

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 11070:2015
ISO 16703:2004**

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG
HYDROCACBON TỪ C10 ĐẾN C40 BẰNG SẮC KÝ KHÍ**

Soil quality -

Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 11070:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 16703:2004.

ISO 16703:2004 đã được rà soát và phê duyệt lại vào năm 2015 với bố cục và nội dung không thay đổi.

TCVN 11070:2015 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.

Chất lượng đất - Xác định hàm lượng hydrocacbon từ C₁₀ đến C₄₀ bằng sắc ký khí

Soil quality - Determination of content of hydrocarbon in the range C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng dầu khoáng (hydrocacbon) trong mẫu đất ẩm hiện trường bằng sắc ký khí.

Phương pháp này có thể áp dụng cho hàm lượng dầu khoáng (tỉ lệ khối lượng) nằm trong khoảng từ 100 mg/kg đến 10000 mg/kg đất, tính theo chất khô, và phương pháp này có thể phù hợp với giới hạn phát hiện thấp hơn.

Tiêu chuẩn này có thể áp dụng xác định tất cả các hydrocacbon với khoảng nhiệt độ sôi từ 175 °C đến 525 °C, của *n*-alkan từ C₁₀H₂₂ đến C₄₀H₈₂, isoalkan, alkan vòng, alkylbenzen, alkylnaphtalen và hợp chất thơm đa vòng, nếu chúng không hấp thụ lên cột được quy định trong quy trình làm sạch.

Tiêu chuẩn này không áp dụng để xác định hàm lượng hydrocacbon < C₁₀ có nguồn gốc từ xăng.

Dựa trên kiểu pic của sắc ký khí thu được, và điểm nhiệt độ sôi của từng *n*-alkan được nêu tại Phụ lục B, có thể thu được khoảng nhiệt độ sôi của dầu khoáng và một số thông tin định tính về thành phần của chất nhiễm bẩn.

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

TCVN 6661-1:2000 (ISO 8466-1:1990), *Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá phương pháp phân tích và ước lượng đặc tính tính năng – Phần 1: Đánh giá thống kê các hàm chuẩn tuyến tính.*

TCVN 7538-1 (ISO 10381-1), *Chất lượng đất – Lấy mẫu – Phần 1: Hướng dẫn thiết kế chương trình lấy mẫu.*

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

3 Thuật ngữ và định nghĩa

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

3.1

Hàm lượng hydrocacbon (hydrocarbon content)

<bảng sắc ký khí> tổng các hợp chất có thể chiết bằng axeton/*n*-heptan (2+1) không hấp phụ trên cột Florisil¹⁾ và có thể tạo được phổ sắc ký trên cột mao quản không phân cực với thời gian lưu nằm trong khoảng thời gian lưu của *n*-decan (C₁₀H₂₂) và *n*-tetracontan (C₄₀H₈₂).

CHÚ THÍCH: Các chất theo định nghĩa này chủ yếu là aliphatic mạch dài hoặc mạch nhánh, vòng no hydrocacbon đa vòng thấp hơn hoặc hydrocacbon thơm có nhóm alkyl thay thế.

4 Cản trở

Hợp chất không phân cực và hợp chất phân cực yếu (ví dụ hydrocacbon đã halogen hóa) và các hợp chất phân cực hàm lượng cao có thể gây cản trở đến phép xác định.

5 Nguyên tắc

Một lượng đã biết của mẫu đất đã đồng nhất được chiết bằng máy lắc cơ học hoặc siêu âm với axeton/*n*-heptan. Lớp hữu cơ được tách và được rửa hai lần bằng nước. Hợp chất phân cực được loại bỏ bằng cách hấp phụ trên Florisil. Một phần dịch chiết tinh khiết được phân tích bằng sắc ký khí mao quản với detector ion hóa ngọn lửa. Đo tổng diện tích pic trong phạm vi được giới hạn bằng *n*-decan và *n*-tetracontan tiêu chuẩn, và lượng hydrocacbon trong mẫu được định lượng với chuẩn ngoại chứa một lượng bằng với lượng của hai loại dầu khoáng khác nhau.

Ngoài ra có thể dùng dung môi không phân cực khác thay cho heptan (ví dụ ete dầu mỏ, hexan vòng, *n*-hexan), tuy nhiên độ phù hợp của dung môi để chiết hydrocacbon ra khỏi đất phải được chứng minh.

CHÚ THÍCH Nếu yêu cầu giới hạn phát hiện thấp hơn, ete dầu mỏ có thể được dùng làm dung môi chiết kết hợp với bơm mẫu thể tích lớn hoặc nồng độ của dịch chiết cuối cùng.

6 Thuốc thử

Yêu cầu, tất cả thuốc thử phải đạt cấp độ thuốc thử và phù hợp với mục đích sử dụng cụ thể.

6.1 Axeton, (CH₃)₂CO

6.2 *n*-heptan, C₇H₁₆.

¹⁾ Florisil là tên thương mại cho chất diatoma đã được chuẩn bị, chủ yếu chứa magie silicat khan. Florisil là ví dụ sản phẩm có bán sẵn. Thông tin này đưa ra chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này mà không phải xác nhận của tiêu chuẩn về sản phẩm này.

6.3 Florisil¹⁾ dùng cho chuẩn bị cột làm sạch, cỡ hạt từ 150 μm đến 250 μm (từ 60 mesh đến 100 mesh). Gia nhiệt ít nhất trong 16 h ở 140 °C và được bảo quản trong bình hút ẩm trên rây phân tử.

CHÚ THÍCH Cactrit thương mại có chứa 2 g Florisil và 2 g natri sunfat cũng có thể áp dụng.

6.4 Natri sunfat khan (Na_2SO_4), gia nhiệt trong ít nhất 2 h tại 550 °C.

6.5 Dung dịch kiểm tra stearyl stearat ($\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_2$).

Hòa tan khoảng 100 mg *n*-octadecanoic axit octadecyl este trong 100 mL *n*-heptan (6.2).

6.6 Dung dịch chuẩn cửa sổ thời gian lưu (retention-time window - RTW), có chứa *n*-tetracontan và *n*-decan.

Dung dịch chuẩn cửa sổ thời gian lưu (RTW) là dung dịch chuẩn trong khoảng xác định. Cân (30 \pm 1) mg *n*-tetracontan cho vào bình dung tích 1 L, hòa tan hoàn toàn trong thể tích phù hợp *n*-heptan (6.2), cho 30 μL *n*-decan (khoảng 21 mg), trộn đều và làm đầy đến vạch thể tích của bình bằng *n*-heptan và lắc đều. Dung dịch này phải được dùng cho tất cả các bước pha loãng của dung dịch chuẩn hydrocacbon (6.7).

