

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 7556 – 3 : 2005

BS EN 1948 – 3 : 1997

Xuất bản lần 1

**LÒ ĐỐT CHẤT THẢI RẮN Y TẾ –
XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ KHỐI LƯỢNG PCDD/PCDF –
PHẦN 3: ĐỊNH TÍNH VÀ ĐỊNH LƯỢNG**

*Health care solid waste incinerator –
Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs –
Part 3: Identification and quantification*

HÀ NỘI – 2008

Lời nói đầu

TCVN 7556 – 3 : 2005 hoàn toàn tương đương với BS EN 1948 – 3 : 1997.

TCVN 7556 gồm các tiêu chuẩn sau, với tên chung Lò đốt chất thải rắn y tế – Xác định nồng độ khối lượng PCDD/PCDF.

TCVN 7556 –1 : 2005 (BS EN 1948–1 : 1997) Phần 1 : Lấy mẫu.

TCVN 7556 –2 : 2005 (BS EN 1948–2 : 1997) Phần 2: Chiết và làm sạch.

TCVN 7556 –3 : 2005 (BS EN 1948–3 : 1997) Phần 3: Định tính và định lượng.

TCVN 7556 – 3 : 2005 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC146/ SC2 "Lò đốt chất thải rắn y tế" biên soạn trên cơ sở dự thảo đề nghị của Viện Y học lao động và Vệ sinh môi trường - Bộ Y tế, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng xét duyệt, Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.

Tiêu chuẩn này được chuyển đổi năm 2008 từ Tiêu chuẩn Việt Nam cùng số hiệu thành Tiêu chuẩn Quốc gia theo quy định tại Khoản 1 Điều 69 của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật và điểm a khoản 1 Điều 6 Nghị định số 127/2007/NĐ-CP ngày 1/8/2007 của Chính phủ quy định chi tiết thi hành một số điều của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật.

Lời giới thiệu

Các policlo dibenzodioxin (PCDD) và các policlo dibenzofuran (PCDF) là hai nhóm ete thơm clo hoá, gồm 75 PCDD và 135 PCDF, tổng cộng là 210 chất (trong tiêu chuẩn này được gọi là các “chất cùng loại”).

Các PCDD và các PCDF có thể hình thành khi đốt các chất hữu cơ, cũng có thể là các sản phẩm phụ của quá trình sản xuất hoặc chế biến các hợp chất cơ clo. Các PCDD và PCDF có trong môi trường là do sự phát thải nói trên và do sử dụng các vật liệu bị nhiễm bẩn. Chúng thực tế có mặt ở khắp nơi với nồng độ rất nhỏ.

Các chất cùng loại thế clo ở vị trí 2,3,7,8 là độc. Còn 74 dẫn chất thế 1 đến 3 clo của các dibenzodioxin và dibenzofuran thì kém độc hơn các dẫn chất thế 4 clo đến 8 clo (về hệ số độc tương đương, xem phụ lục A của TCVN ... – 1 : 2005)

Chỉ những người vận hành thành thạo, đã được đào tạo về xử lý các chất có độc tính cao mới được thực hiện tiêu chuẩn này.

Lò đốt chất thải rắn y tế – Xác định nồng độ khối lượng PCDD/PCDF – Phần 3: Định tính và định lượng

Health care solid waste incinerator –

Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs

Part 3: Identification and quantification

1 Phạm vi áp dụng

TCVN 7556 – 3 : 2005 quy định phương pháp định tính và định lượng. Đây là phần ba của bộ tiêu chuẩn đầy đủ về quy trình xác định PCDD/PCDF. Hai phần khác là TCVN 7556 – 1 : 2005 mô tả các phương pháp lấy mẫu và TCVN 7556 – 2 : 2005 mô tả phương pháp chiết và làm sạch cần thiết để xác định PCDD/PCDF.

Tiêu chuẩn này dùng để xác định nồng độ của PCDD/PCDF khoảng 0,1 ng I-TEQ/m³ tại nguồn phát thải tĩnh.

Tiêu chuẩn này qui định cả việc thẩm định phương pháp và các yêu cầu kiểm soát chất lượng môi trường để tiến hành định tính và định lượng PCDD/PCDF. Trong phụ lục A có trình bày một vài phương pháp làm thí dụ.

Một trong ba phương pháp lấy mẫu (TCVN 7556 – 1) có thể kết hợp với quá trình chiết và làm sạch (TCVN 7556 – 2), và quá trình định tính và định lượng (TCVN 7556 – 3) hình thành một qui trình đầy đủ.

Trong quá trình đo so sánh tại các lò đốt chất thải rắn thành phố ở nồng độ khoảng 0,1 ng I - TEQ/m³, ba phương pháp này được cho là tương đương nhau về độ không đảm bảo đo. Các thử nghiệm thẩm định phương pháp được thực hiện trong khí ống khói của các lò đốt chất thải thành phố ở nồng độ khoảng 0,1 ng I - TEQ/m³ và tải lượng bụi từ 1 mg/ m³ đến 15 mg/m³.

TCVN 7556–3 : 2005

Về nguyên tắc, không thể đánh giá được độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phép đo sự phát thải. Tiếp theo các thử nghiệm thẩm định phương pháp, những biến động nội bộ phòng thử nghiệm và giữa các phòng thử nghiệm được tính toán quy định ở điều 13 của TCVN 7556 – 3 : 2005. Những biến động này biểu thị những biến động quan sát được khi sử dụng tiêu chuẩn này và cần phải tính đến khi biểu thị kết quả.

Quy trình được mô tả trong ba phần của bộ tiêu chuẩn TCVN 7556 : 2005 nhằm quy định những yêu cầu cần phải đạt để đo 17 chất cùng loại của PCDD/PCDF, cần thiết để tính toán tổng độ độc tương đương quốc tế I-TEQ (xem Bảng A.1 của TCVN 7556 – 1 : 2005).

2. Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm ban hành thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm ban hành thì áp dụng phiên bản mới nhất.

Các tài liệu viện dẫn trong tiêu chuẩn này được nhắc đến ở những chỗ thích hợp trong văn bản và các xuất bản phẩm được nêu dưới đây

TCVN 7556 – 1: 2005 (BS EN 1948 – 1 : 1997), Lò đốt chất thải rắn y tế - Xác định nồng độ khối lượng PCDD/PCDF - Phần 1: Lấy mẫu.

TCVN 7556 – 2 : 2005 (BS EN 1948 – 2 : 1997), Lò đốt chất thải rắn y tế - Xác định nồng độ khối lượng PCDD/PCDF - Phần 2: Chiết và làm sạch.

TCVN 6910 – 2 : 2001 (ISO 5725 – 2 : 1994), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 2: Phương pháp cơ bản cho việc xác định độ lặp lại và tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn.

3 Các định nghĩa và chữ viết tắt

3.1 Định nghĩa

Tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

3.1.1

Sự thêm (Spiking)

Việc thêm các chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ PCDD và PCDF vào mẫu.

3.1.2

Lấy mẫu đẳng tốc (isokinetic sampling)

Lấy mẫu sao cho tốc độ và hướng của dòng khí đi vào mũi lấy mẫu bằng tốc độ khí ở điểm lấy mẫu trong ống khói.

3.1.3

Đặc tính hiệu năng vận hành (operational performance characteristics)

Thước đo các ảnh hưởng của môi trường vật lý và hoá học và những vấn đề trong bảo trì, ví dụ như duy trì điện thế, nhiệt độ, duy trì cung cấp một số chất nhất định, thời gian bắt đầu, thời gian vận hành không theo dõi.

3.1.4

Đặc tính hiệu năng thống kê (statistical performance characteristics)

Thước đo để lượng hoá, đối với các giá trị đo được, độ lệch có thể sinh ra do ngẫu nhiên của quá trình đo; thí dụ: độ lặp lại hoặc độ không ổn định.

3.1.5

Mẫu trắng kiểm tra (control blank)

Mẫu được lấy tại nhà máy theo cùng một phương pháp đối với các mẫu thông thường, bao gồm việc thêm chuẩn nhưng không đưa đầu lấy mẫu vào ống khói và không đưa không khí vào hệ thống lấy mẫu. Tất cả các ngăn phải được tráng rửa hoặc chiết theo phương pháp thông thường cho đến giai đoạn thu mẫu sau cùng.

3.1.6

Mẫu trắng chiết (extraction blank)

Mẫu trắng được tiến hành các công đoạn phân tích như mẫu thật, bao gồm việc chiết, làm sạch, định tính và định lượng kể cả thuốc thử và vật liệu thích hợp.

3.1.7

Chuẩn lấy mẫu (sampling standard)

Các PCDD/PCDF thế clo ở vị trí 2,3,7,8 đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào trước khi lấy mẫu.

3.1.8

Chuẩn chiết (extraction standard)

Các PCDD/PCDF thế clo ở vị trí 2,3,7,8 đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào trước khi chiết. Các chuẩn này cũng được sử dụng để tính kết quả.

3.1.9

Chuẩn bơm mẫu (syringe standard)

TCVN 7556–3 : 2005

Các PCDD/PCDF thế clo ở vị trí 2,3,7,8 đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào trước khi bơm vào máy sắc ký khí.

3.1.10

Chất giữ mẫu (keeper)

Dung môi có điểm sôi cao được thêm vào dung dịch chuẩn lấy mẫu.

3.1.11

Chất cùng loại (congener)

Một chất bất kỳ trong số 210 chất PCDD/PCDF.

3.1.12

PCDD/PCDF đồng phân (PCDD/PCDF isomer)

Các PCDD hoặc PCDF có cùng thành phần hoá học nhưng cấu tạo khác nhau.

3.1.13

Hình mẫu sắc ký (pattern)

Bản in kết quả sắc ký của một dãy các đồng phân PCDD/PCDF.

3.1.14

Biểu đồ tổng (profile)

Biểu đồ các tổng nồng độ của các đồng phân của PCDD/PCDF .

3.2 Các chữ viết tắt

3.2.1 I-TEQ: Độ độc tương đương quốc tế (chi tiết: xem phụ lục A của TCVN 7556 – 1 : 2005) .

3.2.2 I-TEF: Hệ số độ độc tương đương quốc tế (chi tiết: xem phụ lục A của TCVN 7556 – 1 : 2005).

3.2.3 GC/MS: Sắc ký khí/khối phổ.

3.2.4 HRGC: Sắc ký khí phân giải cao.

3.2.5 HRMS: Khối phổ phân giải cao.

3.2.6 TCDD: tetraclodibenzo -p- dioxin.

3.2.7 PeCDD: pentaclodibenzo -p- dioxin.

3.2.8 HxCDD: hexaclodibenzo -p- dioxin.

- 3.2.9 HpCDD:** heptaclodibenzo -p- dioxin.
- 3.2.10 OCDD:** octaclodibenzo -p- dioxin.
- 3.2.11 TCDF:** tetraclodibenzofuran.
- 3.2.12 PeCDF:** pentaclodibenzofuran.
- 3.2.13 HxCDF:** hexaclodibenzofuran.
- 3.2.14 HpCDF:** heptaclodibenzofuran.
- 3.2.15 OCDF:** octaclodibenzofuran.
- 3.2.16 PCDD/PCDF:** policlodibenzo -p- dioxin/dibenzofuran
- 3.2.17 PTFE:** politetrafloetylen

4 Nguyên tắc định tính và định lượng

Tiêu chuẩn này dựa vào việc sử dụng phối hợp phương pháp sắc ký khí/khối phổ với kỹ thuật pha loãng đồng vị để tách, phát hiện và định lượng PCDD/PCDF trong dịch chiết của những mẫu lấy từ nguồn phát thải. Những phần chiết này được chuẩn bị phù hợp với TCVN 7556 – 2 : 2005 và gồm hai chuẩn bơm mẫu. Các thông số sắc ký khí (GC) cho phép nhận biết các đồng phân (dựa vào vị trí của các chất cùng loại thế Cl) trong khi những thông số của MS cho phép phân biệt sự khác nhau giữa những chất cùng loại có số lượng clo thế khác nhau và giữa các dibenzo-p-dioxin và các furan.

