của mẫu.

9.6.2 Hiệu chuẩn đối với đồng loại 2,3,7,8-

Đường hiệu chuẩn được dùng để tính hệ số đáp ứng tương đối đối với từng đồng loại quan tâm. Hệ số đáp ứng tương đối được dùng cùng với đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được bổ sung vào mẫu để định lượng khối lượng đồng loại tự nhiên quan tâm bằng phương pháp pha loãng đồng vị.

Tần suất hiệu chuẩn phụ thuộc vào độ ổn định của thiết bị. Cần phải thực hiện kiểm tra hiệu chuẩn hàng ngày. Ngoài ra, hiệu chuẩn đầy đủ phải được lập lại sau những thay đổi chính như:

- Sử dụng thiết bị mới hoặc sửa chữa thiết bị;
- Thay thế cột GC;
- Sau khi làm sạch hệ thống tách và phát hiện;
- Nếu độ lệch của chuẩn hiệu chuẩn bơm lớn hơn 20 %.

Hệ số đáp ứng tương đối đối với đồng loại i được nhận dạng và tính toán theo Công thức (1):

$$rf_i = \frac{A_i[^{12}\text{C}]}{A_i[^{13}\text{C}]} \cdot \frac{c_i[^{13}\text{C}]}{c_i[^{12}\text{C}]} \quad (1)$$

Trong đó

rf_i là hệ số đáp ứng tương đối của đồng loại tự nhiên i tương ứng với đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ i ;

$A_i[^{12}\text{C}]$ là diện tích của đồng loại tự nhiên i ;

$A_i[^{13}\text{C}]$ là diện tích của đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ i ;

$c_i[^{12}\text{C}]$ là nồng độ đồng loại tự nhiên i trong dung dịch hiệu chuẩn;

$c_i[^{13}\text{C}]$ là nồng độ của đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ i trong dung dịch hiệu chuẩn.

9.6.3 Hiệu chuẩn đối với tổng nhóm đồng đẳng

Hiệu chuẩn máy khối phổ được thực hiện theo đúng cách và sử dụng dung dịch hiệu chuẩn giống như đối với đồng loại riêng lẻ. Hệ số đáp ứng tương đối với từng nhóm đồng đẳng được tính bằng cách cộng tất cả diện tích pic của tất cả đồng loại tự nhiên của nhóm đồng đẳng như nhau bao gồm trong dung dịch hiệu chuẩn tương ứng với một đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$. Bảng 6 trình bày mối liên quan giữa đồng loại tự nhiên và đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$.

Bảng 6 – Mối liên quan đối với hiệu chuẩn nhóm đồng đẳng

Chất	Hiệu chuẩn nhóm đồng đẳng PCDD		Hiệu chuẩn nhóm đồng đẳng PCDF	
	Đồng phân tự nhiên	Đồng phân ¹³ C	Đồng phân tự nhiên	Đồng phân ¹³ C
Đồng đẳng Tetracloro	2,3,7,8	2,3,7,8	2,3,7,8	2,3,7,8
Đồng đẳng pentacloro	1,2,3,7,8	1,2,3,7,8	1,2,3,7,8 2,3,4,7,8	1,2,3,7,8
Đồng đẳng Hexacloro	1,2,3,4,7,8 1,2,3,6,7,8 1,2,3,7,8,9	1,2,3,7,8,9	1,2,3,4,7,8 1,2,3,6,7,8 1,2,3,7,8,9 2,3,4,6,7,8	2,3,4,6,7,8
Đồng đẳng heptacloro	1,2,3,4,6,7,8	1,2,3,4,6,7,8	1,2,3,4,6,7,8 1,2,3,4,7,8,9	1,2,3,4,6,7,8

9.7 Định lượng kết quả GC/HRMS

9.7.1 Định lượng nồng độ đồng loại -2,3,7,8

Nồng độ đồng loại *i* trong mẫu được tính sử dụng Công thức (2):

$$c_i [^{12}\text{C}] = \frac{A_i [^{12}\text{C}]}{A_i [^{13}\text{C}]} \cdot \frac{c_i [^{13}\text{C}]}{rf_i} \quad (2)$$

Trong đó

rf_i là hệ số đáp ứng tương đối của đồng loại tự nhiên *i* tương ứng với đồng loại đánh dấu ¹³C₁₂ *i*;

$A_i [^{12}\text{C}]$ là diện tích của đồng loại tự nhiên *i*;

$A_i [^{13}\text{C}]$ là diện tích của đồng loại đánh dấu ¹³C₁₂ *i*;

$c_i [^{12}\text{C}]$ là nồng độ đồng loại tự nhiên *i* trong mẫu;

$c_i [^{13}\text{C}]$ là nồng độ của đồng loại đánh dấu ¹³C₁₂ *i* trong mẫu.

Nồng độ của tất cả đồng loại quan tâm trong mẫu phải nằm trong khoảng tuyến tính của phương pháp. Nồng độ cao của đồng loại tự nhiên sẽ gây ra sự chồng phổ trong cửa sổ khối lượng giữa các ion đồng vị cao (nghĩa là M+12, M+14) của đồng loại tự nhiên với ion đồng vị thấp hơn (nghĩa là M, M+2) của chuẩn đánh dấu ¹³C₁₂ đặc biệt đối với đồng loại clo hóa cao hơn. Điều này sẽ dẫn đến độ lệch đáng kể

TCVN 11073:2015

so với tính tuyến tính nằm ngoài tỉ lệ khối lượng 100. Cần phải tránh ước lượng quá tỉ lệ thu hồi và ước lượng dưới lượng đồng loại tự nhiên. Mẫu vượt quá tỉ lệ khối lượng hơn 100 phải được lặp lại với lượng mẫu nhỏ hơn.

9.7.2 Định lượng tỉ lệ thu hồi của chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$

Tỉ lệ thu hồi của chuẩn nội được định lượng so với chuẩn thu hồi sử dụng Công thức (3):

$$R_i = \frac{A_{i[E]} \cdot c_{i[R]} \cdot 100}{A_{i[R]} \cdot rrf_i \cdot c_{i[E]}} \quad (3)$$

Trong đó

R_i là tỉ lệ thu hồi của chuẩn nội, tính bằng phần trăm;

rrf_i là hệ số đáp ứng tương đối của chuẩn nội i tương ứng với chuẩn thu hồi đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$;

$A_{i[R]}$ là diện tích của chuẩn thu hồi;

$A_{i[E]}$ là diện tích của chuẩn nội i ;

$c_{i[R]}$ là nồng độ của chuẩn thu hồi;

$c_{i[E]}$ là nồng độ của chuẩn nội i .

