

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9237-2:2012

ISO 11338-2:2003

Xuất bản lần 1

**PHÁT THẢI NGUỒN TĨNH – XÁC ĐỊNH HYDROCACBON
THƠM ĐA VÒNG PHA KHÍ VÀ PHA HẠT – PHẦN 2: CHUẨN
BỊ, LÀM SẠCH VÀ XÁC ĐỊNH MẪU**

*Stationary source emissions – Determination of gas and particle-phase
polycyclic aromatic hydrocarbons – Part 2: Sample preparation,
clean-up and determination*

HÀ NỘI – 2012

Lời nói đầu

TCVN 9237-2:2012 hoàn toàn tương đương với ISO 11338-2:2003.

TCVN 9237-2:2012 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 9237 (ISO 11338), *Phát thải nguồn tĩnh – Xác định hydrocacbon thơm đa vòng pha khí và pha hạt* gồm hai phần:

- Phần 1: Lấy mẫu;
- Phần 2: Chuẩn bị, làm sạch và xác định mẫu.

Lời giới thiệu

Tiêu chuẩn này mô tả quy trình chuẩn bị mẫu, làm sạch và phân tích hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) (từ khí ống khói và khí thải), dựa trên sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) (xem Phụ lục A và E) hoặc sắc ký khí khối phổ (GC-MS) (xem Phụ lục B, C và D).

PAH phát thải vào khí quyển qua việc đốt nhiên liệu hóa thạch và gỗ. PAH được xem là một tác nhân quan trọng của các chất gây ung thư môi trường. Việc nhận dạng và định lượng PAH phát thải từ các nguồn tính là một tiêu chí điển hình trong đánh giá chất lượng không khí.

Khí ống khói và khí thải của các nguồn tính thường chứa các hạt rắn. Do áp suất hơi của chúng khác nhau, PAH có thể ở pha khí và pha rắn. Trong khí quyển, PAH chứa bốn vòng hoặc nhiều hơn có xu hướng hấp phụ lên các hạt, trong khi PAH chứa hai đến bốn vòng có xu hướng có ở thể khí. Tuy vậy, trong khí ống khói và khí thải, PAH phân bố ở thể khí hay thể rắn tùy thuộc vào nhiệt độ, khối lượng của hạt phát thải, cỡ hạt, độ ẩm, kiểu và nồng độ của PAH.

Trong quá trình chuẩn bị, bảo quản và lưu giữ mẫu, có thể xảy ra hiện tượng thất thoát PAH và ảnh hưởng phân tích định lượng. Sự thất thoát PAH này có thể do sự bay hơi của PAH có hai và ba vòng, của PAH có đặc tính hóa-lý không bền khi có ánh sáng, O₃, NO_x, SO₂, HCl và một số kim loại nặng.

Phát thải nguồn tĩnh – Xác định hydrocacbon thơm đa vòng pha khí và pha hạt – Phần 2: Chuẩn bị, làm sạch và xác định mẫu

Stationary source emissions – Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons – Part 2: Sample preparation, clean-up and determination

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định quy trình chuẩn bị mẫu, làm sạch và phân tích để xác định hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) pha khí và pha hạt trong khí ống khói và khí thải. Phương pháp phân tích có khả năng phát hiện nồng độ PAH ở mức dưới microgam trên mét khối mẫu, tùy thuộc vào loại PAH và thể tích khí ống khói đã lấy mẫu.

Phương pháp mô tả trong tiêu chuẩn này dựa trên phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) hoặc phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC-MS).

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 5966:2009 (ISO 4225:1994), *Chất lượng không khí – Những khái niệm chung – Thuật ngữ và định nghĩa*.

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa trong TCVN 5966 (ISO 4225) và các thuật ngữ sau:

3.1

Hydrocacbon thơm đa vòng (polycyclic aromatic hydrocarbon)

PAH

Hợp chất có chứa hai hoặc nhiều vòng thơm được tạo nên từ chỉ nguyên tử cacbon và hydro.

3.2

Phát thải nguồn tĩnh (stationary source emissions)

Khí phát thải do một nhà máy tĩnh hoặc quá trình và được chuyển đến ống khói để phát tán vào khí quyển.

3.3

Bộ chiết dung môi tăng tốc (accelerated solvent extractor)

ASE

Thiết bị đẩy nhanh quá trình chiết truyền thống bằng cách dùng dung môi ở nhiệt độ tăng dần.

CHÚ THÍCH: Áp suất được áp dụng cho ngăn chiết mẫu để duy trì dung môi được làm nóng ở thể lỏng trong quá trình chiết.

4 Nguyên tắc

4.1 Lấy mẫu

Mẫu đại diện được lấy từ khí qua ống dẫn ở điều kiện đẳng tốc sử dụng thiết bị lấy mẫu phù hợp. Pha hạt được thu gom trên màng lọc phù hợp và pha khí được bẫy bằng cách ngưng tụ lên lớp chất hấp phụ [ví dụ nhựa styren-divinylbenzen polyme (XAD-2), bọt polyuretan hoặc các chất hấp phụ khác có hiệu suất tương đương].

4.2 Phân tích

Sau khi lấy mẫu, mẫu được đưa ra khỏi thiết bị lấy mẫu. Bộ phận của thiết bị lấy mẫu có tiếp xúc với mẫu được rửa bằng dung môi. Sau đó, dung dịch rửa được kết hợp với dung dịch lọc và chất hấp phụ và được chiết bằng dung môi hữu cơ phù hợp, sử dụng bộ chiết Soxhlet [hoặc các phương pháp khác đã được đánh giá, ví dụ bộ chiết dung môi tăng tốc (ASE)]. Phần chiết được cô đặc bằng cách dùng thiết bị làm bay hơi chạy bằng mô tơ, sau đó có thể cô đặc thêm dùng nitơ nếu cần. Có thể cần làm sạch mẫu trước khi định lượng.

Phân tích phần mẫu đã cô đặc bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) hoặc bằng sắc ký khí khối phổ (GC-MS). Nồng độ của từng PAH được tính từ khối lượng PAH (pha hạt và pha khí) xác định trong phân tích và thể tích của khí ống khói đã lấy mẫu được hiệu chỉnh về điều kiện tiêu chuẩn phù hợp.

5 Các biện pháp về an toàn

Tất cả PAH được xử lý như là chất có khả năng gây ung thư. Người sử dụng phải hiểu rõ các đặc tính hóa học và lý học của PAH. Tiến hành các biện pháp để phòng ngừa PAH trong thể rắn, phần chiết hoặc dung dịch có tiếp xúc với cơ thể. PAH có thể cùng chung cất với dung môi và có thể bám lên mặt ngoài của bình thủy tinh có nút thủy tinh nhám.

Trong trường hợp rủi ro liên quan đến thao tác với PAH ở thể rắn, tuyệt đối không nên tự chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn. Sử dụng các dung dịch tiêu chuẩn có sẵn ngoài thị trường¹⁾ để giảm thiểu rủi ro phơi nhiễm.

Tất cả các bình thủy tinh chứa dung dịch PAH cần phải được rửa dùng gắng chịu dung môi. Mọi sự nhiễm bẩn có thể phát hiện trong ánh sáng cực tím bằng huỳnh quang. PAH chủ yếu nguy hiểm ở thể rắn, và nó trở thành chất nạp điện tử. Do vậy PAH cần phải được cân trong hộp. Mẫu không sử dụng và thiết bị nhiễm bẩn, bình thủy tinh và quần áo phải được thải bỏ phù hợp, theo các quy định tương ứng.

6 Cách tiến hành

6.1 Phương pháp HPLC

6.1.1 Khái quát

Phần này mô tả phương pháp chuẩn bị, làm sạch và phân tích để xác định nồng độ hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) trong khí ống khói và khí thải sử dụng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC).

6.1.2 Thuốc thử và vật liệu

6.1.2.1 Axetonitril, loại dùng cho HPLC.

6.1.2.2 n-hexan, loại dùng cho HPLC.

6.1.2.3 Metanol, loại dùng cho HPLC.

6.1.2.4 Pentan, loại dùng cho HPLC.

6.1.2.5 Dietyl ete, cấp độ thuốc thử, bảo quản bằng etanol 2 %, loại dùng cho HPLC.

6.1.2.6 Silicagel, cấp độ tinh khiết cao, loại 60, 70 mesh đến 23 mesh.

6.1.2.7 Natri sunfat, khan, cấp độ thuốc thử, sấy khô ở nhiệt độ 300 °C trong ít nhất 4 h.

6.1.2.8 Dung dịch thu hồi tiêu chuẩn dùng cho HPLC: 2-metylchrysen hoặc 6-metylchrysen, độ tinh khiết ít nhất 98 %.

6.1.2.9 Khí nén: heli có độ tinh khiết cao để loại khí ở pha di động và nitơ có độ tinh khiết cao để cô đặc mẫu.

6.1.2.10 Lá nhôm.

6.1.2.11 Bông thủy tinh

6.1.3 Thiết bị

¹⁾ Chất tham chiếu chuẩn (SRM) 1647: Hydrocacbon thơm đa vòng, dung dịch 16 PAH trong axetonitril đã được chứng nhận. Dung dịch này là một ví dụ về sản phẩm có sẵn ngoài thị trường phù hợp của Viện Tiêu chuẩn và Công nghệ quốc gia (NIST), Bộ thương mại Hoa Kỳ, Gaithersburg, MD, USA. Thông tin này được đưa ra chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này mà không phải là xác nhận của tiêu chuẩn về sản phẩm này.

