

TCVN 7556 – 2 : 2005

BS EN 1948 –2 : 1997

Xuất bản lần 1

**LÒ ĐỐT CHẤT THẢI RẮN Y TẾ –
XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ KHỐI LƯỢNG PCDD/PCDF
PHẦN 2: CHIẾT VÀ LÀM SẠCH**

*Health care solid waste incinerator –
Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs
Part 2 : Extraction and clean-up*

HÀ NỘI – 2008

Lời nói đầu

TCVN 7556 – 2 : 2005 hoàn toàn tương đương với BS EN 1948 – 2: 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 – 2 : 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 7556 – 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 2: Chiết và làm sạch

Health care solid waste incinerator –

Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs

Part 2 : Extraction and clean-up

1 Phạm vi áp dụng

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

Tiêu chuẩn này được xây dựng để đo nồng độ PCDD/PCDF khoảng 0,1ng I - TEQ/m³ tại nguồn phát thải tĩnh.

Tiêu chuẩn này quy định những yêu cầu về Thẩm định phương pháp và kiểm tra chất lượng đối với bất kỳ phương pháp chiết và làm sạch PCDD/PCDF nào được áp dụng. Một số phương pháp được mô tả chi tiết trong Phụ lục A là những thí dụ của các quy trình chiết và làm sạch đã được công nhận.

Một trong ba phương pháp lấy mẫu (phần 1 của tiêu chuẩn) có thể kết hợp với quy trình chiết và làm sạch (phần 2) và quy trình định tính và định lượng (phần 3) tạo thành một quy trình đo đầy đủ.

Trong quá trình đo so sánh tại các lò đốt chất thải rắn đô thị 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 7556–2 : 2005

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

Phương pháp tiến hành 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.

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 – 3 : 2005 (BS EN 1948 – 1 : 1997), Lò đốt chất thải rắn y tế – Xác định nồng độ khối lượng PCDD/PCDF – Phần 3 : Định tính và định lượng.

3 Định nghĩa và các chữ viết tắt

3.1 Định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, sử dụng các thuật ngữ được định nghĩa sau đây:

3.1.1

Sự thêm chuẩn (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)

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)

TCVN 7556–2 : 2005

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 PCDD/PCDF

3.1.12

PCDD/PCDF đồng phân (PCDD/PCDF isomers)

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 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 TCDD: tetraclodibenzo-p-dioxin.

3.2.5 PeCDD: pentaclodibenzo-p-dioxin.

3.2.6 HxCDD: hexaclodibenzo -p- dioxin.

3.2.7 HpCDD: heptaclodibenzo -p- dioxin.

3.2.8 OCDD: octaclodibenzo -p- dioxin.

3.2.9 PCDD: policlodibenzo-p-dioxin

3.2.10 TCDF: tetraclodibenzofuran

3.2.11 PeCDF: pentaclodibenzofuran.

3.2.12 HxCDF: hexaclodibenzofuran.

3.2.13 HpCDF: heptaclodibenzofuran.

3.2.14 OCDF: octaclodibenzofuran.

3.2.15 PCDF: policlodibenzofuran.

3.2.16 PCDD/PCDF: policlodibenzo -p- dioxin/dibenzofuran

3.2.17 PTFE: politetrafloetylen

4 Nguyên tắc của quy trình chiết và làm sạch

Xác định PCDD/PCDF dựa vào việc định lượng bằng kỹ thuật pha loãng đồng vị sử dụng GC/MS. Các chất cùng loại PCDD/PCDF thế clo 2, 3, 7, 8 đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào ở những giai đoạn khác nhau của toàn bộ phương pháp. Sự mất mát PCDD/PCDF trong quá trình chiết và làm sạch có thể được xác định và được bổ chính bằng sử dụng những chất cùng loại thêm vào này như các chất chuẩn nội cho việc định lượng cùng với các chất chuẩn bơm mẫu được thêm vào ngay trước khi phân tích GC/MS. Tuy nhiên, do có thể có sự khác nhau trong sự liên kết và hấp phụ giữa các PCDD/ PCDF tự nhiên và các chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào, nên không thể đảm bảo có thể kiểm soát đầy đủ hiệu suất chiết và bổ chính về sự mất mát trong quá trình làm sạch. Vì vậy, thêm vào đó, các phương pháp được áp dụng phải được Thẩm định cẩn thận. Trong phụ lục A có mô tả chi tiết các thí dụ về các phương pháp chiết và làm sạch đã được thẩm định là tốt.

