

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 9318 : 2012**

**ISO 18287:2006**

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT –  
XÁC ĐỊNH HYDROCACBON THƠM ĐA VÒNG ( PAH)  
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ DÙNG DETECTOR  
KHỐI PHỒ (GC-MS)**

*Soil quality -- Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) -- Gas chromatographic method with mass spectrometric detection(GC-MS)*

**HÀ NỘI - 2012**

**Lời nói đầu**

TCVN 9318:2012 hoàn toàn tương đương với ISO 18287:2006

TCVN 9318:2012 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 190 *Chất lượng đất* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

**Lời giới thiệu**

Tiêu chuẩn này dựa trên phương pháp chiết được mô tả trong TCVN 6652 (ISO 13877). Tiêu chuẩn này cải biên để sử dụng sắc ký khí kết hợp detector khối phổ và có thể áp dụng cho đất bị ô nhiễm PAH ở mức độ khác nhau.

Hai phương pháp chiết có thể thay thế cho nhau, Phương pháp A và B, được mô tả trong tiêu chuẩn này.

Phương pháp A (Phương pháp hai bước): Chiết mẫu đất ẩm đồng ruộng bằng axeton và ete dầu mỏ, sau đó loại bỏ axeton bằng cách rửa phần chiết với nước như quy định trong TCVN 6652 (ISO 13877).

Phương pháp B (phương pháp một bước hoặc phương pháp trực tiếp): Chiết mẫu đất ẩm đồng ruộng bằng hỗn hợp axeton, ete dầu mỏ và nước trong dung dịch natri clorua. Phương pháp này thích hợp hơn với mẫu đất có hàm lượng chất hữu cơ cao.

Kinh nghiệm cho thấy hai phương pháp này có thể áp dụng với các kết quả tương thích nhau khi áp dụng cho đất ô nhiễm nhẹ cũng như đất bị ô nhiễm nặng.

## Chất lượng đất – Xác định hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) – Phương pháp sắc ký khí dùng detector khối phổ (GC-MS)

*Soil quality – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Gas-chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)*

**ĐỀ PHÒNG VỀ AN TOÀN** – Một số PAH nhất định có tính gây ung thư cao và phải được xử lý với các biện pháp tuyệt đối cẩn trọng. Tuyệt đối không được để cơ thể tiếp xúc với vật liệu rắn, dung môi chiết và dung dịch PAH chuẩn. PAH có thể cùng được chứng cất với dung môi và lắng đọng bên ngoài thành của các chai đã được đậy kín; do đó tất cả bình chứa dung dịch PAH trong dung môi phải luôn luôn được xử lý bằng cách sử dụng găng tay chịu dung môi và tốt nhất là sử dụng găng tay dùng một lần. Sự nhiễm bẩn PAH của các bình có thể được phát hiện bằng chiếu xạ dùng ánh sáng UV 366 nm. Các chai chứa dung dịch PAH phải được lưu giữ trong các bình lớn để tránh bị dung môi tràn ra trong trường hợp vỡ bình.

PAH rắn là nguy hiểm nhất và làm tăng mối nguy về bụi vì tính thể của chúng tĩnh điện. Các vật liệu này phải được xử lý chỉ khi có sẵn các phương tiện phù hợp (ví dụ tủ hút khí, quần áo bảo hộ, mặt nạ phòng bụi). Dung dịch tiêu chuẩn phải được chuẩn bị chủ yếu ở trong phòng thí nghiệm được trang bị phù hợp hoặc được mua từ các nhà cung cấp chuyên nghiệp.

Dung dịch dung môi chứa PAH phải được thải bỏ theo cách thức được phê duyệt về thải bỏ chất thải độc hại.

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định định lượng 16 hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) theo danh mục thứ tự ưu tiên của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (EPA, 1982). Tiêu chuẩn này áp dụng cho tất cả các loại đất (mẫu đất ẩm đồng ruộng hoặc mẫu đất đã được làm khan bằng hóa chất), với khoảng nồng độ nhiễm bẩn PAH khác nhau.

Dưới các điều kiện quy định trong tiêu chuẩn này, giới hạn dưới của phép xác định cho từng PAH là 0,01 mg/kg (tính theo chất khô).

## 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 4851:1989 (ISO 3696:1987), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

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

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

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

ISO 16720, *Chất lượng đất – Xử lý sơ bộ mẫu bằng phương pháp đông khô để phân tích tiếp sau.*

ISO 10381-8, *Soil quality – Sampling – Part 8: Guidance on sampling of stockpiles (Chất lượng đất – Lấy mẫu – Phần 8: Hướng dẫn lấy mẫu đống chất thải)*

## 3 Nguyên tắc

Qui trình chiết được tiến hành sử dụng axeton và ete dầu mỏ để chiết PAH ra khỏi mẫu đất. Trong thực tế, axeton là chất chiết hiệu quả đặc biệt vì nó có thể phá vỡ các đoàn lạp đất. Ete dầu mỏ làm tăng hiệu suất của quá trình chiết và được sử dụng như là dung môi trong quy trình làm giàu tiếp sau. Phương pháp chiết PAH cần phải sử dụng ít nhất 50 mL axeton và 50 mL ete dầu mỏ (đối với mẫu làm khan bằng hóa chất). Nếu sử dụng mẫu ướt, lượng axeton phải tăng lên ít nhất là đến 100 mL. Các cách chiết khác nhau có thể cho kết quả như nhau nếu các khuyến nghị ở trên được tuân thủ. Nếu mẫu chứa một lượng nước lớn, hoặc nếu nước được thêm vào, phải bổ sung natri clorua (NaCl) để cải thiện hiệu suất của quá trình chiết.

Hai phương pháp chiết có thể lựa chọn là, phương pháp A và B, được mô tả trong tiêu chuẩn này.

Phương pháp A (Phương pháp hai bước): Mẫu đất ẩm đồng ruộng được chiết hai lần với axeton, sau đó ete dầu mỏ được bổ sung vào dịch chiết axeton. Dịch chiết được rửa hai lần bằng nước. Lớp hữu cơ được làm khô bằng natri sunphat khan.

Phương pháp B (Phương pháp một bước hoặc phương pháp trực tuyến): Mẫu đất ẩm đồng ruộng được chiết bằng hỗn hợp axeton, ete dầu mỏ, nước và natri clorua với một tỉ lệ cố định. Một phần nhỏ lớp hữu cơ được làm khô bằng natri sunphat khan.