TCVN 9237-2:2012

6.1.3.1 Bộ chiết Soxhlet, dung tích 100 ml đến 200 ml và có bộ ngưng phù hợp.

6.1.3.2 Màng lọc sợi thủy tinh làm sạch sơ bộ ở 200 °C ít nhất trong 3 h hoặc mức mẫu trắng có thể chấp nhận được.

6.1.3.3 Bình đáy tròn, dung tích 100 ml và 250 ml hoặc 500 ml tùy thuộc dung tích của bộ chiết Soxhlet.

6.1.3.4 Hệ thống làm bay hơi môtơ có khả năng tạo ra áp suất chân không lớn nhất 0,1 MPa (1,0 bar), và có bình nước có thể đun nóng tới 50 °C.

6.1.3.5 Bộ ngưng Kùderna Danish, dung tích 500 ml, bao gồm cả ống ngưng có chia vạch 10 ml, có nút thủy tinh nhám, và một cột Snyder 3-bóng.

6.1.3.6 Bộ ngưng bay hơi nitơ: thiết bị thổi ngược nitơ có bộ điều chỉnh vận tốc dòng và bể điều nhiệt bằng nước, ống bay hơi có thể tích 1 ml đến 10 ml.

6.1.3.7 Phễu chiết, dung tích 100 ml và 250 ml.

6.1.3.8 Cột sắc ký bằng thủy tinh

6.1.3.9 Bình nón, dung tích 10 ml.

6.1.3.10 Bộ chiết lót, chiết sơ bộ với etanol.

6.1.3.11 Tủ lạnh sâu, có khả năng làm lạnh dưới 4 °C hoặc đóng băng, có khả năng làm lạnh dưới -15 °C.

6.1.3.12 Hạt chống sôi bùng, phân chiết có dung môi.

6.1.3.13 Lò, có khả năng duy trì nhiệt độ 500 °C.

6.1.3.14 Hệ thống sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), gồm bơm dòng ổn định được điều chỉnh bằng bộ kiểm soát gradien, một bơm mẫu có khả năng bơm thể tích mẫu tới 20 µl, bộ phận điều chỉnh nhiệt độ cột trong khoảng từ 29 °C đến 40 °C ± 1 °C, detector huỳnh quang có bộ kích thích điều chỉnh bằng chương trình và bước sóng phát và detector UV điều chỉnh đến bước sóng 229 nm, và các thiết bị phụ trợ kể cả cột, bộ ghi và các khí.

6.1.3.15 Cột tách HPLC, làm bằng thủy tinh hoặc thép không gỉ [dài 20 mm đến 250 mm và đường kính trong (ID) từ 3 mm đến 5 mm, cỡ lỗ < 1 µm, thủy tinh frit 0,5 µm) hoặc cột phù hợp khác.

Luôn cần sử dụng cột bảo vệ vì mẫu và chất nhiễm bẩn có thể làm cho áp suất cột cao quá mức và làm thay đổi độ nhạy.

6.1.3.17 Hệ thống loại khí cho HPLC, heli.

Dung môi giải hấp (pha động) phải được loại khí để tránh hiệu ứng tắt của tín hiệu huỳnh quang.

6.1.3.18 Hệ thống lọc, kể cả màng lọc có cỡ lỗ 45 µm để lọc pha động.

6.1.3.19 Xyranh, 10 µl, 25 µl, 50 µl, 100 µl, 250 µl, 500 µl và 1000 µl để chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn, dung dịch chuẩn và dung dịch thêm chuẩn.

6.1.4 Chuẩn bị mẫu

6.1.4.1 Điều kiện bảo quản mẫu

Do khả năng phản ứng của PAH với ánh sáng và các thành phần có trong không khí, tất cả các bộ phận lấy mẫu chứa PAH phải được bảo quản trong bình chứa kín, tránh ánh sáng, nhiệt độ trong khoảng từ 0 °C đến 4 °C hoặc dưới -15 °C cho đến khi có yêu cầu về chuẩn bị mẫu phòng thí nghiệm. Nếu mẫu được bảo quản ở nhiệt độ từ 0 °C đến 4 °C thì mẫu cần phải được chiết trong khoảng một tuần sau khi lấy mẫu. Nếu mẫu được bảo quản tại nhiệt độ -15 °C hoặc thấp hơn, mẫu cần được chiết trong khoảng một tháng. Mọi chất ngưng tụ cần phải được axit hoá bằng axit clohydric về pH \approx 2, và có thể bảo quản được tới 14 ngày.

6.1.4.2 Chiết màng lọc và lớp hấp thụ rắn

Chuyển màng lọc và lớp chất hấp phụ rắn ra khỏi bình chứa và đặt vào trong ống Soxhlet chiết sơ bộ. Ngay trước khi chiết thêm 500 μ l dung dịch chuẩn thu hồi, 2- hoặc 6-metylcrysen (6.1.2.8) trong axeton (nồng độ khối lượng \approx 1 μ g/ml), vào lớp chất hấp phụ hoặc màng lọc để xác định độ thu hồi của quy trình chiết. Nếu yêu cầu phân tích riêng rẽ chất hấp phụ và màng lọc, cả hai đều phải thêm chuẩn.

Tiến hành chiết bằng dietyl ete 10 % (6.1.2.5) trong n-hexan (6.1.2.2) trong khoảng 20 h, với tỉ lệ dòng ngược là 4 vòng trên giờ.

Thêm dung dịch chuẩn thu hồi vào tất cả mẫu liên quan, kể cả mẫu hiện trường và mẫu trắng.

Cách khác, kỹ thuật chiết khác (ví dụ ASE) hoặc các dung môi khác hoặc hỗn hợp dung môi có thể được dùng nếu người sử dụng đã được đánh giá.

6.1.4.3 Chiết phần ngưng

Chuyển chất ngưng tụ vào phễu tách. Xúc rửa qua bình chứa dung dịch hấp thụ hoặc bình ngưng bằng n-hexan (6.1.2.2) và chuyển n-hexan vào phễu tách. Lắc trong ít nhất 5 min. Để lắng và sau đó tách n-hexan ra khỏi chất ngưng. Tiến hành chiết bổ sung chất ngưng tụ trong cùng điều kiện và gộp với phần n-hexan. Làm khô phần kết hợp n-hexan qua natri sunfat (6.1.2.7).

Thể tích của n-hexan đã dùng trong mỗi lần chiết cần phải ít nhất bằng 20 % thể tích của chất ngưng tụ.

6.1.4.4 Cô đặc phần chiết

Gộp phần chiết của chất ngưng tụ đã làm khô n-hexan với phần chiết của màng lọc và lớp chất hấp thụ rắn. Lọc phần chiết tổng hợp qua màng lọc sợi thủy tinh đã làm sạch sơ bộ (6.1.3.2) và chuyển vào thiết bị làm bay hơi. Cô đặc phần chiết tới thể tích khoảng 2 ml. Chuyển định lượng phần chiết với n-hexan vào bình nón hiệu chuẩn 10 ml. Thêm 1 ml axetonitril (6.1.2.1) vào ống. Sau đó đặt ống vào bể điều nhiệt nước ở 25 °C và cô đặc phần chiết trong điều kiện dòng nitơ nhẹ cho đến khi hexan (lớp trên) và phần nhỏ axetonitril bay hơi. Điều chỉnh thể tích của phần chiết mẫu đã cô đặc tới 1,0 ml bằng axetonitril.

Trộn đều mẫu và chuyển vào lọ màu nâu đóng kín bảo quản ít nhất ở 4 °C, tránh ánh sáng cho đến khi phân tích. Phân chiết đã cô đặc cần được phân tích trong vòng 30 ngày.

Có thể sử dụng thiết bị làm bay hơi (6.1.3.4) ở áp suất chân không khoảng 0,1 MPa và bề điều nhiệt ở nhiệt độ không vượt quá 45 °C. Nếu được người sử dụng thẩm định, các hệ thống làm bay hơi khác có thể cũng được sử dụng để cô đặc phân chiết. Nếu phân chiết được cô đến khô kiệt, có thể làm thất thoát đáng kể PAH, do vậy mẫu cần phải đổ bỏ nếu xảy ra hiện tượng này.

Các hệ thống làm bay hơi khác để cô đặc phân chiết có thể được dùng nếu được người sử dụng thẩm định.

CHÚ THÍCH 1: Có thể không cần cô đặc phân chiết mẫu đến thể tích 1 ml, tùy thuộc vào giới hạn phát hiện, độ nhạy của detector và thể tích khí ống khói được lấy mẫu.

CHÚ THÍCH 2: Bước làm bay hơi cuối cùng có sử dụng nitơ là quan trọng nhất trong chuẩn bị mẫu. Lượng PAH dễ bay hơi bị thất thoát do bước cô đặc phân chiết mẫu cuối cùng có thể dẫn đến thất thoát từ 10 % đối với PAH có 2 vòng đến 4 vòng nếu n-hexan là dung môi chiết. Nếu toluen được dùng làm dung môi chiết, lượng thất thoát có thể được dự kiến từ 10 % đến 40 % đối với PAH có 2 vòng đến 4 vòng.

