

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 10499-2 : 2015

ISO 9377-2 : 2000

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC –
XÁC ĐỊNH CHỈ SỐ DẦU HYDROCARBON –
PHẦN 2: PHƯƠNG PHÁP CHIẾT DUNG MÔI VÀ SẮC KÝ KHÍ**

*Water quality – Determination of hydrocarbon oil index –
Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography*

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 10499-2:2015 (ISO 9377-2:2000) hoàn toàn tương đương với ISO 9377-2:2000.

TCVN 10499-2:2015 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Chất lượng nước – Xác định chỉ số dầu hydrocacbon –

Phần 2: Phương pháp chiết dung môi và sắc ký khí

Water quality – Determination of hydrocarbon oil index –

Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định chỉ số dầu hydrocacbon trong nước sử dụng sắc ký khí. Phương pháp này phù hợp với nước mặt, nước thải và nước từ các trạm xử lý nước thải và cho phép xác định chỉ số dầu hydrocacbon với nồng độ lớn hơn 0,1 mg/l.

Phương pháp này không áp dụng cho việc xác định hàm lượng dầu khoáng dễ bay hơi. Tuy nhiên, dựa trên các dạng pic của sắc ký đồ, cũng có thể thu được một số thông tin định tính nhất định về thành phần của ô nhiễm dầu khoáng.

CHÚ THÍCH 1: Xác định hàm lượng dầu khoáng của đất và trầm tích, xem ISO/TR 11046.

CHÚ THÍCH 2: Nồng độ khối lượng của chất béo động vật và thực vật trong mẫu thử không được vượt quá 150 mg/l, vì với nồng độ cao thì khả năng hấp phụ của cột làm sạch có thể là không đủ.

CHÚ THÍCH 3: Trong trường hợp nước thải bị ô nhiễm nặng, đặc biệt nếu có chứa lượng chất hoạt động bề mặt lớn, có thể xảy ra mất chất trong khi thu hồi.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi (nếu có).

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

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

3 Thuật ngữ và định nghĩa

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

3.1

TCVN 10499-2:2015

Chỉ số dầu hydrocarbon bằng sắc ký khí ion hóa ngọn lửa GC-FID (hydrocarbon oil index by GC-FID)

Tổng nồng độ các hợp chất có thể chiết được bằng dung môi hydrocarbon, có điểm sôi từ 36 °C đến 69 °C, không hấp phụ lên Florisil¹⁾ và có thể tách sắc ký với thời gian lưu nằm trong khoảng thời gian lưu của *n*-decan (C₁₀H₂₂) và *n*-tetracontan (C₄₀H₈₂).

CHÚ THÍCH: Các chất phù hợp với định nghĩa này là các chất béo mạch thẳng hoặc mạch nhánh, chất béo, hydrocarbon thơm hoặc hydrocarbon thơm thay thế alkyl.

4 Cản trở

Các hợp chất có độ phân cực thấp (ví dụ hydrocarbon bị halogen hóa) và nồng độ chất phân cực cao có thể làm cản trở đến việc xác định.

Các chất hoạt động bề mặt làm cản trở đến bước chiết.

5 Nguyên tắc

Mẫu nước được chiết bằng tác nhân chiết. Chất phân cực được loại bỏ bằng cách làm sạch trên Florisil. Phần mẫu thử đã được làm sạch được phân tích bằng sắc ký khí cột mao quản sử dụng cột không phân cực và detector ion hóa ngọn lửa (FID). Đo tổng diện tích pic giữa *n*-decan và *n*-tetracontan. Nồng độ của dầu khoáng trong mẫu được định lượng bằng cách tính toán dựa trên ngoại chuẩn bao gồm hai dầu khoáng đã qui định và tính chỉ số dầu hydrocarbon.

Phép thử được mô tả trong tiêu chuẩn này tuyệt đối phải do những nhân viên được đào tạo phù hợp tiến hành.

Cần phải tìm hiểu xem mức độ các vấn đề cụ thể có hay không yêu cầu quy định kỹ thuật về các điều kiện giới hạn bổ sung.

6 Thuốc thử

Tất cả thuốc thử phải đạt cấp độ tinh khiết và phù hợp với các mục đích cụ thể. Tính phù hợp của thuốc thử và dung dịch thử phải được kiểm tra bằng thử mẫu trắng.

6.1 Nước dùng để chuẩn bị dung dịch

Sử dụng nước cất, hoặc nước tinh khiết lấy từ các bộ tạo nước tinh khiết có khả năng loại bỏ vết hữu cơ, ví dụ sử dụng cacbon hoạt tính.

6.2 Tác nhân chiết

Dung môi hydrocarbon đơn hoặc hỗn hợp của các hydrocarbon kỹ thuật, điểm sôi từ 36 °C đến 69 °C.

Trong trường hợp thay đổi tác nhân chiết, cần phép thử lặp lại.

¹⁾ Florisil là tên thương mại của chất diatomit đã được điều chế, chủ yếu chứa magiê silicat khan. Thông tin này đưa ra chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là ấn định sử dụng sản phẩm này của tiêu chuẩn.

6.3 Natri sunphat, khan, Na_2SO_4 .

6.4 Magie sunphat ngậm bảy phân tử nước, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

6.5 Axit vô cơ, ví dụ axit clohydric, $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$ ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$).

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

6.7 Florisil¹⁾, hạt cỡ từ 150 μm đến 250 μm (60 mesh đến 100 mesh), gia nhiệt tới 140 °C trong 16 h và bảo quản trong bình hút ẩm.

6.8 Hỗn hợp dầu khoáng

6.8.1 Hỗn hợp chuẩn²⁾

Cân chính xác các lượng bằng nhau của hai loại khác nhau (loại A và loại B, cả hai không chứa chất phụ gia) dầu khoáng và thêm đủ dung môi chiết (6.11.2) để nồng độ tổng hydrocacbon đạt khoảng 10 mg/l.

Loại A cần phải cho các pic rời rạc trong sắc đồ khí. Ví dụ là dầu diezen không có bất kỳ chất phụ gia. Xem EN 590 về thông tin thêm. Loại B phải có nhiệt độ sôi cao hơn so với loại A và phải có tín hiệu không phân giải trong sắc đồ khí. Một ví dụ của loại này là dầu nhờn không có chất phụ gia, nhiệt độ sôi trong khoảng từ 325 °C đến 460 °C.

6.8.2 Hỗn hợp hiệu chuẩn

Chuẩn bị ít nhất năm dung dịch hiệu chuẩn khác nhau bằng cách pha loãng phần nhỏ hỗn hợp chuẩn (6.8.1) bằng dung môi chiết (6.11.2). Các nồng độ sau đây có thể là phù hợp:

0 (trắng), 0,2 mg/ml, 0,4 mg/ml, 0,6 mg/ml, 0,8 mg/ml và 1,0 mg/ml.

