

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 8061 : 2009

ISO 10382 : 2002

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT –
XÁC ĐỊNH HÓA CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT CLO HỮU CƠ
VÀ POLYCLORIN BIPHENYL – PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ
KHÍ VỚI DETECTOR BẮY ELECTRON**

Soil quality -

*Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls -
Gas-chromatographic method with electron capture detection*

HA NỘI 2009

Lời nói đầu

TCVN 8061 : 2009 thay thế TCVN 6124 : 1996 và TCVN 6132 : 1996.

TCVN 8061 : 2009 hoàn toàn tương đương với ISO 10382 : 2002.

TCVN 8061 : 2009 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.

Chất lượng đất – Xác định hóa chất bảo vệ thực vật clo hữu cơ và polychlorin biphenyl – Phương pháp sắc ký khí với detector bẫy electron

Soil quality –

*Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls –
Gas-chromatographic method with electron capture detection*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp định lượng bảy chất polychlorin biphenyl và mười bảy hóa chất bảo vệ thực vật clo hữu cơ trong đất.

Tiêu chuẩn này áp dụng cho tất cả các loại đất.

Dưới các điều kiện đã quy định trong tiêu chuẩn này, có thể đạt được giới hạn phát hiện từ 0.1 µg/kg đến 4 µg/kg (tính theo lượng đất khô).

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau 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 gốc 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 7538-1 (ISO 10381-1) Chất lượng đất – Lấy mẫu – Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu.

TCVN 7538-2 (ISO 10381-2) Chất lượng đất – Lấy mẫu – Phần 2: Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

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

ISO 14507 Soil quality – Pretreatment of samples for the determination of organic contaminants (Chất lượng đất – Xử lý sơ bộ mẫu để xác định các chất nhiễm bẩn hữu cơ)

3 Nguyên lý

Sau khi xử lý sơ bộ, mẫu đất thử được chiết bằng dung môi hydrocacbon.

Dịch chiết được cô đặc; Các hợp chất phân cực được loại bỏ bằng cách cho dịch chiết đã cô đặc đi qua một cột nhồi đầy oxit nhôm. Dung dịch rửa giải đã được cô đặc.

Lưu huỳnh nguyên tố được loại bỏ khỏi dịch chiết đã cô đặc, nếu cần, bằng cách xử lý với thuốc thử sunfit tetrabutylamoni.-

Dịch chiết này được phân tích bằng máy sắc ký khí. Các hợp chất khác nhau được tách riêng rẽ nhờ dùng cột mao quản với pha tĩnh phân cực yếu. Dùng detector bẫy electron (ECD) để phát hiện.

Polychlorin biphenyl (PCB) và hoá chất bảo vệ thực vật clo hữu cơ được phát hiện và định lượng bằng cách so sánh thời gian lưu tương đối và chiều cao pic tương đối (hoặc diện tích pic) đối với dung dịch bơm chuẩn được thêm vào, tương ứng với dung dịch ngoại chuẩn. Hiệu quả của qui trình phụ thuộc vào thành phần của đất được điều tra nghiên cứu. Qui trình mô tả không liên quan đến sự chiết không hoàn toàn do cấu trúc và thành phần của mẫu đất.

Giới hạn phát hiện phụ thuộc vào chất xác định, thiết bị sử dụng, chất lượng hoá chất sử dụng để chiết mẫu đất và làm sạch dịch chiết.

CHÚ THÍCH 1 Để khẳng định sự có mặt của các hợp chất đã phát hiện và nồng độ tìm được, cần phải nghiên cứu thêm. Có thể tiến hành khẳng định bằng cách lặp lại phân tích sắc ký khí dùng một cột phân cực khác và/hoặc dùng máy sắc ký khí/khối phổ (GC/MS).

CHÚ THÍCH 2 Các hợp chất clo hữu cơ khác không bay hơi, ví dụ một số clorobenzen, cũng có thể được nhận biết và định lượng bằng phương pháp này.

4 Thuốc thử

Tất cả các thuốc thử cần phải đạt loại tinh khiết phân tích. Độ tinh khiết của thuốc thử sử dụng nên được kiểm tra bằng cách xác định mẫu trắng như mô tả trong B.1.

4.1 Ête dầu mỏ, nhiệt độ sôi từ 40 °C đến 60 °C.

4.2 Axeton.

4.3 n-hexan.

4.4 Dietyl ete.

Dietyl ete có thể chứa các peroxit có khả năng oxy hóa một số chất xác định. Kiểm tra sự vắng mặt của peroxit, ví dụ bằng cách lắc với dung dịch KI 10 % mới được chuẩn bị (theo khối lượng)

4.5 Natri sunfat khan. đã được nung ít nhất 6 h trong $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, làm nguội đến khoảng $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong lò và sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng trong một bình hút ẩm có chứa magie peclorat hoặc chất hút ẩm thích hợp khác.

Natri sunfat khan nên được đậy kín cẩn thận.

4.6 Oxit nhôm, kiềm hoặc trung tính, với diện tích trên khối lượng $200\text{ m}^2/\text{g}$, hoạt độ Super I theo Brockmann.

4.7 Oxit nhôm, đã khử hoạt tính bằng 10 % nước.

Cho 10 g nước vào 90 g nhôm oxit (4.6). Lắc cho đến khi tất cả mảnh tan hoàn toàn để ổn định trong 16 h trước khi sử dụng và đậy kín, không để lọt không khí vào.

4.8 Silica gel, cỡ hạt khoảng $60\text{ }\mu\text{m}$ đến $200\text{ }\mu\text{m}$, đã khử hoạt tính bằng 5 % nước.

Sấy 95 g silica gel ít nhất 24 h trong lò tại $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sau đó để nguội trong bình hút ẩm và thêm 5 g nước. Lắc cho đến khi các mảnh biến mất. Để silicagel ổn định trong 16 h trước khi sử dụng và đậy kín, không để lọt không khí vào.

Đối với mỗi mẻ oxit nhôm hoặc silicagel, cách thức rửa giải cần phải được kiểm tra so với dung dịch chuẩn PCB và OCP. Nếu cần, phải điều chỉnh việc khử hoạt tính chất hấp phụ (xem 8.4).

4.9 Chất chuẩn

4.9.1 Polychlorit biphenyl

PCB-28: 2,4,4'-trichlorobiphenyl	số CAS ¹⁾ : 7012-37-5.
PCB-52: 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl	số CAS: 35693-99-3.
PCB-101: 2,2',4,4',5-pentachlorobiphenyl	số CAS: 37680-73-2.
PCB-118: 2,3',4,4',5- pentachlorobiphenyl	số CAS: 31508-00-6.
PCB-138: 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl	số CAS: 35065-28-2.
PCB-153: 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl	số CAS: 35065-27-1.
PCB-180: 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl	số CAS: 35065-29-3.

CHÚ THÍCH Các số 28, 52,... tương ứng với số thứ tự chlorobiphenyl theo nguyên tắc IUPAC về danh pháp hoá học của các hợp chất hữu cơ.

4.9.2 Hoá chất bảo vệ thực vật clo hữu cơ

Hexachlorobenzen (HCB)	số CAS: 118-74-1
------------------------	------------------

¹⁾ Số đăng ký hoá chất được sử dụng theo Chemical Abstracts Service.

