TCVN **TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

TCVN 11315:2016

Xuất bản lần 1

XÁC ĐỊNH BIPHENYL POLYCLO HÓA (PCB) TRONG DẦU THẢI

Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) in waste oils

HÀ NỘI - 2016

Lời nói đầu

TCVN 11315:2016 được xây dựng trên cơ sở tham khảo EPA Victoria 6013 *Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) in waste oils*

TCVN 11315:2016 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Xác định Biphenyl polyclo hóa (PCB) trong dầu thải

Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) in waste oils

CẢNH BÁO – Người sử dụng tiêu chuẩn này cần phải thành thạo các phép thực hành phân tích sắc ký khí. Tiêu chuẩn này không đề cập tới mọi vấn đề an toàn liên quan đến người sử dụng. Trách nhiệm của người sử dụng là phải đảm bảo an toàn và có sức khỏe phù hợp theo qui định.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp xác định polyclobiphenyl (PCB) trong dịch chiết từ dầu thải bằng sắc ký khí detector bẫy điện tử (ECD) nhằm xác định nồng độ của PCB trong dầu thải so với mức 2mg/kg.

2 Thuật ngữ và định nghĩa

Các thuật ngữ và định nghĩa sau được áp dụng cho tiêu chuẩn này.

2.1

Mẫu trắng phòng thử nghiệm (laboratory blank)

Mẫu chuẩn bị tại phòng thử nghiệm dựa trên nền mẫu trắng để kiểm tra sự nhiễm bẩn của dụng cụ thủy tinh, hóa chất, dụng cụ, chất chuẩn khi chúng được sử dụng để phân tích mẫu.

2.2

Mẫu thêm chuẩn (spiked sample)

Mẫu được bổ sung thêm một lượng dung dịch chất phân tích đã biết trước nồng độ vào mẫu thật hoặc mẫu có nền giống nền mẫu thật và được gửi kèm với phân tích ở phòng thử nghiệm. Mẫu thêm chuẩn được chuẩn bị và phân tích cùng điều kiện với các mẫu khác. Mẫu thêm chuẩn dùng để kiểm tra sự ảnh hưởng của nền mẫu tới kết quả phân tích.

2.3

Giới hạn phát hiện của phương pháp (limited of dectection)

Nồng độ thấp nhất của chất phân tích có thể phát hiện được, và có giá trị lớn hơn 0 với mức độ tin cậy là 99 %.

3 Nguyên lý

Mẫu được pha loãng với dung môi. Dung dịch mẫu được xử lý để loại bỏ các chất cản trở sử

dụng kết hợp làm sạch bằng axit và sắc ký hấp phụ. Bơm một lượng thể tích nhỏ dung dịch mẫu đã được làm sạch vào cột mao quản của thiết bị sắc ký khí detector kết nối bẫy điện tử (GC – ECD); tín hiệu PCB có trong mẫu được ghi lại bằng sắc đồ. Phương pháp thử được định lượng bằng cách so sánh sắc đồ của mẫu với một sắc đồ của một hoặc nhiều dung dịch chuẩn Acrolor đã biết trước nồng độ, ghi nhận được trong cùng một điều kiện.

4 Cản trở

Hầu hết các loại dầu thải sẽ bao gồm một hỗn hợp phức tạp các hydrocarbon như n - alkan, isoalkan, naphten và parafin. Các thành phần này trong nền mẫu này có thể sẽ gây cản trở việc xác định chính xác nồng độ PCB. Do đó trước khi phân tích và định lượng, bắt buộc làm sạch mẫu bằng axit, bước tiếp theo là bằng sắc ký hấp phụ.

Các tác nhân gây cản trở:

4.1 Dung môi, thuốc thử hoặc thiết bị, dụng cụ dùng để xử lý mẫu bị nhiễm bẩn.

4.2 Khí mang, các bộ phận trong thiết bị sắc ký, bề mặt cột, hoặc bề mặt detector GC bị nhiễm bẩn.

4.3 Các hợp chất chiết ra từ mẫu mà detector cũng sẽ phát hiện được, như các hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo đơn thành phần, bao gồm các chất tương tự DDT (DDT, DDE và DDD).

4.4 Phtalat este có thể sẽ có mặt trong quá trình chuẩn bị mẫu và sẽ ảnh hưởng nhiều tới việc xác định PCB. Phương pháp tốt nhất để giảm thiểu ảnh hưởng của phtalat este là tránh để mẫu tiếp xúc với các vật liệu nhựa và cần kiểm tra sự nhiễm bẩn phtalat của tất cả các dung môi và thuốc thử trước khi chúng được sử dụng.

4.5 Để tránh nhiễm bẩn chéo sau khi sử dụng, các dụng cụ thủy tinh cần được làm sạch bằng cách rửa với loại dung môi đã sử dụng sau cùng trong quy trình làm sạch mẫu; tiếp theo là rửa bằng chất tẩy rửa cùng với nước nóng, tráng bằng nước máy và nước không nhiễm bẩn hữu cơ; cuối cùng các dụng cụ thủy tinh cần được để ráo nước và sấy khô trong tủ sấy ở 130^{o}C trong vài giờ.

4.6 Lưu huỳnh (S_8) (thường có trong các loại dầu thô) có thể gây ảnh hưởng tới phép phân tích sắc ký. Do đó, có thể bổ sung thêm bước loại bỏ lưu huỳnh trong quy trình làm sạch mẫu được mô tả trong phương pháp này (Tham khảo Phụ lục B về quy trình loại bỏ lưu huỳnh trong mẫu dầu).

Nếu mẫu không được làm sạch triệt để, dầu khoáng có trong dung dịch chiết tách có thể làm ảnh hưởng đến độ nhạy của detector. Các hydrocarbon có nhiệt độ sôi cao có trong dầu khoáng sẽ có khả năng được rửa giải ra khỏi cột tách mao quản đồng thời với PCB và che lấp các tín hiệu của PCB và làm thay đổi thời gian lưu của các cấu tử PCB. Mức độ ảnh hưởng này phụ thuộc vào mẫu và không thể dự đoán được khi các mẫu không rõ nguồn gốc.

Tất cả các dung dịch hiệu chuẩn phải có nồng độ dầu biến áp sạch (không chứa PCB) giống với nồng độ dầu biến áp trong các mẫu phân tích (tức là phải pha loãng dầu biến áp không chứa PCB với dung môi tới cùng mức độ dầu thải được pha loãng).

5 Thiết bị, dụng cụ

Có thể sử dụng thủy tinh, hóa chất, vật tư, thiết bị không được nêu trong hướng dẫn này với điều kiện phòng thử nghiệm phải chứng minh và văn bản hóa được việc thực hiện phương pháp thích hợp cho các ứng dụng dự kiến đó.

5.1 Cột hấp phụ, dài 400 mm, đường kính 19 mm, đáy lót bông thủy tinh Pyrex® và có khóa Teflon.

5.2 Cốc thủy tinh, các loại có dung tích phù hợp

5.3 Ống cô mẫu, 10 ml, được chia độ, phải được hiệu chuẩn, có nút thủy tinh nhám để tránh dung môi bay hơi.

5.4 Bình nón Erlenmeyer, các loại có dung tích phù hợp.

5.5 Bình bay hơi, 500 ml, gắn với ống cô mẫu.

5.6 Hệ thống phân tích sắc ký khí

Hệ thống phân tích sắc ký khí hoàn chỉnh gồm: thân máy sắc ký chính có lắp đặt cổng bơm chế độ: chia- không chia (split-splitless), hoặc cổng bơm chế độ: bơm trực tiếp (on-column) và các phụ kiện tiêu hạo đi kèm gồm xy ranh bơm mẫu (syringes), cột phân tích, khí mang, detector bẫy điện tử (ECD), hệ thống ghi/lấy tích phân hoặc hệ thống xử lý số liệu.

Các ống dẫn khí (khí mang và khí bổ trợ) cần được kết nối với bẫy hơi nước và bẫy oxy (trước khi khí được dẫn vào cột tách).

5.7 Cột GC, Cột DB-5 được sử dụng để phân tích chính; cột DB608 hoặc cột DB1701 được sử dụng để kiểm tra kết quả. Thông tin kỹ thuật của các cột nêu trên được mô tả dưới đây; tuy nhiên cột có kích thước khác với các loại cột này cũng có thể được sử dụng.

	Dài	Đường kính trong	Độ dày pha tĩnh
DB-5:	30 m	0,25 mm (hoặc 0,32 mm)	01 µm
DB608:	30 m	0,25 mm	01 µm
DB1701:	30 m	0.53 mm	01 µm

5.8 Bộ cô dung môi Kuderna – Danish (hoặc tương đương)

5.9 Lò nung

5.10 Chai đựng thuốc thử, các loại có dung tích phù hợp

5.11 Lọ, lọ thủy tinh với dung tích thích hợp có nắp xoáy teflon hoặc nắp dập

5.12 Bộ rửa rải chân không, bao gồm bể chân không thủy tinh, khay và phễu thu gom, lọ thu gom, đầu dẫn chất lỏng có thể tháo rời bằng thép không gỉ, van khóa và đồng hồ đo chân không, bơm chân không.

5.13 Lọ, có nút lót/tráng nhôm hoặc PTEF;

5.14 Pipet và cốc có mỏ để pha loãng

5.15 Dụng cụ thủy tinh có vạch định mức, thích hợp cho việc pha loãng dung dịch (độ chính xác ± 0,4 %)

6 Thuốc thử và vật liệu

Tất cả các thuốc thử và vật liệu, bao gồm dung dịch rửa, là loại không có PCB và không được đáp ứng với detector ECD.

6.1 **Axit sulfuric đậm đặc**, hàm lượng từ 96 % đến 98 %, loại tinh khiết phân tích (AG).

6.2 **Cột florosil**, kích thước hạt 40 µm, 60 A^0.

Có thể sử dụng loại cột 1 g hoặc lớn hơn. Cần đánh giá hiệu suất thu hồi cho loại cột florisil được sử dụng.

6.3 **Florosil dạng hạt**, loại tinh khiết phân tích hoặc tương đương

Florisil dạng hạt phải được hoạt hóa trước khi sử dụng. Quy trình hoạt hóa: gia nhiệt qua đêm lọ thủy tinh chứa florisil trong tủ sấy ở nhiệt độ 130°C. Florisil trong lọ chứa sau đó được làm nguội về nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm và được lưu giữ trong bình hút ẩm cho đến khi sử dụng .

6.4 **Dầu cách điện**, sạch, chưa sử dụng và không có PCB

Để xác định dầu có PCB và các chất ảnh hưởng tới việc phân tích PCB hay không, pha loãng một phần dầu vào dung môi và đem phân tích. Nếu cần, có thể phải làm sạch dầu để loại bỏ các chất gây ảnh hưởng tới phân tích PCB. Phương pháp làm sạch do người phân tích lựa chọn. Phương pháp làm sạch được đưa ra lại Phụ lục A.

6.5 **Nước tinh khiết**

Nước tinh khiết được sử dụng trong phương pháp là loại không chứa chất hữu cơ.