5 Thuốc thử, nguyên vật liệu và thiết bị

Xem thí dụ trong phụ lục A

6 Biện pháp an toàn

Tất cả những quy tắc an toàn có liên quan của Nhà nước phải được tuân thủ. Các chất cùng loại PCDD/PCDF thế clo ở các vị trí 2,3,7,8 nằm trong số những hợp chất hoá học độc hại nhất. Do đó, khi làm việc với PCDD/PCDF phải rất cẩn thận. Những quy tắc an toàn cho các hợp chất độc hại phải được tuyệt đối tuân thủ.

7 Các yêu cầu kiểm soát chất lượng cho việc định tính và định lượng

7.1 Những yêu cầu tối thiểu cho việc định tính các chất cùng loại PCDD/PCDF

TCVN 7556-3 : 2005

Sắc ký khí phân giải cao/khối phổ phân giải cao với độ phân giải lớn hơn hay bằng 10 000 là yêu cầu hiện nay để đạt đủ độ nhạy, độ chọn lọc và cho phép sử dụng tất cả những chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$. Độ phân giải trong khoảng từ 6000 đến 10 000 là có thể chấp nhận được nếu như chứng minh được là không có mặt những chất cản trở. Cũng có thể sử dụng những kỹ thuật khác nếu chúng đáp ứng được các yêu cầu mô tả trong tiêu chuẩn này.

Với mỗi chất cùng loại thế clo ở các vị trí 2,3,7,8 phải có ít nhất 2 ion của nhóm phân tử đồng vị được ghi lại cho cả chất cùng loại tự nhiên và chuẩn đánh dấu được thêm vào $^{13}\text{C}_{12}$ (phụ lục C). Việc xác định định tính một chất là dương tính nếu có đủ tất cả những điều kiện sau đây:

a) Tỷ lệ đồng vị giữa các ion được quan sát khớp với giá trị lý thuyết trong khoảng $\pm 20\%$ (xem phụ lục D).

b) Thời gian lưu của một đồng phân tự nhiên thế clo ở các vị trí 2,3,7,8 (các chất cùng loại $\text{Cl}_4\text{-Cl}_6$) cần phải nằm trong khoảng thời gian 0 s đến + 3 s so với thời gian lưu của đồng phân đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ tương ứng trong mẫu. Với các chất cùng loại -hepta và -octa clo thì sự sai lệch - 2 s đến + 3 s là chấp nhận được. Cũng có thể tính toán được thời gian lưu tương đối dựa vào 1,2,3,7,8-PeCDF. Sự sai lệch phải không quá 0,25 % khi so sánh với chuẩn hiệu chuẩn.

c) Tỷ số tín hiệu trên độ nhiễu của các dữ liệu thô được mô tả trong Hình 1 phải ít nhất bằng 3 : 1 cho những tín hiệu được dùng để định lượng.

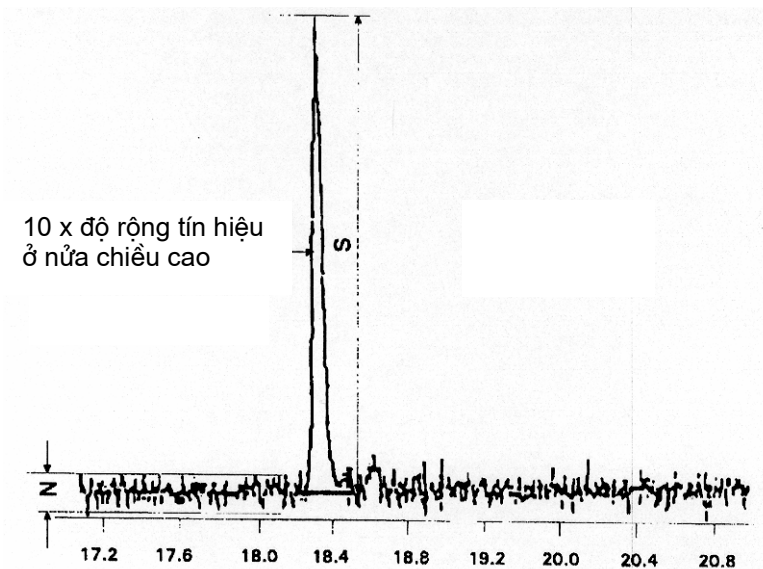
Độ nhiễu đường nền cần phải đo trước một tín hiệu một khoảng đường nền không có tín hiệu tương ứng với 10 lần độ rộng của tín hiệu tại nửa chiều cao nửa pic. Lấy khoảng cách giữa các đỉnh pic của nhiễu.

7.2 Các tổng đồng phân của các chất cùng loại PCDD/PCDF

Nếu cần tính tổng nồng độ của các nhóm đồng phân thì phải đạt những yêu cầu sau đây:

a) Khoảng thời gian lưu của tất cả các đồng phân của một nhóm đồng phân phải đo bằng một dung dịch chứa tất cả những PCDD/PCDF tự nhiên trong mẫu. Dịch chiết tro bay có thể được dùng cho mục đích này. Mỗi nhóm đồng phân (từ -tetra đến -octa) cần phải được xác định thông qua thời gian lưu tương đối (trước hết là của đồng phân trung tâm). Kiểu xen phủ của các khoảng thời gian lưu (tetra/penta) phải không đổi trong 1 dãy đo; sự thay đổi của thời gian lưu tương đối không được vượt quá $\pm 10\%$.

b) Thời gian lưu của tất cả những chất cùng loại thuộc một nhóm đồng phân phải nằm trong khoảng thời gian lưu của đồng phân được rửa giải đầu tiên và đồng phân được rửa giải sau cùng.



S = tín hiệu
N = nhiễu

Hình 1 - Xác định tỷ lệ tín hiệu - độ nhiễu

7.3 Những yêu cầu tối thiểu của việc định lượng

Ngoài những yêu cầu cho việc định tính, để định lượng phải thoả mãn thêm những yêu cầu sau:

- Hiện nay chưa có cột sắc ký nào có khả năng tách tất cả chất cùng loại thế clo ở các vị trí 2,3,7,8 khỏi tất cả các chất cùng loại khác không phải là các chất thế clo ở các vị trí 2,3,7,8. Để tách được hoàn toàn cần phân tích nhiều lần với những cột khác nhau có bản chất khác nhau (độ phân cực). Để tránh các quy trình trong phòng thử nghiệm công phu và tốn kém, tiêu chuẩn này chấp nhận một kết quả là đúng nếu sự đóng góp các chất cùng loại không độc hại vào kết quả I-TEQ là nhỏ hơn 5 %.
- Hình dạng pic của tín hiệu sắc ký khí của một chất cùng loại phải giống nhau ở ít nhất 10 điểm lấy mẫu (10 đơn vị quét).
- Cột tách sắc ký khí cần phải tách được những chất cùng loại thế clo ở các vị trí 2,3,7,8 khỏi những chất cùng loại cản trở với hõm bằng 90 % so với pic cao nhất. Chất 2,3,7,8-TCDF cần phải được tách khỏi tất cả những đồng phân cản trở với hõm thấp hơn 25 % chiều cao của đỉnh pic nhỏ.
- Độ thu hồi của mỗi chất PCDD/PCDF thế clo ở các vị trí 2,3,7,8 trong số các chất chuẩn chiết thêm vào mỗi mẫu phải nằm trong khoảng:
 - Từ 50 % đến 130 % cho những chất cùng loại thế clo từ -tetra đến -hexa
 - Từ 40 % đến 130 % cho những chất cùng loại thế clo từ -hepta đến -octa

TCVN 7556-3 : 2005

Khi có độ thu hồi nằm ngoài các khoảng trên thì trong trường hợp tổng đóng góp của tất cả những chất cùng loại có độ thu hồi nằm ngoài khoảng trên vào I-TEQ tổng số không vượt quá 10 % thì khoảng chấp nhận được sẽ là:

-Từ 30 % đến 150 % cho những chất cùng loại thế clo từ -tetra đến -hexa

-Từ 20 % đến 150 % cho những chất cùng loại thế clo từ -hepta đến -octa

e) Tỷ số tín hiệu - nhiễu đường nền so với tín hiệu của những chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được dùng để định lượng phải lớn hơn 20 : 1.

f) Khoảng đo cần phải tuyến tính (ít nhất phải có khoảng nồng độ gấp nhau hơn 100 lần). Độ lệch chuẩn của độ dốc đường hồi quy không quá 10 % và phải dựa vào tối thiểu 5 điểm đo trong toàn khoảng.

g) Cần dùng mẫu trắng kiểm tra. Mẫu trắng của tất cả chất cùng loại thế clo ở vị trí 2,3,7,8 phải bằng hoặc nhỏ hơn giới hạn phát hiện của phương pháp. Nếu không thì mức độ tìm được cũng phải nhỏ hơn ít nhất là 10 lần so với nồng độ thấp nhất đo được trong loạt mẫu.

h) Giới hạn phát hiện (LOD) thấp hơn có thể chấp nhận được nếu tỷ số tín hiệu - nhiễu đường nền được định nghĩa tại phần 7.1 cho chất cùng loại là thứ i phải như sau:

$$\text{LOD}_i \leq 0,5/\text{I-TEF}_i \text{ (pg/m}^3\text{)} \quad (1)$$

8 Những tiêu chí đảm bảo chất lượng cho các mẫu trắng cho quá trình chiết / làm sạch /định lượng

Giá trị của mẫu trắng chiết của tất cả các chất cùng loại thế clo ở vị trí 2,3,7,8 cần phải được đo với một mẫu trắng trải qua toàn bộ quy trình phân tích bao gồm chiết, làm sạch và định lượng nếu xuất hiện một trong những tình huống sau:

a) Sau khi đo một dãy không quá 10 mẫu

b) Sau những thay đổi cơ bản trong quá trình chiết hay làm sạch như :

- Sử dụng các thiết bị mới hoặc thiết bị mới được sửa chữa.

- Sử dụng lô dung môi hoặc chất hấp phụ mới

c) Sau khi phân tích các mẫu có hàm lượng cao một cách không bình thường, vượt quá nồng độ trung bình 10 lần.

Một mẫu trắng chiết có thể được chấp nhận khi tất cả những yêu cầu trong điều 7 được thoả mãn.

Khi tách, định tính và định lượng, phải tuân thủ những khuyến cáo tiếp theo liệt kê trong phụ lục tham khảo E.

9 Hiệu chuẩn GC/MS

Việc hiệu chuẩn được tiến hành với ít nhất 5 dung dịch hiệu chuẩn. Những dung dịch này chứa tất cả những PCDD/PCDF tự nhiên có nồng độ chính xác đã biết và tất cả những chất chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ (chuẩn lấy mẫu, chuẩn chiết và chuẩn bơm). Khoảng đường chuẩn phải bao gồm khoảng các nồng độ của PCDD/PCDF có trong mẫu. Đường chuẩn được dùng để tính toán những hệ số đáp ứng tương đối của các chất phân tích (xem phụ lục E). Với các chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào mẫu, các hệ số đáp ứng tương đối này được dùng trong việc định lượng khối lượng các PCDD/PCDF tự nhiên bằng phương pháp pha loãng đồng vị.

Tần suất hiệu chuẩn phụ thuộc vào sự ổn định của thiết bị. Phải chạy dung dịch chuẩn kiểm tra hàng ngày. Thêm vào đó, hiệu chuẩn đầy đủ (xây dựng lại đường chuẩn) phải được lặp lại sau những thay đổi cơ bản như:

- Dùng thiết bị mới hoặc mới sửa chữa
- Thay đổi cột GC
- Sau khi làm sạch hệ thống chiết và phát hiện
- Nếu như độ lệch của một chuẩn kiểm tra (được bơm vào) vượt quá 20 %.

Hệ số đáp ứng tương đối của chất cùng loại thứ i được định nghĩa và tính toán như sau:

$$rrf_i = \frac{A_{i12C}}{A_{i13C}} \cdot \frac{Q_{i13C}}{Q_{i12C}} \quad (2)$$

Trong đó:

rrf_i là hệ số đáp ứng tương đối của chất cùng loại tự nhiên thứ i so với chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ thứ i .

