TCVN TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9241 : 2012

ISO 6848:1996

Xuất bản lần 1

CHẤT LƯỢNG NƯỚC- XÁC ĐỊNH THUỐC TRỪ SÂU CLO HỮU CƠ, POLYCLOBIPHENYL VÀ CLOROBENZEN- PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ SAU KHI CHIẾT LỎNG – LỎNG

Water quality. Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes - Gas chromatographic method after liquid - liquid extraction

HÀ NỘI - 2012

Lời nói đầu

TCVN 9241:2012 hoàn toàn tương đương với ISO 6848:1996.

TCVN 9241:2012 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Chất lượng nước – Xác định thuốc trừ sâu clo hữu cơ, polyclobiphenyl và clorobenzen – Phương pháp sắc ký khí sau khi chiết lỏng-lỏng

Water quality – Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes – Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction

CẢNH BÁO VÀ CÁC BIỆN PHÁP AN TOÀN – Tiêu chuẩn này sử dụng chất dễ cháy và các dung môi hữu cơ độc hại cần tuân thủ các qui định về an toàn trong khi thực hiện.

Detector bẫy điện tử (ECD) chứa các tác nhân phóng xạ. Phải tuân thủ các biện pháp an toàn thích hợp và các quy định pháp luật.

Các chất chuẩn hydrocacbon cơ clo và thuốc trừ sâu clo sử dụng làm chất hiệu chuẩn là các chất độc hại. Vì thế, phải tuân thủ chặt chẽ các qui định an toàn liên quan.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp để xác định các thuốc trừ sâu clo hữu cơ, polycloro biphenyl (PCBs) và clorobenzen (trừ các clorobenzen bậc một và bậc hai) trong nước uống, nước ngầm, nước mặt và nước thải.

Phương pháp được áp dụng với các mẫu nước chứa đến 0,05 g/l chất rắn lơ lửng. Khi các chất hữu cơ, chất rắn lơ lửng và chất keo, chất cản trở có nhiều trong mẫu sẽ dẫn đến giới hạn phát hiện sẽ cao hơn.

Phương pháp được mô tả trong tiêu chuẩn này chỉ cung cấp các thông tin về các hợp chất PCB cụ thể mà không cung cấp thông tin về mức PCBs tổng số.

Tùy theo các loại hợp chất hữu cơ được phát hiện và nguồn nước, giới hạn phát hiện được nêu trong Bảng 1 áp dụng được cho phương pháp đã mô tả trong tiêu chuẩn này, đối với nước có hàm lượng hữu cơ thấp.

Các chất hữu cơ thường có ở trong nước với nồng độ rất thấp, nhưng vấn đề ô nhiễm clo hữu cơ là rất nghiêm trọng.

Mức đo được càng thấp thì càng phải được quan sát cẩn trọng; đặc biệt cần đặc biệt chú ý khi nồng độ thấp hơn 10 ng/l.

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, bổ sung (nếu có).

TCVN 6663-1:2011 (ISO 5667-1:2006), *Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu.*

TCVN 5992:1995 (ISO 5667-2:1991), *Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.*

3 Nguyên tắc

Thuốc trừ sâu clo hữu cơ, clorobenzen và PCB được chiết lỏng-lỏng bằng dung môi chiết. Sau khi cô đặc thành phần bằng cách làm bay hơi nhẹ và sau bước làm sạch, (nếu cần), phần chiết mẫu được phân tích bằng sắc ký khí, sử dụng detector bẫy điện tử (ECD).

Bảng 1 – Giới hạn phát hiện

Acronyms	Tên hóa học (IUPAC)	Giới hạn phát hiện
Thuốc trừ sâu clo hữu cơ:		
HCH Lindan	1,2,3,4,5,6 hexanclocyclohexan, năm chất đồng phân lập thể: alpha-HCH, beta-HCH, gama-HCH, delta-HCH, epilson-HCH	
o,p'-DDE	1,1-diclo-2-(2-clophenyl 1)-2-(4-clophenyl)etylen	1 ng/l đến 10 ng/l phụ thuộc vào hợp chất
p,p'-DDE	1,1-diclo-2,2-bis(4-clophenyl)etylen	
o,p'-TDE	1,1-diclo-2-(2-clophenyl)-2-(4-clophenyl)etan (=*o,p'*-DDD)	
p,p'-TDE	1,1-diclo-2,2-bis(4-clophenyl)etan (=*p,p'*-DDD)	
o,p'-DDT	1,1,1-triclo-2-(2-clophenyl)-2-(4-clophenyl)etan	
p,p'-DDT	1,1,1-triclo-2,2-bis(4-clophenyl)etan	
Methoxyclo	1,1,1-triclo-2,2-bis(4-methoxyphenyl)etan	
Andrin	(1*R*, 4*S*, 4a*S*,5*S*,8*R*,8a*R*)-1,2,3,4,10,10-hexanclo-1,4,4a,5,8,8a-hexanhydro-1,4:5,8-dimetanonaptalen	
Diendrin	(1*R*, 4*S*, 4a*S*,5*R*,6*R*,7*S*,8*S* 8a*R*)-1,2,3,4,10,10-hexanclo-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-6,7-epoxy-1,4:5,8-dimetanonaptalen	
Endrin	(1*R*, 4*S*, 4a*S*, 5*S*, 6*S*, 7*R*,8*R* 8a*R*)-1,2,3,4,10,10-hexanclo-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-6,7-epoxy-1,4:5,8-dimetanonaptalen	
Heptaclo[1)]	1,4,5,6,7,8,8-heptaclo-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-metanoinden[1)]	
Heptaclo-epoxit	1,4,5,6,7,8,8-heptaclo-2,3-epoxy-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-metanoindan	
Endosunfan[1) 2)]	1,4,5,6,7,7,7-hexaclo-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylen-dimetyl-enesulfite alpha-Endosulfan beta-Endosulfan	
Clobenzen:		
TrCB	triclobenzen	1 ng/l đến 10 ng/l phụ thuộc vào hợp chất
TeCB	tetraclobenzen	
PeCB	pentaclobenzen	
HCB	hexaclobenzen	
PCNB (Quintozen)	pentaclonitrobenzen	
Polyclorinat biphenyl:		
PCB 28	2,4,4'-triclobiphenyl	1 ng/l đến 50 ng/l phụ thuộc vào hợp chất
PCB 52	2,2',5,5'-tetraclobiphenyl	
PCB 101	2,2',4,5,5'-pentachobiphenyl	
PCB 138	2,2',3,4,4',5'-hexaclobiphenyl	
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-hexaclobiphenyl	
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-heptaclobiphenyl	
PCB 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octaclobiphenyl	

[1)] Phân tích *α*- và *β*-endosulfan cũng như heptaclo yêu cầu những chú ý đặc biệt vì độ bền thấp.

[2)] Tên "endosunfan" không được chấp nhận sử dụng ở nước Ý, vì có những tranh chấp trong thương hiệu đăng ký.

Có nhiều chất có thể gây cản trở đến quá trình phân tích do chúng tạo phản hồi lên detector bẫy điện tử, tại cùng thời gian lưu với mọi chất cần phân tích. Thực tế, rất nhiều chất cản trở này sẽ được loại bỏ trong quá trình chiết và làm sạch.

CHÚ THÍCH 1: Nhìn chung, sử dụng hai cột mao quản có độ phân cực khác nhau là đủ để phân tích các hợp chất clo hữu cơ theo tiêu chuẩn này. Các kết quả được tính như vậy sẽ được xem như là nồng độ cao nhất, có thể vẫn bị ảnh hưởng bởi các chất cùng rửa giải. Một số trường hợp yêu cầu nhận dạng rõ ràng hơn.

4 Thuốc thử và hóa chất

Tất cả thuốc thử phải đủ tinh khiết để không làm tăng đáng kể pic của chất cản trở khi phân tích sắc ký các mẫu trắng. Phải kiểm tra độ tinh khiết của thuốc thử được sử dụng trong quy trình này bằng các phép xác định mẫu trắng (7.6).

CHÚ THÍCH 2: Các dung môi "cấp độ phân tích thuốc trừ sâu" là có sẵn ngoài thị trường. Những sản phẩm này chỉ nên sử dụng sau khi đã được kiểm định chất lượng. Kiểm tra chất lượng của dung môi bằng bay hơi khoảng 200 ml xuống 1 ml và phân tích dung dịch đã cô đặc để xác định các hợp chất phân tích tiếp theo. Chấp nhận dung môi nếu không phát hiện thấy bất kỳ pic của chất cản trở nào trong sắc đồ của chất phân tích.

4.1 Nước tinh khiết, ví dụ, sử dụng trao đổi ion hoặc cột hấp phụ cacbon.

4.2 Dung môi chiết

Thích hợp khi sử dụng hecxan, ête dầu hỏa hoặc heptan.

CHÚ THÍCH 3: Có thể sử dụng các dung môi khác nếu thỏa mãn các yêu cầu 8.3 (độ thu hồi ≥ 60 %).

4.3 Natri sunfat (Na_2SO_4) khan

Nung khoảng 250 ml đến 300 ml natri sunfat dạng bột ở 500 °C ± 20 °C trong 4 h ± 30 min, làm nguội về khoảng 200 °C trong lò nung và sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm chứa magie perclorat hoặc thiết bị hút ẩm tương đương.

4.4 Decan ($C_{10}H_{22}$) hoặc **dodecan** ($C_{12}H_{26}$), hoặc các chất giữ mà không bị detector bẫy điện tử phát hiện.

4.5 Ôxit nhôm khô

Nung mẻ oxit nhôm trơ (tối đa 500g), chứa các hạt có độ lớn từ 50 µm đến 200 µm ở 500 °C ± 20 °C trong 4 h ± 30 min trên đĩa silica trong lò nung. Để nguội đến khoảng 200 °C trong lò và sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm. Bảo quản trong bình thủy tinh đậy kín.

4.6 Oxit nhôm đã khử hoạt tính

Cân một phần oxit nhôm khô (4.5) cho vào bình thủy tinh đậy kín và thêm 7 % ± 0,2 % (*m/m*) nước (4.1). Đậy kín và lắc đều ít nhất trong 2 h để đảm bảo tính đồng nhất. Bảo quản trong bình thủy tinh đậy kín.

Khi mở nắp, thời gian bảo quản thường khoảng một tuần. Sau thời gian bảo quản tối đa, chuẩn bị lại mẻ khác theo các bước mô tả trong 4.5 và 4.6.