6.6 **Cột silica**, kích thước hạt 40 µm, 60 A^0

Sử dụng sử dụng loại 1 g hoặc lớn hơn. Cần đánh giá hiệu suất thu hồi cho loại cột florisil được sử dụng.

6.7 **Silica dạng hạt**, cỡ 100/200 mesh (loại tinh khiết hóa học (CG) hoặc tương đương).

Hạt silica, trước khi sử dụng, phải được hoạt hóa trước - ít nhất 16 tiếng trong khay nhôm ở nhiệt độ 130 °C, sau đó chuyển hạt silica sang lọ thủy tinh 500 ml, giảm hoạt tính hạt silica xuống 3,3 % bằng cách thêm 3,3 g nước tinh khiết vào 100 g hạt silica, trộn đều và để ổn định trong sáu tiếng. Hạt silica sau đó được lưu giữ trong lọ thủy tinh đậy nắp kín và được đặt trong bình hút ẩm.

6.8 **Natri sulfat (Na_2SO_4)**, dạng tinh thể khan.

Tinh chế bằng cách gia nhiệt khay chứa (khay nông) Na_2SO_4 tại 400°C trong 4 tiếng hoặc bằng cách làm sạch với diclometan. Phải phân tích mẫu trắng phương pháp để khẳng định Na_2SO_4 sau khi tinh chế không còn bị nhiễm bẩn bởi các chất gây cản trở.

6.9 Dung môi, hexan hoặc isooctan (2,2,4-trimethylpentan)

Tất cả các dung môi phải là loại tinh khiết dùng cho phân tích thuốc bảo vệ thực vật hoặc tương đương, và từng lô dung môi phải được khẳng định là không chứa phtalat.

Người phân tích chủ động lựa chọn loại dung môi (trừ trường hợp được chỉ định).

Trong phương pháp này, khi viện dẫn đến dung môi, có nghĩa là có thể sử dụng hexan hoặc iso-octan.

6.10 Dung dịch chuẩn gốc

Dung dịch của các chất Aroclor® 1016, Aroclor® 1221, Aroclor® 1232, Aroclor® 1242, Aroclor® 1248, Aroclor® 1254, Aroclor® 1260 ở nồng độ 1000 mg/L, [của các monoclor PCB 28; 52; 101; 153; 138; 180.
(hoặc Kaneclor, Clophen tương đương, hoặc từng cấu tử trong hỗn hợp chuẩn PCB)].

Có thể chuẩn bị các dung dịch chuẩn gốc này từ hóa chất tinh khiết hoặc có thể mua dung dịch chuẩn đã được chứng nhận.

Chuẩn bị dung dịch chuẩn gốc: cân chính xác 0,0100 g hóa chất tinh khiết. Hòa tan lượng hóa chất đã cân vào dung môi và pha loãng trong bình định mức 10 ml.

Dung dịch chuẩn gốc mua sẵn có thể được sử dụng tại bất kỳ nồng độ nào nếu đã được chứng nhận bởi nhà sản xuất hoặc nguồn cung cấp độc lập.

6.11 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn chứa hỗn hợp của Aroclor® 1016 và 1260 sẽ bao gồm nhiều pic đại diện cho hỗn hợp của 5 Aroclor® còn lại. Do đó, một đường chuẩn đa điểm ban đầu được xây dựng từ hỗn hợp Aroclor® 1016 và 1260 ở 5 nồng độ khác nhau có thể phù hợp để đưa ra độ đáp ứng tuyến tính của detector mà không cần phải thực hiện hiệu chuẩn đa điểm bởi từng Aroclor riêng rẽ. Ngoài ra có thể sử dụng một hỗn hợp như vậy để chứng minh một mẫu không chứa các pic đặc trưng cho Aroclor® 1016 hoặc Aroclors® 1260 bằng sự vắng mặt của các pic này. Hỗn hợp chuẩn này cũng có thể được sử dụng để xác định nồng độ của Aroclor® 1016 hoặc Aroclor® 1260 trong mẫu.

Dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ thấp nhất sẽ được sử dụng để xác định giới hạn định lượng của phương pháp dựa trên thể tích dịch chiết cuối cùng (hoặc mẫu). Ít nhất một trong số các dung dịch hiệu chuẩn phải có nồng độ PCB tương ứng với nồng độ thấp hơn cần thiết để đáp ứng giới hạn tuân thủ là 2 mg/kg.

Tất cả các dung dịch hiệu chuẩn phải chứa dầu cách điện không có PCB với hàm lượng dầu tương đương với hàm lượng dầu thải dự kiến có trong dung dịch mẫu bơm vào GC.

6.11.1 Dung dịch hiệu chuẩn ban đầu

Chuẩn bị tối thiểu năm dung dịch hiệu chuẩn chứa hỗn hợp Aroclor® 1016 và Aroclor® 1260 có nồng độ (trọng lượng/thể tích) như nhau bằng cách pha loãng chuẩn gốc với dung môi. Nồng độ phải tương ứng với khoảng nồng độ của hỗn hợp 2 Aroclor này dự kiến được tìm thấy trong các mẫu thực và phải nằm trong khoảng tuyến tính của detector.

6.11.2 Dung dịch chuẩn Aroclo, monoclor đơn lẻ

CHÚ THÍCH Cần có các dung dịch chuẩn đơn lẻ của năm Aroclors® còn lại (1221, 1232, 1242, 1248 và 1254) để nhận dạng sắc đồ của từng Aroclor này. Khi sử dụng mô hình đường chuẩn tuyến tính đi qua gốc tọa độ, các dung dịch chuẩn đơn lẻ này cũng được sử dụng để xác định hằng số của đường chuẩn một điểm cho từng Aroclor®, giả định rằng hỗn hợp Aroclor® 1016/1260 đã được sử dụng để xác định khoảng tuyến tính của detector.

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn đơn lẻ của Aroclors® 1221, 1232, 1242, 1248 và 1255, monoclor PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180. Nồng độ của mỗi dung dịch chuẩn Aroclor® đơn lẻ phải phù hợp với mức nồng độ giới hạn. Lưu giữ các dung dịch chuẩn trong bình thủy tinh đậy kín bằng nắp PTFE ở 4°C và ở nơi tối. Dung dịch chuẩn cần được chuẩn bị bởi các lọ riêng biệt. Phải thay tất cả các dung dịch chuẩn gốc sau một năm sử dụng, hoặc sớm hơn nếu kết quả kiểm soát chất lượng thường lệ cho thấy dung dịch chuẩn gốc không còn tốt. Phải thay thế tất cả các dung dịch chuẩn khác sau một tháng, hoặc sớm hơn nếu kết quả kiểm soát chất lượng thường lệ cho thấy các dung dịch chuẩn này không còn tốt.

6.12 Chuẩn đồng hành

Hiệu quả thực hiện của phương pháp được kiểm soát thông qua việc sử dụng chuẩn đồng hành. Chất đồng hành được thêm vào tất cả các mẫu thật, mẫu trắng phương pháp, mẫu thêm chuẩn trên nền mẫu thật, và dung dịch hiệu chuẩn.

Sử dụng decachlorobiphenyl (C209) như là một chất chuẩn đồng hành để thêm vào mỗi mẫu trước khi chiết mẫu. Chuẩn bị dung dịch C209 trong dung môi. Khuyến nghị nồng độ của dung dịch thêm này là 0,1 mg/L.

Chuẩn bị tối thiểu năm dung dịch hiệu chuẩn có chứa C209 trong dung môi. Nồng độ của C209 trong dung dịch phải tương ứng với khoảng nồng độ dự kiến thêm vào mẫu và nằm trong khoảng tuyến tính của detector. Mỗi dung dịch chuẩn đồng hành phải chứa dầu cách điện không có PCB với hàm lượng dầu tương đương với hàm lượng dầu thải dự kiến có trong các dung dịch mẫu được bơm vào GC.

6.13 Chuẩn kiểm soát phòng thử nghiệm.

Chuẩn bị dung dịch chuẩn kiểm soát phòng thử nghiệm (LCS) bằng cách thêm PCB vào loại dầu điển hình không có PCB, loại thường được phân tích như dầu bôi trơn đã qua sử dụng, có chứa PCB ở nồng độ 2,0 mg/kg. Sử dụng hỗn hợp PCB điển hình của loại thường tìm thấy trong mẫu, như Aroclor® 1260.

7 Lấy mẫu, bảo quản và xử lý mẫu

Bình chứa mẫu phải có dung tích 20 ml hoặc lớn hơn, và có nắp xoáy PTFE.

7.1 Chuẩn bị chai đựng mẫu

Tất cả chai đựng mẫu và nắp đậy phải được rửa bằng dung dịch tẩy rửa, sau đó lần lượt được tráng sạch bằng nước máy và nước cất. Để chai và nắp ở nơi không nhiễm bẩn cho ráo và khô nước. Sau đó rửa nắp bằng hexan và để khô trong không khí.

Gia nhiệt cho chai mẫu đến 400°C trong thời gian từ 15 min đến 20 min hoặc rửa bằng hexan loại tinh khiết phân tích (PG) và để khô tự nhiên.

Lưu giữ các chai đã rửa sạch bằng cách úp ngược hoặc đậy kín cho đến khi sử dụng.

7.2 Bảo quản mẫu

Mẫu phải được lưu giữ tại nơi khô ráo, mát mẻ, trong bóng tối cho đến khi phân tích. Thời gian lưu giữ mẫu không nên quá bốn tuần khi không biết hoặc không xác định được nền mẫu.

Dịch chiết phải được bảo quản trong tủ lạnh, trong bóng tối và phải được phân tích trong thời gian 40 ngày kể từ ngày chiết.

7.3 Lấy mẫu

Trộn đều dầu thải trước khi lấy mẫu; chuyển một lượng dầu thải nhất định vào một vật chứa đủ lớn (ví dụ cốc thủy tinh 500 ml); trộn đều dầu trong cốc thủy tinh; lấy mẫu vào hai lọ mẫu 20 ml với lượng mẫu tối thiểu chiếm 80% thể tích lọ .

8 Điều kiện hoạt động của thiết bị sắc ký

Các điều kiện vận hành thiết bị sắc ký dưới đây chỉ được xem như là hướng dẫn. Sự điều chỉnh liên quan đến loại cột sử dụng và các thông số vận hành thiết bị GC là cần thiết nhằm thu được kết quả phân tích chính xác.

8.1 Cột DB5 hoặc tương đương

Khí mang (He hoặc H_2)	16 psi
Nhiệt độ cổng bơm mẫu	225°C
Nhiệt độ detector	300°C
Nhiệt độ cột ban đầu	100°C, giữ 2 phút

Chương trình nhiệt độ	100°C đến 160°C (tốc độ 15°C/phút), tiếp theo là 160°C đến 270°C (tốc độ 5°C/phút
Nhiệt độ cuối	270°C
Lưu lượng khí bổ trợ (N_2)	60 ml/phút

8.2 Cột DB608 hoặc tương đương

Khí mang (He hoặc H_2)	20 psi
Nhiệt độ cổng bơm mẫu	225°C
Nhiệt độ detector	300°C
Nhiệt độ cột ban đầu	160°C, giữ 2 phút
Chương trình nhiệt độ	160°C đến 290°C (tốc độ 15°C/phút)
Nhiệt độ cuối	290°C, giữ 1 phút
Lưu lượng khí bổ trợ (N_2)	60 ml/phút

9 Quy trình

Mẫu được chuẩn bị bằng 1 trong 2 cách sau:

9.1 Chuẩn bị mẫu

* Cách 1: Cân khoảng 1 g mẫu thử nghiệm, chính xác đến 0,001g cho vào bình định mức 10 ml. Thêm các chuẩn đồng hành để các mẫu pha loãng có nồng độ thích hợp. Định mức tới vạch bằng dung môi. Dung dịch này là dung dịch A.

