

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 10883:2016**

**XÁC ĐỊNH DIOXIN VÀ FURAN CLO HÓA TỪ TETRA  
ĐẾN OCTA TRONG ĐẤT VÀ TRONG TRẦM TÍCH BẰNG  
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ - KHỐI PHỔ PHÂN GIẢI CAO  
PHA LOÃNG ĐỒNG VỊ**

*Determination of tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans in soil sediment by isotope dilution high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry*

**HÀ NỘI - 2016**

**Mục lục**

	Trang
Lời nói đầu.....	4
Lời giới thiệu.....	5
1 Phạm vi áp dụng.....	7
2 Thuật ngữ, định nghĩa.....	7
3 Các từ viết tắt.....	10
4 Tóm tắt phương pháp.....	11
5 Các chất nhiễm bẩn và cản trở.....	13
6 Thuốc thử và dung dịch chuẩn.....	15
7 Thiết bị và dụng cụ.....	22
8 Quy trình xử lý mẫu.....	24
9 Phân tích mẫu trên máy.....	28
10 Tính toán kết quả.....	33
11 Đảm bảo và kiểm soát chất lượng.....	38
12 Hiệu chuẩn.....	42
13 Quản lý chất thải.....	46
Phụ lục A Danh sách 17 chất đồng loại 2,3,7,8-PCDD/PCDF cần phân tích bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ.....	48
Thư mục tài liệu tham khảo.....	50

**Lời nói đầu**

**TCVN 10883:2016** được xây dựng trên cơ sở tham khảo EPA Method 1613B của Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ.

**TCVN 10883:2016** do Văn phòng Ban Chỉ đạo 33 biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## Lời giới thiệu

Tiêu chuẩn này không nhằm để hướng dẫn đào tạo phân tích. Vì vậy, quy trình phân tích trong tiêu chuẩn này được sử dụng cho những người phân tích đã được đào tạo tối thiểu về các nguyên lý cơ bản của phân tích hóa học và sử dụng các thiết bị phân tích trong phòng thí nghiệm hóa học.

Tiêu chuẩn này đưa ra phương pháp phân tích các chất dioxin/furan (PCDD/PCDF) trong đất, trầm tích, gồm các nội dung chính là xử lý mẫu sơ bộ (phơi mẫu, nghiền), chiết mẫu, làm sạch dịch chiết, cô đặc làm giàu mẫu, tách và phân tích trên thiết bị HRGC/HRMS, định tính dựa trên thời gian lưu của ion  $m/z$  đặc trưng, định lượng bằng phương pháp nội chuẩn và pha loãng đồng vị.

## Xác định dioxin và furan clo hóa từ tetra đến octa trong đất và trầm tích bằng phương pháp sắc ký khí – khối phổ phân giải cao pha loãng đồng vị

*Determination of tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans in soil and sediment by isotope dilution high resolution gas chromatography – high resolution mass spectrometry*

### 1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định polyclodibenzo-p-dioxin (PCDD) và polyclodibenzofuran (PCDF) trong mẫu đất, trầm tích sử dụng thiết bị sắc ký khí phân giải cao ghép nối khối phổ phân giải cao (HRGC/HRMS).

1.2 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định mười bảy chất đồng loại của PCDD/PCDF được liệt kê ở Bảng A.1 (xem Phụ lục A). Các chi tiết kỹ thuật cũng được cung cấp để xác định riêng 2 chất đồng loại 2,3,7,8-tetraclodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) và 2,3,7,8-tetraclodibenzofuran (2,3,7,8-TCDF).

1.3 Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp này đối với các PCDD/PCDF phụ thuộc vào các chất cản trở trong nền mẫu hơn là những giới hạn của thiết bị. Mức tối thiểu (ML) được đưa ở Bảng 1 là mức nồng độ PCDD/PCDF thấp nhất có thể xác định được với giả thiết bỏ qua ảnh hưởng của nền mẫu. Giá trị ML của phương pháp này đối với 2,3,7,8-TCDD trong mẫu rắn là 1 ng/kg.

1.4 Những người áp dụng tiêu chuẩn này phải thông thạo các thao tác thí nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập đến các vấn đề về an toàn mà chỉ chủ yếu tập trung vào cách sử dụng. Người áp dụng tiêu chuẩn có trách nhiệm thiết lập các thao tác thích hợp, an toàn, không gây hại cho sức khoẻ và đảm bảo phù hợp với các quy định của luật pháp hiện hành.

### 2 Thuật ngữ, định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ, định nghĩa sau.

## **TCVN 10883:2016**

### **2.1**

#### **Chất phân tích (analyte)**

Các chất PCDD hoặc PCDF được xác định bằng phương pháp này, được liệt kê trong Bảng A.1 (Phụ lục A).

### **2.2**

#### **Dung dịch chuẩn để đánh giá độ thu hồi và độ chụm (precision and recovery standard)**

##### **PAR**

Dung dịch chuẩn trung gian được pha loãng và thêm chuẩn để tạo ra mẫu chuẩn đánh giá độ thu hồi và độ chụm của lần phân tích đang thực hiện.

### **2.3**

#### **Dung dịch chuẩn pha loãng cấp 1 (primary dilution standard)**

Dung dịch có chứa các chất phân tích cụ thể được mua hoặc được chuẩn bị từ các dung dịch gốc và được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc đến mức cần thiết để chuẩn bị các dung dịch chuẩn để dựng đường chuẩn và các dung dịch khác.

### **2.4**

#### **Dung dịch chuẩn để dựng đường chuẩn (calibration standard)**

Dung dịch được chuẩn bị từ một dung dịch chuẩn trung gian hoặc dung dịch chuẩn gốc dùng để thiết lập sự phụ thuộc của sự đáp ứng của thiết bị (thường là diện tích hoặc chiều cao pic) vào nồng độ chất phân tích.

### **2.5**

#### **Dung dịch chuẩn để hiệu chuẩn đường chuẩn (calibration verification standard)**

##### **VER**

Dung dịch chuẩn có nồng độ ở điểm giữa của đường chuẩn (CS3) được dùng để hiệu chỉnh đường chuẩn. Xem tại Bảng 3.

### **2.6**

#### **Dung dịch gốc (stock solution)**

Dung dịch chứa chất phân tích được chuẩn bị bằng cách sử dụng vật liệu có nguồn gốc được xác minh, có độ tinh khiết được chứng nhận.

### **2.7**

#### **Lượng đáp ứng tương đối (relative response)**

##### **RR**

Lượng tương ứng tương đối của mỗi PCDD/PCDF so với nồng độ của một chất đánh dấu trong dung dịch chuẩn tính được theo phép hồi quy tuyến tính (12.6.2).

**2.8****Độ chụm và độ thu hồi ban đầu (initial precision and recovery)****IPR**

Phân tích bốn mẫu chuẩn pha loãng từ dung dịch chuẩn PAR để thiết lập giá trị cho độ chụm và độ thu hồi chấp nhận được. IPR được thực hiện trước khi phương pháp này được áp dụng lần đầu tiên và bất cứ khi nào phương pháp hoặc thiết bị có thay đổi.

**2.9****Độ độc tương đương (toxic equivalence quantity)****TEQ**

Tổng nồng độ của 17 đồng loại độc của dioxin, được tính bằng nồng độ của chúng nhân với hệ số độc tương ứng, trong đó chất đồng nhất được quy ước là 1 (Hệ số TEQ tính theo TEQ<sub>WHO, 2005</sub>). Xem Bảng A.2 (Phụ lục A).

**2.10****Độ lệch chuẩn tương đối (relative standard deviation)****RSD**

Bảng độ lệch chuẩn nhân với 100 rồi chia cho giá trị trung bình. Còn được gọi là hệ số biến thiên.

**2.11****Mẫu chuẩn đánh giá độ thu hồi và độ chụm của lần phân tích đang thực hiện (ongoing precision and recovery standard)****OPR**

Một mẫu trắng phòng thí nghiệm được thêm một lượng chất phân tích đã biết nồng độ. Mẫu OPR được phân tích với quy trình giống như mẫu thật. Mục đích của phân tích mẫu OPR là để đảm bảo các kết quả phân tích của phòng thí nghiệm còn nằm trong giới hạn quy định về độ chụm và độ thu hồi của phương pháp này.

**2.12****Mẫu kiểm soát phòng thí nghiệm (laboratory control sample)****LCS**

Một mẫu trắng phòng thí nghiệm được thêm một lượng chất phân tích đã biết nồng độ nhằm mục đích kiểm tra song song các kết quả phân tích của phòng thí nghiệm. Xem mẫu chuẩn OPR.

**2.13****Mẫu trắng (blank sample)**

Một phần nước thuốc thử hoặc nền mẫu đối chứng khác được chứa trong bình chứa mẫu, đặt tại phòng thí nghiệm hoặc hiện trường, được xử lý như một mẫu thật ở tất cả các công đoạn, bao gồm tất cả sự tiếp xúc các điều kiện tại vị trí lấy mẫu, lưu trữ, bảo quản và tất cả các bước của quy trình phân

## **TCVN 10883:2016**

tích. Mục đích của việc phân tích mẫu trắng là để phát hiện sự nhiễm bẩn vào mẫu từ hiện trường hoặc qui trình vận chuyển mẫu và môi trường phòng thí nghiệm.

### **2.14**

#### **Mẫu trắng phương pháp (method blank)**

Một phần nước thuốc thử được xử lý giống như một mẫu thật bao gồm sự tiếp xúc với tất cả dụng cụ thủy tinh, thiết bị, dung môi, thuốc thử, chất nội chuẩn, chất đồng hành được dùng để phân tích mẫu thật. Mẫu trắng phương pháp được sử dụng để phát hiện sự có mặt của chất phân tích hay chất cản trở có mặt trong môi trường phòng thí nghiệm, thuốc thử hoặc thiết bị.

### **2.15**

#### **Mẫu kiểm tra chất lượng (quality control check sample)**

##### **QCS**

Một mẫu có chứa tất cả hoặc một nhóm các chất phân tích đã biết nồng độ. Mẫu QCS có được từ nguồn bên ngoài phòng thí nghiệm hoặc được điều chế từ chất chuẩn có nguồn gốc khác với chất chuẩn dùng để dựng đường chuẩn. Mẫu này được sử dụng để kiểm tra năng lực phòng thí nghiệm và kiểm tra các vật liệu được chuẩn bị khác so với các quá trình chuẩn bị thông thường.

### **2.16**

#### **Mức nồng độ tối thiểu (minimum level)**

##### **ML**

Mức nồng độ mà tại đó toàn bộ hệ thống phân tích phải đưa ra một tín hiệu có thể nhận biết được và một điểm chuẩn chấp nhận được cho chất phân tích. Mức này tương đương với nồng độ của điểm chuẩn thấp nhất trong đường chuẩn, giả thiết rằng tất cả các chi tiết kĩ thuật như trọng lượng mẫu, thể tích, các qui trình làm sạch đều được áp dụng.

### **2.17**

#### **Nước thuốc thử (reagent water)**

Nước được chứng minh là không có các chất phân tích và các hợp chất cản trở có nồng độ ở mức giới hạn phát hiện của phương pháp đối với các phân tích.

## **3 Các từ viết tắt**

**3.1 CDD:** Clodibenzo-p-dioxin. Các đồng phân và đồng loại của tetra- đến octaclodibenzo-p-dioxin.

**3.2 CDF:** Clodibenzofuran. Các đồng phân và đồng loại của tetra- đến octa clodibenzofuran.

**3.3 CS1, CS2, CS3, CS4, CS5 (Calibration standards):** Các dung dịch chuẩn để dựng đường chuẩn được ghi tại Bảng 3.

**3.4 GC (Gas Chromatography):** Sắc ký khí.

**3.5 TEF (Toxic Equivalence Factor):** Hệ số độc tương đương (Xem Phụ lục A, Bảng A.2).



- 3.6 RF (Response factor):** Các hệ số đáp ứng đối với yêu cầu của đường chuẩn.
- 3.7 HRGC (High Resolution Gas Chromatography):** Sắc ký khí phân giải cao.
- 3.8 HRMS (High Resolution Mass Spectrometry):** Khối phổ phân giải cao.
- 3.9 K-D (Kuderna-Danish Concentrator):** Thiết bị cô đặc Kuderna-Danish, được sử dụng để cô đặc các chất phân tích trong dung môi.
- 3.10 MS (Mass Spectrometry):** Khối phổ.
- 3.11 PFK (Perfluorokerosene):** Hỗn hợp của các hợp chất được sử dụng để hiệu chỉnh thang m/z chính xác trong HRMS.
- 3.12 SDS (Soxhlet/Dean-Stark Extractor):** Thiết bị chiết Soxhlet/Dean-Stark, được sử dụng để chiết các mẫu rắn và bán rắn.
- 3.13 SICP (Selected ion current profile):** Sắc đồ dòng ion chọn lọc. Sắc đồ được ghi tại các tín hiệu tại giá trị m/z chính xác
- 3.14 TCDD: Tetracodibenzo-p-dioxin**
- 3.15 TCDF: Tetracodibenzo-furan.**

## 4 Tóm tắt phương pháp

### 4.1 Xử lý mẫu

Xử lý mẫu bao gồm 3 bước chính là chiết mẫu, làm giàu và làm sạch mẫu. Mẫu sau khi được làm khô và nghiền đến kích thước phù hợp sẽ được chiết Soxhlet với dung môi hoặc phân hủy bằng HCl và chiết lỏng - rắn. Trước khi chiết, bổ sung dung dịch chuẩn đánh dấu vào mẫu để đánh giá hiệu suất thu hồi của quá trình chiết. Sau khi chiết, thêm vào dịch chiết dung dịch chuẩn làm sạch  $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD để đánh giá hiệu quả của quá trình làm sạch. Quá trình làm sạch mẫu có thể bao gồm việc xử lý mẫu bằng axit, bazơ, muối, silicagel, nhôm oxit và than hoạt tính.

### 4.2 Phân tích trên máy sắc ký khối phổ (GC-MS)

Sau khi làm sạch, cô cạn dịch chiết cho đến gần khô. Cho vào dịch chiết chất nội chuẩn trước khi phân tích trên GC, một thể tích dịch chiết nhất định sẽ được bơm vào máy sắc ký khí. Các chất phân tích sẽ được tách và phát hiện bằng thiết bị sắc ký khí - khối phổ. Hai mảnh ion m/z sẽ được ghi cho mỗi chất phân tích.

Các PCDD/PCDF được nhận biết bằng cách so sánh thời gian lưu trong sắc ký khí và tỷ số cường độ ion của hai m/z chính xác có thời gian lưu tương ứng của chất chuẩn kiểm tra và tỷ số cường độ ion của hai m/z chính xác thu được hay dựa trên lý thuyết của các chất chuẩn kiểm tra. Các đồng phân hoặc đồng loại không có clo thế ở vị trí 2,3,7,8 được nhận biết khi thời gian lưu và tỷ số cường độ ion trùng với các giới hạn được định rõ từ trước. Đặc trưng đồng loại cho 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF

## TCVN 10883:2016

sẽ được xác định khi sử dụng cột GC, có thể tách được những đồng loại này ra khỏi các đồng phân tetra khác.

### 4.3 Tính toán kết quả

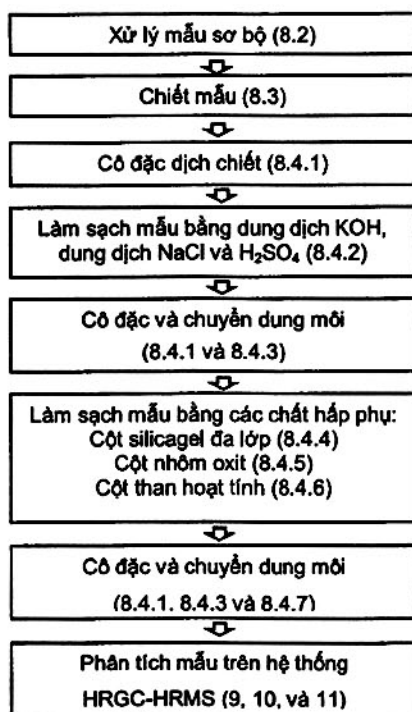
Phân tích định lượng được thực hiện bằng cách sử dụng các điện tích pic của sắc đồ dòng ion chọn lọc (SICP) theo một trong 3 cách sau:

Đối với 15 PCDD/PCDF có clo thế ở vị trí 2,3,7,8 có chất chuẩn đánh dấu tương ứng (Bảng A.1), hệ thống GC/MS được hiệu chuẩn, nồng độ của mỗi hợp chất được xác định bằng cách sử dụng pha loãng đồng vị.

Đối với 1,2,3,7,8,9-HxCDD, OCDF và các hợp chất đánh dấu, hệ thống GC/MS được hiệu chuẩn, nồng độ của mỗi hợp chất được xác định bằng cách sử dụng nội chuẩn.

Đối với đồng phân không có clo thế ở vị trí 2,3,7,8 và tất cả đồng phân có cùng mức clo hóa (ví dụ tổng TCDD), nồng độ được xác định bằng sử dụng hệ số đáp ứng từ đường chuẩn các PCDD/PCDF có cùng mức clo hóa.

