

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 7876 : 2008

Xuất bản lần 1

**NƯỚC –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG THUỐC TRỪ SÂU CLO HỮU CƠ –
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ CHIẾT LỎNG-LỎNG**

*Water – Determination of organochlorine pesticides content –
Liquid-liquid extraction gas chromatographic method*

HÀ NỘI - 2008

Lời nói đầu

TCVN 7876 : 2008 được xây dựng trên cơ sở SMEWW "Standard methods for the examination of water and wastewater 6630 B Organochlorine pesticides – Liquid-liquid extraction gas chromatographic method".

TCVN 7876 : 2008 do Tiểu Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC47/SC2 Hoá học – Phương pháp thử biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Nước – Xác định hàm lượng thuốc trừ sâu clo hữu cơ – Phương pháp sắc ký khí chiết lỏng-lỏng

*Water – Determination of organochlorine pesticides content –
Liquid-liquid extraction gas chromatographic method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng từng loại thuốc trừ sâu clo hữu cơ trong nước bằng phương pháp sắc ký khí chiết lỏng-lỏng.

Tiêu chuẩn này phù hợp với việc xác định hàm lượng các hợp chất sau: BHC, lindane (γ -BHC), heptaclo, aldrin, heptaclo epoxit, dieldrin, endrin, captan, DDE, DDD, DDT, methoxyclo, endosulfan, dicloran, mirex và pentacloronitrobenzen. Ngoài họ cơ clo, phương pháp này còn xác định được strobilan, toxaphen, clodan (kỹ thuật) và các chất khác bằng sắc ký khí sử dụng cột nhồi hoặc cột mao quản.

Tiêu chuẩn này cũng có thể áp dụng để xác định trifluralin và các hợp chất thuốc trừ sâu phospho hữu cơ khác như parathion, metylparathion và malathion có độ nhạy với detector bẫy electron (ECD). Tuy nhiên, tính hiệu dụng của phương pháp này khi xác định các hợp chất thuốc trừ sâu phospho hữu cơ hoặc thuốc trừ sâu đặc biệt khác phải được kiểm tra trước khi phân tích mẫu.

2 Nguyên tắc

Trong quy trình này, thuốc trừ sâu được chiết bằng dung môi hỗn hợp, dietyl ete/hexan hoặc metylen clorua/hexan. Phần chiết được cô đặc bằng cách bay hơi và nếu cần, được làm sạch bằng sắc ký cột. Sau đó từng loại thuốc trừ sâu được xác định bằng sắc ký khí.

Các cấu tử lần lượt đi vào detector, tại đó chúng tạo nên tín hiệu điện, tín hiệu được chuyển sang bộ ghi, các tín hiệu ứng với mỗi cấu tử gọi là pic. Thời gian lưu của pic là đại lượng đặc trưng cho thuốc trừ sâu cần tách, còn chiều cao pic/điện tích pic là thước đo định lượng tỷ lệ với nồng độ của chúng.

Các biến số có thể được điều chỉnh để đạt được các dữ liệu có độ chính xác cao. Ví dụ, hệ thống detector có thể được lựa chọn trên cơ sở đặc trưng và độ nhạy cần thiết. Detector được sử dụng trong phương pháp này là detector bẫy electron và rất nhạy với các hợp chất chứa clo. Sự nhận dạng khác có thể được thực hiện từ các dữ liệu lưu giữ trên hai cột hoặc nhiều hơn, chứa pha tĩnh có độ phân cực khác nhau. Quy trình hai cột được xác định là hữu ích. Nếu lượng thuốc trừ sâu lớn thì cho phép xác định bằng phương pháp cụ thể hơn như khối phổ kế.

3 Cản trở

Ngoài các hợp chất chứa clo, còn có một số hợp chất khác có độ nhạy với detector bẫy electron. Trong số đó có các hợp chất oxygenat và chưa bão hoà. Thành thạo các phần chiết thực vật hoặc động vật làm mờ các pic thuốc trừ sâu. Những chất gây nhiễu này có thể được loại bỏ bằng các kỹ thuật làm sạch bổ trợ, như sử dụng quy trình tách và làm sạch cột oxit magie silica gel.

3.1 Polychlorinate biphenyls (PCBs) – các chất hoá dẻo công nghiệp, các chất lỏng thủy lực và dầu biến thế đã qua sử dụng có chứa các PCB là những nguồn tiềm tàng của chất gây nhiễu trong phân tích thuốc trừ sâu. Sự có mặt của các PCB được nhận biết bằng số lớn các pic không phân giải hoặc phân giải một phần mà có thể xuất hiện trong toàn bộ quá trình sắc ký. Với các chất gây nhiễu mạnh, cần có quy trình tách riêng trước khi phân tích.

3.2 Phtalat este - những chất này được sử dụng rộng rãi như các chất hoá dẻo, là nguyên nhân gây nên phản ứng detector bẫy electron và là các nguồn gây nhiễu. Nước có thể chiết các este này từ các vật liệu bằng nhựa, như các chai polyetylen và ống nhựa. Các phtalat este có thể bị tách khỏi thuốc trừ sâu bằng cách rửa cột oxit magie silica gel. Chúng không nhạy với các detector halogen chẳng hạn như detector vi điện lượng và detector độ dẫn.