9.7.3 Định lượng tổng nhóm đồng đẳng

Tổng nồng độ của tất cả đồng loại của một nhóm đồng đẳng trong mẫu được tính theo Công thức (4):

$$C_h[^{12}\text{C}] = \frac{\sum A_i[^{12}\text{C}] \cdot c_i[^{13}\text{C}]}{A_i[^{13}\text{C}] \cdot rrf_i} \quad (4)$$

Trong đó

rrf_i là hệ số đáp ứng tương đối của đồng loại tự nhiên i tương ứng với đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ i ;

$\sum A_i[^{12}\text{C}]$ là tổng diện tích của tất cả đồng loại tự nhiên của một nhóm đồng đẳng;

$A_i[^{13}\text{C}]$ là diện tích của đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ i ;

$C_h[^{12}\text{C}]$ là tổng nồng độ của tất cả đồng loại tự nhiên của một nhóm đồng đẳng trong mẫu;

$c_i[^{13}\text{C}]$ là nồng độ của đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ i trong dung dịch mẫu.

9.7.4 Tính toán tương đương độ độc

Tổng nồng độ TEQ của PCDD/F được tính toán sử dụng Công thức (5) bằng cách cộng nồng độ của 17 PCDD/F có nhóm thế clo 2,3,7,8- nhân với TEF tương ứng (xem Phụ lục A).

Tổng nồng độ TEQ của PCB giống dioxin được tính sử dụng Công thức (5) bằng cách cộng nồng độ của 12 đồng loại PCB đồng phẳng và mono-ortho nhân với TEF tương ứng (xem Phụ lục C).

$$TEQ = \sum \left(c_{[^{12}C]} \cdot TEF_i \right) \quad (5)$$

Trong đó

TEQ là tổng nồng độ của tất cả đồng loại quan tâm nhân với hệ số tương đương độ độc tương ứng;

$c_{[^{12}C]}$ là nồng độ của đồng loại tự nhiên i trong mẫu;

TEF_i là hệ số độc tương đương của đồng loại i .

9.7.5 Tính giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

9.7.5.1 Tính giới hạn phát hiện

Nếu không có giá trị trắng phân tích được phát hiện, giới hạn phát hiện (X_{LD}) được tính bằng cách định lượng pic ảo nhỏ nhất được xác định bằng các yêu cầu tối thiểu đối với nhận dạng và định lượng (xem 9.4.3). Mặt khác giá trị trung bình phân tích mẫu trắng cộng với ba lần độ lệch chuẩn phân tích mẫu trắng được xác định là X_{LD} .

CHÚ THÍCH: Đối với PCDD/F, thông thường không có giá trị trắng phân tích được phát hiện nếu bình thùy tinh và các thiết bị phòng thử nghiệm khác được làm sạch phù hợp và sử dụng hóa chất có chất lượng cao. Đối với PCB, không thể loại bỏ được hoàn toàn giá trị trắng phân tích do việc sử dụng rộng rãi trên toàn thế giới trong một khoảng thời gian dài với những ứng dụng khác nhau và dẫn đến mức nền phổ biến. Do vậy, dung môi và chất hấp phụ cũng như không khí trong nhà có thể bị nhiễm bẩn với nồng độ có thể phát hiện dẫn đến giá trị trắng phổ biến.

9.7.5.2 Tính giới hạn định lượng

Nếu không có giá trị trắng phân tích được phát hiện, giới hạn định lượng (LOQ) được tính bằng cách định lượng pic nhỏ nhất có thể nhìn thấy như nêu tại 9.4.3 nhưng sử dụng tỉ lệ tín hiệu trên nhiễu bằng 6 đến 10 thay cho 3, tùy thuộc vào độ không đảm bảo đo có thể chấp nhận của kết quả.

Nếu không, LOQ được xác định là trung bình giá trị trắng phân tích cộng với 5 đến 10 lần độ lệch chuẩn của giá trị trắng phân tích. Hệ số 5 đến 10 tùy thuộc vào độ không đảm bảo có thể chấp nhận của kết quả.

10 Độ chụm

Đặc tính kết quả của số liệu của phương pháp này đã được đánh giá (xem Phụ lục B).

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm những thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Đặc điểm nhận dạng đầy đủ của mẫu đất;
- c) Báo cáo xử lý sơ bộ;
- d) Mô tả ngắn gọn phương pháp được dùng để chiết và làm sạch mẫu;
- e) Kết quả phân tích bao gồm mức của từng đồng loại PCDD/F và PCB;
- f) Độ thu hồi của từng chuẩn nội;
- g) Mọi chi tiết không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc tự chọn, cũng như các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Hệ số độc tương đương

Dioxin và furan với nguyên tử clo tại vị trí 2,3,7 và 8 được xem là độc nhất. Trong các loại này, 2,3,7,8-clorodibenzo-p-dioxin (TCDD) đến nay có độc tính cao nhất, được nghiên cứu và được biết đến nhiều nhất. Nghiên cứu trên động vật đã cho thấy 2,3,7,8-TCDD có thể gây chết với nồng độ rất nhỏ. Trong dòng chất độc đã biết, nó là một trong các chất độc nhất. Đồng loại PCDD/F khác nhau có nhiều hiệu ứng sinh học như nhau nhưng với cường độ khác nhau.

Trong môi trường, các PCDD/F thực tế không bao giờ xuất hiện như các hợp chất đơn lẻ mà luôn luôn là hỗn hợp phức tạp gắn với hợp chất khác có liên quan cấu trúc ("giống dioxin") như các PCB.

Hệ thống TEQ sử dụng 2,3,7,8-TCDD làm chuẩn với tính độc của các hợp chất khác được lượng hóa làm tương đương độ độc (TEQs). Việc chuẩn hóa này được dựa trên giả thiết PCDD/F và hợp chất giống dioxin hoạt động qua cơ chế hoạt động như nhau. Đánh giá hiệu ứng độc qua nghiên cứu tính độc dưới mãn tính và từ các đặc tính hóa sinh nào đó như khả năng thụ cảm Ah.

Tiềm năng độc của một đồng loại đơn lẻ được chỉ thị qua hệ số tương đương độc (TEF) mô tả từng tính độc liên quan đến hiệu ứng độc của 2,3,7,8-TCDD. Đối với tính toán TEQ, lượng hoặc nồng độ của mỗi đồng loại tương ứng được nhân với TEF tương ứng. Khi tất cả đồng loại được nêu là "tương đương 2,3,7,8-TCDD", đơn giản chúng có thể được cộng thêm vào và kết quả TEQ đại diện cho tổng độ độc của hỗn hợp.

Đối với PCDD/F, hai khái niệm TEF khác nhau hiện đang được sử dụng. Khái niệm I-TEF do NATO-CCMS đưa ra năm 1988 và khái niệm WHO-TEF được WHO công bố năm 1998. Đối với các PCB giống dioxin, chỉ khái niệm WHO-TEF là bao gồm hệ số tương đương độc. Giá trị TEF cho cả hai được nêu tại Bảng A.1.