TCVN 8061 : 2009

α -Hexachlorocyclohexan (α -HCH)	số CAS: 319-84-6
β -Hexachlorocyclohexan (β -HCH)	số CAS: 319-85-7
γ -Hexachlorocyclohexan (γ -HCH)	số CAS: 58-89-9
Aldrin	số CAS: 309-00-2
Dieldrin	số CAS: 60-57-1
Endrin	số CAS: 72-20-8
Heptaclo	số CAS: 76-44-8
Heptaclo epoxit (exo-, cis- hoặc a-isomer)	số CAS: 28044-83-9
Heptaclo epoxit (endo-, trans- hoặc b-isomer)	số CAS: 1024-57-3
α -Endosulfan	số CAS: 959-98-7
p,p'-DDE	số CAS: 72-55-9
o,p'-DDD	số CAS: 53-19-0
o,p'-DDT	số CAS: 309-00-2
p,p'-DDE	số CAS: 784-02-6
p,p'-DDD	số CAS: 72-54-8
o,p'-DDE	số CAS: 3424-82-6
p,p'-DDT	số CAS: 50-29-3

4.9.3 Chất bơm chuẩn

PCB-155: 2,2',4,4',6,6'-hexachlorobiphenyl số CAS: 33979-03-2

Chọn một chất bơm chuẩn thứ hai, không gây cản trở với chất phân tích, từ những chất sau:

PCB-143: 2,2',3,4,5,6'-hexachlorobiphenyl số CAS: 68194-15-0.

PCB-207: 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-nonachlorobiphenyl số CAS: 52663-79-3

Mirex số CAS: 2385-85-5.

4.10 Thuốc thử tetrabutylamoni (thuốc thử sunfit TBA)

Bảo hòa dung dịch tetrabutylamoni hydro sunfat có nồng độ $c[(C_4H_9)_4NHSC_2O_3] = 0,1 \text{ mol/l}$ trong một hỗn hợp có thể tích nước và 2-propanol bằng nhau bằng natri sunfit.

CHÚ THÍCH: Thông thường 25 g natri sunfit đủ dùng cho 100 ml dung dịch.

4.11 n-heptan.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Dụng cụ thủy tinh phòng thí nghiệm thông thường

Tất cả các dụng cụ thủy tinh được dùng nên được làm sạch kỹ, tốt hơn là làm sạch bằng máy theo qui trình làm sạch thông thường, sau đó súc rửa bằng axeton và súc rửa lại bằng ete dầu mỏ hoặc hexan.

5.2 Bình lấy mẫu thủy tinh, dung tích danh định 1 l, có nút ván và gioăng bằng polytetrafluoroeten (PTFE).

5.3 Máy lắc, Máy lắc ngang (200 đến 300 nhịp trên phút).

5.4 Bình cách thủy, có thể đun nóng đến 100 °C.

5.5 Phễu lắc, dung tích khoảng 2 l.

5.6 Bình nón, dung tích 500 ml.

5.7 Máy làm bay hơi, Kuderna Đan Mạch (xem Hình 1).

Các máy làm bay hơi khác, ví dụ máy cô quay, có thể được sử dụng nếu phù hợp.

5.8 Sợi thạch anh hoặc sợi thủy tinh silan hóa, được rửa với ete dầu mỏ hoặc hexan.

CẢNH BÁO Làm việc với sợi thạch anh sẽ có nguy cơ về sức khỏe do các bụi thạch anh mịn bay ra. Tránh hít phải các bụi này bằng cách dùng tủ hút và đeo mặt nạ phòng bụi.

5.9 Mảnh sỏi, các hạt thủy tinh hoặc sứ, đã rửa bằng ete dầu mỏ hoặc hexan.

5.10 Các ống nghiệm để hiệu chuẩn, với dung tích 15 ml và có nút bằng thủy tinh.

5.11 Ống sắc ký (xem Hình 2).

5.12 Máy sắc ký khí, được lắp một hệ thống bơm không phân biệt, cột mao quản và detector bẫy electron (ECD) dựa trên ^{63}Ni .

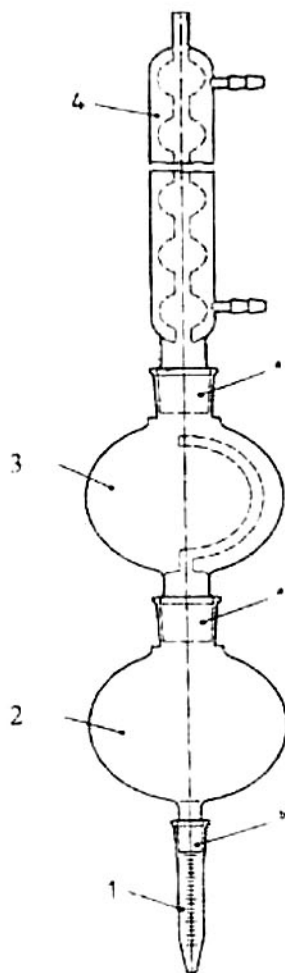
CHÚ THÍCH 1 Làm việc với các nguồn phóng xạ kín như các nguồn phóng xạ có trong ECD phải có giấy phép theo các qui định Quốc gia tương ứng.

CHÚ THÍCH 2 Máy sắc ký khí được trang bị hai detector và các phương tiện để nối hai cột mao quản với cùng hệ thống bơm mẫu là phù hợp nhất cho phân tích này; Với thiết bị như vậy, các phép phân tích chứng thực có thể được thực hiện cùng một lúc.

5.13 Cột mao quản, được làm bằng silica nóng chảy, với chiều dài 50 m và đường kính trong khoảng 0,25 mm được bọc bằng lớp nối polysiloxan

Các cột khác có thể cũng được dùng, mặc dù trong một số trường hợp có thể đạt được sự tách không theo ý muốn. Cột bọc với pha phân cực vừa phải, ví dụ CP-Sil 19, OV 1701, ... nên được sử dụng để khẳng định kết quả thu được.

CHÚ THÍCH Thời gian lưu của PCB và OCP trên cột mao quản bọc CP-Sil 8 và CP-Sil 10 được nêu trong Phụ lục A.

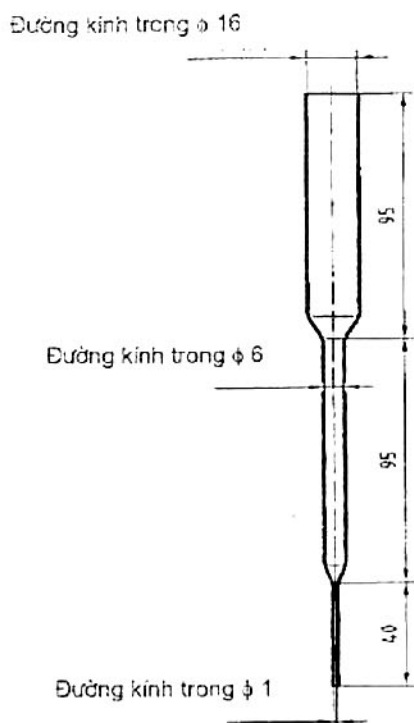


Chú giải

- 1 Ống chia độ, dung tích 15 ml * ISO 383 29/32
- 2 Bình chưng cất [†] ISO 383 14/23
- 3 Bình nhận chất chưng cất
- 4 Bình ngưng tụ

Tất cả các khớp nối phải phù hợp với ISO 383.