4 Giới hạn phát hiện

Giới hạn phát hiện (MDLs) cao nhất của một chất bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố, ví dụ độ nhạy detector, hiệu suất chiết và giải chiết, mức độ làm giàu, mức độ gây nhiễu và tín hiệu detector. Lindan (γ -BHC) thường có thể được xác định ở nồng độ 10 ng/l trong mẫu nước ít bị ô nhiễm; giới hạn phát hiện DDT thì cao hơn, từ 20 ng/l đến 25 ng/l. Độ nhạy tăng lên sẽ tăng gây nhiễu với tất cả các loại thuốc trừ sâu.

5 Bảo quản mẫu

Một số thuốc trừ sâu không ổn định, cần vận chuyển trong điều kiện lạnh, lưu giữ ở 4 °C cho đến khi chiết, và không giữ lâu hơn 7 ngày. Khi có thể, chiết trong phòng thử nghiệm và bảo quản ở 4 °C cho đến khi phân tích. Các phần chiết cần được phân tích trong vòng 40 ngày.

6 Thuốc thử

Các dung môi, thuốc thử và các hóa chất khác cần cho phân tích thuốc trừ sâu phải không gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Chọn lựa cụ thể thuốc thử và chúng cất các dung môi ở trong hệ thống hoàn toàn bằng thủy tinh. Dung môi có chất lượng tinh khiết phân tích không cần phải chưng cất lại. Luôn luôn phải kiểm tra bằng mẫu trắng trước khi sử dụng.

- 6.1** Hexan.
- 6.2** Ete dầu mỏ, nhiệt độ sôi 30 °C đến 60 °C.
- 6.3** Dietyl ete. **Cảnh báo** – Có xu hướng tạo thành peroxit dễ nổ. Cần kiểm tra sự có mặt của peroxit. Nếu thấy có sự xuất hiện của peroxit, tiến hành đun hồi lưu với hỗn hợp chi-natri bột trong 8 h, chưng cất trong thiết bị bằng thủy tinh và cho thêm metanol 2 %. Sử dụng ngay lập tức hoặc nếu lưu giữ thì cần kiểm tra sự xuất hiện của peroxit trước khi sử dụng.
- 6.4** Etyl axetat.
- 6.5** Metylen clorua.
- 6.6** Oxit magie-silica gel, cấp tinh khiết phân tích, có kích thước hạt từ 60 mesh đến 100 mesh. Được hoạt hóa ở 676 °C và bảo quản ở nơi tối trong bình thủy tinh có nắp đậy. Không được để trong bình bằng nhựa. Trước khi sử dụng, hoạt hóa từng mẻ qua đêm ở nhiệt độ 130 °C trong bình thủy tinh có nắp đậy.
- 6.7** Natri sulfat, Na_2SO_4 , khan, dạng hạt. Không được để trong bình bằng nhựa. Nếu cần, sấy để loại bỏ các chất gây nhiễu.
- 6.8** Bông thủy tinh silan hoá.
- 6.9** Chất nhồi cột.
- 6.9.1** Lớp nền rắn – khoáng diatomit được xử lý dimetyl diclosilan, có kích thước hạt từ 100 mesh đến 120 mesh.
- 6.9.2** Pha loãng OV-1, OV-210, 1,5 % OV-17 (SP 2250) + 1,95 % QF-1 (SP 2410) và 6 % QF-1 + 4 % SE-30 hoặc tương đương.
- 6.10** Khí mang, một trong những yêu cầu bắt buộc như sau:
- 6.10.1** Khí nitơ, cấp độ tinh khiết, không có hơi ẩm và oxy.
- 6.10.2** Agon-metan (95 % + 5 %) đối với sử dụng trong trạng thái xung.
- 6.11** Dung dịch thuốc trừ sâu tiêu chuẩn: đạt được các tiêu chuẩn tinh khiết nhất có sẵn (95 % đến 98 %) từ các nhà cung cấp sắc ký khí và hoá chất.
- 6.12** Dung dịch thuốc trừ sâu gốc: hoà tan 100 mg của từng loại thuốc trừ sâu trong etyl axetat và pha loãng đến thể tích 100 ml trong bình định mức; 1,00 ml = 1,0 mg.
- 6.13** Dung dịch thuốc trừ sâu nồng độ trung gian: pha loãng 1,0 ml dung dịch gốc thành 100 ml bằng etyl axetat; 1,0 ml = 10 µg.
- 6.14** Dung dịch tiêu chuẩn làm việc đối với sắc ký khí: chuẩn bị nồng độ cuối cùng của các tiêu chuẩn trong dung dịch hexan theo yêu cầu về độ nhạy và độ tuyến tính detector.

