

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 10736-33:2017
ISO 16000-33:2017**

**KHÔNG KHÍ TRONG NHÀ - PHẦN 33:
XÁC ĐỊNH CÁC PHTALAT BẰNG
SẮC KÝ KHÍ/KHỐI PHỔ (GC/MS)**

*Indoor air - Part 33: Determination of phthalates
with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)*

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 10736-33:2017 hoàn toàn tương đương với ISO 16000-33:2017.

TCVN 10736-33:2017 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 146 *Chất lượng không khí* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ TCVN 10736 (ISO 16000) *Không khí trong nhà* gồm các phần sau:

- TCVN 10736-1: 2015 (ISO 16000-1:2004) *Phần 1: Các khía cạnh chung của kế hoạch lấy mẫu*;
- TCVN 10736-2:2015 (ISO 16000-2:2004) *Phần 2: Kế hoạch lấy mẫu formaldehyt*;
- TCVN 10736-3:2015 (ISO 16000-3:2011) *Phần 3: Xác định formaldehyt và hợp chất cacbonyl khác trong không khí trong nhà và không khí trong buồng thử – Phương pháp lấy mẫu chủ động*;
- TCVN 10736-4:2015 (ISO 16000-4:2011) *Phần 4: Xác định formaldehyt – Phương pháp lấy mẫu khuếch tán*;
- TCVN 10736-5:2015 (ISO 16000-5:2007) *Phần 5: Kế hoạch lấy mẫu đối với hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC)*;
- TCVN 10736-6:2016 (ISO 16000-6:2011) *Phần 6: Xác định hợp chất hữu cơ bay hơi trong không khí trong nhà và trong buồng thử bằng cách lấy mẫu chủ động trên chất hấp phụ Tenax TA[®], giải hấp nhiệt và sắc ký khí sử dụng MS hoặc MS-FID*;
- TCVN 10736-7:2016 (ISO 16000-7:2007) *Phần 7: Chiến lược lấy mẫu để xác định nồng độ sợi amiăng truyền trong không khí*;
- TCVN 10736-8:2016 (ISO 16000-8:2007) *Phần 8: Xác định thời gian lưu trung bình tại chỗ của không khí trong các tòa nhà để xác định đặc tính các điều kiện thông gió*;
- TCVN 10736-9:2016 (ISO 16000-9:2006) *Phần 9: Xác định phát thải của hợp chất hữu cơ bay hơi từ các sản phẩm xây dựng và đồ nội thất – Phương pháp buồng thử phát thải*;
- TCVN 10736-10:2016 (ISO 16000-10:2006) *Phần 10: Xác định phát thải của hợp chất hữu cơ bay hơi từ các sản phẩm xây dựng và đồ nội thất – Phương pháp ngăn thử phát thải*;
- TCVN 10736-11:2016 (ISO 16000-11:2006) *Phần 11: Xác định phát thải của hợp chất hữu cơ bay hơi từ các sản phẩm xây dựng và đồ nội thất – Lấy mẫu, bảo quản mẫu và chuẩn bị mẫu thử*;
- TCVN 10736-12:2016 (ISO 16000-12:2008) *Phần 12: Chiến lược lấy mẫu đối với polychloro biphenyl (PCB), polychloro dibenzo-p-dioxin (PCDD), polychloro dibenzofuran (PCDF) và hydrocacbon thơm đa vòng (PAH)*;
- TCVN 10736-13:2016 (ISO 16000-13:2008) *Phần 13: Xác định tổng (pha khí và pha hạt) polychloro biphenyl giống dioxin (PCB) và polychloro dibenzo-p-dioxin/polychloro dibenzofuran (PCDD/PCDF) – Thu thập mẫu trên cái lọc được hỗ trợ bằng chất hấp phụ*;
- TCVN 10736-14:2016 (ISO 16000-14:2009) *Phần 14: Xác định tổng (pha khí và pha hạt) polychloro biphenyl giống dioxin (PCB) và polychloro dibenzo-p-dioxin/polychloro dibenzofuran (PCDD/PCDF) – Chiết, làm sạch và phân tích bằng sắc ký khí phân giải cao và khối phổ*.
- TCVN 10736-15:2017 (ISO 16000-15:2008) *Phần 15: Cách thức lấy mẫu nitơ dioxit (NO₂)*.

TCVN 10736-33:2017

- TCVN 10736-16:2017 (ISO 16000-16:2008) *Phần 16: Phát hiện và đếm nấm mốc – Lấy mẫu bằng cách lọc.*
- TCVN 10736-17:2017 (ISO 16000-17:2008) *Phần 17: Phát hiện và đếm nấm mốc – Phương pháp nuôi cấy.*
- TCVN 10736-18:2017 (ISO 16000-18:2011) *Phần 18: Phát hiện và đếm nấm mốc – Lấy mẫu bằng phương pháp va đập.*
- TCVN 10736-19:2017 (ISO 16000-19:2012) *Phần 19: Cách thức lấy mẫu nấm mốc.*
- TCVN 10736-20:2017 (ISO 16000-20:2014) *Phần 20: Phát hiện và đếm nấm mốc – Xác định số đếm bào tử tổng số.*
- TCVN 10736-21:2017 (ISO 16000-21:2013) *Phần 21: Phát hiện và đếm nấm mốc – Lấy mẫu từ vật liệu.*
- TCVN 10736-23:2017 (ISO 16000-23:2009) *Phần 23: Thử tính năng để đánh giá sự giảm nồng độ formaldehyt do vật liệu xây dựng hấp thu.*
- TCVN 10736-24:2017 (ISO 16000-24:2009) *Phần 24: Thử tính năng để đánh giá sự giảm nồng độ hợp chất hữu cơ bay hơi (trừ fomaldehyt) do vật liệu xây dựng hấp thu.*
- TCVN 10736-25:2017 (ISO 16000-25:2011) *Phần 25: Xác định phát thải của hợp chất hữu cơ bán bay hơi từ các sản phẩm xây dựng – Phương pháp buồng thử nhỏ.*
- TCVN 10736-26:2017 (ISO 16000-26:2012) *Phần 26: Cách thức lấy mẫu cacbon dioxit (CO₂)*
- TCVN 10736-27:2017 (ISO 16000-27:2014) *Phần 27: Xác định bụi sợi lắng đọng trên bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (phương pháp trực tiếp)*
- TCVN 10736-28:2017 (ISO 16000-28:2012) *Phần 28: Xác định phát thải mùi từ các sản phẩm xây dựng sử dụng buồng thử.*
- TCVN 10736-29:2017 (ISO 16000-29:2014) *Phần 29: Phương pháp thử các thiết bị đo hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC).*
- TCVN 10736-30:2017 (ISO 16000-30:2014) *Phần 30: Thử nghiệm cảm quan của không khí trong nhà.*
- TCVN 10736-31:2017 (ISO 16000-31:2014) *Phần 31: Đo chất chống cháy và chất tạo dẻo trên nền hợp chất phospho hữu cơ-este axit phosphoric.*
- TCVN 10736-32:2017 (ISO 16000-32:2014) *Phần 32: Khảo sát tòa nhà để xác định sự xuất hiện của các chất ô nhiễm.*
- TCVN 10736-33:2017 (ISO 16000-33:2017) *Phần 33: Xác định phtalat bằng sắc ký khí/khối phổ (GC/MS).*

Lời giới thiệu

Các tiêu chuẩn khác nhau của bộ TCVN 10736 (ISO 16000) mô tả các yêu cầu chung liên quan đến việc đo các chất ô nhiễm không khí trong nhà và các điều kiện quan trọng cần được quan sát trước hoặc trong khi lấy mẫu các chất gây ô nhiễm hoặc các nhóm chất ô nhiễm, cũng như các quy trình đo lường của chúng (xem Lời nói đầu).

Định nghĩa về môi trường trong nhà được đưa ra ở TCVN 10736-1 (ISO 16000-1). Nhà ở [phòng khách, phòng ngủ, phòng làm việc tự làm (DIY), phòng thể thao và hầm rượu, nhà bếp và phòng tắm], phòng làm việc hoặc nơi làm việc trong các tòa nhà không thuộc đối tượng phải thanh tra về sức khỏe và an toàn đối với các chất ô nhiễm không khí (ví dụ như văn phòng, phòng bán hàng), các tòa nhà công cộng (ví dụ như nhà hàng, rạp hát, rạp chiếu phim và các phòng họp khác) và cabin hành khách của xe cộ và phương tiện giao thông công cộng là những loại môi trường trong nhà quan trọng nhất.

Phtalat, các dieste của axit ortho-phthalic (1,2-benzen dicarbon axit), được phát thải vào không khí trong nhà chủ yếu từ các sản phẩm sử dụng hàng ngày bằng nhựa mềm polyvinyl clorua (PVC). Thông thường, phtalat được sử dụng làm chất làm dẻo trong PVC mềm. Năm phtalat được sử dụng phổ biến nhất là diisodecylphtalat (DiDP), diisononylphtalat (DiNP), di (2-ethylhexyl) -phtalat (DEHP), di-n-butyl-phtalat (DBP) và benzyl-n-butyl-phtalat (BBP). Tổng quan về các chất phtalat quan trọng nhất, các từ viết tắt của chúng và một số đặc tính của chất có liên quan có thể được tìm thấy trong Bảng A.1. Các phtalat này có thể được xác định trong môi trường trong nhà bằng các phương pháp phân tích kết hợp sắc ký khí/khối phổ được nêu trong tiêu chuẩn này.

Không khí trong nhà – Phần 33: Xác định các phtalat bằng sắc ký khí/khối phổ (GC/MS)

Indoor air –

Part 33: Determination of phtalates with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định việc lấy mẫu và phân tích các phtalat trong không khí trong nhà và mô tả việc lấy mẫu và phân tích các phtalat trong bụi nhà và trong các dung môi lau các mẫu bề mặt bằng phương pháp sắc ký khí/khối phổ.

Hai phương pháp lấy mẫu và xử lý mẫu khác nhau có thể thay thế, có tính tương thích của chúng đã được chứng minh trong một thử nghiệm vòng, được quy định cho không khí trong nhà^[4]. Việc lấy mẫu có thể diễn ra bằng cách sử dụng các ống hấp thu với sự giải hấp nhiệt và phân tích GC-MS sau đó. Ngoài ra, có thể lấy mẫu bằng các loại ống hấp thu khác sau đó được phân tích bằng cách chiết dung môi với GC-MS.

Tùy thuộc vào phương pháp lấy mẫu, các hợp chất từ dimethyl phtalat đến diisoundexylphtalat có thể được phân tích bụi trong nhà như mô tả trong Phụ lục C^[6]. Việc điều tra mẫu bụi trong nhà chỉ thích hợp như phương pháp sàng lọc. Cuộc điều tra khảo sát này chỉ dẫn đến các giá trị chỉ thị và không thể được chấp nhận để đánh giá về sự cần thiết đưa ra quyết định hành động cuối cùng.

Dimethyl phtalat đến diisoundecylphtalat có thể được phân tích trong các mẫu lau bằng dung môi như mô tả trong Phụ lục B. Các mẫu lau bằng dung môi phù hợp để nhận biết nguồn không định lượng.

CHÚ THÍCH Về nguyên tắc, phương pháp này cũng thích hợp cho việc phân tích các chất phtalate, adipat và este axit cyclohexane dicarboxylic khác, nhưng điều này được khẳng định bằng cách xác định đặc tính tinh năng trong từng trường hợp.

Thông tin chung về các phtalat được đưa ra trong Phụ lục A.

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 được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 10736-6:2016 (ISO 16000-6:2011) *Không khí trong nhà - Phần 6: Xác định hợp chất hữu cơ bay hơi trong không khí trong nhà và trong buồng thử bằng cách lấy mẫu chủ động trên chất hấp phụ Tenax TA[®], giải hấp nhiệt và sắc ký khí sử dụng MS hoặc MS-FID;*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Không có thuật ngữ và định nghĩa được sử dụng trong tiêu chuẩn này.

4 Phương pháp lấy mẫu và thiết bị phân tích

4.1 Khái quát

Lấy mẫu không khí trong nhà được thực hiện bằng cách hấp phụ trên một ống giải hấp nhiệt có chứa sợi thạch anh và Tenax[®] TA¹⁾ hoặc trên lớp chất hấp phụ như Florisil^{®2)} với việc chiết bằng dung môi sau đó ⁽⁴⁾⁽⁵⁾. Lượng dung môi được sử dụng cho các quy trình chiết dung môi phải là tối thiểu để giảm tối đa các giá trị mẫu trắng. Tất cả các thiết bị và thuốc thử được sử dụng cần phải sạch, nghĩa là không phát hiện được các hợp chất được quan tâm.

Những kinh nghiệm từ thử nghiệm vòng đã chỉ ra rằng sự khác biệt đáng kể giá trị mẫu trắng cũng có thể do dung môi đưa vào. Do đó, mỗi chai dung môi mới phải được kiểm tra sự nhiễm bẩn phtalat trước khi sử dụng.

CHÚ THÍCH: Kinh nghiệm từ thử nghiệm vòng robin đã chỉ ra rằng rửa bằng dung môi sạch (không phát hiện được phtalat) đủ để loại bỏ sự nhiễm bẩn khỏi thiết bị và khử trùng bằng cách đun nóng với việc loại hoạt tính tiếp theo của thiết bị thủy tinh là không bắt buộc.

Sự phân bố phtalat ở khắp nơi phải được xem xét trong quá trình lấy mẫu không khí trong nhà để tránh nhiễm bẩn mẫu. Các biện pháp được xem xét để giảm thiểu giá trị mẫu trắng, cũng như ưu điểm và nhược điểm của từng phương pháp, được mô tả chi tiết trong các điều tương ứng. Những gợi ý thêm về đảm bảo chất lượng và các vấn đề liên quan đến các giá trị mẫu trắng phải xem xét được liệt kê trong Điều 10.

¹⁾Tenax[®] TA là tên thương mại của một sản phẩm do Buchem cung cấp. Thông tin này được đưa ra chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn mà không phải là xác nhận của tiêu chuẩn về sản phẩm này. Các sản phẩm tương đương có thể được sử dụng nếu chúng cho các kết quả như nhau.

²⁾ Florisil[®] TA là tên thương mại của một sản phẩm do U.S Silica cung cấp. Thông tin này được đưa ra chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn mà không phải là xác nhận của tiêu chuẩn về sản phẩm này. Các sản phẩm tương đương có thể được sử dụng nếu chúng cho các kết quả như nhau.

4.2 Lấy mẫu bằng cách hấp phụ với giải hấp nhiệt sau đó

Sử dụng thiết bị, thuốc thử và vật liệu được mô tả trong TCVN 10736-6 (ISO 16000-6) (bao gồm Phụ lục tham khảo về hợp chất bán bay hơi) với các yêu cầu bổ sung cụ thể sau đây:

4.2.1 Thiết bị, vật liệu và hóa chất thao tác

4.2.1.1 Ống giải hấp nhiệt, bằng thép không gỉ, thép bọc chất trơ hoặc ống thủy tinh được nhồi lỏng lẻo một nút bông thạch anh không gãy vụn 1 cm có chứa ít nhất 200 mg chất hấp phụ, ví dụ: Tenax® TA¹⁾ 20/35 (xem TCVN 10736-6:2015 (ISO 16000-6: 2011), Phụ lục D).

4.2.1.2 Hệ thống lấy mẫu, theo Hình 1.

4.2.1.3 Bơm, phù hợp với lưu lượng thể tích từ 50 ml/min đến 200 ml/min trong các điều kiện lấy mẫu; thể tích lấy mẫu từ 20 l đến xấp xỉ 70 l.