Hình 1 – Ví dụ về thiết bị bay hơi (Kuderna Đan Mạch)



Hình 2 – Ví dụ về ống sắc ký

6 Chuẩn bị dung dịch chuẩn PCB và OCP

Chuẩn bị dung dịch chuẩn đầu từng chất có nồng độ khối lượng khoảng 0,4 mg/l trong n-heptan bằng cách cân khoảng 10 mg mỗi chất chuẩn (4.9) chính xác đến 0,1 mg và hoà tan trong 25 ml n-heptan.

Kiểm tra độ tinh khiết của dung dịch chuẩn đầu qua sắc đồ khí của dung dịch có liên quan. Nên dùng một detector không đặc hiệu như detector ion hoá ngọn lửa (FID) hoặc detector dẫn nhiệt (TCD).

Kết hợp các lượng nhỏ (2 ml đến 10 ml) của dung dịch chuẩn đầu của từng chất thành dung dịch chuẩn hỗn hợp PCB và OCP bao gồm cả dung dịch bơm chuẩn (xem Phụ lục B). Việc sử dụng dung dịch này, chuẩn bị dung dịch chuẩn làm việc theo Phụ lục B bằng cách pha loãng.

Các hợp phần có mặt trong dung dịch chuẩn hỗn hợp phải được phân tách riêng biệt bằng các cột sắc ký khí đã dùng.

Bảo quản dung dịch chuẩn đầu và dung dịch chuẩn đã pha loãng ở nơi tối và nhiệt độ dưới 4 °C.

CHÚ THÍCH: Dung dịch này chỉ bền trong một năm, nếu sự bay hơi của dung môi là không đáng kể.

7 Lấy mẫu và bảo quản mẫu

7.1 Lấy mẫu

Lấy mẫu đất đại diện theo TCVN 7538-1 (ISO 10381-1) sử dụng thiết bị lấy mẫu theo TCVN 7538-2 (ISO 10381-2).

7.2 Bảo quản và xử lý sơ bộ

Các mẫu nên được xử lý sơ bộ càng sớm càng tốt. Bảo quản mẫu ở nơi tối nhiệt độ dưới 10 °C, nếu có thể thì bảo quản trong tủ lạnh. Đối với phép thử OCP, thời gian bảo quản đối với mẫu đất tươi không nên dài quá 7 ngày. Xác định hàm lượng chất khô trong đất tươi theo TCVN 4468. Nếu mẫu không đông nhất, nghiền mẫu để thu được mẫu thử đại diện. Việc nghiền mẫu cần làm đông lạnh sau khi sấy khô bằng hoá chất natri sulphat khan (4.5) theo ISO 14507.

Đối với mẫu khô, có thể chấp nhận bảo quản với khoảng thời gian dài hơn tại nhiệt độ phòng (khoảng một tháng), nếu được đậy kín.

8 Cách tiến hành

8.1 Mẫu trắng

Trước khi xử lý mẫu, thực hiện xác định mẫu trắng như mô tả từ 8.2 đến 8.5 sử dụng cùng một lượng thuốc thử được dùng để chiết, làm sạch và phân tích mẫu. Với các mẫu nghiền siêu lạnh, chuẩn bị mẫu trắng dùng 8 g natri sulphat (4.5) và 2 g bột talk, với tất cả các thuốc thử khác.

Nếu giá trị trắng cao bất thường, nghĩa là cao hơn 10 % giá trị thấp nhất của mẫu cần phân tích, cần tìm ra nguyên nhân thông qua việc kiểm tra từng bước của toàn bộ quy trình.

Đối với các phép đo tại giới hạn xác định, thậm chí thuốc thử phù hợp với các phân tích dư lượng có thể không đáp ứng chuẩn cứ này. Trong trường hợp này, mỗi loạt mẫu cần phải xác định mẫu trắng đầy đủ.

Giá trị thu được từ phân tích mẫu trắng cần phải nhỏ hơn giới hạn phát hiện đối với mỗi chất phân tích quan tâm.

8.2 Chiết và cô mẫu

8.2.1 Mẫu đông lạnh

Lấy 20 g mẫu đông lạnh cho vào bình nón (5.6). Cho thêm 50 ml axeton (4.2) vào mẫu thử và chiết bằng cách lắc kỹ trong 15 min trên máy lắc (5.3). Sau đó thêm 50 ml ete dầu mỏ (4.1) và lắc kỹ lại trong 15 min. Lặp lại bước chiết lần nữa với 50 ml ete dầu mỏ (4.1). Thu lấy dịch chiết vào bình tách có dung tích 2 lít và loại bỏ axeton bằng cách lắc hai lần với mỗi lần 500 ml nước. Làm khô dịch chiết bằng natri sulfat khan và chuyển dịch chiết đã làm khô vào bình ngưng tụ (5.7). Tráng natri sulphat ba lần bằng 10 ml ete dầu mỏ và gộp dung dịch rửa vào dịch chiết.

8.2.2 Mẫu đất tươi

Lấy 20 g mẫu đất tươi, cho vào bình nón (5.6). Cho thêm 50 ml axeton (4.2) vào mẫu thử và chiết bằng cách lắc kỹ trong 15 min trên thiết bị lắc (5.3). Sau đó thêm 50 ml ete dầu mỏ (4.1) và lắc kỹ lại trong 15 min. Lặp lại bước chiết lần nữa với 50 ml ete dầu mỏ (4.1).

Nếu hàm lượng nước của mẫu lớn hơn 25 %, cần tăng lượng axeton lên. Tỷ lệ axeton:nước phải ít nhất là 9:1. Tỷ lệ axeton:ete dầu mỏ phải giữ không đổi ở 1:2.

Thu lấy dịch chiết vào một cái phễu tách có dung tích 2 lít và loại bỏ axeton bằng cách lắc hai lần với 500 ml nước. Làm khô dịch chiết bằng natri sulfat khan và chuyển dịch chiết đã làm khô vào bình ngưng tụ (5.7). Tráng natri sulphat ba lần bằng 10 ml ete dầu mỏ và gộp dung dịch rửa vào dịch chiết.

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

8.2.3 Cô đặc

Cho mảnh sôi (5.9) vào dịch chiết và cô đặc dịch chiết đến còn khoảng 10 ml. Chuyển dịch chiết đã cô đặc vào ống nghiệm hiệu chuẩn (5.10) và cô đặc tiếp đến 1 ml dùng dòng nitơ thổi nhẹ đến nhiệt độ phòng.

CHÚ THÍCH Nhiệt độ quá cao và dòng nitơ quá mạnh có thể dẫn đến sự mất các PCB và OCP dễ bay hơi.

8.3 Làm sạch dịch chiết

Chuẩn bị cột hấp phụ bằng cách đặt một cái nút nhỏ làm từ sợi thạch anh (5.8) vào ống sắc ký (5.11) và nhồi, làm khô với 2,0 g \pm 0,1 g oxit nhôm (4.7).

Trước khi sử dụng, cách thức rửa giải cho mỗi dây cột oxit nhôm và thể tích dung dịch rửa giải cần dùng phải được kiểm chứng bằng dung dịch chuẩn PCB và OCP.