7 Thiết bị, dụng cụ

7.1 Qui định chung

Phải đảm bảo các dụng cụ thủy tinh phải sạch trước khi lấy mẫu và phân tích dư lượng thuốc trừ sâu. Ngay sau khi sử dụng cũng phải làm sạch các dụng cụ thủy tinh. Rửa bằng nước hoặc dung môi đã sử dụng trước đó, rửa bằng nước xà phòng, rửa dưới vòi nước chảy, nước cất, axeton và cuối cùng bằng dung môi hexan. Lưu ý, có thể rửa dụng cụ thủy tinh bằng dung môi chiết trước khi sử dụng. Nung các dụng cụ thủy tinh trong lò nung 400 °C từ 15 min đến 30 min. Các chất có điểm sôi cao như PCB có thể phải nung qua đêm ở nhiệt độ 500 °C, tuy nhiên, lưu ý dụng cụ thủy tinh borosilicat vượt quá nhiệt độ nung này có thể gây rủi ro. Không nung các dụng cụ định mức. Làm sạch dụng cụ thủy tinh định mức bằng thuốc thử đặc biệt. Tráng bằng nước, sau đó bằng hexan chất lượng phân tích. Sau khi để khô, bảo quản dụng cụ thủy tinh để tránh bị bắt bụi hoặc bị nhiễm bẩn. Úp ngược dụng cụ khi lưu giữ hoặc đậy nắp bằng giấy nhôm.

7.2 Thiết bị, dụng cụ

7.2.1 Bình chứa mẫu, dung tích 1 l, bằng thủy tinh có nắp xoáy TFE. Bình có thể được định cỡ để thuận lợi khi sử dụng.

7.2.2 Thiết bị cô cất (Kuerna-Danish), bình dung tích 500 ml và ống chia độ phía dưới dung tích 10 ml thích hợp với cột sinh hàn 3 bóng hoặc tương đương.

7.2.3 Phễu chiết, dung tích 2 l, có khóa bằng TFE.

7.2.4 Ống đong có vạch chia, dung tích 1 l.

7.2.5 Phễu, dung tích 125 ml.

7.2.6 Bông thủy tinh, loại dùng để lọc.

7.2.7 Cột sắc ký, đường kính trong 20 mm và chiều dài 400 mm có đĩa thủy tinh ở đáy.

7.2.8 Micro xylanh, dung tích 10 μ l và 25 μ l.

7.2.9 Bếp cách thủy.

7.2.10 Sắc ký khí, thiết bị gồm

- 1) Cổng bơm mẫu bằng thủy tinh.
- 2) Detector bẫy electron.
- 3) Bộ ghi: biểu đồ đo điện thế, 25 cm, tương thích với detector và các linh kiện điện tử liên quan.
- 4) Cột thủy tinh borosilicat, chiều dài 1,8 m, đường kính trong 4 mm hoặc 2 mm.

Các thiết bị đo sắc ký khí sẵn có khác nhau đòi hỏi quy trình thao tác khác nhau cho từng loại. Vì vậy, cần tham khảo tài liệu hướng dẫn thao tác của nhà sản xuất cũng như catalog sắc ký khí và các tài liệu tham khảo khác (xem thư mục). Nhìn chung, sử dụng thiết bị theo các tiêu chuẩn sau:

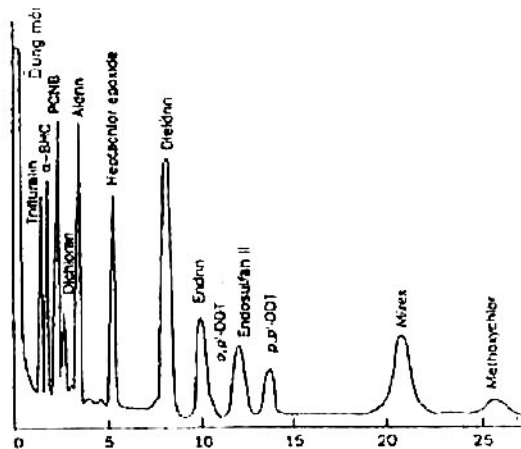
- Dòng khí mang có bộ làm khô rây phân tử và bẫy để loại oxy khỏi khí mang. Có thể sử dụng bộ tinh lọc đặc biệt. Chỉ sử dụng khí mang khô và đảm bảo không có sự rò rỉ khí nào xảy ra.

Lò nung, có nhiệt độ ổn định $\pm 0,5$ °C hoặc tốt hơn.

Việc chuẩn bị tốt các cột sắc ký là rất quan trọng đối với phép phân tích sắc ký khí. Có thể dùng các cột đã nhồi bán sẵn hoặc tự nhồi cột trong phòng thử nghiệm.

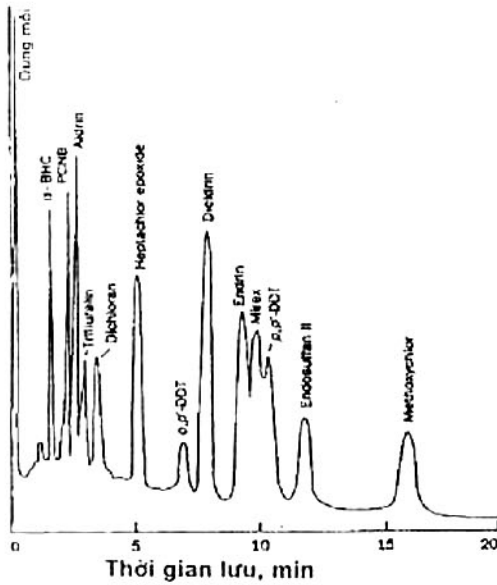
Không cần phải cố định các thông số về kích cỡ hay thành phần của cột được sử dụng cho một thiết bị nào đó. Các cột có đường kính trong 4 mm được sử dụng nhiều nhất. Tốc độ khí mang xấp xỉ 60 ml/min. Khi sử dụng các cột có đường kính 2 mm thì tốc độ khí mang giảm xuống còn khoảng 25 ml/min. Sự phân tách thích hợp nhận được bằng việc sử dụng 5% OV-210 trên khoáng sét diatomit được xử lý bằng dimethyl-diclosilan 100/120 mesh trong cột 2 m. Cột 1,5 % OV-17 và 1,95 % QF-1 được khuyến nghị dùng để phân tích xác nhận. Hai lựa chọn cột khác bao gồm: 3 % OV-1 và pha hỗn hợp 6 % QF-1 + 4 % SE-30, mỗi loại trên khoáng sét diatomit được xử lý bằng dimethyl-diclosilan 100/120 mesh. OV-210 được lọc từ QF-1 có thể được dùng thay thế cho QF-1. Cột được coi là phù hợp khi có độ phân giải cao và lặp lại. Sắc đồ mẫu được chỉ ra trong Hình 1 đến Hình 4.