Bảo quản ở nhiệt độ phòng.

CHÚ THÍCH *n*-Tetracontan chỉ hòa tan trung bình trong *n*-heptan. Làm ấm nhẹ và/hoặc siêu âm để làm tăng tốc độ quá trình hòa tan.

6.7 Dung dịch chuẩn hydrocacbon để hiệu chuẩn²⁾

Hỗn hợp các khối lượng bằng nhau của hai loại dầu khoáng khác nhau. Cân chính xác hỗn hợp này và hòa tan trong dung dịch chuẩn RTW (6.6) để cho nồng độ khối lượng hydrocacbon khoảng 8 g/L.

Loại dầu thứ nhất phải hiển thị pic rời rạc (ví dụ nhiên liệu diezen) trong sắc ký đồ khí, như được minh họa tại Hình A.1 (phần bên trái của sắc ký đồ). Loại thứ hai phải có khoảng nhiệt độ sôi cao hơn loại thứ nhất, và chỉ ra đoạn cong lên trong sắc ký đồ khí, như được minh họa ở Hình A.1 (Phần bên phải của sắc ký đồ). Ví dụ dầu thích hợp của loại này là dầu nhờn không có chất phụ gia.

Dung dịch hiệu chuẩn có thể được chuẩn bị bằng cách pha loãng một phần dung dịch chuẩn này (6.8) với thể tích khác nhau dung dịch chuẩn RTW (6.6).

²⁾ Chuẩn hydrocacbon dùng cho hiệu chuẩn có bán sẵn. Chuẩn hiệu chuẩn có thể được mua từ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe I.2, Richard-Willstätter-Strasse 11 D-12489 Berlin, Đức. Thông tin này đưa ra chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này mà không phải xác nhận của tiêu chuẩn về sản phẩm này

6.8 Dung dịch đối chứng

Chuẩn bị dung dịch đối chứng độc lập theo (6.7) sử dụng một nồng độ hydrocacbon nằm giữa khoảng làm việc của dung dịch chuẩn tính năng của hệ thống (6.9).

6.9 Dung dịch chuẩn tính năng của hệ thống

Chuẩn bị một hỗn hợp của các lượng bằng nhau, dựa trên khối lượng, của các *n*-alkan có số lượng cacbon chẵn từ C₁₀ đến C₄₀, hòa tan trong *n*-heptan (6.2) để cho nồng độ khối lượng của mỗi *n*-alkan khoảng 50 mg/L. Bảo quản tại nhiệt độ phòng.

CHÚ THÍCH 1: Dung dịch này được dùng để kiểm định tính phù hợp của hệ thống sắc ký khí đối với sự phân giải các *n*-alkan, cũng như đối với đáp ứng của detector.

CHÚ THÍCH 2: Dung dịch này được dùng để cung cấp thông tin về thời gian lưu của các *n*-alkan, và để xác định đặc tính của các hydrocacbon trong mẫu.

7 Thiết bị, dụng cụ

7.1 Bình thủy tinh thí nghiệm tiêu chuẩn, cần phải được xử lý ở nhiệt độ cao hoặc tráng bằng axeton (6.1) và sấy khô trước khi dùng.

7.2 Thiết bị trộn

Máy lắc cơ học kiểu lắc ngang ít nhất 120 chuyển động trên một phút, hoặc có thể dùng bể siêu âm.

7.3 Máy ly tâm phòng thí nghiệm, có khả năng tạo gia tốc ít nhất 1500 g.

7.4 Sắc ký khí, được trang bị một hệ thống bơm không ngắt quãng [nên chọn bộ bơm hơi hoặc bơm cột có chương trình nhiệt độ (PTV)], có cột mao quản và detector ion hóa ngọn lửa (FID).

CHÚ THÍCH Việc sử dụng hệ thống bơm thể tích lớn có thể cải thiện giới hạn phát hiện một cách đáng kể.

7.5 Cột mao quản, oxit silic (silica) nóng chảy, với các đặc tính sau:

- | | |
|---------------------------|--|
| - Pha tinh không phân cực | Ví dụ 100 % dimetyl polysiloxan liên kết, 95 %-dimetyl-5 %-diphenyl polysiloxan, hoặc polyme siloxan cải biên. |
| - Chiều dài | 10 m đến 25 m; |
| - Đường kính trong: | 0,1 mm đến 0,32 mm; |
| - Độ dày màng: | 0,1 μm đến 1,0 μm. |

Cột cần phải cho tách đường nền đối với các *n*-alkan trong dung dịch chuẩn tính năng hệ thống (6.9).

Nên dùng cột chảy chậm ổn nhiệt.

Nên sử dụng một tiền cột, ví dụ cột có lỗ rộng (đường kính trong 0,53 mm) silica nóng chảy đã khử hoạt tính chiều dài ít nhất 2 m, phù hợp với cột phân tích và được nối bằng bộ nối không thể tích.

7.6 Hệ thống xử lý số liệu, có khả năng tích hợp tổng diện tích của sắc ký đồ, được bù trừ độ trôi của cột và tích hợp lại sau khi xác định đường nền mới.

7.7 Bình chiết bằng thủy tinh, thể tích ít nhất 100 mL, với nút xoáy khảm PTFE.

7.8 Ống thủy tinh, dung tích 25 mL với nút thủy tinh nhám hoặc nút xoáy khảm PTFE.

7.9 Phễu tách, có dung tích ít nhất 500 mL, có nắp thủy tinh nhám.

7.10 Cột sắc ký để làm sạch

Cần phải dùng cột thủy tinh đường kính trong khoảng 10 mm. Phần trên của cột phải rộng để dùng như bình chứa dung môi và phần dưới hẹp theo dạng đầu chóp.

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

Việc lấy mẫu cần phải được tiến hành theo TCVN 7538-1 (ISO 10381-1) và theo những yêu cầu thông thường của phòng thử nghiệm phân tích.

Mẫu cần phải được giữ kín khí, ở nơi tối với nhiệt độ khoảng 4 °C và được chiết trong vòng khoảng một tuần.