4.7 Oxit nhôm/bạc nitrat

Hòa tan 0,75 g ± 0,01 g bạc nitrat vào 0,75 ml ± 0,01 ml nước (4.1) sử dụng micoburet. Thêm lần lượt 4,0 ml ± 0,2 ml axeton, 10 g ± 0,2 g oxit nhôm đã khử hoạt tính (4.6). Trộn kỹ bằng cách lắc trong bình hình nón mở nắp, tránh ánh sáng. Để axeton bay hơi ở nhiệt độ phòng và tránh ngưng tụ, ví dụ làm ấm bằng tay.

Bảo quản ở nơi tối, sử dụng trong 4 h sau khi chuẩn bị.

4.8 Silicagel, cỡ hạt từ 63 µm đến 200 µm, làm nóng các mẻ không lớn hơn 500 g ở 500 °C ± 30 °C trong khoảng 14 h. Làm nguội xuống khoảng 200 °C trong lò và sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng trong bình kín được đặt trong bình hút ẩm không chứa chất hút ẩm. Sử dụng trong một tuần. Khử hoạt tính silicat gel bằng cách cân một lượng thích hợp silica và thêm 3 % (*m/m*) nước (4.1). Lắc ít nhất 2 h để đảm bảo tính đồng nhất và bảo quản trong bình bằng thủy tinh kín.

Silicagel đã khử hoạt tính phải được sử dụng trong 24 h.

4.9 Toluen.

4.10 Dietylen, không chứa peroxit.

4.11 Hạt chống sôi bùng (hạt sủi bọt) đã rửa bằng axeton.

4.12 Các dung dịch gốc tiêu chuẩn

Phải sử dụng các thuốc trừ sâu clo hữu cơ, clo benzen, và PCBs tinh khiết hoặc đã được chứng nhận tiêu chuẩn để chuẩn bị dung dịch gốc chuẩn.

CHÚ THÍCH 4: Dung môi thích hợp để chuẩn bị dung dịch gốc chuẩn là axeton, pentan, hexan, dimetylbenzen hoặc isooctan.

Bình chứa dung dịch phải được đánh dấu hoặc được định lượng sao cho có thể phát hiện được lượng dung môi bị thất thoát do bay hơi. Phải bảo quản dung dịch trong bình định mức có nút thủy tinh mài ở nhiệt độ 4 °C trong tối. Trước khi sử dụng, phải để dung dịch ở nhiệt độ phòng và phải điều chỉnh mức dung môi (nếu cần).

CHÚ THÍCH 5: Nồng độ thuận tiện của dung dịch gốc chuẩn thu được bằng cách cân 50 mg mỗi phép xác định và hòa tan trong 100 ml dung môi.

Dung dịch này bền trong khoảng 1 năm.

4.13 Các dung dịch chuẩn trung gian

Chuẩn bị dung dịch chuẩn trung gian bằng cách pha loãng thích hợp dung dịch gốc (4.12) với dung môi chiết (4.2).

Giá trị đặc thù là 10 µg/ml.

Bảo quản dung dịch chuẩn trung gian ở khoảng 4 °C trong tối. Dung dịch này bền trong sáu tháng.

4.14 Các dung dịch chuẩn làm việc

Chuẩn bị ít nhất năm nồng độ khác nhau bằng cách pha loãng thích hợp các dung dịch chuẩn trung gian (4.13) dùng dung môi chiết (4.2).

Các nồng độ thích hợp tính bằng nanogam trên mililít.

Bảo quản dung dịch ở khoảng 4 °C trong tối. Các dung dịch này bền trong ít nhất một tháng.

4.15 Bông côtton hoặc bông thủy tinh, đã được rửa bằng dung môi chiết.

4.16 Dung môi trộn được với nước

CHÚ THÍCH 6: Có thể sử dụng axeton, metan hoặc dimetylformamide.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Sắc ký khí, có detector bẫy điện tử (ECD) và sử dụng được với cột mao quản. Máy phải được vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Có thể sử dụng bộ bơm mẫu trực tuyến (on-column) hay buồng bơm mẫu bằng thủy tinh. Lò được sử dụng phải phù hợp để có thể đặt chương trình nhiệt độ và đẳng nhiệt khi vận hành.

5.2 Cột mao quản cột thủy tinh hoặc phủ silica, với đường kính trong nhỏ hơn 0,4 mm và dài 25 m đến 60 m, được bọc pha tĩnh có khả năng tách các hợp chất phân tích.

Phụ lục B đưa ra ví dụ về các điều kiện sắc ký khí (Bảng B.1, B.2 và B.3) và sắc đồ tương ứng (Hình B.1 và Hình B.2).

5.3 Phễu chiết, dung tích danh định từ 1 l đến 5 l, có vòi thủy tinh đã rửa bằng hexan hoặc vòi làm bằng polytetrafloruaetylen (PTFE).

5.4 Máy khuấy tốc độ cao và thanh khuấy từ, được rửa bằng hexan và được phủ bằng polytetrafloruaetylen (PTFE).

5.5 Bộ vi tách, xem ví dụ trong Hình C.1.

5.6 Thiết bị bay hơi Kuderna- Danish, xem ví dụ trong Hình D.1.

5.7 Vi cột Snyder

5.8 Thiết bị làm bay hơi dạng quay hoặc các hệ thống làm bay hơi thích hợp.

5.9 Cột dùng để làm khô phần chiết, được nạp đầy 5 g đến 7 g natri sunfat (4.3) có chiều cao khoảng từ 7 cm đến 10 cm. Ví dụ, kích thước là đường kính trong 10 mm và chiều dài 250 mm (xem Hình E.1).

5.10 Cột làm sạch, nhồi nhôm nitrat/bạc nitrat, ví dụ, kích thước đường kính trong 10 mm và chiều dài 250 mm (xem Hình E.1).

5.11 Cột làm sạch loại lớn, nhồi silicagel, ví dụ, kích thước đường kính trong 19 mm và chiều dài 400 mm (xem Hình E.1).

5.12 Cột làm sạch loại nhỏ, nhồi silicagel, ví dụ xem Hình F.1.

5.13 Microlit xi lanh

5.14 Dụng cụ thủy tinh khác

Dụng cụ thủy tinh thí nghiệm phải được làm sạch bằng chất tẩy rửa phòng thí nghiệm, chuẩn bị như sau, ví dụ xử lý dùng hỗn hợp crom (IV)/axit sunfuric, hoặc hỗn hợp axit peroxodisunfat/sunfuric và sau đó rửa bằng hexan hoặc đun ít nhất trong 12 h ở 200 °C, trừ các bình thủy tinh đã hiệu chuẩn.

Hiệu suất xử lý phải được kiểm tra theo thực nghiệm ngẫu nhiên bằng cách xác định mẫu trắng để đảm bảo rằng không có cản trở do nhiễm bẩn.

6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Tiến hành lấy mẫu theo TCVN 6663-1 (ISO 5667-1).

Lấy mẫu nước vào trong các chai thủy tinh nâu đã làm sạch như mô tả trong 5.14 (không sử dụng chai nhựa) có nút thủy tinh nhám hoặc với nắp vít bằng PTFE, dung tích danh định từ 1 l đến 5 l. Đổ đầy các chai từ 80 % đến 90 %.

Trong quá trình lấy mẫu, bảo đảm rằng không có chất gây cản trở trong mẫu nước, và không làm mất các chất cần xác định. Điều này đặc biệt quan trọng khi sử dụng ống nhựa nối với dụng cụ lấy mẫu. Nếu cần, phải thử nghiệm các dụng cụ này để đảm bảo chúng không gây ra sự thất thoát do hấp phụ các chất. Tốt nhất là sử dụng các thiết bị bằng thủy tinh và thiết bị bằng thép không gỉ.

Kiểm tra pH. Nếu cần, hiệu chỉnh pH ngay sau khi lấy mẫu để pH của mẫu nằm trong khoảng từ pH 5 đến 7,5.

Nếu xác định endosulfan, thì tiến hành lấy mẫu riêng rẽ và lưu giữ mẫu trong điều kiện môi trường axit (pH 2) cho đến khi chiết.

Không đặt mẫu gần với dung dịch thuốc trừ sâu hoặc PCB hoặc dung dịch clobenzen đậm đặc. Bảo quản trong tối ở nhiệt độ khoảng 4 °C trước khi chiết.

Đảm bảo rằng tất cả các mẫu được chiết càng sớm càng tốt (tốt nhất là trong 24 h) để tránh sự phân hủy của các hợp chất sau khi lấy mẫu.

Các hydrocacbon đã halogen hóa ít bay hơi và các thuốc trừ sâu clo hữu cơ là tương đối bền nếu được chuyển vào pha dung môi hữu cơ. Vì vậy, có thể cho phép bảo quản dịch chiết dung môi đã khô trong tủ lạnh ở 4 °C đến hai tháng. Sự bay hơi của các dung môi có thể vẫn xảy ra thậm chí trong tủ lạnh. Phần chiết không được để quá khô và thể tích của dung môi phải được hoàn nguyên tới lượng ban đầu trước khi tiến hành phân tích.

7 Cách tiến hành

7.1 Xử lý sơ bộ mẫu

Thông thường không cần xử lý sơ bộ mẫu.

Nếu bình chứa mẫu được nạp đầy tới nút thủy tinh mài, lắc đều và rót ra khoảng 30 ml đến 100 ml mẫu để có đủ thể tích trống để sau đó thêm dung môi.

Đo thể tích của nước được chiết bằng cách cân bình chứa trước khi chiết và sau khi bình rỗng.

7.2 Chiết và tách

Sử dụng một trong hai quy trình này để chiết và tách:

– Chiết trong bình chứa mẫu và tách mẫu trong phễu tách (7.2.1).

– Chiết trong bình chứa mẫu bằng khuấy từ hoặc khuấy tốc độ cao và tách bằng thiết bị vi tách (7.2.2).

CHÚ THÍCH 7: Tùy thuộc vào phương pháp sử dụng, có thể thu được độ thu hồi và độ tái lập khác nhau. Hiệu suất của phương pháp đã chọn do phòng thí nghiệm kiểm tra (8.3).

Nên tiến hành chiết trong bình chứa mẫu. Thông thường, sử dụng thể tích mẫu khoảng 1 l.

7.2.1 Chiết bằng cách lắc chai lấy mẫu và tách trong phễu chiết.

Thêm 30 ml dung môi chiết (4.2) vào mẫu (7.1) và lắc trong ít nhất 10 min.

Chuyển vào phễu chiết có dung tích thích hợp (5.3) và để tách pha.