* Cách 2: thêm 1g mẫu thử nghiệm vào một lọ thủy tinh dùng một lần, sau đó thêm vào lọ 10 ml dung môi chứa chuẩn đồng hành ở nồng độ thích hợp. Giả thiết thể tích cuối cùng là 11 ml với độ chính xác hợp lý. Phương pháp này sử dụng các dụng cụ thủy tinh dùng một lần sẽ làm giảm nguy cơ nhiễm bẩn chéo.

Nếu có nước trong mẫu, loại bỏ nước bằng cách cho một lượng thích hợp natri sunfat vào dung dịch A.

9.2 Loại bỏ cản trở

Nên sử dụng vật liệu so sánh, mẫu ô nhiễm, hoặc mẫu thêm chuẩn để kiểm tra việc áp dụng các kỹ thuật làm sạch đã được lựa chọn. Khi không có sẵn các vật liệu khác, có thể sử dụng mẫu thêm chuẩn, hỗn hợp Aroclor® 1016/1260 có thể là lựa chọn phù hợp để thêm vào.

Có thể sử dụng phương pháp làm sạch khác thay thế cho những phương pháp nêu ở đây nếu phòng thử nghiệm phải xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp và kết quả xác nhận giá trị sử dụng phải được chứng minh bằng văn bản.

9.2.1 Xử lý axit

Do bản chất phức tạp của dầu thải, các quy trình và thông tin đưa ra ở đây chỉ được xem như một hướng dẫn. Người phân tích có thể cần phải tiến hành làm sạch axit một cách tổng thể hơn đối với các mẫu phức tạp hơn.

Có thể sử dụng một trong hai quy trình làm sạch axit sau đây như bước xử lí sơ bộ để loại bỏ cản trở. Phòng thử nghiệm cũng có thể sử dụng phương pháp làm sạch axit khác.

9.2.1.1 Xử lí axit sulfuric [4]

Đối với một số dầu thải, khi thực hiện quy trình, nhũ tương được hình thành làm ngăn cản quá trình phân tích sau đó. Trong những trường hợp này, nên sử dụng silicagel/axit sunfuric được mô tả trong 8.2.1.2.

Xử lý axit tổng thể có thể làm phân hủy một số PCB nhẹ hơn Không được để axit sunfuric tiếp xúc với các dịch chiết ở nhiệt độ cao trong thời gian dài hơn mức cần thiết để hoàn thành việc phân tích.

Thêm 5 ml dung dịch A vào chai 40 ml nắp xoáy miệng hẹp. Thêm 2,5 ml axit sunfuric đậm đặc vào chai. Đậy kín chai bằng nắp xoáy Teflon và lắc hoặc khuấy trộn trong thời gian 1 min. Tùy thuộc vào mức độ ô nhiễm, màu của lớp axit sẽ nằm trong khoảng từ vàng đến nâu sẫm.

Để các pha phân lớp (thực hiện ly tâm nếu cần thiết), chuyển mẫu (pha nằm trên) vào một chai sạch có nắp xoáy miệng hẹp. Có thể không lấy được toàn bộ phần dịch chiết trong quá trình làm sạch axit, tuy nhiên điều này không làm thay đổi nồng độ của các chất cần phân tích trong mẫu. Sau khi làm sạch, không đưa về thể tích ban đầu vì nếu không sẽ làm loãng mẫu. Lặp lại quá trình này cho đến khi không nhìn thấy sự thay đổi màu của mỗi lớp. Dung dịch này gọi là dung dịch B.

Có thể phải rửa lớp dung môi vài lần bằng nước tinh khiết cho đến khi nước rửa là trung tính với giấy pH. Bước này có thể cho phép kéo dài tuổi thọ của cột GC và detector.

9.2.1.2 Làm sạch silica gel/axit sunfuric

Xử lý silica gel/axit sunfuric mô tả ở đây chỉ nên xem như một hướng dẫn và phải được kiểm tra trước khi sử dụng. Kiểm tra hiệu suất thu hồi bằng cách thêm Aroclor® 1016 và Aroclor®

1260 với nồng độ đã biết vào dầu thải. Cũng có thể sử dụng cột mua sẵn chứa silica gel / axit sunfuric.

Cân 28 g ± 1 g silica gel đã hoạt hoá, loại dùng cho sắc ký (kích thước hạt từ 100 µm đến 200 µm). Và 22 g ± 1 g axit sulfuric (96 % đến 98 %) vào bình nón 200 ml. Lắc cho đến khi không còn vón cục. Hỗn hợp này sẽ nóng lên đáng kể. Lưu giữ hỗn hợp trong một bình hút ẩm chứa P_2O_5. Hỗn hợp silica gel/ axit sunfuric chỉ nên sử dụng trong vòng một tuần.

Tùy thuộc vào khối lượng của silica gel/axit sunfuric yêu cầu, lượng silica gel và axit sulfuric cần sử dụng nhiều hay ít, miễn là tỷ lệ khối lượng của silica gel với axit sulfuric là như nhau.

Nhồi 4,0 g ± 0,05 g hỗn hợp axit sunfuric/silica gel vào cột hấp phụ có kích thước thích hợp. Thêm 1 g natri sunfat khan lên trên hỗn hợp sicila gel/axit sulfuric.

Tỉ lệ khối lượng của hỗn hợp silica gel/axit sunfuric được sử dụng sẽ phụ thuộc vào loại dầu thải cần được làm sạch. 4 g là thích hợp đối với hầu hết các loại dầu thải. Có thể sử dụng lượng silica gel/axit sunfuric lớn hơn hoặc nhỏ hơn để đáp ứng nhu cầu làm sạch nền mẫu.

Rửa giải cột ba lần mỗi lần với 5 ml hexan. Ngay trước khi bề mặt lớp natri sulfat tiếp xúc với không khí, dừng rửa giải hexan bằng khoá phía dưới cột. Loại bỏ phần rửa giải.

Chuyển 1 ml dung dịch A vào cột. Mở khoá đưa mức dung môi xuống gần sát mặt lớp natri sunfat để mẫu phân bố đều trên chất nhồi. Chờ ít nhất 5 min trước khi rửa giải.

Rửa giải cột hai lần với 4 ml hexan. Rửa giải phải được thực hiện với tốc độ dòng chảy tối đa 2 ml/min và rửa cột mỗi lần cho tới khi mức dung môi chỉ xuống gần sát mặt lớp vật liệu hấp phụ (trừ trường hợp rửa giải cuối cùng).

Thu các phần rửa giải vào một ống ly tâm dung tích 15 ml có chia vạch. Làm giảm thể tích phần rửa giải xuống 1 ml bằng nitơ trước khi làm sạch bằng cột sắc ký. Dung dịch này là dung dịch B.

Cũng có thể đưa trực tiếp các hỗn hợp silica gel/axit sulfuric vào đỉnh cột hấp phụ có chứa chất nhồi khác để làm sạch axit và làm sạch bằng chất hấp phụ trong một bước duy nhất. Trước khi áp dụng phương pháp này, người phân tích phải minh chứng được độ thu hồi là chấp nhận được đối với các chất cần phân tích và loại bỏ được cản trở.

9.3 Làm sạch sử dụng cột sắc ký hấp phụ

Không loại bỏ được các yếu tố gây nhiễu đến PCB trong dầu thải nếu chỉ làm sạch bằng axit thường. Do đó, một bước làm sạch nữa được sử dụng là phương pháp cột sắc ký hấp phụ. Có thể sử dụng một hoặc cả hai bước làm sạch đã nêu ở trên (hoặc chỉ rửa axit, hoặc rửa axit + cột làm sạch).

Người phân tích có thể sử dụng phương pháp sắc ký hấp phụ khác miễn là việc xác nhận giá trị sử dụng chứng minh được các yếu tố cản trở với PCB đã được loại bỏ hoàn toàn.

Các phương pháp mô tả ở đây là các ví dụ về kỹ thuật sắc ký cột truyền thống và cột chiết pha rắn. Nói chung, kỹ thuật sắc ký cột truyền thống sử dụng một lượng lớn các vật liệu hấp phụ và có khả năng làm sạch tốt hơn.

Phải chuẩn bị và phân tích mẫu trắng trước khi sử dụng các phương pháp làm sạch bằng các cột sắc ký trên. Nồng độ của các chất (chất cản trở) gây ảnh hưởng phải nằm dưới giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) trước khi áp dụng phương pháp này vào phân tích mẫu thực.

Việc nhiễm bẩn Phtalat este có thể là một vấn đề đối với một vài loại cột chiết pha rắn (nếu làm bằng chất liệu PP, PE). Các cột và/ hoặc vật liệu làm cột càng trơ (ví dụ, thủy tinh hoặc Teflon), càng giảm nhiễm bẩn phtalat.

9.3.1 Quy trình làm sạch sử dụng cột truyền thống [6], [2]

Sự khác nhau giữa các mẻ Silica hoặc Florosil® có thể ảnh hưởng đến thể tích dung môi cần để rửa giải tất cả các PCB từ cột hấp phụ. Do vậy, thể tích dung môi cần thiết để rửa giải hoàn toàn tất cả các PCB phải được xác nhận bởi người phân tích.

	Silica gel	Florosil®
M	3	20
Vi	10	70
Vii	80	225
Viii	0	25

Chuyển M g vật liệu hấp phụ vào một cột sắc ký thủy tinh đường kính trong10mm và phủ trên bề mặt khoảng 2 cm đến 3 cm bằng natri sulfat khan.

Thêm Vi mL hexan lên trên đỉnh cột để làm ướt và rửa natri sunfat và vật liệu hấp phụ. Ngay trước khi lớp natri sunfat tiếp xúc với không khí, dừng rửa giải hexan (cách lớp Na_2SO_4 khan ở trên cùng 1 mm) bằng cách đóng khóa trên cột hấp phụ. Loại bỏ phần rửa giải.

Chuyển 1 ml dung dịch B vào cột. Tráng rửa lọ đựng dịch chiết hai lần bằng 1 ml đến 2 ml hexan và đưa dung môi tráng rửa lọ vào cột. Rửa giải cột với Vii ml hexan với tốc độ 5 ml/min. Thu và loại bỏ Viii ml dịch rửa giải đầu tiên. Thu các phần rửa giải còn lại vào bình thu.

Lấy bình thu ra và làm giảm thể tích hexan để nồng độ PCB trong dịch chiết cuối cùng nằm trong khoảng đường hiệu chuẩn. Dung dịch này gọi là dung dịch C.

9.3.2 Quy trình làm sạch sử dụng ống chiết pha rắn

Chuẩn bị ống chiết pha rắn 1 g silica gel hoặc Florosil® trên bộ chiết pha rắn, đóng van chân không.