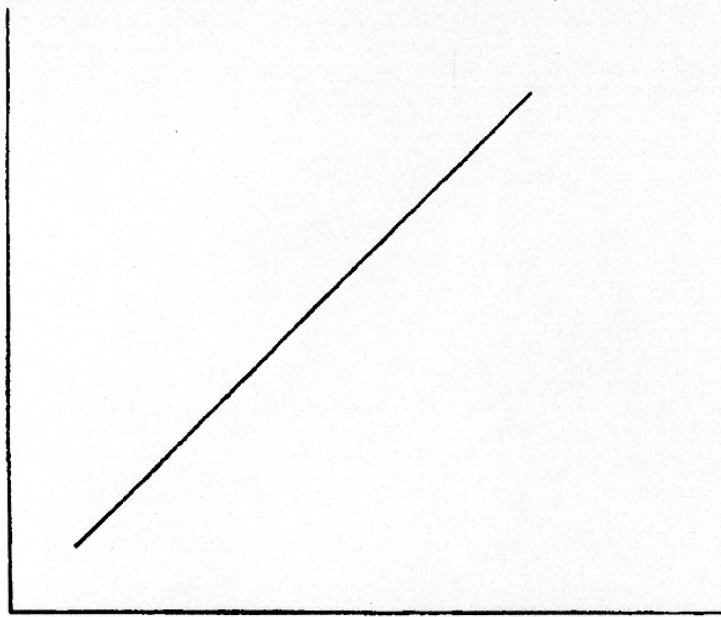
$\frac{A_{i12C}}{A_{i13C}}$ là tỷ số đáp ứng giữa chất cùng loại tự nhiên thứ i có trong mẫu và chất cùng loại đánh dấu

$^{13}\text{C}_{12}$ thứ i .

$\frac{Q_{i13C}}{Q_{i12C}}$ là tỷ số khối lượng giữa chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ và chất cùng loại tự nhiên thứ i

Đường chuẩn là đường biểu diễn sự phụ thuộc giữa tỷ số khối lượng (trục x) và tỷ số đáp ứng (trục y) (xem Hình 2)

$$\frac{A_{i\ 12C}}{A_{i\ 13C}}$$



$$\text{Tỷ số khối lượng} = \frac{Q_{i\ 12C}}{Q_{i\ 13C}}$$

Hình 2 - Đường chuẩn GC/MS tỷ số đáp ứng phụ thuộc vào tỷ số khối lượng

10 Kết quả định lượng GC/MS

10.1 Định lượng mẫu

Khối lượng của các chất cùng loại trong mẫu được tính toán như sau:

$$Q_{i\ 12C} = \frac{Q_{i\ 13C}}{rrf_i} \cdot \frac{A_{i\ 12C}}{A_{i\ 13C}} \quad (3)$$

Trong đó:

$Q_{i\ 13C}$ là khối lượng của chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ thứ i được thêm vào mẫu.

$\frac{A_{i\ 12C}}{A_{i\ 13C}}$ là tỷ số đáp ứng của chất cùng loại tự nhiên thứ i và chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ thứ i có trong mẫu.

rrf_i là hệ số đáp ứng tỷ đối của chất cùng loại thứ i với chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ thứ i .

Các đáp ứng của tất cả các PCDD/PCDF được xác định trong mẫu phải nằm trong khoảng tuyến tính của phương pháp (xem điều 7). Sự chồng lên nhau trong khoảng khối lượng giữa những đồng vị cao (nghĩa là M+12, M+14) của các PCDD/PCDF tự nhiên trong mẫu với những ion đồng vị thấp hơn của chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ (M, M+2) sẽ gây ra sự sai lệch đáng kể ra ngoài đường thẳng ở vùng tỷ số khối lượng vượt quá 10, đặc biệt là với những chất cùng loại clo hoá cao hơn.

Phụ lục D giới thiệu tỉ số đồng vị lí thuyết của tất cả những PCDD/PCDF thế từ 4 đến 8 nguyên tử clo. Đối với một số chất cùng loại tự nhiên có trong mẫu, những chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ tương ứng được sử dụng được dùng làm chuẩn lấy mẫu hoặc chuẩn bơm và vì vậy không thể dùng để tính toán hệ số đáp ứng tương đối. Trong trường hợp này, một chất cùng loại có tính chất tương đồng sẽ được sử dụng. Những chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ có thể sử dụng được liệt kê trong Bảng 1.

10.2 Tính hiệu suất thu hồi của chất chuẩn thêm vào trong giai đoạn chiết

Các chất chuẩn chiết được định lượng dựa vào các chất chuẩn bơm nêu trong Bảng 2, sử dụng công thức 4.

$$R_{i\ e} = \frac{100}{Q_{i\ e}} \cdot \frac{Q_{i\ sy}}{rrf_i} \cdot \frac{A_{i\ e}}{A_{i\ sy}} \quad (4)$$

Trong đó:

$R_{i\ e}$ là hiệu suất thu hồi của chuẩn chiết, biểu thị bằng %;

$Q_{i\ e}$ là khối lượng của chuẩn chiết cá thể thứ i được thêm vào;

$Q_{i\ sy}$ là khối lượng của chuẩn bơm đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào;

$\frac{A_{i\ e}}{A_{i\ sy}}$ là tỷ số đáp ứng của của chuẩn chiết thứ i và chuẩn bơm tương ứng ở trong mẫu;

rrf_i là hệ số đáp ứng tương đối của chuẩn chiết thứ i so với chuẩn bơm thứ i .

Bảng 1 – Hệ chất cho định lượng PCDD/PCDF trong mẫu phát thải

Chất phân tích	Chuẩn chiết
2,3,7,8- TCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD
1,2,3,7,8- PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD
1,2,3,4,7,8-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD
1,2,3,6,7,8- HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD
1,2,3,7,8,9- HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD
1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD
2,3,7,8- TCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- TCDF
1,2,3,7,8- PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8- PeCDF
2,3,4,7,8- PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8- PeCDF
1,2,3,4,7,8- HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- HxCDF
1,2,3,6,7,8- HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- HxCDF
1,2,3,7,8,9- HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8- HxCDF
2,3,4,6,7,8- HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8- HxCDF
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- HpCDF
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- HpCDF
OCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ - OCDF

Bảng 2 – Hệ chất dùng cho tính toán hiệu suất thu hồi của chuẩn chiết

Chuẩn chiết	Chuẩn bơm mẫu
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- TCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8- PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8- HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ - OCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD

10.3 Tính hiệu suất thu hồi của chuẩn lấy mẫu

Chuẩn lấy mẫu được định lượng đối chiếu với chuẩn chiết thích hợp được cho trong Bảng 3, sử dụng phương trình 5.

$$R_{i\ sa} = \frac{100}{Q_{i\ sa}} \cdot \frac{Q_{i\ e}}{rrf_i} \cdot \frac{A_{i\ sa}}{A_{i\ e}} \quad (5)$$

trong đó:

$R_{i\ sa}$ là hiệu suất thu hồi của chuẩn lấy mẫu, biểu thị bằng %.

$Q_{i\ sa}$ là khối lượng của chuẩn lấy mẫu thứ i được thêm vào.

$Q_{i\ e}$ là khối lượng của chuẩn chiết thứ i được thêm vào.

$\frac{A_{i\ sa}}{A_{i\ e}}$ là tỷ số đáp ứng của chuẩn lấy mẫu thứ i và chuẩn chiết tương ứng có trong mẫu.

rrf_i là tỷ số đáp ứng tương đối của chuẩn tương ứng thứ i so với chuẩn chiết thứ i thêm.

Bảng 3 – Hệ chất dùng trong tính hiệu suất thu hồi của chuẩn bơm mẫu

Chuẩn lấy mẫu	Chuẩn chiết
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDD
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD

11 Tính kết quả đo

Lượng phát thải PCDD/PCDF được biểu thị bằng khối lượng của các chất đó trên một mét khối tiêu chuẩn của khí thải khô và hàm lượng khí oxy (hoặc cacbon dioxit) đối chiếu.

$$C_i = Q_{i12C} / V_{ch}$$

Thể tích khí ống khói V_{ch} được tính bằng công thức 2 của TCVN 7556 – 1 : 2005 (BS EN 1948 – 1 : 1997).

Nồng độ I-TEQ tổng số được tính bằng cách cộng các nồng độ của từng chất trong 17 chất PCDD/PCDF thế clo tại các vị trí 2,3,7,8 sau khi đã nhân với hệ số I-TEF thích hợp (xem phụ lục A của TCVN 7556 – 1 : 2005 (BS EN 1948 – 1 : 1997)

$$C_T = \sum C_i \cdot I\text{-TEF}_i$$

Trong đó:

C_i là Nồng độ của chất cùng loại phát thải thứ i tính trên thể tích của khí thải khô trong điều kiện tiêu chuẩn, và điều kiện khí đối chứng.

TCVN 7556-3 : 2005

C_T là Nồng độ của các PCDD/PCDF thải ra biểu thị theo độ độc tương đương quốc tế (ITE) trong điều kiện tiêu chuẩn, khí khô và điều kiện đối chứng.

V_{ch} là thể tích của mẫu khí thải trong điều kiện tiêu chuẩn, khí khô và điều kiện đối chứng.

I-TEF_i là I-TEF của chất cùng loại thứ i.

Nếu như khối lượng của một hoặc nhiều chất cùng loại thấp hơn giới hạn phát hiện dưới thì hai nồng độ I-TEQ cần phải được báo cáo cho mỗi mẫu:

a) Với khối lượng của các chất/những chất cùng loại nào dưới giới hạn phát hiện dưới được coi như là bằng với giới hạn phát hiện dưới.

b) Với khối lượng của các chất/những chất cùng loại nào được cho là bằng "0"

Sự đồng rửa giải của một chất cùng loại thế clo ở các vị trí 2,3,7,8 với một chất cùng loại không phải là chất thế clo ở các vị trí 2,3,7,8 (xem 7.3b) sẽ gây ra sai số thừa về nồng độ.

Nếu dùng phương pháp lọc/ngưng tụ có chia dòng, và mẫu dòng phụ được phân tích riêng rẽ từ cái lọc thì phải dùng đơn vị tính là nồng độ chứ không phải là khối lượng của các chất cùng loại.

12 Báo cáo kết quả phân tích

Báo cáo kết quả phân tích ít nhất phải bao gồm những thông tin dưới đây và chỉ khi nào những yêu cầu dưới đây được thoả mãn mới có thể nói về sự phù hợp với tiêu chuẩn này:

a) Thông tin về phép thử

Tổ chức, cá nhân;

Vị trí, điểm lấy mẫu;

Ngày giờ hoặc:

Mã số của mẫu nếu có.

b) Thông báo: phép phân tích được thực hiện phù hợp với TCVN 7556 – 2 : 2005 và tiêu chuẩn này. Trong trường hợp có sai khác cần phải nêu rõ lý do.

c) Độ chính xác: chỉ ra độ lặp lại và độ tái lập dự kiến trong những điều kiện tương đồng với các điều kiện của việc thẩm định phép đo nêu trong tiêu chuẩn này.

d) Bảo quản mẫu: địa điểm bảo quản kể từ sau khi lấy mẫu đến khi chiết

Nhiệt độ của nơi bảo quản mẫu

Thời gian lúc đưa mẫu vào bảo quản.

e) Chiết:

Các ngăn trong hệ thống lấy mẫu mà tại đó có thêm các chất chuẩn chiết, với tỷ lệ bao nhiêu và thời gian nào.

Hiệu suất thu hồi của mỗi chất chuẩn lấy mẫu

Hiệu suất thu hồi của mỗi chất chuẩn chiết.

f) Cô đặc: thể tích chiết cuối cùng của dịch chiết sau khi cô đặc

g) Thêm các chất chuẩn bơm:

Thời gian và ngày thêm chuẩn

Thời gian và ngày bơm mẫu

Thể tích dịch chiết lúc bơm

13 Đặc tính hiệu năng của phương pháp

13.1 Khái quát

Tiêu chuẩn này có thể được dùng như một phương pháp đối chiếu. Nó đã từng được kiểm tra trong nhiều thử nghiệm thẩm định phương pháp cho phép xác định độ biến thiên nội bộ và biến thiên giữa các phòng thử nghiệm. Vì không có những chất đối chiếu có giá trị cho các PCDD/PCDF trong khí thải tại thời điểm này nên không thể xác định được độ chính xác. Các thử nghiệm ban đầu cho thấy ba phương pháp đã thử là tương đương nhau trong khoảng độ không đảm bảo đo dự kiến.