6.1.4.5 Làm sạch mẫu

6.1.4.5.1 Khái quát

Quy trình làm sạch có thể không cần thiết đối với nền mẫu tương đối sạch. Các nền mẫu phức hợp yêu cầu giai đoạn làm tinh khiết, để loại trừ các cản trở do các hợp chất phân cực và không phân cực.

Nếu sử dụng diclorometan để chiết mẫu, cần phải thay dung môi n-hexan trước quy trình làm sạch.

6.1.4.5.2 Chuẩn bị cột

Chiết silicagel, loại 60, trong bộ chiết Soxhlet với diclorometan trong 6 h (tốc độ nhỏ nhất, 3 vòng/h) và sau đó hoạt hóa bằng đun trong bình chứa bằng thủy tinh có bọc giấy bạc trong 16 h ở 450 °C.

Gói một phần nhỏ sợi thủy tinh vào đáy của cột sắc ký thủy tinh dung tích 15 ml đến 25 ml (ví dụ dài 160 mm x 11,5 mm ID). Trộn 10 g silicagel hoạt tính với pentan thành dạng sệt và rót vào cột. Mở khóa cột từ từ do bùn sệt được lắng để đảm bảo bùn sệt được nhồi chặt. Cuối cùng, thêm 1 g natri sunfat vào phía trên của silicagel.

6.1.4.5.3 Sắc ký cột

Trước khi sử dụng, rửa giải sơ bộ cột bằng 40 ml pentan và đổ bỏ dung dịch rửa giải. Trong khi pentan vẫn còn phủ lên đỉnh cột, chuyển định lượng 1 ml phân chiết mẫu trong n-hexan vào cột, và rửa thêm bằng 2 ml n-hexan để hoàn tất quá trình chuyển. Rửa giải qua cột. Ngay trước khi lớp natri sunfat tiếp xúc với không khí, thêm 25 ml pentan và dung dịch rửa giải liên tục. Dung dịch rửa giải pentan có thể đổ bỏ.

Cuối cùng, rửa giải cột bằng 25 ml diclorometan trong pentan (tỉ lệ thể tích 4:6) ở tốc độ 2 ml/min và thu lấy dung dịch trong bình đáy tròn dung tích 100 ml (6.1.3.3). Cô đặc thêm phân chiết tới thể tích từ 2 ml đến 5 ml. Chuyển định lượng phân chiết vào bình nón 10 ml (6.1.3.9). Đưa bình này vào bề điều

nhệt ở 25 °C và cô đặc phần chiết tới gần khô kiệt trong điều kiện có dòng khí nitơ thổi nhẹ. Sau đó thay đổi dung môi phần chiết mẫu bằng axetonitril và điều chỉnh thể tích tới 1,0 ml.

Cột làm sạch có sẵn ngoài thị trường và có thể sử dụng nếu đã được thẩm định.

CHÚ THÍCH 1: Phần pentan có chứa hydrocacbon aliphatic. Nếu cần, có thể phân tích phần này cho các hydrocacbon aliphatic riêng.

CHÚ THÍCH 2: Dung dịch rửa giải bổ sung bằng 25 ml metanol sẽ rửa giải các hợp chất phân cực (ví dụ PAH oxy hóa, nitrat hóa và sunfonat hóa).

6.1.5 Phân tích mẫu

6.1.5.1 Thiết bị

Phân tích HPLC được tiến hành trên hệ thống gồm bơm dòng không đổi điều chỉnh bằng bộ kiểm soát gradien, bơm mẫu, bộ làm nóng cột, detector huỳnh quang có bộ kích thích điều khiển bằng chương trình và bước sóng phát ra, detector UV có thể điều chỉnh bước sóng đến 229 nm.

Thông số điển hình của thiết bị là:

- Cột: bằng thủy tinh hoặc thép không gỉ, dài 200 mm, ID 4,6 mm;
- Pha tĩnh: silica dẫn xuất có chuỗi alkyl C18, cỡ hạt 5 µm;
- Pha động: dung môi A axetonitril/nước (50 % thể tích)
dung môi B axetonitril/nước (100 % phần thể tích)
gradient tuyến tính, theo thời gian, thay đổi từ 100 % dung môi A sang 100 % dung môi B;
- Tốc độ dòng 0,8 ml/min;
- Thể tích bơm mẫu: 20 µl;
- Nhiệt độ cột: (29 ± 1) °C.

Detector huỳnh quang có bước sóng điều khiển bằng chương trình, có thể sử dụng để chọn lọc hơn trong nền mẫu phức tạp. Bộ kích thích và bộ phát bước sóng kết hợp có thể được làm tối ưu cho từng thành phần. Ví dụ được nêu trong Phụ lục A. Xác định acenaptylen bằng UV (ở 229 nm) vì thành phần này không được phát hiện trong huỳnh quang.

Chiều dài cột tối thiểu 20 cm là đủ cho việc phân tách pic. Để đạt được kết quả phù hợp, không nên dùng thể tích bơm mẫu 100 µl hoặc lớn hơn, chiều dài cột nhỏ hơn 15 cm hoặc nhỏ hơn và gradient 25 min hoặc nhỏ hơn. Thời gian chênh lệch đặc trưng là khoảng từ 40 min đến 60 min.

CHÚ THÍCH 1: Lựa chọn pha động, thể tích bơm và tốc độ dòng phụ thuộc vào qui định của nhà sản xuất cột.

CHÚ THÍCH 2: Detector đốt làm tăng độ chọn lọc bằng cách sử dụng toàn bộ phổ UV của một thành phần để xác định các thành phần hồng.

6.1.5.2 Hiệu chuẩn thiết bị

TCVN 9237-2:2012

Chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn cho từng PAH tại ít nhất năm mức nồng độ bằng cách thêm thể tích phù hợp dung dịch gốc vào bình định mức. Nồng độ thấp nhất phải đạt mức gần với giới hạn định lượng.

Dung dịch chuẩn được bơm và phân tích trực tiếp, chiều cao pic của chất phân tích được vẽ tương ứng với nồng độ của từng hợp chất.

Xác định khoảng tuyến tính cho từng hợp chất bằng cách sử dụng hồi quy tuyến tính, với chiều cao pic theo hàm nồng độ, và xác định đường thẳng tuyến tính phù hợp nhất. Xác định giá trị dư của các giá trị đo được dựa vào đường thẳng phù hợp. Nếu mỗi giá trị dư nhỏ hơn 5 % giá trị phù hợp, thiết bị là tuyến tính trên toàn khoảng nồng độ đã sử dụng. Nếu bất kỳ một giá trị dư nào lớn hơn 5 %, khoảng nồng độ cần phải được giảm bằng cách loại trừ các giá trị đo được có nồng độ cao nhất và làm lại lần nữa, qua tuyến tính hồi quy, tính toán và kiểm tra đường chuẩn.

Nếu độ tuyến tính của hệ thống được thiết lập trên khoảng nồng độ quan tâm, có thể sử dụng hiệu chuẩn một điểm cho định lượng hàng ngày. Trong trường hợp có một phần của thiết bị được thay thế, cần tiến hành kiểm tra lại độ tuyến tính.

CHÚ THÍCH: Với kỹ thuật sắc ký, thường sử dụng diện tích pic; tuy nhiên khả năng phân giải của cột HPLC và tính phức tạp của sắc phổ kết quả do mẫu tạo ra, chiều cao pic được dùng để tính toán.

6.1.5.3 Phân tích

Nếu phân chiết mẫu được bảo quản trong đá, để chúng ấm đến nhiệt độ phòng trước khi phân tích. Khi hệ thống HPLC được thiết lập, bơm 20 μ l mỗi phần chiết mẫu. Xác định thời gian lưu của từng pic và nhận dạng chúng so với sắc phổ của dung dịch hiệu chuẩn tiêu chuẩn.

Thời gian lưu của chất phân tích trong mẫu và dung dịch hiệu chuẩn tiêu chuẩn tương ứng không được chênh lệch quá 0,2 min. Trong trường hợp chênh lệch thời gian này lớn hơn so với dung dịch tiêu chuẩn hiệu chuẩn, cần thực hiện nhận dạng thêm bằng sử dụng detector điốt hoặc bằng GC-MS.

Đo chiều cao pic của từng pic, dùng đường nền đã hiệu chỉnh. Về nguyên tắc, mỗi mẫu phân tích không pha loãng. Nếu thành phần nằm ngoài khoảng tuyến tính của detector, pha loãng mẫu và phân tích lại.

Trong quá trình phân tích PAH của HPLC, sử dụng cả detector UV và huỳnh quang. Acenaptylen được phân tích bằng detector UV. Các PAH khác được phân tích bằng detector huỳnh quang.

Có thể xảy ra sự nhiễm bẩn nếu mẫu chứa nồng độ PAH thấp và mẫu được phân tích ngay sau khi mẫu có chứa nồng độ PAH cao. Bơm dung môi vào thời điểm giữa các mẫu để kiểm định xem liệu có sự nhiễm bẩn giữa các mẫu hay không.