4.2.1.4 Lưu lượng kế, độ không chính xác tối đa của phép đo không được vượt quá 5 %.

4.2.1.5 Các thiết bị lấy mẫu trong phòng thử nghiệm, ẩm kế, nhiệt kế, áp kế.

4.2.1.6 Các chuẩn nội, được yêu cầu như là biện pháp kiểm soát chất lượng của toàn bộ quá trình phân tích kể cả lấy mẫu; các ví dụ thích hợp bao gồm: các hợp chất vòng-đoteri hóa D4-DMP, D4-DEP, D4-DBP, D4-BBP, D4-DEHP, D4-DOP cũng như diallyl phtalat không đoteri hóa (DAIP), xem Điều 5 và Bảng 3. Các chuẩn này phải được chuẩn bị trong methanol không chứa phtalat, như được mô tả trong TCVN 10736-6 (ISO 16000-6), ở mức tối đa 1 µl bơm vào xấp xỉ bằng khối lượng của chất phân tích vào đầu phía lấy mẫu của ống hấp phụ như dự đoán trước mẫu đã được thu thập trong quá trình lấy mẫu.

4.2.1.7 Bộ giải hấp nhiệt, nối với GC-MS cho quá trình giải hấp nhiệt hai giai đoạn của ống hấp thu và chuyển hơi đã giải hấp qua một dòng khí trơ vào hệ thống sắc ký khí (GC), được gắn với detector khối phổ (MS).

CHÚ THÍCH Bông thủy tinh đã khử hoạt tính (silan hóa) hoặc bông thạch anh cũng có thể được sử dụng làm chất hấp thu sau khi xác nhận phương pháp thích hợp.

4.2.2 Chuẩn bị ống giải hấp nhiệt

Sử dụng một ống nhồi bông thạch anh và Tenax® TA¹⁾ như được nêu trong TCVN 10736-6 (ISO 16000-6). Các ống hấp thu đã được nhồi sẵn và ổn định trước có bán sẵn hoặc có thể được chuẩn bị trong phòng thử nghiệm như sau:

Một nút bông thạch anh không gãy vụn, thường được hỗ trợ bởi một lưới thép không gỉ, được lắp vào đầu lấy mẫu của ống. Khối lượng chất hấp thu yêu cầu được đổ vào ống sau nút bông thạch anh. Phần cuối của lớp hấp thu thường được hỗ trợ bởi một nút thứ hai bằng bông thạch anh hoặc lưới thép không gỉ.

Sử dụng tối thiểu 200 mg chất hấp thu cho mỗi ống để đảm bảo dung lượng hấp thu.

TCVN 10736-33:2017

CHÚ THÍCH Xác định thể tích thấu qua được mô tả trong ISO 16017-1: 2000, Phụ lục B. Các thể tích thấu qua tương ứng với kích thước và khối lượng của chất hấp thu. Nguyên tắc chung là thể tích mẫu bảo đảm tăng gấp đôi khi độ dài của lớp hấp thu tăng gấp đôi (trong khí giữ đường kính ống không đổi).

Sau khi nạp các ống giải hấp nhiệt (ví dụ với Tenax® TA¹⁾), các ống này được ổn định trong khoảng 8 h ở 280 °C và sau đó khoảng 30 min ở 300 °C trong dòng khí trơ (100 ml/min). Các ống hấp thu tinh khiết được đậy kín và bảo quản ở nhiệt độ phòng và trong bóng tối trong một bình chứa để ngăn ngừa nhiễm bẩn mẫu.

Phân tích một số lượng đại diện các ống đã ổn định cho giá trị mẫu trắng, sử dụng các thông số phân tích thông thường, để đảm bảo rằng mẫu trắng giải hấp nhiệt là đủ nhỏ [xem TCVN 10736-6 (ISO 16000-6: 2011), 7.1].

Lấy mẫu phải được thực hiện càng sớm càng tốt sau khi ổn định. Nếu không thể lấy mẫu trong khoảng 14 ngày sau khi ổn định, sau đó cần ổn định lại ống trong khoảng 15 min tại khoảng 300 °C trước khi lấy mẫu. Để tránh nhiễm bẩn, chỉ được chạm vào các ống giải hấp nhiệt khi sử dụng găng tay bằng vải bông. Ngoài ra, ghi nhãn phải được bỏ qua.

Thiết bị giải hấp nhiệt phải bảo đảm rằng bất kỳ sự nhiễm bẩn từ bề mặt ống bên ngoài được loại trừ khỏi đường dẫn mẫu phân tích. Nếu hệ thống phân tích đã chọn không làm được việc này, ống phải được xử lý bằng găng tay vải bông sạch, ngoài hiện trường và trong phòng thử nghiệm để giảm thiểu nhiễm bẩn.

Các ống phải được nhận biết và ghi riêng biệt nhưng không dùng keo dính vì có thể gây tắc hoặc phai màu trong quá trình giải hấp nhiệt.

4.2.3 Lấy mẫu

Trước khi lấy mẫu, các ống đã ổn định hóa được thêm chuẩn với dung dịch chuẩn nội tối đa 1 µl trong methanol (ví dụ 20 ng/µl cho thể tích lấy mẫu là 50 l, khối lượng tuyệt đối của chuẩn nội bổ sung phụ thuộc vào thể tích lấy mẫu và khoảng vận hành của phương pháp). Dung dịch tiêu chuẩn thường được đưa vào trên phần lấy mẫu cuối của ống hấp thu.

Thiết bị lấy mẫu được lắp theo Hình 1 và không bị rò rỉ. Bơm được nối với phần đầu không lấy mẫu của ống hấp thu bằng các đầu nối polyethylen hoặc polytetrafluoroethylen (PTFE) và được bật. Nếu thể tích thấu qua của phtalat được phân tích là không biết, thì hai ống hấp thu cần được nối với nhau. Các ống nối với nhau bằng một khớp nối không chứa phtalat.

Lưu lượng dòng cũng như nhiệt độ, áp suất tuyệt đối của không khí và độ ẩm tương đối của không khí phải được ghi lại. Lưu lượng lấy mẫu thích hợp nằm trong khoảng từ 50 ml/min đến 200 ml/min. Lưu lượng này tương ứng với thể tích lấy mẫu được khuyến nghị khoảng 20 l đến 70 l để lấy mẫu trong khoảng thời gian từ 2 h đến 24 h. Sau khi lấy mẫu, ống hấp thu được lấy ra khỏi thiết bị lấy mẫu; cả hai đầu của ống hấp thu phải được đóng lại.

Nên lấy mẫu song song không khí trong nhà.

Các ống đã lấy mẫu phải được vận chuyển đến phòng thử nghiệm và phân tích càng sớm càng tốt.

4.3 Lấy mẫu bằng cách hấp phụ và chiết bằng dung môi sau đó

4.3.1 Thiết bị, vật liệu và hóa chất thao tác

4.3.1.1 Hệ thống lấy mẫu, theo Hình 1.

4.3.1.2 Bơm, phù hợp với lưu lượng thể tích khoảng 2 l/min trong điều kiện lấy mẫu, nên lấy mẫu khoảng 1 m³ đến 3 m³ trong 8 h đến 24 h.

4.3.1.3 Lưu lượng kế, độ không chính xác đo lớn nhất không được vượt quá 5 %.

4.3.1.4 Lò Muffle.

4.3.1.5 Đĩa bay hơi phẳng, chịu nhiệt, để làm nóng Florisil®²⁾.

4.3.1.6 Florisil®²⁾, từ 60 mesh đến 100 mesh.

4.3.1.7 Bông thủy tinh, silan hoá.

4.3.1.8 Bình thủy tinh, có nắp vận và gioăng làm kín polytetrafluoroethylen (PTFE), 50 ml.

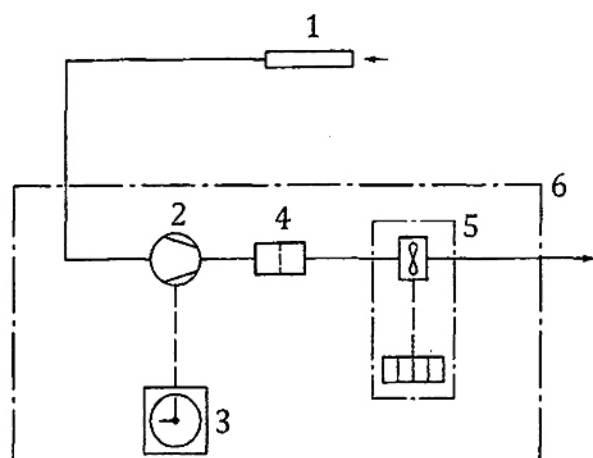
4.3.1.9 Các ống hấp phụ, ống thủy tinh, dài khoảng 200 mm, đường kính trong khoảng 10 mm đến 12 mm.

4.3.1.10 Phương tiện lấy mẫu phòng thử nghiệm, ẩm kế, nhiệt kế, áp kế.

4.3.1.11 Dung môi, ví dụ: etyl butyl methyl bậc ba (TBME) hoặc toluen, không có giá trị mẫu trắng (dung môi phải được kiểm tra không có giá trị mẫu trắng phthalat).

4.3.1.12 Các chuẩn nội, phù hợp, ví dụ: các hợp chất vòng-đơteri hóa D4-DMP, D4-DEHP, D4-DBP, D4-BBP, D4-DEHP, D4-DOP cũng như các diallyl không đơteri hóa (DAIP); xem Điều 5 và Bảng 3.

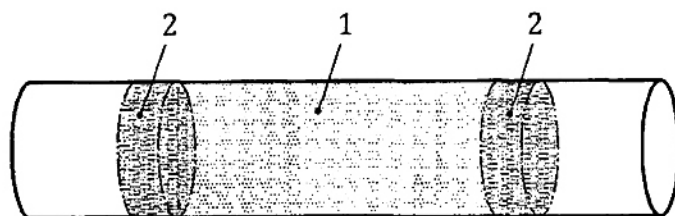
4.3.1.13 GC-MS, hệ thống sắc ký khí (GC) gắn với detector khối phổ (MS).



CHÚ DẪN:

- 1 ống lấy mẫu
- 2 bơm chân không
- 3 đồng hồ đếm giờ (tùy chọn)
- 4 lọc chống mài mòn (tùy chọn)
- 5 thiết bị đo thể tích hoặc kiểm soát dòng
- 6 hộp bảo vệ

Hình 1 – Sơ đồ của thiết bị lấy mẫu



CHÚ DẪN:

- 1 Florisil®²⁾
- 2 Bông thủy tinh

Hình 2 – Nạp ống thủy tinh

4.3.2 Chuẩn bị Florisil®²⁾ và các ống hấp phụ

Florisil®²⁾ được trải ra trong một lớp mỏng (khoảng 3 cm đến 4 cm) trên một đĩa bay hơi và được nung nóng ở 800 °C trong 6 h. Sau khi làm nguội trong bình hút ẩm nó được khử hoạt tính với nước cất hai lần (tỷ lệ 3 % theo khối lượng). Để kết thúc, 5 g Florisil®²⁾ và 150 µl nước được đưa vào bình thủy tinh.

50 ml có nắp vận và gioăng polytetrafluoroethylen (PTFE). Sau khi đóng bình, Florisil®²⁾ phải được trộn trong khoảng 45 min cho đến khi bột chảy đồng nhất được hình thành trở lại. Florisil®²⁾ khử hoạt tính sau đó được đổ vào một ống hấp phụ (xem Hình 2). Chiều cao của Florisil®²⁾ cần được đổ khoảng 10 cm đến 13 cm. Các đầu của ống đã nhồi Florisil®²⁾ được nút lại bằng bông thủy tinh silan hoá. Các ống đã nạp được lưu trữ trong bình hút ẩm trên silica gel cho đến khi lấy mẫu không khí.

CHÚ THÍCH Hình học của ống được dựa trên phương pháp DFG³⁾¹⁵⁾.

4.3.3 Các gợi ý để áp dụng Florisil®²⁾

Mỗi lần nạp Florisil®²⁾ mới đã được nung nóng và khử hoạt tính theo 4.3.2 phải được kiểm tra giá trị mẫu trắng. Các lần nạp mà giá trị mẫu trắng phtalat cao vẫn được đo sau khi việc xử lý đó được làm nóng và khử hoạt tính trở lại.

Miễn là các ống đã được chuẩn bị được bảo quản trong bình hút ẩm, chúng thích hợp để bảo quản và sử dụng trong vòng sáu tháng. Sau khi kết thúc thời gian này, các ống không sử dụng cần được xả hết Florisil®²⁾ và Florisil®²⁾ phải được xử lý lại theo 4.3.2.

Các chất hấp phụ khác như Chromosorb 106 hoặc các chất mang tương đương có thể được sử dụng làm các tác nhân hấp phụ. Việc chuẩn bị chất hấp phụ và lấy mẫu phải được sửa đổi phù hợp, và sự phù hợp phải được chứng minh bằng việc xác định các đặc tính tính năng.

4.3.4 Lấy mẫu

Thể tích xác định (ví dụ 10 µl) của dung dịch chuẩn nội (ví dụ: 100 mg/l, tương ứng với một khối lượng tuyệt đối của chuẩn nội bằng 1 µg) phải được thêm vào trước khi lấy mẫu. Việc chuẩn bị các dung dịch chuẩn nội được mô tả trong Phụ lục D (phương pháp giải hấp nhiệt) và trong Phụ lục E (đối với phương pháp chiết dung môi sử dụng Florisil®²⁾).

Chuẩn nội được thêm vào (thông thường) bằng một micro pipet. Dung dịch chuẩn thường được đặt vào chất hấp phụ ở phía định hướng về hướng dòng chảy. Lượng bổ sung cho khoảng vận hành dự kiến từ 0,05 µg/m³ đến 10 µg/m³ được liệt kê trong Bảng 1. Các hợp chất được liệt kê trong Điều 5 cũng phù hợp làm chuẩn nội.

³⁾ DFG là viết tắt của Deutsche Forschungsgemeinschaft, nghĩa là Quỹ Nghiên cứu Liên Bang Đức.

Bảng 1 – Khoảng vận hành để xác định phtalat có hàm lượng từ 0,05 µg/m³ đến 10 µg/m³ trong một mẫu không khí

Nồng độ của dung dịch lấy mẫu đã bị giảm mg/l	Tương ứng với nồng độ trong không khí µg/m ³
0,05	0,05
0,1	0,1
0,5	0,5
1,0	1,0
2,5	2,5
5,0	5,0
10,0	10,0

Số liệu liên quan đến nồng độ được tính trong không khí là dự kiến. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng thực tế của phương pháp phải được xác định bằng phép thử trong phòng thử nghiệm dựa trên hiệu chuẩn có xem xét đến giá trị mẫu trắng.

CHÚ THÍCH Số liệu được đưa ra ở Bảng 1 là đúng với thể tích không khí bằng 1 m³ và xử lý mẫu như được nêu ở 4.3.5.

Thiết bị lấy mẫu được lắp ráp theo Hình 1 và kiểm tra rò rỉ được thực hiện. Lưu lượng cũng như nhiệt độ, áp suất tuyệt đối của không khí và độ ẩm tương đối của không khí phải được ghi lại. Việc lấy mẫu được thực hiện bằng bơm, và thể tích lấy mẫu từ 1 m³ đến 3 m³. Đối với lưu lượng từ 2 l/min đến 3 l/min, khoảng thời gian lấy mẫu phải là từ 8 h đến 24 h tùy theo cách thức lấy mẫu.