Nên sử dụng các nồng độ cao hơn cho các ứng dụng khác.

Bảo quản hỗn hợp hiệu chuẩn trong bình kín để trong tủ lạnh (4 °C đến 8 °C). Hỗn hợp hiệu chuẩn bền tới 6 tháng.

6.8.3 Chuẩn kiểm soát chất lượng (QC)

Chuẩn bị dung dịch chuẩn theo 6.8.1 trong axeton (xem 6.6) với nồng độ khối lượng ví dụ 1 mg/ml. Nồng độ chiết phải gấp khoảng một ngàn lần so với khoảng áp dụng mong muốn.

CHÚ THÍCH: Khi sử dụng dầu nhờn cho QC, dung dịch gốc được chuẩn bị dễ dàng trong tác nhân chiết (6.2), được pha loãng thêm trong axeton khoảng 10 lần trước khi thêm chuẩn cho nước QC.

Bảo quản dung dịch trong bình kín để trong tủ lạnh (4 °C đến 8 °C). Hỗn hợp hiệu chuẩn bền tới 6 tháng.

6.9 Hỗn hợp chuẩn *n*-alkan kiểm tra hoạt động của hệ thống

²⁾ Sản phẩm có sẵn ngoài thị trường. Thông tin này đưa ra chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là ấn định sử dụng sản phẩm này của tiêu chuẩn.

TCVN 10499-2:2015

Hòa tan *n*-alkan có số cacbon chẵn (C₂₀, C₄₀ và ít nhất ba *n*-alkan) trong tác nhân chiết (6.2) để nồng độ của từng thành phần khoảng 50 µg/ml. Có thể cần sử dụng một dung môi khác, ví dụ heptan cho dung dịch đầu tiên; trong trường hợp này pha loãng dung dịch đầu tiên với tác nhân chiết (6.2).

Bảo quản hỗn hợp chuẩn trong bình kín để trong tủ lạnh. Hỗn hợp này bền tới 6 tháng.

CHÚ THÍCH 1: Dung dịch này được dùng để kiểm định tính phù hợp của hệ thống sắc ký khí đối với độ phân giải *n*-alkan cũng như đối với tín hiệu trả lời detector.

CHÚ THÍCH 2: Dung dịch này được dùng để cho biết thông tin về thời gian lưu của *n*-alkan, đối với đặc tính hydrocacbon trong mẫu.

6.10 Hợp chất đối chứng

6.10.1 *n*-decan, C₁₀H₂₂

6.10.2 *n*-tetracontan, C₄₀H₈₂

6.10.3 *n*-Eicosan, C₂₀H₄₂

6.11 Dung môi chiết có chứa hợp chất chuẩn

6.11.1 Dung dịch gốc dung môi chiết

Hòa tan 20 mg *n*-tetracontan (6.10.2) trong tác nhân chiết (6.2). Sau đó thêm 20 µl *n*-decan (6.10.1) và pha loãng bằng tác nhân chiết tới 1 000 ml.

Bảo quản dung dịch trong bình kín để trong tủ lạnh. Dung dịch này bền tới 6 tháng.

CHÚ THÍCH: *n*-tetracontan chỉ hòa tan vừa phải trong tác nhân chiết. Làm nóng nhẹ hoặc xử lý bằng siêu âm để đẩy nhanh quá trình hòa tan.

6.11.2 Dung dịch chuẩn dung môi chiết

Ngay trước khi sử dụng, pha loãng dung dịch gốc (xem 6.11.1) với tác nhân chiết mười lần.

6.12 Steryl stearat dung dịch thử, C₃₆H₇₂O₂

Hòa tan 200 mg steryl stearat trong 100 ml dung dịch chuẩn dung môi chiết (6.11.2).

CHÚ THÍCH: Dung dịch này được dùng để kiểm tra hiệu suất quá trình làm sạch.

Bảo quản dung dịch này trong bình kín để trong tủ lạnh. Dung dịch này bền tới 6 tháng.

7 Thiết bị, dụng cụ

7.1 Dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường

Làm sạch tất cả các dụng cụ bằng quy trình thông thường cho kiểu phân tích này và kiểm tra độ tinh khiết (đo mẫu trắng). Nếu cần, tráng dụng cụ bằng tác nhân chiết (6.2) và kiểm tra lại mẫu trắng.

7.2 Sắc ký khí, trang bị hệ thống bơm không ngưng/gián đoạn và detector ion hóa ngọn lửa.

7.3 Cột dùng cho sắc ký khí, nhồi silica, có một trong những pha tĩnh như sau:

Không phân cực, dimethylpolysiloxan 100 % không di động, hoặc dimetyl- 95 % diphenylpolysiloxan 5 %, hoặc siloxan polymer cải biên.

Và các kích thước cơ bản sau:

Chiều dài: 5 m đến 30 m;
Đường kính trong: 0,25 mm đến 0,53 mm;
Độ dày film: 0,25 μ m đến 1,2 μ m.

Ví dụ, xem Phụ lục B.

Nên sử dụng tiền cột (ví dụ 2 mm, đường kính trong 0,53 mm, phủ silica đã loại hoạt tính).

7.4 Hệ thống xử lý số liệu, phù hợp để tích hợp tổng diện tích của sắc ký đồ và phù hợp để tích hợp ra một đường nền mới (bổ chính việc chảy máu cột).

7.5 Chai lấy mẫu, thủy tinh, có nút thủy tinh mài, dung tích 250 ml và 1000 ml, hoặc nắp vặn có vành bọc PTFE (polytetrafluoroethen).

Chai lấy mẫu phải cho phép chiết trực tiếp từ chai.

7.6 Máy ly tâm

7.7 Ống ly tâm, có dung tích 100 ml, có nắp phù hợp (nắp vặn).

7.8 Máy vi tách, ví dụ xem Hình A.2, hoặc thiết bị phù hợp khác để tách pha.

7.9 Cột làm sạch, làm bằng thủy tinh, nấu chảy đá túp với tính xốp 2, ví dụ xem Hình A.1.

7.10 Thiết bị Kuderna Danish, với bình 250 ml hoặc thiết bị phù hợp khác, ví dụ máy làm bay hơi dạng quay có kiểm soát chân không.

7.11 Máy khuấy từ có thanh khuấy, chiều dài phù hợp để đảm bảo trộn đều.

8 Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Lấy mẫu và bảo quản theo TCVN 6663-3 (ISO 5667-3).

Lấy mẫu vào chai lấy mẫu (7.5) khoảng 90%, đậy nút kín và cân (m1). Giữ mẫu ở khoảng 4°C và chiết mẫu càng sớm càng tốt, nhưng không được quá bốn ngày.