6.1.6 Tính toán

Bắt đầu từ chiều cao pic đo được, dùng số liệu hiệu chuẩn từ dung dịch tiêu chuẩn đã phân tích và lượng PAH có trong phần chiết mẫu, tính như sau:

$$m = \frac{F \cdot \rho \cdot V \cdot d_f}{F_s} \quad (1)$$

Trong đó

m là khối lượng hợp chất PAH trong phần chiết mẫu, tính bằng nanogam;

F là chiều cao của PAH tương ứng trong phần chiết mẫu;

ρ là nồng độ khối lượng của PAH tương ứng trong dung dịch tiêu chuẩn, tính bằng nanogam trên mililit;

F_s là chiều cao pic của PAH tương ứng trong dung dịch tiêu chuẩn;

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

d_f là hệ số pha loãng của phần chiết mẫu.

Mức PAH được thể hiện theo khối lượng PAH trên mét khối tiêu chuẩn khí thải khô và hàm lượng oxy tham chiếu (hoặc cacbon dioxit).

Lấy thể tích tham chiếu về điều kiện tiêu chuẩn (273,15 K, 1013,25 kPa khí khô), tính nồng độ PAH trong mẫu khí đã lấy, tính bằng microgam trên mét khối (khí khô).

Nồng độ khối lượng của từng PAH trong khí thải được tính như sau;

$$\rho_i = \frac{m_{n,i}}{V_{nr}} \quad (2)$$

Trong đó

ρ_i là nồng độ khối lượng của chất phân tích i trong khí thải, tính bằng microgam trên mét khối;

$m_{n,i}$ là khối lượng của chất i trong phần chiết mẫu, tính bằng microgam;

V_{nr} là thể tích của mẫu khí thải trong điều kiện tiêu chuẩn khô và điều kiện tham chiếu, tính bằng mét khối.

Tính hiệu suất thu hồi E_{rec} (%) từ dung dịch chuẩn thu hồi dùng Công thức sau:

$$E_{rec} = \frac{c_{x,y} \cdot V_y}{c_{x,add} \cdot V_{x,add}} \times 100 \quad (3)$$

Trong đó

$c_{x,y}$ là nồng độ của dung dịch tiêu chuẩn thu hồi x trong phần chiết bơm;

V_y là thể tích của phần chiết bơm y ;

$c_{x,add}$ là nồng độ dung dịch tiêu chuẩn thu hồi x thêm vào mẫu;

$V_{x,add}$ là thể tích dung dịch tiêu chuẩn thu hồi thêm vào mẫu.

6.1.7 Đảm bảo chất lượng

Dung dịch tiêu chuẩn hiệu chuẩn phải được chuẩn bị ít nhất là sáu tháng một lần. Độ chính xác cần phải xác định bằng cách so sánh dung dịch tiêu chuẩn hiệu chuẩn với vật liệu chuẩn có sẵn ngoài thị trường¹⁾. Dung dịch tiêu chuẩn hiệu chuẩn cần phải được phân tích ngay trước khi và cứ sau mười mẫu được bơm vào HPLC.

Hiệu suất thu hồi của 2-methylchrysen hoặc 6-methylchrysen thêm vào mẫu trước khi chiết và phân tích phải được giám sát chặt chẽ để đảm bảo hiệu quả của quy trình tiến hành và phân tích. Độ thu hồi nằm trong khoảng từ 50 % đến 150 %. Phải loại bỏ kết quả thu được từ mẫu có độ thu hồi nhỏ hơn 50 % hoặc lớn hơn 150 %.

Không hiệu chỉnh nồng độ chất phân tích PAH để tính hiệu suất thu hồi.

Khoảng 10 % phần chiết mẫu cần được phân tích lặp HPLC để đảm bảo độ đúng phân tích có thể chấp nhận được.

Để đảm bảo độ đúng của phân tích được chấp nhận, phải thực hiện phân tích định kỳ với vật liệu chuẩn đã biết²⁾.

Lấy mẫu trắng hiện trường với từng loạt đo và mẫu trắng phòng thí nghiệm cũng phải được tiến hành với từng mẻ mẫu. Để giảm tần suất mẫu bị loại bỏ, nên sử dụng ít nhất một bộ thuốc thử và nền mẫu trong suốt quá trình phân tích mẫu, sử dụng quy trình đã mô tả ở trên, trước mỗi mẻ được xem là chấp nhận được để phân tích.

Chấp nhận mức mẫu trắng < 10 ng/mẫu đối với hợp chất riêng. Mức mẫu trắng < 10 ng/mẫu có thể không đạt được đối với naphthalen hoặc phenanthren. Tuy nhiên, vì các chất này thường xuất hiện với nồng độ tương đối cao, mức mẫu trắng < 50 ng/mẫu thường được chấp nhận. Để chấp nhận kết quả, lượng PAH trong mẫu trắng hiện trường phải nhỏ hơn 10 % lượng hợp chất đo được trong mẫu.

Sử dụng ít nhất một bộ thuốc thử và nền mẫu tương tự cho quá trình phân tích mẫu, sử dụng quy trình đã mô tả ở trên.

Song song với mỗi mẻ phân tích, lấy mẫu trắng lấy từ phần chiết không có mẫu nhưng có chuẩn thu hồi.

CHÚ THÍCH: Sử dụng chuẩn thu hồi ngoại (2-methylchrysen hoặc 6-methylchrysen) để kiểm tra tính năng của phương pháp và chuẩn bị mẫu. Tuy nhiên, Có thể không sử dụng độ thu hồi của chuẩn này làm hệ số hiệu chỉnh bởi vì chúng có nền phức tạp hơn PAH có trong mẫu và không phủ được toàn phổ áp suất hơi của 16 PAH.

6.1.8 Độ nhạy, độ đúng, độ chính xác của phương pháp

Độ nhạy của phương pháp này phụ thuộc vào thể tích mẫu đã lấy. Mẫu có thể tích 6 m³ sẽ cho giới hạn phát hiện của phương pháp nhỏ hơn 1 µg/m³. Nồng độ của phần chiết mẫu nhỏ hơn 1 ml tính theo

²⁾ NIST SRM 1649 (bụi đô thị), có giá trị đã được chứng nhận về PAH là một ví dụ về sản phẩm có sẵn ngoài thị trường phù hợp của Viện Tiêu chuẩn và Công nghệ quốc gia (NIST), Bộ thương mại Hoa Kỳ, Gaithersburg, MD, USA. Thông tin này được đưa ra chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này mà không phải là xác nhận của tiêu chuẩn về sản phẩm này.

thể tích trước khi phân tích sẽ làm tăng độ nhạy, nhưng tạo ra rủi ro thất thoát chất phân tích, đặc biệt là PAH có 2 vòng đến 3 vòng.

Độ đúng của phương pháp (chuẩn bị mẫu và phân tích) được xác định dùng NIST SRM 1694 (bụi đô thị, với giá trị đã được chứng nhận cho năm PAH) và thay đổi từ 76 % (benzo[a]pyren) và 100 % (indeno[123-cd]pyren). Độ lặp lại thay đổi từ 3 % (fluoranthen) và 9 % (indeno[123-cd]pyren).

Đặc tính tính năng của phương pháp HPLC được nêu trong Phụ lục E.

6.2 Phương pháp GC-MS

6.2.1 Khái quát

Phần này mô tả phương pháp chuẩn bị mẫu, chiết, làm sạch và các thiết bị phân tích sử dụng để xác định nồng độ của hydrocarbon thơm đa vòng (PAH) trong khí ống khói và khí thải sử dụng sắc ký khí khối phổ.

6.2.2 Thuốc thử và vật liệu

6.2.2.1 Axeton, chưng cất- thủy tinh, chất lượng sắc ký.

6.2.2.2 Dichlorometan, chưng cất- thủy tinh, chất lượng sắc ký.

6.2.2.3 n-hexan, chưng cất- thủy tinh, chất lượng sắc ký.

6.2.2.4 Pentan, chưng cất- thủy tinh, chất lượng sắc ký.

6.2.2.5 Dietyl ete, cấp độ thuốc thử, bảo quản trong etanol 2 %.

6.2.2.6 Silicagel, cấp độ tinh khiết cao, loại 60 mesh, 70 mesh đến 230 mesh.

6.2.2.7 Natri sunfat, khan, cấp độ thuốc thử, sấy khô ở nhiệt độ 300 °C trong 4 h.

6.2.2.8 Chuẩn thu hồi, đơtêri hóa hoặc PAH đánh dấu cacbon 13, có độ tinh khiết 98 % hoặc cao hơn.

Bộ hoàn chỉnh của chuẩn thu hồi cho mỗi PAH cần phân tích có thể được sử dụng hoặc có thể sử dụng một số chuẩn thu hồi đã chọn, ví dụ một chuẩn thu hồi cho 2 vòng, 3 vòng, 4 vòng, và 5 vòng PAH. Dung dịch của chuẩn thu hồi phù hợp có nồng độ khối lượng đặc trưng là 50 ng/μl.

6.2.2.9 Chuẩn bơm

2,2'-dibromobiphenyl, 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decafluorobiphenyl, hoặc PAH-đã đơtêri hóa hoặc đánh dấu cacbon 13, nếu không sử dụng làm chuẩn thu hồi, có thể sử dụng làm chuẩn bơm. Fluoren-d10, pyren-d10, và benzo[k]fluoren-d12 là những lựa chọn tốt. Độ tinh khiết của những chất này phải đạt 98 % hoặc cao hơn. Dung dịch chuẩn bơm phù hợp có nồng độ khối lượng điển hình là 50 ng/μl.