Thêm 4 ml hexan vào mỗi ống để hoạt hóa. Đóng các van và để vật liệu hấp phụ ngâm trong dung môi trong 5 min. Không tắt bơm chân không.

Mở từ từ các van của ống để hexan đi qua ống. Đóng van của ống khi vẫn còn ít nhất 1 mm dung môi cách bề mặt chất hấp thụ. Không được để các ống bị khô. Nếu ống bị khô, lặp lại các bước hoạt hoá.

Chuyển 1 ml dung dịch B vào ống. Mở van của ống và để dịch chiết đi qua ống với tốc độ khoảng 2 ml/min.

Khi toàn bộ dịch chiết đã đi qua các ống, ngay trước khi ống bị khô, thêm 0,5 ml hexan vào ống.

Thêm 5ml hexan vào ống, để vật liệu hấp phụ ngâm trong dung môi khoảng một phút hoặc ít hơn. Từ từ mở van của ống và thu phần rửa giải vào lọ thu. Đóng van cột.

Điều chỉnh thể tích cuối cùng của phân đoạn thu được tới thể tích đã biết để có nồng độ PCB phù hợp với việc phân tích. Dung dịch này gọi là dung dịch C.

9.4 Hiệu chuẩn

Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn như mô tả trong 6.11

9.4.1 Hiệu chuẩn lần đầu [1], [8]

Hiệu chuẩn lần đầu bao gồm việc thiết lập độ tuyến tính của đường hiệu chuẩn bằng cách sử dụng dung dịch chuẩn Aroclor® 1016/1260. Một khi đường tuyến tính đi qua gốc tọa độ được thiết lập bằng cách sử dụng dung dịch chuẩn Aroclor 1016/1260 thì có thể thực hiện định lượng PCB bằng đường chuẩn một điểm của dung dịch chuẩn Aroclor khác. Trong trường hợp sử dụng các monoclor, xây dựng đường chuẩn của các PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180.

Đặt các thông số của GC ở điều kiện quy định. Tối ưu hóa các điều kiện thiết bị đối với độ phân giải và độ nhạy. Nhiệt độ cuối cùng phải đặt từ 240°C đến 275°C để rửa giải PCB-208. Việc sử dụng cổng bơm có chương trình áp suất sẽ cải thiện sắc đồ của các pic có thời gian lưu lớn. Sau khi thiết lập, phải sử dụng cùng một điều kiện hoạt động để phân tích cho cả mẫu hiệu chuẩn và mẫu phân tích.

Nên bơm 2 µL mỗi dung dịch hiệu chuẩn đầu, nhưng có thể áp dụng các thể tích bơm khác, miễn là người phân tích có thể chứng minh được độ nhạy thích hợp với các chất cần phân tích.

Ghi lại diện tích (hoặc chiều cao) pic đối với mỗi pic đặc trưng của Aroclor, Monoclor được sử dụng để định lượng, có trong dung dịch hiệu chuẩn đầu.

Đối với việc sử dụng các chuẩn Aroclor: sử dụng tối thiểu ba và tốt hơn là 5 *pic* có diện tích (hoặc chiều cao) ít nhất bằng 25 % so với pic Aroclor® lớn nhất để tính toán. Lựa chọn ít nhất một pic đặc trưng riêng đối với Aroclor® để sử dụng cho định lượng.

Ví dụ sắc đồ thu được trên một cột tương đương với cột DB5 được hiển thị cho mỗi Aroclor® tại Phụ lục III.

Tính hệ số hiệu chuẩn (CF) cho mỗi pic Aroclor® đặc trưng trong mỗi dung dịch hiệu chuẩn ban đầu bằng cách sử dụng Công thức sau:

CF= diện tích (hoặc chiều cao) của đồng loại trong chuẩn/ Tổng khối lượng của chuẩn bơm vào (ng) (1)

Sử dụng phương trình trên, tính hệ số hiệu chuẩn cho mỗi pic đặc trưng, sử dụng tổng khối lượng của Aroclor®, Monoclor được bơm vào. Các hệ số hiệu chuẩn riêng này được sử dụng để định lượng kết quả mẫu bằng cách áp dụng hệ số của mỗi pic cụ thể vớidiện tích hoặc chiều cao của pic đó.

Đối với hiệu chuẩn năm điểm, năm bộ hệ số hiệu chuẩn sẽ được tạo ra cho các dung dịch hiệu chuẩn ban đầu, mỗi bộ gồm những hệ số hiệu chuẩn cho mỗi pic trong năm pic (hoặc nhiều hơn) được chọn cho hỗn hợp này, ví dụ, sẽ có ít nhất 25 hệ số hiệu chuẩn riêng biệt cho mỗi hỗn hợp. Chuẩn đơn của mỗi loại Aroclors® sẽ tạo ra ít nhất ba hệ số hiệu chuẩn, mỗi hệ số cho một pic được lựa chọn.

Các hệ số hiệu chuẩn thu được từ lần hiệu chuẩn ban đầu được sử dụng để đánh giá độ tuyến tính của đường hiệu chuẩn ban đầu. Điều này bao gồm việc tính toán các hệ số hiệu chuẩn trung bình (CF), độ lệch chuẩn (SD), và độ lệch chuẩn tương đối (RSD) cho mỗi pic Aroclor®, Monoclor bằng cách sử dụng Công thức dưới đây.

$$CF_i = \frac{Ai}{Ci}$$

$$\overline{CF} = \frac{\sum_{i=1}^{n} CF_i}{n}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (CF_i - \overline{CF})^2}{n-1}}$$

$$RSD = \frac{SD}{\overline{CF}} x100$$

Trong đó n là số lượng các điểm chuẩn và RSD được thể hiện theo phần trăm.

Nếu RSD của các hệ số hiệu chuẩn đối với mỗi pic Aroclor®, monoclor đặc trưng nhỏ hơn 20 % trên toàn khoảng hiệu chuẩn, thì đường tính tuyến tính qua gốc tọa độ có thể được giả lập, và hệ số hiệu chuẩn trung bình có thể được sử dụng để xác định nồng độ mẫu.

Nếu RSD của các hệ số hiệu chuẩn trên khoảng hiệu lớn hơn 20 % thị đường tuyến tính qua gốc toạ độ không được giả lập. Trong những trường hợp này, việc hiệu chuẩn tuyến tính sử dụng phép hồi quy bình phương tối thiểu có thể được sử dụng cho mỗi pic Aroclor® đặc trưng. Hiệu chuẩn 5 điểm cần được thực hiện đối với mỗi loại Aroclor® được sử dụng cho mục đích định lượng khi hồi quy bình phương tối thiểu được sử dụng.

Phép hồi quy sẽ cho độ dốc và hệ số tự do của phương trình tuyến tính có dạng:

$$y = ax + b$$

Trong đó:

y là tín hiệu đáp ứng của thiết bị (diện tích hoặc chiều cao của pic);

a là độ dốc của đường chuẩn ;

x là nồng độ của chuẩn hiệu chuẩn;

b là hệ số tự do.

Khi sử dụng phép hồi quy, người phân tích không được bắt đường thẳng phải qua gốc tọa độ hoặc bao gồm cả gốc tọa độ như một điểm dữ liệu mà dùng đường thẳng có thể không qua gốc toạ độ được tính từ 5 điểm dữ liệu. Để sử dụng cho mục đích định lượng thì giá trị hệ số tự do phải nhỏ hơn 5 % độ đáp ứng của chuẩn ở mức nồng độ cho phép.

Việc tính toán hồi quy sẽ tạo ra một hệ số tương quan (r) là thước đo mức độ trùng khớp "của đường hồi quy với dữ liệu. Để dùng cho mục đích định lượng thì r phải ≥ 0,99

9.5 Cửa sổ thời gian lưu

Thời gian lưu tuyệt đối thường được sử dụng để nhận diện hợp chất. Khi sử dụng thời gian lưu tuyệt đối, cửa sổ thời gian lưu quyết định sự nhận diện các hợp chất cần phân tích. Có thể sử dụng phương pháp tiếp cận khác với phương pháp mô tả ở đây nhưng phải được văn bản hóa.

Trước khi thiết lập cửa sổ thời gian lưu, đảm bảo rằng hệ thống sắc ký đang hoạt động ổn định và tin cậy và hệ thống đã được tối ưu hóa cho phân tích PCB.

Thực hiện 5 lần bơm đối với mỗi Aroclors®, monoclor chuẩn và chất đồng hành trong khoảng thời gian 72 h. Ghi lại thời gian lưu (tính theo phút) cho mỗi 3 đến 5 đồng loại sẽ được sử dụng để định lượng và thời gian lưu của chất đồng hành lấy chính xác đến 3 chữ số sau dấy phẩy (ví dụ 0,007 min). Tính giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của năm thời gian lưu tuyệt đối của đồng loại và chất đồng hành tương ứng.

Nếu độ lệch chuẩn của thời gian lưu là 0,000 min thì sử dụng độ lệch chuẩn mặc định là 0,01 min.

Chiều rộng của cửa sổ thời gian lưu đối với mỗi đồng loại và chất đồng hành được định nghĩa là ± 3 lần độ lệch chuẩn của giá trị trung bình của thời gian lưu tuyệt đối trong khoảng thời gian 72 h.

Thiết lập trung tâm của cửa sổ thời gian lưu cho từng đồng loại và chất đồng hành bằng cách sử dụng thời gian lưu tuyệt đối của từng đồng loại và chất đồng hành từ dung dịch chuẩn dùng để kiểm tra đường chuẩn vào đầu mỗi ca phân tích. Đối với mẫu chạy trong cùng khoảng thời gian với hiệu chuẩn lần đầu thì sử dụng thời gian lưu của điểm chuẩn giữa của đường chuẩn đầu.

Cửa sổ thời gian lưu cần phải được tính toán đối với mỗi thiết bị và cột sắc ký sẽ thực hiện các phân tích trên. Khi lắp đặt cột GC mới, phải thiết lập lại cửa sổ thời gian lưu mới.

Thời gian lưu của chất đồng hành có thể hữu ích trong việc theo dõi sự thay đổi thời gian lưu. Nếu người phân tích quan sát thấy thời gian lưu của chất đồng hành nằm ngoài của cửa sổ

thời gian lưu đã được thiết lập, người phân tích phải xác định nguyên nhân và khắc phục sự cố trước khi tiếp tục phân tích.

9.6 Phân tích dịch chiết mẫu bằng sắc ký khí

Điều kiện hoạt động của GC khi hiệu chuẩn ban đầu và khi phân tích các mẫu phải như nhau.

Kiểm tra đường chuẩn phải được thực hiện định kỳ trong quá trình phân tích mẫu. Để biết thêm thông tin về cách thực hiện kiểm tra đường chuẩn, xem 11.2.

Bơm một lượng đã biết dung dịch C vào GC. Theo khuyến cáo thường thì là bơm 2 µl, tuy nhiên thể tích bơm của mẫu hiệu chuẩn và dịch chiết mẫu phải phải như nhau. Ghi lại thể tích bơm, và diện tích hoặc chiều cao pic.