Ngoài ra, có thể sử dụng các cột mao quản silica nung chảy, dài 30 m, đường kính trong 0,32 mm và có độ dày màng 0,25 μm hoặc tương đương. Xem Hình 5. Sử dụng cột có độ phân cực khác nhau để xác nhận nhận dạng.

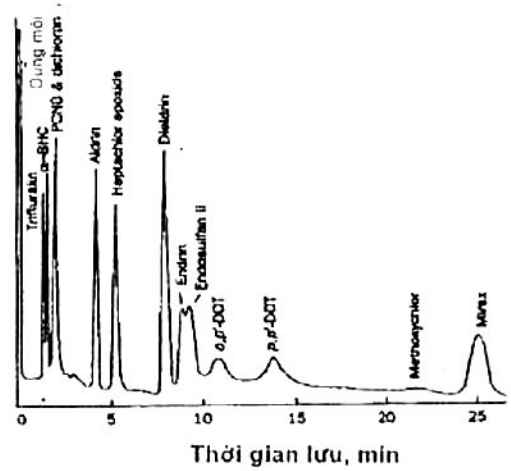


Hình 1 – Sắc đồ của thuốc trừ sâu clo hữu cơ

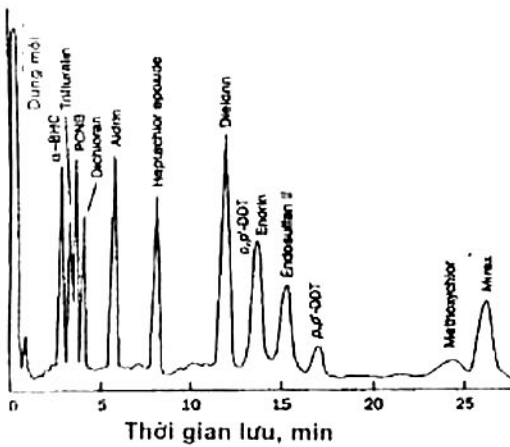
(chất nhồi cột: 1,5 % OV-17 + 1,95 % QF-1; khí mang argon/metan với tốc độ dòng 60 ml/min; nhiệt độ cột 200 °C; detector bẫy electron)



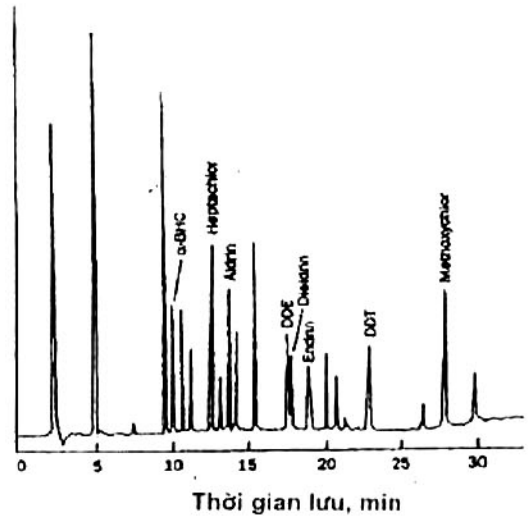
Hình 2 - Sắc đồ của thuốc trừ sâu clo hữu cơ
(chất nhồi cột: 5 % OV-210;
khí mang argon/metan với tốc độ dòng 70 ml/min;
nhiệt độ cột 180 °C; detector bẫy electron)



Hình 4 - Sắc đồ của hỗn hợp thuốc trừ sâu
(chất nhồi cột: 3 % OV-1;
khí mang argon/metan với tốc độ dòng 70 ml/min;
nhiệt độ cột 180 °C; detector bẫy electron)



Hình 3 - Sắc đồ của hỗn hợp thuốc trừ sâu
(chất nhồi cột: 6 % QF-1 + 4 % SE-30;
khí mang argon/metan với tốc độ dòng 60 ml/min;
nhiệt độ cột 20 °C; detector bẫy electron)



Hình 5 - Sắc đồ của hỗn hợp thuốc trừ sâu
(cột DB-5; dài 30 m, chương trình nhiệt độ đa cấp;
detector bẫy electron)