Mục đích chủ yếu của quy trình làm sạch dịch chiết thô là để loại các thành phần nền của mẫu mà có thể làm quá tải phương pháp tách, gây cản trở việc định lượng hoặc gây tác động nghiêm trọng đến việc định tính và định lượng. Hơn nữa, trong dịch chiết mẫu cuối cùng các chất phân tích còn được làm giàu. Các quy trình chiết thường dựa vào chiết soxhlet, cái lọc và các chất hấp phụ và chiết lỏng các chất ngưng. Mẫu thường được làm sạch bằng kỹ thuật sắc ký lỏng đa cột sử dụng những chất hấp phụ khác nhau. Về nguyên tắc, có thể sử dụng bất kỳ phương pháp nào nếu nó thu hồi được các chất phân tích với lượng đủ dùng. Ngoài ra, dịch chiết mẫu cuối cùng phải không ảnh hưởng bất lợi đến hoạt động của hệ thống phân tích hoặc đến giai đoạn định lượng. Tuy nhiên, tất cả các phương pháp phải được kiểm tra kỹ lưỡng và phải đáp ứng được các yêu cầu về thẩm định phương pháp trước khi được đem áp dụng để giám sát sự phát thải. Ngoài ra, việc kiểm tra hiệu quả của phương pháp đối với một mẫu đơn lẻ phải là một phần của quy trình bảo đảm chất lượng. Phần này của tiêu chuẩn mô tả những yêu cầu về thẩm định phương pháp và kiểm tra chất lượng cần đạt đối với bất kỳ phương pháp nào được áp dụng.

Trong tiêu chuẩn này có mô tả những yêu cầu tối thiểu đối với việc chiết và làm sạch cần phải đạt cũng như các thí dụ về vận hành.

5 Thiết bị, vật liệu và các chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$

5.1 Thiết bị và vật liệu

Xem các thí dụ vận hành ở Phụ lục A.

5.2 Các chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$

Các chuẩn chiết (xem Bảng 1) phải được thêm vào các môi trường lấy mẫu khác nhau ngay sau khi mẫu được đưa về phòng thử nghiệm. Những chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ này hoạt động giống như các PCDD/PCDF tự nhiên chiết được trong quá trình làm sạch vì chúng có các tính chất vật lý và hoá học tương tự. Do vậy, các chuẩn này được sử dụng cho việc định lượng.

Những lượng của các chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào từng mẫu đối với quá trình lấy mẫu ở nồng độ 0,1ng l - TEQ/m³ và thể tích lấy mẫu 10 m³ (khí khô) được trình bày trong Bảng 1.

Nếu dự kiến khối lượng của PCDD/PCDF trong mẫu cao hơn hoặc thấp hơn đáng kể, thì khối lượng các chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào phải điều chỉnh cho phù hợp.

6 Những yêu cầu về thẩm định phương pháp và kiểm soát chất lượng

6.1 Sử dụng các chất chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$

Các dẫn xuất của PCDD/PCDF thế clo ở 2,3,7,8 đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào trước khi lấy mẫu (chuẩn lấy mẫu), trước khi chiết (chuẩn chiết) và ngay trước khi bơm vào máy GC (chuẩn bơm mẫu). Giả sử các chuẩn bơm mẫu được đưa vào hệ thống phân tích mà không bị thất thoát và cho phép xác định được độ thu hồi (hoặc sự mất mát) của các chất cùng loại đã được thêm vào từ các giai đoạn trước.