9.6.1 Định tính

Việc nhận dạng các PCB theo Aroclors®, monoclor dựa trên sự phù hợp giữa thời gian lưu của các pic trên sắc ký đồ mẫu với các cửa sổ thời gian lưu đã được thiết lập thông qua việc phân tích các chuẩn của các chất cần phân tích.

Định lượng bằng GC/MS có thể được sử dụng nếu nồng độ đủ để phát hiện bằng phương pháp này.

9.6.2 Định lượng PCB

Lựa chọn 1 trong 2 cách để định lượng PCB có trong dầu, 1 cách là sử dụng các aroclor, cách 2 là sử dụng các monoclor (PCB 28, 52, 101, 153, 138, 180).

9.6.2.1 Định lượng bằng các Aroclor. Khi pic của Aroclor ® đã được xác định, so sánh đáp ứng của 3-5 pic chính trong các dung dịch hiệu chuẩn một điểm đối với Aroclor ® đó với các pic quan sát thấy trong dịch chiết mẫu .

Định lượng dư lượng PCB như Aroclors® được thực hiện bằng cách so sánh sắc đồ của mẫu với sắc đồ của Aroclor chuẩn giống nhất. Chọn Aroclor® giống nhất với các chất tồn dư trong mẫu hoặc chuẩn này thực sự đại diên cho PCB trong mẫu

Sử dụng các chuẩn Aroclor ® 1221, 1232, 1242, 1248 và 1254 để xác định sắc đồ đặc trưng của các Aroclors® này. Các pic đặc trưng của Aroclor® 1016 và 1260 hiển nhiên sẽ có trong các hỗn hợp dùng để hiệu chuẩn.

Khi đã xác định được các sắc đồ đặc trưng của Aroclor®, so sánh tín hiệu của 3-5 pic chính trong dung dịch hiệu chuẩn một điểm đối với Aroclor® đó với các pic quan sát thấy trong dịch chiết mẫu.

Hàm lượng Aroclor® được tính bằng cách sử dụng hệ số hiệu chuẩn riêng của mỗi pic trong 3 đến 5 pic đặc trưng. Nồng độ của 3 đến 5 PCB đặc trưng sau đó được tính giá trị trung bình để xác định nồng độ của Arochlor ® đó.

Nếu sắc đồ đặc trưng có chứa hỗn hợp Aroclors®, thì so sánh tín hiệu của 3 đến 5 pic chính trong dung dịch hiệu chuẩn một điểm đối với từng Aroclor ® trong hỗn hợp với các pic quan sát thấy trong dịch chiết mẫu của từng Aroclor. Điều quan trọng là các pic được sử dụng để định lượng là độc nhất đối với Aroclor® và không trùng lặp với bất kỳ pic Aroclor ® nào khác trong hỗn hợp.

Nếu sắc đồ của dịch chiết mẫu không chứa các pic đặc trưng của Arochlor® có thể nhận ra được thì tính tổng diện tích của tất cả các pic PCB đặc trưng và định lượng dựa vào các chuẩn Aroclor® giống với mẫu phân tích nhất. Phải loại bỏ không tính vào tổng diện tích bất kỳ pic nào không nhận dạng được dựa vào thời gian lưu. Khi thực hiện định lượng theo cách này, cần mô tả đầy đủ những vấn đề gặp phải cho người sử dụng dữ liệu và phải lập thành tài liệu chi tiết quy trình cụ thể để người phân tích sử dụng.

Nếu các tín hiệu đáp ứng trong sắc ký đồ mẫu vượt quá khoảng hiệu chuẩn của hệ thống, pha loãng dịch chiết và phân tích lại. Pha loãng dịch chiết bằng cách sử dụng dung môi có chứa dầu máy biến áp sạch ở nồng độ tương đương trong các chuẩn. Đo chiều cao pic được khuyến cáo áp dụng khi các pic trùng nhau gây ra lỗi tích phân diện tích.

Nếu tín hiệu pic nhỏ hơn 2,5 lần so với nhiễu đường nền, việc phê duyệt kết quả định lượng có thể phải cân nhắc kỹ. Người phân tích nên tham khảo thông tin về nguồn gốc của mẫu để xác định xem liệu nồng độ nào của mẫu được bảo đảm.

Sử dụng các dung dịch hiệu chuẩn đã phân tích trong suốt một mẻ mẫu để đánh giá sự ổn định của thời gian lưu. Nếu có chuẩn bất kỳ nằm ngoài cửa sổ thời gian lưu hàng ngày của chúng, thì hệ thống nằm ngoài tầm kiểm soát. Xác định nguyên nhân của vấn đề và khắc phục nó.

Nếu không thực hiện được nhận dạng hoặc định lượng hợp chất do nhiễu (ví dụ pic quá loãng, đỉnh pic tròn hay đường nền xấu xuất hiện), thì phải đảm bảo thực hiện các hành động khắc phục. Có thể cần làm sạch dịch chiết hoặc thay thế cột mao quản hoặc detector. Người phân tích có thể bắt đầu bằng cách phân tích lại mẫu trên thiết bị khác để xác định xem liệu các vấn đề có phải do phần cứng (thiết bị, cột,...) phân tích không.

9.6.2.2 Định lượng bằng các monoclor Tương tự như các bước phân tích ở trên sử dụng chuẩn Aroclor, sử dụng các chuẩn monoclor, tính toán nồng độ của các monoclor PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180.

Hàm lượng tổng PCB được tính toán như sau: Tổng PCB = 5 * (PCB 28+ PCB 52 + PCB 101 + PCB 138+ PCB 153 + PCB 180)

Ghi chú: Hệ số 5 là hệ số trung bình, là hệ số đại diện khi tính tổng PCB thông qua 6 cấu tử được lựa chọn, đây là kinh nghiệm 15 năm gần đây của các nước Châu Âu, những thông tin thêm về hệ số và khoảng phân bố của chúng đã được công bố tại các tài liệu tham khảo [3] đến [9].

10 Kiểm soát chất lượng

Phòng thử nghiệm phải xây dựng và thực hiện nghiêm túc một chương trình kiểm soát chất lượng đáp ứng các yêu cầu theo quy định của các cơ quan chức năng.

Một chương trình kiểm soát chất lượng chính thức là một phần không thể thiếu của phương pháp này. Ngoài ra, trước khi xử lý mẫu, người phân tích phải chứng minh thông qua phân tích một mẫu dầu không chứa PCB, đồng thời tất cả các dụng cụ thủy tinh và các thuốc thử đều không có chất cản trở.

Mỗi lần phân tích một bộ mẫu hoặc có sự thay đổi về thuốc thử, cần phải phân tích một mẫu trắng thuốc thử trong phòng thử nghiệm như một biện pháp bảo vệ khỏi sự nhiễm bẩn.

10.1 Số liệu ban đầu về độ chính xác và độ chụm

Trước khi thực hiện bất kỳ phân tích nào, người phân tích phải đưa ra độ chính xác và độ chụm cùng với phương pháp này bằng cách phân tích bốn mẫu dầu thải riêng biệt đại diện đã thêm chuẩn với PCBs trong khoảng nồng độ từ 1 mg/kg đến 3 mg/kg. Có thể sử dụng một hỗn hợp Aroclor® 1016 và 1260 cho mục đích này.

Cần phân tích một phần nhỏ mẫu dầu thải đại diện trước khi thêm chuẩn để xác định mức nền của PCB. Mức thêm chuẩn phải lớn hơn hai lần mức nền cho các thử nghiệm xác nhận tính hợp lệ.

Tính trung bình phần trăm thu hồi (R) và độ lệch chuẩn tương đối (s) của nồng độ tìm thấy. Việc hiệu chỉnh nền dầu thải phải được thực hiện trước khi tính toán R.

Phòng thử nghiệm phải xây dựng và duy trì công bố độ chính xác riêng về tính năng trong phòng thử nghiệm cho các mẫu dầu thải. Công bố độ chính xác cho các phương pháp được định nghĩa là R ± s. Các công bố độ chính xác phải được xây dựng bằng phân tích bốn phần nhỏ của mẫu dầu thải, sau đó tính toán R và s.

Cách khác, người phân tích có thể sử dụng bốn điểm số liệu dầu thải thu thập được thông qua các yêu cầu của việc kiểm soát chất lượng liên tục. Công bố độ chính xác cần phải được cập nhật thường xuyên.

10.2 Kiểm định hiệu chuẩn

Hiệu chuẩn kiểm định ít nhất tại lúc bắt đầu và kết thúc của một dãy phân tích. Đối với dãy với hơn 10 mẫu, kiểm tra hiệu chuẩn một lần mỗi ca 12 h hoặc mỗi 10 mẫu, với tần suất nào thường xuyên hơn. Kiểm định hiệu chuẩn được thực hiện bằng cách bơm dung dịch chuẩn hiệu chuẩn Aroclor® 1016/1260. Kiểm định hiệu chuẩn phải được thực hiện bằng cách sử dụng nồng độ dung dịch chuẩn tương ứng với nồng độ PCB trong dầu thải bằng 2 mg/kg. Quá trình kiểm định hiệu chuẩn không yêu cầu phân tích các chuẩn Aroclor® khác đã từng được dùng để nhận dạng mẫu, nhưng người phân tích có thể mong muốn có một chuẩn cho một trong những

Aroclors® này sau khi hỗn hợp 1016/1260 được sử dụng để kiểm định hiệu chuẩn trong suốt dãy phân tích.

Nếu sử dụng một đường hiệu chuẩn tuyến tính qua gốc, kiểm định hiệu chuẩn liên quan đến việc tính toán phần trăm chênh lệch của đáp ứng thiết bị giữa hiệu chuẩn ban đầu với mỗi phân tích tiếp theo của chuẩn kiểm định.

$$\% \text{ chênh lệch} = \frac{CF - \overline{CF}}{CF} \times 100$$

Nếu sử dụng đường hiệu chuẩn tuyến tính bằng cách sử dụng hồi quy bình phương tối thiểu, kiểm định hiệu chuẩn liên quan đến việc tính toán phần trăm trôi của đáp ứng thiết bị giữa hiệu chuẩn ban đầu và mỗi phân tích tiếp theo của chuẩn kiểm định.

Nếu phần trăm chênh lệch hoặc phần trăm trôi nhỏ hơn ± 15 % thì hiệu chuẩn ban đầu được coi là hợp lệ và người phân tích có thể tiếp tục sử dụng các giá trị hiệu chuẩn ban đầu để định lượng mẫu.

Nếu phần trăm chênh lệch hoặc phần trăm trôi lớn hơn ± 15 % thì không phân tích mẫu cho đến khi hiệu chuẩn đã được kiểm định hoặc một hiệu chuẩn ban đầu mới được thực hiện.

Khi một chuẩn kiểm định hiệu chuẩn không đáp ứng các chuẩn cứ QC, thì tất cả các mẫu được bơm sau khi chuẩn cuối cùng đáp ứng các chuẩn cứ QC phải được đánh giá để phòng ngừa trường hợp định lượng sai, cho kết quả âm giả, và có thể yêu cầu bơm lại dịch chiết mẫu.