6.2.2.10 Khí nén, khí mang có thêm heli và nitơ có độ tinh khiết cao, để cô đặc mẫu.

6.2.2.11 Lá nhôm.

6.2.2.12 Bông thủy tinh.

5.2.3 Thiết bị

5.2.3.1 Chuẩn bị mẫu

Thiết bị để chuẩn bị mẫu cần phải có như nêu trong 6.1.3.1.

6.2.3.2 Phân tích mẫu

6.2.3.2.1 Sắc ký khí – Khối phổ, gồm một sắc ký khí kết hợp với khối phổ và bộ xử lý dữ liệu, phù hợp với bơm phân đoạn, và tất cả các thiết bị phụ trợ cần thiết kể cả thiết bị điều khiển nhiệt độ bằng chương trình, cột cung cấp bộ ghi, khí và bơm tiêm.

Vòng đệm được làm bằng vật liệu có chứa trên 40 % graphit (ví dụ 60 % polyimide/40 % graphit) được dùng ở lõi vào của cột GC để phòng ngừa khả năng hấp thụ của PAH.

6.2.3.2.2 Cột GC mao quản silica (30 m đến 50 m x 0,25 mm ID) được bọc bằng phenyl methylsiloxan 5 % có độ dày 0,25 μm , hoặc các cột phù hợp khác.

6.2.3.2.3 Bơm tiêm, dung tích 1 μl , 5 μl , 10 μl , 50 μl , 100 μl và 250 μl để bơm mẫu vào GC và bơm dung dịch hiệu chuẩn và chuẩn nội.

6.2.4 Chuẩn bị mẫu

6.2.4.1 Điều kiện bảo quản mẫu

Do khả năng phản ứng của PAH với ánh sáng và các thành phần có trong không khí, tất cả các bộ phận lấy mẫu chứa PAH phải được bảo quản trong bình chứa kín tránh ánh sáng và nhiệt độ trong khoảng từ 0 °C đến 4 °C hoặc dưới -15 °C cho đến khi có yêu cầu về chuẩn bị mẫu phòng thí nghiệm. Nếu mẫu được bảo quản ở nhiệt độ từ 0 °C đến 4 °C thì mẫu cần phải được chiết trong khoảng một tuần sau khi lấy mẫu. Nếu mẫu được bảo quản tại nhiệt độ -15 °C hoặc thấp hơn, mẫu cần được chiết trong khoảng một tháng. Mọi chất ngưng tụ cần phải được axit hoá bằng axit clohydric về pH \approx 2, và có thể bảo quản được tới 14 ngày.

6.2.4.2 Thêm chuẩn thu hồi

Trước khi chiết, hỗn hợp chuẩn thu hồi được thêm vào mẫu. Để sử dụng phương pháp pha loãng chất đồng vị, người phân tích phải lựa chọn một hoặc nhiều chuẩn thu hồi có đặc tính giống với các hợp chất cần phân tích trong sắc ký. Đối với PAH, thường sử dụng chất tương tự PAH được đơteri hóa hoặc PAH đánh dấu cacbon 13. Người phân tích phải chứng minh phép đo chuẩn thu hồi không bị phương pháp hay cản trở nền mẫu ảnh hưởng đến.

Dung dịch gốc của chuẩn thu hồi phù hợp có nồng độ là 50 $\mu\text{g/ml}$. Thêm thể tích đã biết của dung dịch này vào phần mẫu được dự kiến có chứa lượng PAH lớn nhất, phần lớn thường là chất hấp thụ. Dung môi cần được để bay hơi trước khi chiết.

Lượng chuẩn thu hồi thêm vào mẫu cần phải so sánh với lượng PAH dự kiến có trong mẫu (ví dụ nếu nồng độ dự kiến 200 ng/m³ và thể tích mẫu 5 m³, 20 µl dung dịch gốc có nồng độ khối lượng 50 ng/µl cần được thêm vào mẫu).

6.2.4.3 Chiết màng lọc và lớp hấp phụ rắn

Chuyển màng lọc và lớp chất hấp phụ rắn ra khỏi bình chứa và đặt vào trong ống Soxhlet chiết sơ bộ. Ngay trước khi chiết thêm 500 µl dung dịch chuẩn thu hồi, 2 metylcrysene hoặc 6 metylcrysene (6.1.2.8) trong axeton (nồng độ khối lượng ≈ 1 µg/ml), vào lớp chất hấp thụ hoặc màng lọc để xác định độ thu hồi của quy trình chiết. Nếu yêu cầu phân tích riêng rẽ chất hấp thụ và màng lọc, cả hai đều phải thêm chuẩn.

Tiến hành chiết bằng dietyl ete 10 % (6.2.2.5) trong n-hexan (6.2.2.3) trong khoảng 20 h, với tỉ lệ dòng ngược là 4 vòng trên giờ.

Thêm dung dịch chuẩn thu hồi vào tất cả mẫu liên quan, kể cả mẫu hiện trường và mẫu trắng.

Cách khác, kỹ thuật chiết khác (ví dụ ASE) hoặc các dung môi khác hoặc hỗn hợp dung môi có thể được sử dụng nếu người sử dụng xác nhận.

6.2.4.4 Chiết chất ngưng

Chuyển chất ngưng vào phễu tách. Xả qua bình chứa dung dịch hấp thụ hoặc bình ngưng bằng n-hexan (6.2.2.3) và chuyển n-hexan vào phễu tách. Lắc trong ít nhất 5 min. Để lắng và sau đó tách n-hexan ra khỏi chất ngưng. Tiến hành chiết bổ sung chất ngưng tụ trong cùng điều kiện và gộp với phần n-hexan. Làm khô phần kết hợp n-hexan qua natri sunfat (6.2.2.7).

Thể tích của n-hexan đã sử dụng trong mỗi lần chiết cần phải ít nhất bằng 20 % thể tích của chất ngưng tụ.

6.2.4.5 Cô đặc phần chiết

Gộp phần chiết của chất ngưng tụ đã làm khô n-hexan với phần chiết của màng lọc và lớp chất hấp thụ rắn. Lọc phần chiết tổng hợp qua màng lọc sợi thủy tinh đã làm sạch sơ bộ (6.1.3.2) và chuyển vào thiết bị làm bay hơi. Cô đặc phần chiết tới thể tích khoảng 2 ml. Chuyển định lượng phần chiết với n-hexan vào bình nón hiệu chuẩn 10 ml. Thêm 1 ml axetonitril (6.1.2.1) vào ống. Sau đó đặt ống vào bể điều nhiệt nước ở 25 °C và cô đặc phần chiết trong điều kiện dòng nitơ nhẹ cho đến khi hexan (lớp trên) và phần nhỏ axetonitril bay hơi. Điều chỉnh thể tích của phần chiết mẫu đã cô đặc tới 1,0 ml bằng axetonitril.

Trộn đều mẫu và chuyển vào lọ màu nâu đóng kín bảo quản ít nhất ở 4 °C, tránh ánh sáng cho đến khi phân tích. Phần chiết đã cô đặc cần được phân tích trong vòng 30 ngày.

Quy trình làm sạch có thể không cần thiết đối với các nền mẫu tương đối sạch. Nếu không sử dụng quy trình làm sạch, thêm dung dịch chuẩn bơm tại điểm này và điều chỉnh thể tích cuối cùng của phần chiết đến 1,0 ml với n-hexan. Nếu cần phải làm sạch, xem 6.2.4.6.

TCVN 9237-2:2012

Có thể sử dụng thiết bị làm bay hơi (6.1.3.4) tại áp suất chân không khoảng 0,1 MPa và bề điều nhiệt ở nhiệt độ không quá 45 °C. Nếu đã được người sử dụng đánh giá, các hệ thống làm bay hơi khác có thể cũng được sử dụng để cô đặc phần chiết. Nếu phần chiết được cô đến khô kiệt, có thể làm thất thoát đáng kể PAH, do vậy mẫu cần phải đổ bỏ nếu xảy ra hiện tượng này.

Có thể sử dụng các hệ thống làm bay hơi khác để cô đặc phần chiết nếu được người sử dụng đánh giá.

CHÚ THÍCH 1: Cô đặc phần chiết mẫu đến thể tích 1 ml có thể không cần thiết, tùy thuộc vào giới hạn phát hiện, độ nhạy của detector và thể tích khí ống khói được lấy mẫu.

CHÚ THÍCH 2: Bước làm bay hơi cuối cùng có sử dụng nitơ là quan trọng nhất trong chuẩn bị mẫu. Lượng PAH dễ bay hơi bị thất thoát do bước cô đặc phần chiết mẫu cuối cùng có thể dẫn đến thất thoát từ 10 % đối với PAH có 2 vòng đến 4 vòng nếu n-hexan là dung môi chiết. Nếu toluen được dùng làm dung môi chiết, lượng thất thoát có thể được dự kiến từ 10 % đến 40 % đối với PAH có 2 vòng đến 4 vòng.

6.2.4.6 Làm sạch mẫu

6.2.4.6.1 Khái quát

Quy trình làm sạch có thể không cần đối với nền mẫu tương đối sạch. Các nền mẫu phức hợp yêu cầu giai đoạn làm tinh khiết, để loại trừ các cản trở do các hợp chất phân cực hoặc các hydrocarbon khác, ví dụ dầu.