Các chuẩn lấy mẫu được thêm vào thiết bị lấy mẫu trước khi lấy mẫu. Các chất cùng loại đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ (chuẩn) được đưa vào ở giai đoạn này có thể bị thất thoát không hoàn toàn theo cùng một cơ chế như các PCDF/PCDD tự nhiên. Thứ nhất, các chất cùng loại (chuẩn) được đánh dấu tiếp xúc với luồng khí trong suốt thời gian lấy mẫu trong khi các PCDD/PCDF tự nhiên được lấy mẫu trung bình chỉ tiếp xúc nửa thời gian đó. Thứ hai, một phần đáng kể các PCDD/PCDF tự nhiên bám vào các hạt nên có khả năng tham gia vào các phản ứng và cơ chế khác nhau dẫn đến sự mất mẫu. Kết quả là, như các nghiên cứu khác đã cho thấy, các chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào trước khi lấy mẫu có thể bị mất theo các cơ chế khác nhau. Nếu dùng chúng làm chuẩn nội trong định lượng thì nồng độ tìm thấy sẽ bị sai số thừa. Vì thế mục đích duy nhất của việc thêm chuẩn đồng vị đánh dấu trước khi lấy mẫu (xem bảng 1) chỉ để phát hiện những điều bất thường trong khi lấy mẫu mà thôi. Chúng không được dùng cho định lượng.

6.2 Xử lý sơ bộ mẫu

Hiệu quả của các phương pháp chiết đã áp dụng phải được lập thành văn bản như là một phần của việc mô tả phương pháp. Nó phải được đo thường xuyên và phải có hành động khắc phục nếu như hiệu suất chiết giảm dưới mức yêu cầu có thể chấp nhận được nêu dưới đây. Tiêu chí hãm định sau phải được thực hiện cho tất cả các phần của thiết bị lấy mẫu bao gồm (tùy trường hợp) cái lọc, chất hấp phụ/hấp thu, chất ngưng, bình chứa và các bề mặt của thiết bị lấy mẫu.

Dịch chiết của một lần chiết lập không được chứa một lượng lớn hơn 5 % của một chất cùng loại bất kỳ so với lần chiết thứ nhất. Đối với lần chiết thứ hai, việc thêm chuẩn chiết đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ cũng được lập lại.

Ngoài ra, hiệu suất của phương pháp chiết sẽ được kiểm tra đối với mỗi mẫu riêng lẻ bằng cách thêm một bộ các chất cùng loại thế clo 2,3,7,8 đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ vào các ngăn của hệ thống lấy mẫu trước khi chiết.

Bảng 1 - Các chất cùng loại PCDD/PCDF thế clo ở vị trí 2,3,7,8 đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào mẫu ở các giai đoạn khác nhau của quá trình đối với 0,1 ngI - TEQ/m³ và thể tích lấy mẫu 10 m³ (khí khô)

Dung dịch	Lượng toàn phần tính theo pg được thêm vào trước		
	Lấy mẫu (chuẩn lấy mẫu)	Chiết (chuẩn chiết)	Bơm vào máy GC (chuẩn bơm) (độ thu hồi)
Thể tích toàn phần, tính bằng μl : (thí dụ, toluen, n -nonan)	100	100	25
Các chất cùng loại được thêm vào:			
$^{13}\text{C}_{12}$ - 2,3,7,8 - TCDF $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4 - TCDD $^{13}\text{C}_{12}$ - 2,3,7,8 - TCDD		400	400
$^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8 - PeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ - 2,3,4,7,8 - PeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8 - PeCDD	400	400	
$^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4,7,8 - HxCDF $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,6,7,8 - HxCDF $^{13}\text{C}_{12}$ - 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 - HxCDD $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,6,7,8 - HxCDD $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8,9 - HxCDD	400	400	400
$^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	800	800	
$^{13}\text{C}_{12}$ - OCDF $^{13}\text{C}_{12}$ - OCDD		800	