Nếu cần, bảo quản mẫu tại hiện trường bằng cách axit hóa bằng axit khoáng (6.5) đến pH bằng 2.

TCVN 10499-2:2015

Nên bảo quản mẫu tại hiện trường đối với mẫu nước mặt và nước ngầm. Nếu hàm lượng các chất humic cao trong nước ngầm, thể hiện bằng việc mẫu tạo màu vàng nâu, thì phải tránh việc axit hóa mẫu để phòng ngừa sự kết tủa axit humic tại pH quy định.

CHÚ THÍCH: Nếu việc tạo thành nhũ tương hoặc nồng độ của dầu động vật và thực vật > 150 mg/l, nên lấy thêm thể tích mẫu nhỏ hơn trong chai lấy mẫu 250 ml.

9 Cách tiến hành

9.1 Thử trắng

Tiến hành thử trắng với từng loạt mẫu theo 9.3, bao gồm tất cả thuốc thử và bình thủy tinh với cùng cách như đối với mẫu.

9.2 Xác định độ thu hồi

Xác định độ thu hồi tại khoảng đều đặn, tốt nhất trong từng loạt phép thử, cho 1,0 ml chuẩn QC (6.8.3) vào 900 ml nước (6.1). Thực hiện phép thử bắt đầu với 9.3 và tính độ thu hồi. Đảm bảo rằng độ thu hồi nằm trong khoảng từ 80 % đến 110 %.

9.3 Quy trình chiết

Để tránh sự bay hơi trong quá trình chiết, làm mát mẫu ở khoảng 10 °C nếu cần. Kiểm tra điều chỉnh pH = 2 bằng cách thêm axit khoáng (6.5) nếu không thực hiện được tại hiện trường (xem Điều 8).

Thêm khoảng 80 g magie sunphat (6.4) vào 900 ml mẫu để tránh tạo nhũ tương.

CHÚ THÍCH 1: Việc thêm magie sunphat là không cần thiết nếu mẫu đã biết là không tạo nhũ tương.

Thêm 50 ml dung dịch chuẩn dung môi chiết (6.11.2) và thanh khuấy từ, đậy nút bình và khuấy nhẹ trong 30 min bằng máy khuấy từ (7.11).

Bỏ nút và thay bằng máy vi tách (7.8).

Thêm đủ nước (6.1) để có thể hút được lớp tác nhân chiết từ máy vi tách, chuyển chúng vào cột làm sạch (7.9) và tiến hành theo 9.4.

Khi chuyển pha hữu cơ vào cột làm sạch, chú ý tránh chuyển cả nước vì nước sẽ phủ bề mặt của natri sunphat. Nên chuyển lớp hữu cơ trong vài bước khi sử dụng pipet, hoặc, khi sử dụng máy vi tách (7.8) (Hình A.2), để vị trí mặt lõm dưới vòi.

Trong trường hợp tạo nhũ tương mạnh, ly tâm dịch chiết như sau. Chuyển pha tác nhân chiết cùng với nhũ tương vào ống ly tâm 100 ml (7.7) và đậy nắp ống. Tách pha nhũ tương bằng cách ly tâm dịch chiết.

CHÚ THÍCH 2: Ly tâm trong 10 min đến 15 min là đủ.

Chiết bằng cách lắc có thể phù hợp, nhưng cần kiểm định hiệu suất.

9.4 Quy trình làm sạch

Chuyển pha tác nhân chiết (xem 9.3) vào cột nhỏ (xem Hình A.1) đã nhồi 2 g Florisil (6.7) và phủ lên lớp 2 g natri sunphat (6.3).

CHÚ THÍCH 1: Xả trước cột bằng vài millilit tác nhân chiết (6.2) có thể giúp ngăn ngừa sự tạo thành các kênh. Tiếp theo để pha tác nhân chiết, bằng cách thêm 10 ml tác nhân chiết (6.2) qua cột vào thiết bị ngưng phù hợp (7.10).

CHÚ THÍCH 2: Quy trình khác sử dụng cùng lượng Florisil để làm sạch dịch chiết, ví dụ lắc toàn bộ dịch chiết với 2 g Florisil trong 30 min trên máy lắc, có thể được dùng làm quy trình thay thế, miễn là cho kết quả tương đương với cột thử Florisil.

9.5 Có đặc

Sử dụng thiết bị làm bay hơi (7.10), cô dịch chiết tới thể tích khoảng 6 ml.

Cô dịch chiết thêm nữa cho đến khi nhỏ hơn 1 ml sử dụng dòng nitơ nhẹ. Làm đầy tới thể tích 1,0 ml bằng tác nhân chiết (6.2) hoặc tính thể tích chính xác của dịch chiết đã cô bằng cách cân. Chuyển lượng dịch chiết cuối cùng vào lọ có các ngăn để phân tích sắc ký khí.

CHÚ THÍCH: Bước cô dịch chiết tới 1,0 ml có thể được bỏ qua nếu dự đoán chỉ số dầu hydrocacbon là cao hoặc nếu lượng lớn, ví dụ 100 μ l dịch chiết chưa được cô hoặc một phần được bơm vào bằng phương pháp được gọi là "hệ thống bơm thể tích lớn".

Khi sử dụng một bơm thể tích lớn, cần đưa dịch chiết tới một thể tích đã biết, ví dụ 50 ml hoặc 100 ml sau khi xử lý với Florisil. Trong trường hợp này, nồng độ dung dịch hiệu chuẩn (6.8) và hỗn hợp hiệu chuẩn *n*-alkan (6.9) cần phải thấp hơn tương ứng.

Đề chai lấy mẫu rỗng trong 5 min. Đậy nút chai đã dùng trước đây và xác định khối lượng (m_2) tới độ chính xác 1 g.

9.6 Thử độ phù hợp Florisil

Kiểm tra độ phù hợp của Florisil ở những khoảng đều nhau và mỗi lần với một mẻ mới Florisil đã sấy khô, như sau:

Đối với mục đích này, sử dụng dung dịch thử stearyl stearat (6.12) và dung dịch hiệu chuẩn dầu khoáng (6.8).

Tiến hành quy trình làm sạch (9.4) với 10 ml dung dịch stearyl stearat, sau đó thêm tác nhân chiết (6.11.2) tới thể tích 25 ml. Chuyển phần nhỏ dung dịch đã làm tinh khiết vào lọ có màng ngăn và phân tích bằng sắc ký khí (9.7). Đo diện tích pic của stearyl stearat sau khi xử lý Florisil. Pha loãng 0,5 ml dung dịch stearyl stearat với tác nhân chiết (6.11.2) đến 25 ml và phân tích bằng sắc ký khí. Tính tỉ số của diện tích pic đối với stearyl stearat trong dung dịch đã được xử lý và trong dung dịch chưa được xử lý. Tỉ số này phải nhỏ hơn 1. Nếu không đạt, hoạt hóa Florisil theo 6.7.