Nếu sử dụng diclorometan để chiết mẫu, cần phải thay dung môi n-hexan trước quy trình làm sạch.

6.2.4.6.2 Chuẩn bị cột

Tiến hành chuẩn bị cột theo 6.1.4.5.2.

6.2.4.6.3 Sắc ký cột

Trước khi sử dụng, rửa giải sơ bộ cột bằng 40 ml pentan và đổ bỏ dung dịch rửa giải. Trong khi pentan vẫn còn phủ lên đầu cột, chuyển định lượng 1 ml phần chiết mẫu trong n-hexan vào cột, và rửa thêm bằng 2 ml n-hexan để hoàn tất quá trình chuyển. Rửa giải qua cột. Ngay trước khi lớp natri sunfat tiếp xúc với không khí, thêm 25 ml pentan và dung dịch rửa giải liên tục. Dung dịch rửa giải pentan có thể đổ bỏ.

Cuối cùng, rửa giải cột bằng 25 ml diclorometan trong pentan (tỉ lệ thể tích 4:6) ở tốc độ 2 ml/min và thu lấy dung dịch trong bình đáy tròn dung tích 100 ml. Cô đặc thêm phần chiết tới thể tích từ 2ml hoặc thấp hơn dòng nitơ thổi nhẹ như đã mô tả ở trên. Thêm xyranh chuẩn; thể tích cuối cùng của phần chiết có thể được điều chỉnh tới 1,0 ml bằng n-hexan.

Cột làm sạch có sẵn ngoài thị trường và có thể sử dụng, nếu được xác nhận.

CHÚ THÍCH 1: Phần pentan có chứa hydrocarbon aliphatic. Nếu cần, có thể phân tích phần này cho các hydrocarbon aliphatic riêng.

CHÚ THÍCH 2: Dung dịch rửa giải bổ sung bằng 25 ml metanol sẽ rửa giải các hợp chất phân cực (ví dụ PAH oxy hóa, nitrat hóa và sunfonat hóa).

6.2.5 Phân tích mẫu

6.2.5.1 Thiết bị

Phân tích được tiến hành điển hình sử dụng một máy đo phổ khối lượng ion hóa electron 70 eV (MS), vận hành ở chế độ ion chọn lọc (SIM). Tuy nhiên, có thể sử dụng loại máy khối phổ khác (ví dụ bẫy ion), loại ion hóa (ví dụ ion hóa hóa chất ion âm) và kiểu quét toàn giải ion (ví dụ quét toàn bộ) nếu người sử dụng có thể chứng minh tính năng tương đương. Khuyến nghị sử dụng cột mao quản GC 30m x 0,25 mm ID được phủ phenyl methylsiloxan 5 % (dày 0,25 μm) hoặc các cột tương đương.

Thông số điển hình của sắc ký khí là:

- Nhiệt độ cột ban đầu và thời gian: 60 °C trong 2 min;
- Chương trình nhiệt độ cột: 60 °C đến 290 °C, tốc độ 8 °C/min;
- Thời gian giữ cuối cùng (tại 290 °C): 12 min;
- Bơm mẫu: Kiểu Grob, phân đoạn;
- Nhiệt độ đường dẫn: 275 °C đến 300 °C;
- Nhiệt độ nguồn: theo qui định của nhà sản xuất;
- Thể tích bơm mẫu: 1 μl đến 3 μl ;
- Khí mang: heli 40 cm/s.

Đối với độ phân giải cao hơn (ví dụ tách benzo[b]- và benzo[k]fluoranthren), có thể sử dụng tốc độ chương trình nhiệt độ cột 5 °C/min, tuy nhiên thời gian phân tích sẽ tăng lên.

Đối với nhận dạng chất PAH, ion sơ cấp (ion mục tiêu) và ít nhất một ion thứ cấp (ion chất lượng) được chọn để giám sát. Khuyến nghị thời gian lưu tại mỗi đỉnh là 50 ms. Phụ lục C trình bày các ion chính cho PAH và một số PAH được đơtêri hóa đã chọn.

6.2.5.2 Hiệu chuẩn thiết bị

Chuẩn bị dung dịch chuẩn hiệu chuẩn ngoại cho từng PAH tại ít nhất năm mức nồng độ cho từng PAH cần phân tích bằng cách thêm thể tích phù hợp dung dịch gốc vào bình định mức. Một trong các dung dịch chuẩn hiệu chuẩn phải có nồng độ đạt mức gần với giới hạn định lượng và các nồng độ khác phải tương ứng với khoảng nồng độ dự kiến trong mẫu hoặc phải được định rõ khoảng làm việc của hệ thống GC-MS.

Nếu độ tuyến tính của hệ thống được thiết lập trên khoảng nồng độ quan tâm, có thể sử dụng hiệu chuẩn một điểm cho định lượng hàng ngày. Trong trường hợp một phần của thiết bị được thay thế, cần tiến hành kiểm tra lại độ tuyến tính.

Cường độ ion tối thiểu chấp nhận được phụ thuộc vào thiết bị. Mức hiệu chuẩn thấp nhất phải đủ cao hơn mức nền của thiết bị để độ lệch chuẩn tương đối nhỏ hơn 20 % của các phân tích lặp. Có thể chấp nhận tỉ lệ mức với tín hiệu là 3:1 để nhận dạng các hợp chất, tỉ lệ 10:1 để định lượng hợp chất.

Mỗi dung dịch chuẩn hiệu chuẩn cần phải chứa chuẩn thu hồi phù hợp tại mức nồng độ qui định. Có thể sử dụng chuẩn để xác định thời gian lưu tương đối của PAH, hệ số đáp ứng tương đối của PAH liên quan đến chuẩn nội tương ứng, và tỉ lệ ion quyết định liên quan đến ion mục tiêu.

Thời gian lưu tương đối ($R_{t,i,j}$) đối với từng chất phân tích được tính sử dụng Công thức sau:

$$R_{t,i,j} = \frac{t_{a,i}}{t_{rs,j}} \quad (4)$$

Trong đó

$R_{t,i,j}$ là thời gian lưu tương đối của chất phân tích i tương ứng với chuẩn thu hồi tương ứng j ;

$t_{a,i}$ là thời gian lưu của chất phân tích i trong chuẩn hiệu chuẩn;

$t_{rs,j}$ là thời gian lưu của chuẩn thu hồi j trong chuẩn hiệu chuẩn.

Tỉ lệ lượng ion quyết định tương ứng với lượng ion mục tiêu được tính sử dụng Công thức sau:

$$Q = \frac{A_{\text{qualifier}}}{A_{\text{target}}} \quad (5)$$

Trong đó

Q là tỉ lệ của lượng ion quyết định tương ứng với lượng ion mục tiêu;

$A_{\text{qualifier}}$ là diện tích pic của ion tham khảo (hoặc thứ cấp);

A_{target} là diện tích pic của ion chính (hoặc sơ cấp).

CHÚ THÍCH: Tỉ lệ ion quyết định có thể thu được từ máy khối phổ tham chiếu, nhưng có thể thay đổi tùy thuộc vào loại máy khối phổ sử dụng, ví dụ bẫy ion bốn cực.

Hệ số đáp ứng tương đối ($R_{RF,i,j}$) đối với từng chất phân tích có thể được tính sử dụng Công thức sau:

$$R_{RF,i,j} = \frac{A_{a,i}}{A_{rs,j}} \cdot \frac{m_{rs,j}}{m_{a,i}} \quad (6)$$

Trong đó

$R_{RF,i,j}$ là hệ số đáp ứng tương đối của chất phân tích i tương ứng với chuẩn thu hồi j ;

$A_{a,i}$ là diện tích của ion mục tiêu sơ cấp của chất phân tích i trong chuẩn hiệu chuẩn;

$A_{rs,j}$ là diện tích của ion mục tiêu sơ cấp của chuẩn thu hồi tương ứng j trong chuẩn hiệu chuẩn ;

$m_{a,i}$ là khối lượng của chất phân tích i thêm vào chuẩn hiệu chuẩn, tính bằng nanogram;

$m_{is,j}$ là khối lượng của chuẩn thu hồi tương ứng j trong chuẩn hiệu chuẩn, tính bằng nanogram;

Nếu $R_{RF,i,j}$ không đổi trong khoảng đo ($< 20\%$ RSD), $R_{RF,i,j}$ có thể được coi là phương sai và trung bình $R_{RF,i,j}$ có thể được sử dụng để tính.

Trong mỗi ngày làm việc $R_{L,i,j}$ và $R_{RF,i,j}$ cần phải được kiểm định bằng cách đo một hoặc nhiều chuẩn hiệu chuẩn. Nếu $R_{L,i,j}$ thay đổi so với $R_{L,i,j}$ dự kiến hơn 3%, thì giá trị $R_{L,i,j}$ của tất cả chất phân tích phải được xác định. Nếu $R_{RF,i,j}$ thay đổi so với $R_{RF,i,j}$ dự kiến hơn $\pm 20\%$, hiệu chuẩn phải được lập lại sử dụng chuẩn hiệu chuẩn mới.