4.4 Chất lượng của phép phân tích được đảm bảo thông qua đường chuẩn tái lập và các phép kiểm tra quá trình chiết, làm sạch và hệ thống GC/MS. Quy trình phân tích xem Hình 1.



Hình 1 – Sơ đồ khối quy trình phân tích PCDD/PCDF trong đất và trầm tích bằng thiết bị HRGC/HRMS

## 5 Các chất nhiễm bẩn và cản trở

### 5.1 Khái quát

Trong quá trình phân tích siêu vi lượng (cỡ ng/kg) các chất PCDD/PCDF trong đối tượng môi trường cần phải kiểm soát sự nhiễm bẩn và loại bỏ các chất cản trở vì sự có mặt của các chất này trong dung dịch phân tích sẽ làm cho tín hiệu của đường nền cao và phức tạp, cản trở việc phát hiện và định lượng chất phân tích. Các mục từ 5.2 đến 5.10 sau đây đưa ra các nguồn gây nhiễm bẩn mẫu và cách loại bỏ các chất cản trở.

**5.2** Dung môi, hóa chất, dụng cụ thủy tinh và dụng cụ xử lý mẫu có thể chứa những chất cản trở làm cho tín hiệu của đường nền dâng cao gây ra sai số cho phép phân tích. Cần phải lựa chọn các hóa chất có độ tinh khiết đạt yêu cầu và tinh chế dung môi bằng cách chưng cất lại trong hệ dụng cụ thủy tinh. Khi cần thiết, hoá chất và dụng cụ phải được làm sạch bằng cách chiết hay tráng rửa với dung môi.

**5.3** Làm sạch dụng cụ thủy tinh là rất quan trọng, vì dụng cụ thủy tinh không chỉ làm nhiễm bẩn mẫu mà còn có thể lấy đi chất cần phân tích do quá trình hấp phụ trên bề mặt thủy tinh.

**5.4** Dụng cụ thủy tinh nên được tráng rửa với dung môi và rửa bằng dung dịch chất tẩy rửa càng sớm càng tốt sau khi sử dụng. Rung siêu âm dụng cụ thủy tinh trong dung dịch chất tẩy rửa khoảng 30 s sẽ giúp dễ làm sạch chúng. Các van, khoá bằng teflon cần phải được tháo ra khỏi dụng cụ thủy tinh, phiếu chiết trước khi rửa bằng chất tẩy rửa.

**5.5** Sau khi rửa bằng dung dịch chất tẩy rửa, nên tráng rửa dụng cụ thủy tinh ngay lập tức, trước tiên với metanol, sau đó với nước nóng. Rửa bằng nước máy sau khi rửa metanol một lần nữa, sau đó là axeton và cuối cùng là diclometan.

**5.6** Không nên nung thủy tinh đã sử dụng trong lò. Việc nung có thể cản khi gặp phải mẫu quá bẩn nhưng việc này nên hết sức hạn chế. Việc nung dụng cụ thủy tinh nhiều lần có thể tạo ra những vị trí hoạt động trên bề mặt thủy tinh hấp phụ bất thuận nghịch PCDD/PCDF.

**5.7** Ngay trước khi sử dụng, thiết bị Soxhlet nên được làm sạch bằng cách chiết với toluen trong khoảng 3 h. Phiếu chiết nên được lắc với diclometan/toluen (80/20,v/v) trong hai phút, tháo bỏ, và sau đó lắc với diclometan tinh khiết trong 2 min.

**5.8** Tất cả vật liệu sử dụng trong quá trình phân tích phải được chứng minh là không bị nhiễm bẩn bằng cách chạy mẫu trắng với nền mẫu đối chứng từ đầu và cùng mỗi mẻ phân tích mẫu trong thời gian 12 h, tối đa 20 mẫu.

**5.8.1** Nền mẫu đối chứng phải được mô phỏng càng giống với nền mẫu thật càng tốt. Một cách lý tưởng, nền mẫu đối chứng không được chứa PCDD/PCDF ở hàm lượng có thể phát hiện, nhưng phải chứa những tạp chất ở nồng độ nhất định có thể tìm thấy trong mẫu phân tích.

**5.8.2** Khi không có nền mẫu đối chứng giống với nền mẫu thật, có thể lấy cát thạch anh trắng sử dụng để mô phỏng nền mẫu trầm tích.

5.9 Các tạp chất được chiết cùng với chất phân tích từ mẫu cho thấy sự ảnh hưởng đáng kể phụ thuộc vào sự phức tạp của vị trí lấy mẫu. Hợp chất cản trở có thể phát hiện ở mức nồng độ cao hơn nồng độ PCDD/PCDF. Những chất cản trở thường gặp có thể kể ra như polyclo biphenyl (PCBs), polymethoxy biphenyl (PMBs), hydroxydiphenyl ether, benzylphenyl ether, hợp chất thơm đa vòng (PAHs) và hóa chất bảo vệ thực vật. Vì PCDD/PCDF tồn tại trong mẫu ở hàm lượng rất thấp nên để có thể phân tích được các chỉ tiêu PCDD/PCDF bằng phương pháp này, việc loại bỏ các chất ảnh hưởng là rất cần thiết. Các bước làm sạch đưa ra tại 8.4 có thể áp dụng để làm giảm hay loại bỏ các chất ảnh hưởng và do đó cho phép xác định được PCDD/PCDF chính xác với mức nồng độ được chỉ ra trong Bảng 1.

5.9 Mỗi dụng cụ thủy tinh dùng lại nên được đánh dấu cho từng loại mẫu riêng. Điều này giúp phòng thí nghiệm trong việc theo dõi nguồn nhiễm bẩn có thể xảy ra đối với từng loại mẫu cụ thể. Dụng cụ thủy tinh dùng cho các mẫu có hàm lượng chất phân tích cao cần được đánh dấu để làm sạch kĩ hơn, và quyết định khi nào nên bỏ dụng cụ thủy tinh đó đi.

**Bảng 1 – Chất tham khảo thời gian lưu và định lượng, thời gian lưu tương đối và mức tối thiểu cho các PCDD/PCDF**

PCDD/PCDF	Chất tham khảo thời gian lưu và định lượng	Thời gian lưu tương đối	Mức tối thiểu <sup>1</sup>	
			Mẫu (ng/kg;ppt)	Dịch chiết (pg/μL;ppb)
<b>Các hợp chất sử dụng chất nội chuẩn <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4-TCDD</b>				
2,3,7,8-TCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	0,999–1,003	1	0,5
2,3,7,8-TCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD	0,999–1,002	1	0,5
1,2,3,7,8-PeCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	0,999–1,002	5	2,5
2,3,4,7,8-PeCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	0,999–1,002	5	2,5
1,2,3,7,8-PeCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	0,999–1,002	5	2,5
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	0,923–1,103	5	2,5
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	0,976–1,043		
<sup>34</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	0,989–1,052		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	1,000–1,425		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	1,011–1,526		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	1,000–1,567		
<b>Các hợp chất sử dụng chất nội chuẩn <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,7,8,9-HxCDD</b>				
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,999–1,001	5	2,5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,997–1,005	5	2,5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,999–1,001	5	2,5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8,-HxCDF	0,999–1,001	5	2,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,999–1,001	5	2,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8,-HxCDD	0,998–1,004	5	2,5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	— <sup>1</sup>	1,000–1,019	5	2,5

Bảng 1 – (kết thúc)

PCDD/PCDF	Chất tham khảo thời gian lưu và định lượng	Thời gian lưu tương đối	Mức tối thiểu <sup>1</sup>	
			Mẫu (ng/kg;ppt)	Dịch chiết (pg/μL;ppb)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,999–1,001	5	2,5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,999–1,001	5	2,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,999–1,001	5	2,5
OCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	0,999–1,008	10	5,0
OCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	0,999–1,001	10	5,0
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,944–0,970		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,949–0,975		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,977–1,047		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,959–1,021		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,977–1,000		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,981–1,003		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,043–1,085		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,057–1,151		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,086–1,110		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,032–1,311		

<sup>1</sup> Chất tham khảo thời gian lưu cho 1,2,3,7,8,9-HxCDD là <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD được định lượng bằng cách sử dụng đáp ứng trung bình của <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,7,8-HxCDD và <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,6,7,8-HxCDD.

## 6 Thuốc thử và dung dịch chuẩn

### 6.1 Hóa chất điều chỉnh pH và chiết rửa mẫu

6.1.1 Kali hydroxit: Hòa tan 20 g KOH (tinh khiết cấp thuốc thử) trong 100 mL nước thuốc thử.

6.1.2 Axit sulfuric: tinh khiết thuốc thử (tỉ trọng 1,84).

6.1.3 Natri clorua: tinh khiết thuốc thử, chuẩn bị dung dịch 5 % (w/v), trong nước thuốc thử.

### 6.2 Hóa chất loại nước và đuổi dung môi

6.2.1 Làm khô dung dịch: natri sunfat, tinh khiết thuốc thử, dạng hạt, khan, rửa bằng diclometan (20 mL/g), nung ở 400 °C trong ít nhất 1 h, để nguội trong bình hút ẩm, giữ trong chai thủy tinh sạch có nắp vụn để ngăn ẩm. Nếu sau khi nung natri sunfat có màu xám (do sự xuất hiện của carbon trong nền

## **TCVN 10883:2016**

tinh thể) thì phải bỏ và chuẩn bị một mẻ natri sunfat khác. Cũng có thể chuẩn bị natri sunfat bằng cách chiết với diclometan và nung ở nhiệt độ thấp hơn.

### **6.2.2 Khí nitơ tinh khiết.**

## **6.3 Hóa chất để chiết mẫu**

**6.3.1 Dung môi:** axeton, toluen, xyclohexan, hexan, metanol, diclometan và nonan, được cất trong các thiết bị thủy tinh, độ tinh khiết thuộc trừ sâu, được chứng nhận không có các chất cản trở.

**6.3.2 Cát thạch anh trắng:** kích thước 60/70 mesh, dùng cho thiết bị chiết Soxhlet/Dean Stark. Nung ở 450 °C trong ít nhất 4 h.

## **6.4 Chất hấp phụ để làm sạch mẫu**

### **6.4.1 Silicagel**

**6.4.1.1 Silicagel hoạt hóa:** kích thước hạt 100 mesh đến 200 mesh, rửa với diclometan, nung ở 180 °C trong ít nhất 1 h, để nguội trong bình hút ẩm, giữ trong chai thủy tinh sạch có nắp vặn để ngăn ẩm.

**6.4.1.2 Silicagel tẩm axit (30 % w/w):** trộn kỹ 44 g axit sunfuric đặc với 100 g silica gel hoạt hóa trong một bình chứa sạch. Dùng que khuấy, khuấy cho đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất. Giữ trong chai có nắp vặn lót teflon.

**6.4.1.3 Silicagel tẩm kiềm:** trộn kỹ 30 g natri hydroxit 1 N với 100 g silicagel hoạt hóa trong một bình chứa sạch. Dùng que khuấy khuấy đều cho đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất. Giữ trong chai nắp vặn lót teflon.

### **6.4.1.4 Kali silicat**

**6.4.1.4.1 Hòa tan** 56 g kali hydroxit trong 300 mL methanol trong một bình cầu đáy bằng dung tích 750 ml - 1000 mL.

**6.4.1.4.2 Thêm** 100 g silica gel và một thanh khuấy, và khuấy trên một đĩa nóng ở 60 °C đến 70 °C trong 1 h đến 2 h.

**6.4.1.4.3 Gạn** chất lỏng và rửa kali silicat hai lần, mỗi lần với 100 mL metanol, sau đó rửa tiếp bằng 100 mL diclometan.

**6.4.1.4.4 Trải** đều kali silicat trên giấy nhôm đã được tráng bằng dung môi và làm khô trong 2 h đến 4 h trong tủ hút.

**6.4.1.4.5 Hoạt** hóa qua đêm ở nhiệt độ từ 200 °C đến 250 °C.

**6.4.2 Nhôm oxit:** hai loại nhôm oxit có tính axit và nhôm oxit có tính bazơ đều có thể được sử dụng để làm sạch dịch chiết mẫu và phải đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật về độ thu hồi của các hợp chất đánh dấu đã được đề cập trong 6.3. Phải sử dụng cùng một loại nhôm oxit cho tất cả các mẫu, bao gồm cả những mẫu đánh giá độ thu hồi và độ chụm.

**6.4.2.1 Nhôm oxit có tính axit:** Hoạt hóa bằng cách nung nóng tới 130 °C trong ít nhất 12 h.

**6.4.2.2** Nhôm oxit có tính bazơ: Hoạt hóa bằng cách nung nóng tới 600 °C trong ít nhất 24 h. Ngoài ra, còn có thể hoạt hóa bằng cách nung nóng trong một lò ống ở 650 °C đến 700 °C dưới dòng không khí 400 ml/min. Không hoạt hóa ở nhiệt độ trên 700 °C, vì điều này có thể dẫn đến làm giảm dung lượng hấp phụ của nhôm oxit. Giữ ở 130 °C trong bình kín. Sử dụng trong vòng năm ngày kể từ ngày nung.

### **6.4.3** Than hoạt tính

**6.4.3.1** Than hoạt tính: Carbpak C (Supelco 1-0258 hoặc tương đương).

**6.4.3.2** Chất trợ lọc: Cellite 545 (Supelco 2-0199 hoặc tương đương).

**6.4.3.3** Trộn kỹ 9 g Carbpak C và 41 g Celite 545 để tạo ra hỗn hợp có tỉ lệ 18 % w/w. Hoạt hóa hỗn hợp ở 130 °C trong ít nhất 6 h. Giữ trong bình hút ẩm.

**6.4.4** Cột đa lớp: nhồi cột ở 6.4.2.3 theo thứ tự từ dưới lên trên: 1 g silicagel (6.4.1.1), 4 g silicagel tẩm kiềm (6.4.1.3), 1 g silicagel (6.4.1.1), 8 g silicagel tẩm axit (6.4.1.2), 2 g silicagel (6.4.1.1) và 4 g natri sunfat khan (6.2.1). Dung môi sử dụng để nhồi cột là hexan.

**6.5** **Nền mẫu đối chứng:** Nền mẫu đối chứng đảm bảo trong đó không phát hiện được PCDD/PCDF và các hợp chất cản trở bằng phương pháp này.

**6.5.1** Nền mẫu đối chứng có tỉ lệ chất rắn cao: Cát hoặc vật liệu tương tự. Chuẩn bị bằng cách chiết với diclometan và/hoặc nung ở 450 °C trong ít nhất 4 h.

**6.5.2** Các nền mẫu khác: phương pháp này có thể được kiểm tra trên bất kì nền mẫu đối chứng nào bằng các thử nghiệm tại 8.2. Nền mẫu lý tưởng phải không có các PCDD/PCDF, nếu không thì mức nền của các PCDD/PCDF trong nền mẫu không được vượt quá 3 lần mức thấp nhất đưa ra trong Bảng A.2. Nếu các PCDD/PCDF có mặt trong nền mẫu đối chứng ở mức nền thấp thì mức thêm chuẩn các chất phân tích được sử dụng tại 8.2 phải được tăng lên để cho tỷ lệ thêm đối với mức nền nằm trong khoảng từ 1:1 đến 5:1.

**6.6** **Dung dịch chuẩn:** Cần mua các dung dịch hoặc hỗn hợp có chứng nhận về độ tinh khiết, nồng độ, và độ tin cậy hoặc chuẩn bị từ các vật liệu có độ tinh khiết và thành phần đã biết. Nếu độ tinh khiết hóa học lớn hơn hoặc bằng 98 % thì lượng cân sẽ không cần hiệu chỉnh lại khi tính nồng độ của chất chuẩn. Khi chưa sử dụng, chất chuẩn phải được lưu giữ ở chỗ tối ở nhiệt độ phòng trong lọ có nắp vận lót lớp teflon và phải đánh dấu mức dung dịch có trong lọ để có thể phát hiện sự mất dung dịch do bay hơi. Nếu dung môi bị bay hơi thì dung dịch phải được thay thế.

### **6.7** Các dung dịch gốc

**6.7.1** Chuẩn bị: Chuẩn bị trong nonan theo từng bước dưới đây hoặc mua các dung dịch loãng hơn.

**6.7.2** Hòa tan một lượng phù hợp chất đối chứng thử nghiệm trong dung môi. Ví dụ, cân khoảng 1 mg đến 2 mg 2,3,7,8-TCDD chính xác đến ba chữ số trong 1 bình định mức 10 mL có nút nhám rồi

## **TCVN 10883:2016**

định mức đến vạch mức bằng nonan. Sau khi TCDD tan hoàn toàn chuyển dung dịch vào lọ sạch 15 mL có nắp lót teflon.

**6.7.3** Kiểm tra các dấu hiệu của sự phân hủy các dung dịch chuẩn gốc trước khi chuẩn bị các dung dịch chuẩn để đảm bảo dụng đường chuẩn và các dung dịch chuẩn hóa khác. Các chuẩn đối chứng có thể được sử dụng để xác định độ chụm của các dung dịch dùng để dụng đường chuẩn mà hóa chất mua được từ các hãng hóa chất khác nhau.