Ba phương pháp lấy mẫu đã sử dụng được xác định là tương đương thông qua kết quả của phương pháp đo so sánh. Các thử nghiệm thẩm định được thực hiện ở ba lò đốt chất thải rắn khác nhau trong thành phố với hệ thống làm sạch khí khác nhau.

Thử nghiệm thẩm định A đã được tiến hành tại lò đốt chất thải rắn được trang bị hệ thống làm sạch dùng lớp than cốc hoạt tính, với khí có hàm lượng bụi dưới 15 mg/m^3 . Thử nghiệm thẩm định B được tiến hành tại nhà máy có hệ thống làm sạch khí thải dùng bộ xúc tác để khử NO_x và dioxin, có hàm lượng bụi 3 mg/m^3 . Thử nghiệm thẩm định C được tiến hành trong lò đốt chất thải rắn được trang bị hệ thống làm sạch khí có bơm sữa vôi/than cốc để tách dioxin trước khi khử bụi tĩnh điện, có hàm lượng bụi dưới 5 mg/m^3 .

Kết quả được đưa ra sau đây có được là nhờ sự tham gia của 7 phòng thử nghiệm lấy mẫu và 7 phòng thử nghiệm phân tích sử dụng 3 hệ thống lấy mẫu trong các thử nghiệm thẩm định. Các dung dịch chuẩn đánh dấu được dùng chung trong tất cả các phép thử. Các phép đo thẩm định được tiến hành như các phép đo lặp song song (kết quả được liệt kê chi tiết trong phụ lục F).

13.2 Kết quả nội bộ phòng thử nghiệm

Độ biến thiên nội bộ (tương ứng với độ lặp lại của TCVN 6910 - 2 :2001) xác định sự sai khác cực đại với độ tin cậy thống kê 95 % giữa các kết quả đo của một viện, sử dụng các phương tiện phòng thử nghiệm như nhau tuân theo các yêu cầu của tiêu chuẩn này với hai hệ thống lấy mẫu như nhau

TCVN 7556–3 : 2005

cho cùng một khí thải. Độ biến thiên nội bộ được biểu diễn như là khoảng tin cậy nội bộ với độ tin cậy thống kê 95 %.

Khoảng tin cậy nội bộ đối với phương pháp lọc/làm lạnh tại trị giá trung bình 0,040 ng I-TEQ/m³ (nhà máy A) là $\pm 0,060$ ng I-TEQ/m³, và tại trị giá trung bình 0,030 ng I-TEQ/m³ (nhà máy B) là $\pm 0,014$ ng I-TEQ/m³.

Khoảng tin cậy nội bộ đối với phương pháp pha loãng, tại nồng độ trung bình 0,19 ng I-TEQ/m³ (ở nhà máy A) là $\pm 0,12$ ng I-TEQ/m³ và tại nồng độ trung bình 0,10 ng I-TEQ/m³ (ở nhà máy C) là $\pm 0,08$ ng I-TEQ/m³, tại nồng độ trung bình 0,040 ng I-TEQ/m³ (ở nhà máy B) là $\pm 0,016$ ng I-TEQ/m³.

Khoảng tin cậy đối với phương pháp đầu lấy mẫu được làm lạnh tại nồng độ trung bình 0,041 ng I-TEQ/m³ (ở nhà máy B) là $\pm 0,011$ ng I-TEQ/m³, tại nồng độ trung bình 0,13 ng I-TEQ/m³ (ở nhà máy C) là $\pm 0,02$ ng I-TEQ/m³.

13.3 Kết quả giữa các phòng thử nghiệm

Độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm (tương ứng với độ tái lập theo TCVN 6910 – 2 : 2001) là sự sai khác cực đại với độ tin cậy thống kê 95 % giữa các kết quả của một số viện nghiên cứu đo cùng một mẫu khí thải và mỗi viện sử dụng hệ thống lấy mẫu cùng thiết bị phòng thử nghiệm của mình mà đáp ứng yêu cầu của tiêu chuẩn này.

Với các thử nghiệm tại nhà máy B, khoảng tin cậy giữa các phòng thử nghiệm (với độ tin cậy thống kê 95 %) tại trị giá trung bình 0,035 ng I-TEQ/m³ là $\pm 0,05$ ng I-TEQ/m³.

13.4 Giới hạn phát hiện dưới

Các giới hạn phát hiện đo được khi tiến hành thử nghiệm thăm định tại một lò đốt chất thải đô thị với các yêu cầu tối thiểu (xem 7.1) được liệt kê trong Bảng 4.

14 Các chất cản trở

Sự cản trở thường xuất hiện từ những hợp chất có đặc tính vật lý và hoá học tương đồng. Các phương pháp làm sạch được thiết kế để loại bỏ một cách rất có hiệu quả hầu hết các chất trở ngại thông thường ra khỏi dịch chiết. Những hợp chất rất khó loại bỏ bao gồm polyclonaphtalen,

clometoxydiphenylete, clometoxy-PCB, clohydroxy-PCB, clohydroxy-diphenylete, clobenzylphenylete, clobiphenyl, hỗn hợp bromo-clodibenzodioxin/dibezofuran, bromo-biphenylete và nhiều hợp chất khác.

Bảng 4 - Khoảng giới hạn phát hiện của từng chất cùng loại do các phòng thử nghiệm phân tích thu được trong các phép đo thẩm định

Chất cùng loại	pg/m ³
2,3,7,8-TCDD	0,4 đến 0,5
1,2,3,7,8-PeCDD	0,3 đến 0,7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,3 đến 2,8
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,2 đến 2,8
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,0 đến 2,8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,2 đến 6,2
OCDD	0,1 đến 8,8
2,3,7,8- TCDF	0,4 đến 0,5
1,2,3,7,8- PeCDF	0,3 đến 0,8
2,3,4,7,8- PeCDF	0,3 đến 0,8
1,2,3,4,7,8- HxCDF	1,0 đến 3,2
1,2,3,6,7,8- HxCDF	0,5 đến 3,2
1,2,3,7,8,9- HxCDF	1,0 đến 3,2
2,3,4,6,7,8- HxCDF	0,4 đến 3,2
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	0,1 đến 7,2
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	0,2 đến 7,2
OCDF	0,4 đến 6,4

Các chất trở ngại trong phân tích lượng vết các PCDD/PCDF tồn tại khi những hợp chất không được tách bằng sắc ký (ứng với một khoảng thời gian) và chúng sản sinh ra những ion (các giá trị m/z) trong điều kiện ion hóa (EI) và chồng lên các ion được quan sát để tìm các PCDD/PCDF (khoảng m/z).

CHÚ THÍCH:

Sự chồng khoảng m/z có thể xảy ra cho những chất chuẩn đánh dấu ¹³C₁₂ với monobrom-polyclo-dibenzodioxin/dibenzofuran. Phân tử lượng (MW) của Br-Cl_n-CDD/CDF thấp hơn phân tử lượng của các chất PCDD/PCDF chứa chất cùng loại thế (n+2) clo là 2u (đơn vị khối lượng nguyên tử thống nhất). Vì vậy, pic đồng vị đầu tiên của Br-Cl-PCDD/PCDF sẽ trùng với phân tử lượng chòm đồng vị MW của các chất cùng loại PCDD/PCDF (MW của monobromo-polyclo CDD/CDF: lần lượt là 262 và 246 + n x 34, MW của các PCDD/PCDF đánh dấu ¹³C₁₂ lần lượt là 264 và 248 + (n+2) x 34.

Phụ lục A

(tham khảo)

Thí dụ thực hành

Phân tích PCDD/PCDF bằng sắc ký khí - khối phổ trong mẫu phát thải.

CHÚ THÍCH: Hai thí dụ thực hành được mô tả chi tiết trong phần phụ lục này đạt được những đòi hỏi tối thiểu của tiêu chuẩn này.

A.1 Phương pháp A

A.1.1 Thiết bị

Việc phân tích các PCDD/PCDF bằng Sắc ký khí - Khối phổ được tiến hành trên một máy GC/MS phân giải cao bao gồm máy sắc ký khí phân giải cao, một bộ phận bơm mẫu tự động và một hệ thống điều khiển thiết bị, thu nhận và xử lý số liệu.

A.1.2 Phương pháp khối phổ

Quá trình ion hoá mẫu được thực hiện trong điều kiện bắn phá electron sử dụng các electron 31 eV và cường độ dòng bức xạ của sợi đốt 0,5 mA. Nhiệt độ nguồn là 270 °C. Các cấu tử được phát hiện bằng cách theo dõi 2 ion có mật độ lớn nhất trong chùm đồng vị clo của ion phân tử của cả các PCDD/PCDF tự nhiên và đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ và của các chất chuẩn bơm mẫu. Với mỗi kênh, thời gian lưu là 50 ms và thời gian chuyển kênh là 10 ms. Các ion phân tích được chia thành 6 nhóm, mỗi nhóm có từ 6-10 ion (tùy thuộc vào loại cột, ngoại trừ ion khối lượng chẵn). Chương trình mô tả việc theo dõi ion được trình bày trong Bảng A.1. Những nhóm chất trong bảng này lần lượt được theo dõi bởi hệ thống điều khiển, thu thập, xử lý dữ liệu trong những khoảng thời gian tương ứng với các khoảng rửa giải của các hợp chất cần phân tích. Việc điều chỉnh chính xác những khoảng thời gian này được tiến hành trước khi bắt đầu phân tích một loạt mẫu bằng cách chạy một hỗn hợp chuẩn chứa tất cả 17 chất cùng loại PCDD/PCDF thế clo tại vị trí 2,3,7,8. Trong mỗi nhóm, ion cần theo dõi được chọn lọc bằng cách chuyển thế tăng tốc. Để chuyển chính xác trong một nhóm và giữa các nhóm, những ion đã biết của một hợp chất đối chiếu (perfluokerosin, PFK) được dùng như là các ion khối chẵn. PFK được dẫn vào nguồn trong suốt quá trình chạy với một lưu lượng không đổi sao cho tín hiệu tương ứng với các khối chẵn nằm giữa 25 mV và 100 mV trong những điều kiện khuếch đại ở detector (350 V tại bộ nhân quang).

A.1.3 Phương pháp sắc ký khí

Những cột sau được dùng để tách các hợp chất:

a) Phân tích PCDD/PCDF tổng số: cột mao quản silica nung chảy Ultra-2¹⁾ dài 60m, đường kính trong 0,254 m và độ dày lớp phim là 0,10 μm .

b) Phân tích các đồng phân PCDD/PCDF riêng: Cột mao quản silica nung chảy RT x 2330, dài 60m đường kính trong 0,25 mm và bề dày lớp phim 0,1 μm .

Bơm 2 μl mẫu ở chế độ không chia dòng với nhiệt độ buồng bơm mẫu là 270 $^{\circ}\text{C}$. Tại ống dẫn (liner) trong buồng bơm mẫu có một nút bông thuỷ tinh khử hoạt tính dài 1 cm ở ngay đầu vào của cột. Cột được đưa thẳng vào nguồn của máy khối phổ. Nhiệt độ tại giao diện giữa GC và MS là 250 $^{\circ}\text{C}$. Khí Heli được dùng làm khí mang với tốc độ trung bình là 33 cm/s với nhiệt độ cột là 200 $^{\circ}\text{C}$. Việc tách các chất được thực hiện với những chương trình nhiệt độ như sau:

c) Phân tích PCDD/PCDF tổng số trên cột Ultra -2: 70 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)- 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 200 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) - 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 300 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)

d) Phân tích các đồng phân PCDD/PCDF riêng trên RT x 2330: 70 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) - 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 200 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) - 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 275 $^{\circ}\text{C}$ (4 min).

¹ Cột mao quản silica nung chảy Ultra 2 là tên thương mại của một sản phẩm của Hewlett Packard, Hoa Kỳ. Có thể dùng các sản phẩm khác nếu cho kết quả tương đương.

² Cột mao quản silica nung chảy Rtx-2330 là tên thương mại của một sản phẩm của Restec, Hoa Kỳ. Có thể dùng các sản phẩm khác nếu cho kết quả tương đương.