Các ống đã lấy mẫu phải được vận chuyển nhanh đến phòng thử nghiệm và việc xử lý các ống cần được thực hiện càng sớm càng tốt sau khi lấy mẫu.

4.3.5 Ôn định mẫu

Florasil®²⁾ và bóng thủy tinh từ ống hấp phụ được chuyển hoàn toàn vào bình thủy tinh 50 ml có nắp vặn và được trộn với 25 ml dung môi. Bình được đóng lại bằng một nắp vặn có gioăng làm kín polytetrafluoroethylen (PTFE), được lắc để làm ướt Florisil và đặt hoàn toàn 15 min trong bồn siêu âm.

TBME và toluen đã được chứng minh là dung môi thích hợp. Có thể sử dụng dung môi có độ phân cực khác. Các dung môi không phân cực (ví dụ hexan) không thích hợp. Tuy nhiên, đảm bảo rằng sử dụng cùng một dung môi để hiệu chuẩn và xác định sắc ký khí của dung dịch mẫu.

5 ml của phần nổi phía trên sau đó được chiết bằng một ống nhỏ giọt và được giảm xuống 0,2 ml. Giảm tới khô dẫn đến sự mất đáng kể các chất, đặc biệt là các chất phtalat bay hơi. 100 µl của dịch chiết đậm đặc này được chuyển sang các lọ của máy lấy mẫu tự động và được sử dụng cho phân tích CG/MS (Điều 6). Với việc áp dụng các yêu cầu kỹ thuật được nêu ở 4.3.4, nồng độ của chuẩn nội trong tổng dịch chiết cô đặc là 1 mg/l.

5 Hiệu chuẩn

5.1 Tổng quát

Các phtalat có trong môi trường trong nhà có xu hướng trải qua quá trình phân tách hạt-khí mà chủ yếu là đặc trưng bởi áp suất hơi của từng hợp chất. Phtalat có áp suất hơi cao có thể tìm thấy trong pha khí, trong khi phtalat có áp suất thấp có xu hướng ngưng tụ và phần lớn được tìm thấy trong pha hạt. Do đó, một số phtalat như DPhP, DiNP, DiDP và DiUP thường có nồng độ không phát hiện được trong không khí trong nhà. Các hợp chất này sẽ được tìm thấy trong các mẫu lau bằng dung môi và các mẫu bụi nhà. Các phương pháp sàng lọc phtalat trong các thử nghiệm mẫu lau và bụi nhà được mô tả trong Phụ lục B và Phụ lục C. Bảng 2 đưa ra tổng quan về một loạt phtalat và sự xuất hiện của chúng trong các mẫu không khí hoặc trong bụi nhà cũng như các mẫu lau.

Bảng 2 – Các phtalat có thể đo được trong các môi trường khác nhau

Hợp chất	Mẫu không khí	Bụi nhà	Mẫu lau
DMP	X	X	X
DEP	X	X	X
DPP	X	X	X
DiBP	X	X	X
DBP	X	X	X
BBP	X	X	X
DCHP	X	X	X
DEHP	X	X	X
DOP	X	X	X
DPhP		X	X
DiNP		X	X
DiDP		X	X
DiUP		X	X

Phải hiệu chuẩn để xác định nồng độ và khoảng làm việc được xác định tương ứng. Cần phải có một hiệu chuẩn đa điểm (ít nhất hiệu chuẩn 5 điểm) để thiết lập hiệu chuẩn cơ bản. Nó phải được lặp lại thường xuyên, chậm nhất là sau khi có sự thay đổi đáng kể của hệ thống đo. Cần hiệu chuẩn nhiều điểm (ít nhất hiệu chuẩn 3 điểm) để xác nhận hàm hiệu chuẩn.

Các hợp chất vòng đoteri liệt kê trong 4.2.2 cũng như diallyl phtalat không đoteri (DAIP) không phù hợp làm chuẩn nội (dựa trên ISO 18856).

5.2 Hiệu chuẩn phương pháp giải hấp nhiệt

Hiệu chuẩn GC-MS chiết bằng dung môi tối thiểu 5 điểm phải được thực hiện bằng cách giải hấp một ống trống và chuẩn bị các ống chuẩn ở 4 mức hoặc nhiều mức khác nhau bao phủ dải làm việc. Methanol được sử dụng làm dung môi. Một ví dụ chi tiết về quy trình hiệu chuẩn được đưa ra trong Phụ lục D.

5.3 Hiệu chuẩn phương pháp chiết bằng dung môi

Hiệu chuẩn GC-MS giải hấp nhiệt tối thiểu 5 điểm phải được thực hiện bằng cách giải hấp một ống trống và chuẩn bị các ống chuẩn ở 4 mức hoặc nhiều mức khác nhau bao phủ dải làm việc. Có thể thêm nhiều điểm hiệu chuẩn nếu cần có một dải hiệu chuẩn mở rộng. Hoặc toluen hoặc TBME được sử dụng làm dung môi. Một ví dụ chi tiết về quy trình hiệu chuẩn được đưa ra trong Phụ lục E.

6 Nhận dạng và định lượng

6.1 Phân tích phổ khối

Trong quá trình bẻ gãy phtalat qua ion hóa điện tử, mảnh anhydrua với tỷ lệ khối lượng trên điện thế (m/z) là 149 tạo thành pic bazơ. Khối lượng thường được sử dụng trong chế độ SIM được liệt kê trong Bảng 3.

Các vấn đề cụ thể phát sinh trong quá trình định lượng hỗn hợp đồng phân, ví dụ: isononyl, isodecyl và undecyl phtalat. Vì các đồng phân phtalat phân mảnh mạnh hơn các hợp chất mạch thẳng của chúng, việc xác định các chất phtalat sử dụng ion $m/z = 149$ và hệ số đáp ứng của hợp chất mạch thẳng dẫn đến kết quả thấp hơn giá trị thực tế. Do đó, ví dụ DEHP và DiBP cho thấy khoảng 20 % độ nhạy phát hiện thấp hơn đối với các hợp chất mạch thẳng của chúng khi định lượng bằng phương pháp $m/z = 149$. Kết quả thấp hơn đối với các thành phần có chuỗi dài hơn có thể lên tới 50 %.

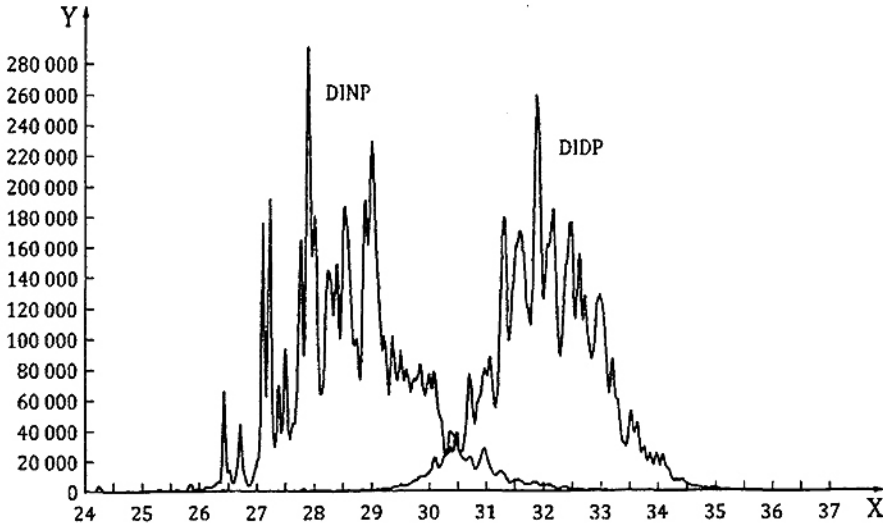
Bảng 3 – Vết khối lượng (khối lượng SIM)

Hợp chất	Chữ viết tắt	Khối lượng định lượng	Khối lượng định tính
Dimethyl phtalat	DMP	163	194
Diethyl phtalat	DEP	149	177
Di-n-propyl phtalat	DPP	149	191,209
Diisobutyl phtalat	DiBP	149	167,223
Di-n-butyl phtalat	DBP	149	205,223
Benzyl-n-butyl phtalat	BBP	149	91,206
Dicyclohexyl phtalat	DCHP	149	167,249
Di(2-ethyl hexyl) phtalat	DEHP	149	167,279
Di(n-octyl) phtalat	DOP	149	167,279
Diphenyl phtalat	DPhP	225	77,226
Diisononylphtalat	DiNP	293	149,167
Diisodecylphtalat	DiDP	307	149
Dioundecyl phtalat	DiUP	321	149
Chuẩn nội			
Phtalat vòng-đơteri hóa ^a			
D4-Dimethyl phtalat	D4-DMP	167	198
D4-Diethyl phtalat	D4-DEP	153	181
D4-Di-n-butyl phtalat	D4-DBP	153	209,227
D4-Benzyl-n-butyl phtalat	D4-BBP	153	95,210
D4-Di(2-ethyl hexyl) phtalat	D4-DEHP	153	171,283
D4-Di(n-octyl) phtalat	D4-DOP	153	171,283
Diallylphtalat	DAIP	149	104,189
a D4-DMP, D4-DEP, D4-DBP, D4-BBP, D4-DEHP, D4-DOP.			

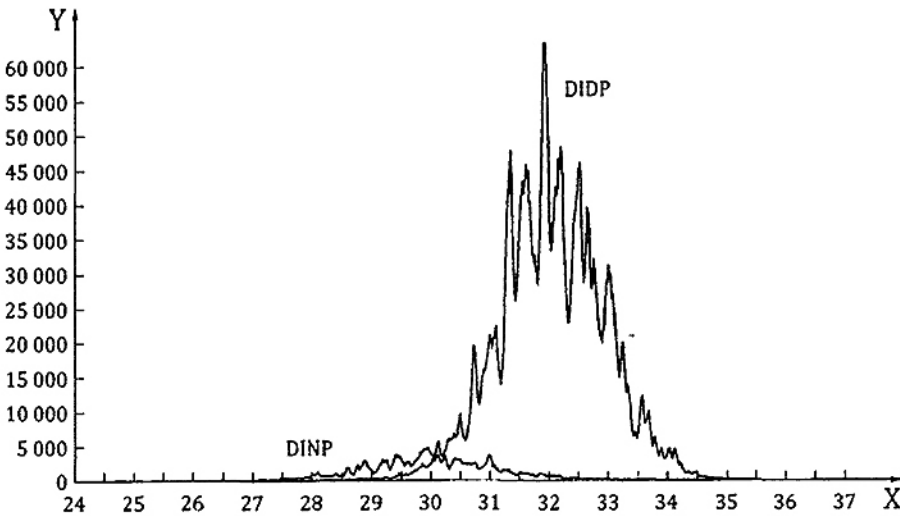
Khi DAIP được sử dụng làm chuẩn nội, cần xác nhận rằng thời gian lưu của DAIP và 4-NP không giống hệt nhau.

Ngoài ra, có rất nhiều pic của sắc ký đồ thu được trong trường hợp của các đồng phân phtalat nonyl, decyl và undecyl (đặc biệt là trong các mẫu bụi nhà hoặc các mẫu lau bằng dung môi)^{[16][17][18]} (xem Hình 3). Như vậy, đối với nồng độ như nhau, chiều cao và diện tích của các pic riêng trong kiểu pic của loại này nhỏ hơn so với các phtalat chỉ gồm một đồng phân, ví dụ: DEHP. Các nồng độ nhỏ hơn của các đồng phân phtalat nonyl và decyl có thể gây ra những khó khăn với các đặc tính phù hợp so với các nồng độ phtalat như nhau có chứa một đồng phân. Do đó, các giới hạn định lượng có thể đạt được đối với hỗn hợp đồng phân cao hơn so với các phtalat phổ biến.

Nếu một số hỗn hợp đồng phân khác nhau có trong một mẫu đơn (ví dụ nonyl và decyl phtalat), thì việc định lượng chính xác lượng hỗn hợp đồng phân duy nhất không còn là khả thi^[6]. Hai cách tiếp cận khác nhau có thể được sử dụng để xác định các hỗn hợp và định lượng chúng bằng phép xấp xỉ:



a) Vết khối lượng $m/z = 149$



b) Vết khối lượng $m/z = 307$

CHÚ DẪN

X thời gian lưu

Y cường độ của tín hiệu

CHÚ THÍCH: Nguồn thông tin cá nhân R.Nagorka

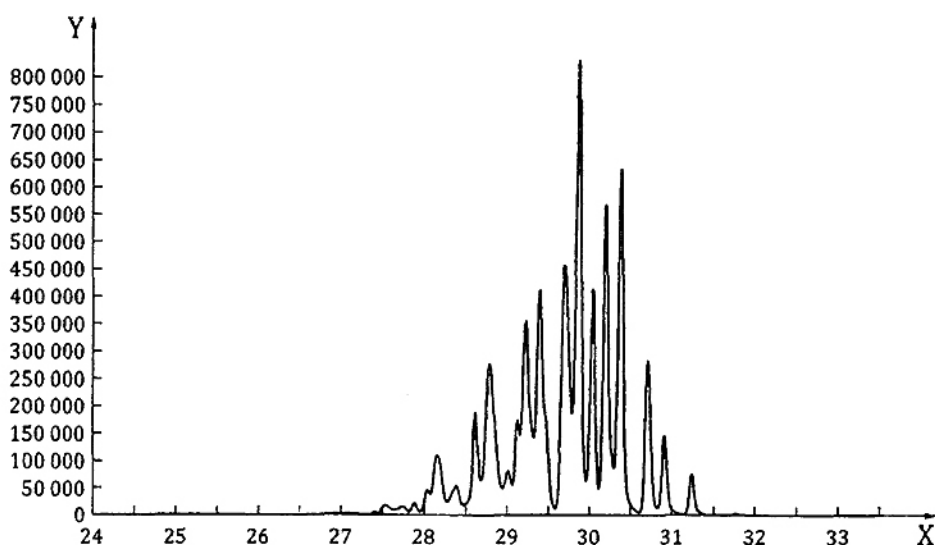
Hình 3 – Sắc ký đồ GC-MS của chuẩn DiNP và chuẩn DiDP

Việc nhận dạng và định lượng được thực hiện bằng cách sử dụng khối lượng đặc trưng $m/z = 293; 307; 321$ theo Bảng 3. Tuy nhiên, điều này có liên quan đến sự mất độ nhạy. Hơn nữa, khối lượng đặc trưng của các hỗn hợp đồng phân được phân bố không rõ ràng (Hình 3).

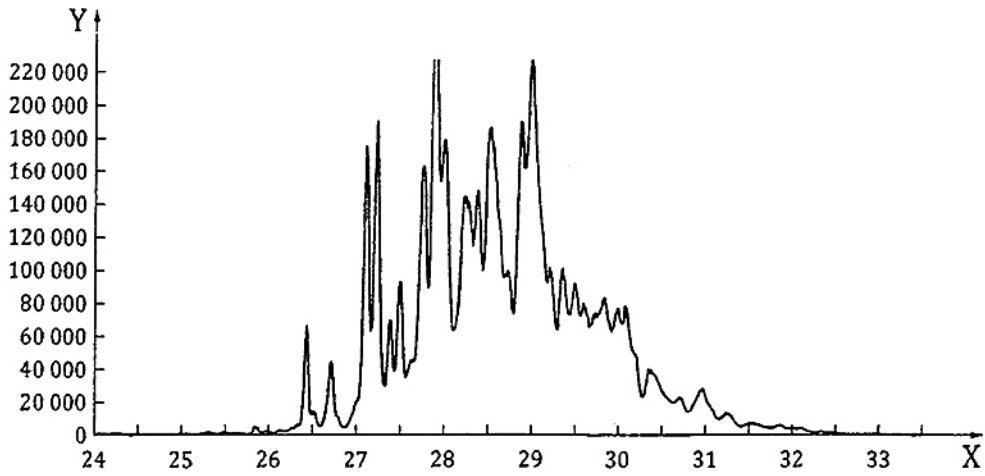
Việc nhận dạng và xác định thời gian tích hợp được thực hiện bằng cách sử dụng khối lượng đặc trưng $m/z = 293; 307; 321$ theo Bảng 3.