### **6.8 Dung dịch gốc PAR**

**6.6.1** Tất cả các PCDD/PCDF: Dùng các dung dịch ở 6.7, chuẩn bị dung dịch gốc PAR có chứa các PCDD/PCDF ở những nồng độ ghi tại Bảng 2. Dung dịch này khi pha loãng dung dịch sẽ trở thành PAR (6.13).

**6.6.2** Nếu chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF thì chuẩn bị dung dịch gốc PAR chỉ chứa hai hợp chất này.

### **6.9 Dung dịch chuẩn chất đánh dấu**

**6.9.1** Tất cả các PCDD/PCDF: Từ dung dịch gốc hoặc từ hỗn hợp mua sẵn, chuẩn bị dung dịch có chứa các chất đánh dấu trong nonan theo nồng độ chỉ ra ở Bảng 2. Những dung dịch này được pha loãng bằng axeton trước khi dùng (6.9.3).

**6.9.2** Nếu chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF thì chuẩn bị các dung dịch chỉ chứa hai hợp chất này. Dung dịch này được pha loãng bằng axeton trước khi dùng (6.9.3).

**6.9.3** Pha loãng một thể tích phù hợp dung dịch chất đánh dấu (xem 6.9.1 hoặc 6.9.2) theo hệ số là 1:50 bằng axeton để chuẩn bị dung dịch thêm chuẩn. Mỗi mẫu cần thêm chuẩn 1 mL dung dịch loãng. Chỉ nên chuẩn bị lượng dung dịch đủ để sử dụng trong một ngày.

**6.10 Dung dịch chuẩn đánh giá quá trình làm sạch:** Chuẩn bị dung dịch  $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD trong nonan theo nồng độ ở Bảng 2. Dung dịch chuẩn này sẽ được thêm vào tất cả các dịch chiết trước khi làm sạch để đánh giá hiệu quả quá trình làm sạch.

### **6.11 Chất nội chuẩn**

**6.11.1** Để xác định tất cả các chất PCDD/PCDF: Chuẩn bị dung dịch nội chuẩn  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD và  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD trong nonan theo nồng độ ghi ở Bảng 2.

**6.11.2** Nếu chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF thì chuẩn bị dung dịch nội chuẩn chỉ chứa  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD.



**Bảng 2 – Nồng độ các dung dịch chuẩn gốc, dung dịch chuẩn để thêm chuẩn chứa PCDD/PCDF và các hợp chất đánh dấu đồng vị**

PCDD/PCDF	Dung dịch gốc hợp chất đánh dấu đồng vị <sup>1</sup> (ng/mL)	Dung dịch hợp chất đánh dấu đồng vị để thêm chuẩn <sup>2</sup> (ng/mL)	Dung dịch gốc PAR <sup>3</sup> (ng/mL)	Dung dịch PAR để thêm chuẩn <sup>4</sup> (ng/mL)
2,3,7,8-TCDD	—	—	40	0,8
2,3,7,8-TCDF	—	—	40	0,8
1,2,3,7,8-PeCDD	—	—	200	4
1,2,3,7,8-PeCDF	—	—	200	4
2,3,4,7,8-PeCDF	—	—	200	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	—	—	200	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	—	—	200	4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	—	—	200	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	—	—	200	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	—	—	200	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	—	—	200	4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	—	—	200	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	—	—	200	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	—	—	200	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	—	—	200	4
OCDD	—	—	400	8
OCDF	—	—	400	8
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	2	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	200	4	—	—
<b>Chất chuẩn làm sạch<sup>5</sup></b>				
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	0,8			
<b>Chất nội chuẩn<sup>6</sup></b>				
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	200			
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	200			

<sup>1</sup> 6.9 – chuẩn bị trong nonan và pha loãng để chuẩn bị dung dịch thêm chuẩn  
<sup>2</sup> 6.9.3 – chuẩn bị hàng ngày trong axeton từ dung dịch gốc.  
<sup>3</sup> 6.8 – chuẩn bị trong nonan và pha loãng để chuẩn bị dung dịch thêm chuẩn.  
<sup>4</sup> 6.13 – chuẩn bị hàng ngày trong axeton từ dung dịch gốc.  
<sup>5</sup> 6.10 – được chuẩn bị trong nonan và thêm chuẩn vào dịch chiết trước khi làm sạch.  
<sup>6</sup> 6.11 – chuẩn bị dung dịch nội chuẩn trong nonan và thêm vào dịch chiết cô đặc trước khi phân tích bằng GC (9.2).

6.12 Các dung dịch chuẩn để dựng đường chuẩn (CS1 đến CS5): Sử dụng các dung dịch đã chuẩn bị ở 6.8 đến 6.11 để chuẩn bị 5 dung dịch chuẩn trong nonan, cụ thể xem Bảng 3. Những dung dịch này được dùng để tìm hàm số biểu diễn sự phụ thuộc của sự đáp ứng tương đối (chất đánh dấu với chất chuẩn thường) và hệ số đáp ứng vào nồng độ chất phân tích. Dung dịch chuẩn CS3 được sử dụng để hiệu chuẩn lại đường chuẩn (VER). Nếu chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF thì chuẩn bị các dung dịch chuẩn tương ứng với các chất này.

**Bảng 3 – Nồng độ của các PCDD/PCDF trong đường chuẩn và dung dịch hiệu chuẩn đường chuẩn**

PCDD/PCDF	CS1 (ng/mL)	CS2 (ng/mL)	CS3 (ng/mL)	CS4 (ng/mL)	CS5 (ng/mL)
2,3,7,8-TCDD	0,5	2	10	40	200
2,3,7,8-TCDF	0,5	2	10	40	200
1,2,3,7,8-PeCDD	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8-PeCDF	2,5	10	50	200	1000
2,3,4,7,8-PeCDF	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,5	10	50	200	1000
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,5	10	50	200	1000
OCDD	5,0	20	100	400	2000
OCDF	5,0	20	100	400	2000
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	200	200	200	200	200
<b>Chất chuẩn làm sạch</b>					
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	0,5	2	10	40	200
<b>Chất nội chuẩn</b>					
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100

**6.13 Mẫu chuẩn đánh giá độ chụm và độ thu hồi (PAR):** Được sử dụng để đánh giá độ chụm và độ thu hồi ban đầu (11.3) và lần phân tích đang thực hiện (9.6). Pha loãng 10 µL dung dịch chuẩn đánh giá độ chụm và độ thu hồi (6.9.1 hoặc 6.9.2) đến 2,0 mL bằng axeton cho mỗi nền mẫu và mỗi mẻ mẫu. Cần 1 mL các dung dịch chuẩn này cho mẫu trắng và mẫu OPR cho từng nền mẫu trong mỗi mẻ phân tích.

**6.14 Dung dịch xác định cửa sổ thời gian lưu sắc kí khí và chuẩn kiểm tra đồng phân đặc trưng:** được dùng để xác định thời điểm bắt đầu và kết thúc của pic sắc kí đối với các đồng phân dioxin và furan và để chứng minh đặc trưng đồng phân của cột GC để xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF. Chuẩn này phải chứa các hợp chất được ghi tại Bảng 3 (CIL EDF-4006, hoặc tương đương) ở mức thấp nhất. Không cần thiết phải theo dõi cửa sổ thời gian lưu của các hợp chất nếu chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF. Trong trường hợp này, có thể sử dụng chuẩn kiểm tra đặc trưng đồng phân chứa hầu hết các đồng phân được rửa giải rất gần nhau như đã liệt kê tại Bảng 4 (CIL EDF-4033, hoặc tương đương).

**Bảng 4 – Dung dịch xác định cửa sổ thời gian lưu sắc kí khí và chuẩn kiểm tra đặc trưng đồng phân**

<b>Dung dịch xác định cửa sổ thời gian lưu sắc kí khí đối với cột DB-5</b>		
<b>CDD/CDF</b>	<b>Rửa giải đầu tiên</b>	<b>Rửa giải cuối cùng</b>
TCDF	1,3,6,8-	1,2,8,9-
TCDD	1,3,6,8-	1,2,8,9-
PeCDF	1,3,4,6,8-	1,2,3,8,9-
PeCDD	1,2,4,7,9-	1,2,3,8,9-
HxCDF	1,2,3,4,6,8-	1,2,3,4,8,9-
HxCDD	1,2,4,6,7,9-	1,2,3,4,6,7-
HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-	1,2,3,4,7,8,9-
HpCDD	1,2,3,4,6,7,9-	1,2,3,4,6,7,8-
<b>Chuẩn kiểm tra đặc trưng TCDD đối với cột DB-5</b> 1,2,3,7 và 1,2,3,8-TCDD 2,3,7,8-TCDD 1,2,3,9-TCDD <b>Chuẩn kiểm tra đặc trưng đồng phân TCDF đối với cột DB-225</b> 2,3,4,7-TCDF 2,3,7,8-TCDF 1,2,3,9-TCDD		

**6.15 Mẫu kiểm soát chất lượng (Mẫu QC):** Mẫu QC cần phải có nguồn gốc độc lập với các dung dịch hiệu chuẩn. Tốt nhất mẫu kiểm tra QC là mẫu đối chứng đã được chứng nhận (CRM) có chứa PCDD/PCDF ở nồng độ đã biết trong nền mẫu tương tự như nền mẫu thử nghiệm.

## **TCVN 10883:2016**

**6.16 Độ ổn định của các dung dịch:** Các dung dịch chuẩn dùng để định lượng (6.6 đến 6.12) cần được phân tích kiểm tra định kỳ và cần được đánh giá bằng các chuẩn đối chứng (6.7) trước khi dùng tiếp.

## **7 Thiết bị và dụng cụ**

**7.1 Thiết bị làm sạch dụng cụ thủy tinh:** Bồn rửa trong phòng thí nghiệm với tủ hút phía trên.

### **7.2 Thiết bị để chuẩn bị mẫu**

**7.2.1 Tủ hút:** một tủ hút có kích thước phù hợp đủ để chứa các thiết bị cho việc chuẩn bị mẫu được liệt kê dưới đây.

**7.2.2 Găng tay (tùy chọn).**

**7.2.3 Dụng cụ nghiền mẫu (tùy chọn)**

**7.2.4 Thiết bị xác định độ ẩm**

**7.2.4.1 Tủ sấy:** có khả năng duy trì nhiệt độ  $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**7.2.4.2 Bình hút ẩm.**

**7.2.5 Cân**

**7.2.5.1 Cân phân tích:** Độ chính xác đến 0,1 mg.

**7.2.5.2 Cân kỹ thuật:** Độ chính xác đến 10 mg.

### **7.3 Thiết bị chiết Soxhlet/Dean-Stark**

**7.3.1 Bộ chiết Soxhlet:** đường kính trong 50 mm, dung tích 200 mL, bình cầu đáy tròn 500 mL hoặc bình cầu đáy bằng 300 mL.

**7.3.2 Ống giấy đựng mẫu:** kích thước 43 mm×123 mm, dùng cho bộ chiết Soxhlet.

**7.3.3 Bẫy ẩm:** Bộ Dean Stark hoặc Barret có khóa teflon, để lắp vào bộ chiết Soxhlet.

**7.3.4 Bếp điện:** dạng bán cầu, phù hợp cho bình đáy tròn 500 mL.

### **7.4 Thiết bị làm sạch**

**7.4.1 Pipet**

**7.4.1.1 Pipet Pasteur:** dùng 1 lần, dài 150 mm, đường kính trong 5 mm.

**7.4.1.2 Pipet huyết thanh:** dùng 1 lần, 10 mL, đường kính trong 6 mm.

**7.4.2 Các cột sắc ký bằng thủy tinh**

**7.4.2.1 Cột có chiều dài 150 mm, đường kính trong 8 mm, có lớp lót bằng sợi thủy tinh hoặc bông thủy tinh và bình chứa dung môi 250 mL.**

**7.4.2.2 Cột có chiều dài 200 mm, đường kính trong 15 mm, có lớp lót bằng sợi thủy tinh hoặc bông thủy tinh và bình chứa dung môi 250 mL.**

**7.4.2.3** Cột có chiều dài 300 mm, đường kính trong 25 mm, với bình chứa dung môi 300 mL và khóa bằng thủy tinh hoặc teflon.

**7.5** Lò sấy: có khả năng duy trì liên tục nhiệt độ ( $\pm 5$  °C) trong khoảng từ 105 °C đến 250 °C.

## **7.6 Thiết bị cô đuổi dung môi**

**7.6.1** Thiết bị cô quay có trang bị bể nước điều nhiệt.

**7.6.1.1** Nguồn chân không cho máy cô quay được trang bị với van ngắt ở máy cô quay và đồng hồ đo chân không.

**7.6.1.2** Dùng máy bơm tuần hoàn và bộ làm lạnh, vì sử dụng nước để làm mát thiết bị cô quay sẽ lãng phí một lượng lớn nước và có thể dẫn tới hoạt động không hiệu quả khi nhiệt độ nước và áp suất khác nhau.

**7.6.1.3** Bình cầu đáy tròn 100 mL, 500 mL và lớn hơn, với cổ nối phù hợp với thiết bị cô quay.

**7.6.2** Thiết bị cô đặc Kuderna-Danish (K-D)

**7.6.2.1** Ống cô: 10 mL, có chia độ, đã được hiệu chuẩn. Nút thủy tinh mài (kích thước 19/22) dùng để ngăn sự bay hơi của dịch chiết.

**7.6.2.2** Bình bay hơi: 500 mL, nối với ống cô bằng bộ phận ghép nối.

**7.6.2.3** Cột Snyder: loại ba bóng lớn.

**7.6.2.4** Đá bọt

**7.6.2.4.1** Xi thủy tinh hoặc cacbua silic: kích thước khoảng 10/40 mesh, được chiết với diclometan và nung ở nhiệt độ 450 °C trong ít nhất 1 h.

**7.6.2.4.2** Teflon (tùy chọn): được chiết với diclometan.

**7.6.2.5** Bể nước điều nhiệt: với nắp vòng đồng tâm có khả năng duy trì nhiệt độ trong khoảng  $\pm 2$  °C, được đặt trong tủ hút.

**7.6.3** Thiết bị thổi nito: được trang bị bể nước điều nhiệt, kiểm soát nhiệt độ trong khoảng 30 °C đến 60 °C, đặt trong tủ hút.

**7.6.4** Lọ đựng mẫu

**7.6.4.1** Lọ thủy tinh màu hổ phách, từ 2 mL đến 5 mL, có nắp vặn lót teflon.

**7.6.4.2** Lọ thủy tinh 0,3 mL, hình nón, có nắp vặn lót teflon hoặc nút đậy.

**7.7** Hệ thống sắc ký khí: Chọn chế độ bơm mẫu không chia dòng hoặc có cổng bơm mẫu liền cột đối với cột mao quản, chương trình nhiệt độ đẳng nhiệt, và đáp ứng các yêu cầu trong Điều 11.

**7.7.1** Cột sắc ký khí (GC) dùng cho các chất PCDD/PCDF và đặc hiệu cho đồng loại 2,3,7,8-TCDD: Cột mao quản silica nung chảy pha liên kết, thành phần pha tĩnh 5 % phenyl, 94 % methyl, 1 % vinyl silicon, có kích thước: chiều dài ( $60 \pm 5$ ) m, đường kính trong ( $0,32 \pm 0,02$ ) mm; bề dày lớp phim 0,25  $\mu$ m.

## TCVN 10883:2016

**7.7.2** Cột sắc ký khí (GC) dùng cho các chất PCDD/PCDF và đặc hiệu cho đồng loại 2,3,7,8-TCDF: Cột mao quản silica nung chảy pha liên kết có kích thước: chiều dài (30 ± 5) m, đường kính trong (0,32 ± 0,02) mm.

**7.8** Bộ phận khối phổ: ion hóa và đập electron từ 28 eV đến 40 eV, phải có khả năng ghi lặp lại một cách chọn lọc tối thiểu 12 mảnh m/z chính xác ở độ phân giải cao (≥ 10000) trong khoảng thời gian xấp xỉ 1 s, và phải đáp ứng tất cả các chi tiết kĩ thuật nêu tại Điều 9.

**7.9** Bộ phận ghép nối GC/MS: bộ phận khối phổ phải kết nối với hệ thống sắc ký khí sao cho đầu ra của cột mao quản giới hạn trong 1 cm của nguồn ion nhưng không cản trở electron hoặc chùm ion.

**7.10** Hệ thống dữ liệu: bộ phận có khả năng thu nhận, ghi và lưu trữ dữ liệu khối phổ.

## 8 Quy trình xử lý mẫu

### 8.1 Khái quát

Quy trình xử lý mẫu cho phân tích PCDD/PCDF trong mẫu đất, trầm tích bằng phương pháp GC/MS bao gồm 3 bước cơ bản là xử lý mẫu sơ bộ, tách chiết, làm sạch dịch chiết và các bước cô đặc mẫu. Mục đích của quy trình xử lý mẫu là tách được triệt để các chất phân tích ra khỏi nền mẫu, loại bỏ các chất ảnh hưởng bị chiết cùng với chất phân tích, cô đặc mẫu để giảm giới hạn phát hiện. Các mục từ 8.2 đến 8.4 sau đây đưa ra các bước cụ thể của quy trình xử lý mẫu.