8 Cách tiến hành

8.1 Chuẩn bị sắc độ

8.1.1 Nhồi cột

Sử dụng cột được làm bằng thủy tinh borosilicat silan hoá vì các vật liệu làm ống khác có thể gây xúc tác làm phân huỷ thành phần mẫu. Trước khi nhồi cột, rửa và làm khô ống cột bằng dung môi, ví dụ metylen clorua, sau đó là metanol. Nhồi cột sao cho mật độ vừa phải, không nên quá vì có thể gây nên áp lực trở lại không cần thiết và cũng không lỏng quá vì sẽ tạo ra các khoảng trống trong suốt quá trình sử dụng. Không nghiêng chất nhồi. Đổ đầy cột qua phễu nối với ống mềm tới đáy. Bít đầu còn lại của cột khoảng 1,3 cm bằng bông thủy tinh và vừa đổ vừa lắc, bung nhẹ nhưng không được sử dụng thiết bị rung sử dụng điện do nó có thể làm đứt đoạn chất nhồi. Có thể áp dụng máy hút chân không để bít phần cuối. Bít đầu còn lại bằng bông thủy tinh silan hoá.

8.1.2 Ổn định

Nhiệt thích hợp và ổn định thuốc trừ sâu là rất cần thiết để không phải xả cột và có thể thực hiện phân tích sắc ký khí. Quy trình sau mang lại những kết quả rất tốt: nối cột đã nhồi với cổng bơm. Không nối cột với detector, tuy nhiên, duy trì tốc độ khí qua detector bằng việc sử dụng dòng khí mang, hoặc trong các lò cột kép bằng cách nối một cột chưa nhồi với detector. Điều chỉnh tốc độ khí mang khoảng 50 ml/min và tăng dần nhiệt độ lò đến 230 °C (thời gian 1 h). Sau 24 h đến 48 h tại nhiệt độ này, cột sẵn sàng để ổn định thuốc trừ sâu.

Điều chỉnh nhiệt độ lò và tốc độ khí mang tới gần mức hoạt động. Bơm sáu lần liên tiếp hỗn hợp thuốc trừ sâu đậm đặc qua cột và cách nhau khoảng 15 min. Chuẩn bị hỗn hợp bơm này từ lindan (γ -BHC), heptachlo, aldrin, heptachlo epoxit, deildrin, endrin và *p,p'*-DDT, mỗi hợp chất có nồng độ 200 ng/ μ l. Sau khi ổn định thuốc trừ sâu, nối cột với detector và để cân bằng ít nhất trong 1 h, tốt nhất là để qua đêm. Khi đó cột sẵn sàng để sử dụng.

8.1.3 Kỹ thuật bơm

8.1.3.1 Xây dựng kỹ thuật bơm có nhịp đều và thời gian không đổi. Kỹ thuật "bơm dung môi" được miêu tả dưới đây đã được sử dụng thành công và được khuyến nghị để ngăn chặn mẫu thổi ngược hoặc chùng cất trong xylanh. Rửa xylanh bằng dung môi, sau đó cho một lượng nhỏ dung môi sạch vào xylanh (ví dụ 1 μ l trong xylanh dung tích 10 μ l). Tháo kim khỏi dung môi và rút khoảng 1 μ l không khí. Đối với cột đã nhồi, rút ra từ 3 μ l đến 4 μ l mẫu chiết. Ghi lại thể tích mẫu chiết giữa các túi khí. Nhanh chóng lắp kim qua đường dẫn, ấn pittông xuống, rút xylanh ra. Sau mỗi lần bơm, làm sạch hoàn toàn xylanh bằng cách tráng vài lần bằng dung môi.

8.1.3.2 Bơm các dung dịch tiêu chuẩn có cùng nồng độ mà thể tích bơm và chiều cao pic của dung dịch tiêu chuẩn xấp xỉ tương tự như của mẫu.

8.2 Cách xử lý mẫu

8.2.1 Lấy mẫu – Đổ mẫu vào bình, đẩy tới cổ bình. Lấy hai mẫu giống nhau.

8.2.2 Chiết mẫu – Lắc kỹ mẫu và đo chính xác tất cả mẫu trong ống đong có vạch chia dung tích 1 l, nếu cần đo hai lần (hoặc sử dụng bình mẫu đã được hiệu chuẩn trước để tránh thao tác chuyển mẫu). Rót mẫu vào phễu chiết dung tích 2 l. Rửa bình mẫu và ống đong bằng 60 ml dietyl ete 15 % hoặc metylen clorua trong hexan, rót dung môi này vào trong phễu chiết và lắc mạnh trong 2 min. Để các pha tách trong ít nhất 10 min.

Xả pha nước từ phễu chiết vào bình mẫu và rót cẩn thận pha hữu cơ vào cột OD dài 2 cm có chứa từ 8 cm đến 10 cm Na_2SO_4 vào trong thiết bị cô cất (Kuderna-Danish) phù hợp với ống ly tâm có dung tích 10 ml. Rót mẫu trở lại vào phễu chiết.