Cho pha nước ở dưới quay lại trong bình chứa mẫu. Lặp lại chiết hai lần với 20 ml đến 30 ml dung môi chiết (4.2).

Làm khô phần chiết sử dụng một trong những bước sau:

- Cho phần chiết đi qua cột làm khô (5.9) chứa natri sunfat khan (4.3), đã được rửa trước bằng dung môi (4.2) và hứng lấy dung dịch rửa giải trong bình bay hơi.

CHÚ THÍCH 8: Cần rửa cột bằng 10 ml đến 20 ml dung môi (4.2) để đạt được độ thu hồi tốt hơn. Gộp dung dịch rửa vào trong bình bay hơi.

Hoặc

- Thêm natri sunfat khan (4.3) vào bình. Lắc trong 1 min. Để lắng 5 min và gạn phần chiết vào trong các thiết bị cô. Natri sunfat được rửa thêm bằng 10 ml đến 20 ml dung môi (4.2) và dung dịch rửa này được gộp vào bình bay hơi.

Hoặc

- Làm đông lạnh phần chiết ở –18 °C trong 2 h. Phần chiết dung môi được gạn từ nước đá và được chuyển vào bình bay hơi. Đá được rửa bằng 10 ml dung môi (4.2) và dung dịch rửa này được gộp vào bình bay hơi.

7.2.2 Chiết bằng máy khuấy tốc độ cao hoặc khuấy từ và tách trong dụng cụ vi tách (microseparator)

Thêm 20 ml đến 30 ml dung môi chiết (4.2) vào mẫu (7.1).

Dùng khuấy từ và thanh khuấy (5.4) khuấy ít nhất trong 10 min, ở tốc độ ít nhất là 1000 r/min (dung môi cần được phân tán đều trong nước), giữ mẫu kín, và sau đó để tách pha. Cách khác, nếu sử dụng khuấy từ tốc độ cao (5.4), thì khuấy trong 2 min trong khi giữ mẫu kín ở nhiệt độ 4 °C và để tách pha.

Lắp dụng cụ (5.5); rót nước tinh khiết (4.1) vào phễu cho đến khi bề mặt của pha hữu cơ đủ để có thể hút được phần chiết bằng pipet.

Làm khô phần chiết như đã mô tả trong 7.2.1.

7.3 Nồng độ của phần chiết

Cô đặc phần chiết kết hợp đã làm khô theo 7.2.1 hoặc 7.2.2 bằng quy trình được mô tả trong 7.3.1 hoặc 7.3.2 hoặc bằng các hệ thống thích hợp khác (5.8). Đảm bảo rằng không xảy ra hiện tượng thất thoát đáng kể các chất cần phân tích dễ bay hơi.

7.3.1 Cô đặc sử dụng thiết bị bay hơi Kuderna Danish

Có thể đạt được giới hạn phát hiện tốt bằng cách làm bay hơi phần chiết mẫu tới thể tích nhỏ sử dụng thiết bị Kuderna Danish (5.6) và vi cột Snyder (5.7) như sau:

Lấy phần chiết đã khô cho vào thiết bị bay hơi Kuderma Snyder.

Thêm hai hạt sủi bọt (4.11) và làm bay hơi đến 5 ml ± 1 ml trong bể hơi. Cô đặc thêm phần chiết đến dưới 1 ml sử dụng vi cột Snyder hoặc dòng khí trơ sạch nhẹ (ví dụ nitơ) có lắp ống được đặt trong bể điều nhiệt, nước ấm (không quá 40 °C).

CHÚ THÍCH 9: Không cần các biện pháp phòng ngừa thêm nếu phần chiết đã làm bay hơi bằng thiết bị này có thể tích cuối cùng không nhỏ hơn 0,5 ml. Nếu yêu cầu thể tích cuối cùng nhỏ hơn, thì nên sử dụng chất giữ (4.4) để tránh sự thất thoát đáng kể. Decan hoặc dodecan có thể được dùng như chất giữ, vì detector bẫy điện tử không phát hiện được chúng. Thêm 0,1 ml dung dịch chứa 20 g/l decan hoặc dodecan trong hexan vào phần chiết để cô đặc.

7.3.2 Cô đặc sử dụng thiết bị làm bay hơi dạng quay

Cô đặc phần chiết trong bình nón hoặc tốt nhất là trong bình hình nón gắn với ống thủy tinh nhỏ (ămpun) trên thiết bị làm bay hơi cô quay (5.8) tới thể tích không nhỏ hơn 0,6 ml ở điều kiện chân không không đổi lớn hơn 340 mbar. Bình bay hơi Kudema-Danish (5.6) được đặt giữa bình bay hơi và thiết bị làm bay hơi cô quay.

Đặt bình bay hơi có dung môi chiết trong bể nước không gia nhiệt hoặc gia nhiệt nhưng không quá 50 °C cho các chất chiết có điểm sôi cao hơn. Khi kết thúc quá trình cô đặc, chuyển định lượng phần chiết vào trong bình định mức 1 ml. Rửa cẩn thận thành của bình bay hơi bằng một lượng nhỏ dung môi (4.2). Chuyển dung dịch rửa vào bình định mức và làm đầy tới vạch định mức bằng dung môi.

7.4 Sắc ký khí

Đối với các mẫu nước sạch, tiến hành phân tích sắc ký khí tại giai đoạn này mà không cần làm sạch thêm.

Nếu phân tích các mẫu không sạch phải thực hiện bước làm sạch, tiến hành theo 7.5.

Đặt chương trình chạy cho máy sắc ký khí (5.1), detector bẫu điện tử và cột mao quản thích hợp (5.2) theo hướng dẫn của nhà sản xuất, và đảm bảo hệ thống duy trì trong điều kiện ổn định.

Bơm phần chiết (thường từ 1 µl và 10 µl nhưng bằng thể tích mẫu được dùng để hiệu chuẩn) vào trong máy và tiến hành chạy chương trình sắc ký.

So sánh sắc đồ thu được từ máy sắc ký với sắc đồ của các dung dịch chuẩn (xem Điều 8).

Đánh giá định tính và định lượng qua sắc đồ (xem Điều 9).

Các yêu cầu có thể áp dụng cho phép đo, hiệu chuẩn, đánh giá và kỹ thuật tính toán đã sử dụng, được nêu trong Điều 8. Sắc đồ thu được kiểm tra độ trùng khớp thời gian lưu của chất cần phân tích. Nếu xuất hiện pic cản trở, thì phải áp dụng một trong những phương pháp làm sạch được mô tả trong 7.5. Mặt khác, nhận dạng và định lượng theo Điều 9.

7.5 Làm sạch và tách

Áp dụng các bước đã mô tả trong 7.2 có thể dẫn đến hiện tượng cùng chiết của các chất có độ phân cực tương đương và/hoặc chất cản trở sẽ tạo pic trùng lên pic của thuốc trừ sâu.

CHÚ THÍCH 10: Làm sạch bằng cột sắc ký có thể giúp loại bỏ một số chất. Tuy nhiên, phương pháp này không làm sạch một cách tuyệt đối.

Sử dụng một hoặc hai quy trình sau:

– Làm sạch cột oxit nhôm-oxit nhôm/bạc nitrat, để loại bỏ hợp chất phân cực (7.5.1);

– Làm sạch cột silica gel, để tách PCB ra khỏi phần lớn thuốc trừ sâu (7.5.2).

CHÚ THÍCH 11: Kiểm tra chất lượng từng lô cột bằng dung dịch chuẩn.

7.5.1 Làm sạch cột nhôm-nhôm/bạc nitrat

Tiến hành làm sạch cột nhôm-nhôm/bạc nitrat như đã mô tả trong 7.5.1.1 và 7.5.1.2. Nếu vẫn còn cản trở thì tiến hành thêm quy trình được mô tả trong Phụ lục A.

CHÚ THÍCH 12: Một số hợp chất, ví dụ endosunfan, có thể bị giữ lại trên cột.

7.5.1.1 Chuẩn bị cột

Lấy 15 ml ± 1 ml dung môi chiết (4.2) trong cột (5.10), sau đó thêm 1,0 g ± 0,2 g nhôm/bạc nitrat (4.7) và để lắng trong khi vỗ nhẹ. Sau đó thêm 2,0 g ± 0,2 g oxit nhôm (4.6) và để lắng lại trong khi vỗ nhẹ. Thêm lượng vừa đủ natri sunfat (4.3) để thu được một lớp ở phía trên của cột dày 5 mm. Chuẩn bị cột ngay trước khi sử dụng.

7.5.1.2 Lọc

Chuẩn bị cột nhôm oxit-nhôm oxit/bạc nitrat như đã mô tả trong 7.1.1.1. Bỏ phần dư của dung môi chiết (4.2). Khi mức dung môi đạt tới điểm cao nhất của cột, thì thêm phần chiết mẫu đã cô đặc (xem 7.3). Rửa bình mẫu bằng 2 ml ± 0,5 ml dung môi chiết và gộp dung dịch rửa vào cột. Rửa giải cột bằng 30 ml ± 1 ml dung môi chiết. Thu và cô đặc phần chiết như đã mô tả trong 7.3 và sau đó tiến hành phân tích sắc ký khí theo 7.4.

Trong quá trình bổ sung vào cột, không được để mặt võng của dung môi (4.2) thấp hơn bề mặt của oxit nhôm. Nếu cột oxit nhôm/bạc nitrat bị đen dọc theo chiều dài bên trong của cột, thì chuẩn bị cột mới (xem 7.5.1.1) và lặp lại quá trình làm sạch. Nếu vệt đen xảy ra thường xuyên, thì có thể sử dụng cột lớn hơn nhưng cần bổ sung dung môi cho quá trình rửa giải.

7.5.2 Làm sạch trên cột silica gel

7.5.2.1 Chuẩn bị cột

Chọn cột sắc ký (5.12) như đã nêu trong Hình F.1 và Phụ lục F. [Trước tiên, không có bình chứa dung môi kèm theo (Hình E.2)]. Nút cột tạm thời bằng nút cao su ở phía dưới, và làm đầy cột bằng dung môi chiết (4.2).

Cho nút bông thủy tinh (4.15) gần với phía dưới.

Tạo huyền phù của 1 g của silica gel (4.8) vào dung môi chiết (4.2) trong cốc mỏ nhỏ.

Chuyển dung dịch huyền phù đến cột sắc ký bằng pipet.

Để silica gel lắng xuống trong khi rung lắc cột ổn định, để tạo ra một lớp dày. Nếu không, natri sunfat được đặt lên trên silica gel sẽ di chuyển vào lớp silica gel.