Nếu cần, có thể sử dụng sắc ký hấp phụ trên bề mặt silica gel để làm sạch cũng như làm giàu mẫu phân tích.

Dịch chiết sau đó được phân tích bằng sắc ký khí mao quản. Nhận dạng và định lượng PAH được thực hiện trên detector khối phổ, sử dụng đơteri PAH phù hợp như là chuẩn nội.

#### 4 Thuốc thử

Tất cả thuốc thử sử dụng phải đạt cấp chất lượng phân tích được công nhận và không có PAH. Cần phải tiến hành xác định mẫu trắng để đảm bảo rằng thuốc thử không chứa PAH ở mức nồng độ có thể phát hiện được.

- 4.1 Nước, sử dụng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.
- 4.2 Axeton, dùng cho phân tích dư lượng.
- 4.3 Ete dầu mỏ, để phân tích dư lượng (nhiệt độ sôi từ 40 °C đến 60 °C).
- 4.4 Xyclohexan, để phân tích dư lượng.
- 4.5 Izoctan, để phân tích dư lượng.
- 4.6 Natri clorua, khan.
- 4.7 Natri sunphat, khan, để phân tích dư lượng.
- 4.8 Magie perclorat hoặc tác nhân làm khô phù hợp.
- 4.9 Silica gel 60, dùng cho sắc ký cột, kích thước hạt từ 63 µm đến 200 µm.
- 4.10 Silica gel 60, hàm lượng nước:  $w(\text{H}_2\text{O}) = 10 \%$  (theo khối lượng).

Sử dụng silica gel 60 (4.9), đã nung nóng ít nhất 3 h ở 450 °C, làm nguội trong bình hút ẩm (5.13) và lưu giữ với magie perclorat hoặc tác nhân làm khô phù hợp (4.8). Trước khi sử dụng, nung nóng ít nhất 5 h ở 130 °C trong lò sấy (5.14). Sau đó để nguội trong bình hút ẩm và thêm 10 % nước (theo khối lượng) vào bình. Lắc mạnh bằng tay trong 5 min cho đến khi hết vón cục và sau đó lắc bằng máy (5.3) trong 2 h.

Bảo quản silica gel đã giảm hoạt tính ở nơi không có không khí và sử dụng tối đa trong một tuần.

#### 4.11 Chất chuẩn, chuẩn nội

Chọn chất chuẩn nội có đặc tính lý học và hóa học (như khả năng chiết, thời gian lưu) tương tự như các hợp chất cần phân tích. Sử dụng PAH đã được đơteri hóa như là chuẩn nội cho phương pháp GC-MS để đánh giá kết quả. Kiểm tra độ ổn định của chuẩn nội thường xuyên. Bảng 1 liệt kê các PAH tự nhiên và PAH đã đơteri hóa <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Dung dịch PAH đã được chứng nhận và các đơn chất PAH rắn có độ tinh khiết đã được chứng nhận có thể chỉ được mua từ rất ít nhà cung cấp, ví dụ Viện đo lường và vật liệu chuẩn (IRMM), B-2440 Geel, Bỉ. Viện quốc gia về Khoa học và Công nghệ, Văn phòng Số liệu tham chiếu chuẩn, Washington D.C. 20234 USA, hoặc từ một số nhà cung cấp sản phẩm thương mại khác. Thông tin này được đưa ra chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là xác nhận của tiêu chuẩn về các nhà cung cấp này.

Bảng 1 – PAH tự nhiên và PAH đã đơteri hóa

Chất PAH chuẩn	Số CAS	Chất chuẩn nội PAH đã đơteri hóa
Naphthalen	91-20-3	Naphthalen-d <sub>8</sub>
Axenaphthen	83-32-9	Axenaphthen-d <sub>10</sub>
Axenaphthylen	208-96-8	
Fuoren	86-73-7	
Anthracen	120-12-7	
Phenanthren	85-01-8	Phenanthren-d <sub>8</sub>
Fluoranthen	206-44-0	
Pyren	129-00-0	
Benz[a]anthracen	56-55-3	Benz[a]anthracen-d <sub>12</sub>
Crysen	218-01-9	
Benzo[b]fluoranthen	205-99-2	Benzo[e]pyren-d <sub>12</sub>
Benzo[k]fluoranthen	207-08-9	
Benzo[a]pyren	50-32-8	
Indeno[1,2,3-cd]pyren	193-39-5	Perylen-d <sub>12</sub>
Dibenz[ah]anthracen	53-70-3	
Benzo[ghi]perylen	191-24-2	

#### 4.12 Dung dịch chuẩn dùng cho GC-MS

Nếu sử dụng các dung dịch gốc chuẩn PAH thương mại đã được chứng nhận, thì chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn có các mức nồng độ PAH khác nhau bằng cách pha loãng một thể tích phù hợp dung dịch gốc với xyclohexan (4.4) trong bình định mức (5.8).

##### 4.12.1 Dung dịch gốc từng chất

Nếu không sử dụng dung dịch chuẩn đã được chứng nhận, chuẩn bị dung dịch gốc từng chất bằng cách cân khoảng 10 mg mỗi chất chuẩn "PAH tự nhiên" và "PAH đã đơteri hóa" (xem Bảng 1) với độ chính xác 0,1 mg cho vào bình định mức 50 mL, hòa tan chúng trong xyclohexan (4.4) và pha loãng đến vạch mức bằng xyclohexan (200 µg/mL).

Lưu giữ dung dịch gốc từng chất ở nơi tối tại nhiệt độ khoảng -15 °C đến -18 °C.

##### 4.12.2 Dung dịch gốc chứa hỗn hợp chuẩn PAH

Chuyển từ 1 mL đến 5 mL (điều chỉnh thể tích đối với từng thành phần theo chất đó trong đất) dung dịch gốc từng chất (4.12.1) vào bình định mức 100 mL và pha loãng tới vạch mức bằng xyclohexan (2 µg/mL đến 10 µg/mL).

##### 4.12.3 Dung dịch gốc chứa hỗn hợp chuẩn nội

Chuyển 5 mL mỗi dung dịch gốc từng chất (4.12.1) của PAH đã đơteri hóa vào bình định mức 100 mL và pha loãng tới vạch mức bằng xyclohexan (10 µg/mL).

Bảo quản dung dịch chuẩn pha loãng 4.12.2 và 4.12.3 ở khoảng 4 °C, tránh ánh sáng mặt trời và bay hơi.

CHÚ THÍCH: Dung dịch gốc bền được khoảng 1 năm.