Bảng A1 - Mô tả MID và khoảng thời gian để phân tích PCDD/PCDF trên một cột GC phân cực

Nhóm/ chất cùng loại	Chất cùng loại tự nhiên			Chuẩn đánh dấu		
	m/z 1	m/z 2	Tỷ số đồng vị	m/z 1	m/z 2	Tỷ số đồng vị
Nhóm 1	17min 00s	đến	20 min 00s			
Khối lượng chốt và khối lượng quan sát	330,979 2					
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD				331,936 6	333,933 6	0,77
2,3,7,8-TCDD	319,896 5	321,893 6	0,77	331,936 6	333,933 6	0,77
Nhóm 2	20min00s	đến	23min00s			
Khối lượng chốt và khối lượng quan sát	330,979 2					
2,3,7,8- TCDF	303,901 6	305,898 6	0,77	315,941 7	317,938 7	0,77
1,2,3,7,8-PeCDF	337,862 6	339,857 9	0,61	349,902 7	351,899 8	0,61
1,2,3,7,8-PeCDD	353,857 5	355,854 6	0,61	365,897 6	367,894 7	0,61
Nhóm 3	23min00s	đến	27min00s			
Khối lượng chốt và khối lượng quan sát	380,976 0					
1,2,3,4,7,8-HxCDF	373,820 7	375,817 8	1,23	385,860 8	387,857 8	1,23
1,2,3,6,7,8-HxCDF	373,820 7	375,817 8	1,23	385,860 8	387,857 8	1,23
2,3,4,7,8-PeCDF	337,862 6	339,857 9	0,61	349,902 7	351,899 8	0,61
1,2,3,4,7,8-HxCDD	389,815 6	391,812 7	1,23	401,855 7	403,852 7	1,23
1,2,3,6,7,8-HxCDD	389,815 6	391,812 7	1,23	401,855 7	403,852 7	1,23
1,2,3,7,8,9-HxCDD	389,815 6	391,812 7	1,23	401,855 7	403,852 7	1,23
Nhóm 4	27min00s	đến	29min30s			
Khối lượng chốt và khối lượng quan sát	392,976 0					
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	407,781 8	409,778 8	1,02	419,821 8	421,818 9	1,02
1,2,3,7,8,9-HxCDF	373,820 7	375,817 8	1,23	385,860 8	387,857 8	1,23
2,3,4,6,7,8-HxCDF	373,820 7	375,817 8	1,23	385,860 8	387,857 8	1,23
Nhóm 5	29min00s	đến	32min00s			
Khối lượng chốt và khối lượng quan sát	430,972 8					
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423,776 6	425,733 7	1,02	435,816 7	437,813 8	1,02
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	407,781 8	409,778 8	1,02	419,821 8	421,818 9	1,02
Nhóm 6	32min00s	đến	35min00s			
Khối lượng chốt và khối lượng quan sát	442,972 9					
OCDF	441,742 8	443,739 8	0,88	453,782 8	455,779 8	0,88
OCDD	457,737 7	459,734 7	0,88	469,777 8	471,774 8	0,88

CHÚ THÍCH: MID =.multiple ion detection = phát hiện nhiều ion

A.1.4 Quy trình đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng

Để kiểm tra độ sạch của dụng cụ thuỷ tinh, hoá chất, dung môi và các thiết bị dùng khi xử lý mẫu và thiết bị GC/MS, những mẫu trắng khác nhau được phân tích trước khi phân tích mẫu. Thêm vào đó, tiến hành phân tích đồng thời mẫu kiểm soát chất lượng (QC) trong một loạt mẫu. Các mẫu kiểm soát chất lượng là một phần của dịch chiết tro bay.

Nếu như mẫu trắng cho thấy độ nhiễm bẩn > 1 % của giá trị I-TEQ trong các mẫu hay khi kết quả từ những mẫu kiểm tra sai lệch nhiều hơn ba lần độ lệch chuẩn của giá trị trung bình dài hạn của mẫu đó, thì các kết quả của mẫu được coi là sai, và sẽ được làm lại nếu vẫn còn đủ mẫu. Nếu không, cần phải kiểm tra thật kỹ số liệu để quyết định xem liệu có thể hiệu chỉnh giá trị của mẫu trắng được không. Trong trường hợp này, báo cáo phải ghi chính xác là đã tiến hành các phép hiệu chỉnh.

Quy trình đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC) được làm theo bước phân tích nối tiếp như dưới đây:

a) Phân tích hỗn hợp chuẩn phù hợp: những kết quả được dùng để điều chỉnh khoảng thời gian của các nhóm ion được ghi (nhóm 1 đến nhóm 6, Bảng A.1)

b) Mẫu trắng thiết bị : bơm dung môi nguyên chất để kiểm tra sự nhiễm bẩn của thiết bị.

c) Mẫu trắng quy trình: phân tích mẫu trắng dung môi, một dung môi tinh khiết (30 ml diclometan) đã trải qua một quy trình đầy đủ.

Khi giá trị tất cả mẫu trắng đều đủ thấp, thì tiếp tục các bước như sau:

d) Phân tích mẫu kiểm soát chất lượng

e) Phân tích hỗn hợp chuẩn

f) Phân tích mẫu trắng thiết bị

g) Phân tích mẫu thứ nhất, tiếp theo là các mẫu từ thứ 2 đến thứ 5

h) Phân tích mẫu trắng thiết bị

i) Phân tích hỗn hợp dung dịch chuẩn

j) Phân tích mẫu trắng thiết bị

k) Phân tích đợt hai, năm mẫu tiếp theo

Bình thường khi có một mẫu có hàm lượng cao gấp mười hoặc hơn nữa so với mẫu hoặc các mẫu tiếp theo trong cùng loạt mẫu thì các mẫu sau này phải được phân tích lại sau một mẫu trắng thiết bị.

A.1.5 Hiệu suất thu hồi

Hiệu quả chung phương pháp được đánh giá qua hiệu suất thu hồi của các chất chuẩn chiết đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$.

TCVN 7556–3 : 2005

Tính tỷ số giữa đáp ứng trung bình của 2 ion có mật độ cao nhất của chuẩn chiết và chất chuẩn được bơm. Độ thu hồi được tính dựa vào sự so sánh giữa tỷ số thu được từ các mẫu trên với tỷ số nhận được trong dung dịch hiệu chuẩn.

A.2 Phương pháp B

A.2.1 Thiết bị và vật liệu

Thiết bị khối phổ phân giải cao, hệ thống điều khiển và xử lý dữ liệu.

Máy sắc ký khí.

Thiết bị bơm mẫu tự động.

Cột tách Rtx 2330²⁾, dài 60m, đường kính trong 0,25 mm, bề dày lớp phim 0,1 μm , SE 54, dài 10m, đường kính trong 0,18 mm và bề dày lớp phim 0,1 μm .

A.2.2 Phương pháp sắc ký khí

PCDD/PCDF trong mẫu dịch chiết được tách trên một cột phân cực (cho các chất cùng loại từ -tetra đến -octa) hoặc một cột không phân cực (cho các chất cùng loại từ -hepta đến -octa) nếu như dùng cột phân cực có hiện tượng bị mất OCDF.

Buồng bơm mẫu: SSL lạnh, 80 °C - 320 °C, chia dung môi ở 80 °C.

Thể tích bơm mẫu: 1 μl .

Khí mang: heli.

Chương trình nhiệt độ (cột phân cực): 90 °C -15 °C/min đến 210 °C - 2 °C/min đến 250 °C - 10 °C/min đến 270 °C, 270 °C (11 min).

Chương trình nhiệt độ (cột không phân cực): 90 °C - 15 °C/min đến 210 °C - 5 °C/min đến 270 °C (1 min).

Đường trung chuyển: 240 °C.

A.2.3 Đảm bảo chất lượng của phương pháp sắc ký khí

Trong cột phân cực (RT 2330²⁾), những chất cùng loại 2,3,7,8 TCDF và 2,3,4,8 TCDF phải được tách. Nếu như cột phân cực không thể tách được 2 đồng phân này thì sẽ phải thay cột.

Nếu như khi dùng cột phân cực có hiện tượng mất OCDF hay HpCDF, việc tách và định lượng của HpCDD/HpCDF và OCDD/OCDF sẽ được thực hiện trên một cột không phân cực. Nếu có sự mất của HxCDF hay PeCDF ở cột phân cực thì phải thay cột.

A.2.4 Phương pháp khối phổ

Cột sắc ký khí : kết nối thẳng

Ion hoá : bắn phá điện tử (EI)

Năng lượng ion hóa: 43 eV

Dòng bức xạ: 0,3 mA - 0,9 mA

Nhiệt độ nguồn ion: 270 °C

Độ phân giải khối: 10 000

Ion theo dõi: xem Bảng A.2 và A.3

Bảng A.2 - Khối lượng của ion quan sát khi xác định ở cột không phân cực

Nhóm 1				
TT	Ion	Khối lượng, tính bằng u	Thời gian lưu trú (ms)	Thời gian chuyển kênh (ms)
1	TCDF	303,901 6	50	20
2	TCDF	305,898 7	50	10
3	TCDF- ¹³ C ₁₂	315,941 9	50	10
4	Kiểm tra khối lượng chốt	316,982 4	20	10
5	Khối lượng chốt	316,982 4	50	10
6	TCDF- ¹³ C ₁₂	317,938 9	50	10
7	TCDD	319,896 5	50	10
8	TCDD	321,893 6	50	10
9	TCDD- ¹³ C ₁₂	331,936 8	50	10
10	TCDD- ¹³ C ₁₂	333,933 9	50	10
Nhóm 2				
1	PeCDF	339,859 7	50	20
2	PeCDF	341,856 8	50	10
3	PeCDF- ¹³ C ₁₂	351,900 0	50	10
4	PeCDF- ¹³ C ₁₂	353,897 0	50	10
5	PeCDD	355,854 6	50	10
6	PeCDD	357,851 7	50	10
7	Kiểm tra khối lượng chốt	366,979 2	20	10
8	Khối lượng chốt	366,979 2	50	10
9	PeCDD- ¹³ C ₁₂	367,894 9	50	10
10	PeCDD- ¹³ C ₁₂	369,891 9	50	10
Nhóm 3				
1	HxCDF	373,820 7	50	20
2	HxCDF	375,817 8	50	10
3	Kiểm tra khối lượng chốt	380,976 0	20	10
4	Khối lượng chốt	380,976 0	50	10
5	HxCDF- ¹³ C ₁₂	385,861 0	50	10
6	HxCDF- ¹³ C ₁₂	387,857 9	50	10
7	HxCDD	389,815 6	50	10
8	HxCDD	391,812 7	50	10
9	HxCDD- ¹³ C ₁₂	401,855 9	50	10
10	HxCDD- ¹³ C ₁₂	403,853 0	50	10

Bảng A.2 - Khối lượng của ion quansát khi xác định ở cột không phân cực

Nhóm 4				
TT	Ion	Khối lượng, tính bằng u	Thời gian lưu trú (ms)	Thời gian chuyển kênh (ms)
1	HpCDF	407,781 8	50	20
2	HpCDF	409,778 8	50	10
3	HpCDF- ¹³ C ₁₂	419,822 0	50	10
4	HpCDF- ¹³ C ₁₂	421,818 9	50	10
5	HpCDD	423,776 7	50	10
6	HpCDD	425,773 7	50	10
7	Kiểm tra khối lượng chốt	430,972 8	20	10
8	Khối lượng chốt	430,972 8	50	10
9	HpCDD- ¹³ C ₁₂	435,816 9	50	10
10	HpCDD- ¹³ C ₁₂	437,814 0	50	10
Nhóm 5				
1	OCDF	441,742 8	50	20
2	OCDF	443,739 8	50	10
3	OCDF- ¹³ C ₁₂	453,786 0	50	10
4	Khối lượng chốt	454,972 8	50	10
5	Kiểm tra khối lượng chốt	454,972 8	20	10
6	OCDF- ¹³ C ₁₂	455,783 0	50	10
7	OCDD	457,737 7	50	10
8	OCDD	459,734 8	50	10
9	OCDD- ¹³ C ₁₂	469,778 0	50	10
10	OCDD- ¹³ C ₁₂	471,775 0	50	10