**8.2** Xử lý mẫu sơ bộ: Mẫu đất, trầm tích sau khi thu thập sẽ được bảo quản ở nhiệt độ dưới 4 °C và tránh ánh sáng cho đến khi xử lý. Mục đích của bước xử lý mẫu sơ bộ là đưa mẫu về dạng khô tuyệt đối, có kích thước hạt xác định và đồng nhất. Các kĩ thuật được sử dụng ở bước này là phơi hoặc sấy, kĩ thuật nghiền phù hợp và rây, cuối cùng là đồng nhất mẫu bằng cách trộn. Yêu cầu của bước này là không làm mất mát chất phân tích, không đưa thêm chất ảnh hưởng vào mẫu cũng như không gây ô nhiễm môi trường phòng thí nghiệm bởi bụi từ mẫu.

**8.2.1** Mẫu được phơi khô ở nhiệt độ phòng, hoặc làm khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 40 °C đến 50 °C.

**8.2.2** Các phương pháp nghiền, trộn, đồng nhất mẫu được trình bày sau đây.

**8.2.2.1** Nghiền, trộn và đồng nhất mẫu: mẫu có kích thước hạt > 1 mm cần được nghiền, đồng nhất, hoặc trộn. Các phương pháp làm giảm kích thước hạt đến < 1 mm còn phụ thuộc nền mẫu. Kích thước các hạt rắn có thể được giảm bằng cách nghiền bằng tay dùng cối và chày.

**8.2.2.2** Mỗi phương pháp làm giảm kích thước hạt đối với mỗi nền mẫu cần được kiểm chứng qua phép thử nghiệm tại 8.3 trước khi quy trình được ứng dụng thường xuyên.

**8.2.2.3** Các quy trình nghiền, đồng nhất, hoặc trộn được thực hiện trong hộp găng tay hoặc tủ hút khí để hạn chế sự ô nhiễm bụi trong môi trường phòng thí nghiệm.

**8.2.2.4** Mẫu đất, trầm tích có thể nghiền trong máy nghiền Wiley hoặc trong máy xay sinh tố. Trong một số trường hợp, cần sử dụng kĩ thuật nghiền lạnh bằng sự hỗ trợ của làm lạnh mẫu trong tủ lạnh,

dùng nước đá khô hoặc nitơ lỏng. Trong quá trình nghiền, nhiệt độ của mẫu không được vượt quá 50 °C. Khi nghiền mẫu trắng và các nền mẫu đối chứng phải sử dụng máy nghiền sạch.

**8.2.3** Một phần mẫu đất, trầm tích được dùng để xác định khối lượng khô tuyệt đối của mẫu. Cân chính xác khối lượng đĩa petri và khoảng 5 g mỗi mẫu, sấy đến khối lượng không đổi ở 105 °C trong tủ sấy, cân lại khối lượng sau khi sấy khô. Phần trăm khối lượng khô của mẫu được tính như sau:

$$\% \text{ khối lượng khô của mẫu} = \frac{\text{Khối lượng của mẫu sau khi sấy}}{\text{Khối lượng của mẫu trước khi sấy}} \times 100$$

**8.3 Tách chiết:** Mục đích của bước tách chiết là chuyển chất phân tích từ nền mẫu của nó vào dung môi hữu cơ hoặc hỗn hợp dung môi thích hợp. Có thể tiến hành chiết mẫu khô đã được đồng nhất tại 8.2 hoặc cũng có thể tiến hành chiết mẫu ướt sau khi trộn với Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> để làm khô. Kỹ thuật chiết được áp dụng là chiết soxhlet.

**8.3.1** Thêm 5 g silicagel kích thước hạt 100/200 mesh và 100 g cát thạch anh trắng vào ống đựng mẫu, rồi đặt vào bộ chiết soxhlet. Thêm từ 30 mL đến 40 mL toluen vào cột chiết soxhlet ở phía trên và từ 200 mL đến 250 mL toluen vào bình cầu phía dưới. Tiến hành chiết trong ít nhất 3 h để làm sạch hệ thống. Sau khi chiết, để nguội và rửa ống đựng mẫu bằng toluen và để khô trong không khí.

**8.3.2** Cân 10 g mẫu và chuyển vào ống đựng mẫu, trộn đều mẫu với lớp cát thạch anh bằng thìa kim loại sạch, nghiền nhỏ các hạt mẫu có kích thước lớn. Lắp lại bộ chiết soxhlet và thêm dung môi toluen mới vào bộ chiết với thể tích tương tự như 8.3.1. Tiến hành chiết hồi lưu mẫu trong khoảng thời gian từ 16 h đến 24 h.

**8.3.3** Cô đặc dịch chiết về khoảng 10 mL sử dụng thiết bị cô quay theo 8.4.1.

**8.4 Làm sạch và làm giàu mẫu:** Dịch chiết mẫu thu được sau bước chiết tách và cô đặc tiếp tục được làm sạch. Tùy thuộc và nền mẫu mà dịch chiết mẫu sẽ được xử lý bằng axit, kiềm, muối và các chất hấp phụ khác nhau như cột silicagel đã lớp, cột than hoạt tính và cột nhôm oxit.

**8.4.1** Cô đặc mẫu: Trước khi làm sạch, dung dịch chiết của các mẫu môi trường được cô đặc trên thiết bị cô quay đến thể tích khoảng 10 mL.

**8.4.1.1** Kiểm tra hoạt động của thiết bị cô quay theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Trước và sau khi hoạt động, rửa sạch toàn bộ sinh hàn bằng 100 mL axeton. Giữa các mẫu khác nhau, rửa ống dẫn dung môi ba lần, mỗi lần 5 mL đến 10 mL bằng dung môi hoà tan mẫu.

**8.4.1.2** Khi nhiệt độ bể điều nhiệt đạt 50 °C, lắp bình cầu có chứa dung dịch chiết vào thiết bị cô quay. Bật bơm hút chân không và làm giảm từ từ áp suất trong máy, điều chỉnh tốc độ quay. Nhấn nút hạ bình chứa mẫu xuống bể điều nhiệt. Điều chỉnh bơm hút chân không và tốc độ quay sao cho thời gian cô đuổi dung môi (khoảng 200 mL) đến thể tích cần thiết là 30 min đến 35 min. Tốc độ cô đuổi dung môi hợp lý khi dòng dung môi ngưng tụ chảy vào bình thu phải ổn định, không thấy xuất hiện bọt khí hoặc sôi trong bình chứa mẫu.

## **TCVN 10883:2016**

**8.4.1.3** Khi dung môi trong bình chứa mẫu còn khoảng 10 mL, nhấn nút nâng bình chứa mẫu khỏi bề điều nhiệt, ngừng quay và tắt bơm chân không, xả từ từ không khí qua sinh hàn.

**Chú ý:** Xả không khí phải làm từ từ, tránh để dung dịch chiết bắn lên bám vào thành bình và ống dẫn dung môi.

**8.4.2** Làm sạch bằng các dung dịch axit, muối và kiềm

**8.4.2.1** Dịch chiết mẫu sau khi cô đặc đến thể tích 10 mL, được chuyển vào phễu chiết 250 mL.

**8.4.2.2** Thêm 1 mL dung dịch chuẩn đánh giá quá trình làm sạch (6.10) vào dịch chiết mẫu.

**8.4.2.3** Thêm 50 mL dung dịch kali hidroxit (6.1.1) vào phễu chiết và lắc trong 2 min. Loại bỏ lớp nước phía dưới sau khi chất lỏng phân lớp rõ. Hạn chế thời gian tiếp xúc giữa dịch chiết mẫu và dung dịch kiềm để tránh sự phân hủy của các PCDD/PCDF. Lặp lại quá trình này cho đến khi lớp nước không còn màu. Số lần lắc với dung dịch KOH tối đa là 4 lần.

**8.4.2.4** Thêm 50 mL dung dịch natri clorua (6.1.3) vào phễu chiết và tiến hành lắc tương tự như bước xử lý với dung dịch KOH (xem 8.4.2.3). Loại bỏ lớp nước.

**8.4.2.5** Thêm 50 mL axit sunfuric (6.1.2) vào phễu chiết và tiến hành lắc tương tự như 8.4.2.3. Lặp lại quá trình này cho đến khi lớp axit không còn màu. Số lần lắc với axit sunfuric tối đa là 4 lần.

**8.4.2.6** Lặp lại bước xử lý với dung dịch natri clorua (8.4.2.4). Loại bỏ lớp nước.

**8.4.2.7** Làm khô dịch chiết bằng cách cho qua cột làm khô có chứa natri sunfat (6.2.1). Rửa phễu chiết bằng 30 mL đến 50 mL toluen và cho qua cột làm khô. Thu dịch chiết vào bình cầu và cô đặc dung dịch theo 8.4.1.

**8.4.3** Chuyển dung môi

**8.4.3.1** Dịch chiết trước khi được làm sạch sử dụng các loại chất hấp phụ như silica gel, than hoạt tính, nhôm oxit được chuyển sang dung môi hexan.

**8.4.3.2** Chuyển mẫu vào thiết bị đuổi dung môi bằng khí nitơ (6.2.2). Điều chỉnh tốc độ dòng khí nitơ sao cho bề mặt của dung môi dao động nhẹ.

**8.4.3.3** Khi thể tích dung môi còn khoảng 100  $\mu$ L thêm 2 mL đến 3 mL hexan và tiếp tục cô đặc về thể tích khoảng 100  $\mu$ L. Lặp lại việc thêm hexan và cô đặc 1 lần nữa. Thêm hexan đến thể tích 1 mL.

**8.4.4** Làm sạch trên cột silicagel đa lớp.

**8.4.4.1** Dịch chiết mẫu sau khi được làm sạch bằng axit, muối, kiềm và chuyển dung môi (8.4.2 và 8.4.3) tiếp tục được làm sạch trên cột đa lớp (6.4.4).

**8.4.4.2** Chuyển dung dịch mẫu lên cột silicagel đa lớp, cho dung dịch chảy đến khoảng cách 1 mm so với chất nhồi cột.

**8.4.4.3** Rửa bình chứa mẫu hai lần, mỗi lần bằng 1 mL hexan và đưa lên cột. Rửa giải các chất PCDD/PCDF bằng 100 mL hexan.



**8.4.4.4** Cô đặc dung dịch rửa giải đến thể tích khoảng 1 mL (8.4.1 và 8.4.3).

#### **8.4.5** Làm sạch trên cột nhôm oxit

**8.4.5.1** Chuẩn bị cột nhôm oxit: Chèn bông thủy tinh vào phía dưới cột (6.4.2.2). Nếu sử dụng cột nhôm oxit có tính axit, thêm 6 g nhôm oxit có tính axit (6.4.2.1). Nếu sử dụng cột nhôm oxit có tính kiềm thì thay bằng 6 g nhôm oxit có tính kiềm (6.4.2.2). Sử dụng từ 50 mL đến 100 mL hexan để nhồi cột.

**8.4.5.2** Chuyển dung dịch mẫu lên cột nhôm oxit, cho lớp dung dịch chảy đến khoảng cách 1 mm so với chất nhồi cột.

**8.4.5.3** Tráng bình đựng mẫu bằng hai lần, mỗi lần bằng 1 mL hexan và đưa lên cột. Rửa cột bằng 100 mL hexan để loại bỏ các chất ảnh hưởng.

**8.4.5.4** Đối với cột nhôm oxit có tính axit, rửa giải các chất PCDD/PCDF bằng 20 mL hỗn hợp diclometan:hexan (20:80, v/v). Thu lấy dung dịch rửa giải.

**8.4.5.5** Đối với cột nhôm oxit có tính kiềm, rửa giải các chất PCDD/PCDF bằng 20 mL hỗn hợp diclometan:hexan (50:50, v/v). Thu lấy dung dịch rửa giải.

**8.4.5.6** Cô đặc dung dịch rửa giải đến thể tích khoảng 1 mL (8.4.1 và 8.4.3).

#### **8.4.6** Làm sạch trên cột than hoạt tính

**8.4.6.1** Cát 2 đầu của pipet huyết thanh (7.4.1.2) để tạo thành cột có chiều dài 10 cm. Chèn bông thủy tinh vào 1 đầu và nhồi cột bằng 0,55 g than hoạt tính (6.4.3.3). Chèn bông thủy tinh vào đầu còn lại để cố định lớp chất hấp phụ.

**8.4.6.2** Hoạt hóa cột lần lượt bằng các dung môi sau: 5 mL toluen, 2 mL hỗn hợp diclometan : metanol:toluen (15:4:1, v/v), 1 mL hỗn hợp diclometan:cyclohexan (1:1, v/v) và 5 mL hexan.

**8.4.6.3** Chuyển dung dịch mẫu lên cột. Tráng bình chứa mẫu 2 lần, mỗi lần bằng 1 mL hexan và đưa lên cột. Rửa cột bằng 2 mL hexan.

**8.4.6.4** Để loại bỏ các chất ảnh hưởng, rửa cột bằng lần lượt các dung môi sau: 2 lần, mỗi lần bằng 3 mL hexan; 2 mL hỗn hợp diclometan:cyclohexan (1:1, v/v); 2 mL hỗn hợp diclometan:metanol:toluen (15:4:1, v/v). Loại bỏ các dung môi rửa cột trên.

**8.4.6.5** Đảo ngược cột, rửa giải các chất PCDD/PCDF bằng 20 mL toluen. Nếu có hạt than trong dung môi rửa giải thì phải loại bỏ bằng cách lọc qua giấy lọc sợi thủy tinh.

**8.4.6.6** Cô đặc dung dịch rửa giải đến thể tích khoảng 1 mL (8.4.1 và 8.4.3).

#### **8.4.7** Chuyển dung môi trước khi phân tích trên máy GC-MS

**8.5** Sau các bước làm sạch bằng các loại chất hấp phụ, dung dịch mẫu được chuyển vào lọ đựng mẫu hình nón có thể tích 0,3 mL; cô đặc dung dịch mẫu về thể tích khoảng 100  $\mu$ L bằng khí nitơ. Thêm 10  $\mu$ L nonan và tiếp tục cô đặc về thể tích 10  $\mu$ L. Đậy kín lọ đựng mẫu và ghi nhãn. Bảo quản ở nhiệt

## **TCVN 10883:2016**

độ thường và tránh ánh sáng đến khi phân tích trên hệ thống GC-MS. Nếu không tiến hành phân tích ngay trong ngày, bảo quản lọ đựng mẫu ở nhiệt độ dưới  $-10^{\circ}\text{C}$ .

### **9 Phân tích mẫu trên máy**

**9.1** Thiết lập các điều kiện vận hành hệ thống HRGC-HRMS như trong 12.2.

**9.2** Thêm 10  $\mu\text{L}$  dung dịch nội chuẩn thích hợp (6.11) vào dịch chiết mẫu ngay trước khi bơm để giảm thiểu khả năng mất mát do bay hơi, hấp phụ hay phản ứng. Nếu muốn phân tích lại mẫu trong trường hợp mẫu đã bị bay hơi thì không thêm chất nội chuẩn. Thay vào đó, điều chỉnh thể tích mẫu về giá trị ban đầu (ví dụ đưa về 19  $\mu\text{L}$  nếu đã bơm 1  $\mu\text{L}$ ) bằng nonan tinh khiết.

**9.3** Bơm 1,0  $\mu\text{L}$  hoặc 2,0  $\mu\text{L}$  dịch chiết đã cô đặc có chứa các dung dịch nội chuẩn, sử dụng kiểu bơm trực tiếp trên cột hoặc không chia dòng. Các thể tích được bơm cần phải đồng nhất với thể tích được sử dụng để lập đường chuẩn). Bắt đầu thu thập dữ liệu MS sau khi xuất hiện pic của dung môi. Ngừng thu thập dữ liệu sau khi OCDD và OCDF được rửa giải. Nếu chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF, ngừng thu thập dữ liệu sau khi các hợp chất này được rửa giải. Đưa cột trở về nhiệt độ ban đầu để tiếp tục phân tích các dịch chiết hoặc dung dịch chuẩn.

#### **9.4 Hiệu lực của hệ thống HRGC-HRMS và phòng thí nghiệm**

**9.4.1** Tại thời điểm bắt đầu tiến hành mỗi lần phân tích mẫu (thường kéo dài 12 h) cần xác nhận lại hiệu lực của hệ thống GC-MS và đường chuẩn cho tất cả PCDD/PCDF và các hợp chất đánh dấu. Đối với các kiểm tra này, sự phân tích dung dịch chuẩn hiệu chuẩn CS3 (VER) (6.1.3 và Bảng 3) và các chuẩn kiểm tra đặc trưng đồng phân Bảng 4) được sử dụng để xác nhận tất cả các tiêu chí thực hiện. Việc điều chỉnh và/hoặc hiệu chuẩn lại phải được thực hiện cho đến khi tất cả các tiêu chí thực hiện được đáp ứng. Chỉ sau khi tất cả tiêu chí thực hiện được đáp ứng các mẫu, mẫu trắng, IPR và OPR mới có thể được tiến hành phân tích.