#### 4.12.4 Dung dịch chuẩn hiệu chuẩn

Chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn hiệu chuẩn có khoảng nồng độ phù hợp (ví dụ 0,20 µg/mL đến 5,0 µg/mL) bằng cách chuyển 1 mL đến 5 mL dung dịch gốc có chứa dung dịch chuẩn PAH hỗn hợp (4.12.2) và 1 mL dung dịch chuẩn nội hỗn hợp (4.12.3) vào bình định mức 10 mL và pha loãng đến vạch mức bằng cyclohexan. Mỗi dung dịch hiệu chuẩn có chứa 1,0 µg/mL mỗi PAH đã đơteri hóa.

CHÚ THÍCH: Dung dịch chuẩn hiệu chuẩn bền được khoảng 1 năm.

## 5 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng dụng cụ thủy tinh thông thường trong phòng thí nghiệm.

Tất cả bình thủy tinh phải được làm sạch kỹ, nên làm sạch bằng máy rửa với quy trình làm sạch thông thường, sau đó rửa bằng axeton và ete dầu mỏ. Cũng có thể sấy bình thủy tinh ở 450 °C trong 2 h.

**5.1 Bình chứa mẫu làm bằng thủy tinh nâu, dung tích danh định 1 L, có nắp vặn và gioăng làm bằng polytetrafluoetylen (PTFE).**

**5.2 Bộ chia mẫu.**

**5.3 Máy lắc, chuyển động lắc ngang (200 lần đến 300 lần trên phút).**

**5.4 Thiết bị cô mẫu, Kuderna Danish, hoặc máy cô quay chân không.**

**5.5 Bếp cách thủy, điều chỉnh tới 100 °C.**

**5.6 Đĩa thép không gỉ.**

**5.7 Bình nón, dung tích 100 mL, 500 mL và 1000 mL, có nắp vặn và gioăng làm bằng polytetrafluoetylen (PTFE).**

**5.8 Bình định mức, dung tích danh định 10 mL, 50 mL và 100 mL.**

**5.9 Phễu tách, với dung tích 250 mL, 500 mL và 1000 mL.**

**5.10 Pipet, 1 mL, 2 mL, 5 mL và 10 mL và pipet Pasteur.**

**5.11 Xyranh, 100 µL, vạch chia đến microlit.**

**5.12 Máy ly tâm với các ống dung tích 100 mL và có nắp vặn.**

**5.13 Bình hút ẩm.**



## TCVN 9318:2012

5.14 Tủ sấy, điều chỉnh được đến 150 °C.

5.15 Bông thủy tinh, silan hóa.

5.16 Cột sắc ký, có bình chứa ở phía trên và khóa bằng PTFE tại phía cuối cột, với chiều dài cột 250 mm và đường kính trong 10 mm.

5.17 Máy sắc ký khí, được trang bị hệ thống bơm mẫu phù hợp, cột mao quản và một detector khối phổ (GC-MS).

5.18 Cột mao quản: Sử dụng cột mao quản silica nung chảy có chiều dài 30 m và đường kính trong 0,22 mm, bọc lớp màng làm bằng polysiloxan không phân cực hoặc polysiloxan biến tính phân cực nhẹ có khả năng tách hiệu quả. Cột cần phải phù hợp để tách được benzo[a]pyren và benzo[e]pyren.

## 6 Lấy mẫu, bảo quản và xử lý sơ bộ mẫu

Tiến hành lấy mẫu theo TCVN 7538-1 (ISO 10381-1) và ISO 10381-8. Lưu giữ mẫu đất ẩm đồng ruộng không quá 7 ngày trong các bình chứa phù hợp ở nơi tối và nhiệt độ dưới 10 °C (trong tủ lạnh). Nếu cần, sử dụng quy trình để xử lý mẫu lớn được mô tả trong ISO 10381-8 để giảm cỡ mẫu xuống 1 kg. Xử lý sơ bộ mẫu theo TCVN 8884:2011 (ISO 14507:2003) (sử dụng quy trình 8.4 để thu được mẫu đất ẩm đồng ruộng đã được xử lý sơ bộ và quy trình 8.3 để thu được mẫu được làm khan bằng phương pháp hóa chất). Nếu yêu cầu mẫu đông khô, thực hiện theo ISO 16720.

Xác định và ghi lại phần khối lượng có kích thước nhỏ hơn 2 mm và lớn hơn 2 mm.

Xác định lượng chất khô trong mẫu đất ẩm đồng ruộng theo TCVN 6648 (ISO 11465).

## 7 Cách tiến hành

### 7.1 Quy trình chiết

7.1.1 Phương pháp A (phương pháp hai bước): Cân 10 g đến 25 g mẫu đất ẩm đồng ruộng và cho vào bình nón (5.7) hoặc ống ly tâm có nắp vận dung tích 100 mL (5.12). Sau đó cho thêm 1 mL dung dịch hỗn hợp chuẩn nội (4.12.3) (10 µg mỗi PAH đã đơteri hóa) và 50 mL axeton (4.2) vào mẫu thử, đậy bình nón bằng nắp vận có gioăng bằng polytetrafluoetylen (PTFE) và chiết bằng cách lắc kỹ trong 1 h trên máy lắc (5.3). Thêm 50 mL ete dầu mỏ (4.3), lắc lại, gạn sau đó lắc thêm một lần nữa với 50 mL ete dầu mỏ khác. Sau khi để lắng, gạn chất nổi phía trên. Gộp các phần chiết, loại bỏ axeton và các thành phần phân cực khác bằng cách lắc hai lần với 400 mL nước (4.1). Loại bỏ nước.

Làm khô lớp hữu cơ trên natri sunphat khan (4.7), chuyển phần chiết đã được làm khô vào thiết bị cô mẫu (5.4) và thêm 100 µL izooctan (4.5) làm chất giữ.

Cô phần chiết trên bếp cách thủy (5.5) đặt ở 40 °C, tới khoảng 10 mL bằng máy cô quay chân không (5.4) trong điều kiện áp suất giảm. Bước cuối cùng của quá trình cô có thể thực hiện bằng cách sử dụng dòng

nitơ nhẹ ở nhiệt độ phòng. Dung dịch này phù hợp cho phân tích GC-MS, có chứa 1 µg/mL mỗi PAH đã đơteri hóa.

CHÚ THÍCH: Đối với các mẫu đất bị ô nhiễm nặng, có thể không cần bước làm sạch và bước làm giàu.