Tiến hành quy trình làm sạch (9.4) bằng 10 ml dung dịch hiệu chuẩn dầu khoáng 2 mg/ml (6.8), sau đó thêm dung dịch chuẩn dung môi chiết (6.11.2) tới thể tích 25 ml. Chuyển một lượng nhỏ dung dịch đã làm sạch vào một lọ có vách ngăn và phân tích bằng sắc ký khí.

TCVN 10499-2:2015

Xác định độ thu hồi dầu khoáng dựa trên diện tích pic giữa C_{10} với C_{40} trong dung dịch hiệu chuẩn đã xử lý và chưa xử lý (bằng Florisil). Độ thu hồi phải đạt ít nhất 80 %. Nếu tiêu chí này không đạt được, rửa mề Florisil bằng nước và hoạt hóa Florisil như trình bày trong 6.7. Nếu thử lặp lại vẫn cho thấy tiêu chí không đạt được, làm lại với mề Florisil khác có một mã số khác.

9.7 Xác định bằng sắc ký khí

9.7.1 Điều chỉnh sắc ký khí

Lựa chọn một cột mao quản với một pha tĩnh như quy định (xem 7.3 và Phụ lục B) đối với phân tích sắc ký khí. Điều chỉnh sắc ký khí cho đến khi đạt được sự phân tách tối ưu. Các pic trong sắc ký khí của hỗn hợp chuẩn *n*-alkan (6.9) cần phải tách khỏi đường nền. Tín hiệu tương đối (diện tích pic) của *n*-tetracontan ($C_{40}H_{82}$) so với *n*-eicosan ($C_{20}H_{42}$) phải ít nhất bằng 0,8. Nếu không, sự khác biệt của hệ thống là quá lớn và hệ thống bơm phải được làm tối ưu hoặc được thay thế.

9.7.2 Hiệu chuẩn

9.7.2.1 Khái quát

Để hiệu chuẩn, cần tạo sự khác biệt giữa chuẩn đầu, chuẩn làm việc và kiểm tra độ đúng của đường chuẩn. Chuẩn đầu xác định khoảng làm việc và độ tuyến tính của hàm hiệu chuẩn theo TCVN 6661-1 (ISO 8466-1). Tiến hành hiệu chuẩn này khi thiết bị được dùng cho lần đầu tiên.

Trong bước tiếp theo, thiết lập khoảng làm việc cuối cùng và tiến hành hiệu chuẩn thường nhật. Lặp lại bước hiệu chuẩn này sau khi bảo dưỡng (ví dụ thay thế cột mao quản), sau khi sửa chữa hệ thống sắc ký khí, và trong trường hợp hệ thống không làm việc trong một khoảng thời gian dài, hoặc nếu các tiêu chí về tính đúng đắn không đáp ứng được. Kiểm tra tính đúng của chuẩn đầu với từng loạt mẫu được phân tích.

Hiệu chỉnh tất cả sắc ký đối với cột xả. Để thực hiện việc này, chạy sắc ký mẫu trắng (sắc ký chỉ với dung môi) và sử dụng chúng làm hiệu chỉnh đường nền.

9.7.2.2 Hiệu chuẩn ban đầu

Thiết lập khoảng làm việc sơ cấp bằng cách phân tích ít nhất năm dung dịch pha loãng từ hỗn hợp chuẩn hiệu chuẩn (6.8). Thử độ tuyến tính theo TCVN 6661-1 (ISO 8466-1).

9.7.2.3 Hiệu chuẩn thường nhật

Sau khi kiểm tra khoảng làm việc cuối cùng, phân tích tối thiểu năm dung dịch pha loãng từ hỗn hợp dung dịch chuẩn hiệu chuẩn (6.8). Tính hàm hiệu chuẩn bằng phân tích hồi quy tuyến tính diện tích pic đã hiệu chỉnh. Độ nhạy thực tế của phương pháp có thể được ước tính từ hàm hồi quy tuyến tính.

9.7.2.4 Kiểm tra độ đúng của hàm chuẩn

Kiểm tra độ đúng của hàm chuẩn từ hiệu chuẩn thường nhật với mỗi mẻ mẫu bằng cách phân tích một dung dịch chuẩn cứ sau mười mẫu thử. Nồng độ của dung dịch chuẩn phải nằm trong khoảng từ 40 % đến 80 % của khoảng làm việc. Đảm bảo rằng từng kết quả không được lệch quá 10 % so với đường

chuẩn làm việc. Nếu tiêu chí này được thỏa mãn, coi như hiệu chuẩn là đúng. Nếu không, hiệu chuẩn lại theo 9.7.2.3.

Đối với mẻ nhiều mẫu, số lượng phân tích dung dịch chuẩn có thể bị giảm, miễn là ít nhất thu được ba phép thử để tính kết quả trung bình.

9.7.3 Đo

Đo mẫu, dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch trắng trong sắc ký khí.

Ở những khoảng đều đặn ghi một sắc đồ khí (sắc đồ trắng) bằng cách bơm tác nhân chiết (6.2) và phân tích trong cùng điều kiện như đối với mẫu. Sử dụng một sắc đồ của tác nhân chiết để hiệu chỉnh diện tích của sắc đồ của mẫu.

CHÚ THÍCH: Một sự tăng trong "cột xả" có thể cho thấy sự nhiễm bẩn của hệ thống bơm mẫu hoặc cột.

9.7.4 Thông số tích hợp

Tích hợp sắc đồ khí giữa *n*-decan ($C_{10}H_{22}$) với *n*-tetracontan ($C_{40}H_{82}$). Bắt đầu tích hợp chỉ sau khi pic *n*-decan tại mức tín hiệu ở phía trước của pic dung môi (S trong Hình B.3). Kết thúc tích hợp chỉ trước khi bắt đầu pic *n*-tetracontan lên cùng mức tín hiệu (E trong Hình B.3). Kiểm tra tất cả sắc đồ bằng mắt để đảm bảo việc tích hợp là đúng. Vẽ đường thẳng từ S đến E. Đánh dấu điểm bắt đầu và kết thúc của tích hợp lên sắc đồ.

CHÚ THÍCH 1: Ví dụ về sắc đồ, xem Phụ lục B.

Việc xuất hiện pic giữa pic dung môi và *n*-decan cho thấy mẫu có thể chứa hydrocacbon có điểm sôi thấp, dễ bay hơi. Điều này phải được nêu trong báo cáo thử nghiệm.

Các pic rời rạc của một mức tăng của đường nền tại điểm kết thúc sắc đồ (thời gian lưu lớn hơn *n*-tetracontan) cho thấy mẫu có thể chứa hydrocacbon có một điểm sôi cao. Điều này cũng phải được đề cập trong báo cáo thử nghiệm.