Định lượng được thực hiện bằng cách sử dụng $m/z = 149$. Các giới hạn tích hợp được xác định trong dải chồng chéo của cả hai pic (xem Hình 3). Việc xác định không chính xác của cửa sổ tích hợp có thể dẫn đến độ không đảm bảo đáng kể.

Phương pháp định lượng đã chọn phải được ghi lại trong báo cáo thử nghiệm. Các nhà cung cấp các chất chuẩn phân tích còn xa mới bao trùm được độ rộng của dải phtalat bán bay hơi được sử dụng thương mại. Quan trọng hơn, các chuẩn phân tích này có thể có thành phần cấu tạo khác nhau như được minh họa trong Hình 4. Nó cho thấy lượng vết đáng kể $m/z = 149$ của hai hỗn hợp DiNP có bản sắc khác nhau. Cả hai hỗn hợp DiNP cho thấy các kiểu pic khác nhau với một khoảng thời gian lưu khác nhau. Các chất chuẩn có cùng số CAS có thể có thành phần khác nhau.



a) Nhà sản xuất A

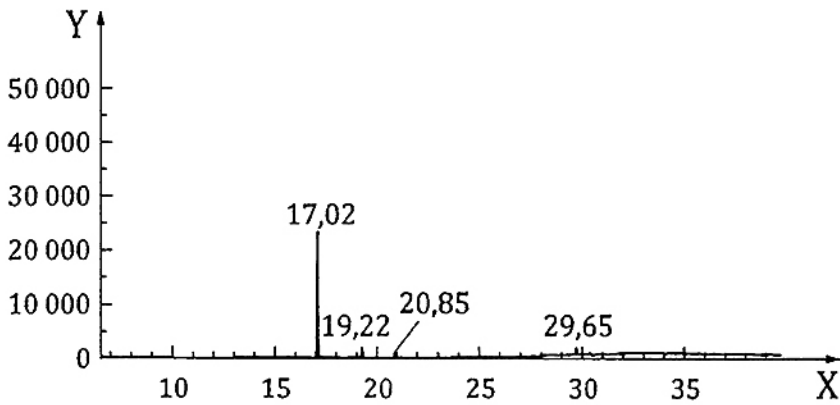


b) Nhà sản xuất B

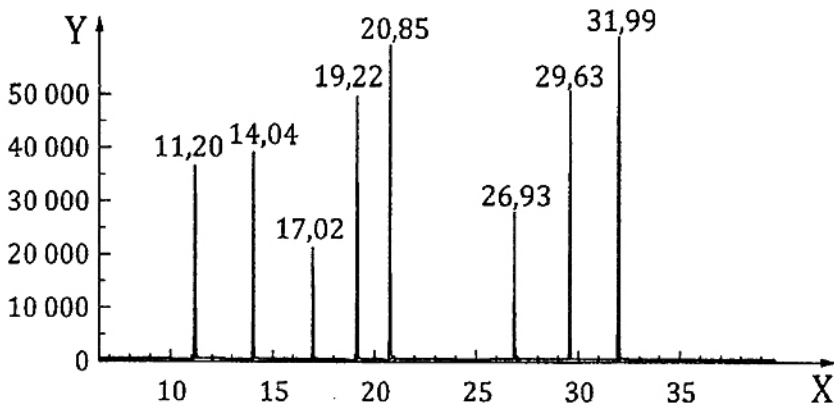
CHÚ THÍCH: Nguồn thông tin cá nhân R.Nagorka

Hình 4 – Sắc ký đồ GC-MS ($m/z = 149$) của hai chuẩn DiNP khác nhau

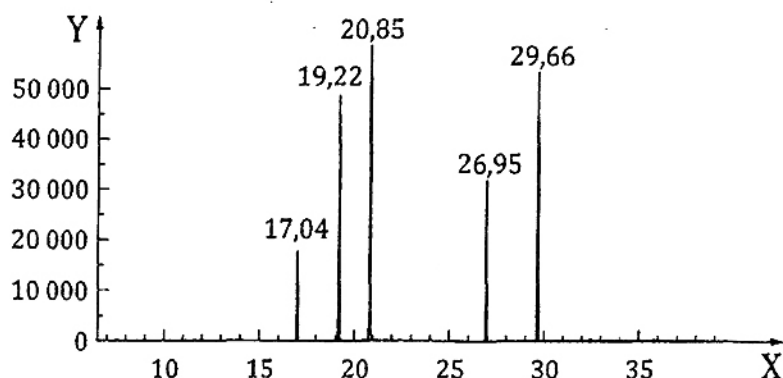
Hình 5 chỉ ra sắc ký đồ điển hình của một mẫu không khí có giá trị mẫu trắng phòng thử nghiệm và hiệu chuẩn minh họa bằng xử lý Florisil®²⁾.



a) Sắc ký đồ giá trị mẫu trắng phòng thử nghiệm từ ống Florisil được thêm chuẩn IS và IS đậm đặc (DAIP): 17,02 min, DiBP: 19,22 min, DBP: 20,85 min, DEHP: 29,65 min



b) Sắc ký đồ chuẩn hiệu chuẩn DMP 1 mg/l : 11,220 min, DEP: 14,04 min, IS (DAIP): 17,02 min, DiBP: 19,22 min, DBP: 20,85 min, BBP: 26,93 min, DEHP: 29,63 min, DOP: 31,99 min



c) Sắc ký đồ của mẫu không khí đã xử lý IS (DAIP): 17,04 min, DiBP: 19,22 min, DBP: 20,85 min, BBP: 26,95 min, DEHP: 29,66 min

Hình 5 – Sắc ký đồ điển hình của mẫu không khí

7 Thiết lập đồ thị hiệu chuẩn và tính toán khối lượng chất phân tích

7.1 Thiết lập đồ thị hiệu chuẩn

Đồ thị hiệu chuẩn được thiết lập bằng cách sử dụng các dung dịch hiệu chuẩn. Các ví dụ về quy trình hiệu chuẩn thích hợp được mô tả trong Phụ lục D cho phương pháp giải hấp nhiệt và trong Phụ lục E cho phương pháp chiết dung môi. Để thiết lập hàm hiệu chuẩn, tính tỷ số diện tích pic của vết ion phân mảnh của chất phân tích với diện tích pic của vết ion phân mảnh của chuẩn nội được tính. Hàm hiệu chuẩn được tính theo Công thức (1):

$$v_{PA} = bm + a \quad (1)$$

Trong đó

v_{PA} là tỷ số diện tích pic (tỷ số của diện tích pic của chất phân tích với diện tích pic của chuẩn nội);

a là giá trị điểm giao cắt trục tung;

b là độ dốc tính bằng μg^{-1} ;

m là khối lượng chất phân tích tính bằng μg .

Phân tích hồi quy tuyến tính sử dụng khối lượng chất phân tích đã biết, m và các tỷ số diện tích pic tương ứng, v_{PA} được thực hiện. Ngoài các chặn, a , và độ dốc, b , đã đề cập ở trên, hồi quy phân tích cũng cho các thông số s_a , s_b , r , và $s_{y,x}$.

Trong đó

s_a là độ lệch chuẩn của giá trị a ;

s_b là độ lệch chuẩn của độ dốc;

r là hệ số tương quan tuyến tính;

$s_{y,x}$ là độ lệch chuẩn của hồi quy (độ lệch chuẩn của ước lượng);

n biểu thị số điểm đo.

7.2 Tính khối lượng chất phân tích

Tỷ số diện tích pic của chất phân tích với diện tích pic của chuẩn nội được thiết lập (v_{PA}). Khối lượng chất phân tích, m , tính bằng μg được tính sử dụng tỉ số diện tích pic và các hệ số hồi quy (độ dốc và giá trị a). Giả thiết $m = m_{sol}$, nghĩa là khối lượng chất phân tích đề cập đến khối lượng của chất phân tích trong dung dịch đo, sắp xếp lại Công thức (2) cho:

$$m_{sol} = \frac{v_{PA} - a}{b} \quad (2)$$

m_{sol} là khối lượng chất phân tích trong dung dịch đo tính bằng μg .

Giả thiết $m = m_{tube}$, nghĩa là khối lượng chất phân tích đề cập đến khối lượng của chất phân tích trong ống giải hấp nhiệt, sắp xếp lại Công thức (1) cho Công thức (3):

$$m_{tube} = \frac{v_{PA} - a}{b} \quad (3)$$

m_{tube} là khối lượng chất phân tích trong ống giải hấp nhiệt tính bằng μg .

Nếu giá trị điểm giao cắt trục tung không khác biệt đáng kể so với zero, m_{sol} và m_{tube} cũng có thể được tính bằng cách sử dụng Công thức (4):

$$m_{sol} = \frac{v_{PA}}{b} \quad (4)$$

hoặc Công thức (5):

$$m_{tube} = \frac{v_{PA}}{b} \quad (5)$$

t-Test với giả thuyết zero $H_0: a = \alpha$ (với $\alpha = 0$) được sử dụng để chứng minh nếu giá trị điểm giao cắt trục tung, a , sai lệch đáng kể so với zero. Thông số kiểm tra, \hat{t} , được tính toán ở đây theo thuật toán^[19] trong Công thức 6:

$$\hat{t} = \frac{|a|}{s_a} \quad (6)$$

Giá trị- \hat{t} được tính sau đó được so sánh với giá trị- t đã được lập bảng: $t_{lab} = t_{95\%, n-2}$ (xem Bảng 4). Nếu giá trị- \hat{t} được tính lớn hơn giá trị t đã lập bảng, giả thuyết zero (giá trị a bằng zero) phải được loại bỏ; đó là, giá trị điểm giao cắt trục tung phải được xem xét bằng nồng độ tính được dựa trên tỷ số diện tích pic, v_{PA} [xem Công thức (2) và (3)].

Bảng 4 – Các giá trị của phân bố-t

Số bậc tự do f	P(90)	P(95)	P(99)
1	6,31	12,71	63,66
2	2,92	4,30	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,01	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,89	2,36	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
∞	1,64	1,96	2,58

P(x): Xác suất tính bằng %

8 Tính nồng độ không khí trong nhà

Nồng độ không khí trong nhà được xác định từ dung dịch đo theo Công thức (7):

$$c_A = \frac{m_{sol}}{V_A} \quad (7)$$

Trong đó

c_A là nồng độ chất phân tích trong không khí trong nhà tính bằng $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

m_{sol} là khối lượng chất phân tích trong dung dịch đo tính bằng μg ;

V_A là thể tích lấy mẫu tính bằng m^3 .

Nồng độ không khí trong nhà được xác định từ các ống giải hấp nhiệt theo Công thức (8):

$$c_A = \frac{m_{tube}}{V_A} \quad (8)$$

Trong đó

c_A là nồng độ chất phân tích trong không khí trong nhà tính bằng $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

m_{tube} là khối lượng chất phân tích trong ống giải hấp nhiệt, tính bằng μg ;

V_A là thể tích lấy mẫu tính bằng m^3 .

9 Đặc tính tính năng

9.1 Giới hạn phát hiện

Giới hạn phát hiện phân tích (LOD) thường được xác định là tỷ số tín hiệu với nhiễu là 3:1, trong đó nhiễu của đường cơ sở của vết khối lượng tự nhiên được sử dụng để định lượng được đo trong một khoảng không có tín hiệu tương ứng với chiều rộng tín hiệu gấp 10 ở nửa chiều cao tín hiệu trước khi tín hiệu dự kiến. Do có ý nghĩa tiềm ẩn của nhiễu nền, mẫu, không phải là chất chuẩn, phải được sử dụng để xác định giới hạn phát hiện.

9.2 Giới hạn định lượng và các vấn đề liên quan đến các giá trị mẫu trắng

Giới hạn định lượng phân tích (LOQ) được tính theo tỷ số tín hiệu mẫu-nhiễu bằng 9:1. Người sử dụng phải xác định giới hạn định lượng dựa trên các phép đo xác nhận.

LOD và LOQ thường phụ thuộc vào:

- Thẻ tích khí lấy mẫu,
- Mức độ ô nhiễm không khí chung trong phòng thử nghiệm,
- Giới hạn phát hiện của thiết bị trong các điều kiện phân tích đã cho (bao gồm cả độ nhạy của detector, độ chọn lọc và tỷ số phân chia),
- Thẻ tích cuối cùng của dung dịch phân tích (cụ thể để xác định giới hạn phát hiện đối với phương pháp chiết dung môi),
- Thẻ tích bơm (cụ thể để xác định giới hạn phát hiện đối với phương pháp chiết dung môi),
- Mức độ mẫu trắng hệ thống bao gồm cả chất hấp thụ và nền dung môi.

Trong quá trình phân tích phtalat, giới hạn định lượng bị chi phối bởi sự xuất hiện và biến động của giá trị mẫu trắng hiện trường (xem Bảng 5). Do đó không phù hợp để xác định các giới hạn định lượng dựa trên hiệu chuẩn và công bố chúng như là giới hạn định lượng của phương pháp. Đối với các giá trị mẫu trắng vượt quá mức 9 lần của nhiễu, giới hạn định lượng của phương pháp được xác định là giá trị tăng gấp đôi của giá trị mẫu trắng hiện trường của dãy mẫu (xem 10.1). Các giá trị được đo dưới giới hạn định lượng tương ứng được chỉ ra là "< LOQ". Theo nguyên tắc, giá trị số của giới hạn định lượng phải được ghi lại.

Giá trị mẫu trắng hiện trường được tính theo phương pháp tương tự với Điều 7 và Điều 8 và phải được tham chiếu đến thẻ tích lấy mẫu tương ứng. Kết quả của các giá trị mẫu trắng hiện trường phải được lập thành từng tài liệu cho tất cả các chất phân tích. Chúng không được sử dụng như là hiệu chỉnh các kết quả nhưng chỉ để diễn giải tốt hơn về các giá trị đo được.

Bảng 5 – Ví dụ về giá trị mẫu trắng trung bình phòng thử nghiệm và giá trị nền (không khí xung quanh) trong quá trình lấy mẫu không khí trong nhà bằng các ống Tenax® TA¹⁾

Hợp chất	Giá trị mẫu trắng trung bình phòng thử nghiệm ng tuyệt đối	Giá trị nền ng tuyệt đối	Giá trị nền tương ứng với 70 l $\mu\text{g}/\text{m}^3$
DMP	<0,5	<0,5	<0,007
DEP	<0,5	<0,5	<0,007
DPP	<0,5	<0,5	<0,007
DiBP	<0,5	0,8	0,011
DBP	<0,5	<0,5	<0,007
BBP	<0,2	<0,2	<0,003
DCHP	<0,1	<0,1	<0,001
DEHP	2,0	4,4	0,063
Chuẩn nội: D4-DBP, D4-BBP, D4-DEHP			

9.3 Độ lệch chuẩn tái lập và độ lệch chuẩn lặp lại

Một thử nghiệm vòng đã được thực hiện để xác nhận hai phương pháp phân tích cho không khí trong nhà được mô tả trong tiêu chuẩn này. Các mẫu thử nghiệm vòng bao gồm:

- Dung dịch có chứa 4 phtalat cho các ống giải hấp nhiệt Tenax®¹⁾ đã thêm chuẩn, và/hoặc
- Ống hấp phụ Florisil®²⁾ đã thêm chuẩn với 4 phtalat.