Nếu không thể thực hiện được ngay việc chiết mẫu, mẫu thử cần phải được bảo quản ở -18 °C hoặc thấp hơn. Trước khi phân tích, mẫu phải được làm đồng nhất.

9 Cách tiến hành

9.1 Chuẩn bị cột làm sạch

Cho một nút bông thủy tinh đã làm sạch trước hoặc nút PTFE vào cột (7.10). Sau đó, thêm 2 g Florisil (6.3) và 2 g natri sunphat (6.4). Chuẩn bị cột ngay trước khi sử dụng.

9.2 Mẫu trắng

Với từng loạt mẫu, tiến hành phép thử trắng theo 9.3 sử dụng tất cả thuốc thử với một lượng giống như phân tích nhưng không có mẫu. Nếu giá trị trắng cao bất thường (lớn hơn 10 % giá trị thấp nhất của chất cần quan tâm), từng bước trong quy trình phải được kiểm tra để xác định nguyên nhân của những giá trị trắng cao này.

9.3 Chiết và làm sạch

Cân một lượng chính xác (khoảng 20 g) mẫu đất ẩm hiện trường đã làm đồng nhất hoặc mẫu đất đã xử lý sơ bộ theo TCVN 8884 (ISO 14507) cho vào bình chiết thủy tinh (7.7) và cho thêm (40 ± 1) mL

TCVN 11070:2015

axeton (6.1). Sau khi lắc nhanh bằng tay, cho $(20 \pm 0,1)$ mL dung dịch chuẩn RTW (6.6). Đậy nắp bình và chiết mẫu trong 1 h sử dụng máy lắc cơ học hoặc bể siêu âm (7.2). Sau khi để lắng vật liệu rắn, gạn phần dung dịch chiết nổi phía trên vào một phễu tách (7.9). Để loại bỏ axeton, rửa pha hữu cơ hai lần bằng cách lắc kỹ (5 min) với 100 mL nước. Thu lấy lớp hữu cơ vào một ống thủy tinh (7.8). Cho đủ natri sunphat sao cho không tạo thành cục. Chuyển 10 mL dịch chiết vào một cột làm sạch đã có Florisil (9.1). Không được rửa trước cột bằng dung môi hữu cơ. Thu lấy toàn bộ dịch rửa giải. Chuyển một phần dịch chiết đã làm tinh khiết vào lọ của GC và phân tích bằng sắc ký khí.

Thông thường, có thể lấy từ 5 g đến 30 g phần mẫu thử (ví dụ cần sử dụng các phần mẫu thử nhỏ hơn nếu mẫu hấp phụ phần chính của dung môi chiết đưa vào; cần lấy thêm mẫu nếu yêu cầu độ nhạy cao).

Quy trình chiết khác, ví dụ có thể dùng dung môi chiết làm tăng tốc độ (ASE) nếu chúng cho hiệu năng chiết tương đương.

Điều quan trọng là cột làm sạch mới được chuẩn bị và hoạt hóa, và dịch chiết không có axeton [nhỏ hơn 0,1 % (theo thể tích)], đặc biệt khi mẫu có chứa hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) ngoài hydrocacbon dầu khoáng. Cần đảm bảo rằng các PAH được hấp phụ lên cột làm sạch. Nếu quan sát thấy pic khác biệt của các PAH trong sắc ký đồ GC-FID (xem Phụ lục A), thì điều này phải được đề cập trong báo cáo thử nghiệm.

CHÚ THÍCH: Để cải thiện và làm tăng sự tách pha, có thể áp dụng biện pháp ly tâm nếu thực hiện các biện pháp phòng ngừa về an toàn cần thiết, đặc biệt đối với dung môi dễ bắt lửa.

9.4 Xác định bằng sắc ký khí

9.4.1 Kiểm tra tính năng của hệ thống sắc ký khí

Sử dụng một cột mao quản với một pha tĩnh quy định (7.5) đối với phân tích sắc ký khí. Điều chỉnh sắc ký khí (7.4) để cung cấp sự tách tối ưu. Các *n*-alkan trong dung dịch chuẩn tính năng của hệ thống (6.9) phải tách được đường nền. Đáp ứng tương đối của *n*-tetracontan (C_{40}) phải ít nhất bằng 0,8 đáp ứng tương ứng của *n*-eicosan (C_{20}).

Ví dụ về các điều kiện sắc ký khí, xem Phụ lục A.

9.4.2 Kiểm tra độ lặp lại

Ghi lại một sắc ký đồ của cột chảy bằng cách bơm một thể tích phù hợp *n*-heptan. Sau đó bơm cùng thể tích dung dịch đối chứng có nồng độ phù hợp (6.8) ba lần và ghi lại sắc ký đồ của từng lần bơm. Tích hợp sắc ký đồ theo 9.4.5, và tính giá trị trung bình của diện tích pic đo được và độ lệch chuẩn tương ứng. Độ lệch chuẩn tương đối phải không lớn hơn 5 %.

9.4.3 Hiệu chuẩn

Khi phương pháp được dùng cho thời điểm đầu tiên và/hoặc thiết bị hoặc người thao tác có thay đổi, tiến hành một hiệu chuẩn cơ bản theo TCVN 6661-1 (ISO 8466-1) kể cả việc xác định giới hạn phát hiện và giới hạn xác định.

Tiến hành hiệu chuẩn bên ngoài bằng cách phân tích tối thiểu 5 dung dịch pha loãng dung dịch chuẩn hydrocacbon (6.7) bao trùm được khoảng làm việc. Tính hàm hiệu chuẩn bằng cách phân tích hồi quy tuyến tính của diện tích pic đã hiệu chỉnh. Sử dụng một sắc ký đồ *n*-heptan để hiệu chỉnh diện tích pic của sắc ký đồ dung dịch chuẩn hydrocacbon đối với sự chảy của cột. Từ đường hồi quy tuyến tính, xác định độ nhạy thực tế của phương pháp.

9.4.4 Kiểm tra xác nhận hàm hiệu chuẩn

Kiểm tra xác nhận hàm hiệu chuẩn trong từng mẻ mẫu bằng phân tích một dung dịch đối chứng độc lập (6.8). Kiểm tra xác nhận phân định các sai lỗi hiệu chuẩn trước khi phân tích mẫu thực. Kiểm tra xem các kết quả có nằm trong khoảng $\pm 10\%$ của giá trị tham chiếu của dung dịch đối chứng hay không. Nếu kết quả nằm trong khoảng này, hàm hiệu chuẩn được coi như đúng. Nếu không, thực hiện một hiệu chuẩn mới theo 9.4.3.