Dùng pipét, chuyển dịch chiết vào cột hấp phụ đã được nhồi và làm khô; rửa ống thử nghiệm hai lần bằng 1 ml ete dầu mỏ và chuyển dung dịch rửa vào cột bằng pipét cùng loại ngay khi mức chất lỏng chạm đến mặt trên của cột nhồi. Rửa giải dùng khoảng 20 ml ete dầu mỏ.

Chia dung dịch rửa giải thành hai phần bằng nhau và một phần lưu giữ cho phân tích dịch chiết được pha loãng sau này. Cô đặc phần còn lại bằng dòng nitơ thổi nhẹ, không cần đun nóng, tới thể tích cuối cùng khoảng 1 ml.

CHÚ THÍCH Cột dùng một lần có sẵn trên thị trường có thể được sử dụng nếu phù hợp.

Lưu huỳnh có trong dịch chiết PCB và OCP không phân cực có thể gây cản trở trong khi sắc ký. Nếu dư đoán là có lưu huỳnh (trường hợp này phần lớn xảy ra trong đất yếm khí) cần loại bỏ như sau:

TCVN 8061 : 2009

Thêm 2 ml thuốc thử sunfit TBA (4.10) vào 1 ml dịch chiết đã cô và lắc trong 1 min. Thêm 10 ml nước và lắc lại lần nữa trong 1 min. Phân tách pha hữu cơ khỏi nước bằng pipet Pasteur và thêm vài tinh thể natri sunfat khan để loại bỏ các vết nước còn lại.

CHÚ THÍCH 2 Các phương pháp khác để loại bỏ lưu huỳnh, ví dụ đông sinh nhiệt (xem Phụ lục D) có thể được sử dụng nếu phù hợp.

Nếu không yêu cầu làm sạch thêm, cho vào dịch chiết cuối cùng 10 µl dung dịch bơm chuẩn có nồng độ gấp 100 lần dung dịch bơm chuẩn có 1 mililit trong dung dịch chuẩn làm việc (4.9.3) nghĩa là tương đương với một mililit dung dịch chuẩn làm việc (xem Phụ lục B).

8.4 Tách PCB và OCP không phân cực ra khỏi một số OCP phân cực bằng sắc ký cột

Trong trường hợp mẫu rất phức tạp, việc phân tách bằng phân tích sắc ký khí có thể không hoàn toàn. Trong trường hợp này cần phân tách bằng cách sắc ký bổ sung sử dụng toàn bộ dịch chiết đã cô đặc.

Toàn bộ dịch chiết đã cô được phân tách bằng sắc ký cột silicagel (4.8) thành hai phần. Phần thứ nhất chứa PCB và OCP không phân cực (HCB, p,p'-DDT, heptaclo, aldrin và p,p'-DDT). Phần thứ hai chứa nhiều OCP phân cực hơn (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, dieldrin, endrin, o,p'-DDD và α -endosulfan). Kiểm tra cách thức rửa giải bằng dung dịch chuẩn PCB và OCP. Nếu các hợp chất nói ở trên phải xuất hiện ở phần thứ nhất mà lại xuất hiện trong phần thứ hai thì cần phải điều chỉnh hoạt tính silicagel bằng cách thêm nhiều nước hơn. Nếu các hợp chất nói ở trên phải xuất hiện ở phần thứ hai mà lại xuất hiện ở phần thứ nhất thì thêm ít nước hơn.

Tách dịch chiết như sau: đặt một cái nút nhỏ bằng sợi thạch anh vào ống sắc ký. Đậy nút và làm khô bằng (1.5 ± 0,1)g silicagel (4.8) và phủ 1 cm natri sunfat lên trên (4.5). Dùng pipet, chuyển dịch chiết đã cô đặc vào cột đã chuẩn bị và làm khô. Trang ống nghiệm hai lần, mỗi lần 1 ml hexan. Dùng cùng pipet chuyển dung dịch trắng vào cột ngay khi mức chất lỏng chạm tới đường rìa trên của cột nhỏ. Rửa giải bằng cách lần lượt thêm vào cột 25 ml hexan (phần 1) và 25 ml hỗn hợp hexan và ete dietyl (tỉ lệ thể tích 75:25) (phần 2).

CHÚ THÍCH Cột dùng một lần có sẵn trên thị trường có thể được sử dụng nếu phù hợp.

Chia mỗi phần dung dịch rửa giải thành hai phần bằng nhau, và đối với từng phần dung dịch rửa giải lưu giữ lại một phần cho các phân tích nhắc lại khi pha loãng dịch chiết. Làm bay hơi hai phần riêng biệt trong ống nghiệm có dung tích 1 ml.

Nếu không yêu cầu làm sạch thêm, cho vào dịch chiết cuối cùng 10 µl dung dịch bơm chuẩn có nồng độ gấp 100 lần dung dịch bơm chuẩn có 1 mililit trong dung dịch chuẩn làm việc (4.9.3) nghĩa là tương đương với một mililit dung dịch chuẩn làm việc (xem Phụ lục B).

8.5 Phân tích sắc ký khí

8.5.1 Tối ưu hoá sắc ký khí

Tối ưu hoá thiết bị sắc ký khí (5.12) sao cho đạt được sự phân tách là tối ưu. Số đĩa và hệ số khả năng đối với thành phần PCB-138 nên lớn hơn 6×10^4 và 6 tương ứng tại 220 °C. Pic sắc ký của PCB-28 và PCB-31 nên được phân giải một cách đầy đủ (độ phân giải ít nhất 0,5) để tích phân pic PCB-28.

Việc cài đặt sau đây có thể được sử dụng để bắt đầu tối ưu hoá thiết bị sắc ký khí:

Nhiệt độ bơm (chỉ áp dụng với bơm tiêm không tách)	210 °C
Nhiệt độ lò	80 °C trong 4 min; 4 °C/min tới 300 °C
Nhiệt độ detector	300 °C
Khí mang	Heli
Dòng khí	20 cm/s tới 30 cm/s

8.5.2 Hiệu chuẩn

8.5.2.1 Khái quát

Hai loại hiệu chuẩn được phân biệt: hiệu chuẩn lần đầu (8.5.2.2) và hiệu chuẩn hàng ngày (kiểm tra tính đúng của hiệu chuẩn lần đầu); Hiệu chuẩn hàng ngày được gọi là hiệu chuẩn lại (8.5.2.3).

Hiệu chuẩn lần đầu phục vụ cho việc thiết lập khoảng làm việc tuyến tính của đường chuẩn. Hiệu chuẩn này được thực hiện khi phương pháp được sử dụng cho lần đầu và sau khi bảo dưỡng và/hoặc sửa chữa thiết bị.

Hiệu chuẩn lại kiểm tra tính đúng của khoảng làm việc tuyến tính của đường chuẩn lần đầu và được thực hiện trước mỗi loạt mẫu.

CHÚ THÍCH Phương pháp hiệu chuẩn không tuyến tính cũng được cho phép, miễn là chúng đúng.