Ống giải hấp nhiệt được phân tích theo 4.2 và ống hấp phụ Florisil®²⁾ được phân tích theo 4.3. Các kết quả được tổng hợp trong Bảng 6. Kết quả chứng minh tương thích của hai phương pháp. Mặc dù một trong những phương pháp này luôn được các phòng thử nghiệm áp dụng lần đầu tiên, việc so sánh các giá trị tham chiếu cho thấy tính khả thi của cả hai phương pháp và tính đúng của các kết quả trong một phương sai chấp nhận được.

Bảng 6 – Kết quả phân tích thử nghiệm vòng với giá trị tham chiếu tương ứng, giá trị trung bình, độ lệch chuẩn tương đối và trung vị

Hợp chất	DiBP	DBP	BBP	DEHP
	Giải hấp nhiệt			
Giá trị tham chiếu mg/l	175	175	150	200
Giá trị trung bình mg/l	186	191	131	175
Độ lệch chuẩn tái lập tương đối S_r %	23	26	42	31
Trung bình độ lệch chuẩn tái lập tương đối S_r %	2,9	2,6	7,5	6,0
Trung vị mg/l	176	178	145	182
Số phòng thử nghiệm	6	7	7	7
	Chiết dung môi			
Giá trị tham chiếu mg/l	175	175	150	200
Giá trị trung bình mg/l	181	184	129	163
Độ lệch chuẩn tái lập tương đối S_r %	60	62	35	31
Trung bình độ lệch chuẩn tái lập tương đối S_r %	5,4	4,5	5,2	4,1
Trung vị mg/l	176	178	121	183
Số phòng thử nghiệm	8	8	8	8

Một thử nghiệm vòng để phân tích phtalat đã được thực hiện vào năm 2005 bởi Văn phòng Sức khỏe bang Baden Württemberg, Đức, nơi một dung dịch phtalat có nồng độ chưa biết được giao nhận.

28 người tham gia đã phân tích mẫu theo các phương pháp nội bộ tương ứng; các kết quả được thể hiện trong Bảng 7. Ngoài ra, một mẫu bụi hỗn hợp của các loại bụi nhà khác nhau được sàng đến $\leq 63 \mu\text{m}$ đã được 26 người tham gia phân tích. Các kết quả này được trình bày trong Bảng C.2.

Bảng 7 – Kết quả từ thử nghiệm vòng robin để phân tích phtalat trong dung dịch^[2]

	Giá trị tham chiếu mg/l	Giá trị trung bình mg/l	Trung vị mg/l	Độ lệch chuẩn tương đối %
DMP	10	10,53	10,33	15,39
DEP	110	110,04	108,62	12,66
DPP	80	82,19	82,22	9,15
DBP	70	72,70	72,80	12,43
DCHP	60	62,53	59,47	22,16
BBP	40	45,92	39,88	65,13
DEHP	50	50,75	49,97	20,83
DNP ^a	90	88,08	88,33	11,50
DDP ^a	120	114,34	113,52	20,53

CHÚ THÍCH n (số phòng thử nghiệm) = 28.

^a kết quả nói đến các thử nghiệm với n -hợp chất.

10 Bảo đảm chất lượng

10.1 Xác nhận lại phương pháp và xác định mẫu trắng

Do sự phân bố rộng rãi đặc biệt là các chất làm dẻo DiBP, DBP và DEHP và vì các giá trị đo được thường nằm trong phạm vi giới hạn định lượng, giá trị mẫu trắng đóng một vai trò quan trọng đối với việc phân tích các phtalat. Do đó, nên đo các kết quả của các giá trị mẫu trắng hiện trường liên tục và để ghi lại, ví dụ một biểu đồ kiểm soát để xác định các thay đổi giá trị mẫu trắng. Các vấn đề để xác định các giá trị mẫu trắng được nêu trong Phụ lục H.

10.1.1 Giá trị mẫu trắng hiện trường của không khí trong nhà

Toàn bộ phương pháp cần được kiểm tra xác nhận thường xuyên và với từng loạt mẫu bằng cách xác định giá trị mẫu trắng hiện trường. Mẫu trắng hiện trường của không khí trong nhà là một mẫu thu được theo cách giống hệt như mẫu thực tế, tuy nhiên, không hút không khí đi qua các thiết bị lấy mẫu. Các chất hấp phụ cần phải không bị tiếp xúc với không khí xung quanh trong một thời gian dài hơn so với việc thay đổi đầu lấy mẫu yêu cầu. Bằng cách này, giá trị mẫu trắng hiện trường có khả năng, trong số những thứ khác, cũng báo cáo liên quan đến các chất gây ô nhiễm trong quá trình vận chuyển, để thiết lập lấy mẫu và toàn bộ quá trình phân tích. Các giá trị mẫu trắng hiện trường không được trừ vào kết quả mẫu.

10.1.2 Giá trị mẫu trắng của phòng thử nghiệm phân tích

Ngoài ra, giá trị mẫu trắng phòng thử nghiệm của tất cả các chất phân tích cần phải được xác định sau khi có những thay đổi lớn hơn của phương pháp phân tích bằng một giá trị mẫu trắng bao gồm toàn bộ

phương pháp phân tích kể cả chiết, làm sạch và định lượng. Quy trình này cũng được khuyến cáo theo sau phân tích một mẫu với các giá trị vượt quá nồng độ trước đó bằng hệ số 10.

10.2 Các biện pháp tối thiểu hóa giá trị mẫu trắng

Các biện pháp sau đây đã được chứng minh thành công để tối thiểu hóa các giá trị mẫu trắng có ảnh hưởng đáng kể đến giới hạn định lượng:

- Bọc kín (ví dụ giấy nhôm) vật liệu thao tác sau khi gia nhiệt để giảm thiểu sự xâm nhập của bụi,
- Kiểm tra xác nhận giá trị mẫu trắng của hóa chất và vật liệu thao tác, đặc biệt là dung môi,
- Lắp ráp và làm kín khí các phương tiện lấy mẫu trong phòng thử nghiệm,
- Vận chuyển và bảo quản các mẫu và phương tiện lấy mẫu trong các dụng cụ chứa không có phtalat (giấy nhôm, chai thủy tinh có nút thủy tinh nhám, bình có nắp vận không có đệm bằng chất tổng hợp),
- Tránh dùng găng tay plastic, nhãn mác, kem dưỡng tay, bao bì giấy đặc biệt là giấy thải, ...
- Sử dụng các thiết bị và vật liệu không chứa phtalat, ví dụ găng tay bằng vải bông, dụng cụ nhỏ giọt polytetrafluoroethylen (PTFE) (ví dụ Burky Multipett), bảo quản kim tiêm trong dung môi không có giá trị mẫu trắng, bơm tiêm không có vách ngăn (ví dụ Merlin Microseal).

10.3 Tài liệu

Bảng câu hỏi trong TCVN 10736-1 (ISO 16000-1) cần được sử dụng cho các nghiên cứu không khí trong nhà. Ví dụ về biên bản lấy mẫu được trình bày trong Phụ lục I như tài liệu lấy mẫu bổ sung.

11 Cản trở

Trong quá trình lấy mẫu, vận chuyển và phân tích phtalat, cần lưu ý rằng nhiều vật liệu và vật liệu chuẩn bị được trang bị với các chất phân tích đã được điều tra và có thể đóng góp đáng kể vào các giá trị mẫu trắng. Các biện pháp để giảm thiểu các giá trị mẫu trắng được nêu trong Điều 10.

Thành phần khác nhau của các vật liệu chuẩn của hỗn hợp đồng phân có bán sẵn tạo thành một vấn đề cụ thể. Độ không đảm bảo trong quá trình nhận dạng và định lượng đồng phân hỗn hợp được mô tả ở 6.1.

Phụ lục A
(Tham khảo)

Thông tin chung về phtalat

A.1 Đặc tính và sự xuất hiện

Phtalats là các chất dieste béo bền vững của axit ortho-phthalic (axit 1,2-benzen dicarboxyl, xem Hình A.1). Một tổng quan gần đây về sản xuất, ứng dụng, các đặc tính của chất và các quy định pháp luật có thể được tìm thấy trong tài liệu tham khảo^[21]9]. Khoảng một triệu tấn phtalats được sản xuất hàng năm ở Tây Âu. Hơn 90 % được sử dụng làm chất dẻo hóa cho PVC mềm. Năm 2004, thị phần của chất dẻo hóa phi phtalat ở Tây Âu là 7 %. PVC mềm chứa trung bình từ 30 % đến 35 % chất dẻo hóa. Sản phẩm của PVC mềm hoặc được tìm thấy ở hầu hết các hộ gia đình: sàn, da nhân tạo, giấy dán tường, rèm nhà tắm, dây điện, đồ dùng cho trẻ sơ sinh, đồ chơi trẻ em, vật liệu gói, giày dép, thể thao và giải trí cũng như nội thất xe máy chứa chất phtalat. Nhiều sản phẩm y tế như túi đựng máu và ống mềm cũng có PVC mềm.

Năm chất phtalat được sử dụng phổ biến nhất là DiDP, DiNP, DEHP, DBP và BBP. Tổng quan về các chất phtalat quan trọng nhất, các từ viết tắt của chúng và một số đặc tính của chất có liên quan có thể được tìm thấy trong bảng A.1. Các chất phtalat này có thể được xác định trong không khí trong nhà, phép thử mẫu lau bằng dung môi hoặc trong bụi nhà bằng các phương pháp phân tích được quy định trong tiêu chuẩn này.

DEHP là phtalat được sử dụng nhiều nhất trong một thời gian dài. Tiêu thụ ở Tây Âu khoảng 460 000 tấn trong năm 1999; tương ứng với gần 42 % tổng tiêu thụ chất dẻo. Tỷ lệ này đã giảm xuống còn 22 % vào năm 2004 ở tổng mức tiêu thụ chất dẻo. DEHP được sử dụng đến khoảng 97 % như chất tạo dẻo trong PVC. Những tác động đến độ màu mỡ của đất, khả năng sinh sản và phát triển con người đã được chứng minh đối với DEHP, BBP và DBP cũng như các nghiên cứu thực nghiệm trên động vật, kết quả là ba phtalat này được phân loại theo Directive 67/548/EEC của EU như là độc tính sinh sản (gây nguy hiểm với sinh sản) và do đó là những chất nguy hại.

DiNP và DiDP là hỗn hợp đồng phân, cũng có khả năng chứa các đồng phân thông thường. DiNP là hỗn hợp từ este của axit o-phthalic với C₈-C₁₀-rượu (giàu C₉). Do các quy trình sản xuất khác nhau, hai hỗn hợp DiNP khác nhau trong thành phần đồng phân của chúng có bán sẵn trên thị trường. Trong trường hợp của DiDP, hỗn hợp đồng phân chứa este của axit o-phthalic với rượu C₉-C₁₁ (giàu C₁₀). Hàm lượng chính xác của hỗn hợp không được biết đến đối với DiNP cũng như DiDP. DiNP và DiDP hiện là phtalat được sử dụng nhiều nhất ở Châu Âu. Tỷ lệ tiêu thụ chất dẻo thông thường chiếm 58 % trong năm 2004. Con số này tương ứng với 580 000 tấn.

Cả hai phtalat được sử dụng chủ yếu trong các ứng dụng PVC và đã thay thế một phần DEHP trong những năm gần đây.

Năm 2004, tiêu thụ BBP ở châu Âu gần 19 500 tấn. Gần 60 % được sử dụng làm chất làm dẻo PVC. Khoảng 40 % được sử dụng trong các polyme khác, ví dụ trong chất làm kín trên nền polysulfua, polyamid và acryl bazơ, cũng như trong chất kết dính, thuốc nhuộm và vecni.

Gần 26 000 tấn DBP được sản xuất ở châu Âu vào năm 1998. Khoảng 30 % DBP đi vào sản xuất thuốc nhuộm, chất phân tán, vecni và keo dán. Ngoài ra, DBP cũng như DEP được chứa trong một số thuốc viên. Mỹ phẩm tiếp tục chứa cả DMP và DEP.

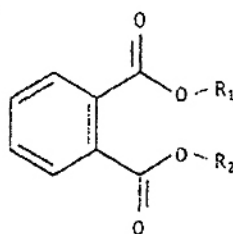
Các chất phtalat DBP, DiBP, DEHP được chứa trong các rác và sản phẩm tái chế, đặc biệt là giấy thải trong ở mức ppm. Sự ô nhiễm của giấy phế thải và rủi ro ô nhiễm có liên quan phải được xem xét trong quá trình lấy mẫu và phân tích.

Bảng A.2 đưa ra các ví dụ về các thành phần phtalat trong các mẫu không khí trong nhà từ một cuộc khảo sát phơi nhiễm không đề cập đến các trường hợp đặc biệt^[1]. Quy trình đã thực hiện bằng cách giải hấp nhiệt theo 4.2.

Bảng A.1 – Phtalat quan trọng nhất và các đặc tính lý học chọn lọc

Hợp chất	Chữ viết tắt	Số CAS	Công thức hóa học	Điểm sôi °C ^a
Dimetyl phtalat	DMP	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	281 đến 284
Diethyl phtalat	DEP	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	298 đến 302
Di-n-propyl phtalat	DPP	131-16-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	317,5
Diisobutyl phtalat	DiBP	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	296,5
Di-n-butyl phtalat	DBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	340
Benzyl-n-butyl phtalat	BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	370
Dixyclohexyl phtalat	DCHP	84-61-7	C ₂₀ H ₂₄ O ₄	436
Di(2-ethyl hexyl) phtalat	DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	385
Di(n-octyl) phtalat	DOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	385
Diphenyl phtalat	DPhP	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	405
Diisononylphtalat (hỗn hợp đồng phân)	DiNP	28553-12-0 68515-48-0	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	270 đến 280 (ở 27 hPa)
Diisodecylphtalat (hỗn hợp đồng phân)	DiDP	26761-40-0 68515-49-1	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	255 (ở 7 hPa)
Diisoundecyl phtalat (hỗn hợp đồng phân)	DiUP	85507-79-5	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	
Chuẩn nội				
Diallyl phtalat	DAIP	131-17-9	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	320
D4-Dimetyl phtalat	D ₄ -DMP	93951-89-4	C ₁₀ H ₁₆ D ₄ O ₄	284
D4-Dietyl phtalat	D ₄ -DEP	93952-12-6	C ₁₂ H ₁₀ D ₄ O ₄	298 bis 299
D4-Di-n-butyl phtalat	D ₄ -DBP	93952-11-5	C ₁₆ H ₁₈ D ₄ O ₄	340
D4-Benzyl-n-butyl phtalat	D ₄ -BBP	93951-88-3	C ₁₉ H ₁₆ D ₄ O ₄	370
D4-Di(2-etyl hexyl) phtalat	D ₄ -DEHP	93951-87-2	C ₂₄ H ₃₄ D ₄ O ₄	384
D4-Di(n-octyl) phtalat	D ₄ -DOP	93952-13-7	C ₂₄ H ₃₄ D ₄ O ₄	384

^a Nguồn : DCHP: www.chemicalbook.com; Chuẩn đánh dấu: C/D/N ISOTOPES Inc., Quebec, Canada, <http://www.cdnisotopes.com>; hợp chất khác: GESTIS database[10].