Các kỹ thuật chiết khác, như chiết siêu âm, chiết bằng lò vi sóng hoặc chiết dòng bằng áp suất (PFE) có thể phù hợp. Tuy nhiên, nếu sử dụng các kỹ thuật chiết khác, sự tương thích với phương pháp đã mô tả trong tiêu chuẩn này phải được chứng minh.

**7.1.2 Phương pháp B (Phương pháp một bước hoặc phương pháp trực tuyến):** Cân 10 g đến 25 g mẫu đất ẩm đồng ruộng và cho vào bình nón (5.7) dung tích 500 mL. Sau đó cho thêm 1 mL dung dịch chuẩn nội hỗn hợp (4.12.3) (10 µg mỗi PAH đã đơteri hóa), 50 mL nước (4.1), 40 g natri clorua (4.6), 100 mL axeton (4.2) và 50 mL ete dầu mỏ (4.3) vào mẫu thử, đậy bình nón bằng nắp vặn có gioăng bằng polytetrafluoetylen (PTFE) và chiết bằng cách lắc kỹ trong 6 h trên máy lắc (5.2). Sau khi để lắng, gạn lớp hữu cơ nổi phía trên vào bình nón và làm khô phần chiết trên bằng sunphat khan (4.7) trong 1 h. Máy ly tâm (5.12) có thể được dùng để tách lớp hữu cơ. Chuyển một phần chiết nhỏ (ví dụ khoảng 30 mL) của phần chiết đã được làm khô vào thiết bị cô mẫu (5.4) và thêm 100 µL izooctan (4.5) làm chất giữ.

Cô phần chiết tới khoảng 2 mL bằng thiết bị cô mẫu (5.4) trong điều kiện áp suất giảm trên bếp cách thủy (5.5) đặt ở 40 °C. Bước cuối cùng của quá trình cô có thể thực hiện bằng cách sử dụng dòng nitơ nhẹ tại nhiệt độ phòng. Dung dịch này phù hợp cho phân tích GC-MS, có chứa 1 µg/mL mỗi PAH đã đơteri hóa.

CHÚ THÍCH: Đối với mẫu đất bị ô nhiễm nặng, có thể không cần bước làm sạch và bước làm giàu.

## 7.2 Quy trình làm sạch

Quy trình làm sạch phải được thực hiện nếu các hợp chất có trong mẫu có thể gây cản trở đến các PAH cần phân tích. Nếu không có chất gây cản trở hoặc chất gây cản trở không đáng kể thì bước làm sạch là không cần thiết và quy trình làm sạch là tùy chọn. Tùy thuộc vào các chất cần loại bỏ, có thể sử dụng quy trình làm sạch khác nhau. Trước khi áp dụng quy trình làm sạch với mẫu thực, phòng thí nghiệm phải đảm bảo rằng độ thu hồi sau khi làm sạch ít nhất đạt 80 % đối với tất cả các PAH có liên quan (kể cả chuẩn nội).

Ví dụ, làm sạch phần chiết bằng sắc ký hấp phụ silica gel có thể tiến hành như sau:

Chuẩn bị cột hấp phụ bằng cách đặt nút bông thủy tinh nhỏ (5.15) vào đáy của ống sắc ký và nhồi cột bằng 4 g silicagel (4.10). Thêm khoảng 1 cm natri sunphat khan vào đỉnh của cột. Để hoạt hóa cột, rửa giải cột bằng 10 mL ete dầu mỏ (4.3). Ngay khi dung dịch rửa giải chạm tới đỉnh của cột nhồi, chuyển phần chiết đậm đặc (2 mL) vào đỉnh của cột bằng pipet Pasteur (5.10). Rửa bình cô mẫu hai lần bằng 1 mL dung dịch rửa giải và chuyển vào đỉnh của cột sắc ký. Rửa giải với khoảng 70 mL ete dầu mỏ (4.3) và thu lấy dung dịch rửa giải vào ống nghiệm có đáy nhọn đã hiệu chuẩn. Thêm khoảng 100 µL izooctan (4.5) và cô dung dịch ở nhiệt độ phòng bằng dòng khí nitơ nhẹ đến khi thể tích giảm xuống còn khoảng 0,5 mL. Thêm lượng thích hợp xyclohexan (4.4) để thu được thể tích đã định trước (ví dụ 2 mL) dung dịch cuối cùng.

## TCVN 9318:2012

Dung dịch cuối cùng này phù hợp cho phân tích GC-MS chứa 1 µg/mL mỗi PAH đã đơteri hóa như là chuẩn nội.

CHÚ THÍCH 1: Có thể sử dụng cột chiết có bán sẵn.

CHÚ THÍCH 2: Làm sạch dịch chiết bằng cách sử dụng oxit nhôm là hiệu quả nếu có nhiều hợp chất phân cực gây nhiễu cần phải loại bỏ.

### 7.3 Phân tích sắc ký khí kết hợp detector khối phổ

#### 7.3.1 Thiết lập sắc ký khí

Thiết lập sắc ký khí (5.17) sao cho có thể đạt được việc tách PAH tối ưu. Ví dụ, tối ưu hóa sắc ký khí bắt đầu từ các điều kiện sau:

Cột tách:	Cột mao quản, pha tính không phân cực đến pha tính phân cực trung bình, độ dày film 0,25 µm, chiều dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm.
Chương trình nhiệt độ lò:	60 °C trong 2 min 30 °C/min đến 120 °C 5 °C/min đến 300 °C 300 °C trong 15 min
Nhiệt độ buồng bơm mẫu:	260 °C
Bơm mẫu chia dòng:	1 µL, thời gian không chia dòng 1,8 min
Khí mang:	Heli, từ 0,8 mL/min đến 1 mL/min

#### 7.3.2 Điều kiện phổ khối lượng (MS)

Nhiệt độ buồng ion hóa MS: 295 °C.

Sợi đốt bật: 6 min.

Lựa chọn số khối: Số khối sau (xem Bảng 2) có thể được dùng để phân tích định lượng trong chế độ giám sát ion đã chọn.