**Bảng A.3 - Khối lượng ion quan sát
khi xác định ở cột phân cực**

Nhóm 1				
TT	Ion	Khối lượng, tính bằng u	Thời gian lưu trữ (ms)	Thời gian chuyển kênh (ms)
1	TCDF	303,901 6	40	20
2	TCDF	305,898 7	40	6
3	TCDF- ¹³ C ₁₂	315,941 9	40	6
4	TCDF- ¹³ C ₁₂	317,938 9	40	6
5	TCDD	319,896 5	40	6
6	TCDD	321,893 6	40	6
7	TCDD- ¹³ C ₁₂	331,936 8	40	6
8	TCDD- ¹³ C ₁₂	333,933 8	40	6
9	PeCDF	339,859 7	40	6
10	PeCDF	341,858 8	40	6
11	PeCDF- ¹³ C ₁₂	351,900 0	40	6
12	PeCDF- ¹³ C ₁₂	353,897 0	40	6
13	PeCDD	355,854 6	40	6
14	PeCDD	357,851 7	40	6
15	Khối lượng chốt	366,979 2	50	5
16	Kiểm tra khối lượng chốt	366,979 2	10	6
17	PeCDD- ¹³ C ₁₂	367,894 9	40	6
18	PeCDD- ¹³ C ₁₂	369,891 9	40	6
19	HxCDF	373,820 7	40	6
20	HxCDF	357,817 8	40	6
21	HxCDF- ¹³ C ₁₂	385,861 0	40	6
22	HxCDF- ¹³ C ₁₂	387,857 9	40	6
23	HxCDD	389,815 6	40	6
24	HxCDD	391,812 7	40	6
25	HxCDD- ¹³ C ₁₂	401,855 9	40	6
26	HxCDD- ¹³ C ₁₂	403,853 0	40	6

**Bảng A.3 - Khối lượng ion quan sát
khi xác định ở cột phân cực**

Nhóm 2				
TT	Ion	Khối lượng, tính bằng u	Thời gian lưu trữ (ms)	Thời gian chuyển kênh (ms)
1	HxCDF	373,820 7	80	20
2	HxCDF	375,817 8	80	10
3	HxCDF- ¹³ C ₁₂	385,861 0	80	10
4	HxCDF- ¹³ C ₁₂	387,857 9	80	10
5	Khối lượng chốt	404,976 0	50	10
6	Kiểm tra khối lượng chốt	430,972 8	10	10
7	HpCDF	407,781 8	80	10
8	HpCDF	409,778 8	80	10
9	HpCDF- ¹³ C ₁₂	419,822 0	80	10
10	HpCDF- ¹³ C ₁₂	421,819 1	80	10
11	HpCDD	423,776 7	80	10
12	HpCDD	426,773 7	80	10
13	HpCDD- ¹³ C ₁₂	435,816 9	80	10
14	HpCDD- ¹³ C ₁₂	437,814 0	80	10
Nhóm 3				
1	OCDF	441,742 8	100	20
2	OCDF	443,739 8	100	10
3	OCDF- ¹³ C ₁₂	453,783 1	100	10
4	Khối lượng chốt	454,972 8	50	10
5	Kiểm tra khối lượng chốt	454,972 8	10	10
6	OCDF- ¹³ C ₁₂	455,780 1	100	10
7	OCDD	457,737 7	100	10
8	OCDD	459,734 8	100	10
9	OCDD- ¹³ C ₁₂	469,778 0	100	10
10	OCDD- ¹³ C ₁₂	471,775 0	100	10

A.2.5 Đảm bảo chất lượng khối phổ

Hiệu chỉnh máy khối phổ

Độ nhạy tương đối của khối lượng PFK (m/z) trong một nhóm đơn lẻ cần phải nằm trong khoảng $\pm 15\%$ của giá trị mong đợi. Độ phân giải khối trong một nhóm phải nằm trong khoảng $\pm 10\%$ của độ phân giải trung bình của nhóm đó.

Giới hạn phát hiện của thiết bị ít nhất phải là 200 fg/ μ l mẫu cho 2,3,7,8-TCDD.

Phụ lục B

(tham khảo)

Thư mục tài liệu tham khảo

EN 45001:1989: General criteria for the operation of testing laboratories (Tiêu chí chung cho hoạt động của phòng thử nghiệm).

TCVN 6500 : 1999 Chất lượng không khí – Những đặc tính và những khái niệm liên quan đến các phương pháp đo chất lượng không khí (ISO 6879:1995 Air quality – Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods).

TCVN 5977 : 1995 Sự phát thải của nguồn tĩnh – Xác định nồng độ và lưu lượng bụi trong các ống dẫn khí (ISO 9096 : 1992 Stationary source emissions – Determination of concentration and mass flow rate of particulate material in gas-carrying ducts).

ISO Guide: 1995 ISO guide to the expression of uncertainty in measurement. (Hướng dẫn tính toán độ không đảm bảo đo).

ISO/DIS 10849 – 2 : 1994 Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of nitrogen oxides Performance characteristics of automated measuring systems. (Nguồn phát thải tĩnh – Xác định nồng độ khối lượng của các oxit nitơ - Đặc tính của hệ thống đo tự động).

NF X 43-313 : 1991 : Air quality - Stationary source emissions – Determination of PCDD/PCDF. (Chất lượng không khí – Nguồn phát thải tĩnh – Xác định PCDD/PCDF).

NF X 43-331: 1996: Emissions de sources fixes – Détermination de l'intervalle de confiance d'une méthode de mesure en l'absence d'échantillon de référence par mesures parallèles simultanées. (Nguồn phát thải tĩnh – Xác định khoảng tin cậy của phương pháp đo bằng các phép đo song song đồng thời khi không có mẫu đối chiếu).

NF X 44-052: 1978: Sampling of dust in a stream of gas. (Lấy mẫu bụi trong dòng khí).

VDI 2449 Part 1: Pruefkriterien um Messverfahren – Ermittlung von Verfahrenskenngrößen fuer die Messung gasfoermiger Schadstoffe (Immission). (Các tiêu chí thử của các phương pháp đo – Xác định các đặc trưng hiệu năng của phép đo các chất dạng khí ô nhiễm (immision)).

VDI 3499 Part 1: Messen von Emissionen – Messen von Reststoffen – Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und –furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verduenungsmethode – Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacken. (Phép đo phát thải – Phép đo chất tồn dư. Xác định các PCDD và PCDF trong khí ống khói và ống dẫn trong lò đốt bằng phương pháp pha loãng – Xác định trong bụi trong cái lọc, bồ tạt và trong stag).

VDI 3499 Part 2: Messen von Emissionen –Messen von polychlorierten-p-dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) – Filter/Kuehler Methode. (Phép đo phát thải – Xác định các PCDD và PCDF – Phương pháp lọc/ngưng tụ).

VDI 3499 Part 3: Messen von Emissionen –Messen von polychlorierten-p-dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) – Gekuehltes-Absaugrohr-Methode. (Phép đo phát thải – Xác định các PCDD và PCDF – Phương pháp đầu lấy mẫu làm lạnh).

Phụ lục C
(tham khảo)

Khối lượng các ion được theo dõi khi phân tích PCDD và PCDF

Bảng C.1 - Khối lượng các ion được theo dõi khi phân tích PCDD và PCDF		
	Chất tự nhiên	Đồng vị đánh dấu
TCDF	303,901 6 305,898 7	315,941 8 317,939 0
TCDD	319, 896 5 321, 893 5	331,936 8 333,933 8
PeCDF	339,859 7 341,856 7	351,900 0 353,897 0
PeCDD	355,854 6 357,851 6	367,894 8 369,8918
HxCDF	373,820 8 375,817 8	385,861 0 387,858 1
HxCDD	389,815 6 391,812 6	401,855 8 403,852 8
HpCDF	407,781 8 409,778 9	419,822 0 421,819 2
HpCDD	423,776 6 425,773 7	435,816 9 437,814 0
OCDF	441,742 8 443,739 8	453,783 0 455,780 1
OCDF	457,737 7 459,734 8	469,777 9 471,775 0

Phụ lục D

(tham khảo)

Bảng D.1 – Mật độ tương đối của ion đồng vị clo và tỷ số của chúng đối với các chất cùng loại PCDD/PCDF thế từ 4 đến 8 clo

Số nguyên tử clo	Mật độ % (Abundance %)				
	M	M + 2	M + 4	M + 6	M + 8
4	77,55	100	48,61	10,64	< 5
5	62,14	100	64,15	20,98	< 5
6	51,84	100	80,54	34,72	< 5
7	44,47	100	96,52	51,88	16,8
8	34,61	88,89	100	64,39	25,98
	Tỷ lệ đồng vị theo lý thuyết				
	M/M + 2	M + 2/M + 4	M + 4/M + 6	M + 6/M + 8	
4	0,78	2,06	4,57	-	-
5	0,62	1,56	3,06	-	-
6	0,52	1,24	2,32	-	-
7	0,44	1,04	1,86	3,09	-
8	0,39	0,89	1,55	2,48	-

Phụ lục E
(tham khảo)

Khuyến nghị chung khác đối với việc tách, định tính và định lượng các PCDD/PCDF

E.1 Tính đặc hiệu của các đồng phân

Các cột sắc ký khí được sử dụng phải có khả năng tách tất cả các chất cùng loại độc hại thế ở 2,3,7,8 khi có mặt tất cả các PCDD/PCDF khác. Cột mao quản với pha tĩnh phân cực (90 % - 100 % bisxanopropyl; 10 % xyanopropylphenyl polysiloxan) có khả năng thực hiện nhiệm vụ này khá tốt. Hầu hết các cột thông dụng hiện nay có thể tách riêng hầu hết các chất cùng loại thế 2,3,7,8 nhưng có xảy ra hiện tượng chồng lên các chất cùng loại không độc của 1,2,3,7,8 PeCDF và 1,2,3,4,8 PeCDF.

Báo cáo kết quả phải ghi rõ những chất cùng loại độc hại nào đã được xác định một cách đặc trưng.

E.2 Phương pháp khối phổ

E.2.1 Kiểu ion hoá

Sự bắn phá electron được chọn như một kỹ thuật ion hoá. Có thể sử dụng các kỹ thuật ion hoá khác nhưng cho đến nay chưa có một kỹ thuật nào (như bắt giữ electron, ion hoá hoá học ion âm) có thể cho hiệu quả tương đương hoặc tốt hơn khi phân tích tất cả các chất cùng loại độc hại.

E.2.2 Độ phân giải khối lượng

Tính đặc hiệu của phương pháp này phụ thuộc phần lớn vào độ phân giải khối lượng. Các kết quả dương tính giả mà do các chất ảnh hưởng đến các hợp chất không phải là PCDD/PCDF gây ra thì có thể được loại bỏ phần lớn bằng cách tăng độ phân giải. Trên thực tế độ phân giải khối lượng giữa 6000 và 10 000 (hơn 10 % , $\Delta 5\%$ chiều cao pic cho một pic đơn) là phù hợp cho các mẫu phát thải. Độ phân giải thấp hơn có thể làm dãn đường nền của sắc đồ khối và đòi hỏi quá trình làm sạch chọn lọc hơn.

E.2.3 Phát hiện

Độ nhạy cao nhất của GC/MS đạt được khi vận hành thiết bị MS ở phương thức phát hiện nhiều ion (MID). Ở phương thức này hai hoặc nhiều ion từ chùm đồng vị ion phân tử được theo dõi trong khoảng thời gian rửa giải thích hợp trên sắc đồ cho các PCDD/PCDF tự nhiên và các chất nội chuẩn. Tỷ số cường độ của hai ion này cung cấp thêm những tiêu chí định tính bổ sung.

E.2.4 HRGC/HRMS

Việc sử dụng HRGC/HRMS với một detector chọn lọc hơn rất nhiều có thể làm giảm các hiện tượng dương tính giả.

Sử dụng HRMS sẽ loại bỏ các chất cản trở sau:

a) Các chất sinh từ các mảnh ion M-CO của chất chuẩn dioxin đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ trong vết khối furan. Các chất này gây nên sai số thừa cho kết quả furan tổng số.

b) Các chất sinh từ các hợp chất trong đó có các PCB mà được biết là có thể lọt qua quy trình làm sạch và gây cản trở cho việc xác định các PCDD/PCDF.

Hơn thế nữa, các dịch chiết mẫu có thể chứa một số các hợp chất khác dễ bị rửa giải cùng trong khoảng thời gian lưu của PCDD/PCDF và làm nguồn lệch hướng. Chỉ có HRMS cung cấp phương tiện giám sát (khối chốt và kiểm tra khối chốt) sự thay đổi ion hoá của các detector đó.