Tháo nút cao su.

Thực hiện các bước sau, kể cả bước đã mô tả trong 7.5.2.2 mà không gián đoạn ngay khi cột bắt đầu nhỏ giọt liên tục.

Lấy 0,2 g natri sunfat (4.3) lên trên lớp silicagel. Gắn bình chứa dung môi vào cột và xả hệ thống bằng 5 ml dung môi (4.2).

Làm lại một lần nữa, tháo bình chứa dung môi ngay khi mức dung môi xuống tới giao điểm cột của thiết bị và thực hiện ngay theo các bước đã mô tả trong 7.5.2.2.

CHÚ THÍCH 13: Cách khác, có thể sử dụng cột khô nhồi sẵn và/hoặc cột có sẵn ngoài thị trường dùng một lần, nếu phù hợp.

7.5.2.2 Làm sạch và tách

Thêm 100 µl phần chiết mẫu vào trong cột bằng xilanh 100 µl, ngay lúc mặt võng của dung môi chạm tới lớp natri sunfat.

CHÚ THÍCH:

14 Tốc độ dòng phải khoảng 1 giọt đến 2 giọt trên giây.

15 Tùy thuộc vào nồng độ của các hợp chất clo hữu cơ trong mẫu, nên dùng ít nhất 1/10 toàn bộ dịch chiết mẫu để làm sạch. Tức là phần mẫu chiết phải được cô đặc đến thể tích 1 ml hoặc hoặc thể tích nhỏ hơn bằng phương pháp đã mô tả trong 7.3, trước khi làm sạch.

Gắn bình chứa dung môi lại lần nữa (7.5.2.1) và thêm 5 ml dung môi chiết (4.2).

Để làm nhanh quá trình sắc ký, nối với thiết bị cung cấp khí trơ đã nén (ví dụ nitơ) ở áp suất khoảng 25 mbar.

Thu phần đầu tiên vào trong bình chia vạch Kuderma - Danish. Khi mặt võng của dung môi chạm tới lớp natri sunfat, thêm dung môi bổ sung. Sau khi tháo thiết bị cung cấp khí nén, lặp lại các bước theo thứ tự như sau:

– Phần thứ hai: 2,5 ml dung môi (4.2);

– Phần thứ ba: 2,5 ml dung môi;

– Phần thứ tư: 8 ml dung môi;

– Phần thứ năm: 8 ml dung môi/toluen (4.9) (95:5) (*V/V*);

– Phần thứ sáu: 16 ml dung môi/toluen (90:10) (*V/V*);

– Phần thứ bảy: 8 ml đung môi/dietylether (4.10) (99,5:0,5) (*V/V*).

Trước khi cô đặc, kết hợp các phần chiết khi thích hợp.

Cô đặc các phần chiết đã thu được như mô tả trong 7.3 và sau đó tiến hành phân tích sắc ký khí theo 7.4.

CHÚ THÍCH 16: Bảng G.1 trong Phụ lục G nêu ra ví dụ điển hình về thứ tự rửa giải của 27 hợp chất và độ thu hồi của các hợp chất này bằng cột lớn để làm sạch cột silica gel (5.11), kể cả quá trình cô đặc tiếp theo bằng quy trình dùng thiết bị bay hơi dạng quay.

7.6 Xác định mẫu trắng

Tiến hành quy trình đầy đủ (xử lý sơ bộ, chiết, cô đặc, làm sạch, phân tích sắc ký khí) sử dụng mẫu nước tinh khiết (4.1).

Nếu giá trị mẫu trắng cao bất thường, tức là lớn hơn 10 % giá trị thấp nhất của bất kỳ hợp chất cần phân tích nào, thì tiến hành kiểm tra từng bước của quy trình và loại bỏ nguyên nhân.

8 Hiệu chuẩn

Trước tiên, cần xác định độ thu hồi sử dụng theo các phương pháp sau:

a) Hiệu chuẩn bằng cách bơm trực tiếp dung dịch dung môi chuẩn (8.1).

Phương pháp này cho thông tin về dải đo tuyến tính của detector, thời gian lưu và tín hiệu phản hồi tương ứng của các chất cần xác định.

b) Hiệu chuẩn toàn bộ quy trình (8.2) sử dụng mẫu nước (tốt nhất là cùng loại đã dùng để phân tích), đã thêm chuẩn và chiết, làm sạch nếu cần.

Số liệu thu được từ a) so sánh với số liệu thu được từ b) để tính độ thu hồi (8.3) của từng chất cần xác định.

Tiến hành hiệu chuẩn lại hàng ngày (8.4) với dung dịch dung môi chuẩn theo a) hoặc với dịch chiết đã thêm chuẩn theo b).

Bảng 2 trình bày, giải thích các chữ viết tắt và ký hiệu trong các công thức.

Bảng 2 – Giải thích các ký hiệu đã dùng trong các ký hiệu

Chỉ số	Ý nghĩa
i	Nhận dạng giá trị đo
e	Giá trị đo được trong hiệu chuẩn
g	Quy trình nội chuẩn

8.1 Hiệu chuẩn bằng nội chuẩn, không sử dụng toàn bộ quy trình

Bơm khoảng từ 1 µl đến 10 µl dung dịch chuẩn làm việc (4.14) vào sắc ký khí.

Đo các tín hiệu sắc ký khi cho từng chất (chiều cao pic hoặc diện tích pic hoặc đơn vị diện tích tích hợp, tương ứng) và tính các nồng độ.

Để dựng đường cong hiệu chuẩn, vẽ đồ thị từ các điểm tương ứng với các giá trị đo được, y_{ie}, trên trục tung và các nồng độ khối lượng tương ứng, ρ_{ie}, của chất i (ví dụ dung môi) trên trục hoành độ.

Thể tích mẫu được sử dụng để hiệu chuẩn và để đo các dung dịch mẫu phải không đổi.

Giá trị đo được phải được sử dụng để thiết lập hàm số hồi qui tuyến tính như sau:

$$y_{ie} = m_i \cdot \rho_{ie} + b_i \quad (1)$$

Trong đó

y_{ie} là biến số độc lập: đáp ứng đo được của chất i, độc lập với y_{ie} (thứ nguyên của nó phụ thuộc vào xử lý số liệu, ví dụ giá trị diện tích);

ρ_{ie} là biến số độc lập: nồng độ khối lượng của chất i (chuẩn nội) trong dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng nanogam trên lít;

m_i là độ dốc đường cong hiệu chuẩn của chất i (thứ nguyên phụ thuộc vào xử lý số liệu, ví dụ giá trị diện tích x µl/ng);

b_i là phần giao cắt của đường cong hiệu chuẩn với hệ tọa độ (thứ nguyên phụ thuộc vào sự đánh giá, ví dụ giá trị diện tích). Như qui định, phần giao cắt là rất nhỏ. Nếu xuất hiện phần giao cắt lớn, thì bỏ qua nồng độ cao nhất của dung dịch chuẩn và tính lại hàm số hồi qui tuyến tính. Việc này sẽ làm giảm giá trị của phần giao cắt. Nếu không, thì phải kiểm tra hệ thống sắc ký khí và hệ thống xử lý số liệu.

8.2 Hiệu chuẩn quy trình toàn bộ sử dụng chuẩn ngoại

Đối với mỗi hợp chất, dựng đồ thị hiệu chuẩn riêng biệt (qua quy trình toàn bộ), bao gồm ít nhất năm điểm. Có thể kiểm tra một vài hợp chất trong một thí nghiệm hiệu chuẩn.

Để hiệu chuẩn toàn bộ quy trình, chuẩn bị dung dịch nước bằng nước đã thêm chuẩn (4.1) với các hợp chất để xác định từng khoảng nồng độ trong khoảng tuyến tính động của detector, như sau.

8.2.1 Chuẩn bị các dung dịch chuẩn đã thêm chuẩn

Cho vào bình định mức 100 ml, khoảng 90 ml dung môi nước (4.16) sử dụng xilanh microlit (5.13), thêm lượng đã định dung dịch gốc chuẩn (4.12) cho từng chất cần xác định, dưới bề mặt dung môi.

Pha loãng ngay tới vạch mức với dung môi nước (4.16).

Đậy bình định mức bằng nút thủy tinh nhám và lắc dung dịch kỹ.

Tính nồng độ tương ứng của mỗi chất đã thêm.

Dung dịch gốc được chuẩn bị theo cách có thể bảo quản ở nhiệt độ khoảng 4 °C ở trong tối trong khoảng vài tuần. Trước khi sử dụng, để cân bằng với nhiệt độ phòng trong khoảng ít nhất 15 min.

Chuẩn bị ít nhất năm dung dịch chuẩn chứa nước đã thêm chuẩn (tùy thuộc vào hợp chất) có nồng độ khoảng 1 ng/l đến 200 ng/l, bằng cách thêm các thể tích khác nhau dung dịch gốc này vào nước (4.1).

Đối với các phép đo mẫu trắng, thêm cùng lượng dung môi đã dùng để chuẩn bị dung dịch chuẩn đã thêm chuẩn vào một chai nước (4.1).

Sử dụng lượng như vậy sao cho dung tích thêm vào càng nhỏ càng tốt (< 1 ml/l nước), để giảm thiểu mọi ảnh hưởng lên sự cân bằng của phần mẫu thử.

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn đã thêm chuẩn trong ngày sử dụng.

8.2.2 Đường cong hiệu chuẩn

Chiết và cô đặc các dung dịch chuẩn chứa nước đã thêm chuẩn này như đã mô tả trong 7.2 và 7.3.

Bơm dịch chiết của mẫu trắng vào trong sắc ký khí, và sau đó hiệu chuẩn dung dịch có nồng độ, ρ_{ieg} trong từng nồng độ. Đo giá trị pic y_{ieg} của mẫu hiệu chuẩn.

Tính hàm hồi qui đối với mỗi chất sử dụng cặp giá trị y_{ieg} và ρ_{ieg}:

$$y_{ieg} = m_{ig} \cdot \rho_{ieg} + b_{ig} \quad (2)$$

Trong đó

y_{ieg} là biến số độc lập: Tín hiệu phản hồi đo được của chất i trong quá trình hiệu chuẩn, tương ứng với ρ_{ieg}, (thứ nguyên phụ thuộc vào xử lý số liệu, ví dụ giá trị diện tích);

ρ_{ieg} là biến số độc lập: nồng độ khối lượng của chất i trong dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng microgam trên lít;

m_{ig} là độ dốc của đường cong hiệu chuẩn của chất i, thường gọi tắt là f_i (thứ nguyên phụ thuộc vào xử lý số liệu, ví dụ giá trị diện tích x l/µg);

b_{ig} là phần giao cắt của đường cong hiệu chuẩn với trục tung (thứ nguên phụ thuộc vào sự xử lý số liệu, ví dụ giá trị diện tích).