Bảng A.1 – Giá trị TEF đối với đồng loại 2,3,7,8 PCDD/F và đồng loại PCB giống dioxin theo

khái niệm I-TEF và WHO-TEF

Đồng loại	TEF WHO 2005	I-TEF
	WHOcon người	NATO-CCMS
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,000 1	0,001
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1

Bảng A.1 – (kết thúc)

Đồng loại	WHO 2005 TEF	I-TEF
	WHOcon người	NATO-CCMS
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,000 1	0,001
3,4,4',5-TCB (81)	0,000 1	—
3,3',4,4'-TCB (77)	0,000 1	—
3,3',4,4',5-PeCB (126)	0,1	—
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0,01	—
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0,000 1	—
2,3,4,4',5-PeCB (114)	0,000 5	—
2,3',4,4',5-PeCB (118)	0,000 1	—
2',3,4,4',5-PeCB (123)	0,000 1	—
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0,000 5	—
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0,000 5	—
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0,000 01	—
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0,000 1	—

Phụ lục B

(Tham khảo)

Số liệu độ lặp lại và độ tái lập

B.1 Vật liệu được dùng trong nghiên cứu so sánh liên phòng thử nghiệm

So sánh liên phòng của dioxin, furan và biphenyl polyclo giống dioxin bằng sắc ký khí khối phổ phân giải cao (GC-HRMS) trong bùn, chất thải sinh học đã xử lý và đất được tiến hành với bốn đến sáu phòng thử nghiệm châu Âu trên ba nền mẫu. Thông tin chi tiết có thể được tìm thấy trong báo cáo cuối cùng về nghiên cứu so sánh liên phòng được đề cập ở tài liệu tham khảo [6].

Bảng B.1 cung cấp danh mục vật liệu được thử và các hợp phần đã lựa chọn.

Bảng B.1 – Vật liệu được thử và các thành phần phân tích trong phép so sánh liên phòng của phương pháp xác định dioxin, furan và biphenyl polyclo giống dioxin bằng sắc ký khí với khối phổ phân giải cao (GC-HRMS) trong bùn, chất thải sinh học đã xử lý và đất

Cỡ hạt	Mẫu	Vật liệu thử	Thành phần/đồng loại phân tích
Bùn (<0,5 mm)	Bùn 1	Hỗn hợp bùn của nhà máy xử lý nước thải từ Bắc Rhin Westphalia, Đức	1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HpCDD; OCDD; 1,2,3,7,8-PeCDF; 1,2,3,4,7,8-PeCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF; OCDF; PCB-77; PCB-81; PCB-105; PCB-114; PCB-118; PCB-126; PCB-156; PCB-157
Hạt mịn (<2,0 mm)	Compost 1	Compost tươi từ Viên, Áo	1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; OCDD; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; OCDF; PCB-77; PCB-105; PCB-118; PCB-156; PCB-157; PCB-189
	Đất 3	Bùn-đất từ Barcelona, Tây Ban Nha	1,2,3,4,7,8,-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; OCDD; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; OCDF; PCB-105; PCB-118

B.2 Kết quả so sánh liên phòng

Đánh giá thống kê đã được tiến hành theo ISO 5725-2. Giá trị trung bình, độ lệch chuẩn lặp lại (s_r) và độ lệch chuẩn tái lập (s_R) thu được (Bảng B.2). Kết quả đưa ra chỉ cung cấp thông tin, bộ số liệu là không đầy đủ cho việc xác nhận.

Bảng B.2 – Kết quả nghiên cứu so sánh liên phòng của phép xác định dioxin, furan và biphenyl polychlorin hóa giống dioxin bằng sắc ký khí khối phổ phân giải cao (GC-HRMS) trong bùn, chất thải sinh học đã xử lý và đất

Nền mẫu	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>no</i>	\bar{x} ng/kg	<i>s_R</i> ng/kg	<i>C_{V,R}</i> %	<i>s_r</i> ng/kg	<i>C_{V,r}</i> %	<i>BD</i>
DL PCB-77									
Bùn 1	5	19	0	6,666	0,777	11,7	0,334	5,0	0
Compost 1	4	16	0	0,132	0,015	11,7	0,009	7,0	0
DL PCB-81									
Bùn 1	5	19	0	0,524	0,252	48,1	0,055	10,5	0
DL PCB-105									
Bùn 1	5	16	1	19,184	2,829	14,7	1,357	7,1	0
Compost 1	4	16	0	0,683	0,132	19,4	0,063	9,2	0
Đất 3	4	15	0	0,096	0,012	12,3	0,005	5,5	4
DL PCB-114									
Bùn 1	5	16	1	1,369	0,395	28,8	0,067	4,9	0
DL PCB-118									
Bùn 1	5	16	1	32,585	3,899	12,0	0,845	2,6	0
Compost 1	4	16	0	1,945	0,303	15,6	0,190	9,7	0
Đất 3	5	19	0	0,218	0,043	19,5	0,016	7,5	0
DL PCB-126									
Bùn 1	5	19	0	0,250	0,083	33,0	0,029	11,4	0
DL PCB-156									
Bùn 1	5	15	1	7,310	0,745	10,2	0,259	3,5	1
Compost 1	4	16	0	0,882	0,254	28,7	0,241	27,3	0
DL PCB-157									
Bùn 1	5	16	1	0,864	0,167	19,3	0,057	6,5	0
Compost 1	4	16	0	0,102	0,022	21,7	0,018	17,2	0
DL PCB-189									
Compost 1	4	16	0	0,177	0,066	37,4	0,066	37,4	0

Bảng B.2 – (tiếp theo)

Nền mẫu	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n₀</i>	\bar{x} ng/kg	<i>s_R</i> ng/kg	<i>C_{V,R}</i> %	<i>s_r</i> ng/kg	<i>C_{V,r}</i> %	<i>BD</i>
Tổng DL PCB									
Bùn 1	5	15	1	75,6	10,2	13,5	1,5	1,9	
Compost 1	4	16	0	4,66	1,13	24,3	0,83	17,7	
Đất 3	5	19	0	0,37	0,07	18,9	0,04	11,9	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD									
Bùn 1	6	24	0	185	37	20,0	22	11,7	4
Compost 1	5	20	0	176	72	40,7	14	7,8	0
Đất 3	6	15	2	6,54	1,23	18,8	0,53	8,1	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD									
Bùn 1	5	15	1	3,50	0,49	14,1	0,24	6,9	5
1,2,3,7,8,9-HxCDD									
Bùn 1	5	16	1	6,427	3,132	48,7	0,927	14,4	4
Compost 1	4	14	0	2,086	0,627	30,1	0,206	9,9	6
1,2,3,7,8-PeCDD									
Bùn 1	4	16	0	2,285	1,235	54,0	0,413	18,1	8
OCDD									
Bùn 1	6	24	0	1479	337	22,8	205	13,8	0
Compost 1	5	20	0	1031	442	42,9	115	11,2	0
Đất 3	6	19	1	56,9	14,0	24,7	2,9	5,1	0
OCDF									
Bùn 1	6	24	0	197	43	22,0	27	13,9	0
Compost 1	5	16	1	26,4	7,3	27,6	6,4	24,2	0
Đất 3	6	19	1	42,3	9,1	21,4	3,9	9,3	0