Nếu một chất phân tích không phát hiện thấy có trong mẫu và đáp ứng chuẩn lớn hơn 15 phần trăm dưới đáp ứng hiệu chuẩn ban đầu, thì việc bơm lại dịch chiết mẫu là cần thiết. Mục đích của việc này là để đảm bảo có thể phát hiện được chất phân tích, nếu có, cho dù những thay đổi trong đáp ứng của detector, ví dụ, để phòng ngừa một kết quả âm giả.

Nếu một chất phân tích không phát hiện thấy có trong mẫu và đáp ứng chuẩn lớn hơn 15 phần trăm trên đáp ứng hiệu chuẩn ban đầu, thì việc bơm lại dịch chiết mẫu là cần thiết.

Việc bơm mẫu có thể tiếp tục cho đến khi các chuẩn kiểm định hiệu chuẩn đáp ứng các yêu cầu QC của thiết bị. Yêu cầu phân tích dung dịch chuẩn cho từng 10 mẫu. Trình tự kết thúc khi toàn bộ các mẫu đã được bơm hoặc khi chuẩn cứ định lượng hoặc định tính được đáp ứng.

10.3 Mẫu thêm chuẩn, mẫu thu hồi thay thế và mẫu đúp

Ít nhất 10 phần trăm mẫu phân tích phải được phân tích song song. Các mẫu đúp có thể là một mẫu chưa thêm chuẩn hoặc một mẫu đúp đã thêm chuẩn. Các quyết định mà qua đó được sử dụng phải được dựa trên kiến thức về mẻ mẫu và liệu chất cần phân tích dự đoán sẽ có hay không có trong mẫu.

Các phòng thử nghiệm cần phải thu thập một phần các mẫu đó theo mẫu đúp để theo dõi độ thu hồi thêm chuẩn. Nếu dự kiến mẫu không có chất cần phân tích, có thể sử dụng hỗn hợp

Aroclor® 1016/1260 để thêm chuẩn. Nếu Aroclors® cụ thể đã biết là có trong mẫu, thì Aroclors® cần phải được dùng để thêm chuẩn. Tần suất phân tích mẫu thêm chuẩn phải ít nhất 10 % tất cả các mẫu hoặc một mẫu cho một đợt, với giá trị lớn hơn. Một phần mẫu nhỏ phải được thêm chuẩn và phân tích ở nồng độ PCB bằng 2 mg/kg. Số liệu độ thu hồi LCS có thể được dùng thay cho số liệu đồ thu hồi của nền mẫu thêm chuẩn nếu độ thu hồi nền mẫu thêm chuẩn không hợp lệ do mức nền cao.

Mỗi mẻ phân tích phải dành một mẫu kiểm soát phòng thử nghiệm. Khi kết quả phân tích nền mẫu thêm chuẩn cho thấy có những vấn đề do chính nền mẫu, kết quả LCS đã dùng để kiểm định rằng phòng thử nghiệm có thể thực hiện phân tích trong nền mẫu sạch.

Phòng thử nghiệm phải đánh giá số liệu độ thu hồi chuẩn thay thế từ từng mẫu so với các giới hạn kiểm soát chuẩn thay thế.

Độ thu hồi nền mẫu thêm chuẩn và chuẩn thay thế được tính theo Công thức sau:

$$\text{Độ thu hồi (\%)} = \frac{\text{Nồng độ (hoặc lượng) tìm thấy} - \text{Nồng độ (hoặc lượng) mẫu chưa thêm chuẩn}}{\text{Nồng độ (hoặc lượng) bổ sung}} \times 100$$

Nếu độ thu hồi không nằm trong giới hạn được mô tả ở 9.4 thì cần có hành động hiệu chỉnh.

Nếu không tìm thấy vấn đề, cần phải chiết và phân tích lại mẫu. Nếu, sau khi phân tích lại độ thu hồi vẫn không nằm trong giới hạn, báo cáo số liệu như là một "nồng độ ước tính". Nếu sau khi phân tích lại độ thu hồi nằm trong giới hạn, cung cấp các số liệu phân tích lại cho người sử dụng số liệu.

10.4 Chuẩn cứ tính năng đối với mẫu nền thêm chuẩn độ thu hồi chuẩn thay thế

Tính phần trăm thu hồi trung bình (p) và độ lệch chuẩn (s) cho chuẩn thay thế sau khi phân tích từ 15 đến 20 mẫu hiện trường.

Tính giới hạn kiểm soát trên và dưới cho mỗi mẫu nền thêm chuẩn hoặc hợp chất thay thế:
Giới hạn kiểm soát trên = p + 3s

Giới hạn kiểm soát dưới = p - 3s

Tính giới hạn cảnh báo như sau:

Giới hạn cảnh báo trên = p + 2s

Giới hạn cảnh báo dưới = p – 2s

Mọi kết quả nằm ngoài giới hạn kiểm soát cần phải được phòng thử nghiệm đánh giá.

11. Báo cáo kết quả

a) Báo cáo tất cả số liệu tính theo mg/kg.

b) Báo cáo kết quả thu được cho mỗi Aroclor® xác định được.

c) Nếu một Aroclor® không phát hiện được, báo cáo kết quả chỉ rõ tên Acrolor không phát hiện được, giới hạn phát hiện tính theo mg/kg.

d) Nếu một kết quả một Aroclor® là thấp hơn giới hạn báo cáo nhưng lớn hơn so với giới hạn phát hiện, báo cáo kết quả thu được cần phải lưu ý là kết quả thấp hơn giới hạn báo cáo.

e) Bổ sung kết quả của tất cả các Aroclors® phát hiện được và báo cáo nồng độ tổng PCB. Báo cáo cần phải nêu nồng độ tổng PCB là nói đến tổng các Aroclors® phân tích.

f) Nếu dịch chiết mẫu một dạng Aroclor® không thể nhận biết, báo cáo nồng độ tổng PCB và những chất đã được sử dụng làm dung dịch chuẩn. Ví dụ 2,2 mg/kg đo được Aroclor® 1242.

g) Nếu Aroclors® không được phát hiện trong các dịch chiết mẫu, báo cáo không phát hiện được cho kết quả tổng PCB và chỉ rõ giới hạn phát hiện tổng. Giới hạn phát hiện tổng có thể được tính bằng cách cộng một nửa giới hạn phát hiện của tất cả các Aroclors® đã sử dụng để định lượng.

h) Báo cáo kết quả độ không đảm bảo liên quan. Độ không đảm bảo được tính theo phương pháp ISO GUM [9] hoặc tương đương. Ví dụ 2,2 ± 0,3 mg/kg (mức tin cậy 95 %).

i) Nếu kết quả nằm trong khoảng từ 1,7 mg/kg đến 2 mg/kg, báo cáo số liệu độ thu hồi.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Chuẩn bị dầu biến áp sạch

Thêm 15 ml dầu biến áp sạch vào một chai nắp xoáy, miệng hẹp, dung tích 40 ml. Thêm 15 ml axit sunfuric đậm đặc vào chai. Đậy chặt chai với nắp xoáy Teflon và lắc hoặc dùng máy Votex trong một phút. Tùy thuộc vào mức độ ô nhiễm, màu sắc của lớp axit sẽ nằm trong khoảng từ vàng đến nâu sẫm.

Tách các pha (ly tâm nếu cần thiết), loại bỏ các lớp axit phía dưới. Lặp lại quá trình này cho đến khi nhìn thấy màu sắc của một trong hai lớp không thay đổi.

Rửa sạch lớp dầu vài lần, mỗi lần với 15 ml nước tinh khiết cho đến khi nước rửa trung tính với giấy pH.

Trước khi thêm dầu biến áp sạch vào các dung dịch tiêu chuẩn, thực hiện kiểm tra để xác định xem có bất kỳ pic nào ảnh hưởng tới việc phân tích PCB.

Phụ lục B

(Tham khảo)

Phương pháp làm sạch lưu huỳnh

B.1 Phương pháp sử dụng bột đồng

Kỹ thuật này đòi hỏi phải có bột đồng hoạt tính, được thể hiện bằng dạng ngoài sáng bóng.

B.1.1 Thiết bị và Vật liệu

B.1.1.1 Bộ lắc cơ học hoặc máy trộn Vortex Genie hoặc tương đương.

B.1.1.2 Pipet, dùng một lần, loại Pasteur.

B.1.1.3 Ống ly tâm 12 ml đã hiệu chuẩn

B.1.2 Hoá chất

B.1.2.1 Pha loãng axit nitric, HNO_3

B.1.2.2 Nước không chứa chất hữu cơ

B.1.2.3 Axeton

Thích hợp phân tích thuốc bảo vệ thực vật hoặc tương đương

B.1.2.4 Bột đồng (hạt Mallinckrodt 4649 hoặc tương đương)

Loại bỏ các oxit bằng cách xử lý với axit nitric loãng, rửa lại bằng nước tinh khiết để loại hết vết của axit, rửa lại bằng axeton và làm khô bằng khí nitơ.

B.1.3 Tiến hành

Cô dịch chiết mẫu đến một thể tích đã biết. Thêm khoảng 2 g bột đồng đã làm sạch vào ống ly tâm. Lắc mạnh dịch chiết và bột đồng trong thời gian ít nhất 1 min. Để tách lớp. Tách dịch chiết ra khỏi đồng bằng cách hút dịch chiết bằng pipet và đưa vào lọ sạch để làm sạch tiếp hoặc phân tích.

B.2 Phương pháp sử dụng đồng lá

B.2.1 Hoá chất

B.2.1.1 Nitric axit, HNO_3 20 %

B.2.1.2 Nước không chứa chất hữu cơ

B.2.1.3 Axeton, thích hợp phân tích thuốc bảo vệ thực vật hoặc tương đương

B.2.1.4 Đồng lá

(Analar - BDH hoặc tương đương) Cắt lá thành dải khoảng 30 mm x 3 mm. Cho đồng phản ứng với dung dịch axit nitric 20 % nhanh cho đến khi quá trình có khí bay ra và dung dịch chuyển một màu xanh nhạt. Lấy khỏi axit vá nhanh chóng, rửa sạch lá đồng với nước, sau đó axeton, sau đó hexan. Sử dụng ngay lập tức.