Bảng 2 – Số khối các hydrocacbon thơm đa vòng

Hợp chất	Số khối Đơn vị khối lượng nguyên tử (amu)
Naphthalen-d <sub>8</sub> (chuẩn nội)	136
Naphthalen	128 (129)
Acenaphthylen	152 (151)
Acenaphthen-d <sub>10</sub> (chuẩn nội)	164
Acenaphthen	154 (153)
Fluoren	166 (165)
Phenanthren-d <sub>10</sub> (chuẩn nội)	188
Phenanthren	178 (179)
Anthracen-d <sub>10</sub> (chuẩn nội)	188
Anthracen	178 (89)
Fluoranthen-d <sub>10</sub> (chuẩn nội)	212
Fluoranthen	202 (101)
Pyren	202 (101)
Benz[a]anthracen-d <sub>12</sub> (chuẩn nội)	240
Benz[a]anthracen	228 (114)
Chrysen	228 (114)
Benzo[b]fluoranthen-d <sub>12</sub> (chuẩn nội)	264
Benzo[b]fluoranthen	252 (253)
Benzo[k]fluoranthen	252 (253)
Benzo[a]pyren	252 (253)
Benzo[e]pyren-d <sub>12</sub> (chuẩn nội)	264
Perylene-d <sub>12</sub> (chuẩn nội)	264
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	276 (138)
Dibenz[ah]anthracen	278 (139)
Benzo[ghi]perylene	276 (138)

### 7.3.3 Hiệu chuẩn phương pháp sử dụng chuẩn nội

Đây là phương pháp độc lập để xác định nồng độ khối lượng và không bị ảnh hưởng bởi sai số do bơm mẫu, thể tích nước có trong mẫu hoặc ảnh hưởng của nền mẫu dẫn đến độ thu hồi của hợp chất cần phân tích gần bằng với độ thu hồi của chất chuẩn.

Thêm khối lượng xác định chuẩn nội (10 µg) vào mẫu đất thử như là lượng cho vào dung dịch hiệu chuẩn. Nồng độ khối lượng của chuẩn phải giống nhau đối với hiệu chuẩn và phân tích. Phân tích GC-MS với dung dịch hiệu chuẩn, chuẩn bị như mô tả trong 4.12.4. Tính tỉ số mức đáp ứng tương đối cho PAH tự nhiên và PAH đã được đơteri hóa, sau đó dựng đường cong hiệu chuẩn dựa trên các tỉ số của nồng độ khối lượng với tỉ số của diện tích pic (hoặc chiều cao pic) sử dụng Công thức (1):

$$\frac{A_n}{A_d} = s \frac{\rho_n}{\rho_d} + b \quad (1)$$

trong đó:

$A_n$  là tín hiệu phản hồi của PAH tự nhiên, tính theo diện tích pic;

$A_d$  là tín hiệu phản hồi của PAH đã được đơteri hóa, tính theo diện tích pic;

$s$  là độ dốc của hàm hiệu chuẩn;

$\rho_n$  là nồng độ khối lượng của PAH tự nhiên trong dung dịch hiệu chuẩn, tính theo microgam trên mililit ( $\mu\text{g/mL}$ );

$\rho_d$  là nồng độ khối lượng của PAH đã được đơteri hóa trong dung dịch hiệu chuẩn, tính theo microgam trên mililit ( $\mu\text{g/mL}$ );

$b$  là giao cắt của đường hiệu chuẩn với trục hoành.

## 8 Đánh giá

Tính phần khối lượng của từng PAH từ hiệu chuẩn nhiều điểm của phương pháp tổng số theo Công thức (2) như sau:

$$w_n = \frac{(A_n/A_d) - b}{s \cdot m \cdot w_s} \cdot \rho_d \cdot f \cdot V \quad (2)$$

trong đó:

$w_n$  là lượng từng PAH có trong mẫu, tính theo miligam trên kilogam ( $\text{mg/kg}$ ) dựa trên chất khô;

$A_d$  là tín hiệu phản hồi đo được của PAH đã được đơteri hóa trong dịch chiết mẫu;

$A_n$  là tín hiệu phản hồi đo được của PAH tự nhiên trong dịch chiết mẫu;

$\rho_d$  là nồng độ khối lượng của PAH đã được đơteri hóa trong dịch chiết mẫu, tính theo microgam trên mililit ( $\mu\text{g/mL}$ );

$m$  là khối lượng của mẫu đất thử được dùng để chiết, tính bằng gam (g);

$w_s$  là lượng chất khô trong mẫu đất ẩm đồng ruộng, xác định theo TCVN 6648 (ISO 11465), tính theo phần trăm khối lượng (%);

$f$  là tỉ số của thể tích dung môi hữu cơ tổng số được dùng để chiết (ví dụ 150 mL) với thể tích của phần mẫu thử (ví dụ 30 mL) được dùng cho phân tích, theo phương pháp B ( $f = 5$  trong trường hợp này);

$V$  là thể tích của dung dịch cuối cùng, tính theo mililit (mL);

$s$  là độ dốc của hàm hiệu chuẩn;

*b* là giao điểm của đường hiệu chuẩn với trục tọa độ.

Kết quả phải được biểu thị theo miligam trên kilogam (mg/kg) đất khô, làm tròn đến một chữ số có nghĩa sau dấu thập phân.

## **9 Đặc tính tính năng**

Đặc tính tính năng được nêu trong Phụ lục B.

## **10 Đảm bảo chất lượng**

Mỗi loạt mẫu đất được phân tích, đo mẫu trắng và mẫu thu hồi của phương pháp tổng số phải được tiến hành với đất cát hoặc loại đất phù hợp khác đã được thêm chuẩn PAH.

## **11 Báo cáo thử nghiệm**

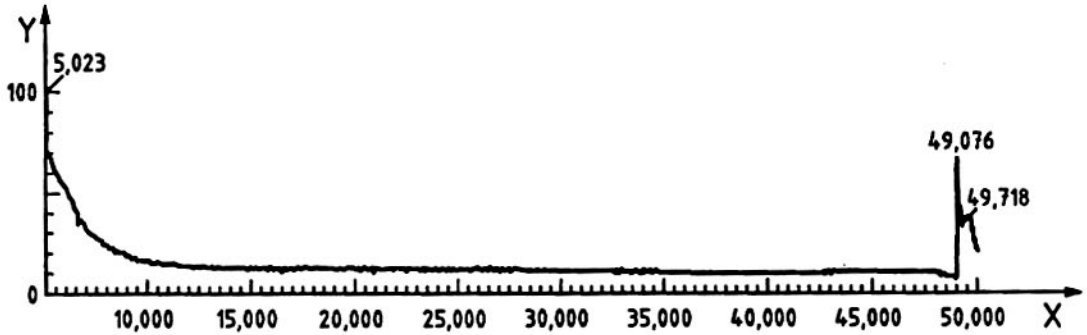
Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm những thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Nhận dạng đầy đủ mẫu;
- c) Viện dẫn quy trình chiết được dùng (Phương pháp A hoặc Phương pháp B);
- d) Các kết quả xác định;
- e) Mọi chi tiết không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc tùy chọn, cũng như bất kỳ yếu tố nào có thể ảnh hưởng đến kết quả.