Bảng B.2 – (kết thúc)

Nền mẫu	l	n	n_0	\bar{X} ng/kg	s_R ng/kg	$C_{V,R}$ %	s_r ng/kg	$C_{V,r}$ %	BD
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF									
Bùn 1	6	24	0	95,4	18,3	19,2	8,6	9,0	0
Soil 3	6	23	0	12,4	2,7	21,6	2,5	20,0	0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF									
Bùn 1	5	20	0	7,4	2,6	34,7	1,8	23,6	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF									
Bùn 1	5	20	0	7,4	1,6	21,3	0,8	10,9	4
1,2,3,7,8-PeCDF									
Bùn 1	4	15	0	5,2	1,2	23,8	0,4	8,3	9
2,3,4,7,8-PeCDF									
Bùn 1	5	20	0	9,8	3,3	33,3	3,1	31,9	4
2,3,7,8-TCDF									
Bùn 1	5	16	1	10,0	1,4	14,4	0,7	6,6	8
l	số phòng thử nghiệm								
n	số kết quả phân tích								
n_0	số phòng thử nghiệm bị loại								
\bar{X}	tổng trung bình của kết quả phân tích (không có giá trị bất thường)								
s_R	là độ lệch chuẩn tái lập								
$C_{V,R}$	hệ số biến thiên của độ tái lập								
s_r	độ lệch chuẩn lặp lại								
$C_{V,r}$	hệ số biến thiên của độ lặp lại								
BD	số phép đo dưới giới hạn phát hiện								

Phụ lục C

(Tham khảo)

Ví dụ phương pháp chiết và làm sạch

C.1 Ví dụ A

C.1.1 Khái quát

Phương pháp này có thể áp dụng cho xác định các PCDD/F và PCB giống dioxin trong mẫu đất khô với kích thước hạt < 2 mm.

Thể tích mẫu được dùng cho phân tích phải được làm phù hợp theo cách mà lượng chất phân tích dự kiến nằm trong giới hạn phát hiện và giới hạn trên của khoảng hiệu chuẩn. Mẫu vượt ra ngoài giới hạn trên của khoảng hiệu chuẩn phải được lặp lại với lượng mẫu nhỏ hơn.

Phương pháp mô tả cũng có thể áp dụng cho xác định các PCDD/F hoặc các PCB. Trong trường hợp này, bước làm sạch có thể được giảm phù hợp.

C.1.2 Hóa chất

C.1.2.1 Axeton, C_3H_6O .

C.1.2.2 Benzen, C_6H_6 .

C.1.2.3 Celite™ 545²⁾.

C.1.2.4 Diclorometan, CH_2Cl_2

C.1.2.5 Etanol, C_2H_5OH , cấp phân tích, tuyệt đối.

C.1.2.6 Ống chiết, xenlulo tinh khiết.

C.1.2.7 Bóng thủy tinh, 5 mm.

C.1.2.8 *n*-hexan.

C.1.2.9 Oxit nhôm bazơ, Al_2O_3 .

C.1.2.10 Silica gel, cỡ hạt 0,063 mm đến 0,200 mm, hoạt tính.

C.1.2.11 Natri clorua, NaCl, cấp phân tích.

C.1.2.12 Natri sunphat, Na_2SO_4 , cấp phân tích.

²⁾ Celite™ 545 là ví dụ về sản phẩm thương mại phù hợp. Thông tin này chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là xác nhận của tiêu chuẩn về sản phẩm này.

C.1.2.13 Natri hydroxyt, NaOH, 1 mol/L.

C.1.2.14 Axit sunphuric, H₂SO₄, cấp phân tích, 95 % đến 97 %.

C.1.2.15 Cát biển, cấp phân tích.

C.1.2.16 Toluene, C₆H₅CH₃.

C.1.3 Quy trình

C.1.3.1 Thêm chuẩn mẫu

Cân lượng chính xác 10 g đến 25 g ($\pm 0,1$ g) đất đông-khô và bùn hoặc mẫu compost cho vào bình nón có cổ nhám.

Mẫu sẽ được thêm chuẩn với 100 μ L dung dịch ¹³C¹² "bùn cống" và 100 μ L dung dịch ¹³C₁₂ "WHO" (PCB). Thành phần của dung dịch thêm chuẩn này được liệt kê trong Bảng C.1 và C.2.

Sau khi thêm chuẩn, đậy nút bình và khuấy mẫu trong 1 h sử dụng máy lắc cơ học.

Bảng C.1 – Dung dịch "bùn cống"

Dung dịch "bùn cống" thêm chuẩn ¹³ C ₁₂	pg/100 μ L
2,3,7,8-13C12-TCDD	20
1,2,3,7,8-13C12-PeCDD	40
1,2,3,4,7,8-13C12-HxCDD	40
1,2,3,6,7,8-13C12-HxCDD	140
1,2,3,7,8,9-13C12-HxCDD	80
1,2,3,4,6,7,8-13C12-HpCDD	2 500
13C12-OCDD	8 500
2,3,7,8-13C12-TCDF	60
1,2,3,7,8-13C12-PeCDF	40
2,3,4,7,8-13C12-PeCDF	40
1,2,3,4,7,8-13C12-HxCDF	40
1,2,3,6,7,8-13C12-HxCDF	40
2,3,4,6,7,8-13C12-HxCDF	80
1,2,3,7,8,9-13C12-HxCDF	20
1,2,3,4,6,7,8-13C12-HpCDF	500
1,2,3,4,7,8,9-13C12-HpCDF	40
13C12-OCDF	800

Bảng C.2 – Dung dịch thêm chuẩn “WHO”

Dung dịch thêm chuẩn $^{13}\text{C}_{12}$ “WHO”	pg/100 μL
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-77	500
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-81	500
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-126	500
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-169	500
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-105	1000
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-114	1000
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-118	1000
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-123	1000
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-156	1000
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-157	1000
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-167	1000
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-189	1000

C.1.3.2 Chiết

Tùy thuộc vào thể tích mẫu, sử dụng thiết bị chiết Soxhlet 150 mL hoặc 250 mL để chiết.

Cỡ chính xác của lõi là cần thiết – gồm xenlulo (33 mm x 130 mm đối với bình chuyển đổi (adaptor) 150 mL và 33 mm x 205 mm đối với adaptor 250 mL).

Lõi sẽ là bộ trong cốc có kích thước chuẩn.

Mẫu bùn hoặc compost đã thêm chuẩn và đồng nhất được cho vào lõi và bình chứa hạt sẽ được xả bằng một lượng nhỏ toluen (C.1.2.16) và cũng cho vào lõi. Lặp lại việc xả bình ba lần.