6.3 Làm sạch mẫu

6.3.1 Thẩm định phương pháp

Việc làm sạch mẫu phụ thuộc vào loại nền mẫu cần phải loại bỏ. Một quy trình làm sạch đơn nhất được xác định rõ ràng phải được áp dụng cho tất cả các nền mẫu mà không cần kiểm tra trước. Do đó, những yêu cầu sau đây về thẩm định phương pháp phải được thiết lập, để có thể kiểm chứng hiệu suất tổng thể của phương pháp làm sạch mà không phụ thuộc vào mẫu. Bất kỳ phương pháp làm sạch nào được dùng phải đáp ứng các yêu cầu sau:

- a) Hình mẫu sắc ký về đồng phân và biểu đồ tổng chất cùng loại của của một dịch chiết có đặc trưng rõ ràng có chứa tất cả các chất cùng loại PCDD/PCDF (ví dụ như dịch chiết tro bay) phải không bị thay đổi bởi phương pháp làm sạch đã áp dụng. Những thay đổi đáp ứng diện tích liên quan tới tín hiệu mạnh nhất của mỗi dãy đồng đẳng phải không vượt quá 20 %. Ngoài ra, sự khác nhau giữa các ứng đáp tổng của nhóm chất PCDD/PCDF cùng loại phải không vượt quá 20 %.
- b) Hiệu suất thu hồi đối với mỗi chất cùng loại riêng biệt của các chất cùng loại PCDD/PCDF thế clo 2, 3, 7, 8 được thêm vào trước khi chiết ít nhất phải đạt được 50 % và không vượt quá 115 %.

Những thử nghiệm về hiệu suất này phải lập lại sau bất kỳ thay đổi nào của quy trình làm sạch.

Ngoài ra, hiệu suất của phương pháp làm sạch phải được kiểm tra đối với mỗi mẫu riêng biệt bằng cách tính hiệu suất thu hồi các chất cùng loại thế clo ở 2,3,7,8 đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào mẫu trước khi chiết.

6.3.2 Yêu cầu tối thiểu đối với phép đo

Hiệu suất thu hồi của từng PCDD/PCDF thế clo ở vị trí 2,3,7,8 của các chuẩn chiết phải nằm trong khoảng:

- 50 % đến 130 % đối với các chất cùng loại từ tetraclor đến hexaclor;
- 40 % đến 130 % đối với các chất cùng loại từ heptaclor đến octaclor.

Nếu vượt ra ngoài các khoảng trên và tổng những phần đóng góp vào tổng I - TEQ từ tất cả các chất cùng loại có hiệu suất thu hồi không nằm trong khoảng này không được vượt quá 10 %, khoảng chấp nhận được sẽ phải là:

- 30 % đến 150 % đối với các chất cùng loại trừ tetraclor đến hexaclor;
- 20 % đến 150 % đối với các chất cùng loại từ heptaclor đến octaclor.

7 Xử lý sơ bộ và chiết mẫu

7.1 Thêm các chuẩn chiết

Các chất cùng loại thế clo -2,3,7,8 - đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được trình bày ở Bảng 1 phải được thêm vào trước khi chiết. Các chất chuẩn chiết phải được chia ra và phân bố theo tỉ lệ vào các ngăn của hệ thống lấy

mẫu, các ngăn này chứa hơn 20 % toàn bộ lượng mẫu. Nếu một môi trường thu mẫu bị nghi ngờ có trên 75 % tổng I -TEQ, thì toàn bộ dung dịch chuẩn chiết phải được thêm vào phần này.

7.2 Lưu giữ mẫu

Tất cả dụng cụ lấy mẫu và các bộ phận của hệ thống lấy mẫu chứa PCDD/PCDF phải được lưu giữ trong tối và ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ môi trường xung quanh ($< 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) chậm nhất 24 h sau khi lấy mẫu. Nên sử dụng các nắp vụn có dán băng PTFE để tránh nhiễm bẩn. Các dải nhôm nẹp thùng các tông có thể chứa PCDD/PCDF.