Rửa bình mẫu bằng 60 ml dung môi hỗn hợp, sử dụng dung môi để chiết lặp lại mẫu, và cho pha hữu cơ qua Na_2SO_4 . Hoàn thành lần chiết thứ ba với 60 ml dung môi hỗn hợp mà được sử dụng để rửa bình mẫu, và cho pha hữu cơ qua Na_2SO_4 . Rửa Na_2SO_4 bằng hexan và để khô. Lắp thiết bị cô cất với cột sinh hàn 3 bóng và giảm dung tích xuống còn khoảng 7 ml trên bếp cách thủy (90 °C đến 95 °C). Tại điểm này, tất cả metylen clorua có mặt trong dung môi chiết ban đầu đã bị chưng cất. Để nguội, lấy ống ly tâm ra khỏi thiết bị cô cất, rửa thủy tinh nhám và pha loãng đến 10 ml bằng hexan. Thực hiện phép phân tích sắc ký khí bắt đầu ở dung dịch pha loãng này.

8.2.3 Sắc ký khí – bơm 3 μl đến 4 μl dung dịch chiết vào cột đã nhỏ. Luôn luôn bơm cùng một thể tích. Kiểm tra sắc đồ thu được đối với các pic tương ứng với lượng thuốc trừ sâu và kiểm tra sự có mặt của các chất gây nhiễu.

8.2.3.1 Nếu có các pic thuốc trừ sâu hợp lý và không bị nhiễu nhiều, chạy sắc ký lại phần chiết trên cột khác.

8.2.3.2 Bơm các dung dịch tiêu chuẩn thường xuyên để đảm bảo các điều kiện thao tác tốt nhất. Nếu cần, cô đặc hoặc pha loãng (không sử dụng metylen clorua) phần chiết để kích cỡ pic của thuốc trừ sâu gần với các pic của dung dịch tiêu chuẩn. (Xem hệ số pha loãng 9.1).

8.2.3.3 Nếu xuất hiện nhiễu nhiều, tách các chất nhiễu khỏi mẫu thuốc trừ sâu bằng cách sử dụng quy trình làm sạch như được mô tả ở phần tiếp theo.

8.2.4 Oxit magie silica gel làm sạch – Điều chỉnh thể tích mẫu chiết đến 10 ml bằng hexan. Cho oxit magie silica gel hoạt tính (khối lượng được xác định bằng chỉ số axit lauric, xem phụ lục) vào cột sắc ký. Sau khi nhỏ gel bằng cách gõ nhẹ vào cột, thêm khoảng 1,3 cm Na_2SO_4 khan dạng hạt lên trên đầu cột. Sau khi để nguội, rửa giải trước cột bằng 50 ml đến 60 ml ete dầu mỏ. Bỏ phần rửa giải và chỉ ngay trước khi để lớp sulfat tiếp xúc với không khí, chuyển phần chiết mẫu sang cột bằng việc gạt cẩn thận và tiếp theo với phần rửa ete dầu mỏ (tối đa 5 ml). Điều chỉnh

tốc độ rửa giải khoảng 5 ml/min, tách và thu phần rửa giải vào bình cô cất dung tích 500 ml có bình thu dung tích 10 ml.

Thực hiện phép rửa giải đầu tiên bằng 200 ml etyl ete 6 % trong ete dầu mỡ, và thứ hai bằng 200 ml etyl ete 15 % trong ete dầu mỡ. Thực hiện phép rửa giải thứ ba bằng 200 ml etyl ete 50 % trong ete dầu mỡ và lần thứ tư bằng 200 ml etyl ete 100 %. Tiếp theo bằng 50 ml đến 100 ml ete dầu mỡ để đảm bảo loại bỏ tất cả etyl ete ra khỏi cột. Cách khác, để tách phần rửa PCB đầu tiên bằng etyl ete 0 % trong ete dầu mỡ và tiến hành như trên để mang lại bốn phân đoạn.

Cô đặc các phần rửa giải trong thiết bị cô cất trên bếp cách thủy như trong 8.2.2. pha loãng đến thể tích thích hợp và phân tích bằng sắc ký khí.

Thành phần rửa giải - bằng cách sử dụng lượng tương đương của bất kỳ mẻ oxit magie silica gel như đã được xác định bởi chỉ số axit lauric của chúng (xem phụ lục A) thuốc trừ sâu sẽ bị phân tách thành các phần rửa giải như dưới đây:

Phần rửa giải etyl ete 6 %:	Aldrin	Heptaclo	Pentacloro-nitrobenzen
	BHC	Heptaclo epoxit	Stroban
	Clodan	Lindan (γ -BHC)	Toxaphen
	DDD	Methoxyclo	Trifluralin
	DDE	Mirex	PCBs
	DDT		
Phần rửa giải etyl ete 15 %:	Endosufan I		
	Endrin		
	Dieldrin		
	Dicloro		
	Phtalat este		
Phần rửa giải etyl ete 50 %:	Endosulfan II		
	Captan		

Nếu có mặt, thuốc trừ sâu thiophosphat sẽ xuất hiện trong từng phân đoạn trên giống như trong phân đoạn ete 100 %. Đối với thông tin bổ sung liên quan đến thành phần rửa giải và quy trình xác định chỉ số axit lauric, tham khảo tài liệu phân tích thuốc trừ sâu FDA (xem thư mục tài liệu tham khảo). Đối với quy trình thử mô hình rửa giải, xem Phụ lục A.4.