Sau đó lõi sẽ được đẩy kín với bằng nút vải xenlulo và sợi thủy tinh và cho vào adaptor thủy tinh.

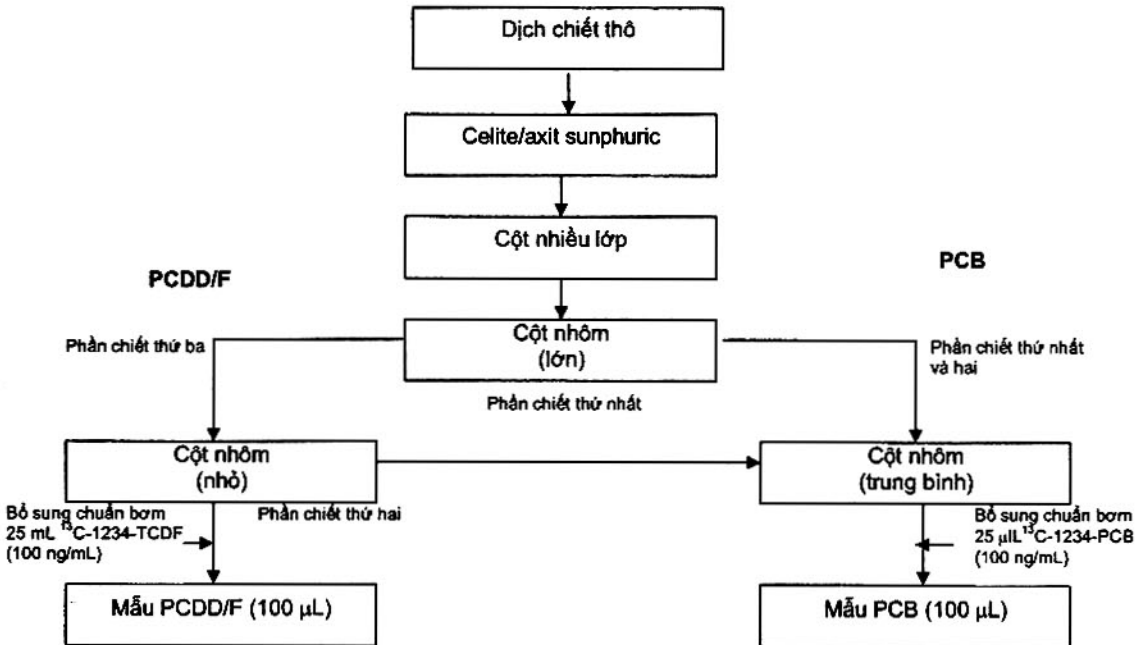
Adaptor thủy tinh là bộ gồm một bình đáy tròn 500 mL ở bên phải nhồi sẵn một ít cát biển (C.1.2.15) và toàn bộ thiết bị là một bộ nằm trong một thiết bị gia nhiệt tròn bằng một chụp cách ly.

Adaptor đã được nhồi hai lần bằng toluen (C.1.2.16) cho đến khi hút hết.

Sau khi toluen chảy hết hoàn toàn, quá trình chiết được bắt đầu. Thời gian chiết khoảng 12 h hoặc ít nhất 50 chu kì chiết. Sau khi làm mát thiết bị, toluen còn lại trong adaptor thủy tinh được thêm vào dịch chiết và cho vào bình đáy tròn. Dịch chiết được làm giàu sử dụng máy cô quay đến khoảng 5 mL.

C.1.3.3 Làm sạch

C.1.3.3.1 Sơ đồ quy trình chiết



Hình C.1 – Sơ đồ quy trình chiết

C.1.3.3.2 Chuẩn bị chất hấp phụ

C.1.3.3.2.1 Celite/axit sunphuric

Để chuẩn bị 200 g vật liệu đã làm sạch, cân 100 g Celite (C.1.2.3) và cùng một lượng axit sunphuric (C.1.2.14) cho vào bình nón dung tích 1000 mL. Đậy bình và lắc nhanh bằng tay cho đến khi tất cả được trộn đều.

Khuấy hỗn hợp trong 1 h sử dụng máy lắc cơ học.

Để hỗn hợp ở một vị trí kín.

C.1.3.3.2.2 Silica gel/ axit sunphuric (44 %)

Để chuẩn bị 100 g vật liệu làm sạch, cân 56 g silica gel (C.1.2.10) và 46 g axit sunphuric (C.1.2.14) (95 % đến 97 %) cho vào bình nón, đậy nút bình và lắc trong 1 h sử dụng máy lắc cơ học.

C.1.3.3.2.3 Silica gel/natri hydroxyt (33 %)

Để chuẩn bị 100 g vật liệu làm sạch, cân 67 g silicagel (C.1.2.10) và 33 g natri hydroxyt 1 mol/L (C.1.2.13) cho vào bình nón, đậy nút bình và lắc trong 1 h sử dụng máy lắc cơ học.

TCVN 11073:2015

C.2.3.3.3 Chuẩn bị cột làm sạch

C.1.3.3.3.1 Cột Celite

Cột bao gồm ống thủy tinh (đường kính 25 mm, chiều dài 300 mm, thủy tinh frit thô, dung tích bình chứa 300 mL, khóa PTFE) được nạp từ trên xuống dưới theo thứ tự sau

- 5 g silica gel (C.1.2.10),
- 30 g celite (C.1.2.3)/axit sunfuric (C.1.2.14) (1/1) và
- 5 g silica gel (C.1.2.10).

Cột sẽ được điều kiện hóa bằng 70 mL n-hexan (C.1.2.8)/diclorometan (C.1.2.4) (80/20). Cho mẫu vào cột và sau khi thấm, tráng bình khi mẫu vẫn được giữ với một lượng nhỏ n-hexan (C.1.2.8) và cũng gộp phần này vào bình.

Lặp lại bước nửa ba lần và rửa giải mẫu bằng 200 mL n-hexan (C.1.2.8).

Dung dịch rửa giải sẽ được làm giàu bằng máy cô quay ở 40 °C đến 50 °C trong điều kiện chân không đến thể tích còn 5 mL.

C.1.3.3.3.2 Cột nhiều lớp

Cột bằng thủy tinh (đường kính 25 mm, chiều dài 300 mm, thủy tinh frit thô, dung tích bình chứa 300 mL, khóa PTFE) được nạp từ trên xuống dưới theo thứ tự sau

- 2 g silica gel (C.1.2.10),
- 5 g silica gel (C.1.2.10)/natri hydroxyt (C.1.2.13) (33 % 1 mol/L)
- 2 g silica gel (C.1.2.10)
- 10 g silica gel (C.1.2.10)/axit sunfuric (C.1.2.14) (nồng độ 44 %)
- 2 g silica gel (C.1.2.10),
- 10 g natri sunphat khan (C.1.2.12).