CHÚ THÍCH: Thực hành phân tích tốt hơn là tiến hành kiểm tra hiệu chuẩn và kiểm soát chất lượng phân tích bằng dung dịch độc lập đặt ngẫu nhiên trong suốt khoảng thời gian phân tích lô mẫu. Dung dịch độc lập có thể tiến hành cả hai chức năng.

9.4.5 Đo

Phân tích mẫu trắng (9.2) và dịch chiết mẫu (9.3), dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (6.7) và dung dịch đối chứng (6.8) trong điều kiện sắc ký khí như nhau.

Cần phải phân tích *n*-heptan trong từng lô mẫu. Sắc ký đồ thu được dùng để hiệu chỉnh sắc ký đồ mẫu trắng (9.2), dịch chiết mẫu (9.3), dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (6.7) và dung dịch đối chứng (6.8) về độ trôi của cột trước khi tích hợp.

9.4.6 Tích hợp

Tích hợp tổng diện tích từ pic *n*-decan C_{10} đến pic *n*-tetracontan C_{40} của sắc ký đồ. Bắt đầu tích hợp tại thời gian lưu chỉ sau khi kết thúc pic *n*-decan tại mức tín hiệu ở trước pic dung môi. Kết thúc tích hợp tổng diện tích tại thời gian lưu chỉ trước khi bắt đầu pic *n*-tetracontan tại mức tín hiệu như nhau (xem Phụ lục A). Tích hợp *n*-tetracontan (C_{40}) như là một pic riêng rẽ đối với kiểm tra độ thu hồi.

Sự xuất hiện của pic trên đuôi của pic dung môi với thời gian lưu nhỏ hơn thời gian lưu của *n*-decan chỉ ra rằng mẫu có chứa hydrocacbon bay hơi có nhiệt độ sôi thấp. Điều này phải được đề cập trong báo cáo thử nghiệm.

TCVN 11070:2015

Đường nền không nằm ngang tại kết thúc của sắc ký đồ (thời gian lưu lớn hơn thời gian lưu của *n*-tetracontan), với một mức tín hiệu lớn hơn tín hiệu của độ trôi của cột, chỉ ra rằng mẫu có chứa hydrocacbon có nhiệt độ sôi cao và số nguyên tử cacbon lớn hơn 40. Điều này cũng phải được đề cập trong báo cáo thử nghiệm. Cần đảm bảo rằng các hợp chất này được rửa giải hoàn toàn ra khỏi cột, nếu không chúng có thể gây cản trở với các phân tích mẫu tiếp sau.

Tất cả sắc ký đồ phải được kiểm tra bằng mắt về tích hợp chính xác. Thời gian bắt đầu và kết thúc của tích hợp phải nhìn thấy trên sắc ký đồ.

CHÚ THÍCH 1: Khoảng số lượng cacbon của *n*-alkan có trong mẫu được xác định bằng cách so sánh với sắc ký đồ khí của dịch chiết mẫu với sắc ký đồ của dung dịch chuẩn tính năng của hệ thống (6.9). Khoảng nhiệt độ sôi tương ứng có thể được lấy từ Phụ lục B.

CHÚ THÍCH 2: Hình dạng pic và tín hiệu của *n*-tetracontan nhạy với những thay đổi trong đặc tính bề mặt của bộ bơm và/hoặc tiền cột do sự nhiễm bẩn bởi các thành phần cấu thành mẫu. Do vậy, chúng có thể được dùng làm chỉ thị tốt về tính cần thiết phải thay thế tiền cột và/hoặc bộ ghi.

9.4.7 Tính kết quả

Tính hàm lượng dầu khoáng của mẫu đất sử dụng Công thức (1):

$$w_h = \rho \cdot \frac{V_h}{m} \cdot f \cdot \frac{100}{w_s} \quad (1)$$

Trong đó

$$\rho = \frac{A_s - b}{a} \quad (2)$$

Trong đó

w_h là phần khối lượng hydrocacbon trong mẫu đất, tính bằng miligam trên kilogam chất khô;

ρ là nồng độ khối lượng của hydrocacbon của dịch chiết được tính từ hàm hiệu chuẩn tính bằng miligam trên lít;

V_h là thể tích dịch chiết *n*-heptan, tính bằng mililit;

f là hệ số pha loãng (nếu áp dụng);

m là khối lượng của mẫu được lấy để phân tích, tính bằng gam;

w_s là hàm lượng chất khô của mẫu đất, tính theo phần trăm (theo khối lượng), được xác định theo TCVN 6648 (ISO 11465);

A_s là diện tích pic tích hợp của dịch chiết mẫu, tính theo đơn vị của thiết bị;

b là giao cắt của trục Y, biểu thị theo đơn vị của thiết bị;

a là độ dốc của hàm hiệu chuẩn, tính bằng lít trên miligam (L/mg);

Làm tròn kết quả đến hai chữ số có nghĩa.

9.5 Kiểm soát chất lượng

9.5.1 Kiểm tra tính phù hợp của quy trình làm sạch

Cần phải kiểm tra hiệu suất làm sạch của từng lô cột Florisil (nếu cactrit Florisil được dùng, tính phù hợp của chúng đối với quy trình làm sạch phải được kiểm tra theo các cách giống nhau) bằng quy trình sau:

Thêm 10 mL dung dịch *n*-octadecanoic axit octadexyl este (6.5) vào cột làm sạch (9.1) đã cho 2,0 g Florisil và 2 g natri sunphat và thu lấy toàn bộ dịch rửa giải. Phân tích một phần dung dịch thu được bằng sắc ký khí. Phân tích dung dịch pha loãng 1+19 của dung dịch thử *n*-octadecanoic axit octadexyl este (6.5) chưa được xử lý như là tham chiếu. Xác định độ thu hồi của *n*-octadecanoic axit octadexyl este sau khi làm sạch dựa trên diện tích pic tương ứng với *n*-octadecanoic axit octadexyl este chưa được xử lý [xem Công thức (3)].

$$R_{oo} = \frac{A_{fo}}{A_{uo}} \times 5 \quad (3)$$

Trong đó

R_{oo} là độ thu hồi của *n*-octadecanoic axit octadexyl este (1 +19), tính theo phần trăm (%);

A_{fo} là diện tích pic của *n*-octadecanoic axit octadexyl este sau khi làm sạch trên cột Florisil tính theo đơn vị của thiết bị;

A_{uo} là diện tích pic của dung dịch pha loãng (1+19) của *n*-octadecanoic axit octadexyl este chưa được xử lý, tính theo đơn vị của thiết bị.