Dựng đồ thị hàm số tham chiếu trong sơ đồ bằng tung độ là các tín hiệu đã đo của từng chất i, y_{ieg}, và bằng hoành độ là các nồng độ khối lượng, ρ_{ieg}, của chất i trong dung dịch hiệu chuẩn đã thêm chuẩn. Dựa vào đường cong hiệu chuẩn, xác định dải đo của quy trình.

8.3 Xác định độ thu hồi

Bằng các thiết bị của quy trình hiệu chuẩn theo 8.1 và 8.2, xác định độ thu hồi trung bình A_i, đối với chất i sử dụng Công thức (3):

$$A_i = \frac{m_{ig} \cdot F_v}{m_i} = \frac{m_{ig} \cdot V_E \cdot f}{m_i \cdot V_p} \quad (3)$$

A_i là độ thu hồi trung bình đối với chất i (không thứ nguyên);

m_i như định nghĩa trong 8.1;

m_{ig} như định nghĩa trong 8.2.2;

f là hệ số chuyển đổi (ở đây f = 1 000);

F_v là tỷ số của thể tích dịch chiết lỏng với mẫu. Hệ số này phải được tính trong khi xem xét thể tích mẫu, thể tích dịch chiết, các hệ số pha loãng (nếu áp dụng) và thể tích mẫu bơm nếu khác so với thể tích đã dùng để hiệu chuẩn. Áp dụng Công thức sau:

$$F_v = \frac{V_E \cdot f}{V_p} \quad (4)$$

trong đó

V_E là thể tích dịch chiết, tính bằng mililit;

V_p là thể tích mẫu, tính bằng mililit.

Do vậy, độ thu hồi thu được chỉ hợp lệ khi sử dụng các điều kiện thực nghiệm.

CHÚ THÍCH 17: Công thức (3) là hợp lệ nếu b_i và b_{ig} là tương đối nhỏ và nếu hiệu chuẩn theo Công thức (1) và (2) sử dụng cùng khoảng nồng độ (trong dịch chiết và dung dịch chuẩn tương ứng), ví dụ có thể so sánh các giá trị đối với y_{ic} và y_{ieg}.

Độ thu hồi cao là một điều kiện cần thiết để thu được kết quả phân tích có độ đúng và độ chính xác cao. Sự thay đổi các giá trị này sẽ cho biết có các lỗi trong quá trình chiết và chuẩn bị dung dịch chuẩn. Độ thu hồi phụ thuộc vào chất cần xác định và thường lớn hơn 60 %. Nếu không đạt được độ thu hồi này, phải kiểm tra quy trình.

Độ thu hồi thu được từ các phòng thí nghiệm khác nhau được nêu trong Bảng H.1.

8.4 Hiệu chuẩn lại

Để hiệu chuẩn lại phương pháp thường ngày, cần thực hiện trong khoảng tuyến tính đã thiết lập từ trước (8.1 hoặc 8.2). Công việc này phải được cập nhật thường xuyên, đặc biệt khi mẫu bị ô nhiễm như phân tích nước thải sản xuất hoặc nước thải sinh hoạt, vì những chất này gây ảnh hưởng tới detector và sau đó tới khoảng tuyến tính.

Yêu cầu tối thiểu đối với hiệu chuẩn lại hàng ngày là phải bơm hai dung dịch dung môi chuẩn (4.14) hoặc hai dịch chiết đã thêm chuẩn (8.2). Nồng độ của dung dịch thứ nhất phải khoảng 20 % dải đo tuyến tính đã chọn và nồng độ của dung dịch thứ hai khoảng 80 % dải đo này.

Tính hàm số hồi quy.

So sánh hàm số này với đường cong hiệu chuẩn đã thiết lập trước (8.1 hoặc 8.2). Nếu các giá trị nằm trong mức tin cậy của đường cong hiệu chuẩn đã thiết lập trước (8.1 hoặc 8.2), sử dụng đường hiệu chuẩn mới để đánh giá. Nếu không, kiểm tra hệ thống và thiết lập một đường cong hiệu chuẩn mới.

9 Nhận dạng và đánh giá

9.1 Nhận dạng các hợp chất riêng

Nếu trong sắc phổ của dịch chiết mẫu trên cột mao quản đặc trưng, không xuất hiện pic tại thời gian lưu đặc trưng của chất, coi như hợp chất là không phát hiện thấy.

Nếu xuất hiện pic tại thời gian lưu đặc trưng cho chất, thì có thể có mặt của hợp chất. Việc nhận dạng hợp chất này phải được xác nhận.

Lặp lại quy trình so sánh hoàn thiện, sử dụng cột mao quản (5.2) cho nhóm phân cực khác nhau.

Thông thường, độ tin cậy của sự nhận dạng tăng lên với sự tăng chênh lệch trong sự phân cực của cột áp dụng. Nếu so sánh nghiên cứu với hai cột mao quản chiều phân cực khác nhau cho thấy sự xuất hiện của pic tại thời gian dừng đặc trưng dự kiến của chất, coi như tính nhận dạng của chất là chắc chắn cao.

CHÚ THÍCH 18: Nếu cần, phép đo phổ khối lượng và phép thử hóa chất có thể được sử dụng để chứng thực thêm.

9.2 Đánh giá

9.2.1 Đánh giá sử dụng hiệu chuẩn (lại) theo 8.1

Tính nồng độ khối lượng, ρ_i, của chất i trong mẫu nước sử dụng Công thức (5), sau khi giải Công thức (1) để tính nồng độ khối lượng ρ_i.

$$\rho_i = \frac{y_i - b_i}{m_i} \quad (5)$$

trong đó

ρ_i là nồng độ khối lượng của chất i trong mẫu nước (chưa hiệu chỉnh bằng độ thu hồi), tính bằng microgam trên lít;

y_i là giá trị đo được của chất i trong dịch chiết mẫu nước (trong điều kiện áp dụng cùng quy trình phân tích như với hiệu chuẩn và đo mẫu), (thứ nguyên phụ thuộc vào đánh giá số liệu, ví dụ giá trị diện tích);

m_i là độ dốc của đường cong hiệu chuẩn (8.1 hoặc 8.4) của chất i (thứ nguyên phụ thuộc vào đánh giá số liệu, ví dụ giá trị diện tích x l/µg);

b_i là phần giao cắt của đồ thị tham chiếu với trục tung (thứ nguyên phụ thuộc vào sự đánh giá số liệu, ví dụ giá trị diện tích).

Nếu số liệu yêu cầu tính đến độ thu hồi, thì nồng độ khối lượng, ρ_{ic}, của chất i được tính sử dụng Công thức (6) sau khi giải Công thức (1) để tính nồng độ khối lượng, ρ_{ic}.

$$\rho_{ic} = \frac{y_i - b_i}{m_i \times A_i} \quad (6)$$

trong đó

ρ_{ic} là nồng độ khối lượng của chất i trong mẫu nước (được hiệu chỉnh bằng độ thu hồi trung bình), tính bằng microgam trên lít;

y_i là giá trị đo được của chất i trong dịch chiết của mẫu nước (trong điều kiện cùng áp dụng quy trình như với hiệu chuẩn và đo mẫu), (thứ nguyên phụ thuộc vào sự đánh giá số liệu, ví dụ giá trị diện tích);

m_i là độ dốc của đường cong hiệu chuẩn (8.1 hoặc 8.4) của chất i (thứ nguyên phụ thuộc vào sự đánh giá số liệu, ví dụ giá trị diện tích x l/µl);

b_i là phần giao cắt của đường tham chiếu với trục tung (thứ nguyên phụ thuộc vào sự đánh giá số liệu, ví dụ giá trị diện tích);

A_i là độ thu hồi trung bình riêng của chất i (không thứ nguyên).

9.2.2 Đánh giá sử dụng hiệu chuẩn (lại) theo 8.2

Tính nồng độ khối lượng, ρ_{ig}, của chất i trong mẫu nước sử dụng Công thức (7), sau khi giải Công thức (2) để tính nồng độ khối lượng ρ_{ig}.

$$\rho_{ig} = \frac{y_{ig} - b_{ig}}{m_{ig}} \quad (7)$$

trong đó

ρ_{ig} là nồng độ khối lượng của chất i trong mẫu nước (được hiệu chỉnh bằng độ thu hồi), tính bằng microgam trên lít;

y_{ig} là giá trị đo được của chất i trong dịch chiết của mẫu nước (trong điều kiện cùng áp dụng quy trình phân tích như với hiệu chuẩn và đo mẫu), (thứ nguyên phụ thuộc vào sự đánh giá số liệu, ví dụ giá trị diện tích);

m_{ig} là độ dốc của đường cong hiệu chuẩn (8.2 hoặc 8.4) của chất i (thứ nguyên phụ thuộc vào sự đánh giá số liệu, ví dụ giá trị diện tích x l/µg);

b_{ig} là phần giao cắt của đường tham chiếu với trục tung (thứ nguyên phụ thuộc sự đánh giá, ví dụ giá trị diện tích).

9.3 Tóm tắt kết quả

Khi áp dụng quy trình đã được mô tả ở trên, sắc ký khí đưa ra kết quả riêng lẻ cho từng cột đã sử dụng. Tính kết quả định lượng cuối cùng từ hai kết quả riêng lẻ đó như sau:

- Lấy trung bình số học, sao cho chênh lệch giữa các kết quả riêng lẻ nhỏ hơn 10 %, tương ứng với kết quả thấp hơn.
- Chọn giá trị nhỏ hơn trong trường hợp chênh lệch lớn hơn, sao cho giá trị nhỏ hơn không phải do nguyên nhân rò rỉ trong hệ thống sắc ký khí. Giá trị lớn hơn có thể dẫn đến sự trùng pic. Như vậy kết quả phải được báo cáo như giá trị đã đo, thu được từ chỉ một sự phân tách riêng lẻ.

10 Biểu diễn kết quả

Các nồng độ khối lượng của hydrocacbon đã halogen hóa có tính bay hơi thấp phải được báo cáo theo microgam trên lít:

- tại nồng độ khối lượng nhỏ hơn 0,01 µg/l, một số có nghĩa;
- tại nồng độ khối lượng lớn hơn 0,01 µg/l, hai số có nghĩa.