CHÚ THÍCH 2: Khoảng số lượng cacbon của *n*-alkan có trong mẫu được xác định bằng cách so sánh sắc đồ khí của dịch chiết mẫu với dung dịch tiêu chuẩn *n*-alkan (6.9). Khoảng nhiệt độ sôi tương ứng có thể được lấy trong Phụ lục C.

9.8 Tính toán

Tính chỉ số dầu hydrocacbon sử dụng Công thức:

$$\rho = \frac{(A_m - b) \cdot f \cdot V \cdot w}{a \cdot (m_1 - m_2)} \quad (1)$$

Trong đó:

ρ là chỉ số dầu hydrocacbon, tính bằng miligam trên lít;

A là độ dốc của hàm chuẩn, tính bằng lít trên miligam;

TCVN 10499-2:2015

A_m là diện tích pic đã tích hợp của dịch chiết mẫu, tính bằng đơn vị của thiết bị;

f là hệ số pha loãng của dịch chiết mẫu;

m_1 là khối lượng của chai chứa đầy mẫu, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng của chai rỗng, tính bằng gam;

w là tỉ trọng của mẫu nước, tính bằng gam trên mililit (đối với nước ngọt 1,00 g/ml có thể được sử dụng);

V là thể tích của dịch chiết cuối cùng, tính bằng mililit;

b là điểm giao cắt của trục y , tính bằng đơn vị của thiết bị.

9.9 Biểu thị kết quả

Biểu thị nồng độ dầu khoáng trong nước theo chỉ số dầu hydrocacbon, tính bằng miligam trên lít, lấy hai chữ số có nghĩa.

VÍ DỤ:

Chỉ số dầu hydrocacbon 15 mg/l

Chỉ số dầu hydrocacbon 2,9 mg/l

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm tham chiếu đến tiêu chuẩn này và bao gồm các thông tin sau:

- Nhận dạng mẫu;
- Chỉ số dầu hydrocacbon, tính bằng miligam trên lít;
- Mọi hiện tượng quan sát được trong phép thử;
- Mọi thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Ngoài ra, các thông tin định tính có thể được cung cấp trong báo cáo thử nghiệm:

- Khoảng nhiệt độ sôi của dầu khoáng phát hiện được dựa trên thời gian lưu tương đối so với điểm sôi của hỗn hợp hiệu chuẩn n -alkan;
- Mọi sự xuất hiện của hydrocacbon bay hơi;
- Mọi sự xuất hiện của hydrocacbon có điểm sôi cao.

11 Độ chụm

Một phép thử liên phòng thí nghiệm, được tiến hành vào mùa hè 1999, cho các giá trị nêu trong Bảng 1.

Bảng 1 – Số liệu độ chụm

Số mẫu	L	n	NAP %	\bar{x} mg/l	$x_{sôi}$ mg/l	WFR %	s_R mg/l	CV_R %	s_r mg/l	CV_r %
--------	-----	-----	----------	-------------------	-------------------	----------	---------------	-------------	---------------	-------------

TCVN 10499-2:2015

1	35	127	15,3	3,04	2,99	101,6 ^a	0,291	9,6	0,092	3,0
2	35	134	13,6	0,57	0,70	82,0	0,192	33,5	0,037	6,5
3	38	142	10,1	3,61	4,00	90,3 ^b	0,763	21,1	0,210	5,8
4	41	156	0,6	0,74	1,04	71,1 ^c	0,300	40,5	0,105	14,1

L là số lượng phòng thí nghiệm sau khi loại giá trị ngoại lai;

n là số kết quả sau khi loại giá trị ngoại lai;

NAP là giá trị ngoại lai;

\bar{x} là tổng trung bình các kết quả không có giá trị ngoại lai;

x_{soil} là giá trị thực;

WFR là tỉ lệ thu hồi;

s_R là độ lệch chuẩn tái lập;

CV_R là hệ số biến thiên tái lập;

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại;

CV_r là hệ số biến thiên lặp lại.

^a Hai thành viên trong phép thử liên phòng có vấn đề với chất lượng của ete dầu mỏ.

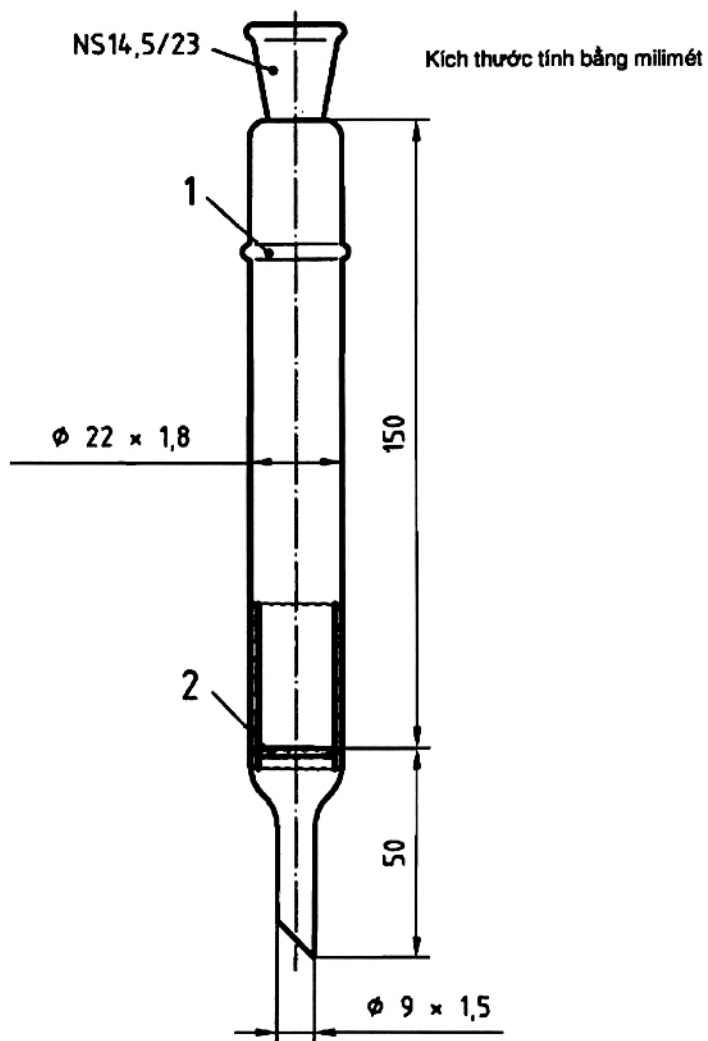
^b Mẫu có chứa chất hoạt động bề mặt với nồng độ lớn hơn 10 lần hydrocacbon.

^c Mẫu có chứa nồng độ metyl ete C₁₂ cao.