**CHÚ DẪN:**

R1 gốc no

R2 gốc thơm

Hình A.1 – Cấu trúc cơ bản của phthalat**A.2 Phthalat phát thải và cách phân bố trong môi trường**

Bảng A.2 – Thành phần phthalat trong mẫu không khí trong nhà tính bằng $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 34$); giới hạn định lượng LOQ luôn luôn bằng $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$, LOQ đối với DEHP bằng $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Hợp chất	Số mẫu > LOQ	Giá trị trung bình	Trung vị	Min.	Max.	95 %
DMP	34	0,34	0,17	0,03	1,80	1,50
DEP	34	0,36	0,32	0,11	0,90	0,77
DiBP	34	0,66	0,66	0,13	2,00	1,33
DBP	34	0,76	0,59	0,09	2,30	1,85
BBP	11	0,01	0,005	0,01	0,04	0,04
DEHP	34	2,64	2,15	0,26	11,0	9,65

Phthalat và các chất làm dẻo khác chỉ được phân bố lý học trong chất nền polymer và không liên kết hóa học. Do đó, phthalat có thể chậm nhưng khuếch tán đều ra khỏi sản phẩm trong quá trình ứng dụng và có thể bay hơi vào không khí xung quanh. Ngoại trừ DMP bay hơi, phthalat là hợp chất hữu cơ bán bay hơi (SVOC). Do đó, chúng có thể nặng đặc biệt dễ hấp phụ lên các hạt trong không khí. Phthalat có thể được tìm thấy trong không gian nội thất không chỉ trong không khí trong nhà^{[5][6][7][11][12][13]} mà còn trong bụi nhà^{[6][7][8][9][13]}. Hơn nữa, trong quá trình sản xuất, chế biến và đóng gói thực phẩm, phthalat tan trong chất béo có thể trực tiếp vào chuỗi thức ăn. Sự tiếp xúc của cộng đồng châu Âu với tám phthalat được mô tả chi tiết trong tài liệu tham khảo^[14]. Tiếp xúc chính của cộng đồng dân cư nói chung với phthalat được xảy ra qua thực phẩm và ăn uống. Đối với DEP và DBP, phơi nhiễm các chất phthalat ở trẻ vị thành niên và người lớn bị chi phối bởi việc tiếp xúc qua da qua các sản phẩm chăm sóc cơ thể và mỹ phẩm. Với trẻ sơ sinh và trẻ vị thành niên, việc xâm nhập của DEHP và DiNP xảy ra chủ yếu do tiếp xúc bằng miệng bởi vì chất làm dẻo từ đồ chơi và các sản phẩm dành cho trẻ em có thể được thôi nhiễm bằng nước bọt. Hơn nữa, tiếp nhận qua miệng của bụi nhà đóng một vai trò không thể bỏ qua. Phthalat trực tiếp đi vào máu trong quá trình sử dụng các sản phẩm y tế như các ống, đầu dò và túi máu.

Ngoài sự lan truyền trực tiếp (ví dụ như thuốc trừ sâu), sự phát thải phtalat ngoài trời cũng diễn ra từ các vật liệu bằng cách bay hơi, rửa trôi và mài mòn. Phtalat có thể được vận chuyển qua các khoảng cách dài do không khí; do đó, các chất này được phân bố trên toàn cầu. Trong môi trường nước, phtalat hấp phụ nổi. DEHP và các phtalat khác liên tục tồn tại trong điều kiện kỵ khí và do đó tích tụ mạnh mẽ trong các trầm tích.

A.3 Thông tin quản lý

Các phtalat DEHP, BBP và DBP trong đồ chơi và các sản phẩm dành cho em bé hiện đang bị cấm trong toàn bộ Liên minh Châu Âu (Directive 2005/84/EU ngày 14/12/2005). Hơn nữa, việc áp dụng DiNP, DiDP và DOP bị cấm đối với đồ chơi và đồ dùng trẻ em có thể được đưa vào miệng. Trong các chế phẩm như thuốc nhuộm và vecni, được chuyển tới người dùng cuối cùng, cũng như trong các sản phẩm mỹ phẩm, DEHP, BBP và DBP hiện nay cũng bị cấm trong toàn bộ EU. Chất thay thế nguyên liệu không chất dẻo đã tồn tại đối với hầu hết các sản phẩm PVC mềm. Plastic trên nền polyolefin như polyethylen (PE) hoặc polypropylen (PP) thường không có chất dẻo hóa.

Phụ lục B

(Tham khảo)

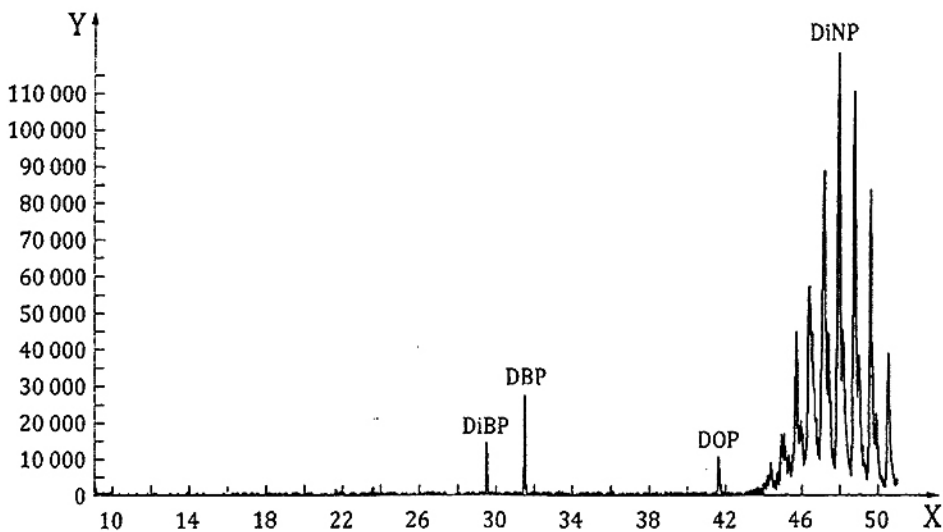
Sàng lọc phtalat trong các phép thử mẫu lau bằng dung môi

B.1 Chiến lược đo

Lý do điều tra bằng các mẫu lau bằng dung môi có thể là, ví dụ:

- Kiểm tra sàng lọc với mục đích xác định vị trí và xác định các nguồn (xem hình B.1),
- Phát hiện sự nhiễm bẩn bề mặt có thể xảy ra,
- Các vấn đề về sương mù ("bụi đen").

Nồng độ phtalat trong các mẫu lau bằng dung môi từ các bề mặt của các chất không chứa phtalat bên trong khoảng từ 1 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ đến 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. Với các mẫu sương mù, nồng độ cao hơn theo bậc độ lớn có thể xảy ra (đặc biệt đối với DEHP từng phần > 10 $\mu\text{g}/\text{m}^2$). Do dải nồng độ rộng, hướng dẫn quá trình sau đây và ví dụ thực hành là chỉ dẫn thuận tụy (xem bảng B.1).



CHÚ DẪN

X thời gian lưu

Y cường độ của tín hiệu

Hình B.1 – Sắc ký đồ vết ion ($m/z = 149$) của mẫu lau lớp phủ tường có chứa phtalat
(phân tích sàng lọc không sử dụng IS)

B.2 Lựa chọn bề mặt để lấy mẫu

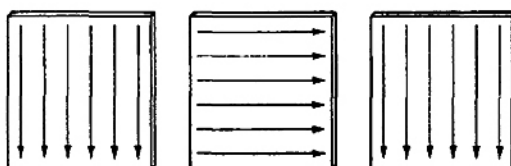
Việc lựa chọn bề mặt lấy mẫu phải chính xác và được lập thành tài liệu. Mẫu lau bằng dung môi cần được thực hiện trên bề mặt không hấp thụ (thủy tinh, kim loại, gốm sứ, chất dẻo, v.v...). Bề mặt mẫu phụ thuộc vào nhiệm vụ đo và nồng độ dự kiến. Cần khoảng 10 cm x 10 cm.

Nên kiểm tra bề mặt được lựa chọn để kiểm tra độ bền của dung môi trước khi lấy mẫu.

B.3 Lấy mẫu và ổn định mẫu lau bằng dung môi

B.3.1 Lấy mẫu

Lấy mẫu phải được thực hiện bằng chất nền không chứa phtalat. Khung oxit nhôm được khử trùng bằng cách nung hoặc lau bằng vải sạch đã được chứng minh là phù hợp. Chất nền được làm ẩm với dung môi thích hợp (TBME, toluene, ethanol) phụ thuộc vào độ bền của dung môi trên bề mặt. Bề mặt đã chọn được lau bằng vật liệu được làm ẩm ba lần tạo thành các đường lau chồng lên nhau sử dụng nhíp hoặc kim bằng kim loại sạch (xem hình B.2). Quá trình này được lặp lại trên cùng một bề mặt, nếu cần, với dung môi thứ hai. Tương tự như vậy, các nền không chứa mẫu đã được làm ẩm trong cùng một cách được lấy làm mẫu giá trị mẫu trắng. Các mẫu phải được bao gói an toàn (ví dụ trong giấy nhôm hoặc chai thủy tinh) để tránh ô nhiễm.



Hình B.2 – Lấy mẫu mẫu lau bằng dung môi

Bảng B.1 – Thành phần phtalat tính bằng $\mu\text{g}/\text{m}^2$ trong mẫu lau bằng dung môi từ khung cửa sổ (450 cm^2) trong phép đo không có tham chiếu đến trường hợp đặc biệt

Hợp chất	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3
DMP	< LOQ	< LOQ	< LOQ
DEP	< LOQ	< LOQ	< LOQ
DBP	< LOQ	< LOQ	< LOQ
BBP	< LOQ	< LOQ	< LOQ
DEHP	12	58	7,7
DOP	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Giới hạn định lượng (LOQ) = $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$			

B.3.2 Chiết và phân tích (ví dụ thực tiễn)

Nếu các chất nền đã được cho vào chai thủy tinh sau khi lấy mẫu, nên thực hiện việc chiết trực tiếp trong các chai này và không phải chuyển chất nền vào bất kỳ chai khác. Ngoài ra, các mẫu được chuyển tới phòng thử nghiệm trong bình thủy tinh hoặc chai thủy tinh (thể tích 50 ml) và trộn với 20 ml dung môi và với 10 μl của dung dịch chuẩn nội có nồng độ 100 mg/l. Các bình hoặc chai được đậy lại, lắc có hiệu quả và được xử lý trong một bồn siêu âm trong 30 min. 10 ml dung dịch nổi phía trên được giảm xuống còn 0,5 ml trong điều kiện chân không. Cần chú ý trong quá trình này để không làm khô kiệt. Nồng độ của chuẩn nội trong dịch chiết cô đặc ở đây là 1,0 mg/l. Phân tích dịch chiết cô đặc.

Ví dụ thực tế được mô tả ở đây phù hợp với nồng độ từ 5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ đến 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ cho bề mặt lấy mẫu 10 cm x 10 cm. Nếu nồng độ cao hơn được tìm thấy hoặc dự đoán trong các mẫu lau, thì phải điều chỉnh lượng chuẩn nội và dung môi cũng như độ dày của lớp nổi trên bề mặt.

Nếu nồng độ phtalat rất cao trong các mẫu lau được dự đoán, như trong trường hợp (ví dụ) các vấn đề "tạo sương", sau đó chất nền ban đầu cũng có thể được chiết với dung môi (ví dụ 20 ml) mà không cần thêm vào chuẩn nội. Sau đó, một mẫu nhỏ dung dịch nổi (tối đa 100 μl) sau đó được thực hiện để phân tích và tính nồng độ xấp xỉ. Lượng yêu cầu của chuẩn nội và dung môi, cũng như hệ số nồng độ, sau đó có thể được xác định dựa trên thông tin này. Tuy nhiên, sau khi bổ sung chuẩn nội, mẫu sẽ được lắc lại một cách hiệu quả và được xử lý trong 30 min trong bồn siêu âm. Quy trình này đặc biệt nên dùng trong trường hợp nồng độ rất cao trong các mẫu lau; sai số thể tích lỗi xảy ra do đó là không đáng kể.

B.4 Tính kết quả

Nếu các giá trị điểm cắt trực tung không khác biệt đáng kể so với giá trị zero, Công thức (B.1) là hợp lệ:

$$m = \frac{V_{PA}}{b} \quad (\text{B.1})$$

Trong đó

m là khối lượng chất phân tích trong dịch chiết mẫu tính bằng μg ;

V_{PA} là tỷ số diện tích pic đã tính;

b là độ dốc của hàm hiệu chuẩn tính bằng μg^{-1} .

Kết quả cuối cùng, nồng độ c_A của hợp chất được điều tra trên bề mặt được lấy mẫu, được tính theo Công thức (B.2):

$$c_A = \frac{m}{A} \quad (\text{B.2})$$

Trong đó

c_A là nồng độ của hợp chất được điều tra nghiên cứu trên bề mặt lấy mẫu tính bằng $\mu\text{g}/\text{m}^2$;

m là khối lượng chất phân tích trong dịch chiết mẫu tính bằng μg ;

A là bề mặt được lấy mẫu tính bằng m^2 .

Phụ lục C (Tham khảo)

Sàng lọc các phtalat trong bụi nhà

C.1 Định nghĩa và đặc trưng của bụi nhà

Bụi bắt nguồn từ một số nguồn tự nhiên và nhân tạo, do đó thay đổi đáng kể trong thành phần hóa học và sinh học. Ngoài ra, tính chất vật lý của bụi rất quan trọng, trong đó kích thước của từng hạt là quan trọng nhất. Các hạt có đường kính khí động học khoảng 30 μm chủ yếu gặp là dạng hạt lơ lửng trong không khí, trong khi các hạt lớn hơn thường bị lắng đọng dưới dạng bụi lắng đọng.

Trong ngữ cảnh của tiêu chuẩn này, thuật ngữ "bụi nhà" có nghĩa là tất cả các loại hạt mà gặp trong nhà ở dạng lắng đọng để phân biệt thuật ngữ này với "bụi lơ lửng". Bụi có thể là chất rắn của các vật liệu vô cơ hoặc hữu cơ khác nhau có thể có nguồn gốc tự nhiên hoặc tổng hợp. Thuật ngữ này bao gồm không chỉ là các phần có nguồn gốc trong nhà, mà còn bao gồm các phần được đưa vào từ bên ngoài.

Các thành phần mịn hơn bao gồm các mảnh da và lông của động vật và con người, mài mòn hàng dệt và phụ kiện (ví dụ sợi từ quần áo và thảm), các vật liệu vô cơ như cát, đất mùn, đất sét, mẫu vụn và các hạt bồ hóng và bụi từ quá trình đốt cháy (khói) và vi sinh vật, bào tử nấm và phấn hoa cũng có mặt. Các thành phần thô hơn bao gồm, chẳng hạn như các bộ phận của cây như lá và lá kim loại, tóc, đá và cát. Bụi nhà do đó bao gồm các hạt có cùng đường kính trong phạm vi dưới milimet và trong khoảng vài milimet có dạng hình tròn, đa giác hoặc dạng sợi.

Ngoài phân bố kích thước của hạt, thành phần chất hữu cơ và vô cơ trong bụi trong nhà cũng khác nhau. Bụi nhà ở trường mẫu giáo thường chứa hầu hết các chất vô cơ như cát, đất mùn và đất sét từ các hố cát. Bụi nhà từ vật nuôi của gia chủ có cùng thời điểm thảm bị mài mòn mạnh chỉ có duy nhất vật liệu hữu cơ. Do đó, hàm lượng chất hữu cơ (đo bằng sự mất do cháy) trong bụi nhà có thể từ < 5 % đến > 95 %^[20]. Đối với các phân tích của phtalat trong bụi nhà, cần lưu ý đặc biệt đến các hạt nhựa trong mẫu bụi có thể làm tăng hàm lượng phtalat (kết quả dương tính giả).