8.5.2.2 Hiệu chuẩn lần đầu

Lập sắc đồ một dãy của ít nhất năm dung dịch chuẩn với nồng độ cách đều nhau như trình bày ở Phụ lục B, kể cả mẫu trắng dung môi (xem Phụ lục B). Nhận dạng các pic bằng cách tham khảo Phụ lục A và nếu cần có thể sử dụng sắc đồ của từng hợp chất. Chuẩn bị sắc đồ chuẩn cho từng hợp chất.

Nói chung, nên sử dụng chiều cao của pic thay cho diện tích pic.

Tính toán bằng phép hồi qui tuyến tính của đường thẳng đối với toàn bộ khoảng dung dịch hiệu chuẩn. Nếu góc toa độ nằm trong khoảng 95 % giới hạn tin cậy của đường tính toán, tính toán lại bằng phép hồi qui tuyến tính của đường đi qua gốc toa độ. Đường này được gọi là đường chuẩn lần đầu.

TCVN 8061 : 2009

Nếu gốc tọa độ không rơi trong khoảng 95 % giới hạn tin cậy, bỏ qua nồng độ cao nhất và lập lại tính toán.

Xác định độ lệch giữa giá trị đo được và đường chuẩn ban đầu. Khi độ lệch đối với nồng độ cao nhất nhỏ hơn 5 %, thì độ tuyến tính nằm trong toàn bộ khoảng. Nếu độ lệch này lớn hơn 5 %, giảm khoảng bằng cách bỏ đi giá trị nồng độ cao nhất.

Lựa chọn dung dịch hiệu chuẩn chuẩn làm việc với nồng độ gần nhất với điểm giữa của khoảng tuyến tính. Nếu khoảng của mẫu là nhỏ hơn khoảng tuyến tính tìm thấy, có thể cho phép chọn dung dịch chuẩn làm việc với nồng độ nhỏ hơn, tương ứng với điểm giữa của khoảng nồng độ của mẫu.

8.5.2.3 Hiệu chuẩn lại

Trước mỗi loạt mẫu, kiểm chứng tính đúng của đường chuẩn đầu như sau

Bơm ít nhất hai dung dịch tiêu chuẩn chuẩn với nồng độ bằng $20\% \pm 10\%$ và $80\% \pm 10\%$ của khoảng thiết lập tuyến tính và tính toán đường thẳng từ các phép đo này. Nếu đường thẳng nằm trong khoảng 95 % giới hạn tin cậy của đường chuẩn ban đầu, thì đường chuẩn ban đầu được cho là có giá trị/đúng. Nếu không, phải thiết lập đường chuẩn mới theo 8.5.2.2.

Sau khi thiết lập tính đúng của đường chuẩn ban đầu, tiến hành như sau:

Ghi sắc đồ của dung dịch chuẩn làm việc. Xác định dựa trên sắc đồ này thời gian lưu tương đối của tất cả PCB và OCP tương ứng với dung dịch bơm chuẩn, như sau

Thời gian lưu tương đối t_{RRX} của hợp chất X tương ứng với dung dịch bơm chuẩn PCB-155 được định nghĩa như sau:

$$t_{RRX} = \frac{t_{ARX}}{t_{ARPCB-155}} \quad (1)$$

Trong đó

t_{ARX} là thời gian lưu tuyệt đối của hợp chất X;

$t_{ARPCB-155}$ là thời gian lưu tuyệt đối của dung dịch bơm chuẩn PCB-155

Tiếp theo xác định tất cả tín hiệu đáp trả tương đối của PCB và OCP tương ứng với dung dịch bơm chuẩn PCB-155, như sau:

Tín hiệu đáp trả tương đối r_{relX} của hợp chất X tương ứng với dung dịch bơm chuẩn PCB-155 được tính như sau

$$r_{relX} = \frac{I_X}{I_{PCB-155}} \cdot \frac{C_{PCB-155}}{C_X} \quad (2)$$

Trong đó

- r_x là tín hiệu đáp trả của hợp chất X;
- $r_{PCB-155}$ là tín hiệu đáp trả của dung dịch bơm chuẩn PCB-155;
- c_x là nồng độ của hợp chất X;
- $c_{PCB-155}$ là nồng độ của dung dịch bơm chuẩn PCB-155.

8.5.3 Đo

Đo sắc đồ khí của dịch chiết thu được theo 8.4. Thông qua thời gian lưu tuyệt đối, phân biệt pic của chất nội chuẩn. Đối với các pic phù hợp trong sắc đồ, xác định thời gian lưu tương đối so với cả dung dịch bơm chuẩn. Xác định tên hợp chất nếu thời gian lưu tương đối sai khác với thời gian lưu tương đối thu được ở 8.5.2 dưới mức 0,2 %.

Khẳng định sự có mặt của mọi hợp chất xác định bằng cách lặp lại phân tích sắc ký khí từ 8.5.1, sử dụng một cột có pha phân cực trung bình (5, 13) hoặc sử dụng GC/MS.

8.5.4 Tính toán

8.5.4.1 Nguyên tắc

Định lượng PCB và OCP bằng cách sử dụng một dung dịch bơm chuẩn được thêm vào dịch chiết. Sai sót có thể xuất hiện khi pic của chất cản trở xuất hiện tại cùng một vị trí trong sắc đồ như dung dịch bơm chuẩn. Do vậy, hai dung dịch bơm chuẩn được đưa vào dung dịch chiết để xác định có hay không chất cản trở. Điều này phụ thuộc vào đặc tính tách của cột mao quản đã dùng, do vậy phải lựa chọn dung dịch bơm chuẩn phù hợp. Một dung dịch bơm chuẩn có thể chỉ được dùng nếu thời gian lưu trên cả hai cột không gây nhiễu đối với thời gian lưu của một trong những chất cần phân tích.

Việc có hay không có các chất cản trở được đo bằng tín hiệu đáp trả của dung dịch bơm chuẩn. Khi không có chất cản trở trong dịch chiết, tỉ số giữa tín hiệu đáp trả của dung dịch bơm chuẩn trong dịch chiết bằng với tỉ số trong dung dịch chuẩn. Thương số của hai tỉ số này được gọi là tỉ số tín hiệu đáp trả tương đương, R_{rel} . Khi không có chất cản trở trong dịch chiết, giá trị của R_{rel} về nguyên tắc là 1,00. Trong tiêu chuẩn này, khi $R_{rel} = 1,00 \pm 0,05$ thì coi như không có chất cản trở trong dịch chiết.

Khi giá trị R_{rel} lệch khỏi mức $1,00 \pm 0,05$, với giả thiết rằng tốc độ phản ứng của một trong những dung dịch bơm chuẩn bị ảnh hưởng do chất cản trở có mặt trong dịch chiết. Trong trường hợp này, chất xác định được định lượng bằng cách dùng dung dịch bơm chuẩn không pha trộn. Trong thực tế, điều này có thể thực hiện được bằng cách định lượng tất cả dịch chiết tương ứng với cùng dung dịch bơm chuẩn bằng cách tính toán giá trị R_{rel} của tất cả dịch chiết. Chỉ trong những trường hợp mà $R_{rel} > 1,05$, thì tốc độ phản ứng của dung dịch bơm chuẩn được chọn bị ảnh hưởng bởi chất cản trở. Trong những trường hợp như vậy, việc xác định đối với chất chuẩn khác có thể được tiến hành bằng phép tính nhân hàm lượng tính toán được với giá trị R_{rel} của dịch chiết cần phân tích.