Phụ lục A

(Tham khảo)

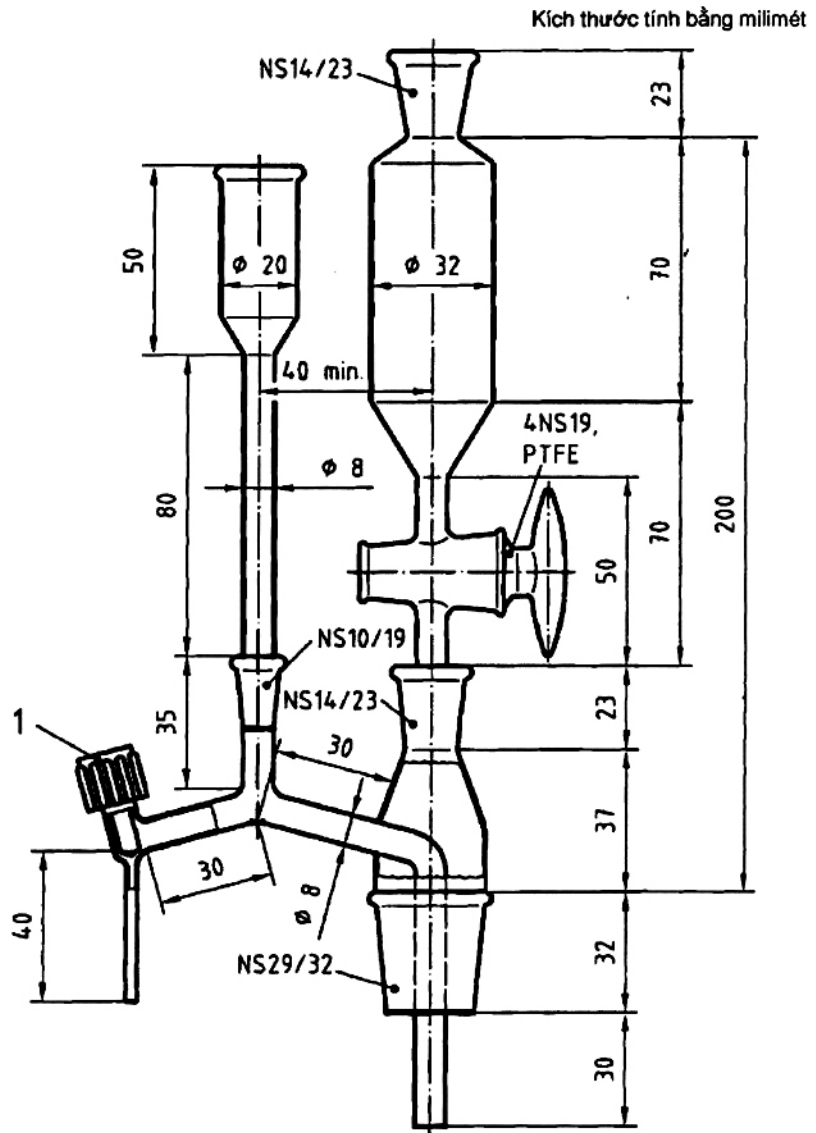
Ví dụ về cột và thiết bị vi tách



CHÚ DẪN:

- 1 Bóng đèn thủy tinh
- 2 Cái lọc thủy tinh nung

Hình A.1 – Ví dụ về cột



CHÚ DẪN:

- 1 Khóa vòi trực quay

Hình A.2 – Ví dụ về thiết bị vi tách

Phụ lục B

(Tham khảo)

Ví dụ về sắc ký khí dung dịch chuẩn dầu khoáng và mẫu nước

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

Kỹ thuật bơm: bay hơi nhiệt độ được lập chương trình

Nhiệt độ buồng bơm: 50 °C đến 300 °C

Thể tích bơm: 1 µl

Chiều dài cột: 30 m

Đường kính trong của cột: 0,25 mm

Pha lỏng: DB 5 MS

Độ dày film: 0,25 µm

Tiền cột: mao quản được nhồi silica đã được loại hoạt hóa

Khí mang: hydro

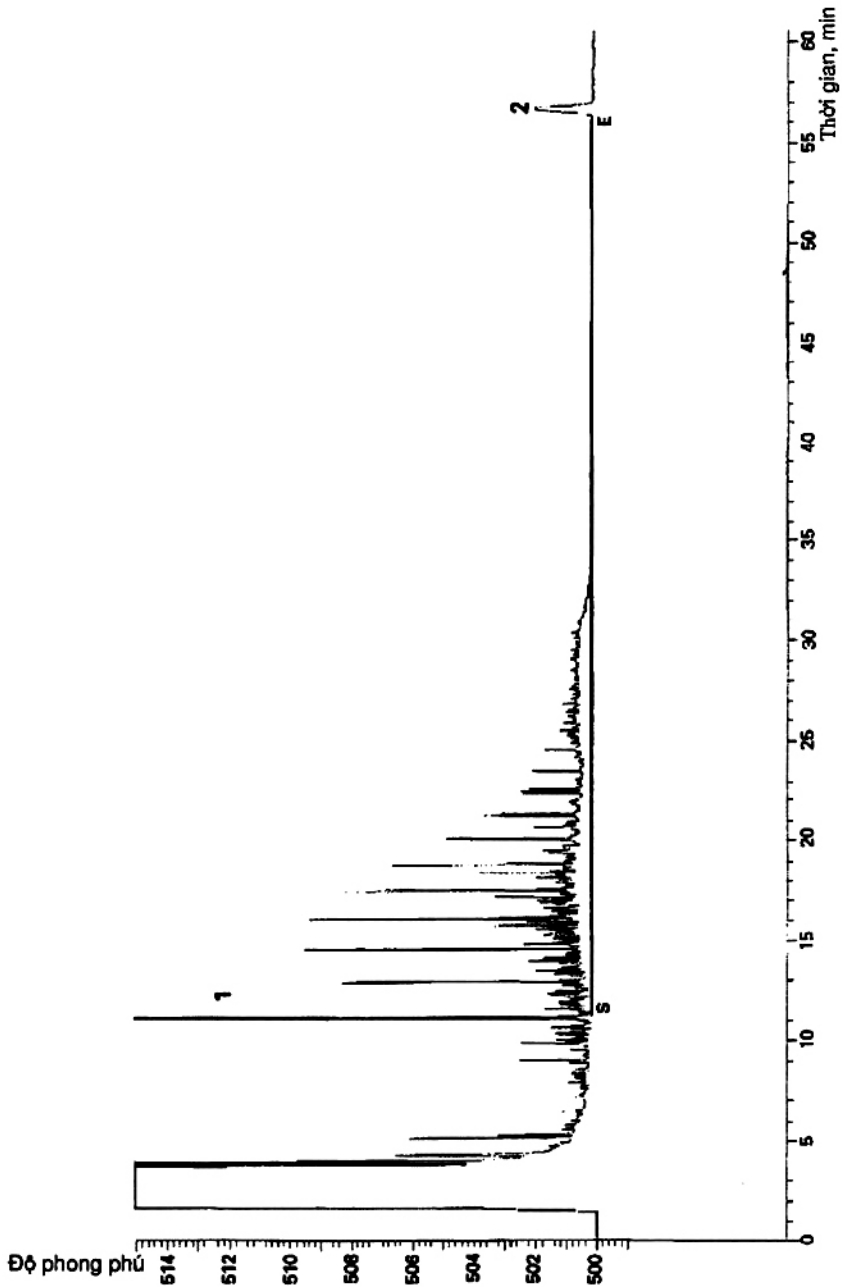
Áp suất khí mang: 0,8 bar

Chương trình nhiệt độ lò: 40 °C trong 5 min, 10 °C/min đến 300 °C, 300 °C trong 20 min