Đặc biệt, "độ tuổi" của bụi nhà, đó là thời gian mà bụi đã ở trên mặt đất, ảnh hưởng đến mức độ hàm lượng của các chất, vì các chất có nguồn gốc từ nhiều nguồn khác nhau tích lũy với thời gian trong bụi. Trong tiêu chuẩn này, phân biệt giữa bụi cũ và bụi mới. Bụi cũ là bụi có tuổi không biết như thường thấy trên bề mặt của các phụ kiện (tủ, v.v). Bụi mới được định nghĩa ở đây là bụi có độ tuổi được xác định bởi kế hoạch đo và được biết chính xác (thường là một tuần).

Ngoài ra, sử dụng các phương pháp lấy mẫu khác nhau ảnh hưởng đến kết quả nghiên cứu bụi nhà và các hàm lượng của nó. Đối với nghiên cứu sau này cần phải tính đến các hàm lượng bụi nhà thu được, ví dụ, trong quá trình lấy mẫu bề mặt bằng máy hút bụi, sự mất có thể xảy ra đối với các chất có áp suất hơi đủ cao do sự bay hơi từ nền trong quá trình lấy mẫu.

C.2 Cách thức đo

Lý do điều tra mẫu bụi nhà có thể là, ví dụ:

- Kiểm tra sàng lọc để đánh giá trước sự nhiễm bẩn,
- Định hướng các phép đo để xác định định lượng phổ phtalat.

Lấy mẫu bụi phục vụ cho việc phân tách riêng biệt các hợp chất bán bay hơi, thường được tích lũy trong bụi. Nó đóng vai trò như một phương pháp sàng lọc để xác định phtalat và có thể chỉ ra sự tồn tại của các nguồn. Trong quá trình điều tra bụi cũ, cần lưu ý rằng ô nhiễm có thể là do các nguồn không còn tồn tại.

Trong quá trình lấy mẫu bụi nhà, phải xem xét việc phân bố các phtalat ở mọi nơi để tránh nhiễm bẩn mẫu. Những gợi ý trong Điều 10 phải được quan sát đặc biệt. Vì những lý do này, các yêu cầu kỹ thuật chuẩn bị và ví dụ thực tế là chỉ dẫn (xem Bảng C.1). Bảng C.1 cung cấp các ví dụ về nồng độ phtalat điển hình trong các mẫu bụi không được sàng lọc^[13]. Các nguồn chính của DEHP, DBP và BBP có thể được xác định bằng phương pháp mẫu lau bằng dung môi. Các nồng độ bụi đo được chứng minh rằng nhận dạng nguồn bằng phương pháp phân tích bụi rất khó khăn.

Cần ít nhất một hợp chất chuẩn nội cho các mẫu không khí; ít nhất phải có hai hợp chất chuẩn nội được yêu cầu đối với các mẫu bụi ở nhà và các mẫu lau bằng dung môi.

C.3 Thiết bị, vật liệu thao tác và các hóa chất để lấy mẫu và phân tích

C.3.1 Cái lọc, cái lọc sợi thủy tinh, đường kính từ 50 mm đến 80 mm (thích nghi với hệ thống lấy mẫu), không có chất kết dính, được ổn định như sau: nung nóng đến 500 °C trong 2 h, làm mát trong bình vận chuyển, cân (độ chính xác $\pm 0,1$ mg), lưu trữ trong bình vận chuyển.

C.3.2 Bình vận chuyển cho các cái lọc, bình thích hợp, không phtalat, ví dụ, đĩa petri làm bằng thủy tinh với đường kính thích hợp.

C.3.3 Các ống thủy tinh nhám, để lấy mẫu bụi cho quá trình chiết.

C.3.4 Dung môi, ví dụ ete butyl metyl bậc ba (TBME) hoặc toluen, giá trị mẫu trắng bằng không, để phân tích dư lượng.

C.3.5 Bồn siêu âm.

C.3.6 Máy ly tâm.

C.4 Chuẩn bị phòng lấy mẫu

Trước khi lấy mẫu bụi mới, ở khoảng thời gian xác định (ví dụ một tuần), tất cả các diện tích cần lấy mẫu sau đó cần được làm sạch kỹ bằng cách lau ướn. Việc làm sạch kỹ để tạo ra một tình trạng ban đầu có thể tái lập. Trong thời gian từ khi làm sạch đến lấy mẫu toàn bộ, diện tích cần lấy mẫu không được làm sạch thêm nữa bởi những người cư ngụ. Nếu cần phải có kết quả phân tích liên quan đến quyết định, việc làm sạch phải thực hiện bởi các tổ chức đo. Việc lựa chọn diện tích lấy mẫu cần được thực hiện cẩn thận tại chỗ đối với khả năng có tình đại diện tốt nhất có tính đến vấn đề đặc thù và lựa chọn phải được lập thành tài liệu. Vật liệu thu được được lưu giữ như một mẫu tham chiếu cho bất kỳ mục đích kiểm soát.

Ngoài ra, có thể xử lý khu vực lấy mẫu khỏi bị nhiễm bẩn bằng cách phủ một lớp phủ giấy nhôm có thể được kiểm tra sau một khoảng thời gian xác định (ví dụ một tuần).

C.5 Lấy mẫu

Việc lấy mẫu có thể thực hiện bằng cách hút bụi khi sử dụng bộ lấy mẫu thích hợp gắn trên máy hút bụi (ví dụ như đầu lấy mẫu cải tiến được trang bị cái lọc sợi thủy tinh 5 cm đến 8 cm) hoặc sử dụng các hệ thống lọc phẳng.

Diện tích lấy mẫu ít nhất phải là 2 m² và được hút chậm theo cách phân lớp. Chỉ có bề mặt trơn láng và bề mặt không có phtalat thích hợp cho việc lấy mẫu. Khi bụi nhà được lấy mẫu từ sàn, tùy thuộc vào điều kiện của lớp phủ sàn, trong quá trình hút bụi không chỉ các hạt từ bề mặt của lớp phủ sàn, mà còn các hạt từ bất kỳ các mối hờ và khoảng cách trung gian của sàn cũng có thể được lấy mẫu. Điều này đặc biệt quan trọng nếu vật liệu nền móng chứa các chất được xác định trong bụi nhà. Chỉ dẫn vị trí lấy mẫu cũng như vật liệu và điều kiện của bề mặt lấy mẫu là cần thiết cho báo cáo thử nghiệm (xem Phụ lục I).

Khối lượng mẫu cân tối thiểu của lượng bụi sử dụng để chiết nên xấp xỉ 50 mg. Các vật chất lạ điển hình như kẹp giấy, miếng giấy hoặc tương tự được loại ra bằng nhíp.

Khả năng nhiễm bẩn do máy hút bụi sử dụng và/hoặc vật liệu của túi của máy hút bụi không thể tránh được đối với việc phân tích các túi của máy hút bụi được làm sạch bằng hút chân không gửi đi. Ngay cả khi vật liệu chưa sử dụng của túi của máy hút bụi được kiểm tra, song song, giá trị mù bồ sung gây ra, ví dụ do máy hút bụi là có thể. Vì lý do này, việc kiểm tra túi hút bụi được gửi đi liên quan đến các chất phtalat và các chất tạo dẻo khác là không hợp lý.

C.6 Giá trị mẫu trắng thiết bị để lấy mẫu bụi nhà

Đối với việc lấy mẫu bụi nhà, các giá trị mẫu trắng hiện trường là rất khó thực hiện được vì mức biến đổi cao. Tuy nhiên, việc thiết lập giá trị mẫu trắng của thiết bị được yêu cầu để xác nhận hệ thống lấy mẫu trong trường hợp một ứng dụng mới hoặc thay đổi một bộ phận hệ thống (ví dụ như đối với túi hút

bụi). Giá trị mẫu trắng của thiết bị như vậy được thu thập theo cách giống với mẫu thực tế. Một lượng bột không chứa phtalat (ví dụ silica gel hoặc bentonit) từ một bề mặt trơn được hút thay cho bụi nhà.

C.7 Chuẩn bị mẫu

Cái lọc sợi thủy tinh đã chứa bụi được cân lại (độ chính xác ± 0,1 mg). Sau đó, cái lọc sợi thủy tinh và bụi được chuyển hoàn toàn vào bình chiết. Mẫu được thêm chuẩn với một lượng phù hợp với chuẩn nội và trộn với dung môi đủ [6][8]. Tiếp theo, mẫu được lắc một cách hiệu quả để làm ướt hoàn toàn, chiết trong 15 min trong bồn siêu âm và sau đó được ly tâm (nếu cần). Một phần của dịch chiết được chuyển sang một lọ mẫu của máy lấy mẫu tự động và được sử dụng cho phân tích GC-MS (Điều 6). Nồng độ điển hình của chuẩn nội trong dịch chiết là, ví dụ 1 mg/l.

Các phtalat có nồng độ thấp hơn được xác định từ dịch chiết thô này bằng các phương pháp phân tích GC-MS theo Điều 6. Ví dụ, DEHP thường yêu cầu pha loãng thêm.

TBME và toluene đã được chứng minh là dung môi chiết thích hợp. Có thể sử dụng dung môi phân cực khác. Các dung môi không phân cực (ví dụ hexan) không thích hợp. Tuy nhiên, đảm bảo rằng cùng một dung môi để hiệu chuẩn và xác định sắc ký khí của dung dịch lấy mẫu.

Có thể sử dụng máy chiết tự động (ví dụ như ASE). Ưu điểm là thể tích dung môi được giới hạn và giá trị mẫu trắng lặp lại được. Điều kiện tiên quyết là sự kết hợp các kết nối và ống dẫn mềm phải không chứa phtalat. Trong quá trình phân tích bụi nhà, cần lưu ý rằng các hạt nhựa có trong bụi nhà có thể được hòa tan bằng các dung môi và có thể làm tắc nghẽn các mao quản vận chuyển không thể đảo ngược.

Việc chiết xuất Soxhlet không được khuyến khích vì các vấn đề liên quan đến giá trị mẫu trắng.

Bảng C.1 – Nồng độ phtalat trong mẫu lau bụi không được sàng lọc tính bằng mg/kg

Hợp chất	DMP	DEP	DBP	DiBP	BBP	DEHP	DINP
Phòng có nguồn sơ cấp được xác định của DEHP, DBP và BBP (n = 5)							
Giá trị trung bình	0,7	32	68	12	36	1268	331
Độ lệch chuẩn tuyệt đối	0,6	17	56	9	42	1015	406
Phòng không có nguồn sơ cấp được xác định của DEHP, DBP và BBP (n = 5)							
Giá trị trung bình	0,35	17	18	2	10	1232	193
Độ lệch chuẩn tuyệt đối	0,07	17	20	1,4	2	199	192

C.8 Trình bày kết quả

Hàm lượng của các thành phần bụi thường được báo cáo dựa trên khối lượng mg/kg của bụi, nhưng báo cáo dựa trên một diện tích mg/m² cũng có thể nếu diện tích được xác định chính xác. Hơn nữa, kết quả cũng có thể được trình bày liên quan đến tỷ lệ lắng đọng mg/(m² d).

**Bảng C.2 – Kết quả từ phép thử vòng để phân tích phtalat trong
mẫu bụi hỗn hợp $\leq 63 \mu\text{m}$ không thêm chuẩn**

	Giá trị trung bình $\mu\text{g/ml}$	Trung vị $\mu\text{g/ml}$	Độ lệch chuẩn tương đối %
DEP	13,5	11,1	107
DBP	30,6	26,7	55,0
BBP	49,5	32,5	163
DEHP	527	515	42,3
CHÚ THÍCH n (số phòng thử nghiệm) = 26			

Phụ lục D
(Tham khảo)

Ví dụ thực tế để hiệu chuẩn phương pháp giải hấp nhiệt

D.1 Dung dịch chuẩn nội

Dung dịch được chuẩn bị như sau:

10 mg của một hoặc nhiều chuẩn nội được hòa tan trong methanol và làm đầy đến 10 ml. Sau đó, pha loãng 1:50. Quy trình này cho dung dịch có nồng độ 20 mg/l (= 20 µg/ml = 20 ng/µl). Các dung dịch có bán sẵn trên thị trường có cùng nồng độ có thể được sử dụng như là một thay thế.

D.2 Dung dịch gốc

Các hợp chất đơn để chuẩn bị các dung dịch gốc I được khuyến nghị cho các mẫu không khí được thể hiện trong Bảng 2.

D.2.1 Dung dịch gốc I của phtalat

Các dung dịch gốc I của phtalat được chuẩn bị như sau:

50 mg của mỗi phtalat nói trên (2 000 ng/µl) được hòa tan trong 25 ml methanol.

D.2.2 Dung dịch gốc II của phtalat

Dung dịch gốc I được pha loãng bằng methanol với hệ số 8 (250 ng/µl).

1 µl dung dịch gốc II và dung dịch nội chuẩn được bơm vào một ống Tenax® TA¹⁾ để xác định các hệ số đáp ứng phtalat.

D.3 Dung dịch hiệu chuẩn

Các dung dịch hiệu chuẩn được chuẩn bị theo sơ đồ trong Bảng D.1

Methanol đã được chứng minh thành công làm dung môi. Có thể sử dụng dung môi khác. Miễn là các hợp chất hữu cơ bay hơi được xác định bằng cùng một hệ thống đo, các chất có thể bị nhiễm bẩn bởi dung môi đã sử dụng (ví dụ toluen, axeton) phải được xem xét.

Bảng D.1 – Sơ đồ chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn đối với phương pháp giải hấp nhiệt

Nồng độ của hợp chất được đo ^a µg/m ³	Thể tích của dung dịch gốc II µl	Thể tích metanol µl
0	0	1000
0,05	5	995
0,1	10	990
0,25	25	975
0,5	50	950
1,25	125	875
2,5	250	750
5	500	500
7,5	750	250
9,9	990	10
^a Thể tích lấy mẫu: 25 l		

Phụ lục E

(Tham khảo)

Ví dụ thực tế để hiệu chuẩn phương pháp chiết dung môi khí sử dụng Florisil®²⁾

E.1 Dung dịch chuẩn nội

Dung dịch được chuẩn bị như sau:

10 mg của một hoặc nhiều chuẩn nội được hòa tan trong TBME hoặc toluen và làm đầy đến 100 ml. Kết quả cho dung dịch có nồng độ 100 mg/l (= 100 µg/ml = 100 ng/µl). Các dung dịch có bán sẵn trên thị trường có cùng nồng độ có thể được sử dụng như là một thay thế.

E.2 Dung dịch gốc

Các hợp chất đơn để chuẩn bị các dung dịch gốc I được khuyến nghị cho các mẫu không khí được thể hiện trong Bảng 2.

E.2.1 Dung dịch gốc I của phtalat

Các dung dịch gốc I của phtalat được chuẩn bị như sau:

50 mg của mỗi phtalat nói trên được hòa tan và làm đầy đến 100 ml. Dung dịch kết quả có nồng độ bằng 500 mg/l.

E.2.2 Dung dịch gốc II của phtalat

2 ml của mỗi dung dịch gốc I được hút bằng pipet cùng nhau cho vào bình định lượng 100 ml và làm đầy đến 100 ml. Kết quả là một dung dịch có nồng độ các phtalat tương ứng là 10 mg/l.