Không thể sử dụng các furan chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ khi dùng sắc ký khối phổ với độ phân giải khối thấp bởi vì các đồng vị ^{37}Cl sẽ gây cản trở trong các kênh khối của dioxin. Dùng HRGC/MRMS ở 10 000 sẽ loại bỏ các chất cản trở này.

Phụ lục F
(tham khảo)

Xác định độ biến thiên dựa trên kết quả của các thử nghiệm thẩm định

F.1 Những nét khái quát

Hiện nay không có tài liệu tham khảo thích hợp nào để xác định độ chính xác của các phép đo sự phát thải PCDD/PCDF. Có nhiều phương pháp khác nhau đã được dùng trên khắp châu Âu để xác định sự phát thải PCDD/PCDF. Các kỹ thuật này chia thành ba loại dựa theo phương pháp lấy mẫu rất khác nhau về nguyên tắc thu PCDD/PCDF.

Để làm sáng tỏ đặc điểm của các quy trình đo PCDD/PCDF khác nhau, một thử nghiệm so sánh đã được thực hiện tại một nhà máy đốt chất thải rắn thành phố để đánh giá sự tương đương của chúng. Các kết quả thử nghiệm đã cho phép kết luận rằng nồng độ phát thải được tính toán dựa vào các chuẩn chiết đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ thu được từ ba phương pháp lấy mẫu khác nhau là tương đương trong khoảng nồng độ từ 0,05 ng - 0,16 ng ITEQ/m³, nằm trong khoảng độ không đảm bảo đo mong đợi.

Trong các thử nghiệm thẩm định nêu sau đây tại ba nhà máy đốt chất thải rắn thành phố, độ biến thiên của các phương pháp đo đã dùng được đánh giá dựa vào ISO 5725 – 2 : 1994 (TCVN 6910 – 2 : 2005) bằng cách lấy các mẫu kép song song. Các phép đo đã được thực hiện theo cách mỗi đội lấy mẫu (đại diện cho một phương pháp lấy mẫu) tiến hành đồng thời lấy mẫu kép với hai hệ thống lấy mẫu giống nhau. Các vật liệu thu PCDD/PCDF được chiết bởi chính các đội lấy mẫu. Nhưng việc làm sạch và định lượng lại được thực hiện bằng cách phân phát mẫu ngẫu nhiên theo từng cặp cho 6 viện phân tích ở Châu Âu và một viện khác bổ sung để phân tích kiểm tra chéo. Hầu hết các trường hợp, hai mẫu của mỗi phép đo kép được phân tích trong cùng một phòng thử nghiệm. Tất cả các viện tham gia lấy mẫu và phân tích sử dụng cùng một chất chuẩn đánh dấu và dung dịch hiệu chuẩn.

Điều này cho phép đánh giá độ biến thiên nội bộ (tương ứng với độ lặp lại) trong một đội áp dụng một phương pháp. Độ biến thiên này được xác định như là sự sai khác cực đại với độ tin cậy thống kê 95 % giữa các kết quả của phép đo của một viện tiến hành đo đúng theo yêu cầu của tiêu chuẩn này với hai hệ thống lấy mẫu riêng biệt, với cùng một mẫu khí và sử dụng cùng một thiết bị phòng thử nghiệm. Những kết quả này có thể được dùng cho việc đảm bảo chất lượng của phép đo của viện nghiên cứu.

Độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm (tương ứng với độ tái lập) cũng được xác định như là sự sai khác cực đại với độ tin cậy thống kê 95 % giữa những kết quả của các viện tiến hành đo cùng một loại khí và sử dụng hệ thống lấy mẫu và thiết bị phòng thử nghiệm của mình, thoả mãn tất cả những yêu cầu của tiêu chuẩn này.

Độ biến thiên này giữa các phòng thử nghiệm là sự đánh giá độ không đảm bảo đo toàn bộ gắn liền với các kết quả của một phép đo riêng biệt, trong điều kiện các yêu cầu của tiêu chuẩn này được đáp

ứng đầy đủ trong khi đo đạc. Độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm bao gồm độ biến thiên của quy trình đo, sự không đồng nhất của các mẫu khí và độ biến thiên giữa các viện đo. Các giá trị của độ biến thiên nội bộ và độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm đưa ra trong điều 13 đã được xác định theo ISO 5725 – 2 : 1994 (TCVN 6910 – 2 : 2005) và tài liệu “Hướng dẫn của ISO biểu diễn độ không đảm bảo đo” và làm theo phương pháp được mô tả dưới đây.

F.2 Phân tích thống kê các kết quả

F.2.1 Mô tả lò đốt và điều kiện đo

Nhà máy A là một lò đốt chất thải rắn thành phố. Phần cuối của hệ thống làm sạch khí là một lớp than cốc hoạt tính nằm sau hệ thống loại bỏ khí ẩm có tính axit. Mức bụi thải ra thấp hơn 15 mg/m^3 . Một phần đáng kể hạt bụi tại điểm lấy mẫu có thể có cả than cốc hoạt tính. Trong quá trình thử nghiệm thẩm định, ba đội lấy mẫu châu Âu mỗi đội vận hành 2 sơ đồ lấy mẫu như nhau kéo dài trong 6 ngày. Tất cả 6 hệ thống lấy mẫu đã lấy mẫu các khí ống khói tại các vị trí lấy mẫu khác nhau dọc theo đường ống nằm ngang. Cả hai mẫu của mỗi cặp hệ thống lấy mẫu như nhau được phân tích tại cùng một phòng phân tích. Dịch chiết mẫu được phân chia cho 5 phòng thử nghiệm phân tích khác nhau của châu Âu. Các cặp mẫu được giao ngẫu nhiên cho các phòng phân tích. Một phòng thử nghiệm phân tích khác được bổ sung để thực hiện kiểm tra chéo các mẫu .

Nhà máy B là một lò đốt chất thải rắn thành phố. Giai đoạn cuối cùng của hệ thống làm sạch khí là một buồng phản ứng xúc tác chọn lọc nằm sau hệ thống làm sạch axit ẩm. Mức phát thải bụi nhỏ hơn 3 mg/m^3 . Các hạt bụi không có tính chất hấp phụ đáng kể. Trong suốt quá trình thử nghiệm thẩm định ba đội lấy mẫu châu Âu mỗi đội vận hành hai sơ đồ lấy mẫu như nhau trong 6 ngày. Tất cả 6 hệ thống lấy mẫu đã lấy mẫu các khí ống khói tại các vị trí lấy mẫu tại mặt phẳng cắt ngang của ống khói thẳng đứng. Cả hai mẫu của mỗi cặp hệ thống lấy mẫu như nhau được phân tích tại cùng một phòng phân tích. Dịch chiết mẫu được phân chia cho 5 phòng thử nghiệm phân tích khác nhau của châu Âu. Các cặp mẫu được giao ngẫu nhiên cho các phòng phân tích. Một phòng thử nghiệm phân tích khác được bổ sung để thực hiện kiểm tra chéo các mẫu .

Nhà máy C là một lò đốt chất thải rắn thành phố. Hệ thống làm sạch khí ẩm sơ bộ bao gồm một vòi phun hỗn dịch đá vôi có bổ sung thêm than hoạt tính và bộ lọc bụi tĩnh điện. Mức thải của bụi thấp hơn 5 mg/m^3 . Các hạt bụi có thể chứa một phần than hoạt tính.

Trong khi thử nghiệm thẩm định đội lấy mẫu châu Âu mỗi đội vận hành hai hệ thống lấy mẫu như nhau trong bốn ngày. Toàn bộ sáu hệ thống lấy mẫu đã lấy mẫu khí thải dọc theo mặt phẳng lấy mẫu của đường ống nằm ngang. Các dịch chiết mẫu đã được phân tích trong một phòng thử nghiệm phân tích.

F.2.2 Độ biến thiên nội bộ

F.2.2.1 Phương pháp tính toán

Phương pháp trong ISO 5725 – 2 ; 1994 (TCVN 6919 – 2 : 2001) dùng để tính toán độ biến thiên nội bộ có sử dụng một chất đối chiếu. Trong các mẫu phát thải thì nồng độ khí ống khói thay đổi theo thời gian và không thể cho là hằng số. Vì vậy phương pháp tính toán trong NF 43 – 331:1996 đã được sử dụng:

$$I_c = t_{1-\frac{a}{2}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i1} - y_{i2})^2}{2n}}$$

Trong đó :

I_c là khoảng tin cậy nội bộ;

$t_{1-\frac{a}{2}}$ là phần (fractile) có bậc $1 - a/2$ của phân bố Student tại mức có ý nghĩa $a = 0,05$ với độ tin cậy là 95 %;

n là số phép thử đã được khẳng định;

i là chỉ số $i \in [1, n]$ đặc trưng cho số thử nghiệm;

y_{ij} là kết quả đo cá thể đã được khẳng định thu được bởi các phòng thử nghiệm với dụng cụ j trong phép thử i .

F.2.2.2 Phương pháp dùng để khẳng định kết quả

Tất cả các giá trị có được (bao gồm cả kết quả kiểm tra chéo nếu như các giá trị ban đầu bị mất) đã được kiểm tra lại với những yêu cầu tối thiểu của tiêu chuẩn. Các kết quả đo không thoả mãn những yêu cầu này được loại bỏ. Vì có mối tương quan tốt giữa các cặp mẫu nên các yêu cầu về hiệu suất thu hồi các chất chiết đã được nới rộng thêm từ 10% - 180 % (xem Bảng F.1 và F.2, giá trị được bôi xám)

F.2.2.3 Các kết quả của thử nghiệm thẩm định

F.2.2.3.1 Kết quả về nhà máy A

Mẫu lấy được trong 6 ngày được 5 phòng thử nghiệm phân tích cho 33 kết quả, tính cả các kết quả của phòng thử nghiệm kiểm tra chéo thì được 36 kết quả (xem Bảng F.1).

Việc kiểm tra đối chiếu với các yêu cầu của tiêu chuẩn này (mở rộng cho hiệu suất thu hồi các chuẩn chiết) dẫn đến việc loại trừ các kết quả trên nền đậm. Mười cặp kết quả đã được dùng để tính toán sự biến thiên nội bộ.

Phòng lấy mẫu 1 - Phương pháp pha loãng

5 cặp (mỗi cặp được phân tích bởi 2 phòng thử nghiệm)

Giá trị trung bình: 0,19 ng I-TEQ/m³,

Độ biến thiên nội bộ $\pm 0,12$ ng I-TEQ/m³

Phòng lấy mẫu 2 - Phương pháp lọc/ làm lạnh

5 cặp (mỗi cặp được phân tích bởi 2 phòng thử nghiệm)

Giá trị trung bình: 0,04 ng I-TEQ/m³

Biến thiên nội bộ: $\pm 0,06$ ng I-TEQ/m³

F.2.2.3.2 Kết quả về nhà máy B

Mẫu lấy được trong 6 ngày được 5 phòng thử nghiệm phân tích cho 34 kết quả, tính cả các kết quả của phòng thử nghiệm kiểm tra chéo thì được 36 kết quả (xem Bảng F.2).

Việc kiểm tra đối chiếu với các yêu cầu của tiêu chuẩn này (mở rộng cho hiệu suất thu hồi các chuẩn chiết) dẫn đến việc loại trừ các kết quả trên nền đậm. Mười một cặp kết quả đã được dùng để tính toán độ biến thiên nội bộ.

Phòng lấy mẫu 4 - Phương pháp pha loãng

3 cặp (mỗi cặp được phân tích bởi 2 phòng thử nghiệm)

Giá trị trung bình: 0,04 ng I-TEQ/m³

Độ biến thiên nội bộ $\pm 0,016$ ng I-TEQ/m³

Phòng lấy mẫu 5- Phương pháp lọc/ làm lạnh

5 cặp (mỗi cặp được phân tích bởi 2 phòng thử nghiệm)

Giá trị trung bình: 0,030 ng I-TEQ/m³

Độ biến thiên nội bộ: 60,014 ng I-TEQ/m³

Phòng lấy mẫu 6 - Phương pháp đầu lấy mẫu làm lạnh

3 cặp

Giá trị trung bình: 0,041ng I-TEQ/m³

Độ biến thiên nội bộ: $\pm 0,011$ ng I-TEQ/m³

F.2.2.3.3 Kết quả về nhà máy C

Mẫu được lấy trong 4 ngày và phân tích tại 1 phòng thử nghiệm cho 24 kết quả (xem Bảng F.3).