**Phụ lục A**  
(Tham khảo)

**Ví dụ về sắc ký GC-MS điển hình và điều kiện của thiết bị**

Số liệu trong Hình A.1 đến Hình A.3 được lấy từ Tài liệu tham khảo [5].



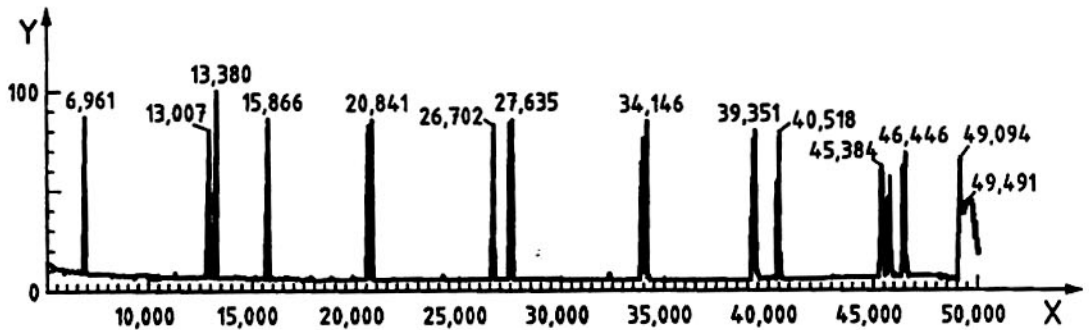
**CHÚ DẪN:**

X là thời gian lưu, min

Y là chiều cao pic, %

**Hình A.1 – Sắc đồ ion tổng số của mẫu trắng dùng phương pháp tổng số**

(Điều kiện GC và MS được trình bày dưới đây)



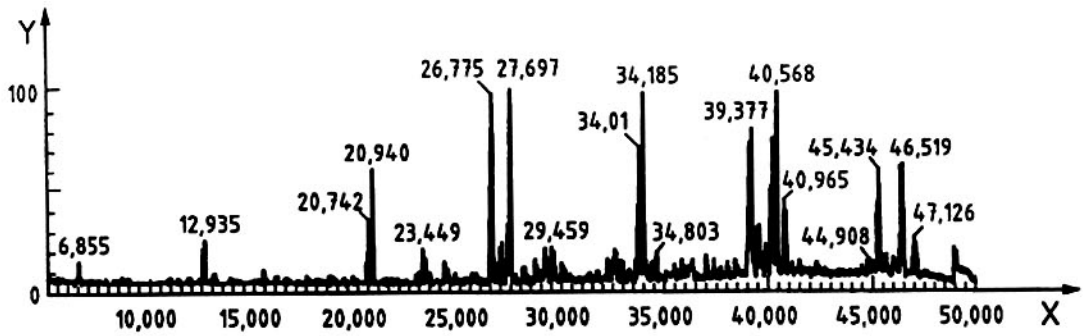
**CHÚ DẪN:**

X là thời gian lưu, min

Y là chiều cao pic, %

**Hình A.2 – Sắc đồ ion tổng số của dung dịch chuẩn hiệu chuẩn nhiều thành phần trong cyclohexan, khoảng 10 ng/μL (20 ng/lần bơm mẫu)**

(Điều kiện GC và MS được trình bày dưới đây)

**CHÚ DẪN:**

X là thời gian lưu, min

Y là chiều cao pic, %

**Hình A.3 – Sắc đồ ion tổng số của mẫu đất thực (Phương pháp B: 10 mL phần mẫu lấy từ 150 mL dung môi chiết, làm giàu đến 1 mL)**

**Bảng A.1 – PAH với thời gian lưu chỉ định (theo Hình A.3)**

Hợp chất	Viết tắt	Công thức	Khối lượng phân tử	Thời gian lưu min
Naphthalen	NP	$C_{10}H_8$	128,18	6,96
Axenaphthylen	ACY	$C_{12}H_8$	152,20	13,00
Axenaphthen	ACE	$C_{12}H_{10}$	154,20	13,38
Fluoren	FLN	$C_{13}H_{10}$	166,23	15,87
Phenanthren	PHE	$C_{14}H_{10}$	178,24	20,65
Anthracen	ANT	$C_{14}H_{10}$	178,24	20,84
Fluoranthen	FLU	$C_{16}H_{10}$	202,26	26,70
Pyren	PYR	$C_{16}H_{10}$	202,26	27,63
Benz[a]anthracen	BaA	$C_{18}H_{12}$	228,30	33,99
Crysen	CHR	$C_{18}H_{12}$	228,30	34,15
Benzo[b]fluoranthen	BbF	$C_{20}H_{12}$	252,32	39,22
Benzo[k]fluoranthen	BkF	$C_{20}H_{12}$	252,32	39,35
Benzo[a]pyren	BaP	$C_{20}H_{12}$	252,32	40,52
Indeno[1,2,3- $\alpha$ ]pyren	IcdP	$C_{22}H_{12}$	276,34	46,45
Dibenz[a,h]anthracen	DBahA	$C_{22}H_{14}$	278,35	45,38
Benzo[ghi]perylene	BghiP	$C_{22}H_{12}$	276,34	45,72



**TCVN 9318:2012**

<b>Điều kiện GC:</b>	CARLO ERBA MEGA 5300
<b>Cột tách:</b>	SPB-1701, SUPELCO; 30 m; đường kính trong 0,32 mm, độ dày màng 0,25 $\mu\text{m}$ .
<b>Khí mang:</b>	Heli, 5,0 Áp suất cột 70 kPa Đẳng dòng
<b>Chương trình nhiệt độ lò:</b>	50 °C trong 1 min 20 °C/min đến 90 °C 5 °C /min đến 290 °C 5 min đẳng nhiệt
<b>Điều kiện bơm:</b>	PTV (Hóa hơi theo chương trình nhiệt độ) Thể tích bơm 2 $\mu\text{L}$ Thời gian chia dòng 60 s Chương trình nhiệt độ của PTV: Bắt đầu: 90 °C Nhiệt độ cuối cùng: 320 °C Tỉ lệ nhiệt khoảng 30 °C/min
<b>Điều kiện MS:</b>	
FISONS QMD 1000	Toàn phổ: 0,60 s/1 lần quét  Dải khối lượng: 60 amu đến 500 amu

**Phụ lục B**  
(Tham khảo)

**Kết quả so sánh liên phòng thí nghiệm**

Phép thử liên phòng thí nghiệm được tiến hành tại CHLB Đức vào năm 1998 do Cơ quan Môi trường Hesse (Hessische Landesanstalt für Umwelt) với 25 phòng thí nghiệm tham gia, sử dụng Phương pháp B. Kết quả được trình bày trong Bảng B.1 và B.2.