Đối với những chất cản trở có cùng vị trí trên sắc đồ của dung dịch bơm chuẩn thì phải kiểm tra có hay không có chất cản trở. Việc không có chất cản trở tại các vị trí của PCB và OCP trên sắc đồ được xác định bằng cách kiểm tra xác nhận sự có mặt của hợp chất phát hiện (8.4). Với giả thiết rằng không có chất cản trở xuất hiện tại vị trí của PCB và OCP trên sắc đồ nếu kiểm tra hoặc thử nghiệm xác nhận cho thấy kết quả nằm trong khoảng 10 % giá trị ban đầu.

Nếu kết quả thử nghiệm xác nhận cho hàm lượng thấp hơn 10 % giá trị ban đầu, thì hàm lượng dự đoán trước bị ảnh hưởng bởi một chất cản trở và trong trường hợp đó hàm lượng thấp hơn được xem như là giá trị đúng hơn.

8.5.4.2 Qui trình tính toán

Định lượng PCB và OCP tương ứng với dung dịch bơm tiêu chuẩn như sau.

Kiểm định tính đúng của tốc độ phản ứng của dung dịch bơm chuẩn như sau:

Tính toán tỉ số tín hiệu đáp trả tương đối R_{rel} đối với dung dịch tiêu chuẩn PCB và OCP, theo công thức sau:

$$R_{rel} = \frac{r_{e,155}}{r_{e,2}} \cdot \frac{r_{s,2}}{r_{s,155}} \quad (3)$$

Trong đó

R_{rel} là tỉ số tín hiệu đáp trả tương đối;

$r_{e,155}$ là tín hiệu đáp trả của PCB-155 trong dịch chiết;

$r_{e,2}$ là tín hiệu đáp trả của dung dịch bơm chuẩn thứ hai đã chọn trong dịch chiết;

$r_{s,2}$ là tín hiệu đáp trả của dung dịch bơm chuẩn thứ hai đã chọn trong dung dịch chuẩn làm việc.

Giá trị lý thuyết của tỉ số tín hiệu đáp trả tương đối R_{rel} là 1,00. Nếu $R_{rel} = 1,00 \pm 0,05$, coi như dung dịch bơm chuẩn được định lượng chính xác và lấy giá trị bằng 1,00 đối với R_{rel} trong công thức dưới đây. Nếu $R_{rel} < 0,95$ hoặc $R_{rel} > 1,05$, quá trình sắc đồ phải được kiểm tra mức độ chính xác định lượng cho cả hai dung dịch bơm chuẩn. Chú ý đến hình dạng pic và độ rộng pic. Nếu việc định lượng được thực hiện đúng thì không cần hiệu chỉnh đối với $R_{rel} < 0,95$ ($R_{rel} = 1,00$), nhưng phải hiệu chỉnh đối với $R_{rel} > 1,05$ (R_{rel} = giá trị đã tính được) khi tính toán hàm lượng.

Định lượng các hợp chất xác định so với dung dịch bơm chuẩn PCB-155 theo cách sau:

$$\rho_{m,i} = \frac{r_{e,i}}{r_{e,155}} \cdot \frac{m_{s,155}}{r_{rel,i,155}} \cdot \frac{2f_i}{m_s \cdot \rho_s} \cdot R_{rel} \quad (4)$$

Trong đó

$\rho_{m,i}$ là phần khối lượng tìm thấy của từng PCB hoặc OCP trong mẫu, tính bằng microgam trên kilogram ($\mu\text{g}/\text{kg}$) tính theo hàm lượng chất khô;

$r_{e,i}$ là tín hiệu đáp trả của PCB hoặc OCP trong dịch chiết;

$r_{e,155}$ là tín hiệu đáp trả của dung dịch bơm tiêu chuẩn PCB-155 trong dịch chiết;

$m_{e,155}$ là khối lượng của dung dịch bơm tiêu chuẩn PCB-155 trong dịch chiết, tính bằng nanogam.

$r_{rel,155}$ là tín hiệu đáp trả tương đối của PCB hoặc OCP so với PCB-155 trong dung dịch tiêu chuẩn;

f_i là hệ số thêm vào theo ISO 14507;

m_i là khối lượng mẫu phân tích được dùng để tính toán, tính bằng gam;

ρ_d là phần khối lượng của chất khô trong mẫu đất tươi, được xác định bằng cách sấy ở 105°C theo TCVN 6648 (ISO 11465), tính bằng kilogram trên kilogram;

R_{rel} là tín hiệu đáp trả tương đương (xem 8.5.4).

Nếu phần khối lượng của một hoặc nhiều PCB hoặc OCP tìm thấy vượt quá giới hạn trên của vùng tuyến tính trên sắc đồ đối với hợp chất xác định, thì khi phân tích dịch chiết nên được pha loãng. Vì vậy, phải sử dụng phần dung dịch rửa giải riêng theo 8.3. Pha loãng phần dịch chiết, tới khi hàm lượng nằm trong vùng tuyến tính. Theo đoạn cuối của 8.4 "nếu không yêu cầu làm sạch thêm...", thì cho thêm dung dịch bơm chuẩn và lặp lại phân tích từ 8.5.

CHÚ THÍCH Để phương pháp tính toán được chấp nhận, cần xem xét hệ số pha loãng trong khi tính toán.

Làm tròn kết quả theo như bảng 1.

Bảng 1 – Làm tròn kết quả

Phần khối lượng $\mu\text{g}/\text{kg}$	Làm tròn đến $\mu\text{g}/\text{kg}$
>1 đến <100	1
≥ 100 đến <1000	10

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm nên gồm ít nhất các dữ liệu sau:

- Thông tin yêu cầu để nhận dạng mẫu;
- Viên dẫn tiêu chuẩn nay;

TCVN 8061 : 2009

- c) Cột sử dụng và điều kiện sắc ký khí;
- d) Phần khối lượng của từng PCB hoặc OCP, tính bằng microgam trên kilogam, theo chất khô, làm tròn theo bảng trên;
- e) Mọi chi tiết không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc coi như tùy chọn cũng như mọi yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả.

10 Độ chính xác

Phụ lục C trình bày kết quả phép thử liên phòng thí nghiệm để đánh giá Tiêu chuẩn quốc gia của Đan mạch NEN 5734, là cùng một phương pháp như tiêu chuẩn này. Năm mẫu đất khác nhau do sáu đến mười phòng thí nghiệm nghiên cứu khảo sát. Kết quả trình bày là độ lệch chuẩn tương đối (rsd) của độ tái lập và giá trị trung bình của hàm lượng có trong mẫu.