Cột sẽ được điều kiện hóa với 150 mL n-hexan (C.1.2.8). Cho mẫu vào cột và sau khi thấm, tráng bình mẫu vẫn được giữ với một lượng nhỏ n-hexan (C.1.2.8) và cũng gộp phần này vào bình.

Lặp lại bước nửa ba lần và rửa giải mẫu bằng 250 mL n-hexan (C.1.2.8).

Dung dịch rửa giải sẽ được làm giàu bằng máy cô quay ở 40 °C đến 50 °C trong điều kiện chân không đến thể tích còn 5 mL.

C.1.3.3.3.3 Cột oxit nhôm lớn

Cột bằng thủy tinh (đường kính 25 mm, chiều dài 300 mm, thủy tinh frit thô, dung tích bình chứa 300 mL, khóa PTFE) được nạp từ trên xuống dưới theo thứ tự sau

- 25 g oxit nhôm bazơ (C.1.2.9),
- 20 g natri sunphat khan (C.1.2.12)

Cột sẽ được điều kiện hóa với 150 mL n-hexan (C.1.2.8). Cho mẫu vào cột và sau khi thấm, tráng bình mẫu vẫn được giữ với một lượng nhỏ benzen (C.1.2.2) và cũng gộp phần này vào bình.

Lặp lại bước rửa ba lần.

Rửa giải mẫu bằng

- 80 mL benzen (C.1.2.2).
- 20 mL n-hexan (C.1.2.8)/diclorometan (C.1.2.4) [98/2], và
- 150 mL n-hexan (C.1.2.8)/diclorometan (C.1.2.4) [1/1].

Phần thứ nhất và thứ hai có chứa PCBs, trong khi đó phần thứ ba chứa PCDD/F. Dung dịch rửa giải sẽ được làm giàu bằng máy cô quay ở 40 °C đến 50 °C trong điều kiện chân không đến thể tích còn 5 mL.

C.1.3.3.3.4 Cột oxit nhôm nhỏ

Cột bằng thủy tinh (chiều dài 150 mm x đường kính trong 8 mm, thủy tinh frit thô hoặc nút bông thủy tinh, dung tích bình chứa 250 mL, khóa thủy tinh hoặc PTFE) được nạp từ trên xuống dưới theo thứ tự sau

- 2,5 g oxit nhôm bazơ (C.1.2.9),
- 2 g natri sunphat khan (C.1.2.12)

Cột sẽ được điều kiện hóa với 40 mL n-hexan (C.1.2.8). Cho mẫu vào cột (phần thứ ba của C.1.3.3.3.3) và sau khi thấm, tráng bình mẫu vẫn được giữ với một lượng nhỏ n-hexan (C.1.2.8)/diclorometan (C.1.2.4) [98/2] và cũng gộp phần này vào bình.

Lặp lại bước rửa ba lần.

Rửa giải mẫu bằng

- 40 mL n-hexan (C.1.2.8)/diclorometan (C.1.2.4) [98/2], và
- 25 mL n-hexan (C.1.2.8)/diclorometan (C.1.2.4) [1/1],

Phần thứ nhất có chứa PCB và được kết hợp với phần thứ nhất và phần thứ hai của C.1.3.3.3.3. Dung dịch rửa giải kết hợp sẽ được làm giàu bằng máy cô quay ở 40 °C đến 50 °C trong điều kiện chân không đến thể tích còn 5 mL.

Phần thứ hai có chứa PCDD/F sẽ được làm giàu bằng máy cô quay ở 40 °C đến 50 °C trong điều kiện chân không, thể tích giảm còn 5 mL.

C.1.3.3.4 Cột oxit nhôm trung bình

Cột bằng thủy tinh (chiều dài 200 mm x đường kính trong 15 mm, thủy tinh frit thô hoặc nút bông thủy tinh, dung tích bình chứa 250 mL, khóa thủy tinh hoặc PTFE) được nạp từ trên xuống dưới theo thứ tự sau

- 6 g oxit nhôm bazơ (C.1.2.9),
- 4 g natri sunphat khan (C.1.2.12).

TCVN 11073:2015

Cột sẽ được điều kiện hóa với 60 mL n-hexan (C.1.2.8). Cho mẫu vào cột (dịch rửa giải PCB kết hợp từ C.1.3.3.3.4) và sau khi thấm, tráng bình mẫu vẫn được giữ với một lượng nhỏ n-hexan (C.1.2.8) và cũng gộp phần này vào bình.

Lặp lại bước rửa ba lần.

Rửa giải mẫu bằng

- 60 mL n-hexan (C.1.2.8), và
- 40 mL n-hexan (C.1.2.8)/diclorometan (C.1.2.4) [7/3],

Phần thứ hai có chứa PCB sẽ được làm giàu bằng máy cô quay ở 40 °C đến 50 °C trong điều kiện chân không, thể tích giảm còn 5 mL.

C.1.3.4 Chuẩn bị dung dịch mẫu để đo

C.1.3.4.1 PCDD/F

Dịch rửa giải đã làm giàu từ quy trình làm giàu (xem Hình C.1) được chuyển định lượng vào lọ hình nón chia độ. Tráng lọ lớn hơn bằng toluen và gộp dung dịch tráng này vào lọ hình nón. Làm giàu mẫu bằng cách cho dòng hơi N₂ nhẹ để thể tích giảm xuống 100 µL và thêm 25 µl 1,2,3,4-¹³C₁₂-TCDF (nồng độ = 100 ng/mL). Điều chỉnh thể tích cuối cùng còn 100 µL. Chuyển mẫu vào lọ nạp mẫu tự động với lọ hình nón 100 µL và được đậy kín bằng nắp có vòng PTFE. Lọ cần phải được dán nhãn với số mẫu và loại chất phân tích. Mẫu có thể được bảo quản ở nơi tối, nhiệt độ phòng cho đến khi đo. Đối với thời gian bảo quản dài hơn, mẫu phải được bảo quản trong tủ lạnh ở (4 ± 3) °C.

C.1.3.4.2 PCB

Dung dịch rửa giải đã làm giàu từ quy trình làm giàu (xem Hình C.1) được chuyển định lượng vào lọ hình nón chia độ. Tráng lọ lớn hơn bằng toluen và gộp dung dịch tráng này vào lọ hình nón. Làm giàu mẫu bằng cách cho dòng hơi N₂ nhẹ để thể tích giảm xuống 100 µL và thêm 25 µL ¹³C₁₂-PCB-209 (nồng độ = 100 ng/mL). Điều chỉnh thể tích cuối cùng còn 100 µL. Chuyển mẫu vào lọ nạp mẫu tự động với lọ hình nón 100 µL và được đậy kín bằng nắp có vòng PTFE. Lọ cần phải được dán nhãn với số mẫu và loại chất phân tích. Mẫu có thể được bảo quản ở nơi tối, nhiệt độ phòng cho đến khi đo. Đối với thời gian bảo quản dài hơn, mẫu phải được bảo quản trong tủ lạnh ở (4 ± 3) °C.