Việc kiểm tra đối chiếu với các yêu cầu của tiêu chuẩn này chỉ ra rằng toàn bộ yêu cầu tối thiểu của tiêu chuẩn này đều đạt, trừ mẫu 8a và 8b.

TCVN 7556 – 3 : 2005

Phòng lấy mẫu số 7 - Phương pháp pha loãng

4 cặp, một điểm tách biệt một cách thống kê (nền màu xám)

Giá trị trung bình: 0,13 ng I-TEQ/m³

Độ biến thiên nội bộ $\pm 0,21$ ng I-TEQ/m³

Việc xem xét các dữ liệu khác cho một điểm tách biệt đã chỉ ra rằng mô hình các đồng đẳng tại điểm này khác cơ bản với các mô hình tại tất cả các điểm khác. Đánh giá thống kê chỉ ra như sau:

Giá trị trung bình: 0,10ng I-TEQ/m³

Độ biến thiên nội bộ: $\pm 0,08$ ng I-TEQ/m³

Phòng lấy mẫu số 9 - Phương pháp đầu lấy mẫu làm lạnh

4 cặp

Giá trị trung bình: 0,13 ng I-TEQ/m³

Độ biến thiên nội bộ: $\pm 0,02$ ng I-TEQ/m³

Bảng F.1 - Đo thăm định tại nhà máy A

Các giá trị tính bằng ng I - TEQ/m ³										
Phòng thử nghiệm lấy mẫu	Phòng thử nghiệm	Kiểm tra chéo	Phòng thử nghiệm	Kiểm tra chéo	Phòng thử nghiệm	Kiểm tra chéo	Phòng thử nghiệm	Kiểm tra chéo	Phòng thử nghiệm	Kiểm tra chéo
1	0,072 0,116 0,198 0,096	0,066	x 0,097	0,145	0,163 0,014	0,136	0,196 0,250		0,385 0,359	0,391
2	0,091 0,050 0,036 0,020		0,020 0,041	0,024	x 0,127	0,061	0,078 0,025	0,064	0,067 0,030	
3	0,005 0,004		0,007 0,013	0,007	0,005 x	0,004	0,029 0,017		0,008 0,007	0,005
X= không có giá trị đo										

Bảng F.2 - Đo thăm định tại nhà máy B

Các giá trị tính bằng ng I - TEQ/m ³										
Phòng thử nghiệm lấy mẫu	Phòng thử nghiệm	Kiểm tra chéo	Phòng thử nghiệm	Kiểm tra chéo	Phòng thử nghiệm	Kiểm tra chéo	Phòng thử nghiệm	Kiểm tra chéo	Phòng thử nghiệm	Kiểm tra chéo
6	0,040 0,042		0,037	0,047	0,040 0,036		0,065 0,053	0,065	0,042 0,037	0,041 0,043
			0,043							
5	0,030 0,031	0,027	X	0,030	0,040 X	0,037 0,024		0,029 0,023	0,030 0,030	0,032
			0,024 0,029 0,026							
4	0,035 0,167	0,034 0,145			X	0,031	0,809 0,128	0,380 0,079	0,054 0,051	X 0,035
					0,185					
			0,031 0,038							
X= không có giá trị đo										

Bảng F.3 - Đo thăm định tại nhà máy C

Các giá trị tính bằng ng l - TEQ/m ³				
Ngày lấy mẫu	1	2	3	4
Người lấy mẫu				
7	0,043 0,062	0,137 0,182	0,082 0,081	0,125 0,305
8	0,20 0,06	0,35 0,20	0,25 0,079	0,21 0,13
9	0,067 0,073	0,20 0,22	0,10 0,10	0,13 0,13

F.2.3 Độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm

F.2.3.1 Phương pháp tính toán

Về cách tính toán độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm có thể nêu rõ những điểm sau:

Giả sử rằng hai viện nghiên cứu khác nhau, mỗi viện vận hành hai sơ đồ lấy mẫu như nhau và sử dụng các quy trình riêng của mình, thoả mãn yêu cầu của TCVN 7556 – 1 : 2005 đến TCVN 7556 – 3 : 2005 và thực hiện phép đo tại cùng một thời điểm, cùng một thời gian lấy mẫu, cùng một mẫu khí, với các điều kiện sau đây được áp dụng:

- Cho điều kiện A: A1 và A2 (viện nghiên cứu A)
- Cho điều kiện B: B1 và B2 (viện nghiên cứu B)

Cho mỗi phép thử thứ j, thu được 4 kết quả và mỗi kết quả là phép định lượng độc lập và đúng đắn cho các thông số đã được lựa chọn: A_{1j} , A_{2j} , B_{1j} và B_{2j} .

Do mỗi kết quả thử nghiệm trên đây là một phép định lượng độc lập và đúng đắn của thông số được lựa chọn, trị tuyệt đối của hiệu giữa hai giữa 2 kết quả biểu thị sự biến thiên có thể có khi xác định thông số đó và có thể được sử dụng để xác định thống kê độ biến thiên. Đánh giá thống kê giá trị lớn nhất (với xác suất nhất định, ví dụ với độ tin cậy 95 %) của sự hiệu đó (giá trị tuyệt đối) cần được coi như là tương ứng với độ biến thiên của phương pháp đo. Nhưng tất cả các hiệu có thể tính được không có cùng bản chất, chúng có thể đại diện (trong phạm vi được xác định trong tiêu chuẩn này) cho hoặc là độ biến thiên nội bộ của viện nghiên cứu A sử dụng các hệ thống lấy mẫu và quy trình của họ, hoặc là độ biến thiên nội bộ của viện B dùng hệ thống lấy mẫu và quy trình của họ, hoặc là độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm dựa trên các hệ thống lấy mẫu khác nhau, nhân viên khác nhau, thiết bị phòng thử nghiệm khác nhau, các quy trình nội bộ khác nhau (nhưng phải đáp ứng đầy đủ các yêu cầu của tiêu chuẩn này)

TCVN 7556 – 3 : 2005

Nếu có một tiêu chuẩn Châu Âu quy định chi tiết các hệ thống và quy trình lấy mẫu sao cho phương thức và thiết bị lấy mẫu là giống hệt nhau và nếu các viện đo đạc có nhiều kinh nghiệm và các mẫu khí giống hệt nhau thì độ biến thiên nội bộ và giữa các phòng thử nghiệm sẽ giống nhau. Độ biến thiên nội bộ của mỗi phòng thử nghiệm cần phải thấp hơn độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm.

Độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm thường phản ánh mức độ chặt chẽ của các yêu cầu tối thiểu của phương pháp đối chiếu đã được xác định dựa trên hiện trạng kỹ thuật. Nếu như cần có độ tái lập tốt hơn thì hoặc là phải làm nhiều thử nghiệm hơn để đánh giá thống kê tốt hơn (khi số lượng thử nghiệm bị giới hạn do eo hẹp ngân sách) hoặc là phải nghiên cứu để xiết chặt/nới rộng các yêu cầu của tiêu chuẩn này.

Khi có hai viện mỗi viện có hai hệ thống lấy mẫu như nhau thì phương pháp đánh giá thống kê cơ bản thông thường xem xét các kết quả thử nghiệm $A1_j$, $A2_j$, $B1_j$, và $B2_j$ mỗi kết quả là một phép định lượng độc lập và đúng đắn của thông số khảo sát.

Điều này xác định cho mỗi lần thử 4 hiệu số độc lập của các kết quả giữa các phòng thử nghiệm d_e

$$d_{ej}^1 = |A1 - B1|_j$$

$$d_{ej}^2 = |A2 - B1|_j$$

$$d_{ej}^3 = |A1 - B2|_j$$

$$d_{ej}^4 = |A2 - B2|_j$$

và với n lần thử sẽ có $4n$ giá trị thực nghiệm về các hiệu d_e mà từ đó có thể tính được độ lệch chuẩn (σ_{de}) cũng như giá trị trung bình d_{etb} và xem xét hệ số t cho bậc tự do $4n - 1$ với độ tin cậy 95 %, $t_{(4n-1)}$, thì giá trị cực đại của độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm e_v với độ tin cậy 95 % là:

$$e_v = d_{e \max} = d_{etb} + t_{4n-1}(\sigma_{de})$$

Điều này chỉ xảy ra khi đường cong phân bố của sự sai khác thực giữa các phòng thử nghiệm d_e là phân bố Gauss, điều này thường gần đúng khi có khoảng 20 - 25 giá trị. Đó chính là trường hợp trên đây với việc thực hiện 6 lần thử, mỗi lần cho 4 giá trị hiệu độc lập giữa các phòng thử nghiệm. Với 3 viện thì mỗi lần thử cho 8 giá trị hiệu độc lập giữa các phòng thử nghiệm. Có thể tính toán tương tự cho các hiệu hay sự khác nhau nội bộ (d_i) nhưng với số dữ liệu sẽ ít hơn.

$$d_{ij}^A = |A1 - A2|_j$$

$$d_{ij}^B = |B1 - B2|_j$$

Với n lần thử nghiệm, các giá trị trung bình $d_{i \text{ tb}}^A$ và $d_{i \text{ tb}}^B$ và độ lệch chuẩn $\sigma(d_i^A)$ và $\sigma(d_i^B)$ có thể tính được khi đưa vào hệ số t với bậc tự do $n - 1$ và độ tin cậy 95 % là t_{n-1} .

Giá trị cực đại của độ biến thiên nội bộ với độ tin cậy 95 % là:

$$i_v^A = d_{\max}^A = d_{tb}^A + t_{n-1} \cdot \sigma(d^A_i)$$

$$i_v^B = d_{\max}^B = d_{tb}^B + t_{n-1} \cdot \sigma(d^B_i)$$

F.2.3.2 Phương pháp khẳng định kết quả

Tất cả các giá trị có được (kể cả các giá trị kiểm tra chéo nếu các giá trị gốc bị mất) đều được kiểm tra đối chiếu với yêu cầu tối thiểu của tiêu chuẩn này. Các giá trị đo được mà không thoả mãn yêu cầu này thì loại bỏ (xem Bảng F.2, chỉ sử dụng những giá trị với nền trắng).

F.2.3.3 Kết quả của các thử nghiệm thăm định

Tại nhà máy A, tất cả các yêu cầu của tiêu chuẩn về sử dụng nhiều điểm lấy mẫu đã không được áp dụng trong thử nghiệm thăm định vì các điểm lấy mẫu được cho là tương đương. Tuy nhiên, nhóm công tác đã quyết định là sự tương đương của 6 điểm lấy mẫu được sử dụng là đáng ngờ. Do đó không thể so sánh các kết quả giữa các nhóm lấy mẫu và do vậy các kết quả này không thể dùng để xác định độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm.

Tại nhà máy B: 15 giá trị khẳng định đã được dùng để tính toán độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm. Ở nồng độ trung bình 0,035 ng I-TEQ/m³, khoảng tin cậy giữa các phòng thử nghiệm (với độ tin cậy 95 %) là $\pm 0,05$ ng I-TEQ/m³

Tại nhà máy C không thể xác định được độ biến thiên giữa các phòng thử nghiệm do tất cả các phép phân tích đã được thực hiện trong cùng một phòng thử nghiệm phân tích.

Phụ lục G
(tham khảo)

**Các điều khoản của tiêu chuẩn Châu Âu này nêu lên những yêu cầu thiết yếu
và những điều khác của các Hướng dẫn của Cộng đồng Châu Âu**

Tiêu chuẩn Châu Âu được CEN biên soạn dưới sự uỷ nhiệm của uỷ ban châu Âu và Hiệp hội thương mại tự do châu Âu và theo các yêu cầu thiết yếu trong Hướng dẫn EG 94/67 của Cộng đồng Châu Âu về lò đốt chất thải nguy hại.

Cảnh báo: Các yêu cầu khác hay các hướng dẫn khác của Uỷ ban châu Âu có thể nằm trong phạm vi áp dụng của tiêu chuẩn này.