6.2.5.3 Phân tích

6.2.5.3.1 Phân tích GC-MS

Nếu phần chiết mẫu được bảo quản trong đá, để chúng ấm đến nhiệt độ phòng (nếu thích hợp). Khi hệ thống GC và MS được thiết lập, xác định tính năng của hệ thống bằng cách phân tích chuẩn hiệu chuẩn. Tiếp theo, bơm 1 μ l đến 3 μ l từng phần chiết mẫu và ghi lại đáp ứng của MS. Cứ mười phần chiết mẫu, ít nhất một chuẩn hiệu chuẩn và một mẫu trắng dung môi được phân tích để kiểm định xem có nhiễm bẩn xảy ra giữa các mẫu hay không.

6.2.5.3.2 Nhận dạng

Nhận dạng chính xác chất phân tích dựa trên:

- Thời gian lưu tương đối: thời gian lưu tương đối của chất phân tích phải trong khoảng $\pm 3\%$ của thời gian lưu tương đối của chất phân tích dự kiến;
- Tỷ lệ ion tham khảo: tỷ lệ Q của ion tham khảo với ion chính [xem Công thức (5)] phải nằm trong khoảng $\pm 30\%$ của tỷ lệ dự kiến.

6.2.6 Tính toán

Chất phân tích được định lượng sử dụng diện tích của pic ion chính sơ cấp của chất phân tích và diện tích của pic ion chính sơ cấp của chuẩn nội. Tính nồng độ của chất phân tích trong phần chiết sử dụng Công thức sau:

$$m_{ai} = \frac{m_{is,j}}{R_{F,i,j}} \cdot \frac{A_{ai}}{A_{is,j}} \quad (7)$$

Trong đó

m_{ai} là khối lượng của chất phân tích i trong phần chiết mẫu;

$m_{is,j}$ là khối lượng của chuẩn nội j tương ứng được thêm vào mẫu;

$R_{RF,i,j}$ là hệ số đáp ứng của chất phân tích i tương ứng với chuẩn ngoại j tương ứng;

A_{ai} là diện tích pic của ion chính của chất phân tích i trong phần chiết mẫu;

$A_{is,j}$ là diện tích pic của ion chính của chuẩn nội j trong phần chiết mẫu.

Nếu hệ số đáp ứng của ion mục tiêu của chất phân tích vượt quá khoảng tuyến tính của đường chuẩn của hệ thống GC-MS, pha loãng phần chiết và phân tích lại. Tiến hành pha loãng bằng cách thêm dung môi. Không thêm chuẩn xyranh.

Định lượng hiệu suất thu hồi của chuẩn nội so với chuẩn bơm sử dụng Công thức sau:

$$Rec_{isj} = \frac{100}{m_{is,j}} \cdot \frac{m_{ss}}{R_{F,j,s}} \cdot \frac{A_{is,j}}{A_{ss}} \quad (8)$$

Trong đó

Rec_{isj} là độ thu hồi của chuẩn nội j , tính bằng phần trăm;

$m_{is,j}$ là khối lượng chuẩn nội j thêm vào mẫu;

m_{ss} là khối lượng chuẩn bơm thêm vào phần chiết mẫu;

$R_{F,j,s}$ là hệ số đáp ứng của chuẩn nội j tương ứng với chuẩn bơm;

$A_{is,j}$ là diện tích pic của ion chính sơ cấp của chuẩn nội j trong phần chiết mẫu.

A_{ss} là diện tích pic của ion chính sơ cấp của chuẩn bơm trong phần chiết mẫu.

Thêm hiệu suất thu hồi của nội chuẩn vào mẫu trước khi chiết và phân tích phải được giám sát chặt chẽ để đảm bảo hiệu quả của quy trình tiến hành và phân tích. Độ thu hồi nằm trong khoảng từ 50 % đến 150 %. Phải loại bỏ kết quả thu được từ mẫu có độ thu hồi nhỏ hơn 50 % hoặc lớn hơn 150 %.

Mức PAH được thể hiện theo khối lượng PAH trên mét khối tiêu chuẩn khí thải khô và hàm lượng oxy tham chiếu (hoặc cacbon dioxit). Nồng độ khối lượng của từng PAH trong khí thải được tính như sau:

$$\rho_i = \frac{m_{a,i}}{V_{nr}} \quad (9)$$

Trong đó

ρ_i là nồng độ khối lượng của chất phân tích i trong khí thải, tính bằng microgam trên mét khối;

$m_{a,i}$ là khối lượng của chất i trong phần chiết mẫu, tính bằng microgam;

V_{nr} là thể tích của mẫu khí thải trong điều kiện tiêu chuẩn khô và điều kiện tham chiếu, tính bằng mét khối.

6.2.7 Đảm bảo chất lượng

Chuẩn hiệu chuẩn phải được phân tích ngay cứ sau mười mẫu được bơm vào GC-MS.

Khoảng 10 % phần chiết mẫu cần được phân tích GC-MS lặp để đảm bảo độ đúng phân tích có thể chấp nhận được.

Mẫu trắng hiện trường và mẫu trắng phòng thí nghiệm phải được thực hiện với mỗi loạt đo.

Nên phân tích ít nhất một bộ vật liệu lấy mẫu sử dụng quy trình để đảm bảo có thể đạt được mức mẫu trắng chấp nhận được. Chấp nhận mức mẫu trắng < 10 ng/mẫu đối với một hợp chất. Mức mẫu trắng < 10 ng/mẫu có thể không đạt được đối với naphthalen hoặc phenanthren. Tuy nhiên, vì các chất này thường xuất hiện với nồng độ tương đối cao, nên thường chấp nhận mức mẫu trắng < 50 ng/mẫu. Để kết quả được chấp nhận, lượng PAH trong mẫu trắng hiện trường phải nhỏ hơn 10 % lượng hợp chất đo được trong mẫu.

Phải chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn hiệu chuẩn ít nhất là sáu tháng một lần. Cần phải xác định độ chính xác bằng cách so sánh dung dịch tiêu chuẩn hiệu chuẩn với vật liệu chuẩn có sẵn ngoài thị trường¹⁾.

Để đảm bảo độ đúng của phân tích được chấp nhận, Phải thực hiện phân tích định kỳ với vật liệu chuẩn đã biết²⁾.

6.2.8 Độ nhạy, độ đúng, độ chính xác của phương pháp

Độ nhạy của phương pháp này phụ thuộc vào thể tích mẫu đã lấy. Mẫu có thể tích 6 m³ sẽ cho giới hạn phát hiện của phương pháp trong khoảng 0,1 µg/m³ đến 1 µg/m³. Nồng độ của phần chiết mẫu nhỏ hơn 1 ml tính theo thể tích trước khi phân tích sẽ làm tăng độ nhạy, nhưng tạo ra rủi ro thất thoát chất phân tích, đặc biệt là PAH có 2 vòng đến 3 vòng.

7 Giới hạn và cản trở

7.1 Giới hạn

Có thể đánh giá PAH bằng phương pháp HPLC nêu trong Phụ lục A, và đánh giá PAH bằng phương pháp GC-MS nêu trong Phụ lục B. Có thể xác định PAH khác bằng cả hai phương pháp, nhưng người sử dụng phải chứng minh hiệu suất phân tích chấp nhận được. Có thể xảy ra hiện tượng thất thoát naphthalen, acenaphthalen và acenaphthen trong quá trình làm bay hơi và cô đặc phần chiết mẫu bởi vì các hợp chất này có áp suất hơi tương đối cao.

7.2 Cản trở

Cản trở có thể do nhiễm bẩn dung môi, thuốc thử hoặc dụng cụ thủy tinh và các thiết bị trong quá trình phân tích mẫu dẫn đến làm rời rạc và/hoặc nâng cao đường nền trong detector. Cản trở nền mẫu có thể do bị nhiễm bẩn cùng chiết mẫu. Nếu phát hiện cản trở đáng kể (ví dụ bằng hệ số ion quyết định không chấp nhận được), có thể tiến hành làm sạch thêm bằng sắc ký cột.

Chứng minh thường xuyên hệ thống phân tích không có chất nhiễm bẩn bên trong do dung môi, dụng cụ thủy tinh, hoặc thuốc thử khác có thể dẫn đến cản trở phương pháp. Phải phân tích mẫu trắng thuốc thử phòng thí nghiệm đối với mỗi mẻ thuốc thử được sử dụng để xác định xem có chất nhiễm bẩn hay không.

TCVN 9237-2:2012

Đối với phân tích HPLC, pha động phải được loại khí, bởi vì oxy hòa tan cản trở tín hiệu đáp ứng của detector huỳnh quang. ¹

Phải làm sạch dụng cụ thủy tinh (ví dụ bằng cách rửa axit, sau đó sấy ở 300 °C trong 12 h trong lò nung, và rửa bằng dung môi ngay trước khi sử dụng).

Mức độ cản trở có thể gặp khi sử dụng kỹ thuật sắc ký khí chưa được đánh giá đầy đủ. Mặc dù điều kiện GC-MS đã nêu cho độ phân giải của phần lớn PAH, nhưng một PAH đồng phân có thể cùng rửa giải và cho độ phân giải không tốt (ví dụ bezo[b]fluoranthen và benzo[k]fluoranthen, chrysen và triphenylen).

Có thể loại trừ hoặc giảm cản trở do một số hợp chất không phải PAH, đặc biệt là dầu và các chất hữu cơ phân cực bằng cách sử dụng sắc ký cột để làm sạch mẫu trước khi phân tích HPLC hoặc GC-MS.