8.2.5 Xác định hiệu suất chiết

Thêm những lượng đã biết (với các nồng độ giống nhau để có được nồng độ mong muốn trong các mẫu) của thuốc trừ sâu trong dung dịch etyl axetat vào 1 l nước và thực hiện quy trình tương tự

TCVN 7876 : 2008

như đối với các mẫu phân tích. Pha loãng một lượng ngang bằng dung dịch thuốc trừ sâu có nồng độ trung gian (5.13) với thể tích cuối cùng như nhau. Gọi chiều cao pic của dung dịch tiêu chuẩn là "a" và chiều cao pic của mẫu mà thuốc trừ sâu được thêm vào là "b" và hiệu suất chiết là b/a . Xác định định kỳ hiệu suất chiết và kiểm soát mẫu trắng để thử nghiệm quy trình.

Đồng thời tiến hành phân tích mẫu kép với mỗi loạt mẫu để kiểm soát chất lượng.

9 Biểu thị kết quả

9.1 Hệ số pha loãng

Nếu phần dung dịch chiết được cô đặc, hệ số pha loãng, D , là phân số thập phân; nếu phần dung dịch chiết được pha loãng, hệ số pha loãng vượt quá 1.

9.2 Xác định nồng độ thuốc trừ sâu

Bằng phép so sánh trực tiếp với dung dịch tiêu chuẩn đơn khi thể tích bơm và giá trị pic tương ứng nằm trong 10 % của mẫu thuốc trừ sâu cần xác định (Bảng 1). Nồng độ thuốc trừ sâu (c), tính bằng $\mu\text{g/l}$ theo công thức.

$$c = \frac{A \times B \times C \times D}{E \times F \times G}$$

trong đó:

- A là lượng dung dịch thuốc trừ sâu tiêu chuẩn, tính bằng μg ;
- B là chiều cao pic của mẫu, tính bằng mm hoặc số đếm diện tích;
- C là thể tích phần chiết, tính bằng μl ;
- D hệ số pha loãng;
- E chiều cao pic của dung dịch tiêu chuẩn, tính bằng mm hoặc số đếm diện tích;
- F thể tích phần chiết được bơm, tính bằng μl ;
- G thể tích mẫu được chiết, tính bằng ml.

Các sắc đồ điển hình của hỗn hợp thuốc trừ sâu đại diện được trình bày từ Hình 1 đến Hình 5.

Báo cáo các kết quả theo microgram trên lít và không hiệu chỉnh hiệu suất.

10 Độ chụm và độ chệch

Mười phòng thử nghiệm trong một nghiên cứu liên phòng thử nghiệm đã lựa chọn mẫu nước riêng của mình và cho thêm bốn thuốc trừ sâu đại diện để tái tạo mẫu, tại hai nồng độ trong axeton. Thuốc trừ sâu được cho thêm lấy từ nguồn đơn lẻ. Mẫu được phân tích có và không có chất làm sạch oxit magie silica gel. Độ chụm và dữ liệu thu hồi được đưa ra trong Bảng 2.

Bảng 1 – Tỷ lệ lưu giữ của các thuốc trừ sâu clo hữu cơ khác nhau liên quan đến aldrin

Pha lỏng *	1,5 % OV-17 + 1,95 % QF-1	5 % OV-210	3 % OV-1	6 % QF-1 + 4 % SE-30
Nhiệt độ cột	200 °C	180 °C	180 °C	200 °C
Tốc độ khí mang argon/metan	60 ml/min	70 ml/min	70 ml/min	60 ml/min
Thuốc trừ sâu	RR	RR	RR	RR
α -BHC	0,54	0,64	0,35	0,49
PCNB	0,68	0,85	0,49	0,63
Lindan (γ -BHC)	0,69	0,81	0,44	0,60
Dicloran	0,77	1,29	0,49	0,70
Heptaclo	0,82	0,87	0,78	0,83
Aldrin	1,00	1,00	1,00	1,00
Heptaclo epoxit	1,54	1,93	1,28	1,43
Endosulfan I	1,95	2,48	1,62	1,79
<i>p,p'</i> -DDE	2,23	2,10	2,00	1,82
Dieldrin	2,40	3,00	1,93	2,12
Captan	2,59	4,09	1,22	1,94
Endrin	2,93	3,56	2,18	2,42
<i>o,p'</i> -DDT	3,16	2,70	2,69	2,39
<i>p,p'</i> -DDD	3,48	3,75	2,61	2,55
Endosulfan II	3,59	4,59	2,25	2,72
<i>p,p'</i> -DDT	4,18	4,07	3,50	3,12
Mirex	6,1	3,78	6,6	4,79
Methoxyclo	7,6	6,5	5,7	4,60
Aldrin (Min tuyệt đối)	3,5	2,6	4,0	5,6

* Tất cả cột thủy tinh, có chiều dài 180 cm, đường kính trong 4 mm, chất rắn hỗ trợ sắc ký khí Q (100/200 mesh).