Phụ lục A
(tham khảo)

**Bảng thời gian lưu của polychlorin biphenyl và hoá chất bảo vệ thực vật clo hữu cơ
đối với hai cột mao quản khác nhau**

Bảng A.1 – Thời gian lưu trên cột

Thành phần	Thời gian lưu phút	
	Cột A*	Cột B ^o
1,3,5-triclobenzen	12,67	12,16
1,2,4-triclobenzen	13,75	13,59
1,2,3-triclobenzen	14,81	14,69
1,2,3,5-tetraclobenzen	18,25	17,35
1,2,4,5-tetraclobenzen	18,25	17,35
1,2,3,4-tetraclobenzen	19,82	19,34
Pentaclobenzen	24,19	23,12
Hexaclobenzen	29,50	28,38
α -HCH	29,01	30,36
β -HCH	30,22	35,41
γ -HCH	30,63	32,29
Andrin	35,75	34,82
Diendrin	40,40	40,76
Isodrin	37,00	36,53
Endrin	41,57	41,86
Telodrin	36,38	35,93
Heptaclobenzen	34,13	33,55
Heptacloxyt (<i>trans</i> -)	37,60	37,90
Heptacloxyt (<i>cis</i> -)		
α -Endosulfan	39,12	39,01
α,p -DDD	40,55	41,33
p,p' -DDD	42,27	43,92
α,p -DDE	38,58	38,36
p,p' -DDE	40,05	39,87
α,p' -DDT	42,56	42,28
p,p' -DDT	44,54	45,19
PCB-28	33,32	32,98
PCB-52	34,85	34,54
PCB-101	38,71	38,27
PCB-118	41,89	41,61
PCB-138	45,00	44,54
PCB-153	43,18	42,49
PCB-180	50,41	49,47

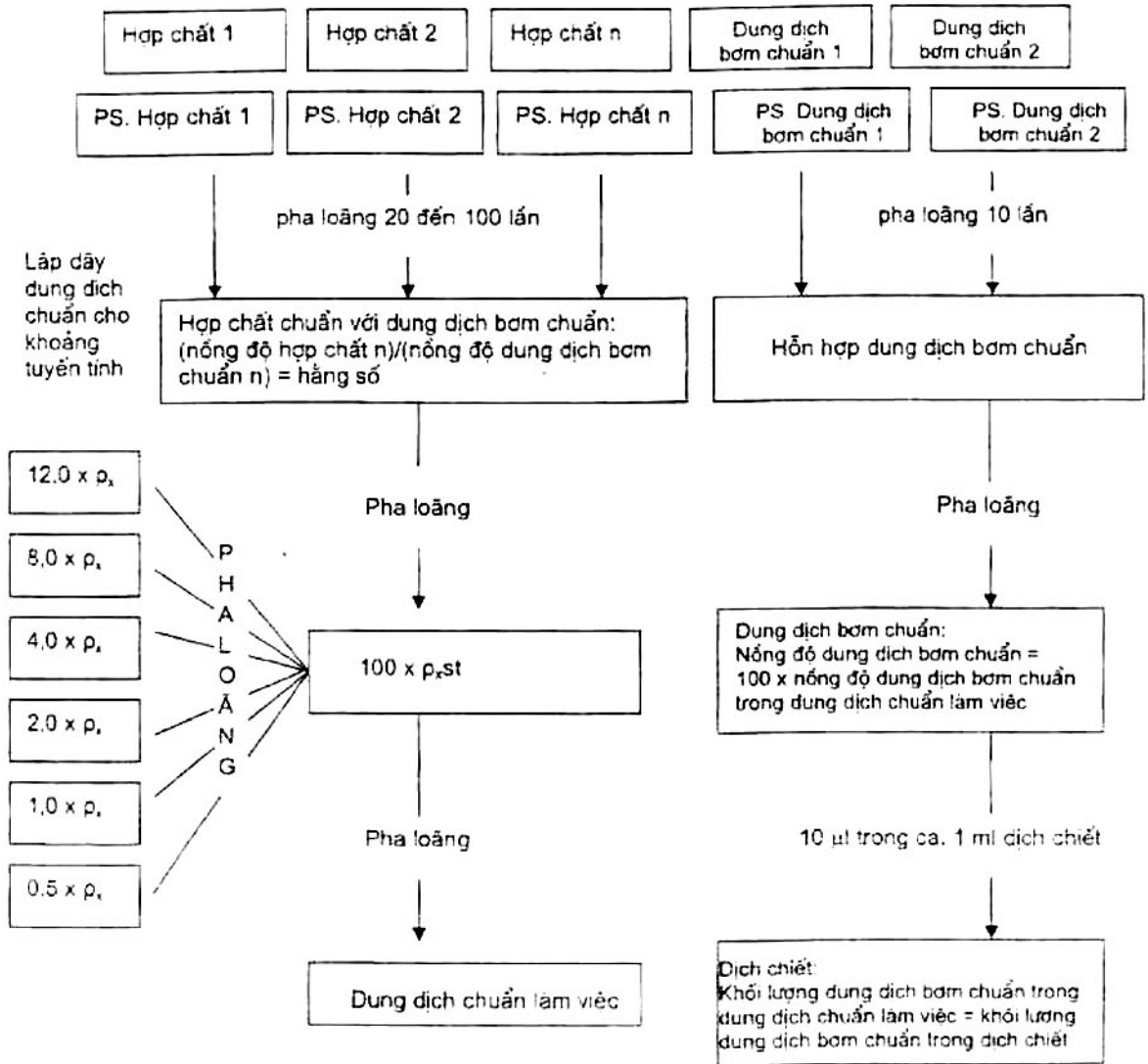
CHÚ THÍCH: Phụ thuộc vào cột sử dụng, có thể cùng rửa giải PCB với cùng loại khác. Đối với thông tin về cùng rửa giải, tham khảo qui định kỹ thuật về cột hoặc qui trình cột.

* 50 m CP-Sil 8, radi 0,22 mm; lớp màng 0,12 μ m.

^o 50 m CP-Sil 19, radi 0,22 mm; lớp màng 0,12 μ m.

Phụ lục B
(tham khảo)

Sơ đồ chuẩn bị dung dịch chuẩn kể cả dung dịch bơm chuẩn



Dùng ρ_x tại 10 μ g/l đầu tiên
Hợp chất n là một trong dung dịch chuẩn 4.9.1 và 4.9.2
Dung dịch bơm chuẩn n là một trong dung dịch bơm chuẩn 4.9.3
PS là dung dịch chuẩn đầu tủng chất đậm đặc (điều 5)

Phụ lục C
(tham khảo)

Kết quả phép thử liên phòng thí nghiệm được tiến hành ở Hà Lan

Bảng C.1 – Kết quả phép thử liên phòng thí nghiệm được tiến hành ở Hà Lan

Thành phần	Giới hạn phát hiện, đất (mg/kg) ρ_d	Giới hạn phát hiện, trám tích (mg/kg) ρ_d	Độ lặp lại, đất $r, \%$	Độ lặp lại, trám tích $r, \%$
PCB				
PCB-28	1,0	1,5	10	10
PCB-52	1,7	1,0	9	9
PCB-101	0,5	0,4	8	7
PCB-118	0,5	0,5	5	10
PCB-138	3,1	0,3	6	4
PCB-153	0,8	0,2	5	10
PCB-180	0,4	0,3	5	5
OCP				
Aldrin	0,2	0,5	13	8
Dieldrin	0,3	0,2	9	9
Endrin	0,4	0,3	8	14
2,4'-DDT/4,4'-DDT	0,4/4,4	0,3/0,2	7/9	3/4
2,4'-DDD/4,4'-DDT	0,3/0,4	0,14/0,15	7/5	9/6
2,4'-DDE/4,4'-DDE	0,3/0,8	0,13/0,10	10/5	11/12
α -Endosulfan	0,1	0,39	12	7
α -HCH	0,1	0,23	14	12
β -HCH	0,3	0,24	8	12
γ -HCH (lindan)	0,2	0,24	13	11
Heptaclo	0,3	0,51	12	13
Trans-heptacloxyt	0,2	0,3	9	7
Trans/cis-clodan	0,3/0,3	0,3/0,2	9/9	12/10
Hexaclobutadien	0,2	0,7	27	22
Triclobenzen	1,6	0,6	7	27
Tetraclobenzen	0,7	0,8	13	10
Pentaclobenzen	0,3	0,5	12	10
Hexaclobenzen	0,4	0,5	11	7