C.2 Ví dụ B: Phương pháp làm sạch được phê duyệt

Bảng C.3 bao gồm danh mục các phương pháp quốc tế và phương pháp tiêu chuẩn quốc gia (nhưng không đầy đủ) đưa ra những mô tả của các phương pháp làm sạch đã được phê duyệt. Do thiết kế mô hình của phương pháp đã mô tả, phòng thử nghiệm có thể chọn sự kết hợp phù hợp các bước làm sạch này theo đặc tính tự nhiên của nền mẫu và thiết bị có sẵn.

Bảng C.3 – Phương pháp tiêu chuẩn quốc tế và quốc gia trong đó có các phương pháp làm sạch đã được phê duyệt

Phương pháp	Chất phân tích	Nền mẫu	Nguồn
EN 1948-2 EN 1948-3	PCDD/F	Khí Phát thải	CEN
ISO 18073	PCDD/F	Nước	ISO
Hướng dẫn “xác định dioxin và furan poly clorin hóa và trong đất” BUWAL, 2001	PCDD/F	Đất	Thụy sỹ
JIS K 0311	PCDD/F, PCB cùng đồng phẳng	Khí Phát thải	Nhật bản
EPS 1/RM/19	PCDD/F	Sản phẩm công nghiệp giấy	Canada
EPA method 1668	PCB cùng đồng phẳng	Đất, nước, bùn, trầm tích, sinh vật, và các mẫu khác.	USA
EPA method 1613	PCDD/F	Đất, nước, tro, chất thải, sản phẩm hóa học, thực phẩm, thức ăn chăn nuôi, sinh vật và các nền mẫu khác	USA
EPA method 8280	PCDD/F	Đất, nước, tro, chất thải, sản phẩm hóa học, chất chưng cất còn lại, nhiên liệu, bùn	USA
EPA method 8290	PCDD/F	Đất, nước, tro, chất thải, sản phẩm hóa học, chất chưng cất còn lại, nhiên liệu, bùn, sinh vật	USA
EPA method TO 9A	PCDD/F	Không khí xung quanh	USA

Phụ lục D

(Tham khảo)

Ví dụ vận hành xác định GC/HRMS

D.1 Ví dụ

D.1.1 Khái quát

Phân tích các PCDD/F và dioxin giống PCB bằng GC-MS được tiến hành trên thiết bị GC-MS được trang bị sắc ký khí phân giải cao, bộ nạp mẫu tự động, hệ thống bơm mẫu lạnh, máy đo phổ khối lượng phân giải cao, và hệ thống xử lý số liệu để kiểm soát thiết bị, thu thập và xử lý dữ liệu.

D.1.2 Phân tích sắc ký khí

Phải tiến hành phân tách sắc ký khí theo cách mà có thể đạt được việc phân tách được hoàn toàn tất cả đồng loại PCDD/F và PCB giống dioxin.

Có thể áp dụng các điều kiện sau đây như là điểm bắt đầu để tối ưu hóa một phương pháp. Với các yêu cầu kỹ thuật đã cho, có thể đạt được việc tách hoàn toàn tất cả đồng loại PCDD/F có nhóm thế 2,3,7,8-. Đối với PCB giống dioxin, có thể đạt được việc tách đầy đủ tất cả các đồng loại quan tâm, ngoại trừ PCB-123. Có thể dùng cột khác nhau và thông số khác nhau nếu tất cả các yêu cầu về chất lượng được đáp ứng.

Nhiệt độ buồng bơm:

Chia dòng/không chia dòng:	270 °C đến 320 °C
Hệ thống bơm lạnh:	40 °C, bơm
	2 °C đến 60 °C
	60 °C, 90 s, lỗ thông dung môi
	12 °C/s đến 320 °C
	320 °C, 10 min

Cột tách:

a) Tổng PCDD/F và PCB giống dioxin:

Cột DB-5³⁾ mao quản, silica nung chảy, chiều dài 60 m x đường kính trong 0,25 mm với độ dày màng 0,25 µm.

b) Phân tích đồng phân riêng PCDD/PCDF:

³⁾ Cột mao quản silica nóng chảy DB-5 và DB-dioxin là tên thương mại của sản phẩm do Agilent J&W, USA cung cấp. Thông tin này chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là xác nhận của tiêu chuẩn về sản phẩm này. Các sản phẩm tương đương có thể được dùng nếu chúng cho kết quả như nhau.

Cột DB-Dioxin³⁾ mao quản, silica nung chảy, chiều dài 60 m x đường kính trong 0,25 mm với độ dày màng 0,25 μm .

Chương trình nhiệt độ lò:

PCDD/F:

DB5: 60 °C, 5 min
 20 °C/min đến 200 °C
 1 °C/min đến 220 °C
 220 °C, 16 min
 3 °C/min đến 320 °C
 320 °C, từ 3 min đến 10 min (tùy thuộc vào tải nền mẫu)

DB-dioxin: 60 °C, 5 min
 20 °C/min đến 220 °C
 220 °C, 40 min
 5 °C/min đến 270 °C
 270 °C, 57 min

PCB giống dioxin:

DB5: 60 °C, 5 min
 20 °C/min đến 190 °C
 1 °C/min đến 220 °C
 220 °C, 16 min
 3 °C/min đến 300 °C
 300 °C, từ 3 min đến 10 min (tùy thuộc vào tải nền mẫu)

Khí mang: Heli, 1,7 mL/min, "dòng không đổi"

Nhiệt độ tiếp giáp MS: 270 °C (DB-dioxin), 320 °C (DB-5)

D.1.3 Phát hiện phổ khối lượng

Máy khối phổ phân giải cao tại độ phân giải từ 9000 đến 11000 được dùng để phát hiện các PCDD/F và PCB giống dioxin.

Máy đo phổ khối lượng được dùng trong chế độ MID (phát hiện nhiều ion). Cột GC được ghép cặp trực tiếp với máy đo phổ khối lượng. Nhiệt độ nguồn ion được điều chỉnh đến 250 °C. Để đạt được độ nhạy phù hợp, máy đo phổ khối lượng được điều chỉnh đến độ nhạy tốt hơn 200 fg đối với 2,3,7,8-TCDD.

TCVN 11073:2015

Đối với từng đồng loại PCDD/F hoặc PCB quan tâm, hai ion của cụm đồng vị phân tử được ghi lại đối với cả đồng loại tự nhiên và đồng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào. Ngoài ra, khóa phù hợp và khối lượng hiệu chuẩn được phát hiện để kiểm soát chất lượng của hiệu chuẩn khối lượng trong quá trình phân tích mẫu hoặc dung dịch chuẩn. Do vậy, đối với phép đo PCDD/F và PCB, 10 khối lượng được phát hiện tương ứng với một thời gian chu kỳ bằng 0,5 s.

Đối với nhận dạng và định lượng, khối lượng được nêu tại Bảng D.1 và D.2 phải được ghi lại trong các cửa sổ MID khác nhau.