Phơi nhiễm với nhiệt, ozon, nitơ dioxit (NO₂) và tia cực tím (UV) có thể dẫn đến phân hủy PAH trong quá trình lấy mẫu, bảo quản và phân tích. Vấn đề này cần được xem xét như là một phần của quy trình thao tác tiêu chuẩn do người sử dụng thực hiện. Khi có thể, ánh sáng huỳnh quang nóng hoặc ánh sáng huỳnh quang đã lọc tia UV có thể được dùng trong phòng thí nghiệm để tránh sự phân hủy do ánh sáng trong quá trình phân tích.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Bước sóng hấp thụ UV cực đại và khuyến nghị kết hợp bước sóng kích thích dùng cho HPLC

Hợp chất ¹	λ_{\max} cho hấp thụ UV nm	$\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ khuyến nghị nm	$\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ tối ưu nm
Naptalen	220	254/350	280/334
Acenaphthylen	229	Không áp dụng	Không áp dụng
Acenapthen	229	254/350	280/324
Floren	261	254/350	268/308
phenantren	251	254/350	292/366
Anthraten	252	254/420	253/402
Floranten	236	254/420	360/308
Pyren	240	254/420	336/376
Benz(a)antraxen	287	254/420	288/390
Crysen	267	254/420	268/383
Benz(b)floranten	256	305/430	300/436
Benz(k)floranten	307	305/430	308/414
Benzo(a)pyren	296	305/430	296/408
Benzo(ghi)perylene	300	305/430	300/410
Dibenz(a,h) antraxen	297	305/430	297/398
Indeno(1,2,3-cd) pyren	250	305/500	302/506

Phụ lục B

(Tham khảo)

Công thức và đặc tính lý học của PAH lựa chọn dùng cho GC-MS

Hợp chất	Công thức phân tử	Khối lượng nguyên tử	Nhiệt độ bay hơi °C	Nhiệt độ sôi °C	Áp suất hơi nước kPa tại 25 °C
Naptalin	$C_{10}H_8$	128,18	80,2	218	$1,1 \times 10^{-2}$
Acenaphthylen	$C_{12}H_8$	152,20	92 đến 93	265 đến 280	$3,9 \times 10^{-3}$
Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	154,20	90 đến 96	278 đến 279	$2,1 \times 10^{-3}$
Floren	$C_{13}H_{10}$	166,23	116 đến 118	293 đến 295	$8,7 \times 10^{-5}$
Antraxen	$C_{14}H_{10}$	178,24	216 đến 219	340	$3,6 \times 10^{-6}$
Phenaren	$C_{14}H_{10}$	178,24	96 đến 101	339 đến 340	$2,3 \times 10^{-5}$
Floranten	$C_{16}H_{10}$	202,26	107 đến 111	375 đến 393	$6,5 \times 10^{-7}$
Pyren	$C_{16}H_{10}$	202,26	150 đến 156	360 đến 404	$3,1 \times 10^{-6}$
Cyclopenta(cd)pyren	$C_{18}H_{10}$	226,28	174 đến 176	-	ca. 10^{-7}
Benz(a)antraxen	$C_{18}H_{12}$	228,30	157 đến 167	435	$1,5 \times 10^{-8}$
Crysen	$C_{18}H_{12}$	228,30	252 đến 256	441 đến 448	$5,7 \times 10^{-10}$
Retene	$C_{18}H_{18}$	234,34	101	390	ca. 10^{-6}
Benz (b)floranten	$C_{20}H_{12}$	252,32	167 đến 168	481	$6,7 \times 10^{-8}$
Benz(k)floranten	$C_{20}H_{12}$	252,32	198 đến 217	480 đến 481	$2,1 \times 10^{-8}$
Perylen	$C_{20}H_{12}$	252,32	273 đến 278	500 đến 503	$7,0 \times 10^{-10}$
Benzo(a)pyren	$C_{20}H_{12}$	252,32	177 đến 179	493 đến 496	$7,3 \times 10^{-10}$
Benzo(b)pyren	$C_{20}H_{12}$	252,32	178 đến 179	493	$7,4 \times 10^{-10}$
Benzo(ghi)perylene	$C_{22}H_{12}$	276,34	275 đến 278	525	$1,3 \times 10^{-11}$
Indeno(1,2,3-cd)pyren	$C_{22}H_{12}$	276,34	162 đến 163	-	ca. 10^{-11}
Dibenz(ah)antraxen	$C_{22}H_{14}$	278,35	266 đến 270	524	$1,3 \times 10^{-11}$
Coronen	$C_{24}H_{12}$	300,36	438 đến 440	525	$2,0 \times 10^{-13}$

Phụ lục C

(Tham khảo)

Đặc tính ion của PAH lựa chọn, độ thu hồi và chuẩn thu hồi dùng cho GC-MS

Hợp chất	Ion sơ cấp	Ion thứ cấp	Ion thứ cấp
Acenapten	154	153	152
Acenapten-d ₁₀	164	163	162
Acenaptylen	152	151	153
Antraxen	178	89	179
Benzo(a)antraxen	228	114	229
Benzo(a)pyren	252	253	126
Benzo(e)pyren	252	253	126
Benzo(b)floranten	252	253	126
Benzo(ghi)perylene	276	138	277
Benzo(k)floranten	252	253	125
Crysen	228	114	229
Crysen-d ₁₂	240	126	241
Coronen	300	150	301
Cyclopenta(cd)pyren	226	113	228
Dibenz(ah)antraxen	278	139	279
Floranten	202	101	203
Floren	166	165	167
Indeno(1,2,3-cd)pyren	276	138	227
Naphtalin	128	129	127
Naphtalin-d ₈	136	137	134
Perylen	252	253	126
Perylen-d ₁₂	264	265	138
Phenanren	178	179	176
Phenanren-d ₁₀	188	189	186
Pyren	202	101	203
Reten	219	234	205
Dibrombiphenyl	312	310	314
Decaflobiphenyl	334	335	265

Phụ lục D

(Tham khảo)

Khả năng áp dụng của chuẩn nội dùng cho GC-MS của PAH lựa chọn

Chất phân tích	Hệ thống vòng	Chuẩn nội	Chuẩn bơm
Naptalin	2	naptalin-d ₈	decafluorabiphenyl
Acenaptatilen		acenaptan-d ₁₀	
Acenaptan			
Floren			
Phenanren	3	phenanren-d ₁₀	
Antraxen			
Reten			
Floranten	3+		
Benzo(a)antraxen	4	crysen-d ₁₂	
Crysen			
Pyren			
Cyclopenta(cd)pyren	4+	perylene-d ₁₂	
Benzo(k)loranten			
Benzo(b)loranten			
Perylen			
Benzo(a)pyren	5	benzo(a)pyren-d ₁₂	
Benzo(e)pyren			
Dibenz(ah)antraxen			
Indeno(123-cd)pyren	5+		
Benzo(ghi)perylene			
Coronen	6		

Phụ lục E

(Tham khảo)

Thông tin về đặc tính tính năng của phương pháp HPLC

Giới hạn phát hiện (16 EPA-PAH): 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ đến 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cho thể tích mẫu 6 m^3 (điều kiện tiêu chuẩn) và hệ số pha loãng 100

Độ lệch chuẩn tương đối (lặp lại) 2,5 % đến 17 %

Độ lệch chuẩn tương đối (tái lập) 6,9 % đến 37 %

Số lượng lặp lại: 30

Số phòng tham gia 6

Kết quả thống kê ở trên thu được từ phân tích phân chiết mẫu khí ống khói thực tế

Độ lệch chuẩn tương đối (lặp lại) 5,1 % đến 22 %

Độ lệch chuẩn tương đối (tái lập) 15 % đến 62 %

Số lượng lặp lại: 30

Số phòng tham gia 6

Kết quả thống kê ở trên thu được từ việc chiết và phân tích mẫu khí ống khói thực tế

Mẫu được dùng cho chương trình so sánh liên phòng thí nghiệm mà các kết quả được nêu ở trên thu được từ nguồn vận hành trong các điều kiện sau:

Nhiệt độ khí ống khói 66 °C

Áp suất: 60 Pa

Nồng độ bụi 100 mg/m^3 (điều kiện tiêu chuẩn)

Nồng độ oxy 17,1 %

Vận tốc khí ống khói 14 m/s

Thể tích mẫu: 6 m^3 (điều kiện tiêu chuẩn)

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] ISO 12884, Ambient air – Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons – Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric
 - [2] TCVN 9237-1 (ISO 11338-1), Phát thải nguồn tĩnh – Xác định hydrocarbon thơm đa vòng pha khí và pha hạt – Phần 1: Lấy mẫu
 - [3] NVN 2816, Air quality – Stationary source emissions – Determination of concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons
 - [4] VDI 3872-1, Emission measurement – Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Measurement of PAH in the exhaust gas from gasoline and diesel engines of passenger cars – Gas chromatographic determination
 - [5] VDI 3872-2, Emission measurement – Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – Measurement of PAHs in the diluted exhaust gas from gasoline and diesel engines of passenger cars – Gas chromatographic determination – Dilution tunnel method
 - [6] VDI 3873-1, Emission measurement – Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – Measurement of PAH in stationary industrial plants – Dilution method (RWTÜV method) – Gas chromatographic determination
-