Một phép thử liên phòng thí nghiệm khác được tiến hành tại CHLB Đức vào năm 1997 do Văn phòng nghiên cứu về vật liệu thử liên bang (BAM) (Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung) tổ chức trên hai mẫu đất, sử dụng Phương pháp A. Kết quả được trình bày trong Bảng B.3 và B.4.

**Bảng B.1 – Đất 1 – Tóm tắt kết quả của phép so sánh liên phòng thí nghiệm theo Phương pháp B**

Hợp chất	$\bar{x}$ mg/kg	$s_r$ mg/kg	$CV_r$ %	$s_R$ mg/kg	$CV_R$ %
Naphthalen	12,9	1,15	9,0	6,0	47
Acenaphthylen	3,51	0,27	7,7	1,4	41
Acenaphthen	0,94	0,06	6,4	0,4	40
Fluoren	3,66	0,26	7,2	1,2	33
Phenanthren	17,2	0,99	5,7	3,6	21
Anthracen	6,91	0,50	7,2	2,1	31
Fluoranthren	21,2	1,21	5,7	4,8	23
Pyren	17,2	1,15	6,7	5,2	30
Benz[a]anthracen	5,95	0,36	6,1	1,5	26
Chrysen	5,63	0,32	5,6	1,9	34
Benzo[b+k]fluoranthren	7,78	0,39	5,0	2,3	30
Benzo[a]pyren	5,78	0,35	6,0	1,9	34
Dibenz[a,h]anthracen	0,70	0,06	9,1	0,3	46
Benzo[ghi]perylene	4,56	0,29	6,4	1,5	33
Indeno[1,2,3-cd]pyren	4,25	0,26	6,2	1,3	30
Tổng 16 PAH	120,6	5,40	4,5	32,4	27

$\bar{x}$  là trung bình các kết quả.  
 $s$  là độ lệch chuẩn lặp lại.  
 $CV_r$  là độ lệch chuẩn lặp lại tương đối.  
 $s_R$  là độ lệch chuẩn tái lập.  
 $CV_R$  là độ lệch chuẩn tái lập tương đối.

Bảng B.2 – Đất 2 – Tóm tắt kết quả của phép so sánh liên phòng thí nghiệm theo Phương pháp B

Hợp chất	$\bar{x}$ mg/kg	$s_r$ mg/kg	$CV_r$ %	$s_R$ mg/kg	$CV_R$ %
Naphthalen	1,21	0,12	10,2	0,60	49,7
Acenaphthylen	0,49	0,04	8,2	0,33	68,0
Acenaphthen	3,57	0,22	6,1	1,39	39,0
Fluoren	5,30	0,42	7,9	1,62	30,7
Phenanthren	5,31	0,32	6,0	1,31	24,7
Anthracen	3,31	0,38	11,6	0,96	28,9
Fluoranthen	2,70	0,19	7,0	0,76	28,1
Pyren	1,81	0,15	8,1	0,90	49,6
Benz[a]anthracen	1,03	0,07	7,2	0,30	28,8
Chrysen	1,10	0,10	9,3	0,36	33,1
Benzo[b+k]fluoranthen	1,56	0,12	7,4	0,53	34,1
Benzo[a]pyren	0,75	0,07	8,7	0,26	34,4
Dibenz[a,h]anthracen	0,17	0,02	9,8	0,10	56,1
Benzo[ghi]perylene	0,48	0,04	9,1	0,18	37,2
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,50	0,05	9,4	0,18	35,4
Tổng 16 PAH	30,3	1,67	5,5	7,6	25,1
<p><math>\bar{x}</math> là trung bình các kết quả.  <math>s</math> là độ lệch chuẩn lặp lại.  <math>CV_r</math> là độ lệch chuẩn lặp lại tương đối.  <math>s_R</math> là độ lệch chuẩn tái lập.  <math>CV_R</math> là độ lệch chuẩn tái lập tương đối.</p>					

**Bảng B.3 – So sánh phương pháp phát hiện khác nhau trên hai mẫu đất sử dụng phương pháp A (GC-MS, HPLC và GC-FID)**

Mức 1															
	GC-MS					HPLC					GC-FID (Detector ion hóa ngọn lửa)				
	$\bar{x}$ mg/kg	$CV_r$ %	$s_R$ mg/kg	$CV_R$ %	$n$	$\bar{x}$ mg/kg	$CV_r$ %	$s_R$ mg/kg	$CV_R$ %	$n$	$\bar{x}$ mg/kg	$CV_r$ %	$s_R$ mg/kg	$CV_R$ %	$n$
Naphthalen	0,22	16,20	0,13	58,96	12	0,23	11,03	0,11	46,03	23	0,53	24,00	0,51	95,77	2
Acenaphthylen	0,62	10,51	0,24	38,21	13	0,34	11,87	0,22	66,72	15	0,80	14,58	—	—	1
Acenaphthen	0,79	9,24	0,26	32,87	15	0,78	7,04	0,17	21,43	21	1,14	10,16	—	—	1
Fluoren	0,70	8,95	0,29	41,35	16	0,65	6,19	0,27	41,35	25	0,95	12,42	—	—	1
Phenanthren	5,47	5,60	0,97	17,69	15	5,39	5,13	0,92	17,07	28	6,38	5,92	—	—	1
Anthracen	1,86	9,14	0,53	28,27	15	1,60	6,60	0,28	17,65	27	—	—	—	—	0
Fluoranthen	12,82	5,50	2,96	23,10	14	13,87	4,67	3,35	24,16	27	13,78	2,09	—	—	1
Pyren	9,55	5,75	2,14	22,46	16	10,50	5,29	2,45	23,34	27	14,86	4,73	6,20	41,70	2
Benz[ <i>a</i> ]-anthracen	5,66	7,19	1,28	22,62	15	5,49	5,17	1,20	21,87	28	7,42	9,93	1,16	15,69	2
Chrysen	5,51	7,69	1,01	18,26	15	5,09	7,76	0,94	18,36	28	6,98	12,70	—	—	1
Benzo[ <i>b</i> ]-fluoranthen	4,68	7,44	1,59	33,91	13	5,20	5,32	0,89	17,19	27	—	—	—	—	0
Benzo[ <i>k</i> ]-fluoranthen	3,48	6,66	1,95	56,16	14	2,64	5,53	0,38	14,37	26	3,83	4,33	1,93	50,48	2
Benzo[ <i>a</i> ]pyren	4,51	7,12	1,03	22,83	14	4,55	5,18	0,72	15,81	27	4,97	7,23	2,83	56,98	2
Benzo[ <i>ghi</i> ]-perylene	2,96	7,75	1,25	42,26	15	3,06	7,03	1,19	38,99	26	5,04	8,02	—	—	1
Dibenz[ <i>ah</i> ]-anthracen	0,94	11,53	0,50	53,21	15	0,85	9,12	0,35	40,88	22	1,27	22,70	0,85	67,39	2
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]-pyren	2,64	7,34	1,14	43,19	15	3,30	5,84	0,59	17,79	26	4,80	4,93	—	—	1
Tổng 16 PAH	63,76	4,24	11,95	18,74	14	64,39	3,31	14,61	22,69	27	89,58	2,01	12,62	14,09	2
$\bar{x}$ là trung bình các kết quả. $s$ là độ lệch chuẩn lặp lại. $CV_r$ là độ lệch chuẩn lặp lại tương đối. $s_R$ là độ lệch chuẩn tái lập. $CV_R$ là độ lệch chuẩn tái lập tương đối. $n$ là số phòng thí nghiệm.															