Độ thu hồi không được lớn hơn 5 %. Nếu độ thu hồi của *n*-octadecanoic axit octadexyl este lớn hơn 5 %, hoạt hóa Florisil theo (6.3) và lặp lại phép thử.

9.5.2 Độ thu hồi của dung dịch chuẩn hydrocacbon

Cần phải kiểm tra độ thu hồi của dung dịch chuẩn hydrocacbon với từng lô Florisil (nếu cactrit Florisil được sử dụng, độ thu hồi phải được kiểm tra theo các cách giống nhau) bằng quy trình sau:

Thêm 10 mL dung dịch chuẩn hydrocacbon (6.7) vào cột làm sạch (9.1) đã cho 2,0 g florisil và 2 g natri sunphat và thu lấy toàn bộ dịch rửa giải. Phân tích một phần dung dịch đã được làm tinh khiết bằng sắc ký khí. Phân tích dung dịch chuẩn hydrocacbon chưa được xử lý như là tham chiếu. Xác định độ thu hồi của hydrocacbon dựa trên diện tích pic của dung dịch chuẩn đã làm tinh khiết và chưa được xử lý [xem Công thức (4)].

$$R_{HC} = \frac{A_{JHC}}{A_{uHC}} \times 100 \quad (4)$$

Trong đó

R_{HC} là độ thu hồi của dung dịch chuẩn hydrocacbon;

TCVN 11070:2015

A_{IHC} là diện tích pic của dung dịch chuẩn hydrocacbon sau khi làm sạch trên cột Florisil, tính theo đơn vị của thiết bị;

A_{uHC} là diện tích pic dung dịch chuẩn hydrocacbon chưa được xử lý, tính theo đơn vị của thiết bị.

Độ thu hồi phải lớn hơn 80 %.

10 Độ chụm

Đặc tính tính năng của phương pháp như được xác định bằng nghiên cứu liên phòng thử nghiệm được nêu tại Phụ lục C.

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm các thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Viện dẫn phương pháp được dùng để chiết (máy lắc hoặc siêu âm hoặc bằng phương pháp thích hợp khác) và làm sạch;
- c) Đặc điểm nhận dạng đầy đủ mẫu đất;
- d) Kết quả của phép xác định;
- e) Viện dẫn đến sự xuất hiện của hợp chất có nhiệt độ sôi thấp ($<C_{10}$) và/hoặc nhiệt độ sôi cao ($>C_{40}$) trong sắc ký đồ;
- f) Mọi chi tiết không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc tùy chọn, cũng như các yếu tố khác có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Ví dụ sắc ký đồ khí của dung dịch chuẩn hydrocacbon dầu khoáng và mẫu đất

Hình A.1 chỉ ra sắc ký đồ khí của hỗn hợp hiệu chuẩn của dầu khoáng có chứa các phần bằng nhau nhiên liệu diesel và dầu nhờn. Hình A.2 chỉ ra sắc ký đồ của "độ trôi của cột" sau khi bơm *n*-heptan, và Hình A.3 chỉ ra sắc ký đồ khí tích hợp của hỗn hợp hiệu chuẩn dầu khoáng đã hiệu chỉnh đối với "độ trôi của cột". Tổng diện tích pic từ *n*-decan (C₁₀) đến *n*-tetracontan (C₄₀) được dùng để định lượng được chỉ ra như diện tích được kẻ vạch.

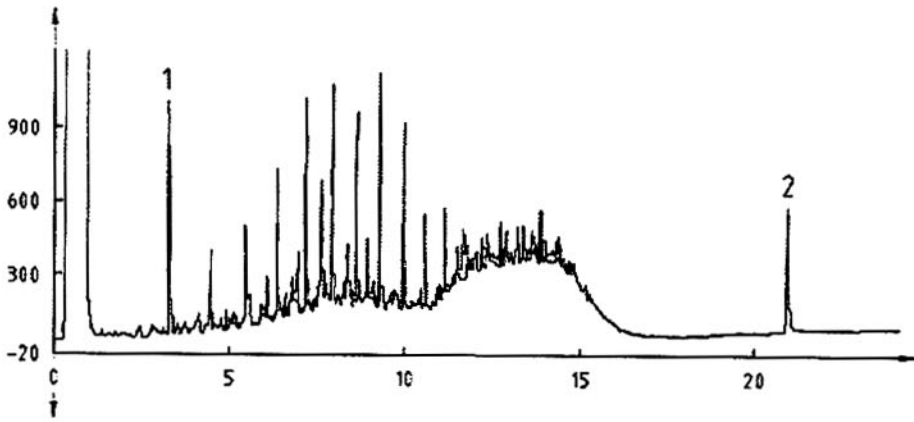
Hình A.4 và A.5 cho thấy sắc ký đồ khí đã tích hợp hiệu chỉnh về "độ trôi của cột" của mẫu đất ít nhiễm bẩn và mẫu đất bị nhiễm bẩn nhiều.

Hình A.6 cho thấy sắc ký đồ của dung dịch chuẩn tính năng của hệ thống.

Ví dụ sắc ký đồ của mẫu đất tương ứng với tính năng được nêu trong Hình A.7 đến A.10.

