

TCVN 6124 : 1996

CHẤT LƯỢNG ĐẤT –

XÁC ĐỊNH DƯ LƯỢNG DDT TRONG ĐẤT –

PHƯƠNG PHÁP SẮC KÍ KHÍ LỎNG

Soil quality – Determination of DDT residue in soil –

Gas liquid chromatographic method (GLC)

Chất lượng đất – Xác định dư lượng DDT trong đất – Phương pháp sắc kí khí lỏng

Soil quality - Determination of DDT residue in soil - Gas liquid chromatographic method (GLC)

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định dư lượng DDT trong đất.

Phương pháp này áp dụng để xác định mức độ ô nhiễm đất do sử dụng DDT để bảo vệ cây trồng, hay do rò rỉ khi vận chuyển, bảo quản.

Giới hạn xác định của phương pháp: 0,07 mg/kg.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

Tiêu chuẩn này sử dụng cùng với:

- TCVN 5297 : 1995 Chất lượng đất – Lấy mẫu – Yêu cầu chung
- TCVN 5941 : 1995 Chất lượng đất – Giới hạn tối đa cho phép dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong đất.

3 Định nghĩa

Tiêu chuẩn này dùng các định nghĩa sau:

3.1 Dư lượng chất trừ sinh vật hại trong đất: lượng chất trừ sinh vật hại vật còn sót lại ở lại trong đất chưa bị phân hủy hoặc chưa biến đổi thành các dạng khác.

3.2 Giới hạn phát hiện của máy: khả năng phát hiện cao nhất của thiết bị phân tích đối với đối tượng phân tích. Khi thiết bị phân tích là máy sắc kí lỏng, giới hạn phát hiện là lượng hoạt chất nhỏ nhất đưa vào máy để thu được pic sắc kí có chiều cao gấp ba lần độ nhiễu đường nền ở độ nhạy tối đa có thể được khi vận hành.

3.3 Giới hạn xác định của phương pháp: nồng độ thấp nhất xác định được trong đối tượng cần phân tích với các điều kiện đã được lựa chọn.

3.4 Độ phát hiện (recovery): khả năng xác định được (tính theo phần trăm) lượng chất cần phân tích so với lượng chất chuẩn đưa vào đối tượng phân tích khi tiến hành nghiên cứu xây dựng phương pháp.

4 Nguyên tắc

Dùng dung dịch nước - axeton để tách DDT từ mẫu đất, sau đó chiết DDT từ dung dịch trên vào hexan, tinh chế tiếp theo bằng axit sunfuric, cột silicagen và định lượng bằng phương pháp sắc kí khí lỏng dùng detector bắt electron (GLC/ECD).

Phương pháp này dùng để xác định dư lượng DDT khi có mặt các chất clo hữu cơ khác như lindan, DDE, andrin.

5 Thuốc thử

- Axeton, tinh khiết phân tích;
- n - hexan, tinh khiết hóa học;
- Diclometan, tinh khiết hóa học;
- Axit sunfuric đặc ($d = 1,84$), tinh khiết hóa học;
- Natri sunfat khan, tinh khiết hóa học;
- Các dung dịch chuẩn DDT trong hexan 0,2 và 0,02 $\mu\text{g/ml}$ được điều chế từ dung dịch chuẩn gốc 100 $\mu\text{g/ml}$ DDT trong hexan;
- Kieselgen 60, 70 - 230 mesh, Art.7734 (của hãng Merck hoặc có tính năng tương đương);
- Nước cất.

6 Thiết bị, dụng cụ

Các dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và các thiết bị dụng cụ sau:

- Bình nón nút mài dung tích 250, 500 ml;
- Bình cất nhám quả lê dung tích 10, 50, 100 ml;
- Phễu chiết dung tích 50, 250, 1000 ml;
- Phễu lọc thủy tinh đường kính 4 - 8 cm;

- Cối chày sứ;
- Rây có kích thước lỗ 0,5 mm;
- Cột sắc ký (nhồi silicagen) có khóa vận;
- Bộ cất quay dưới áp suất giảm;
- Bom khí Ar – CH₄ (95:5);
- Máy sắc ký khí dùng detector bắt electron (Packard Hà lan hoặc cùng loại);
- Ống tiêm Hamilton chia vạch tới 0,2 µl;
- Tủ sấy;
- Máy lắc;
- Bông thủy tinh.