**Bảng B.4 – So sánh phương pháp phát hiện khác nhau trên hai mẫu đất sử dụng phương pháp A (GC-MS, HPLC và GC-FID)**

<b>Mức 2</b>															
	<b>GC-MS</b>					<b>HPLC</b>					<b>GC-FID</b> (Detector ion hóa ngọn lửa)				
	$\bar{x}$ mg/kg	CV <sub>r</sub> %	s <sub>R</sub> mg/kg	CV <sub>R</sub> %	n	$\bar{x}$ mg/kg	CV <sub>r</sub> %	s <sub>R</sub> mg/kg	CV <sub>R</sub> %	n	$\bar{x}$ mg/kg	CV <sub>r</sub> %	s <sub>R</sub> mg/kg	CV <sub>R</sub> %	n
Naphthalene	0,19	19,64	0,10	53,51	28	0,45	16,28	0,23	51,55	27	0,10	15,77	0,05	49,97	3
Acenaphthylene	0,81	8,86	0,39	48,18	28	0,47	10,78	0,45	94,48	21	0,45	8,99	0,36	80,48	6
Acenaphthene	0,70	9,05	0,28	39,51	28	0,62	10,11	0,30	47,83	36	0,50	8,89	0,22	44,46	8
Fluorene	0,63	11,04	0,26	40,62	27	0,56	13,35	0,23	40,80	41	0,52	14,27	0,11	20,70	6
Phenanthrene	4,57	7,82	1,37	29,95	26	4,80	8,14	1,38	28,68	46	3,79	9,03	0,62	16,32	8
Anthracene	1,87	9,19	0,77	41,40	29	1,65	10,10	0,74	44,98	48	1,56	12,73	0,61	39,36	8
Fluoranthene	10,71	6,79	2,85	26,63	28	10,86	6,34	3,19	29,35	44	7,62	9,03	2,15	28,17	8
Pyren	8,31	5,78	2,13	25,62	28	8,87	7,12	2,68	30,27	45	5,83	10,37	1,96	33,67	8
Benz[ <i>a</i> ]anthracen	5,26	6,54	1,37	26,13	26	4,63	7,54	1,15	24,89	46	3,39	11,69	1,33	39,16	8
Chrysen	5,00	7,26	0,89	17,81	27	4,43	8,40	1,34	30,34	48	3,26	9,78	1,30	39,91	7
Benzo[ <i>h</i> ]-fluoranthen	4,30	6,95	1,07	24,89	23	4,34	7,90	1,39	31,96	47	3,50	9,04	1,14	32,53	6
Benzo[ <i>h</i> ]-fluoranthen	3,16	5,52	1,50	47,51	27	2,30	7,71	1,00	43,43	48	2,07	11,14	0,65	31,63	7
Benzo[ <i>a</i> ]pyren	3,81	8,23	0,80	20,95	27	3,88	8,19	0,93	23,87	46	2,79	11,12	1,07	38,42	8
Benzo[ <i>ghi</i> ]-perylene	2,37	8,68	0,73	30,87	26	2,52	13,15	0,96	38,30	45	1,78	11,79	0,66	37,37	7
Dibenz[ <i>ah</i> ]-anthracen	0,93	10,85	0,40	43,28	26	1,05	11,13	0,72	68,16	45	0,53	21,61	0,26	49,67	7
Indeno[1,2,3- <i>c</i> ]-pyren	2,88	7,42	0,68	23,55	26	3,03	8,43	0,90	29,54	42	2,09	15,29	0,51	24,50	7
<b>Tổng 16 PAH</b>	<b>57,32</b>	<b>5,18</b>	<b>13,50</b>	<b>23,56</b>	<b>27</b>	<b>56,12</b>	<b>5,33</b>	<b>11,47</b>	<b>20,43</b>	<b>44</b>	<b>39,62</b>	<b>9,05</b>	<b>10,27</b>	<b>25,91</b>	<b>8</b>

$\bar{x}$  là trung bình các kết quả.  
 $s$  là độ lệch chuẩn lặp lại.  
 CV<sub>r</sub> là độ lệch chuẩn lặp lại tương đối.  
 $s_R$  là độ lệch chuẩn tái lập.  
 CV<sub>R</sub> là độ lệch chuẩn tái lập tương đối.  
 $n$  là số phòng thí nghiệm.

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] TCVN 6652 (ISO 13877), *Chất lượng đất – Xác định các hydrocacbon thơm đa nhân. Phương pháp sử dụng sắc ký lỏng cao áp*
  - [2] VDLUFA-Methodenhandbuch VII,1. Teillieferung, 1996: Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Böden, Klärschlämmen und Komposten
  - [3] **Handbuch Altlasten, Band 7, Teil 1, Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden 1998: Bestimmung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich**
  - [4] **BECKER, R., Bericht zum 2. BAM-Ringversuch "Altlasten". Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffen im Boden; Sediment/Elementverunreinigung. December 1997**
  - [5] **Leichtfuss, Riedwerke Groß Gerau, 1997**
-