Do sự chồng chéo sắc ký của các pic của các hỗn hợp đồng phân của DiNP, DiDP và DiUP (xem Điều 6) để phân tích bụi nhà và các mẫu lau, nên không thêm các dung dịch của các phtalat này vào dung dịch chuẩn kết hợp II, nhưng để chuẩn bị cho mỗi một trong ba phtalat một dung dịch gốc riêng Ila (DiNP), dung dịch gốc IIb (DiDP), dung dịch gốc IIc (DiUP).

E.3 Dung dịch hiệu chuẩn

Các dung dịch hiệu chuẩn được chuẩn bị theo sơ đồ trong Bảng E.1

TBME và toluen đã được chứng minh thành công làm dung môi. Có thể sử dụng dung môi ít phân cực khác. Các dung môi không phân cực (ví dụ hexan) là không phù hợp. Tuy nhiên, đảm bảo rằng dung môi như nhau được sử dụng để hiệu chuẩn và xác định sắc ký khí dung dịch mẫu.

Bảng E.1 – Sơ đồ chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn đối với phương pháp chiết dung môi

Nồng độ của hợp chất được đo ^a mg/l	Thể tích của dung dịch gốc II μl	Thể tích dung môi μl	Thể tích của dung dịch chuẩn nội μl
0	0	1000	10
0,05	5	995	10
0,1	10	990	10
0,5	50	950	10
1	100	900	10
2,5	250	750	10
5	500	500	10
10	1000	0	10

^a Đối với thể tích lấy mẫu, xem Bảng 1. (Sai số thể tích nhờ bằng cách bổ sung dung dịch chuẩn nội được bỏ qua)

Phụ lục F

(Tham khảo)

Ví dụ thực tế cho sắc ký khí với sự giải hấp nhiệt

Các cài đặt và các thông số của bộ giải hấp nhiệt và nhiệt độ của bộ giảm nhiễu tập trung phải được điều chỉnh theo cách để cho phép xác định DEPH bán bay hơi cùng với các phép phân tích các chất phtalat dễ bay hơi. Trong toàn bộ hệ thống bơm mẫu (đường truyền, đường nối, v.v...), phải bảo đảm tính trơn của đường dẫn lấy mẫu, nhiệt độ và vận tốc tuyến tính đủ cao mà các chất phtalat cần phải kiểm tra (đặc biệt là các phtalat có điểm sôi cao hơn) hoàn toàn chuyển sang cột GC và cần tránh ảnh hưởng của bộ nhớ. Các điều chỉnh thông thường của việc phân tích các hợp chất hữu cơ bay hơi không thích hợp cho mục đích này. Các chi tiết kỹ thuật được cung cấp trong Phụ lục F cho sắc ký khí với giải hấp nhiệt và trong Phụ lục G cho sắc ký khí sau khi chiết dung môi.

Bộ giải hấp nhiệt	có mạch xả ngược
Bơm tiêm	có bộ chèn bằng thủy tinh khử hoạt tính rỗng
Chương trình nhiệt độ lò TDS	35 °C – 60 °C/min – 280 °C (10 min)
Bơm tiêm (cryofocusing)	40 °C – 12 °C/s – 340 °C (10 min)

CHÚ THÍCH Một sự đảo chiều hướng dòng chảy của khí mang được thực hiện với chức năng xả ngược tùy chọn của bộ giải hấp nhiệt trong quá trình mở lò TDS để thay đổi ống, ngăn không cho sự thâm nhập của không khí xung quanh có chứa phtalat đi vào hệ thống bơm. Các giá trị mẫu trắng có nguồn gốc trong quá trình bơm mẫu có thể được giảm xuống.

Hệ thống sắc ký khí (GC)	Hệ thống sắc ký khí độ phân giải cao
Cột mao quản	DB-5MS, chiều dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm, màng dày 0,25 µm hoặc cột mao mạch thích hợp khác có độ phân cực giới hạn, ví dụ DB 5, HP5 MS, DB 170 3
Khí mang	Heli 5,0
Chương trình nhiệt độ	35 °C (1 min) - 20 °C/min - 200 °C - 5 °C/min - 260 °C - 20 °C/min – 340 °C (4 min), tổng thời gian: 29 min
Quang phổ khối phổ (MS)	phổ khối phổ bốn cực truyền qua
Đường truyền (MS)	320 °C

Phụ lục G

(Tham khảo)

Ví dụ thực tế đối với sắc ký khí sau quá trình chiết dung môi

Hệ thống sắc ký khí	Hệ thống sắc ký khí độ phân giải cao
Cột mao quản	DB-5MS, chiều dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm, màng dày 0,25 μm hoặc cột mao mạch thích hợp khác có độ phân cực giới hạn, ví dụ DB 5, HP5 MS, DB 170 3
Bơm tiêm	Bơm chia /không chia có đầu bơm không có septum
Nhiệt độ	280 °C
Thể tích bơm	1 μl , bơm chia dòng
Chương trình nhiệt độ	90 °C (1 min) - 6 °C/min - 280 °C (7 min), tổng thời gian: 40 min
Khí mang	Heli 5,0
Quang phổ khối phổ (MS)	máy khối phổ bốn cực truyền qua
Đường truyền (MS)	290 °C

Phụ lục H

(Tham khảo)

Các vấn đề liên quan đến giá trị mẫu trắng

H.1 Ví dụ thực tiễn cho phương pháp Tenax® TA¹⁾

Bảng 5 đưa ra cả giá trị trung bình của giá trị mẫu trắng phòng thử nghiệm cũng như giá trị nền. Nếu không đo được giá trị mẫu trắng, Bảng 5 sẽ chỉ ra giới hạn định lượng (tỷ lệ tín hiệu-nền 9: 1 cho phép đo vết khối lượng được sử dụng để định lượng) (<LOQ).

Để xác định các giá trị mẫu trắng trong phòng thử nghiệm, tám ống Tenax® TA¹⁾ đã được ổn định và được thêm chuẩn với 1 µl dung dịch chuẩn nội và sau đó phân tích. Để xác định giá trị nền trong suốt thời gian lấy mẫu không khí trong nhà 24 h (thể tích lấy mẫu 70 l), không khí xung quanh đã được hút cùng một điểm và ở lưu lượng thể tích bằng nhau (50 ml/min) thông qua hai ống Tenax® TA¹⁾ nối với nhau.

H.2 Ví dụ thực tiễn cho phương pháp Florisil®²⁾

Do Florisil®²⁾ được sử dụng để lấy mẫu (xem 4.3.2), các ống hấp phụ nạp đầy Florisil®²⁾ ở mức độ lớn không có phtalat nếu sử dụng phương pháp vận hành phức tạp. Vì vậy, cần chú ý đặc biệt đến độ tinh khiết của dung môi được sử dụng để chiết với phương pháp này. Nên lưu ý rằng trong quá trình xử lý mẫu, làm tăng nồng độ của dịch chiết mẫu lên 25 lần. Do đó, điều cần thiết là trước khi áp dụng để kiểm tra các dung môi cung cấp cho việc chiết của Florisil®²⁾ đối với thành phần phtalat của nó. Do giới hạn dưới của dải làm việc là 0,05 mg/l (xem 4.3.4), hàm lượng phtalat được nghiên cứu trong dung môi, có nồng độ tăng lên 25 lần, phải ít nhất nhỏ hơn nồng độ này. Tức là, nồng độ của các phtalat được nghiên cứu riêng lẻ trong dung môi chưa cô đặc không được vượt quá 1 µg/l đến 2 µg/l.

Dựa trên kinh nghiệm, hàm lượng phtalat trong dung môi có bán sẵn hiện có thường cao hơn đáng kể. Làm sạch dung môi bằng phương pháp chưng cất nhiều lần (nếu cần) là biện pháp tốt. Do đó, nếu áp dụng phương pháp vận hành phức tạp, có thể đạt được nồng độ các giá trị mẫu trắng thấp hơn nồng độ 0,05 mg/l trong dịch chiết đậm đặc. Để so sánh, cần phải tham chiếu đến sắc ký đồ của giá trị mẫu trắng phòng thử nghiệm trong Hình 5 a). Các tín hiệu của DiDB, DBP và DEHP có thể nhận biết ngoài pic của chuẩn nội tương ứng với nồng độ khoảng 0,02 mg/l trong dịch chiết đậm đặc. Đối với thể tích lấy mẫu là 1 m³, một giá trị mẫu trắng phòng thử nghiệm là 0,02 mg/l DEHP sẽ tương ứng với 0,04 µg/m³.

Phụ lục I
(Tham khảo)

Ví dụ biên bản lấy mẫu

Số mẫu		Tòa nhà:		Ngày lấy mẫu:	
		Tầng:			
		Phòng:			
		Vị trí			
Loại mẫu:			Bụi:		Mẫu lau:
<input type="checkbox"/> Không khí - Chiết dung môi			<input type="checkbox"/> Túi sạch máy hút bụi		_____ cm x _____ cm
Ống số:			<input type="checkbox"/> Cái lọc phẳng		+ _____ cm x _____ cm
<input type="checkbox"/> Mô phỏng sử dụng			Loại thiết bị lấy mẫu:		= _____ cm ²
Bơm số:			Số cái lọc:		Vị trí lấy mẫu:
Số đếm tại thời điểm bắt đầu:			Khối lượng trống: g		Số mẫu đơn trên mẫu
Số đếm tại thời điểm kết thúc:			Vị trí lấy mẫu:		kết hợp:
Hệ số hiệu chỉnh bơm:			Số mẫu đơn trên mẫu		Vật liệu bề mặt:
Lưu lượng: l/min			kết hợp:		Điều kiện bề mặt:
Thể tích: l			Vật liệu bề mặt:		
			Điều kiện bề mặt:		
<input type="checkbox"/> Không khí - Giải hấp nhiệt			<input type="checkbox"/> Khác:		
Ống số/Mẫu	Bơm	Lưu lượng tính	Thời	Thể	
giữ lại R	số	bảng l/min	gian	tích	
<input type="checkbox"/> R			tính	tính	
<input type="checkbox"/> R			bảng	bảng l	
			min		
<input type="checkbox"/> Đồ họa được định vị theo chỉ số:					
<input type="checkbox"/> Mẫu giữ lại theo số thẻ:					
Khí hậu	Nhiệt độ không khí:	°C	Độ ẩm tương đối của không khí:	%	Áp suất tuyệt đối:
Cường độ	Loại		<input type="checkbox"/> 0 không mùi	<input type="checkbox"/> 1 rất nhẹ	hPa
mùi			<input type="checkbox"/> 2 nhẹ	<input type="checkbox"/> 3 phân biệt	
			<input type="checkbox"/> 4 mạnh	<input type="checkbox"/> 5 rất mạnh	
			<input type="checkbox"/> 6 cực kỳ mạnh		
			Nhận biết khác của người sử dụng: <input type="checkbox"/> mờ nhạt <input type="checkbox"/> tương tự		
			<input type="checkbox"/> mạnh hơn hôm nay		
Nhận xét/đặc trưng lấy mẫu					
Ngày	Tên	Người lấy mẫu ký			

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 10736-1 (ISO 16000-1), *Không khí trong nhà – Phần 1: Các khía cạnh chung của chiến lược lấy mẫu*
- [2] TCVN 10736-5 (ISO 16000-5), *Không khí trong nhà – Phần 5: Các yêu cầu chung của kế hoạch lấy mẫu chất hữu cơ bay hơi (VOC)*
- [3] ISO 18856:2004, *Water quality — Determination of selected phthalates using gas chromatography/mass spectrometry*
- [4] W. Körner, G. Walker, W. Horn, L. Woppowa, L. Gruber, D. Hansen, C. Haring, R. Hartmann, D. Heitmann, C. Karn, E. Uhde, A. Winkens Messen von Phtalaten in der Innenraumluft mit GC-MS; Vorstellung von zwei Methoden und Überprüfung mit einem Ringversuch. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 70 (2010) Nr. 3, S. 89–92
- [5] L.W. Chang, E. Atlas, C.S. Giam Chromatographic separation and analysis of chlorinated hydrocarbons and phthalic acid esters from ambient air samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 19 (1985) Nr. 2, S. 145–153
- [6] W. Butte, O. Hostrup, G. Walker Phtalate im Hausstaub und in der Luft: Assoziationen und mögliche Quellen in Wohnräumen. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 68 (2008) Nr. 3, S. 79-81
- [7] H. Fromme, T. Lahrz, M. Piloty, H. Gebhart, A. Oddoy, H. Rüdén Occurrence of phtalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air.* 2004, 14 pp. 188–195
- [8] W. Butte, W. Hoffmann, O. Hostrup, A. Schmidt, G. Walker Endokrin wirksame Substanzen im Hausstaub: Ergebnisse eines repräsentativen Monitorings. *Gefahrst. Reinh. Luft* 61 (2001) Nr. 1/2, S. 19–23
- [9] A. Döpke, D. Leutert, F. Mavromati, T. Pfeifer Phtalate – die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften. UBA-Hintergrundpapier (2007) <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/phtalates-useful-plasticisers-undesired-properties>
- [10] INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG: GESTIS-Stoffdatenbank. Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>
- [11] H. Fromme, W. Körner, L. Gruber, D. Heitmann, M. Schlummer, B. Völkel, G. Bolte Exposition der Bevölkerung gegenüber Phtalaten – Ergebnisse der INES-Studie. *Gefahrstoffe – Reinhalt.*

Luft 70 (2010) Nr. 3, S. 77–81

- [12] B. Mull, W. Horn, O. Jann Methode zur Bestimmung von flüchtigen Estern der Phthalsäure im Innenraum und in Emissionsmesskammern. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 70 (2010) Nr. 3, S. 93–97
- [13] T. Gabrio, R. Hildenbrand, G. Volland Abschlußbericht – Untersuchung zur Belastungssituation der Allgemeinbevölkerung mit Phtalat-Weichmachern und Ermittlung relevanter Belastungspfade. Projekt P-LS-E2/19 Landesstiftung Baden Württemberg GmbH (2008)
- [14] M. Wormuth Consumer exposure to chemical substances with diverse applications. Dissertation No. 16252: Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2006 <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/cgi-bin/show.pl?type=diss&nr=16252>
- [15] H. Greim ed. Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Band 1: Luftanalysen, Analytische Methoden (DFG). „Chlorierte Biphenyle“ Methode 1. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1980, 2. Lieferung
- [16] R. Nagorka, D. Ullrich, C. Scheller, B. Süßenbach GC-MS-Analysis versus LC/MS-Analysis of long chain phthalic acid-based plasticizers. Chromatographia (in preparation)
- [17] S. Heise, N. Litz Deskstudy Phtalates. German Federal Environmental Agency, 2004 www.ecn.nl/docs/society/horizontal/hor14_phtalates.pdf
- [18] N. Litz, S. Heise, C. Heinrich Final Report on the project “Phtalate” in the framework of the EU-Project Horizontal-Org (Horizontal standards on organic micro-pollutants for implementation of EU Directives on sludge, soil and treated bio-waste). Contract: SSPI-CT-2003-502411 Project Horizontal-Org, March 2007,
- [19] L. Sachs Angewandte Statistik. 7. Springer Verlag, Berlin, 1992, pp. 552.
- [20] W. Butte, G. Walker Sinn und Unsinn von Hausstaubuntersuchungen – das Für und Wider. Hausstaub als Meßparameter zum Erkennen einer Innenraumbelastung mit Permethrin, Pentachlorphenol und Lindan. VDI Berichte Nr. 1122, S. 535/546. VDI Verlag, Düsseldorf, 1994
-