Detetor: detetor ion hóa ngọn lửa

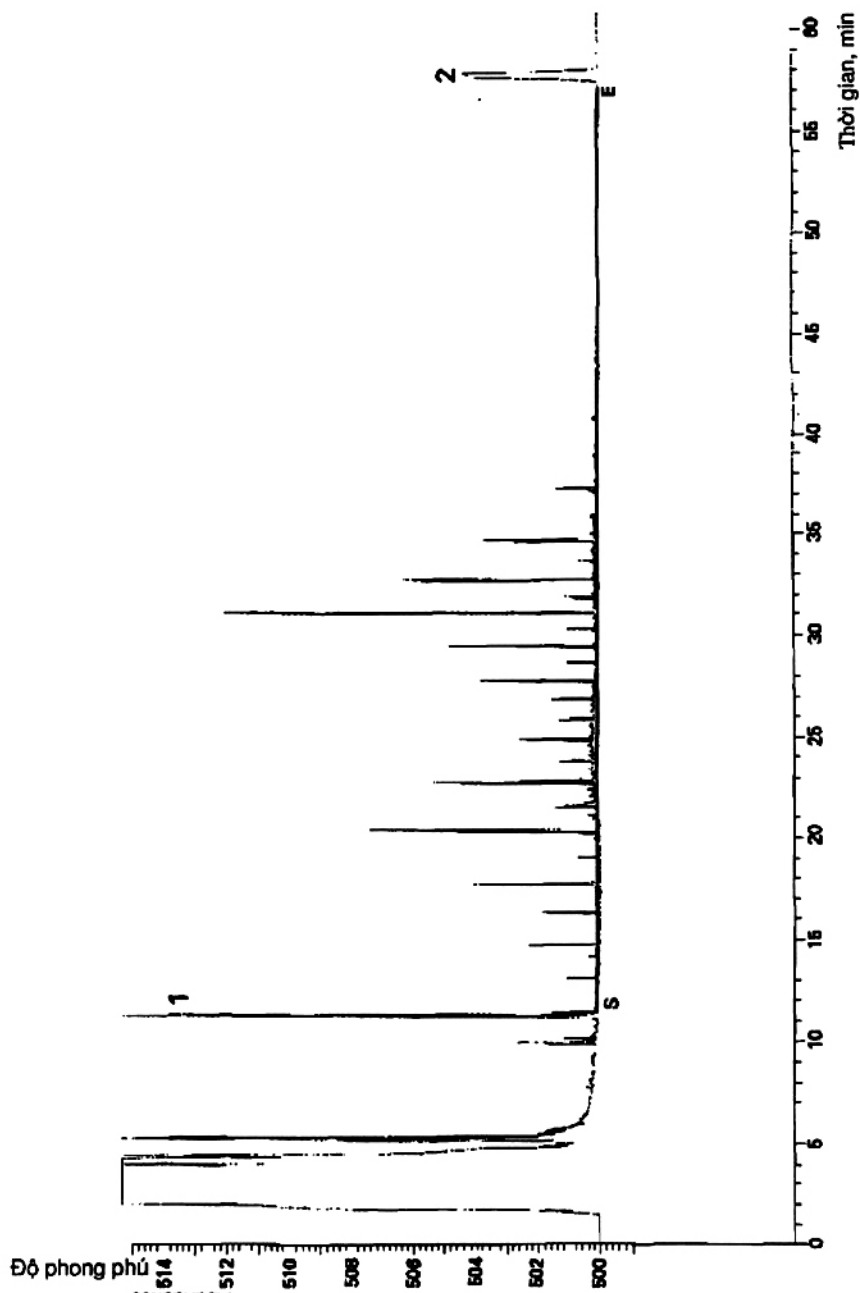
Khí make-up: nitơ

Lưu lượng khí make-up: 25 ml

**CHÚ DẪN:**

- 1 n-Decan
- 2 n-Tetracontan

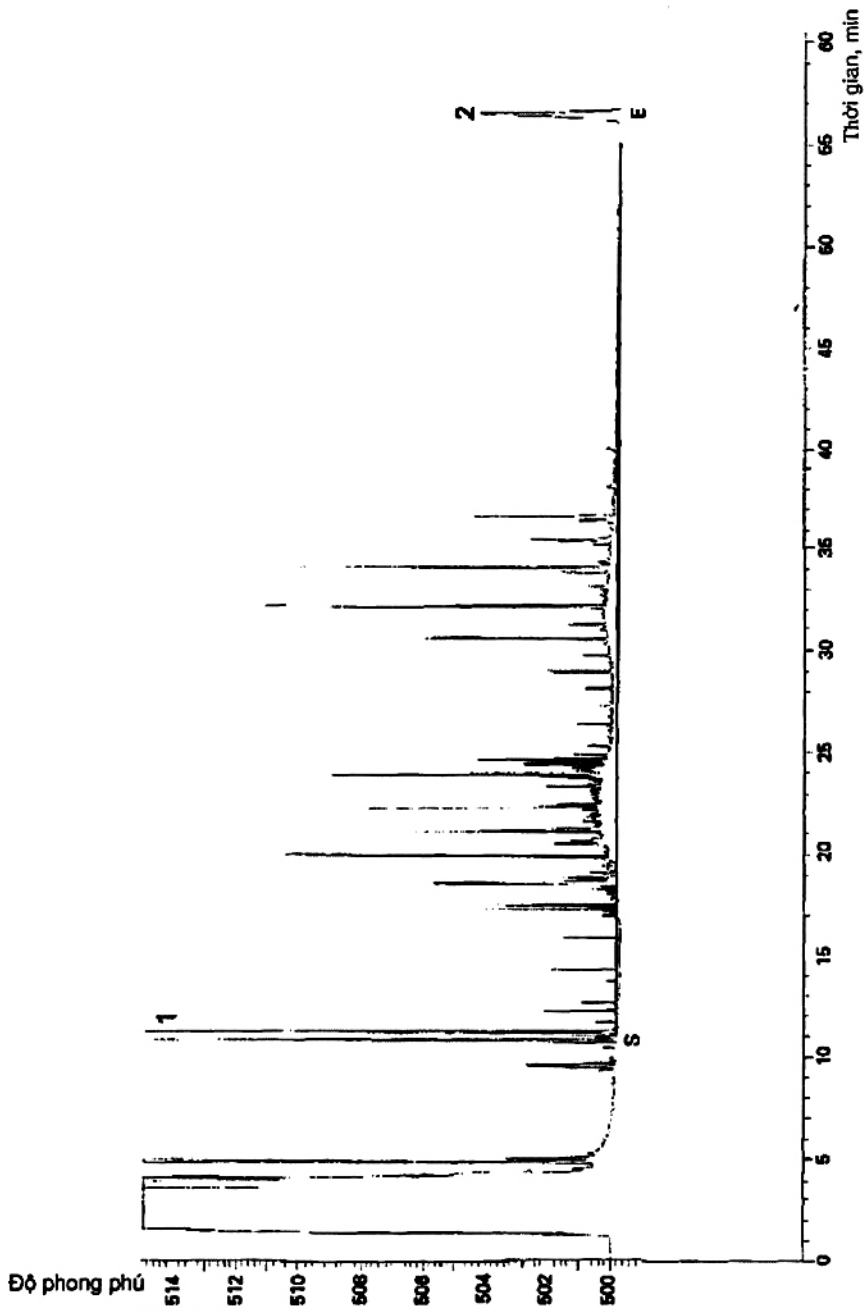
Hình B.1 – Sắc đồ khí của dung dịch tiêu chuẩn (0,5 mg/l)