11 Số liệu tính năng

Số liệu từ phép thử liên phòng thí nghiệm được tổ chức ở Đức với các phòng thí nghiệm thành viên tham gia của Pháp, Đan Mạch và Anh được nêu trong Bảng 3.

Hợp chất	l	n	o %	ρ ng/l[1)]	$\bar{x}$ ng/l[1)]	s_r ng/l	VC_r %	s_R ng/l	VC_R %	$A^{2)}$ %
Nền nước uống										
Hexaclobenzen	22	83	4,2	21,8	17,7	3,6	20,5	7,4	42,0	81,0
β-Endosunfan	18	64	6,3	26,5	4,9	1,4	28,4	3,8	78,7	18,4
PCB 180	21	75	5,3	52,1	18,2	4,3	23,6	11,0	60,4	35,0
PCB 180[3)]	21	75	5,3	24,0	18,2	4,3	23,6	11,0	60,4	76,0
1,2,4,5-Tetra-clobenzen	10	38	10,5	66,7	57,0	6,7	11,8	15,3	26,9	85,5
α-HCH	6	21	19,0	1,3	1,6	0,6	35,6	0,8	49,8	124,4
Diendrin	16	58	3,5	7,4	6,7	1,3	19,1	2,6	38,4	90,7
p,p'-DDE	17	61	9,8	20,8	11,6	2,0	17,4	6,0	51,9	55,8
p,p'-DDT	11	39	10,3	64,7	35,7	12,1	33,9	22,9	64,1	55,1
PCB 28	5	15	20,0	1,4	1,4	0,6	43,3	0,7	48,7	101,7
Nền nước mặt										
Hexaclobenzen	15	63	0	57,9	48,8	6,6	13,5	16,6	34,1	84,2
β-Endosunfan	14	61	6,6	193,7	21,2	3,6	16,9	14,4	67,9	10,9
PCB 180	15	61	0	217,3	165,2	32,0	20,0	55,6	33,7	76,0
1,2,4-Triclobenzen	10	44	0	182,2	160,6	18,9	11,8	55,5	34,5	88,1
γ-HCH	15	63	14,3	38,6	37,3	6,5	17,4	14,3	38,4	96,7
Heptaclo	13	50	0	72,9	22,9	4,4	19,3	8,4	36,7	31,4
Diendrin	14	58	0	30,6	33,3	13,5	40,5	17,2	51,7	108,7
Endrin	14	61	9,8	51,0	50,0	6,8	13,6	11,1	22,3	98,0
o,p'-DDT	9	33	15,2	15,0	17,8	5,9	33,1	6,6	37,0	118,5
PCB 28	13	55	7,3	45,4	41,8	7,3	17,5	14,0	33,5	92,0
PCB 52	13	53	0	74,4	86,9	18,3	21,1	32,7	37,6	116,8
PCB 101	14	49	0	15,2	19,0	6,6	34,9	10,9	57,5	124,9
PCB 138	11	33	9,1	4,3	7,4	1,1	15,0	3,7	49,5	172,1
PCB 153	13	52	5,8	136,9	103,6	16,7	16,1	30,0	28,9	75,7
PCB 194	11	45	0	72,3	56,0	9,1	16,3	21,5	38,3	77,5

l là số bộ số liệu (nghĩa là số phòng thí nghiệm đã báo cáo kết quả định lượng)

n là số các giá trị

o là phần trăm các giá trị ngoại lai

ρ là nồng độ chuẩn gốc

$\bar{x}$ là giá trị trung bình, không bao gồm các giá trị ngoại lai

s_r là độ lệch chuẩn lặp lại

VC_r là hệ số của độ lệch chuẩn lặp lại

s_R là độ lệch chuẩn tái lập

VC_R là hệ số của độ lệch chuẩn tái lập

A là độ thu hồi (không nhận dạng với A_i theo 8.3)

1) Giá trị tính bằng nanogam trên lít.

2) Liên quan đến nồng độ chuẩn.

3) Trong quá trình chuẩn bị và phân tách của mẫu so sánh (tổng thể tích là 150 l nước uống), mẫu này được phân tích và phát hiện có sự thất thoát PCB 180, do xảy ra hấp thụ. Vì thế, nồng độ chuẩn 52,1 ng/l được ước lượng là 24,0 ng/l. Kết quả là, giá trị sau đó được phân tích như nồng độ chuẩn gốc mới bằng thỏa thuận.

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo phải bao gồm các thông tin sau:

a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;

b) Nhận dạng mẫu gốc;

c) Xử lý sơ bộ mẫu, nếu thực hiện;

d) Dung môi chiết đã sử dụng, quy trình sử dụng để chiết, cô đặc, làm sạch và phân tách (bằng viện dẫn các điều tương ứng của tiêu chuẩn này);

e) Đánh giá hàm số sử dụng theo 9.2;

f) Biểu thị các kết quả theo Điều 10;

g) Mọi sai lệch so với phương pháp này và mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Làm sạch phần chiết bằng phương pháp đồng pyrogenic để loại sunfua

A.1 Chuẩn bị đồng pyrogenic

CẢNH BÁO – Đồng pyrogenic là chất dễ cháy trong không khí.

Lấy 45 g đồng sunfat ($CuSO_4$), 20 ml axit hydrocloric (2 mol/l) và 480 ml nước trong cốc mỏ. Hòa tan đồng sunfat.

Lấy 15 g bột kẽm chất lượng kém vào trong cốc mỏ khác, dung tích danh định 1 l. Thêm 25 ml nước và một giọt thuốc thử làm ẩm (nền natri ankysunfat), hoặc một muỗng natri dodecysunfat.

Trộn hỗn hợp trên vào trong bùn, bằng khuấy từ.

Trong khi thanh từ đang chạy ở tốc độ cao nhất, thêm từ từ dung dịch đồng sunfat vào bùn kẽm, dọc theo thanh khuấy thủy tinh.

Khi hỗn hợp chuyển thành màu đỏ và có hydro thoát ra, thì tiếp tục khuấy cho đến khi khí sinh ra giảm đáng kể. Để cho đồng lắng xuống và sau đó gạn nước.

Sử dụng nước đã loại khí để rửa sạch các muối còn lại.

Để khử nước, sử dụng ba phần 250 ml axeton, lắc cốc mỏ, để cho đồng lắng xuống và gạn phần dịch lỏng.

Loại axeton còn lại bằng cách rửa với hexan.

Chuyển dung dịch huyền phù hexan/đồng vào bình Erlenmeyer có nút thủy tinh mài, đóng kín và bảo quản ở khoảng 4 °C.

Hiệu suất giảm trong quá trình bảo quản sau vài tháng. Quá trình này được chỉ thị bằng sự thay đổi về mầu sắc của dung dịch.

A.2 Áp dụng

Cho 1 ml đến 2 ml phần dịch chiết mẫu vào ống li tâm.

Thêm khoảng 100 mg đồng (xem A.1), đậy cẩn thận và trộn trong ngăn siêu âm khoảng 10 min.

Sau đó, li tâm trong ít nhất 5 min ở khoảng 3 500 r/min.

Gạn phần chiết, rửa đồng bằng hexan và gộp dung dịch rửa vào phần chiết.

Phụ lục B

(Tham khảo)

Ví dụ các điều kiện sắc ký khí và sắc đồ tương ứng

Bảng B.1 – Ví dụ về thứ tự giải hấp, thời gian lưu và thời gian lưu tương ứng, thu được bằng cách sử dụng cột mao quản không cực

Số dòng khí	Hợp chất	Thời gian lưu tương đối	Thời gia lưu min
1	1,2,4-Triclobenzen	0,293	8,05
2	1,2,3,4-Tetraclobenzen	0,543	14,93
3	Pentaclobenzen	0,679	18,68
4	α-Hexaclocyclohexan	0,804	22,12
5	β- Hexaclocyclohexan	0,827	22,74
6	Hexaclobenzen	0,836	22,99
7	γ- Hexaclocyclohexan	0,847	23,30
8	δ- Hexaclocyclohexan	0,861	23,69
9	Pentaclonitrobenzen	0,864	23,76
10	ε- Hexaclocyclohexan	0,881	24,22
11	Heptaclo	0,956	26,30
12	Andrin	1,000	27,50
13	Heptaclo-epoxit	1,047	28,80
14	*o,p'*-DDE	1,081	29,74
15	α-Endosunfan	1,086	29,87
16	PCB 101	1,116	30,70
17	Diendrin	1,119	30,78
18	*p,p'*-DDE	1,124	30,92
19	Endrin	1,137	31,26
20	β-Endosunfan	1,141	31,39
21	*p,p'*-TDE	1,162	31,95
22	*o,p'*-DDT	1,170	32,17
23	PCB 153	1,186	32,62
24	*p,p'*-DDT	1,208	33,22
25	PCB 138	1,213	33,36
26	Methoxyclo	1,271	34,94
27	PCB 180	1,292	35,53

CHÚ THÍCH: Sắc đồ được nêu trong Hình B.1

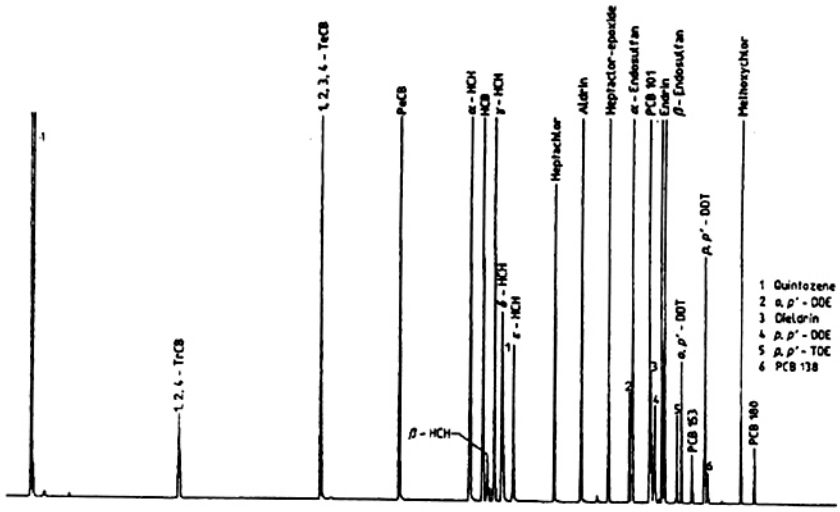
Bảng B.2 – Ví dụ về thứ tự giải hấp, thời gian lưu và thời gian lưu tương đối, thu được bằng cách sử dụng cột mao quản phân cực yếu