Bảng 2 – Dữ liệu độ chụm và độ chệch đối với các thuốc trừ sâu clo hữu cơ được chọn

Thuốc trừ sâu	Mức thêm ng/L	Tiến xử lý	Thu hồi trung bình ng/L	Hiệu suất thu hồi %	Độ chụm ^a ng/L	
					S _t	S _n
Aldrin	10	Không rửa	10,42	69	4,86	2,59
	110		79,00	75	32,06	20,19
	25	Rửa ^b	17,00	68	9,13	3,48 ^c
	100		64,54	68	27,16	8,02 ^c
Lindan (γ-BHC)	10	Không rửa	9,67	97	5,28	3,47
	110		72,91	73	26,23	11,49 ^c
	15	Rửa ^b	14,04	94	8,73	5,20
	85		59,08	70	27,49	7,75 ^c
Dieldrin	20	Không rửa	21,54	108	18,16	17,92
	125		105,83	85	30,41	21,84
	25	Rửa ^b	17,52	70	10,44	5,10 ^c
	130		84,29	65	34,45	16,79 ^c
DDT	40	Không rửa	40,30	101	15,96	13,42
	200		154,87	77	38,80	24,02
	30	Rửa ^b	35,54	118	22,62	22,50
	185		132,08	71	49,83	25,31

^a S_t = độ chụm toàn bộ và S_n = độ chụm đơn lẻ

^b Sử dụng việc rửa cột oxit magie silica gel trước khi phân tích

^c S_n < S_t/2

Phụ lục A

(tham khảo)

Tiêu chuẩn hoá cột oxit magie silica gel bằng các điều chỉnh khối lượng trên cơ sở hấp phụ axit lauric

Phương pháp nhanh để xác định dung tích hấp phụ oxit magie silica gel trên cơ sở hấp phụ axit lauric từ dung dịch hexan. Sử dụng lượng dư axit lauric và lượng không được hấp phụ được đo bằng chuẩn độ kiềm. Khối lượng của axit lauric đã hấp phụ được sử dụng để tính toán, bằng tỷ lệ đơn giản, tương đương với khối lượng của oxit magie silica gel đối với các mẻ có dung tích hấp phụ khác nhau.

A.1 Thuốc thử

A.1.1 Rượu etylic, USP hoặc tuyệt đối, được trung hoà bằng phenolphthalein.

A.1.2 Hexan, được chưng cất từ tất cả các thiết bị dụng cụ thuỷ tinh.

A.1.3 Dung dịch axit lauric: chuyển 10,000 g axit lauric vào bình định mức dung tích 500 ml, hoà tan bằng hexan và pha loãng đến thể tích 500 ml; 1 ml = 20 mg.

A.1.4 Chất chỉ thị phenolphthalein: hoà tan 1 g phenolphthalein trong alcol và pha loãng đến thể tích 100 ml.

A.1.5 Natri hydroxit, 0,05 N: pha loãng 25 ml NaOH 1 N đến 500 ml bằng nước cất. Tiêu chuẩn hoá như sau: cân 100 mg đến 200 mg axit lauric vào bình nón dung tích 125 ml; thêm 50 ml rượu etylic và 3 giọt chất chỉ thị phenolphthalein; chuẩn độ đến điểm cuối; và tính số miligam axit lauric trên mililit NaOH (khoảng 10 mg/ml).

A.2 Cách tiến hành

Chuyển 2,000 g oxit magie silica gel vào bình nón có nút thuỷ tinh nhám dung tích 25 ml. Bọc bằng giấy nhôm và gia nhiệt qua đêm ở 130 °C. Đậy nút lại, để nguội đến nhiệt độ phòng, thêm 20,0 ml dung dịch axit lauric (400 mg), đậy nút và thỉnh thoảng lắc trong 15 min. Để phần hấp phụ lắng xuống và hút 10,0 ml phần nổi lên trên vào bình nón dung tích 125 ml. Tránh hút phần gel. Thêm 50 ml rượu etylic và 3 giọt phenolphthalein; chuẩn độ bằng NaOH 0,05 N đến điểm cuối.

A.3 Biểu thị kết quả và điều chỉnh khối lượng cột

Tính lượng axit lauric đã hấp phụ trên gel như sau:

$$\begin{aligned} \text{Trị số axit lauric} &= \text{mg axit lauric/g gel} \\ &= 200 - (\text{ml cần để chuẩn độ} \times \text{mg axit lauric/ ml NaOH 0,05 N}) \end{aligned}$$

Để nhận được một lượng bằng nhau của mẻ gel bất kỳ, chia 110 cho trị số axit lauric đối với mẻ đó và nhân với 20 g. Kiểm tra phần rửa giải thích hợp của thuốc trừ sâu bằng qui trình đã cho dưới đây.

A.4 Phép thử mô hình rửa giải thích hợp và thu hồi thuốc trừ sâu

Chuẩn bị phép thử hỗn hợp có chứa aldrin, heptaclo epoxit, p,p'-DDE, dieldrin, parathion và malathion. Dieldrin và parathion được tách rửa đến 15 % phần rửa giải; tuy nhiên tất cả vết malathion đến 50 % phần rửa giải và các chất khác là 6 %.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Food and drug administration, 1968 (revised 1978). Pesticide Analytical Manual, 2nd ed. U.S. Dep. Health, Education & Welfare, Washington, D.C. [Quản lý thực phẩm và dược phẩm, 1968 (soát xét 1978), Sổ tay phân tích thuốc trừ sâu, xuất bản lần thứ hai, Ủy ban Sức khỏe, Giáo dục và Phúc lợi Hoa Kỳ, Washington, D.C.]
-