7 Lấy mẫu

Mẫu đất được lấy theo TCVN 5297 : 1995.

Nên xác định thêm thành phần cơ lí, hóa học của đất để có cơ sở nhận định bổ sung về tình trạng diễn biến, khả năng lưu giữ và lan truyền chất ô nhiễm.

8 Cách tiến hành

8.1 Xây dựng đường chuẩn

Pha dãy dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 3 µg/ml DDT trong hexan. Bơm chính xác 1 µl mỗi dung dịch trên vào máy sắc ký ở điều kiện phân tích như điều 8.4 của tiêu chuẩn này để xây dựng đường chuẩn và xác định giới hạn phát hiện của máy.

8.2 Chiết tách

Rây mẫu đất qua rây có kích thước lỗ 0,5 mm để loại bỏ các tạp chất cơ học. Cân 30-40 g đất vào bình nón nút mài loại 500 ml (đồng thời cân 1 mẫu đất khác vào cốc, sấy ở 105 °C trong 1 giờ để xác định độ ẩm của mẫu), thêm vào 50 ml nước cất đã lắc với hexan, đậy nút, lắc, đợi 30 phút cho đất ngấm nước rồi thêm 150 ml axeton và lắc 1 giờ trên máy lắc. Để 1 giờ cho lắng trong rồi gạn sang ống đong loại 250 ml (lấy tối đa). Thêm 100 ml axeton vào mẫu đất và lắc tiếp 1 giờ để chiết lần thứ hai. Để lắng trong và gạn lớp axeton vào ống đong trước đây, đo thể tích tổng cộng. Từ thể tích này và thể tích tổng cộng nước - axeton đã lấy (50 ml + 150 ml + 100 ml = 300 ml) biết được lượng nước - axeton còn lại trong đất để hiệu chỉnh khi tính toán. Sau đó chuyển phần chiết được từ ống đong sang phễu chiết loại 1000 ml đã có sẵn 100 ml hexan và

200 ml nước đã lắc với hexan. Tráng kỹ ống đong bằng một lần nước, hai lần axeton (mỗi lần 5 ml), đổ tất cả vào phễu chiết. Lắc trên máy lắc 10 - 15 phút cho các chất hữu cơ chuyển vào lớp hexan. Đợi 20-30 phút cho phân lớp hoàn toàn, tách lớp nước-axeton ở dưới vào một phễu chiết khác, thêm 50 ml hexan, lắc 5 phút rồi để yên cho phân lớp hoàn toàn, tách bỏ lớp nước-axeton, nhập phần hexan này cùng với lượng hexan rửa lại phễu (5 ml) vào phần hexan ở phễu chiết đầu. Thêm 200 ml nước đã lắc với hexan vào phễu và lắc 10-15 phút, để yên 20 - 30 phút cho phân lớp hoàn toàn, tách bỏ lớp nước. Lặp lại như vậy 1-2 lần nữa để loại hết axeton và các chất phân cực khác. Làm khan phần hexan còn lại trong phễu bằng Na_2SO_4 khan và cất loại hexan trong máy cất quay dưới áp suất giảm ở 40 - 50°C đến còn 2 - 3 ml.

8.3 Làm sạch

Chuyển 2-3 ml dung dịch vừa cất loại hexan ở trên cùng lượng hexan tráng bình (0,5-1 ml) vào phễu chiết nút mài cỡ 50 ml và lắc với axit sunfuric 98 % (2-3 ml) cho đến khi mất màu hoàn toàn. Sau khi khử màu, rửa phần hexan 3-4 lần bằng nước cho đến hết axit. Lớp hexan này cùng với lớp hexan tráng rửa phễu chiết được làm khô bằng Na_2SO_4 khan và được tinh chế tiếp trên cột silicagen.