Số dòng khí	Hợp chất	Thời gian lưu tương đối	Thời gia lưu min
1	1,2,4-Triclobenzen	0,282	7,61
2	1,2,3,4-Tetraclobenzen	0,554	14,97
3	Pentaclobenzen	0,674	18,19
4	Hexaclobenzen	0,823	22,23
5	α-Hexaclocyclohexan	0,893	24,10
6	Pentaclonitrobenzen	0,909	24,53
7	γ- Hexaclocyclohexan	0,949	25,61
8	Heptaclo	0,969	26,15
9	Andrin	1,000	27,00
10	β- Hexaclocyclohexan	1,056	28,51
11	ε- Hexaclocyclohexan	1,060	28,62
12	δ- Hexaclocyclohexan	1,079	29,12
13	Heptaclo-epoxit	1,079	29,61
14	PCB 101	1,110	29,98
15	*o,p'*-DDE	1,114	30,07
16	α-Endosunfan	1,121	30,27
17	*p,p'*-DDE	1,154	31,16
18	Diendrin	1,165	31,46
19	Endrin	1,189	32,10
20	*o,p'*-DDT	1,206	32,56
21	PCB 153	1,210	32,67
22	β-Endosunfan		
23	PCB 138	1,249	33,71
24	*p,p'*-TDE		
25	*p,p'*-DDT	1,265	34,15
26	PCB 180	1,324	35,74
27	Methoxyclo	1,340	36,19

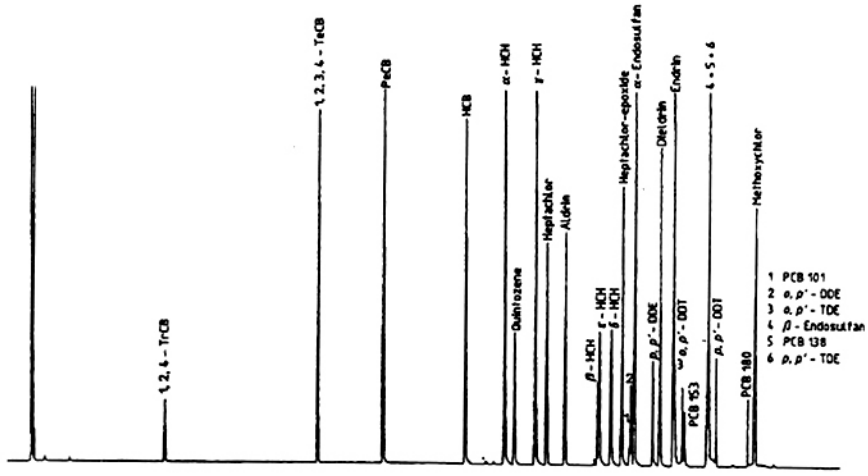
CHÚ THÍCH: Sắc đồ được nêu trong Hình B.2

Bảng B.3 – Các điều kiện sắc ký khí

Tham chiếu bảng	Cột ống mở		Khí mang	Bơm mẫu	Detector		Chương trình nhiệt độ lò
	Pha tĩnh Vật liệu cột Nhà sản xuất Cột	Chiều dài Đường kính Độ dày	Khí Áp suất tại đầu cột Lưu lượng khí/vận tốc dòng tuyến tính	Nhiệt độ Chế độ bơm mẫu Tỷ lệ Chia Tỉ lệ dòng a) b) lọc qua vách ngăn	Kiểu Chế độ vận hành Nhiệt độ	Khí bổ sung Tỷ lệ khí Lưu lượng khí	
	tính năng						
B.1	DB-1 Silica nóng chảy J & W Scientif. Inc. 2 313 m^{-1} 170 °C	30 m 0,25 mm 0,25 µm	He 1 bar Khoảng 25 cm/s	280 °C bộ chia khoảng 10:1 a) 50 ml/min b) 5 ml/min	ECD, Ni-63 Nhồi 350 °C	Ar/CH_4 95:5 (*V/V*) 40 ml/min	80 °C cho 8 min; 6 °C/min đến 250 °C đẳng nhiệt 20 min
B.2	DB-1701 Silica nóng chảy J & W Scientif. Inc. 2 475 m^{-1} 170 °C	30 m 0,25 mm 0,25 µm	He 1 bar Khoảng 25 cm/s	280 °C bộ chia khoảng 10:1 a) 50 ml/min b) 5 ml/min	ECD, Ni-63 Nhồi 350 °C	Ar/CH_4 95:5 (*V/V*) 40 ml/min	80 °C cho 8 min; 6 °C/min đến 250 °C Đường đẳng nhiệt 20 min



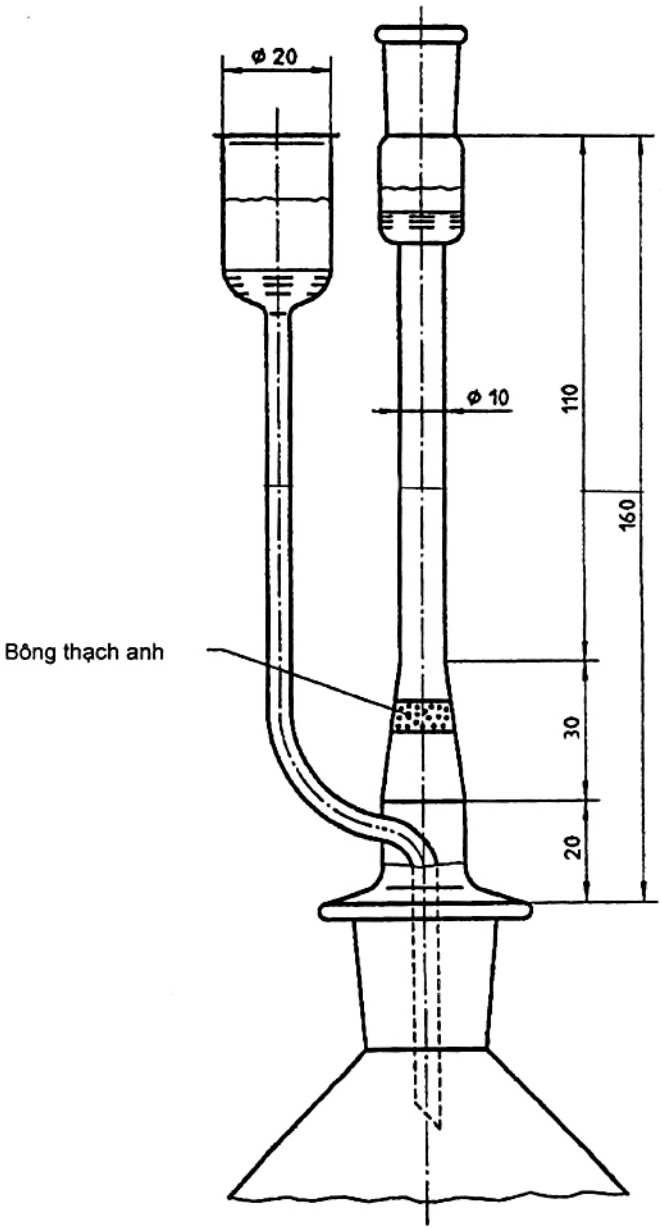
Hình B.1 – Sắc phổ khí của các chất nêu trong Bảng B.1 dùng cột mao quản



Hình B.2 - Sắc phổ khí của các chất nêu trong Bảng B.2 dùng cột mao quản

Phụ lục C

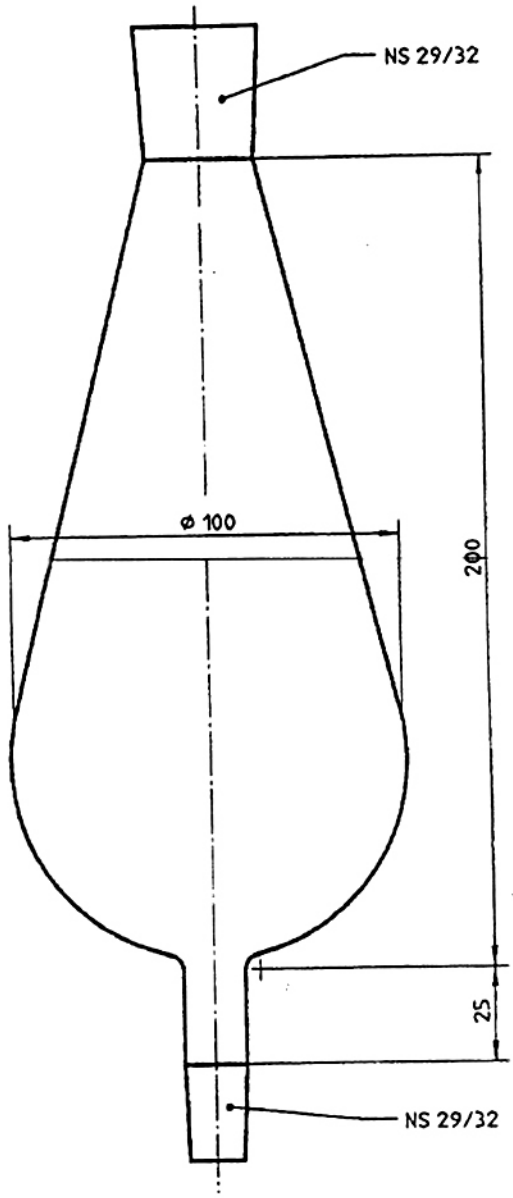
(Tham khảo)



Bộ vi tách

Phụ lục D

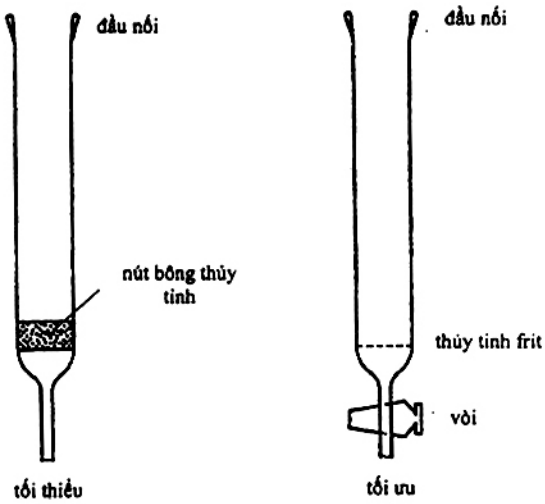
(Tham khảo)