CHÚ DẪN:

- 1 *n*-Đecan
- 2 *n*-Tetracontan

Hình B.2 – Sắc đồ khí của nước mặt bị ô nhiễm dầu mỏ

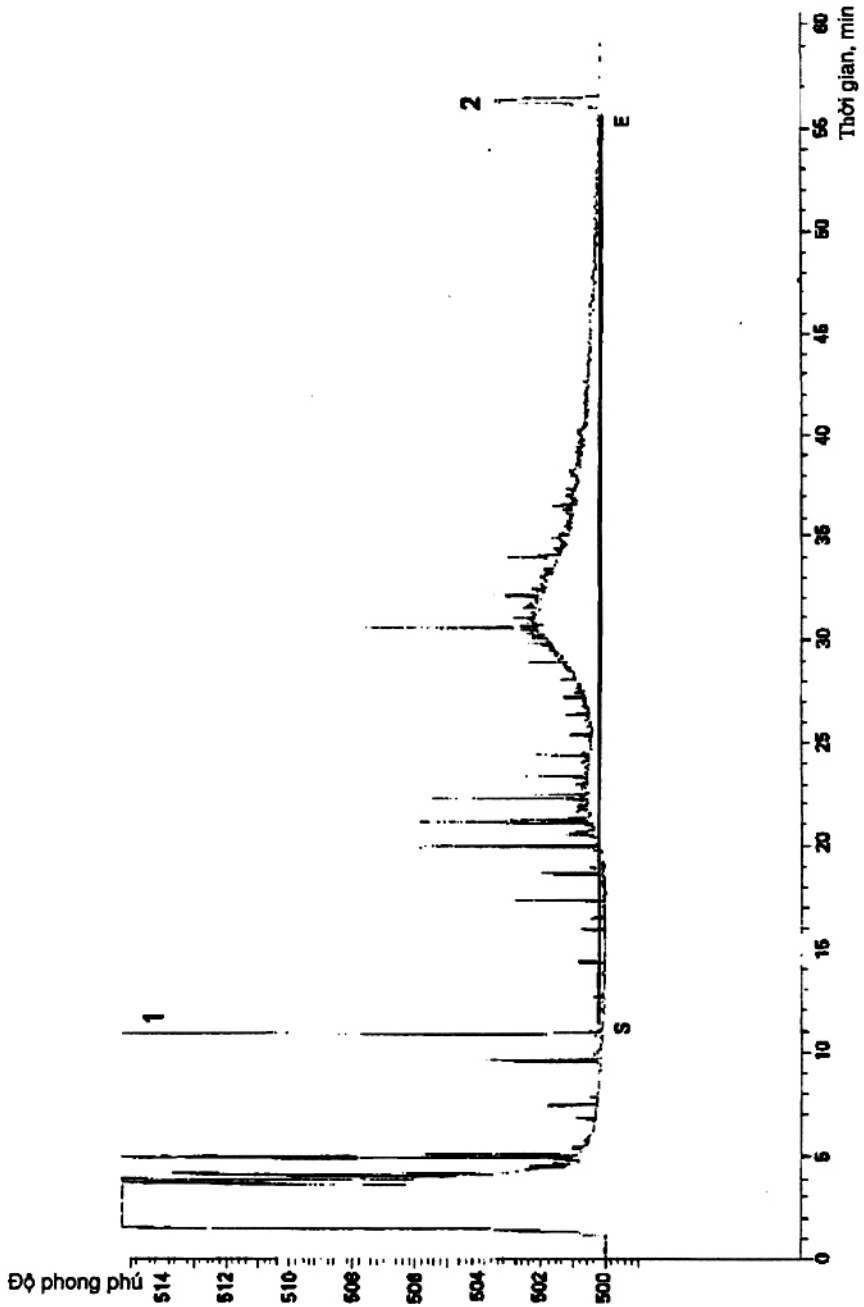


CHÚ DẪN:

1 *n-Decan*

2 *n-Tetracontan*

Hình B.3 – Sắc đồ khí của nước thải



- CHÚ DẪN:**
- 1 *n-Decan*
 - 2 *n̄-Tetracontan*

Hình B.4 – Sắc đồ khí của nước thải bị ô nhiễm dầu nhờn

Phụ lục C

(Tham khảo)

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

Bảng C.1 cho thấy điểm sôi của *n*-alkan có chứa từ 2 đến 44 nguyên tử cacbon (đến C₄₄). Sử dụng các điểm sôi này, có thể xác định khoảng điểm sôi của dầu khoáng bằng cách so sánh sắc đồ khí của hỗn hợp hiệu chuẩn *n*-alkan với sắc đồ khí của dịch chiết mẫu.

Bảng C.1 – Điểm sôi của *n*-alkan

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

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] EN 590:1998, *Automotive fuels – Diesel – Requirements and methods of test.*
 - [2] Kvernheim A.L. et al., Development of a new hydrocarbon index for oil-in-water. *Chemosphere*, 39, 1999, pp.2707-2722.
-