**9.4.2 Độ phân giải MS:** Khả năng phân giải tính ít nhất 10 000 (độ xen phủ giữa 2 pic liền nhau 10 %) phải được chứng minh tại m/z thích hợp trước khi phân tích được thực hiện. Kiểm tra khả năng phân giải tính phải được thực hiện ngay từ đầu và ở cuối mỗi ca phân tích 12 h theo quy trình trong 12.2.2. Việc điều chỉnh phải được thực hiện bất cứ khi nào khả năng phân giải không đáp ứng được yêu cầu.

#### **9.4.3 Hiệu chuẩn đường chuẩn**

**9.4.3.1** Bơm chuẩn VER sử dụng quy trình trong Điều 9.

**9.4.3.2** Tỷ số cường độ m/z cho tất cả PCDD/PCDF phải nằm trong giới hạn ở Bảng 10, nếu không, máy khối phổ phải được điều chỉnh cho đến khi tỷ số cường độ m/z đạt tỷ lệ nằm trong giới hạn quy định và lặp lại phép kiểm tra. Nếu việc điều chỉnh làm thay đổi độ phân giải của máy khối phổ, độ phân giải phải được kiểm tra (12.2.2) trước khi lặp lại phép kiểm tra.

**9.4.3.3** Các pic đại diện cho mỗi PCDD/PCDF và hợp chất đánh dấu trong chuẩn VER phải có mặt với tỷ lệ S/N ít nhất là 10, nếu không, máy khối phổ phải được điều chỉnh và lặp lại phép kiểm tra.

9.4.3.4 Tính nồng độ của từng hợp chất PCDD/PCDF bằng phương pháp pha loãng đồng vị (12.6) cho những hợp chất nào có hợp chất đánh dấu tương ứng (Bảng A.1). Tính nồng độ của các hợp chất đánh dấu bằng phương pháp nội chuẩn (12.7). Những nồng độ này được tính toán dựa trên cơ sở các dữ liệu đường chuẩn tại Điều 12.

9.4.3.5 Đối với mỗi hợp chất, so sánh nồng độ với giới hạn hiệu chuẩn đường chuẩn trong Bảng 5. Nếu chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF, so sánh nồng độ với giới hạn trong Bảng 5A. Nếu tất cả các hợp chất đáp ứng được các giá trị được chấp nhận, đường chuẩn đã được hiệu chuẩn và có thể tiến hành phân tích các dung dịch chuẩn và dịch chiết mẫu. Tuy nhiên, nếu bất kỳ hợp chất nào không đáp ứng được các giá trị giới hạn của nó, hệ thống đo đã không được thực hiện đúng cách cho hợp chất đó. Trong trường hợp này, chuẩn bị một đường chuẩn mới hoặc khắc phục sự cố gây ra vấn đề và lặp lại phép kiểm tra độ phân giải (9.4.2), hiệu chuẩn đường chuẩn (9.4.3) hoặc dựng lại đường chuẩn (Điều 12).

**Bảng 5 – Giới hạn chấp nhận được cho phép kiểm tra hiệu lực của phương pháp đối với tất cả các PCDD/PCDF<sup>1</sup>**

CDD/CDF	Nồng độ (ng/mL)	IPR <sup>2,3</sup>		OPR (ng/mL)	VER (ng/mL)
		S (ng/mL)	X (ng/mL)		
2,3,7,8-TCDD	10	2,8	8,3–12,9	6,7–15,8	7,8–12,9
2,3,7,8-TCDF	10	2,0	8,7–13,7	7,5–15,8	8,4–12,0
1,2,3,7,8-PeCDD	50	7,5	38–66	35–71	39–65
1,2,3,7,8-PeCDF	50	7,5	43–62	40–67	41–60
2,3,4,7,8-PeCDF	50	8,6	36–75	34–80	41–61
1,2,3,4,7,8-HxCDD	50	9,4	39–76	35–82	39–64
1,2,3,6,7,8-HxCDD	50	7,7	42–62	38–67	39–64
1,2,3,7,8,9-HxCDD	50	11,1	37–71	32–81	41–61
1,2,3,4,7,8-HxCDF	50	8,7	41–59	36–67	45–56
1,2,3,6,7,8-HxCDF	50	6,7	46–60	42–65	44–57
1,2,3,7,8,9-HxCDF	50	6,4	42–61	39–65	45–56
2,3,4,6,7,8-HxCDF	50	7,4	37–74	35–78	44–57
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	50	7,7	38–65	35–70	43–58
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	50	6,3	45–56	41–61	45–55
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	50	8,1	43–63	39–69	43–58
OCDD	100	19	89–127	78–144	79–126
OCDF	100	27	74–146	63–170	63–159

Bảng 5 – (kết thúc)

CDD/CDF	Nồng độ (ng/mL)	IPR <sup>2,3</sup>		OPR (ng/mL)	VER (ng/mL)
		S (ng/mL)	X (ng/mL)		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD	100	37	28–134	20–175	82–121
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	100	35	31–113	22–152	71–140
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	100	39	27–184	21–227	62–160
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	100	34	27–156	21–192	76–130
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	100	38	16–279	13–328	77–130
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	41	29–147	21–193	85–117
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	38	34–122	25–163	85–118
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	43	27–152	19–202	76–131
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	35	30–122	21–159	70–143
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	40	24–157	17–205	74–135
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	37	29–136	22–176	73–137
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	35	34–129	26–166	72–138
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	41	32–110	21–158	78–129
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	40	28–141	20–186	77–129
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	200	95	41–276	26–397	96–415
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	10	3,6	3,9–15,4	3,1–19,1	7,9–12,7

<sup>1</sup> Tất cả các thông số này là nồng độ trong dịch chiết cuối cùng, giả sử thể tích 20 µL.  
<sup>2</sup> s = độ lệch chuẩn của nồng độ.  
<sup>3</sup> X = nồng độ trung bình.

Bảng 5A – Giới hạn chấp nhận được cho phép kiểm tra hiệu lực của phương pháp đối với các hợp chất tetra dioxin và furan<sup>1</sup>

CDD/CDF	Nồng độ (ng/mL)	IPR <sup>2,3</sup>		OPR (ng/mL)	VER (ng/mL)
		S (ng/mL)	X (ng/mL)		
2,3,7,8-TCDD	10	2,7	8,7–12,4	7,3–14,6	8,2–12,3
2,3,7,8-TCDF	10	2,0	9,1–13,1	8,0–14,7	8,6–11,6
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD	100	35	32–115	25–141	85–117
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	100	34	35–99	26–126	76–131
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	10	3,4	4,5–13,4	3,7–15,8	8,3–12,1

<sup>1</sup> Tất cả các thông số này là nồng độ trong dịch chiết cuối cùng, giả sử thể tích 20 µL.  
<sup>2</sup> s = độ lệch chuẩn của nồng độ.  
<sup>3</sup> X = nồng độ trung bình.

## 9.5 Thời gian lưu và độ phân giải GC

### 9.5.1 Thời gian lưu

**9.5.1.1** Thời gian lưu tuyệt đối: Thời gian lưu tuyệt đối của các chất nội chuẩn  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD và  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD trong phép kiểm tra hiệu chuẩn phải nằm trong khoảng  $\pm 15$  s so với thời gian lưu thu được trong đường chuẩn

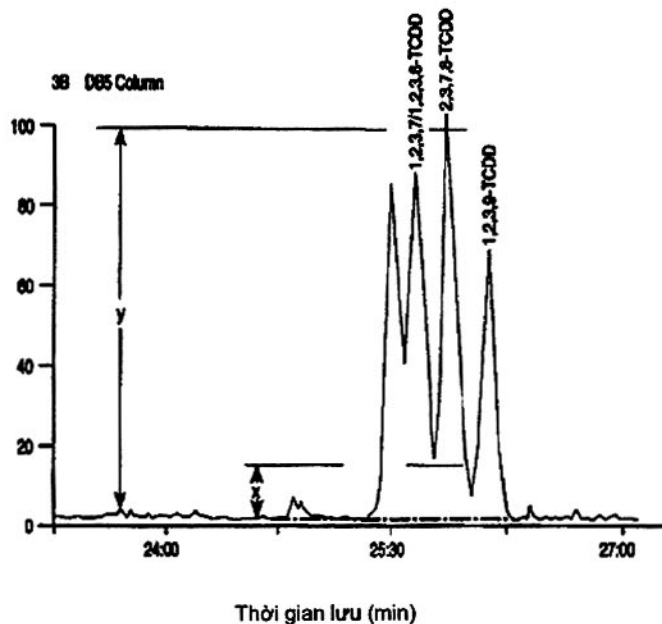
**9.5.1.2** Thời gian lưu tương đối: Thời gian lưu tương đối của PCDD/ PCDF và các hợp chất đánh dấu trong các phép kiểm tra hiệu chuẩn phải nằm trong giới hạn đưa ra trong Bảng 1.

### 9.5.2 Độ phân giải GC

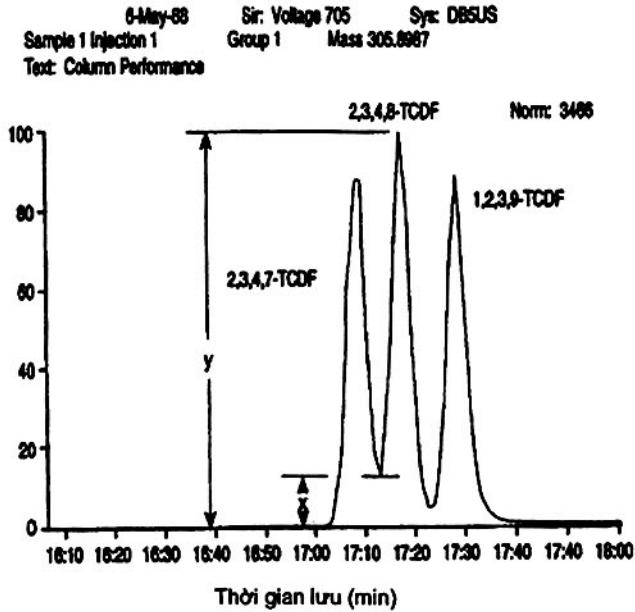
**9.5.2.1** Phân tích các chuẩn kiểm tra đặc trưng đồng phân ) trên các cột tương ứng của chúng.

**9.5.2.2** Độ xen phủ giữa 2,3,7,8-TCDD và các đồng phân tetra-dioxin khác tại  $m/z = 319,8965$ ; và giữa 2,3,7,8-TCDF và các đồng phân tetra-furan khác tại  $m/z = 303,9016$  không được vượt quá 25 % trên các cột tương ứng của chúng (Hình 2 và Hình 3).

**9.5.3** Nếu thời gian lưu tuyệt đối của hợp chất bất kì không nằm trong giới hạn quy định hoặc nếu các đồng phân 2,3,7,8 không tách được, hoặc điều kiện GC không phù hợp. Trong trường hợp này, điều chỉnh điều kiện máy GC và lặp lại các phép kiểm tra hiệu chuẩn (9.4.3). Có thể dựng lại đường chuẩn hoặc thay cột GC khác.



Hình 2 – Sắc đồ tách các đồng phân TCDD bằng cột DB-5



Hình 3 – Sắc đồ tách các đồng phân TCDF bằng cột DB-5

**9.6 Độ chụm và độ thu hồi của lần phân tích đang thực hiện**

9.6.1 Phân tích dịch chiết của mẫu đánh giá độ chụm và độ thu hồi của lần phân tích đang thực hiện (OPR) trước mỗi mẻ phân tích.

9.6.2 Tính nồng độ của từng PCDD/PCDF bằng phương pháp pha loãng đồng vị cho các hợp chất nào có chất đánh dấu tương ứng (12.6). Tính nồng độ của 1,2,3,7,8,9-HxCDD, OCDF và các hợp chất đánh dấu theo phương pháp nội chuẩn (12.7).

9.6.3 Đối với mỗi hợp chất PCDD/PCDF và hợp chất đánh dấu, so sánh nồng độ với giới hạn OPR được cho tại Bảng 5. Nếu chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF, so sánh nồng độ với các giới hạn trong Bảng 5A. Nếu tất cả các hợp chất đáp ứng các tiêu chí chấp nhận được, hiệu lực của hệ thống được xác nhận và có thể bắt đầu tiến hành phân tích mẫu. Tuy nhiên, nếu nồng độ của bất kỳ chất nào không nằm trong phạm vi cho phép, các quá trình xử lý mẫu đã không được thực hiện đúng cho hợp chất đó. Trong trường hợp này, tiến hành lại các bước chiết tách và làm sạch mẫu rồi đánh giá lại độ chụm và độ thu hồi của lần phân tích đang thực hiện (9.6).

9.6.4 Bổ sung các kết quả đã đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật tại 9.6.3 vào các dữ liệu ban đầu và các lần phân tích thực hiện trước đó cho mỗi hợp chất trong từng loại nền mẫu. Cập nhật biểu đồ QC để biểu diễn dưới dạng đồ thị hiệu lực phòng thí nghiệm liên tục. Tăng cường độ chụm của phòng thí nghiệm cho mỗi PCDD/PCDF trong từng loại nền mẫu bằng cách tính toán phần trăm độ thu hồi trung bình ( $R$ ) và độ lệch chuẩn của phần trăm độ thu hồi ( $S_R$ ). Biểu thị độ chụm như một khoảng độ thu hồi từ  $R - 2S_R$  đến  $R + 2S_R$ . Ví dụ, nếu  $R = 95 \%$  và  $S_R = 5 \%$ , độ chụm là  $85 \%$  đến  $105 \%$ .

**9.7 Mẫu trắng:** Mẫu trắng phương pháp được phân tích cùng mỗi mẻ mẫu sau khi phân tích mẫu OPR để chứng minh không có sự nhiễm bẩn cũng như sự nhiễm chéo từ mẫu OPR. Các kết quả phân tích của mẫu trắng phải đáp ứng các thông số kỹ thuật tại 11.5.2 trước khi tiến hành phân tích các mẫu thật.

## 10 Tính toán kết quả

**10.1 Phân tích định tính:** Một hợp chất PCDD/PCDF hoặc hợp chất đánh dấu được nhận biết trong chuẩn, mẫu trắng, hoặc mẫu thực phải thỏa mãn tất cả các tiêu chí sau đây.

**10.1.1** Các tín hiệu cho hai m/z chính xác trong Bảng 7 phải có mặt và phải có thời gian lưu nằm trong khoảng không quá 2 s.

**10.1.2** Tỷ lệ tín hiệu/nhiều (S/N) cho pic GC ở mỗi m/z chính xác phải lớn hơn hoặc bằng 2,5 cho mỗi CDD hoặc CDF được phát hiện trong dịch chiết mẫu, và lớn hơn hoặc bằng 10 cho tất cả các PCDD/PCDF trong dung dịch chuẩn (12.3.3 và 12.5.3.3).

**10.1.3** Tỷ lệ các diện tích tích phân của hai m/z chính xác được chỉ định trong Bảng 6 phải nằm trong giới hạn trong Bảng 10, hoặc trong khoảng  $\pm 10\%$  của tỷ lệ ở trung điểm (CS3) và hiệu chuẩn đường chuẩn (VER).

**Bảng 6 – Độ thu hồi của các hợp chất đánh dấu đối với tất cả các PCDD/PCDF**

Hợp chất	Nồng độ kiểm tra (ng/mL)	Độ thu hồi	
		(ng/mL) <sup>1</sup>	(%)
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD	100	25–164	25–164
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	100	24–169	24–169
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	100	25–181	25–181
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	100	24–185	24–185
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	100	21–178	21–178
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	32–141	32–141
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	28–130	28–130
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	26–152	26–152
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	26–123	26–123
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	29–147	29–147
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	28–136	28–136
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	23–140	23–140
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	28–143	28–143
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	26–138	26–138
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	200	34–313	17–157
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	10	3,5–19,7	35–197

<sup>1</sup>Tất cả các thông số này là nồng độ trong dịch chiết cuối cùng, giả sử thể tích 20  $\mu$ L.

Bảng 6A – Độ thu hồi của các hợp chất đánh dấu đối với các hợp chất tetra

Hợp chất	Nồng độ kiểm tra (ng/mL)	Hợp chất đánh dấu	
		(ng/mL) <sup>1</sup>	(%)
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD	100	31–137	31–137
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	100	29–140	29–140
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	10	4.2–16.4	42–164

<sup>1</sup>Tất cả các thông số kỹ thuật là nồng độ trong chất chiết cuối cùng, giả sử trong thể tích 20 µL.