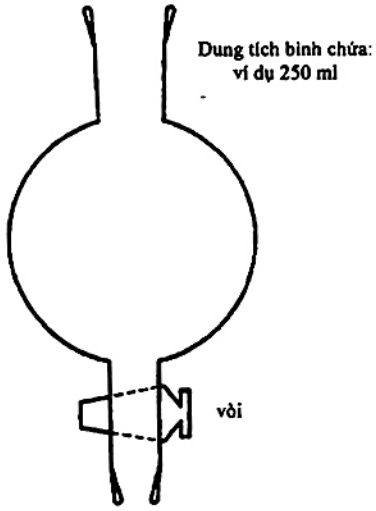
Hình D.1 – Bình bay hơi Kuderna-Danish

Phụ lục E

(Tham khảo)



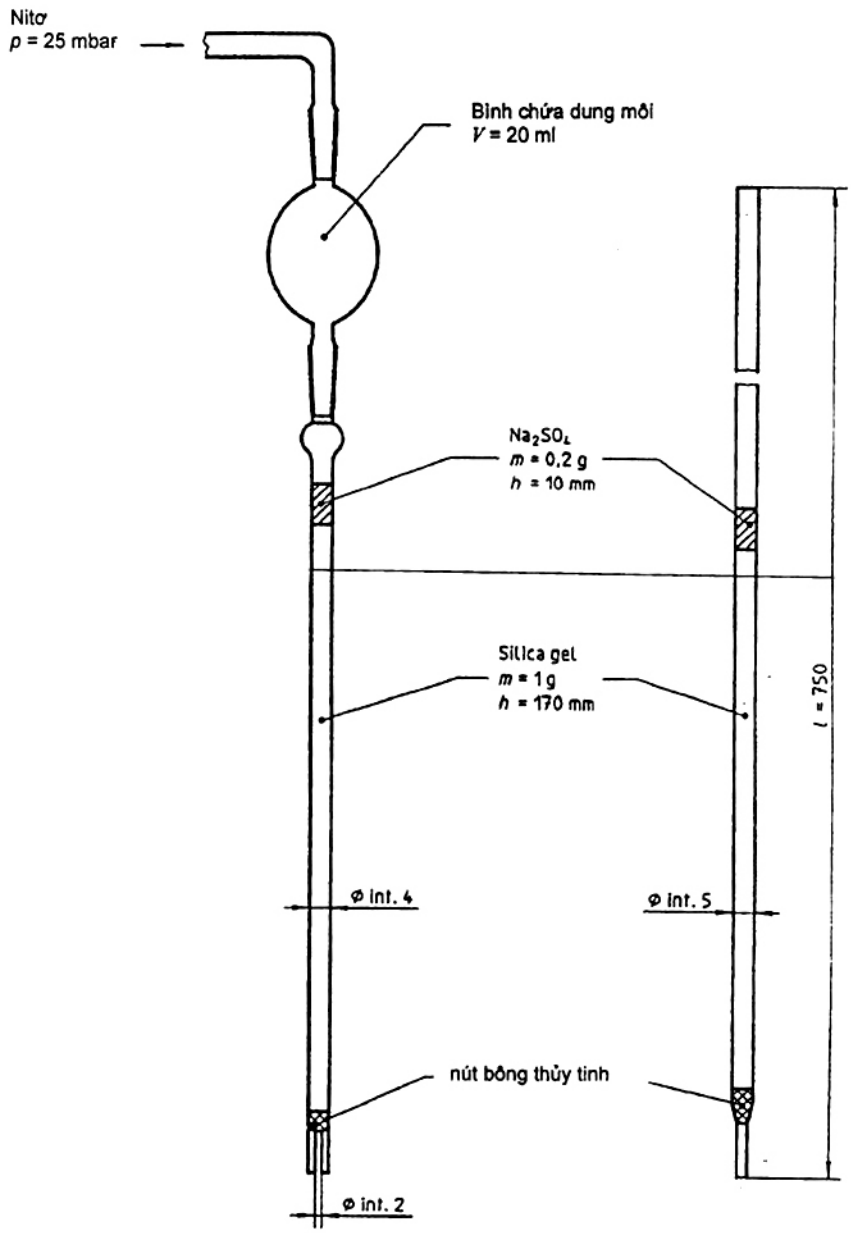
Hình E.1 – Cột làm khô và cột làm sạch



Hình E.2 – Bình chứa (khít với khớp nối đỉnh cột)

Phụ lục F

(Tham khảo)



Hình F.1 – Vi cột cho quá trình làm sạch bằng silica-gel

Phụ lục G

(Tham khảo)

Làm sạch trên siêu cột silicagel

Bảng G.1 – Thứ tự giải hấp của 27 hydrocacbon đã halogen hóa sử dụng silicagel làm sạch với siêu cột

Hợp chất	Độ thu hồi các hợp chất tương ứng trong các phần biến đổi, tính bằng phần trăm lượng ban đầu							
	Phần 1 Hexan 5 ml	Phần 2 Hexan 2,5 ml	Phần 3 Hexan 2,5 ml	Phần 4 Hexan/ Toluen 95:5 8 ml	Phần 5 Hexan/ Toluen 90:10 8 ml	Phần 6 Hexan/ Toluen 65:35 16 ml	Phần 7 Hexan/ Dietyleter 99,5:0,5 8 ml	Tổng
1,2,4-TrCB	82 ± 6	1 ± 1						82 ± 7
1,2,4,5-TeCB	85 ± 6	1 ± 1						85 ± 6
PeCB	89 ± 6	2 ± 2						90 ± 6
HCB	97 ± 5 [2]	3 ± 3 [2]						99 ± 4 [2]
PCB 101								
PCB 194	101 ± 15	1 ± 1						102 ±14
PCB 180	103 ± 21	1 ± 1						104 ± 18
~~PCB 153~~	~~101 ± 13~~ [2]	~~1 ± 1~~ [2]						~~102 ± 12~~ [2]
PCB 138								
PCB 52	99 ± 7	2 ± 2						101 ± 5
PCB 28	97 ± 9							97 ± 9
Andrin	98 ± 13	2 ± 2						100 ± 11
p,p'-DDE	106 ± 18	3 ± 2						109 ± 17
Heptaclo	65 ± 15	22 ± 25	2 ± 1					88 ± 19
o,p'-DDT	36 ± 20	56 ± 10						92 ± 13
PCNB	9 ± 10	87 ± 11	2 ± 2					97 ± 6
p,p'-DDT		[2]	[2]	[2]				[2]
p,p'-TDE			7 ± 6	106 ± 12	1 ± 1			114 ± 11
α-HCH			2 ± 1	119 ± 12				119 ± 12
γ-HCH				58 ± 20	62 ± 18			121 ± 13
β-HCH				31 ± 16	82 ± 16			115 ± 8
Heptaclo-epoxit				2 ± 2	123 ± 12	2 ± 2		126 ± 13
Endrin						141 ± 7		141 ± 7
Diendrin						134 ± 11 [2]		134 ± 11 [2]
α-Endosunfan								
Methoxyclo						134 ± 3		137 ± 5
β-Endosunfan						120 ± 6		129 ± 9

CHÚ THÍCH:

1 Không xem xét đến độ thu hồi từ bước chiết .

2 Tất cả các phần chiết được cô đặc bằng máy làm bay hơi dạng quay, tại nhiệt độ 50 °C và điều kiện chân không được kiểm soát. (Các phần từ 1 đến 5 ở áp suất 345 mbar; phần 6 bắt đầu ở 345 mbar, cho đến khi sự chưng cất hexan kết thúc; sau đó, nồng độ cuối cùng đạt được tại 70 mbar ± 10 mbar; phần 7 ở áp suất 10 mbar ± 10 mbar.)

1) Độ thu hồi, đối với quá trình làm sạch, kể cả các bước cô đặc tiếp sau. Các hình được thể hiện theo phần trăm của lượng ban đầu của chất lương ứng (= 100 %) và được trình bày cùng với độ lệch chuẩn, thu được từ thực nghiệm.

2) Không định lượng số liệu cho đến nay.

Phụ lục H
(Tham khảo)

Số liệu trong Bảng H.1 do một số phòng thí nghiệm ở Đức thông báo năm 1989. Độ thu hồi trung bình điển hình là phù hợp với các điều kiện phân tích riêng lẻ.

Bảng H.1 – Độ thu hồi trung bình điển hình, A_i, theo 8.3

Số TT	Hợp chất	Độ thu hồi, A_i, trong phòng thí nghiệm A đến I, %								
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Hexanclobenzen	75	86	67	69	81	90	102	107	93
2	β-Endosufan	95	95	81	87	93	97	-	-	-
3	PCB 180	100	100	77	82	89	98	110	80	68
4	1,2,4-Triclobenzen	45	40	44	48	88	89	-	-	-
5	1,2,4,5-Tetraclobenzen	64	-	52	56	78	92	-	-	-
6	Pentaclobenzen	-	-	-	-	87	94	66	95	89
7	α-HCH	-	-	69	75	-	96	96	118	107
8	β-HCH	-	-	55	63	-	-	-	-	-
9	γ-HCH	85	70	68	74	81	93	96	113	103
10	Pentaclonitobenzen	-	-	-	-	86	-	-	-	-
11	Heptaclo	-	50	-	-	97	103	75	100	92
12	Andrin	-	-	-	-	87	-	99	102	110
13	Heptanclo-epoxit	-	-	-	-	87	-	-	-	-
14	α-Endosunfan	-	-	-	-	88	95	110	122	118
15	Diendrin	90	90	77	86	82	89	92	110	105
16	Endrin	-	100	-	-	82	102	81	82	80
17	*p,p'*-DDE	92	-	75	86	103	-	103	97	90
18	*p,p'*-DDD	-	-	-	-	77	-	142	129	112
19	*o,p'*-DDT	-	92	-	-	92	103	81	98	87
20	*p,p'*-DDT	100	-	76	88	67	104	87	95	83
21	Methoxyclo	-	-	-	-	104	-	23	55	62
22	PCB 28	86	86	-	-	91	98	-	-	-
23	PCB 52	-	86	74	79	94	97	71	94	85
24	PCB 101	-	90	-	-	98	99	72	93	88
25	PCB 138	100	100	76	86	84	99	-	-	-
26	PCB 153	100	100	-	-	85	101	95	86	76
27	PCB 194	-	100	-	-	-	99	-	-	-
28	*o,p'*-DDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-