7.3 Chiết

Trong quy trình chiết sử dụng các vật liệu và kỹ thuật sau. Một số quy trình chiết được mô tả chi tiết trong phụ lục A. Có thể sử dụng các phương pháp khác nhưng phải chứng minh là có cùng hiệu suất như nhau các kỹ thuật dưới đây:

- a) Với dụng cụ thu hạt (cái lọc sợi thủy tinh, bao đựng mẫu, bông thủy tinh, ...): chiết, soxhlet với toluen;
- b) Với các chất hấp phụ rắn (xốp poliuretan, XAD-2, Porapak PS): chiết soxhlet 20 h bằng toluen (cần phải loại nước, ví dụ bằng cách cho qua phễu tách nước Dean -Stark hoặc dùng natri sunfat);
- c) Với florisil: rửa giải bằng diclometan sau khi nhồi vật liệu vào cột thủy tinh;
- d) Với các chất lỏng có nước (chất ngưng và dung dịch xúc khí/bình hấp thụ (impinger)): chiết lỏng/lỏng bằng toluen hoặc diclometan. Tỷ lệ thể tích nước/toluene không được lớn hơn 20 : 1. Tiến hành chiết 3 lần liên tiếp;
- e) Với bề mặt bên trong của các ống, bình đựng hoặc những phần khác của thiết bị lấy mẫu có tiếp xúc với mẫu: tráng rửa bằng dung môi tan trong nước (axeton, metanol) rồi bằng toluen hoặc đun sôi hồi lưu với toluen. Tiền xử lý bằng axit clohydric các hạt mẫu đã lấy phải là một phần của bất cứ quy trình chiết nào (thí dụ các quy trình được cho ở Phụ lục A);
- f) Khi lấy mẫu bằng phương pháp chia dòng, bộ phận lọc và bộ sinh hàn/hấp phụ có thể được phân tích riêng rẽ. Các nồng độ đo được này phải cộng vào giai đoạn tính toán cuối cùng. Một cách làm khác là lấy một phần của dịch chiết cái lọc, tương ứng với tỷ lệ thể tích khí giữa dòng phụ và dòng chính, kết hợp lại để phân tích với phần ngưng/hấp phụ. Trong trường hợp này lượng dung dịch chuẩn chiết được thêm vào cái lọc được tăng theo tỷ lệ với tỉ số thể tích khí của dòng chính và dòng phụ;
- g) Nếu than cốc hoặc than hoạt tính được sử dụng trong hệ thống làm sạch khí của các phương pháp lò đốt rác thì phải dùng các phương pháp thích hợp bao gồm làm khô lạnh hoặc chiết Dean- Stark hoặc thêm dung môi hoà tan trong nước vào môi trường chiết để tiến hành loại nước. Cần lưu ý đến việc thẩm định phương pháp/tính đúng đắn của phép thử của giai đoạn này.

TCVN 7556–2 : 2005

Sau chiết, các dung môi hữu cơ chứa nước phải được làm khô trước khi cô. Sau khi tập hợp tất cả những dịch chiết và tráng rửa phải tiến hành làm giảm thể tích một cách cẩn thận để tránh bay hơi làm mất PCDD/ PCDF. Trong trường hợp phải cô đến gần khô, thì rất cần cho thêm một lượng nhỏ (thí dụ 50 µl) chất giữ mẫu (thường là dung môi có độ sôi cao như tetradecan).

7.4 Làm sạch

Các phương pháp làm sạch phải nhằm chuẩn bị được một dịch chiết mẫu thích hợp cho việc định lượng sau này (xem 6.3). Quy trình làm sạch phải làm đậm đặc nồng độ PCDD/PCDF trong các dịch chiết và phải loại bỏ các thành phần nền cản trở trong dịch chiết thô.