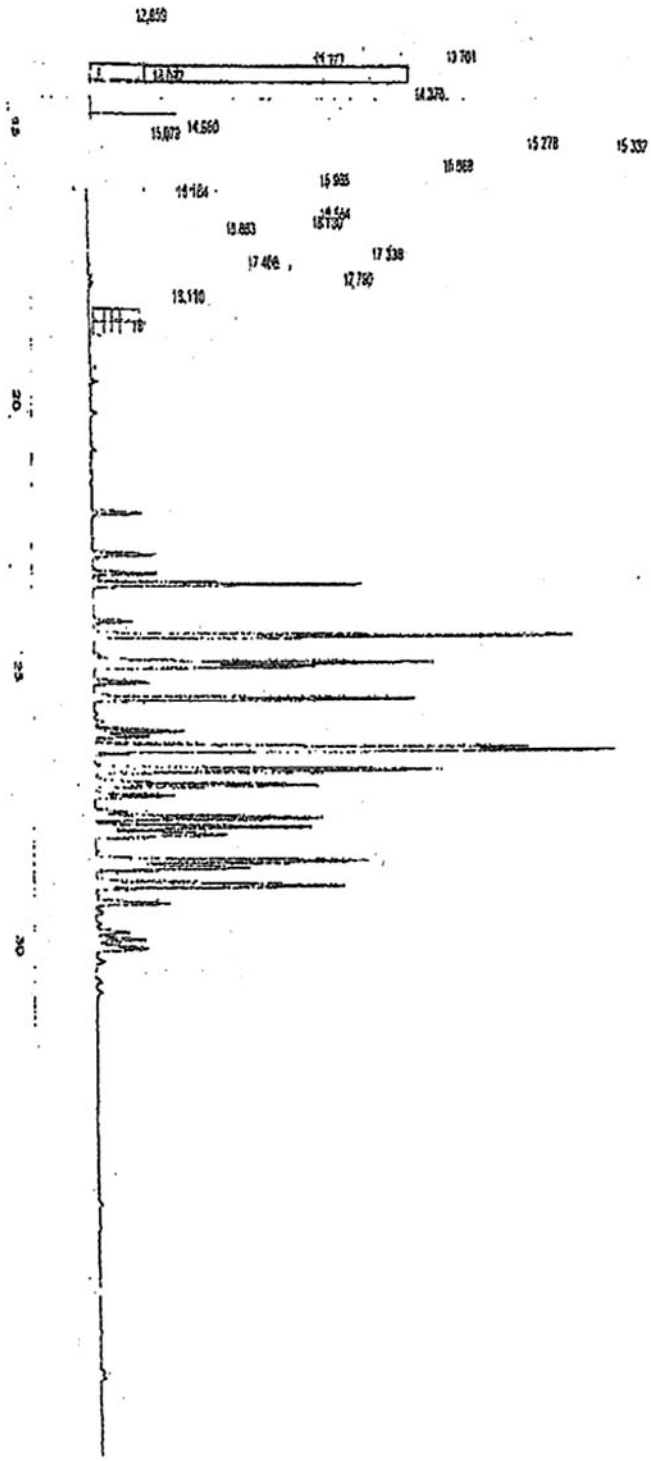
B.2.2 Cách tiến hành

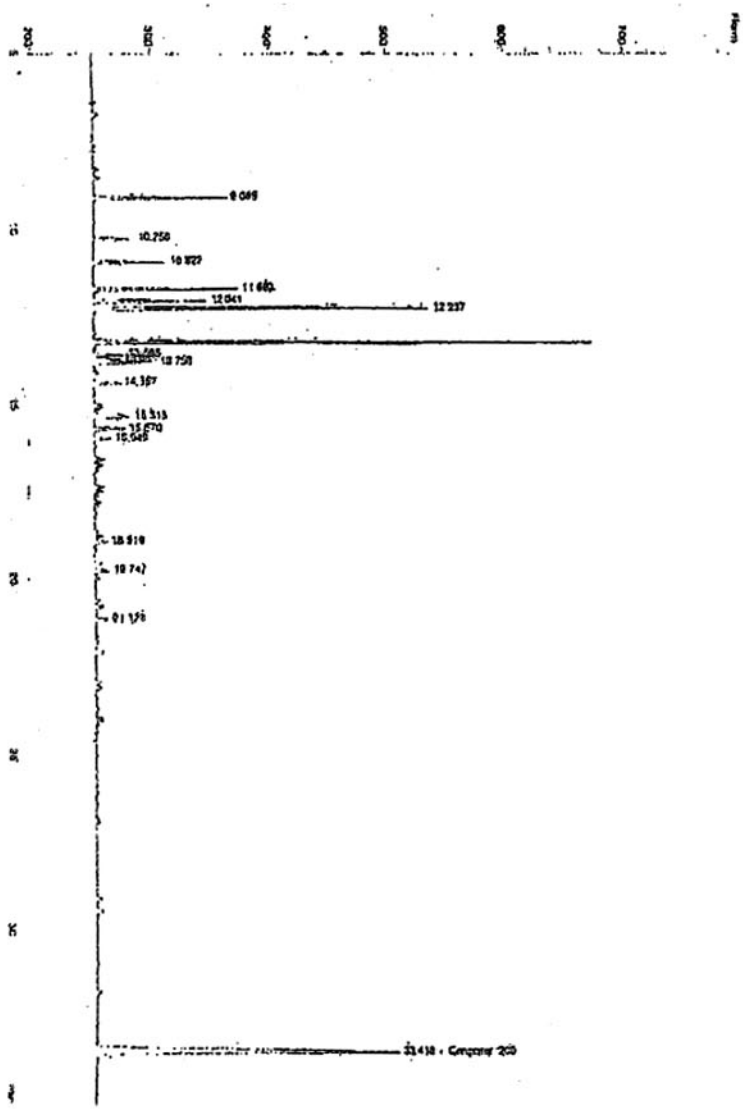
Cô dịch chiết mẫu đến một thể tích đã biết. Thêm hai dải đồng vào dịch chiết và để phản ứng trong khoảng thời gian từ 1 h đến 2 h. Nếu các dải chuyển màu đen trong thời gian này, thêm dải đồng khác và xử lý lần nữa cho đến khi dải đồng không tiếp tục chuyển thành đen. Lấy các dải đồng ra, rửa với hexane và điều chỉnh thể tích dung dịch tới thể tích ban đầu bằn nitơ sạch. Sử dụng dịch chiết để tiếp tục làm sách hoặc phân tích.

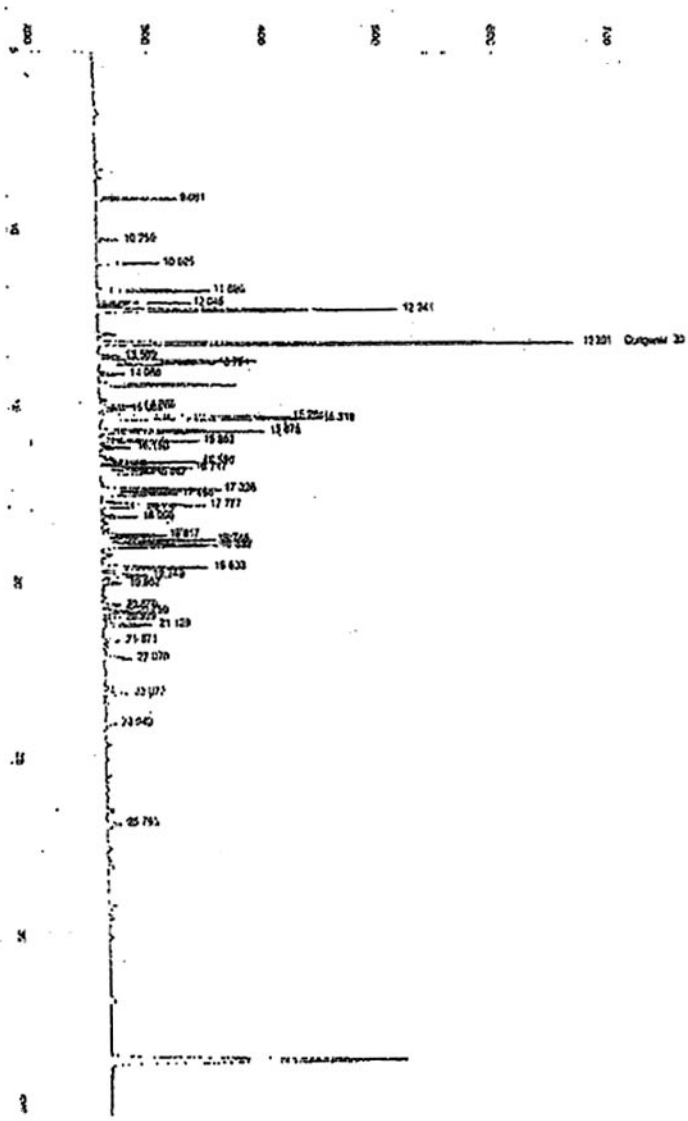
Phụ lục C

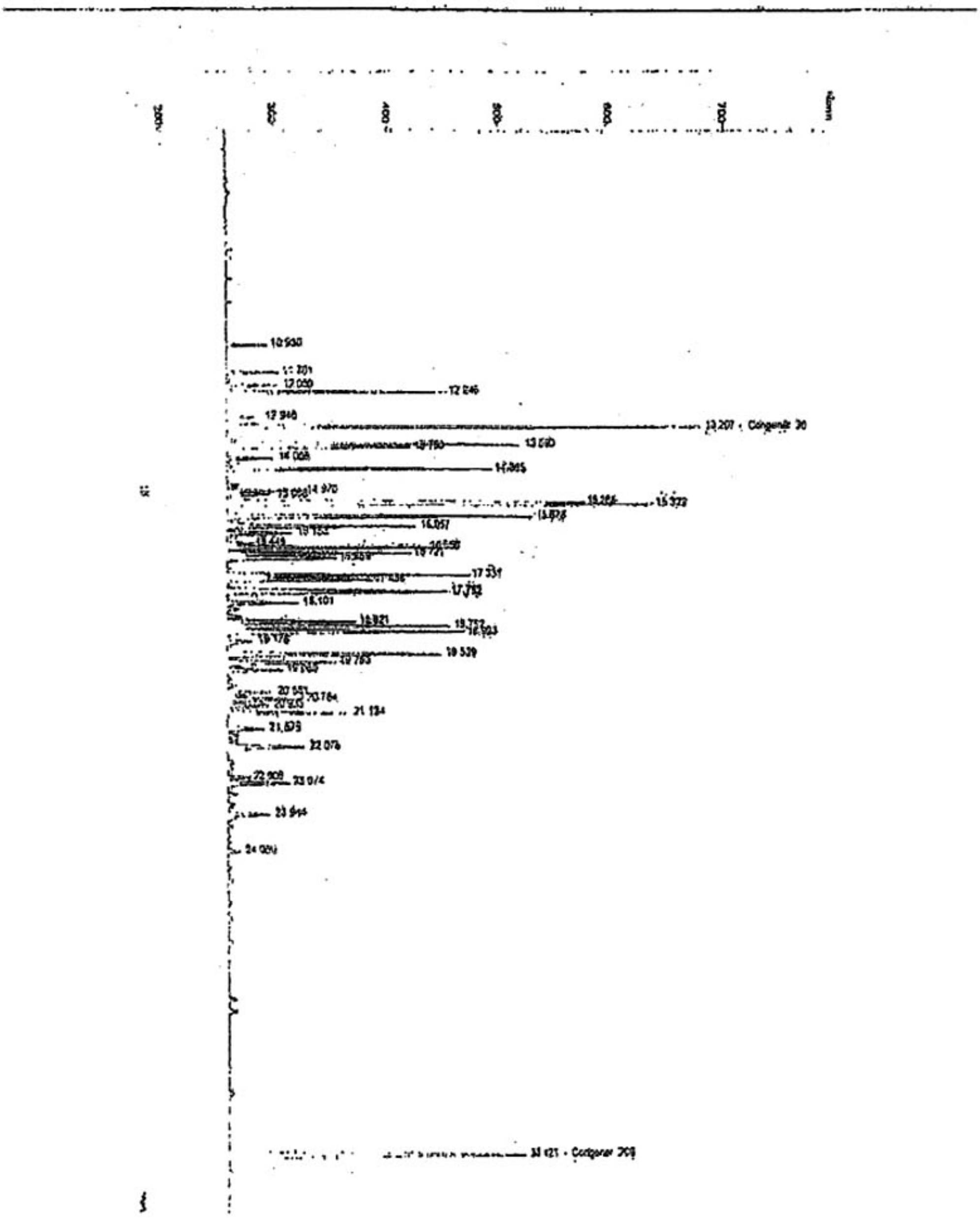
(Tham khảo)