Sắc ký đồ khí được ghi lại trong các điều kiện sau:

Kỹ thuật bơm:	Lên cột
Thể tích bơm:	1 µL đến 3 µL
Loại cột:	WCOT silica nung chảy
Chiều dài cột:	12 m
Đường kính trong:	0,32 mm
Pha lỏng:	BPX-5
Độ dày màng:	1,0 µm
Tiền cột:	Cột mao quản nhồi silica nóng chảy đã khử hoạt tính, 2 m x 0,53 mm
Khí mang:	Heli
Áp suất:	100 kPa
Detector:	Detector ion hóa ngọn lửa
Nhiệt độ detector:	360 °C
Chương trình nhiệt độ:	80 °C trong 1 min 20 °C/min đến 360 °C 360 °C trong 15 min

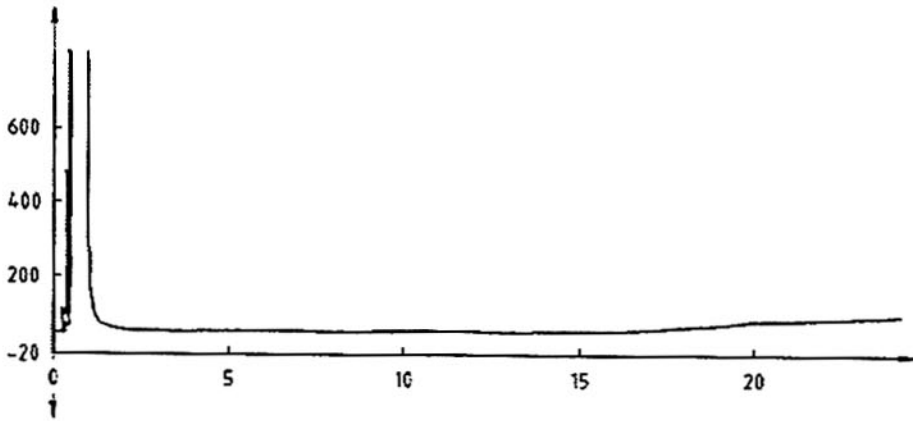


CHÚ DẪN

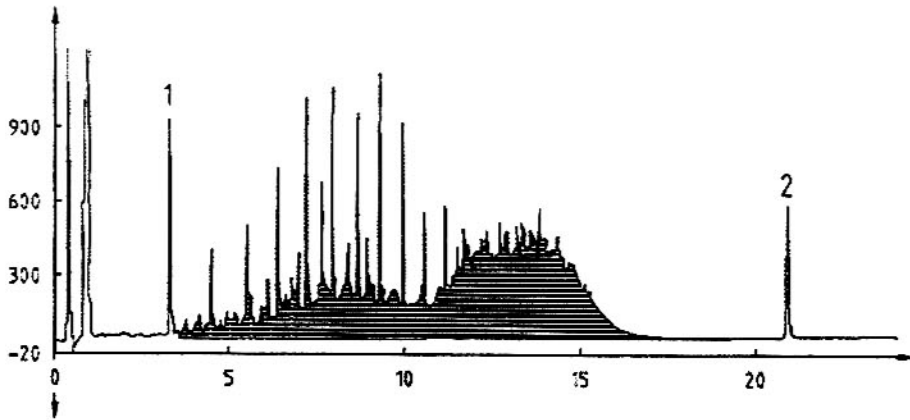
1 n-decan

2 n-tetracontan

Hình A.1 - Sắc ký đồ khí của hỗn hợp hiệu chuẩn có chứa các phần bằng nhau của nhiên liệu diesel và dầu nhờn



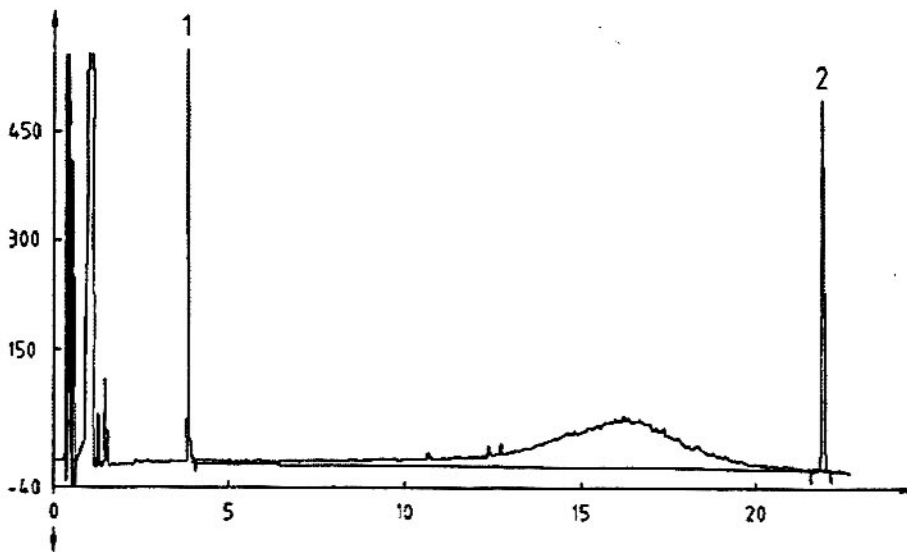
Hình A.2 - Sắc ký đồ khí của “độ trôi của cột”

**CHÚ DẪN**

1 n-decan

2 n-tetracontan

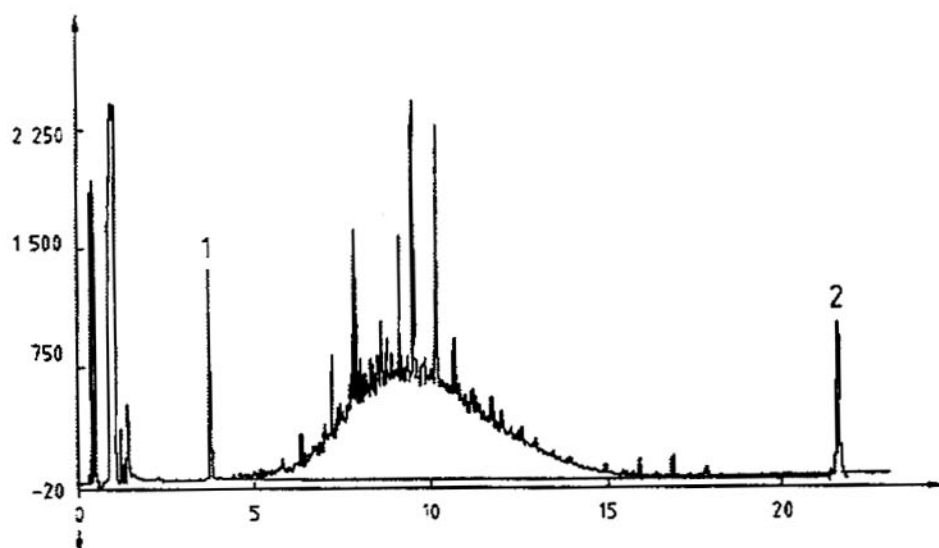
Hình A.3 - Sắc ký đồ khí tích hợp của hỗn hợp hiệu chuẩn của dầu khoáng đã hiệu chỉnh về “độ trôi của cột”