Bảng 7 – Nhóm, mảnh m/z chính xác, dạng mảnh m/z và công thức phân tử của các PCDD/PCDF

Nhóm	m/z chính xác <sup>1</sup>	Loại m/z	Công thức phân tử	Chất <sup>2</sup>
1	292,9825	Lock	C <sub>7</sub> F <sub>11</sub>	PFK
	303,9016	M	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> O	TCDF
	305,8987	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> ClO	TCDF
	315,9419	M	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> O	TCDF <sup>3</sup>
	317,9389	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> ClO	TCDF <sup>3</sup>
	319,8965	M	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	TCDD
	321,8936	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> ClO <sub>2</sub>	TCDD
	327,8847	M	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	TCDD <sup>4</sup>
	330,9792	QC	C <sub>7</sub> F <sub>13</sub>	PFK
	331,9368	M	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	TCDD <sup>3</sup>
	333,9339	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> ClO <sub>2</sub>	TCDD <sup>3</sup>
	375,8364	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> <sup>37</sup> ClO	HxCDFE
2	339,8597	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> ClO	PeCDF
	341,8567	M+4	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O	PeCDF
	351,9000	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> ClO	PeCDF
	353,8970	M+4	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O	PeCDF <sup>3</sup>
	354,9792	Lock	C <sub>9</sub> F <sub>13</sub>	PFK
	355,8546	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> ClO <sub>2</sub>	PeCDD
	357,8516	M+4	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PeCDD
	367,8949	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> ClO <sub>2</sub>	PeCDD <sup>3</sup>
	369,8919	M+4	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PeCDD <sup>3</sup>
	409,7974	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> <sup>37</sup> ClO	HpCDFE
3	373,8208	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> <sup>37</sup> ClO	HxCDF
	375,8178	M+4	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O	HxCDF
	383,8639	M	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> O	HxCDF <sup>3</sup>
	385,8610	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> <sup>37</sup> ClO	HxCDF <sup>3</sup>
	389,8157	M+2	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> <sup>37</sup> ClO <sub>2</sub>	HxCDD



Bảng 7 – (kết thúc)

Nhóm	m/z chính xác <sup>1</sup>	Loại m/z	Công thức phân tử	Chất <sup>2</sup>
	391,8127	M+4	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HxCDD
	392,9760	Lock	C <sub>9</sub> F <sub>15</sub>	PFK
	401,8559	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> <sup>37</sup> Cl O <sub>2</sub>	HxCDD <sup>3</sup>
	403,8529	M+4	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O	HxCDD <sup>3</sup>
	430,9729	QC	C <sub>9</sub> F <sub>17</sub>	PFK
	445,7555	M+4	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O	OCDPE
4	407,7818	M+2	C <sub>12</sub> H <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> <sup>37</sup> Cl O	HpCDF
	409,7789	M+4	C <sub>12</sub> H <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O	HpCDF
	417,8253	M	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sup>35</sup> Cl <sub>7</sub> O	HpCDF <sup>3</sup>
	419,8220	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> <sup>37</sup> Cl O	HpCDF <sup>3</sup>
	423,7766	M+2	C <sub>12</sub> H <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> <sup>37</sup> Cl O <sub>2</sub>	HpCDD
	425,7737	M+4	C <sub>12</sub> H <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HpCDD
	430,9729	Lock	C <sub>9</sub> F <sub>17</sub>	PFK
	435,8169	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> <sup>37</sup> Cl O <sub>2</sub>	HpCDD <sup>3</sup>
	437,8140	M+4	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HpCDD <sup>3</sup>
	479,7165	M+4	C <sub>12</sub> H <sup>35</sup> Cl <sub>7</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O	NCDPE
5	441,7428	M+2	C <sub>12</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>7</sub> <sup>37</sup> Cl O	OCDF
	442,9728	Lock	C <sub>10</sub> F <sub>17</sub>	PFK
	443,7399	M+4	C <sub>12</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O	OCDF
	457,7377	M+2	C <sub>12</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>7</sub> <sup>37</sup> Cl O <sub>2</sub>	OCDD
	459,7348	M+4	C <sub>12</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	OCDD
	469,7779	M+2	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>7</sub> <sup>37</sup> Cl O <sub>2</sub>	OCDD <sup>3</sup>
	471,7750	M+4	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	OCDD <sup>3</sup>
	513,6775	M+4	C <sub>12</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>8</sub> <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> O	DCDPE

<sup>1</sup>Khối lượng hạt nhân sử dụng:  
H=1,007825    <sup>13</sup>C=13,003355    O=15,994915    <sup>37</sup>Cl=36,965903  
C=12,00000    F=18,9984    <sup>35</sup>Cl=34,968853

<sup>2</sup>TCDD = tetrachlorodibenzo-p-dioxin    TCDF = Tetrachlorodibenzofuran  
PeCDD = Pentachlorodibenzo-p-dioxin    PeCDF = Pentachlorodibenzofuran  
HxCDD = Hexachlorodibenzo-p-dioxin    HxCDF = Hexachlorodibenzofuran  
HpCDD = Heptachlorodibenzo-p-dioxin    HpCDF = Heptachlorodibenzofuran  
OCDD = Octachlorodibenzo-p-dioxin    OCDF = Octachlorodibenzofuran  
HxCDFPE = Hexachlorodiphenyl ether    HpCDFPE = Heptachlorodiphenyl ether  
OCDPE = Octachlorodiphenyl ether    NCDPE = Nonachlorodiphenyl ether  
DCDPE = Decachlorodiphenyl ether    PFK = Perfluorokerosene

<sup>3</sup>Hợp chất đánh dấu.  
<sup>4</sup>m/z cho <sup>37</sup>Cl<sub>4</sub>-2,3,7,8,-TCDD (chuẩn làm sạch).

Bảng 10 – Tỷ lệ ion lý thuyết và giới hạn QC

Số nguyên tử clo	Dạng tỉ lệ M/Z's	Tỷ lệ lý thuyết	Giới hạn QC <sup>1</sup>	
			Thấp	Cao
4 <sup>2</sup>	M/(M+2)	0,77	0,65	0,89
5	(M+2)/(M+4)	1,55	1,32	1,78
6	(M+2)/(M+4)	1,24	1,05	1,43
6 <sup>3</sup>	M/(M+2)	0,51	0,43	0,59
7	(M+2)/(M+4)	1,05	0,88	1,20
7 <sup>4</sup>	M/(M+2)	0,44	0,37	0,51
8	(M+2)/(M+4)	0,89	0,76	1,02

<sup>1</sup>Giới hạn QC đại diện cho ± 15 % xung quanh các tỷ lệ ion lý thuyết.  
<sup>2</sup>Không áp dụng cho <sup>37</sup>Cl<sub>4</sub>-2,3,7,8-TCDD (chuẩn làm sạch).  
<sup>3</sup>Chỉ sử dụng cho <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-HxCDF.  
<sup>4</sup>Chỉ sử dụng cho <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-HpCDF.

**10.1.4** Thời gian lưu tương đối của pic cho một 2,3,7,8-PCDD/PCDF phải nằm trong giới hạn đưa ra ở Bảng 1. Thời gian lưu của các pic đại diện cho các PCDD/PCDF không có clo thế ở vị trí 2,3,7,8 phải nằm trong cửa sổ thời gian lưu được thiết lập tại 12.4.

**10.1.5** Phân tích xác nhận: Không thu được đặc trưng đồng phân đối với 2,3,7,8-TCDF nếu phân tích trên cột DB-5. Vì vậy, bất kỳ mẫu nào trong đó 2,3,7,8-TCDF được phát hiện bằng phân tích trên cột DB-5 phải có một phân tích xác nhận được thực hiện trên cột DB-225, SP-2330, hoặc cột GC tương đương. Điều kiện vận hành trong 12.2.1 có thể được điều chỉnh để tối ưu hóa sự phân tích trên cột GC thứ hai, nhưng GC/MS phải đáp ứng độ phân giải khối và các yêu cầu kỹ thuật tại Điều 12.

**10.1.6** Nếu các tiêu chí đưa ra tại 10.1.1 đến 10.1.5 không được đáp ứng, các CDD hoặc CDF sẽ không được phát hiện và các kết quả có thể không được báo cáo vì không đáp ứng tuân thủ quy tắc. Nếu phát hiện được các chất cản trở, phải chiết lại mẫu, sau đó làm sạch mẫu và phân tích.

## 10.2 Phân tích định lượng

**10.2.1** Định lượng bằng phương pháp pha loãng đồng vị: Bằng cách thêm một lượng đã biết của hợp chất đánh dấu vào mỗi mẫu trước khi chiết, có thể xác định chính xác độ thu hồi của PCDD/PCDF vì các chất phân tích và các chất đánh dấu tương ứng của chúng có các tính chất tương tự và chịu ảnh hưởng tương tự trong các bước chiết, làm sạch, cô và tách sắc ký khí. Các giá trị đáp ứng tương đối (RR) được sử dụng kết hợp với các dữ liệu đường chuẩn được mô tả trong 12.6 để xác định nồng độ trực tiếp, với điều kiện mức thêm hợp chất đánh dấu giống nhau ở các mẫu. Công thức tính toán như sau:

$$C_x \text{ (ng/mL)} = \frac{(A1_n + A2_n) \cdot C_i}{(A1_i + A2_i) \cdot RR}$$

Trong đó:

$C_{ex}$  Nồng độ của PCDD/PCDF trong dịch chiết;

Các đại lượng còn lại được quy định tại 12.6.2.

**10.2.1.1** Vì sự có mặt của các chất cản trở, hợp chất đánh dấu tương ứng của OCDF không được thêm vào mẫu. Vì vậy, OCDF được định lượng theo hợp chất đánh dấu của OCDD. Kết quả là, nồng độ OCDF được hiệu chỉnh theo độ thu hồi của hợp chất OCDD đánh dấu. Trong trường hợp OCDD và OCDF thể hiện tính chất khác nhau trong quá trình chiết mẫu, cô và làm sạch thì nồng độ OCDF tính toán được sẽ thiếu chính xác. Tuy nhiên, so với các dioxin và furan khác, OCDF có độc tính thấp hơn nhiều nên sự thiếu chính xác trong định lượng chất này cũng không có ý nghĩa.

**10.2.1.2** Vì  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD được sử dụng như một chất nội chuẩn thiết bị (tức là, không được thêm vào trước khi chiết mẫu), nó không thể được sử dụng để định lượng 1,2,3,7,8,9-HxCDD bằng phương pháp pha loãng đồng vị. Vì vậy, 1,2,3,7,8,9-HxCDD được định lượng bằng cách sử dụng đáp ứng trung bình của các chất tương tự đánh dấu của hai HxCDD được thể 2,3,7,8 là 1,2,3,4,7,8-HxCDD và 1,2,3,6,7,8-HxCDD. Kết quả là, nồng độ của 1,2,3,7,8,9-HxCDD được hiệu chỉnh theo độ thu hồi trung bình của hai HxCDD khác.

**10.2.1.3** Bất kỳ pic nào đại diện cho các PCDD/PCDF không có clo thế ở vị trí 2,3,7,8 được định lượng bằng cách sử dụng hệ số đáp ứng trung bình từ tất cả các đồng phân 2,3,7,8 đánh dấu tại cùng một mức clo hóa.

**10.2.2** Định lượng bằng nội chuẩn và độ thu hồi hợp chất đánh dấu

**10.2.2.1** Tính nồng độ của 1,2,3,7,8,9-HxCDD, OCDF, các hợp chất  $^{13}\text{C}$ -đánh dấu và chất chuẩn làm sạch  $^{37}\text{Cl}$ -đánh dấu trong dịch chiết sử dụng hệ số đáp ứng được xác định từ dữ liệu của đường chuẩn. Công thức tính toán như sau:

$$C_{\alpha} (\text{ng} / \text{mL}) = \frac{(A1_s + A2_s) \cdot C_{is}}{(A1_u + A2_u) \cdot RF}$$

Trong đó:

$C_{ex}$  Nồng độ của PCDD/PCDF trong dịch chiết;

Các đại lượng khác được quy định tại 12.7.1.

**Chú ý:** Chỉ có một m/z cho chuẩn  $^{37}\text{Cl}$  đánh dấu.

**10.2.2.2** Sử dụng nồng độ trong dịch chiết được xác định ở trên, tính toán tỷ lệ phần trăm độ thu hồi của các hợp chất đánh dấu  $^{13}\text{C}$  và chuẩn làm sạch đánh dấu  $^{37}\text{Cl}$  theo công thức sau:

$$\text{Độ thu hồi (\%)} = \frac{\text{Nồng độ tìm thấy } (\mu\text{g/mL})}{\text{Nồng độ thêm } (\mu\text{g/mL})} \times 100$$

## TCVN 10883:2016

10.3 Nồng độ của một PCDD/PCDF trong mẫu rắn được tính bằng cách sử dụng nồng độ của hợp chất trong dịch chiết và khối lượng của chất rắn, Công thức tính như sau:

$$\text{Nồng độ trong pha rắn (ng/kg)} = \frac{C_{ex} \times V_{ex}}{W_s}$$

Trong đó:

- $C_{ex}$  nồng độ của các hợp chất trong dịch chiết (ng/mL);
- $V_{ex}$  thể tích dịch chiết theo mL;
- $W_s$  khối lượng mẫu (khối lượng khô) theo kg;

10.4 Nếu diện tích SICP tại một mảnh m/z định lượng cho hợp chất bất kì nào vượt quá khoảng nồng độ của đường chuẩn, một phần mẫu nhỏ hơn sẽ được chiết.

10.4.1 Nếu kích thước mẫu nhỏ hơn sẽ không đại diện cho toàn bộ mẫu, pha loãng dịch chiết mẫu theo hệ số 10, điều chỉnh nồng độ của chất nội chuẩn thiết bị đến 100 pg/ $\mu$ L trong dịch chiết, và phân tích một phần của dịch chiết pha loãng này theo phương pháp nội chuẩn.

10.4.2 Kết quả được lấy đến ba con số có ý nghĩa cho PCDD/PCDF và hợp chất đánh dấu được tìm thấy trong tất cả các chuẩn, các mẫu trắng, và các mẫu.

### 10.5 Đơn vị và mức hàm lượng báo cáo

10.5.1 Mẫu đất, trầm tích: Báo cáo kết quả theo ng/kg trọng lượng khô của mẫu. Báo cáo các phần trăm chất rắn để hiệu chỉnh kết quả.

10.5.2 Mẫu trắng: Báo cáo kết quả ở trên một phần ba mức thấp nhất (ML).

10.5.3 Các kết quả cho PCDD/PCDF trong các mẫu đã được pha loãng được báo cáo tại mức độ pha loãng ít nhất mà tại đó các diện tích ở các m/z định lượng nằm trong khoảng nồng độ của đường chuẩn (10.4).

10.5.4 Đối với PCDD/PCDF có hợp chất đánh dấu tương ứng, kết quả được báo cáo mức độ pha loãng ít nhất mà tại đó diện tích m/z định lượng nằm trong khoảng nồng độ của đường chuẩn (10.4) và độ thu hồi hợp chất đánh dấu nằm trong giới hạn qui định của phương pháp (11.4 và các Bảng 5, Bảng 5A, Bảng 6 và Bảng 6A).

10.5.5 Ngoài ra, nếu có yêu cầu báo cáo về tổng nồng độ của tất cả các đồng phân có cùng mức clo hóa (ví dụ, tổng số TCDD, tổng TCDF,...) thì có thể được báo cáo bằng tổng nồng độ của tất cả các đồng phân được phát hiện của mức clo hóa đó, bao gồm cả các đồng phân có và không có clo thế ở vị trí 2,3,7,8.

### 11 Đảm bảo và kiểm soát chất lượng

11.1 Để có được kết quả phân tích chính xác và đáng tin cậy, việc thực hiện đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng trong phòng thí nghiệm là rất cần thiết. Cần phải có hệ thống đảm bảo chất lượng

từ khâu quản lý hồ sơ, thông tin, dữ liệu, thực hiện phân tích các loại mẫu trắng, các loại mẫu; đánh giá độ chụm và độ thu hồi, thực hiện phân tích các mẫu lặp, mẫu tái lập. Các mục từ 11.2 đến 11.9 sau đây đưa ra hướng dẫn cụ thể để thực hiện kiểm soát chất lượng cho các phòng thí nghiệm áp dụng tiêu chuẩn này.

**11.2 Hệ thống đảm bảo chất lượng:** Phòng thí nghiệm áp dụng phương pháp này cần phải xây dựng hệ thống đảm bảo chất lượng. Các phòng thí nghiệm được yêu cầu duy trì hồ sơ về những thay đổi được thực hiện đối với phương pháp này. Những hồ sơ này tối thiểu cần bao gồm các mục sau đây.

**11.2.1** Tên, chức danh, địa chỉ, và số điện thoại của các nhà phân tích, là những người thực hiện phép phân tích và thay đổi, và các nhân viên kiểm soát chất lượng là những người chứng kiến và sẽ kiểm tra phép phân tích và các thay đổi.

**11.2.2** Liệt kê danh sách các chất chất phân tích, theo tên và số đăng ký CAS.

**11.2.3** Nêu rõ lý do cho những sự thay đổi.

**11.2.4** Kết quả từ tất cả các thử nghiệm kiểm soát chất lượng được so sánh giữa phương pháp được sửa đổi đối với phương pháp này, bao gồm:

- a) Dụng đường chuẩn.
- b) Hiệu chuẩn lại đường chuẩn.
- c) Độ thu hồi và độ chụm ban đầu.
- d) Độ thu hồi của hợp chất đánh dấu.
- e) Phân tích các mẫu trắng.
- f) Đánh giá độ chụm.