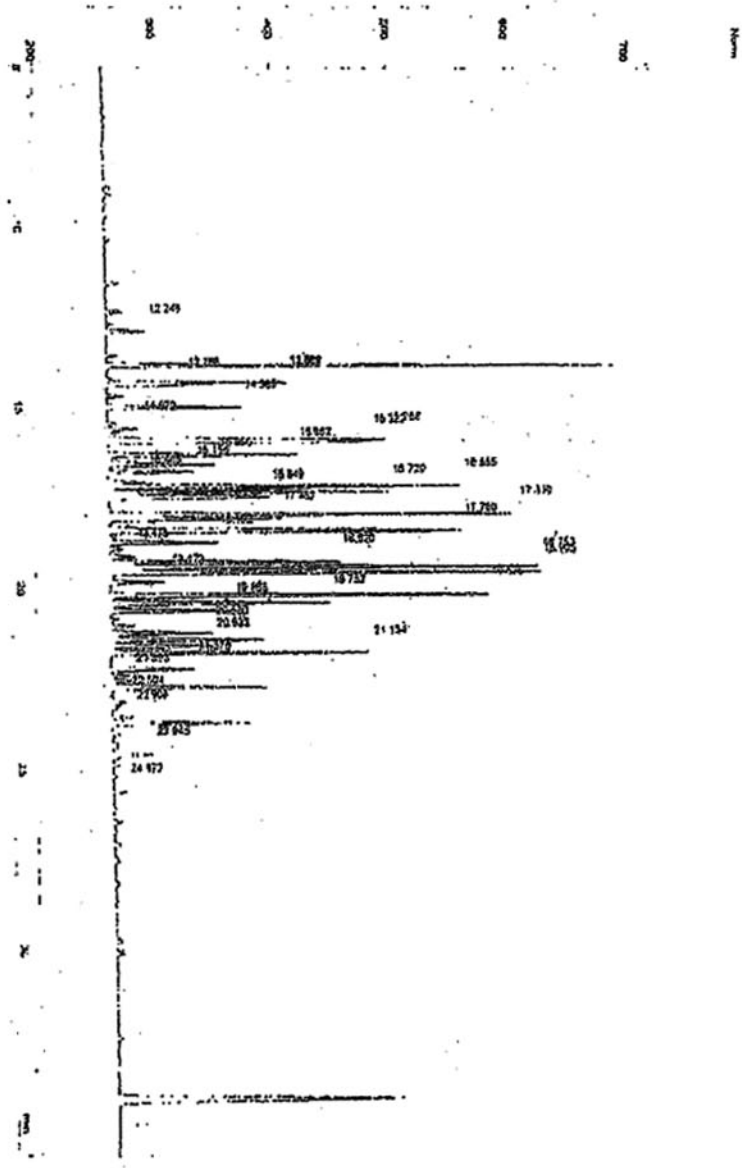
Ví dụ Sắc đồ Aroclor

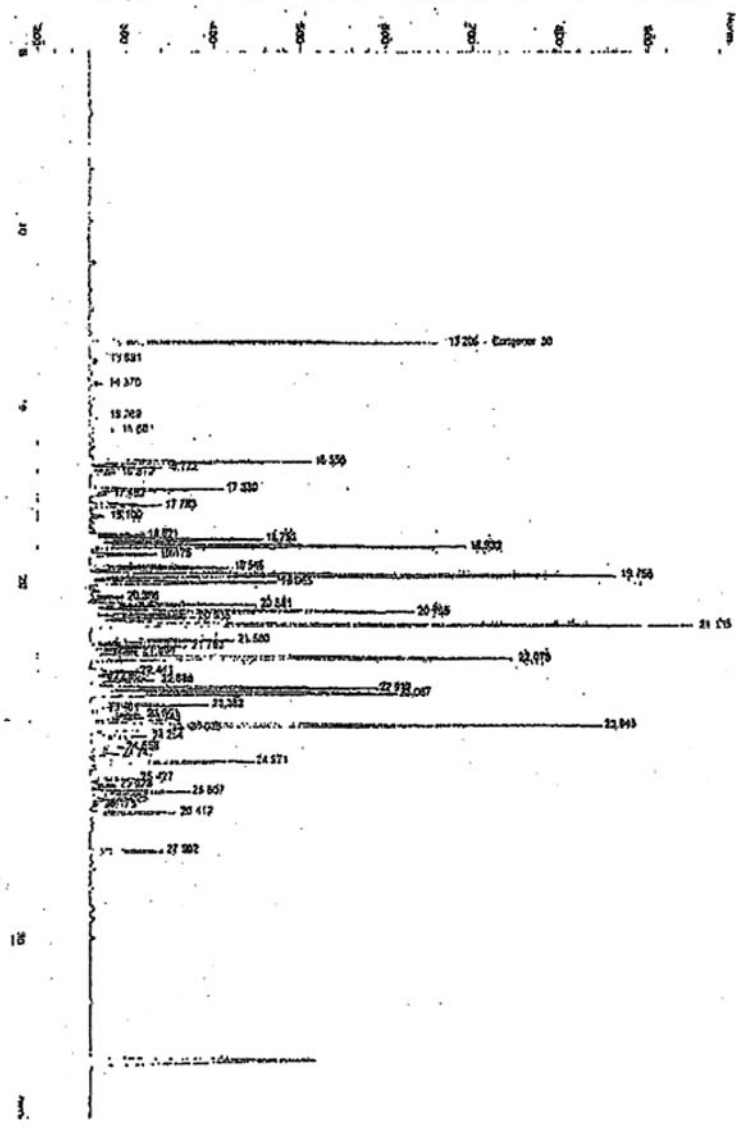

12,659
13 701
14.560
15 278
15 337
15 935
18 184
18 853
17 538
12,780
13,110
20
25
30






13,207 - Congener 30
Congener 209





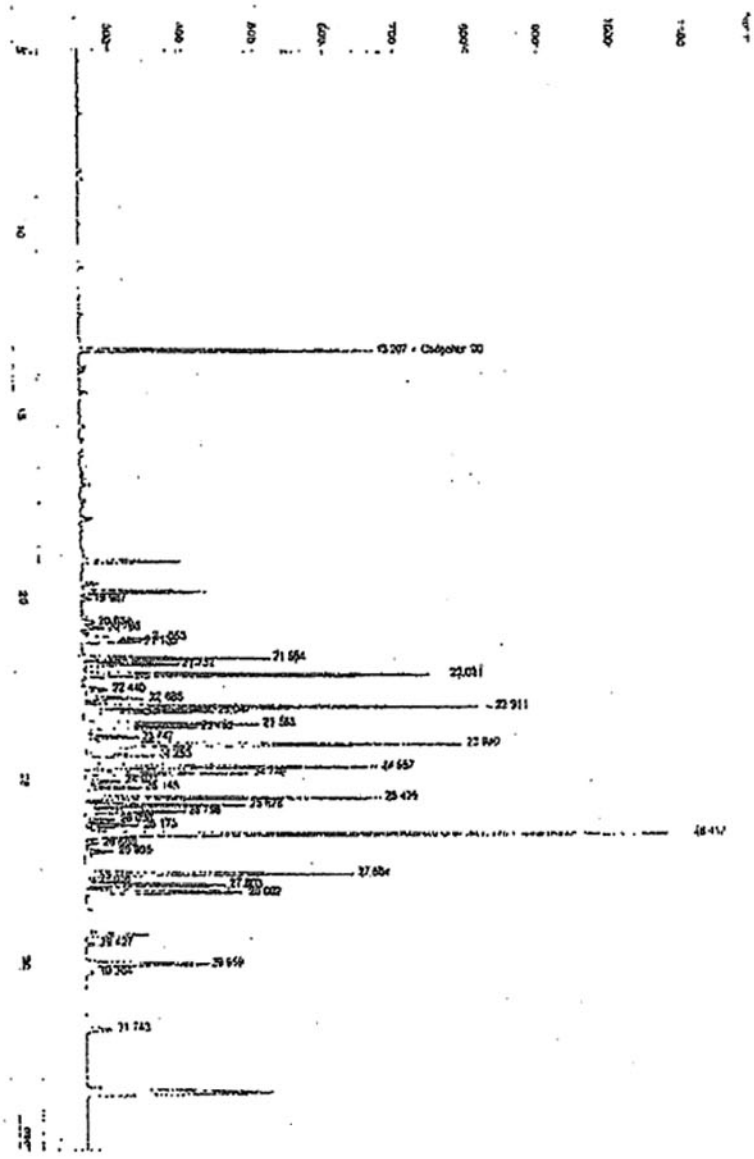


Figure III.7 – Ví DỤ Sắc đồ GC/ECD của Aroclor® 1260 phân tích bằng cột BP5 (30m x 0.32mm, 0.5µm chiều dày lớp film). Chương trình nhiệt độ: 100°C (giữ trong 2 phút) tới 160°C ở 15°C/phút, tới 270°C ở 5°C/phút (giữ trong 10 phút). Congener 30 và 209 được thêm vào chuẩn như các pic tham chiếu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] SW 846 Method 8082A, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography, United States Environmental Protection Agency, November 2000.

[2] EPA-600/4-81-045, The Determination of Polychlorinated Biphenyls in Transformer Fluid and Waste Oils, United States Environmental Protection Agency, September 1982.

[3] NATA Technical Note No. 17, Requirements for the Format and Content of Test Methods and Recommended Procedures for the Validation of Chemical Test Methods, 1997.

[4] SW846 Method 3665A, Sulfuric Acid/Permanganate Cleanup, United States Environmental Protection Agency, December 1996.

[5] AS 1767.2.7-1999, Insulating Liquids Part 2: Test Methods, Method 2.7: Determination of PCB contamination in Insulating Liquids by Capillary Column Gas Chromatography – Identification of Congeners, Standards Australia, 1999.

[6] SW846 Method 3630C, Silica Gel Cleanup, United States Environmental Protection Agency, December 1996.

[7] SW846 Method 3620B, Florosil® Cleanup, United States Environmental Protection Agency, December 1996.

[8] SW846 Method 8000B, Determinative Chromatographic Separations, United States Environmental Protection Agency, December 1996.

[9] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement . ISO, Geneva, 1993. (ISBN 92-67-10188-9)

[10] SW846 Method 3660B, Sulfur Cleanup, United States Environmental Protection Agency.

[11] EPA Victoria 6013. Determination of PCBs in waste oils by gas chromatography with electron capture detector

[12] BSEN 12766-2:2001. Method of test for petroleum and its products - Petroleum products and used oils - Determination of PCBs and related products - Part 2: calculation of polychlorinated biphenyl (PCB) content.