Cân 5,1 g kieselgel 60, hoạt hóa trong tủ sấy 15 giờ ở 200 °C. Cho từ từ hexan vào cốc chứa kieselgel vừa lấy trong tủ sấy ra còn nóng, trộn đều đổ nhanh vào cột. Dùng ống nhỏ giọt hút thêm hexan để tráng rửa, chuyển hết kieselgel bám trên thành cột xuống dưới tạo thành lớp kieselgel có bề mặt phẳng. Tháo bớt lớp dung môi cho chảy xuống bình hứng chỉ để lại lớp hexan khoảng 1 cm trên bề mặt kieselgel. Dùng ống nhỏ giọt sạch đưa chất đã được xử lý ở phần trên cùng hexan tráng rửa bình đựng cho vào cột. Lắp phễu chiết chứa dung môi vào đầu cột và điều chỉnh các khóa vận sao cho tốc độ dung môi chảy từ phễu chiết xuống cột sắc ký và từ cột sắc ký xuống bình hứng từng phân đoạn bằng nhau, khoảng 60 giọt/phút.

Thu lấy 3 phân đoạn sau:

phân đoạn 1 là 40 ml hexan chứa DDT

phân đoạn 2 là 60 ml hexan chứa polyclobiphenyl

phân đoạn 3 là 40 ml hỗn hợp diclometan: hexan = 1:4 theo thể tích, chứa lindan.

Lấy phân đoạn 1 chứa DDT đem cất quay ở 40 °C - 50 °C dưới áp suất giảm để loại dung môi đến gần khô (còn 1 - 2 giọt chất lỏng).

Dùng ống nhỏ giọt hút một ít hexan để hòa tan chất còn lại và tráng rửa bình cất. Chuyển các phần hòa tan, rửa, tráng vào bình định mức 1 ml, thêm hexan đến vạch mức.

8.4 Phân tích

Bơm chính xác 1 µl dung dịch thu được trên đây vào máy sắc ký khí ở các điều kiện phân tích như sau:

Máy sắc ký khí (Packard 428 (Hà Lan) hoặc có tính năng tương đương).

Cột sắc kí: OV-101, dài 25 m, đường kính 0,25 mm.

Nhiệt độ detector : 300 °C, nhiệt độ injector 250 °C; nhiệt độ cột: 70 °C, 10 phút, 5 °C/phút, 200 °C/10 phút (chạy theo chương trình nhiệt độ).

Khí mang Ar + CH₄ (5%), áp suất cột 1,2 . 10⁵ Pa (1,2 Kg/cm²).

Thời gian lưu và khoảng tuyến tính của detector đối với

Chất	Thời gian lưu (phút)	Khoảng tuyến tính (ng)
DDT	36-487	0,1-3

9 Biểu thị kết quả

9.1 Tính toán

Hàm lượng DDT (X), tính bằng miligam trên kilogam theo công thức:

$$X = \frac{AVH_2V_2}{H_1V_1P}$$

trong đó

A là nồng độ chất chuẩn, tính bằng miligam trên microlit;

V là thể tích chất chuẩn bơm vào máy, tính bằng microlit;

H₂ là chiều cao pic của mẫu, tính bằng milimét (hoặc số đếm);

V₂ là thể tích cuối cùng của mẫu, tính bằng microlit;

H₁ là chiều cao của pic chuẩn, tính bằng milimét (hoặc số đếm);

V₁ là thể tích bơm mẫu vào máy, tính bằng microlit;

P là lượng cân mẫu đất, tính bằng kilogam.

9.2 Độ chính xác

Độ chính xác của phương pháp như sau:

Giới hạn phát hiện của máy ở điều kiện phân tích đã nêu: 0, 06 ng

Giới hạn xác định của phương pháp : 0,07 mg/kg

Độ phát hiện: 90 - 95 %

Độ lệch chuẩn S (n = 4) = 2,7 % ở mức 0,1 ppm.

10 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả phải bao gồm các thông tin sau:

- a) tham khảo tiêu chuẩn này;
 - b) đặc điểm nhận dạng xuất xứ của mẫu đất;
 - c) tính chất riêng của mẫu đất (ví dụ sự có mặt của sét, cát, sỏi hay cỏ rác vụn...);
 - d) kết quả xác định dư lượng DDT;
 - e) các yếu tố tự chọn và những yếu tố khác có thể ảnh hưởng đến kết quả.
-