**11.2.5** Dữ liệu sẽ cho phép nhà đánh giá độc lập phê chuẩn xác nhận giá trị sử dụng của từng phép xác định bởi truy nguyên các dữ liệu đầu ra của thiết bị (chiều cao pic, diện tích pic, hoặc tín hiệu khác) đến kết quả cuối cùng. Những dữ liệu này bao gồm:

- a) Số mẫu và các đặc điểm khác.
- b) Ngày chiết mẫu.
- c) Ngày và thời gian phân tích.
- d) Trình tự phân tích.
- e) Khối lượng hoặc thể tích mẫu.
- f) Thể tích dịch chiết trước mỗi bước làm sạch.
- g) Thể tích dịch chiết sau mỗi bước làm sạch.
- h) Thể tích dịch chiết cuối cùng trước bơm mẫu.
- i) Thể tích bơm mẫu.

## TCVN 10883:2016

- j) Số liệu pha loãng, sự khác biệt giữa pha loãng mẫu hoặc dịch chiết.
- k) Thiết bị và điều kiện vận hành.
- l) Cột ( kích thước, pha tĩnh lỏng, chất mang rắn, bề dày lớp phim pha tĩnh,...).
- m) Điều kiện vận hành (nhiệt độ, chương trình nhiệt độ, tốc độ dòng khí mang).
- n) Detector (loại, điều kiện vận hành,...).
- o) Sắc đồ, băng máy in và các bản ghi khác của dữ liệu thô.
- p) Báo cáo định lượng, kết quả đầu ra của hệ thống dữ liệu, và các dữ liệu khác để liên kết các dữ liệu thô với các kết quả báo cáo.

**11.2.6** Phân tích các mẫu trắng phương pháp được yêu cầu để chứng minh không có sự nhiễm bẩn (5.7). Các quy trình và các giới hạn chấp nhận được cho phép phân tích mẫu trắng phương pháp được mô tả trong 11.6 và 9.7

**11.2.7** Thêm vào tất cả các mẫu các chất chuẩn đánh dấu để kiểm soát qui trình phân tích. Phép kiểm tra này được mô tả trong 11.4. Khi kết quả của những chất thêm chuẩn này cho thấy có sự bất thường khi áp dụng phương pháp đối với mẫu, các mẫu sẽ được pha loãng để thu được kết quả nằm trong giới hạn chấp nhận được. Cách pha loãng được mô tả trong 10.4.

**11.2.8** Phòng thí nghiệm tiến hành việc hiệu chuẩn đường chuẩn và phân tích mẫu chuẩn nhằm đánh giá độ chụm và độ thu hồi của lần phân tích đang thực hiện. Các quy trình này được mô tả trong 9.4 đến 9.6.

**11.2.9** Phòng thí nghiệm phải duy trì hồ sơ để xác định chất lượng của các dữ liệu được tạo ra và đảm bảo mức độ chính xác của các báo cáo.

**11.3 Độ thu hồi và độ chụm ban đầu (IPR):** Để thiết lập giá trị độ chụm và độ thu hồi có thể chấp nhận được, người phân tích phải thực hiện các thí nghiệm sau đây:

**11.3.1** Đối với mẫu có hàm lượng chất rắn thấp (mẫu nước), dịch chiết, dịch cô và phân tích bốn mẫu nước thuốc thử thể tích 1L được thêm chuẩn hợp chất đánh dấu (6.9.3) và mẫu chuẩn đánh giá độ chụm và độ thu hồi (6.13) theo quy trình trong các Điều 8 đến Điều 11. Đối với các nền mẫu khác sẽ thay thế bằng việc phân tích bốn mẫu nền đối chứng tương ứng (6.5). Các mẫu này sẽ phải trải qua tất cả các bước xử lý mẫu.

**11.3.2** Sử dụng kết quả phân tích của bốn mẫu trên tính toán nồng độ trung bình ( $\bar{X}$ ) của các dịch chiết theo ng/mL và độ lệch chuẩn của nồng độ ( $s$ ) theo ng/mL cho mỗi hợp chất, bằng phương pháp pha loãng đồng vị đối với PCDD/PCDF với hợp chất đánh dấu và bằng phương pháp nội chuẩn đối với 1,2,3,7,8,9-HxCDD, OCDF và các hợp chất đánh dấu.

**11.3.3** Đối với mỗi PCDD/PCDF và hợp chất đánh dấu, so sánh  $s$  và  $\bar{X}$  với giới hạn tương ứng cho độ chụm ban đầu và độ thu hồi trong Bảng 5. Nếu chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF, so sánh  $s$  và  $\bar{X}$  với các giới hạn tương ứng cho độ chụm ban đầu và độ thu hồi trong Bảng 5A. Nếu  $s$  và  $\bar{X}$  cho tất

cả các hợp chất đáp ứng các giới hạn được chấp nhận, hệ thống phân tích được chấp nhận và việc phân tích các mẫu trắng và các mẫu có thể bắt đầu. Tuy nhiên, nếu bất kỳ chất nào giá trị  $s$  nào vượt quá giới hạn hoặc giá trị  $X$  nào nằm ngoài phạm vi cho phép thì hệ thống phân tích sẽ không được chấp nhận đối với hợp chất đó. Phát hiện vấn đề và lặp lại phép kiểm tra (11.3).

**11.4** Để đánh giá hiệu quả của phương pháp trên các nền mẫu, cần phải thêm dung dịch các chất chuẩn đánh dấu (6.9.3) vào tất cả các mẫu.

**11.4.1** Phân tích các mẫu theo quy trình trong các Điều 8 đến Điều 11.

**11.4.2** Tính độ thu hồi (%) của các hợp chất đánh dấu và chuẩn làm sạch bằng sử dụng phương pháp nội chuẩn (11.3.2).

**11.4.3** Độ thu hồi của mỗi hợp chất đánh dấu phải nằm trong giới hạn cho phép trong Bảng 5 khi xác định tất cả các PCDD/PCDF có vị trí clo thế 2,3,7,8 và Bảng 5A khi chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF. Nếu độ thu hồi của hợp chất bất kỳ nằm ở ngoài các giới hạn này, phương pháp là không thể chấp nhận cho hợp chất đó trong nền mẫu đó. Để khắc phục vấn đề này, mẫu trầm tích được lấy với lượng nhỏ hơn, sau đó phân tích lại.

**11.5** Độ thu hồi các hợp chất đánh dấu trong nền mẫu phải được đánh giá và hồ sơ phải được lưu giữ.

**11.5.1** Sau khi phân tích năm mẫu của nền mẫu đất mà các hợp chất đánh dấu vượt qua các sự kiểm tra tại 6.3, tính toán phần trăm độ thu hồi trung bình ( $R$ ) và độ lệch chuẩn của phần trăm độ thu hồi ( $S_R$ ) đối với chỉ riêng các hợp chất đánh dấu. Biểu diễn việc đánh giá dưới dạng một khoảng tin cậy phần trăm độ thu hồi từ  $R-2S_R$  đến  $R+2S_R$  cho mỗi nền mẫu.

**11.5.2** Cập nhật các đánh giá độ chụm cho mỗi hợp chất đánh dấu trong mỗi nền một cách đều đặn (ví dụ, sau mỗi 5 đến 10 phép đo mới).

**11.6** Mẫu trắng phương pháp: Các mẫu trắng phương pháp trên nền mẫu đối chứng được phân tích để chứng minh không có sự nhiễm bẩn (6.7).

**11.6.1** Chuẩn bị, chiết, làm sạch, và cô một mẫu trắng phương pháp cho mỗi mẻ mẫu (các mẫu có cùng loại nền được bắt đầu từ bước chiết trên cùng thời gian 12 h, tối đa là 20 mẫu). Nền của mẫu trắng phương pháp phải tương tự như nền mẫu của mẫu thật, ví dụ, nền mẫu trắng có hàm lượng chất rắn cao (6.5.1) hoặc các nền mẫu đối chứng khác (6.5.2). Phân tích mẫu trắng ngay lập tức sau khi phân tích các mẫu OPR (9.6) để chứng minh nền mẫu không bị nhiễm bẩn.

**11.6.2** Nếu bất kỳ PCDD/PCDF có vị trí clo thế 2,3,7,8 (Bảng A.1) được tìm thấy trong mẫu trắng ở mức cao hơn mức thấp nhất (Bảng 1) hay một phần ba theo mức quy định, hoặc nếu có bất kì hợp chất cản trở được tìm thấy trong các mẫu trắng ở mức thấp nhất đối với mỗi mức clo hóa được cho trong Bảng 1 (giả định hệ số đáp ứng là 1 đối với chất nội chuẩn  $^{13}C_{12}$ -1,2,3,4-TCDD cho các hợp chất không được liệt kê trong Bảng A.1), việc phân tích mẫu phải dừng lại cho đến khi mẫu trắng của mẻ mẫu đó không có bằng chứng cho thấy có sự nhiễm bẩn ở mức độ này. Tất cả các mẫu phải được phân tích cùng với một mẫu trắng phương pháp không bị nhiễm bẩn trước khi kết quả của các mẫu

## **TCVN 10883:2016**

này được báo cáo theo đúng quy định.

**11.7 Mẫu kiểm tra QC:** Phân tích mẫu kiểm tra QC (6.15) theo định kỳ để đảm bảo độ chính xác của đường chuẩn và độ tin cậy của quá trình phân tích. Mẫu kiểm tra QC nên được phân tích ít nhất mỗi quý một lần.

**11.8** Các đặc trưng kỹ thuật trong phương pháp này có thể được đáp ứng nếu thiết bị sử dụng được hiệu chỉnh đúng và sau đó được duy trì ở trạng thái hiệu chỉnh. Các chuẩn được sử dụng để dựng đường chuẩn (mục 9), hiệu chuẩn đường chuẩn (9.4.3), đánh giá độ thu hồi và độ chụm ban đầu (11.3) và lần phân tích đang thực hiện (9.6) nên giống nhau, để có được các kết quả chính xác nhất. Một thiết bị GC-MS sẽ cung cấp các kết quả có độ tái lập cao nhất nếu nó được dành riêng cho các cài đặt và các điều kiện cần thiết cho việc phân tích PCDD/PCDF bằng phương pháp này .

**11.9** Tùy thuộc vào yêu cầu của mỗi chương trình riêng, mẫu lặp hiện trường có thể được thu thập để xác định độ chính xác của kỹ thuật lấy mẫu, và mẫu thêm chuẩn có thể được yêu cầu để xác định độ chụm của việc phân tích khi sử dụng phương pháp nội chuẩn.

## **12 Hiệu chuẩn**

**12.1** Đối với các phương pháp phân tích công cụ nói chung và phương pháp phân tích GC/MS nói riêng, việc định lượng các chất phân tích đều dựa trên hiệu chuẩn, hay là dựng đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc của tín hiệu đo vào nồng độ chất phân tích. Các mục từ 12.2 đến 12.9 sau đây đưa ra những điều kiện vận hành thiết bị và những hướng dẫn cụ thể cho việc hiệu chuẩn khi phân tích các PCDD/PCDF trên thiết bị GC/MS.

**12.2** Thiết lập các điều kiện vận hành cần thiết để có thời gian lưu ngắn nhất đối với các chất nội chuẩn trong mục 12.3.4 và thời gian lưu tương đối cho các PCDD/PCDF trong Bảng 1.

**12.2.1** Các điều kiện vận hành thiết bị sắc lý khối phổ (GC) như sau:

Nhiệt độ cổng bơm mẫu: 270 °C

Nhiệt độ bộ phận ghép nối giữa GC và MS: 290 °C

Nhiệt độ ban đầu: 200 °C

Thời gian ban đầu: 2 min

Chương trình nhiệt độ:

200 °C -220 °C, tốc độ tăng nhiệt 5 °C/min

220 °C, giữ trong 16 min

220 °C -235 °C, tốc độ tăng nhiệt 5 °C/min

235 °C, giữ trong 7 min

235°C -330 °C, tốc độ tăng nhiệt 5 °C/min



CHÚ THÍCH: Tất cả các phần của cột, từ kết nối với GC đến nguồn ion cần phải được duy trì ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn nhiệt độ interface trong suốt thời gian phân tích để hạn chế sự ngưng tụ của các hợp chất ít bay hơi.

Tối ưu hóa điều kiện GC để tăng khả năng tách và độ nhạy. Sau khi tối ưu hóa, tất cả các dung dịch chuẩn, mẫu trắng, các mẫu IPR và OPR và các mẫu thực phải được phân tích trong cùng một điều kiện GC.

**12.2.2 Độ phân giải khối phổ:** có được sắc đồ dòng ion chọn lọc (SICP) của mỗi chất phân tích trong Bảng 2 tại hai mảnh  $m/z$  chính xác đưa ra trong Bảng 7 và tại khả năng phân giải  $\geq 10000$  bằng cách bơm một chuẩn đáng tin cậy của PCDD/PCDF hoặc là chuẩn đơn hoặc là một phần của hỗn hợp trong đó không có sự chen lấn pic giữa các cấu tử được rửa giải gần nhau.

**12.2.2.1 Thời gian phân tích đối với PCDD/PCDF** có thể vượt quá sự ổn định khối kéo dài của máy khối phổ. Bởi vì thiết bị được vận hành ở chế độ phân giải cao, sự trôi khối lượng ở nồng độ một vài ppm (ví dụ, 5 ppm) có thể gây ảnh hưởng đến hoạt động của thiết bị. Do đó, việc điều chỉnh độ trôi khối lượng là bắt buộc và một mảnh khối lượng khóa  $m/z$  của chất PFK được sử dụng để điều chỉnh độ trôi. Khối lượng khóa  $m/z$  phụ thuộc vào các mảnh  $m/z$  chính xác được ghi với mỗi nhóm đưa ra trong Bảng 7. Lượng PFK được đưa vào HRMS trong quá trình phân tích phải được điều chỉnh sao cho biên độ của tín hiệu khối lượng khóa  $m/z$  được lựa chọn mạnh nhất (không tính đến số nhóm) không vượt quá 10 % độ lệch của toàn bộ thang đo cho một bộ các thông số detector cho trước. Dưới những điều kiện này, sự thay đổi độ nhạy có thể xảy ra trong quá trình phân tích có thể được theo dõi một cách hiệu quả hơn.

CHÚ THÍCH: Lượng dư PFK (hoặc bất kỳ chất đối chứng nào khác) có thể gây nhiễu nền và sự nhiễm bẩn nguồn ion nên cần phải tăng tần suất làm sạch nguồn.

**12.2.2.2** Nếu HRMS có khả năng theo dõi độ phân giải trong quá trình phân tích, nó cho phép dừng việc phân tích khi độ phân giải giảm xuống dưới 10000 để tiết kiệm thời gian phân tích lại.

**12.2.2.3** Sử dụng tín hiệu của phân tử PFK, điều chỉnh thiết bị để đạt được khả năng phân giải tối thiểu 10 000 (độ xen phủ giữa 2 pic liền nhau 10 %) tại  $m/z = 304,9824$  (PFK) hoặc bất kỳ tín hiệu đối chứng nào khác gần với  $m/z$  304 (trừ TCDF). Đối với mỗi nhóm (Bảng 7), quan sát và ghi lại độ phân giải và các giá trị  $m/z$  chính xác của 3 đến 5 pic đối chứng bao gồm khoảng khối lượng của nhóm. Độ phân giải phải lớn hơn hoặc bằng 10 000 và độ lệch giữa  $m/z$  chính xác và  $m/z$  lý thuyết (Bảng 7) cho mỗi mảnh  $m/z$  chính xác được quan sát phải nhỏ hơn 5 ppm.

**12.3 Tỷ lệ cường độ ion, mức thấp nhất, tỷ lệ tín hiệu/nhiều và thời gian lưu tuyệt đối:** Chọn thể tích bơm hoặc 1  $\mu\text{L}$  hoặc 2  $\mu\text{L}$ , phù hợp với dung lượng của thiết bị HRGC/HRMS. Bơm 1  $\mu\text{L}$  hoặc 2  $\mu\text{L}$  dung dịch chuẩn CS1 theo Bảng 3 sử dụng các điều kiện GC từ 12.2.1. Nếu chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF, thì áp dụng các điều kiện vận hành và các thông số kỹ thuật dưới đây.

**12.3.1** Đo diện tích pic các SICP cho mỗi chất phân tích và tính toán các tỷ lệ cường độ ion tại các  $m/z$  chính xác đưa ra trong Bảng 7. So sánh tỷ lệ tính được với tỷ lệ lý thuyết được đưa ra trong Bảng 10.

**12.3.1.1** Các  $m/z$  chính xác được ghi cho mỗi nhóm trong Bảng 7. Mỗi nhóm phải được ghi liên tiếp

## TCVN 10883:2016

như là một hàm số của thời gian lưu GC để đảm bảo tất cả các PCDD/PCDF đều được phát hiện. Các m/z bổ sung có thể được ghi trong từng nhóm và các m/z có thể được chia thành nhiều nhóm hơn so với năm nhóm được liệt kê trong Bảng 7, với điều kiện phòng thí nghiệm có khả năng ghi các m/z của tất cả các PCDD/PCDF có thể rửa giải từ GC trong một cửa sổ thời gian lưu cho trước. Nếu chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF, các nhóm có thể thay đổi để chỉ bao gồm các m/z chính xác cho các đồng phân tetra và penta, diphenyl ete và số khối m/z khóa.