Khe thời gian đối với cửa sổ MID được xác định như sau:

- Đối với phân tích PCDD/F trên cột DB-dioxin, bằng cách đo một chuẩn hiệu chuẩn và đặt cửa sổ MID theo cách tắt cả đồng loại quan tâm nữa giải trong cửa sổ MID liên quan;
- Đối với phân tích PCDD/F trên cột DB-5, bằng cách đo hỗn hợp chuẩn có chứa đồng phân nửa giải đầu tiên và cuối cùng của từng nhóm đồng phân. Cửa sổ MID được đặt theo cách tắt cả đồng phân của một nhóm đồng nhất sẽ được phát hiện;
- Đối với phân tích PCB trên cột DB-5MS, bằng cách đo một chuẩn hiệu chuẩn và đặt cửa sổ MID theo cách tắt cả đồng loại quan tâm nữa giải trong cửa sổ MID liên quan.

Bảng D.1 – Cửa sổ MID và khối lượng đối với phát hiện và định lượng PCDD/F

Cửa sổ MID	Dibenzofuran		Dibenzo-p-dioxin	
	^{12}C	^{13}C	^{12}C	^{13}C
Cửa sổ MID 1 (Tetras)	303,901 6	315,941 9	319,896 5	331,936 8
	305,898 7	317,938 9	321,893 7	333,933 9
Cửa sổ MID 2 (Pentas)	339,859 8	351,900 0	355,854 7	367,894 9
	341,856 9	353,897 0	357,851 8	369,891 9
Cửa sổ MID 3 (Hexas)	373,820 8	385,861 0	389,815 7	401,855 9
	375,817 9	387,858 0	391,812 8	403,852 9
Cửa sổ MID 4 (Heptas)	407,781 8	419,822 0	423,776 7	435,816 9
	409,778 9	421,819 0	425,773 8	437,814 0
Cửa sổ MID 5 (Octas)	441,742 8	453,783 0	457,737 7	469,777 9
	443,739 9	455,780 1	459,734 8	471,775 0

Bảng D.2 – Cửa sổ MID và khối lượng đối với phát hiện và định lượng PCB

Cửa sổ MID	Nhóm đồng đẳng	¹² C	¹³ C
Cửa sổ MID 1	Tricloro-PCB	255,961 3	268,001 6
		257,958 4	269,998 6
	Tetracloro-PCB	289,922 3	301,962 6
		291,919 4	303,959 7
Cửa sổ MID 2	Tetracloro-PCB	289,922 3	301,962 6
		291,919 4	303,959 7
	Pentacloro-PCB	325,880 4	337,920 7
		327,877 5	339,917 7
Cửa sổ MID 3	Pentacloro-PCB	325,880 4	337,920 7
		327,877 5	339,917 7
	Hexacloro-PCB	359,841 5	371,881 7
		361,838 5	373,878 8
Cửa sổ MID 4	Hexacloro-PCB	359,841 5	371,881 7
		361,838 5	373,878 8
	Heptacloro-PCB	393,802 5	405,842 7
		395,799 5	407,839 8
Cửa sổ MID 5	Heptacloro-PCB	393,802 5	405,842 7
		395,799 5	407,839 8
	Octacloro-PCB	427,763 5	439,803 8
		429,760 6	441,800 8
Cửa sổ MID 6	Octacloro-PCB	427,763 5	439,803 8
		429,760 6	441,800 8
	Nonacloro-PCB	461,724 5	473,764 8
		463,721 6	475,761 8
Cửa sổ MID 7	Decacloro-PCB	497,682 6	509,722 9
		499,679 7	511,719 9

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] EN 1948-1, Stationary source emissions— Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs — Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs
- [2] EN 1948-2, Stationary source emissions— Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs — Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs
- [3] EN 1948-3, Stationary source emissions— Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs — Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs
- [4] TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm của phương pháp đo và kết quả đo. Phần 2 – Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn.
- [5] ISO 18073, Water quality — Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans — Method using isotope dilution HRGC/HRMS
- [6] JRC 2007: Report on Horizontal Validation Study, www.ecn.nl/horizontal
- [7] B. Johnke, D. Menke, Böske J. WHO Revision of the Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Furans and its Impact on the Emissions of Waste Incineration Plants in Germany. Newsletter WHO June 2003
- [8] M. Van den Berg, L. Birnbaum, A.T.C. Bosveld, B. Brunström Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environ. Health Perspect. 1998, 106 pp. 775–792
- [9] Commission Directive 2002/70/EC of 26 July 2002 establishing requirements for the determination of levels of dioxins and dioxin-like PCBs in feeding stuffs (Text with EEA relevance)
- [10] NATO/CCMS INTERNATIONAL TOXICITY EQUIVALENCY FACTOR (I-TEF) METHOD OF RISK ASSESSMENT FOR COMPLEX MIXTURES OF DIOXIN AND RELATED COMPOUNDS. Report Number 176, August 1988, North Atlantic Treaty Organization, Committee on Challenges of Modern Society
- [11] H. Hagenmaier Abschlußbericht zum Forschungs- und Untersuchungsvorhaben "Belastung der Umwelt mit Dioxinen", Tübingen 1987
- [12] K. Ballschmiter, R. Bacher, A Mennel The Determination of Chlorinated Biphenyls, Chlorinated Dibenzodioxins and Chlorinated Dibenzofurans by GC-MS. J. High Resolut. Chromatogr. 1992, 15 pp. 260–270
- [13] BERT VAN BAVEL. Ten Years of QA/QC: The international intercalibration study of PCDD/DF and WHO TEF assigned PCBs in incineration and soil/sediment/sludge samples. Organohalogen Compd. 2003, 60 pp. 122–125
- [14] BERT VAN BAVEL. Final Report Tenth of the International Intercalibration Study, December 2005

- [15] US EPA Method 1613 Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS
- [16] US EPA Method 1668 Revision A: Chlorinated Biphenyl Congeners In Water Soil Sediment And Tissue By HRGC/HRMS
- [17] US EPA Method 8280 Revision A: The Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans by High Resolution Gas Chromatography/Low Resolution Mass Spectrometry, HRGC/LRMS
- [18] US EPA Method 8290: Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry, HRGC/HRMS
- [19] US EPA TO 9A: Determination Of Polychlorinated, Polybrominated And Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins And Dibenzofurans In Ambient Air
- [20] EPS 1/RM/19: Reference method for the determination of polychlorinated dibenzo-para-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in pulp and paper mill effluents, Canada. Environment Canada 1992
- [21] JIS K 0311: Method for determination of tetra-through octachlorodibenzo-p-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorinatedbiphenyls in stationary source emissions, Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan 2005
- [22] Guideline "Determination of Polychlorinated dioxins and furans in Soil", BUWAL (Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL)), 2001
- [23] EN 16179, Sludge, treated biowaste and soil — Guidance for sample pretreatment
-