**CHÚ DẪN**

1 n-decan

2 n-tetracontan

Hình A.4 - Sắc ký đồ khí tích hợp của mẫu đất ô nhiễm ít và nhiều đã hiệu chỉnh về “độ trôi của cột”

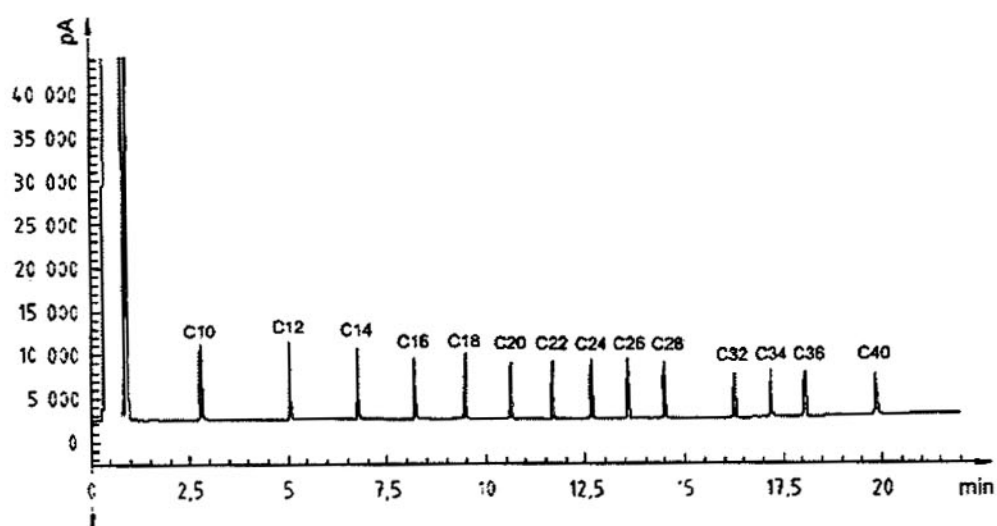


CHÚ DẪN

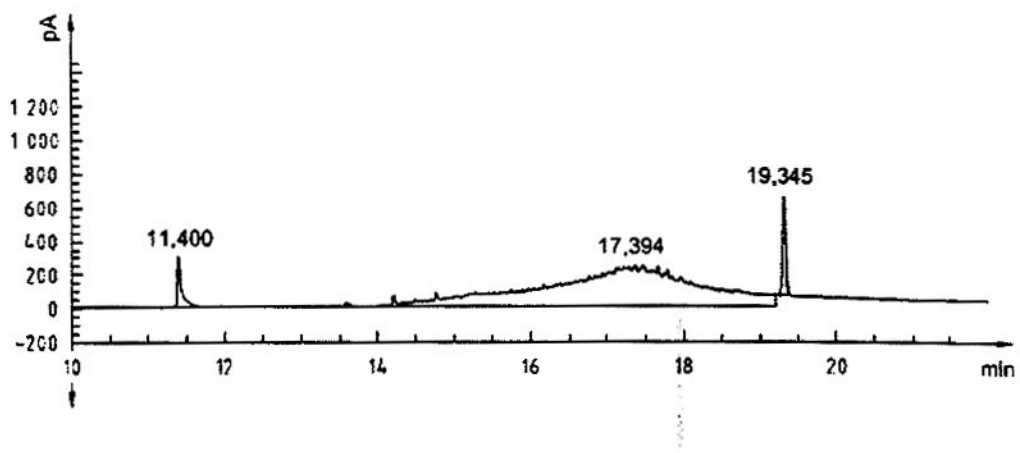
1 n-decan

2 n-tetracontan

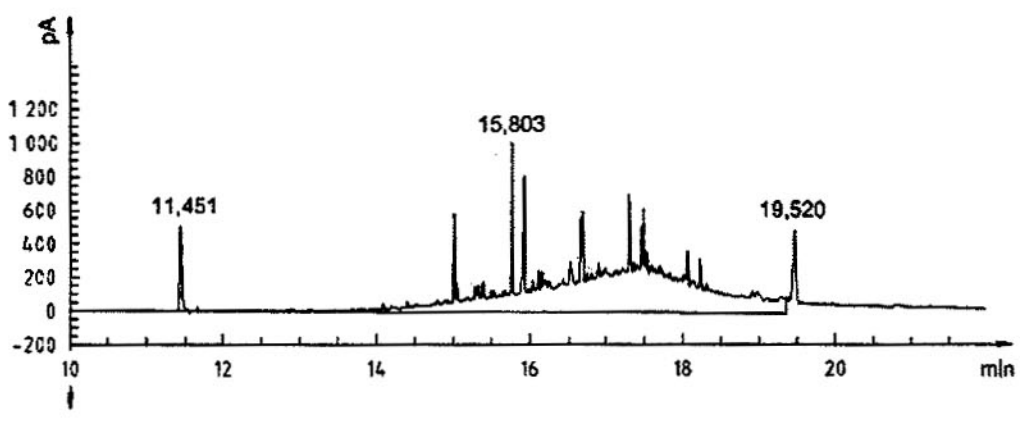
Hình A.5 - Sắc ký đồ khí tích hợp của mẫu đất bị nhiễm bản nặng đã hiệu chỉnh về “độ trôi của cột”



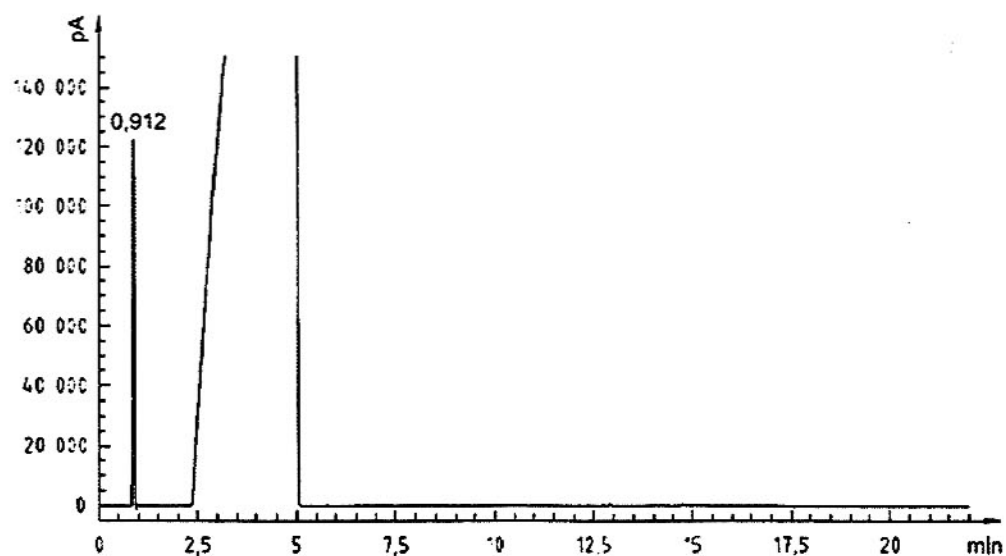
Hình A.6 - Sắc ký đồ khí của dung dịch chuẩn tinh năng của hệ thống