**12.3.1.2** Máy khối phổ phải được vận hành ở chế độ hiệu chỉnh sự trôi khối, sử dụng perfluorokerosene (PFK) để cung cấp các m/z khóa. Khối lượng khóa cho từng nhóm m/z được đưa ra trong Bảng 7. Mỗi khối lượng khóa phải được ghi và không được thay đổi quá  $\pm 20\%$  trong cửa sổ thời gian lưu tương ứng của nó. Sự biến đổi của khối lượng khóa lớn hơn 20% chỉ ra sự có mặt của các chất cản trở đồng rửa giải, điều này có thể làm giảm đáng kể độ nhạy của máy khối phổ. Sự bơm lại một dịch chiết mẫu khác sẽ không giải quyết được vấn đề. Có thể yêu cầu tiếp tục làm sạch dịch chiết để loại bỏ các chất cản trở.

**12.3.2** Tất cả PCDD/PCDF và các hợp chất đánh dấu trong chuẩn CS1 phải nằm trong giới hạn QC của Bảng 10 đối với tỷ số cường độ ion, nếu không, máy khối phổ phải được điều chỉnh và lập đi lập lại việc kiểm tra này cho đến khi tỷ lệ m/z nằm trong giới hạn quy định. Nếu việc điều chỉnh làm thay đổi độ phân giải của máy khối phổ, độ phân giải phải được xác nhận lại (12.2.2) trước khi lập lại phép kiểm tra.

**12.3.3** Xác nhận thiết bị HRGC/HRMS đáp ứng được yêu cầu về mức thấp nhất trong Bảng 1. Các pic đại diện cho PCDD/PCDF và các hợp chất đánh dấu trong dung dịch chuẩn CS1 phải có tỷ lệ tín hiệu/nhiều (S/N) lớn hơn hoặc bằng 10. Nếu không, máy khối phổ phải được điều chỉnh và lập đi lập lại việc kiểm tra này cho đến khi đáp ứng được yêu cầu về mức thấp nhất trong Bảng 1.

**12.3.4.** Thời gian lưu tuyệt đối của  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD (6.12) nên dài hơn 25,0 min trên cột DB-5 và thời gian lưu của  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD nên dài hơn 15,0 min trên cột DB-225, nếu không, chương trình nhiệt độ GC cần được điều chỉnh và việc kiểm tra cần được lập lại cho đến khi đáp ứng được các tiêu chuẩn thời gian lưu tối thiểu nêu trên.

**12.4** Cửa sổ thời gian lưu: Phân tích hỗn hợp xác định cửa sổ thời gian lưu bằng cách sử dụng chương trình nhiệt độ tối ưu trong 7.1. Bảng 4 đưa ra thứ tự rửa giải (đầu tiên/cuối cùng) của các hợp chất xác định cửa sổ thời gian lưu. Nếu chỉ xác định 2,3,7,8-TCDD và 2,3,7,8-TCDF, phép thử nghiệm này là không cần thiết.

### 12.5 Đặc trưng đồng phân

**12.5.1** Phân tích các chuẩn kiểm tra đặc trưng đồng phân bằng cách sử dụng quy trình trong Điều 9 và các điều kiện tối ưu để phân tích mẫu (12.2.1).

**12.5.2** Tính phần trăm độ xen phủ giữa các pic GC rửa giải gần với các đồng phân 2,3,7,8-TCDD và TCDF nhất, trên các cột tách tương ứng của chúng, xem Hình 2 và Hình 3.

**12.5.3** Xác nhận chiều cao của độ xen phủ giữa các đồng phân được rửa giải gần nhau nhất và các đồng phân có vị trí clo thế 2,3,7,8 ít hơn 25 % (tính theo 100 x/y trong Hình 2 và Hình 3). Nếu độ xen phủ vượt quá 25 %, điều chỉnh các điều kiện phân tích và lặp lại phép thử nghiệm hoặc thay thế cột GC và hiệu chuẩn lại (12.2.2 đến 12.8).

**12.6 Định lượng bằng pha loãng đồng vị:** Định lượng bằng pha loãng đồng vị được sử dụng cho các PCDD/PCDF có vị trí clo thế 2,3,7,8 bằng cách thêm chuẩn các hợp chất đánh dấu vào mẫu trước khi chiết. Các hợp chất đối chứng cho mỗi chất PCDD/PCDF được đưa ra trong Bảng 1.

**12.6.1** Một đường chuẩn bao gồm dãy nồng độ được chuẩn bị cho mỗi hợp chất được xác định. Mỗi quan hệ giữa đáp ứng tương đối (RR) (chất đánh dấu đối với chất thường) và nồng độ trong các dung dịch chuẩn được biểu diễn dưới dạng đồ thị hoặc được tính toán sử dụng hồi qui tuyến tính. Đáp ứng tương đối được xác định theo các quy trình mô tả dưới đây. Đường chuẩn gồm năm điểm chuẩn.

**12.6.2** Đáp ứng của mỗi PCDD/PCDF so với chất đánh dấu tương ứng của nó được xác định bằng cách sử dụng các diện tích pic của cả hai mảnh m/z chính xác sơ cấp và thứ cấp được đưa ra trong Bảng 7, cho từng dung dịch chuẩn, Công thức như sau:

$$RR = \frac{(A_{1n} + A_{2n}) \cdot C_l}{(A_{1l} + A_{2l}) \cdot C_n}$$

Trong đó:

$A_{1n}$  và  $A_{2n}$  Diện tích pic của các m/z sơ cấp và thứ cấp của chất chuẩn;

$A_{1l}$  và  $A_{2l}$  Diện tích pic của các m/z sơ cấp và thứ cấp của các chất chuẩn đánh dấu;

$C_l$  Nồng độ của chất chuẩn đánh dấu trong dung dịch chuẩn (Bảng 3);

$C_n$  Nồng độ của chất chuẩn trong dung dịch chuẩn (Bảng 3).

**12.6.3** Để hiệu chuẩn hệ thống phân tích bằng pha loãng đồng vị, bơm một thể tích các dung dịch chuẩn từ CS1 đến CS5 (11.13 và Bảng 3) giống với thể tích được chọn tại 12.3, sử dụng quy trình trong điều 9 và các điều kiện tại 12.2.1 và Bảng 1. Tính toán đáp ứng tương đối (RR) tại mỗi nồng độ.

**12.6.4** Độ tuyến tính: Nếu đáp ứng tương đối cho hợp chất bất kỳ là không đổi (hệ số biến thiên ít hơn 20 %) trên đường chuẩn năm điểm, đáp ứng tương đối trung bình có thể được sử dụng cho hợp chất đó, nếu không, phải sử dụng đường chuẩn đầy đủ cho hợp chất đó trên đường chuẩn năm điểm.

**12.7 Định lượng bằng nội chuẩn:** Phương pháp nội chuẩn được áp dụng để xác định 1,2,3,7,8,9-HxCDD (10.1.2), OCDF (10.1.1), các hợp chất không có vị trí clo thế 2,3,7,8, và các hợp chất đánh dấu (11.4 và 9.6.4).

**12.7.1** Hệ số đáp ứng: Đường chuẩn yêu cầu việc xác định các hệ số đáp ứng (RF) được xác định theo Công thức sau:

$$RF = \frac{(A_{1s} + A_{2s}) \cdot C_{is}}{(A_{1i} + A_{2i}) \cdot C_s}$$

## TCVN 10883:2016

Trong đó:

- A1<sub>s</sub> và A2<sub>s</sub> Diện tích pic của các m/z sơ cấp và thứ cấp của chất chuẩn;
- A1<sub>is</sub> và A2<sub>is</sub> Diện tích pic của các m/z sơ cấp và thứ cấp cho chất nội chuẩn;
- C<sub>is</sub> Nồng độ chất nội chuẩn (Bảng 3);
- C<sub>s</sub> Nồng độ của chất chuẩn trong đường chuẩn (Bảng 3).

CHÚ THÍCH: Chỉ có một m/z cho <sup>37</sup>Cl<sub>4</sub>-2,3,7,8-TCDD (xem Bảng 7).

**12.7.2** Để hiệu chỉnh hệ thống phân tích theo chất nội chuẩn, bơm 1,0 µL hoặc 2,0 µL các dung dịch chuẩn từ CS1 đến CS5 (6.12 và Bảng 3) bằng cách sử dụng quy trình tại điều 9 và các điều kiện tại 12.2.1 và Bảng 1. Tính hệ số đáp ứng (RF) tại mỗi nồng độ.

**12.7.3** Độ tuyến tính: Nếu hệ số đáp ứng (RF) cho hợp chất bất kỳ là không đổi (hệ số biến thiên nhỏ hơn 35 %) trên đường chuẩn năm điểm, hệ số đáp ứng trung bình có thể được sử dụng cho hợp chất đó, nếu không, phải sử dụng đường chuẩn đầy đủ cho hợp chất đó.

**12.8 Hiệu chuẩn kết hợp:** Bằng cách sử dụng các dung dịch chuẩn (6.12 và Bảng 3) có chứa các PCDD/PCDF, các hợp chất đánh dấu và các chất nội chuẩn có thể dựng các đường chuẩn cả phương pháp pha loãng đồng vị và phương pháp nội chuẩn. Những đường chuẩn này được kiểm tra mỗi khi có thay đổi (9.4.3) bằng cách phân tích dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (VER) trong Bảng 3. Cần phải hiệu chuẩn lại nếu bất kì tiêu chí kiểm tra nào (9.4.3) không được đáp ứng.

**12.9 Lưu trữ dữ liệu:** dữ liệu MS sẽ được thu thập, ghi nhận và lưu trữ.

**12.9.1** Thu nhận dữ liệu: Các tín hiệu tại mỗi giá trị m/z chính xác được thu nhận nhiều lần trong suốt thời gian giám sát và được lưu trữ trên một thiết bị lưu trữ dữ liệu khối.

**12.9.2** Hệ số đáp ứng và đường chuẩn nhiều điểm: Hệ thống dữ liệu được sử dụng để ghi lại và lưu giữ danh sách các hệ số đáp ứng (tỷ số đáp ứng đối với pha loãng đồng vị) và các đường chuẩn nhiều điểm. Tính toán độ lệch chuẩn tương đối (hệ số biến thiên) được sử dụng để kiểm tra độ tuyến tính của đường chuẩn. Thống kê về hiệu lực ban đầu (11.3) và hiệu lực của lần phân tích đang thực hiện (9.5) phải được tính toán và lưu giữ, hoặc trên hệ thống thiết bị xử lý dữ liệu, hoặc trên một hệ thống máy tính riêng biệt.

## 13 Quản lý chất thải

**13.1** Đây là trách nhiệm của phòng thí nghiệm để tuân thủ các quy định của các cấp, ngành và địa phương về quản lý chất thải, đặc biệt là các quy tắc nhận biết chất thải nguy hại và sự cấm thải bỏ vào đất và trầm tích, và để bảo vệ không khí, nước, đất và trầm tích bằng cách giảm thiểu và kiểm soát tất cả nguồn phát thải thoát ra từ tủ hút và các thiết bị vận hành khác. Ngoài ra cũng cần tuân thủ những yêu cầu đối với bất kỳ giấy phép và quy định về sự thải bỏ nước thải.

**13.2** Các mẫu có chứa HCl với pH < 2 là nguy hiểm và phải được trung hòa trước khi đổ xuống cống

hoặc phải được xử lý như chất thải nguy hại.

**13.3** Các PCDD/PCDF phân hủy ở nhiệt độ trên 800 °C. Chất thải có mức độ nhiễm PCDD/PCDF thấp như giấy hấp phụ, mô, phần còn lại của mẫu sinh học và găng tay nhựa có thể được đốt trong lò đốt thích hợp. Những lượng lớn PCDD/PCDF (cỡ mg) phải được đóng gói an toàn và xử lý thông qua các tổ chức thương mại hay chính phủ có khả năng xử lý chất thải nguy hại.

**13.4** Chất lỏng hoặc chất thải hòa tan phải được hòa tan trong metanol hoặc etanol và chiếu xạ với tia cực tím có bước sóng ngắn hơn 290 nm trong vài ngày. Sử dụng đèn F40 BL hoặc tương đương. Phân tích chất thải lỏng sau khi xử lý các dung dịch PCDD/PCDF đến khi không phát hiện được các hợp chất này.

**13.5** Nếu được quản lý đúng cách thì các dung môi được sử dụng trong phương pháp này ít đe dọa đến môi trường. Các kỹ thuật bay hơi dung môi được sử dụng trong phương pháp này đều đáp ứng được yêu cầu về sự thu hồi dung môi. Trong các phòng thí nghiệm, sự thu hồi dung môi được khuyến cáo ở bất cứ nơi nào có thể thực hiện được.

**13.6** Các chất chuẩn sử dụng trong phân tích PCDD/PCDF nên được chuẩn bị với lượng phù hợp để sử dụng trong phòng thí nghiệm nhằm giảm thiểu việc thải bỏ các dung dịch chuẩn.

## Phụ lục A

(quy định)

**Danh sách 17 chất đồng loại 2,3,7,8-PCDD/DCDF cần phân tích bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ**

**Bảng A.1 – Danh sách 17 chất đồng loại 2,3,7,8-PCDD/DCDF**

PCDD/PCDF <sup>1</sup>	Số CAS	Tên chất	Số CAS
2,3,7,8-TCDD	1746-01-6	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD <sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	76523-40-5 85508-50-5
Tổng-TCDD	41903-57-5	—	—
2,3,7,8-TCDF	51207-31-9	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	89059-46-1
Tổng-TCDF	55722-27-5	—	—
1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	109719-79-1
Tổng-PeCDD	36088-22-9	—	—
1,2,3,7,8-PeCDF	57117-41-6	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	109719-77-9
2,3,4,7,8-PeCDF	57117-31-4	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	116843-02-8
Tổng-PeCDF	30402-15-4	—	—
1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	109719-80-4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	109719-81-5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	109719-82-6
Tổng-HxCDD	34465-46-8	—	—
1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	114423-98-2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	116843-03-9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918-21-9	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	116843-04-0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851-34-5	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF	116843-05-1
Tổng-HxCDF	55684-94-1	—	—
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-46-9	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	109719-83-7
Tổng-HpCDD	37871-00-4	—	—
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562-39-4	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	109719-84-8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673-89-7	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	109719-94-0
Tổng-HpCDF	38998-75-3	—	—
OCDD	3268-87-9	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	114423-97-1
OCDF	39001-02-0	Không được sử dụng	—

<sup>1</sup> Polychlorodibenzo-p-dioxin và Polychlorodibenzofuran

TCDD = Tetrachlorodibenzo-p-dioxin  
 PeCDD = Pentachlorodibenzo-p-dioxin  
 HxCDD = Hexachlorodibenzo-p-dioxin  
 HpCDD = Heptachlorodibenzo-p-dioxin  
 OCDD = Octachlorodibenzo-p-dioxin

TCDF = Tetrachlorodibenzofuran  
 PeCDF = Pentachlorodibenzofuran  
 HxCDF = Hexachlorodibenzofuran  
 HpCDF = Heptachlorodibenzofuran  
 OCDF = Octachlorodibenzofuran

**Bảng A.2 – Hệ số độ độc tương đương (TEF) của 17 chất đồng loại 2,3,7,8-PCDD/PCDF theo WHO 2005 và công thức tính Độ độc tương đương (TEQ)**

PCDDs		PCDFs	
Chất	TEF	Chất	TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
OCDD	0,0003	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
		OCDF	0,0003
$TEQ = \sum_{i=1}^n (C_i \times TEF_i)$			
<p>Trong đó: <math>n</math> số nguyên tử Cl/Br trong phân tử chất đồng loại đó;  <math>i</math> chất đồng loại PCDD/PCDF.</p>			

### Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] US EPA Method 1613B: Phương pháp 1613B – Xác định các Dioxin và Furan có từ 4 đến 8 nguyên tử clo bằng phương pháp sắc ký khí phân giải cao ghép nối khối phổ phân giải cao pha lỏng đồng vị.
- [2] US EPA Method 8290A – Phương pháp 8290A – Xác định các chất policlodibenzo-p-dioxin (PCDD) và policlodibenzofuran (PCDF) bằng phương pháp sắc ký khí phân giải cao ghép nối khối phổ phân giải cao
- [3] Tiêu chuẩn quân sự TQSB.NĐ01:2003 – Phương pháp phân tích policlodibenzo-p-dioxin và policlodibenzofuran bằng sắc ký khí phân giải cao khối phổ phân giải thấp (HRGC/LRMS). Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga, Bộ Quốc phòng, năm 2004.
- [4] Quy trình phân tích Dioxin và Furan (PCDD/Fs) bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ độ phân giải cao. Dự án xây dựng Phòng thí nghiệm dioxin, Tổng cục Môi trường, Bộ Tài nguyên và Môi trường, năm 2011.
-