Bảng C.2 – Kết quả phép thử liên phòng thí nghiệm được tiến hành ở Hà Lan

Thành phần	Chất nền									
	Đất sét SC101		Than bùn SP111		Cát SS155		Trám tích WC 102		Trám tích WC 106	
PCB	rsd ^a	$\frac{-b}{w}$	rsd ^a	$\frac{-b}{w}$	rsd ^a	$\frac{-b}{w}$	rsd ^a	$\frac{-b}{w}$	rsd ^a	$\frac{-b}{w}$
PCB-28	29	3			89	490	59	62	130	64
PCB-52	59	3			61	370	54	37	104	110
PCB-101	27	5			103	700	52	47	52	29
PCB-118	29	4			46	490	47	34		
PCB-138	40	7			23	610	66	41		
PCB-153	27	8			40	480	47	50	142	110
PCB-180	20	5			79	260	57	24	93	30
OCP										
Aldrin			34	110	146	23 000			58	3 100
Dieldrin			49	67	64	12 000			73	6 100
Endrin			49	13	43	1 800			65	550
DDT	49	53	78	690	106	13 000	47	26	80	23 000
DDD	49	13	81	110	72	12 000	117	19	51	11 000
DDE	29	120	42	81	84	12 000	66	16	85	4 400
α -endosulfan			23		56	3 500			61	5 500
α -HCH			74	8	28	390			47	7
β -HCH			49	14	66	2 300			52	530
γ -HCH (lindan)			43	7	29	860			66	32
Heptaclo			76	2	125	580			71	130
Heptacloepoxyt					77	620			67	35
Clodan										
Hexaclobutadien										
Clobenzen										
Triclobenzen										
Tetraclobenzen										
Pentaclobenzen							65	7		
Hexaclobenzen							60	14		
^a Độ lệch chuẩn tương đối (%)										
^b Phần khối lượng trung bình [($\mu\text{g}/\text{kg}$), (n=3)]										

Bảng C.3 – Kết quả phép thử liên phòng thí nghiệm được tiến hành ở Hà Lan

Hợp chất	Số phòng thí nghiệm	r^1 %	R^2 %
Đất sét			
PCB	10	4 đến 10	20 đến 60
OCB	10	4 đến 13	30 đến 50
Clobenzen	10	10 đến 15	-
Than bùn			
PCB	9	-	-
OCB	9	-	25 đến 80
Clobenzen	9	-	-
Cát			
PCB	10	-	25 đến 100
OCB	10	-	30 đến 150
Clobenzen	10	-	-
Trầm tích			
PCB	10	-	50 đến 65
OCB	10	-	50 đến 120
Clobenzen	10	-	60 đến 65
Trầm tích			
PCB	10	4 đến 10	50 đến 140
OCB	10	4 đến 15	45 đến 85
Clobenzen	10	5 đến 15	-
¹ Chênh lệch hệ số độ lặp lại			
² Chênh lệch hệ số độ tái lập			

Phụ lục D
(tham khảo)

Làm sạch để loại bỏ lưu huỳnh nguyên tố và một số hợp chất lưu huỳnh hữu cơ khác

D.1 Thuốc thử

D.1.1 Đồng (II) sunfat ngậm năm nước. $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

D.1.2 Axit clohydric, HCl, $c = 2 \text{ mol/l}$.

D.1.3 Kẽm dạng hạt, cỡ hạt 0,3 mm đến 1,4 mm.

D.1.4 Dung dịch thuốc tẩy anion dạng nước, ví dụ 35 % nồng độ khối lượng n-dodecan-1-sulfonic axit, muối natri, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$.

CHÚ THÍCH Các thuốc tẩy rửa khác có sẵn trên thị trường có thể phù hợp.

D.1.5 Nước đã được loại oxy.

D.1.6 Axeton

D.1.7 Hexan.

D.2 Qui trình chuẩn bị đồng sinh nhiệt

CẢNH BÁO Đồng sinh nhiệt tự bắt lửa. Cần để phòng.

Hoà tan 45 g đồng (II) sunfat ngậm năm nước (D.1.1) trong 480 ml nước có chứa 20 ml axit clohydric (D.1.2) vào một bình 1000 ml.

Lấy 15 g hạt kẽm (D.1.3), cho thêm 25 ml nước và một giọt dung dịch thuốc tẩy anion (D.1.4) vào một bình 1000 ml khác.

Khuấy nhanh bằng que khuấy từ để tạo dạng sệt. Trong lúc khuấy nhanh, cẩn thận cho thêm từng giọt dung dịch đồng (II) sunfat dùng que khuấy tĩnh.

Hydro được giải phóng và đồng sinh nhiệt thứ cấp được kết tủa (kết tủa màu đỏ).

Tiếp tục khuấy cho đến khi hydro giải phóng gần như ngừng. Sau đó để cho đồng kết tủa lắng. Cẩn thận gạn nước lớp trên và rửa sản phẩm bằng nước đã khử oxy (D.1.5) ba lần để loại trừ lượng muối dư.

Cẩn thận thay nước bằng 250 ml axeton (D.1.6) (trong khi liên tục khuấy hỗn hợp). Lặp lại thao tác này hơn hai lần để đảm bảo loại bỏ được nước.

Lặp lại qui trình trên ba lần bằng 250 ml hexan (D.1.7), để đảm bảo loại trừ hết axeton.

Chuyển cẩn thận đồng với hexan vào bình Erlenmeyer và lưu giữ trong hexan. Đây bình để tránh không khí lọt vào và lưu giữ ở nhiệt độ từ 2 °C đến 8 °C trong tủ lạnh chống nổ.

Thời hạn sử dụng của đồng sinh nhiệt chỉ là hai tháng, sau đó hiệu quả làm sạch của đồng sẽ giảm. Đồng sẽ chuyển màu, hiệu ứng làm sạch giảm.

D.3 Làm sạch sử dụng đồng sinh nhiệt

Cho thêm 1 ml đến 2 ml dịch chiết (trong ete dầu mỏ có điểm sôi nằm trong khoảng từ 40 °C đến 60 °C) vào ống ly tâm. Cho thêm 100 mg bột đồng sinh nhiệt được chuẩn bị theo qui trình ở trên. Quay ly tâm ống nghiệm trong ít nhất 5 min với khoảng 3500 r/min (đảm bảo rằng không có độ đục nhìn thấy). Loại bỏ dịch chiết nếu cần, làm sạch thêm dùng sắc ký cột.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] ISO 383, Dụng cụ thủy tinh phòng thí nghiệm
 - [2] DIN 38407-3, Standard method for the determination of water, waste water and sludge – Jointly determinable substances (Group F) – Part 3: Determination of polychlorinated biphenyls (F3).
-