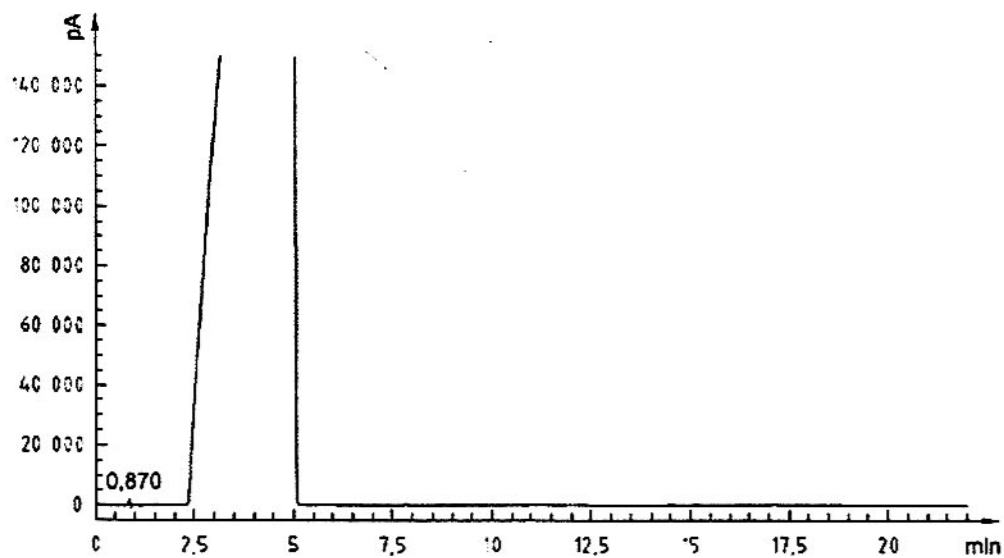
Hình A.7 - Sắc ký đồ khí – Mẫu 3 GC đất 1 (làm sạch PAH hoàn toàn)



Hình A.8 - Sắc ký đồ khí – Mẫu 3 GC đất 1 (làm sạch PAH chưa hoàn toàn)



Hình A.9 - Sắc ký đồ khí – Mẫu 3 GC đất 1 (hàm lượng axeton khoảng 2,5 % trong dịch chiết) với làm sạch PAH chưa hoàn toàn



Hình A.10 - Sắc ký đồ khí – Mẫu 3 GC đất 1 (hàm lượng axeton nhỏ hơn 0,1 % trong dịch chiết) với làm sạch PAH hoàn toàn

Phụ lục B

(Tham khảo)

Xác định khoảng nhiệt độ sôi của hydrocacbon dầu khoáng từ sắc ký đồ khí

Sử dụng số liệu từ Bảng B.1, khoảng nhiệt độ sôi của hydrocacbon trong mẫu có thể ước tính bằng so sánh kiểu pic của sắc ký đồ mẫu và của hỗn hợp *n*-alkan.

Bảng B.1 – Nhiệt độ sôi của các *n*-alkan với số nguyên tử cacbon từ 6 đến 44

Số nguyên tử cacbon	Nhiệt độ sôi °C
6	69
7	98
8	126
9	151
10	175
11	196
12	216
13	235
14	253
15	271
16	287
17	302
18	317
19	331
20	344
21	356
22	369
23	380
24	391
25	402
26	412
27	422
28	432
29	441
30	450
31	459
32	468
33	476
34	483
35	491
36	498
37	505
38	512
39	518
40	525
41	531
42	537
43	543
44	548

Phụ lục C

(Tham khảo)

Số liệu độ chụm

Phép so sánh liên phòng thử nghiệm được tiến hành trong năm 2003. Dữ liệu độ chụm từ phép so sánh liên phòng được nêu tại Bảng C.1.

Bảng C.1 – Dữ liệu độ chụm cho TCVN 11070 (ISO 16703)

Mẫu	Nền	L	X	CV _R	CV _r
Đất 1 GC	Đất	23	697	44,86	9,14
Đất 2 GC	Đất	24	1818	28,52	8,31
Chất thải 2 GC	Chất thải	19	780	26,91	3,88
Chất thải 2 GC	Đá, gạch	19	7841	25,53	6,05
Dung dịch HC	Dung dịch chuẩn hydrocacbon	20 giá trị chuẩn trọng lượng	2848 mg/L 2842 mg/L	8,62	4,94

L là số phòng thí nghiệm;
 X là giá trị trung bình của tất cả kết quả sau khi loại giá trị bất thường, tính bằng miligam trên kilogam;
 CV_R là hệ số biến thiên của độ tái lập, tính bằng phần trăm (%);
 CV_r là hệ số biến thiên của độ lặp lại, tính bằng phần trăm (%).

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] ISO/TR 11046, Soil quality — Determination of mineral oil content — Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method
 - [2] TCVN 6647 : 2000 (ISO 11464 : 1994) Chất lượng đất — Xử lý sơ bộ mẫu để phân tích lý - hoá
 - [3] TCVN 10498 (ISO 15009), Chất lượng đất - Xác định hàm lượng hydrocacbon thơm dễ bay hơi, naphthalen và hydrocacbon halogen hóa dễ bay hơi bằng sắc ký khí — Phương pháp bẫy và sục khí kết hợp giải hấp nhiệt
 - [4] TCVN 14099-2 (ISO 9377-2), Chất lượng nước — Xác định chỉ số dầu hydrocacbon — Phần 2: Phương pháp chiết dung môi và sắc ký khí
 - [5] prEN 14039:2000, Characterization of waste — Determination of hydrocarbon content in the range of C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography.
-