Phải sử dụng các quy trình làm sạch đã được chứng nhận; chúng thường bao gồm hai hoặc nhiều hơn các kỹ thuật sau đây và các kỹ thuật này có thể được kết hợp theo các trình tự khác nhau. Một số quy trình làm sạch được mô tả chi tiết trong phụ lục A. Có thể sử dụng các phương pháp khác nhưng phải chứng minh là cho hiệu quả tương đương như các kỹ thuật được mô tả dưới đây:

a) Sắc ký thẩm thấu

Khoảng phân tử lượng được quan tâm đối với các PCDD/PCDF là từ 200 g/mol đến 500 g/mol có thể được tách khỏi các phân tử lớn hơn và các polime mà có thể gây quá tải các phương pháp làm sạch khác;

b) Sắc ký lỏng trên cột đa lớp sử dụng silicagen có hoạt tính và biến tính bề mặt khác nhau.

Các hợp chất có tính chất hoá học khác nhau so với PCDD/PCDF có thể được loại bỏ. Việc xử lý trực tiếp dịch chiết mẫu với axit sunfuric phải được tiến hành rất cẩn thận để tránh làm mất PCDD/PCDF trên các bề mặt than hoá (carboniferous);

c) Sắc ký cột hấp phụ sử dụng than hoạt tính

Các phân tử PCDD/PCDF đồng phẳng được tách khỏi các phân tử không đồng phẳng cản trở khác;

d) Sắc ký lỏng cột trên nhôm oxit có hoạt độ và độ axit/bazơ khác nhau

Các chất cản trở có sự khác nhau nhỏ về độ phân cực hoặc cấu trúc so với PCDD/PCDF có thể được loại bỏ.

7.5 Việc cô sau cùng của dịch chiết mẫu

Để đạt đủ giới hạn phát hiện, dịch chiết mẫu đã được làm sạch phải được cô đến thể tích khoảng 25 µl đến 100 µl trước khi định lượng (dù PCDD/PCDF có điểm sôi tương đối cao (> 320 °C) cơ chế chuyển pha hơi và sự hình thành các sol khí trong quá trình bay hơi dung môi có thể gây mất mát đáng kể khi thể tích cô ít hơn 10 ml). Tùy theo phương pháp được dùng, khi làm giảm thể tích dung môi, cần lưu ý những điều sau đây.

a) Máy cô quay

Mất PCDD/PCDF có thể là đáng kể khi giảm thể tích dung môi xuống nhỏ hơn 10 ml. Các biện pháp chống lại sự mất mát đó là sử dụng các điều kiện chân không có kiểm soát phù hợp với áp suất hơi và điểm sôi của dung môi, việc thêm dung môi có điểm sôi cao làm chất giữ mẫu cũng như việc sử dụng các chai lọ có hình dạng đặc biệt (như dạng chữ V).

b) Máy cô bằng dòng khí ngược

Các thể tích không được giảm xuống dưới 1 ml.

c) Dòng nitơ

Cần tránh dòng nitơ quá mạnh gây xáo trộn bề mặt dung môi. Hình dạng của chai lọ đựng cũng có ảnh hưởng nào đó đến khả năng mất mẫu. Các lọ đựng dạng chữ V hoặc các lọ có ống chèn được sử dụng khi làm giảm thể tích xuống khoảng dưới 200 μ l.

7.6 Thêm chuẩn bơm mẫu

Giai đoạn cuối cùng trước khi định lượng là thêm chất chuẩn bơm mẫu để đo hiệu suất thu hồi các chuẩn chiết. Chuẩn bơm mẫu theo Bảng 1 sẽ được thêm vào trong các điều kiện sau:

- a) Chuẩn bơm mẫu phải được thêm ngay trước khi định lượng. Các mẫu đã thêm chuẩn bơm mẫu nếu không thể phân tích ngay do những nguyên nhân về vận hành (như máy hỏng) thì phải được lưu giữ càng ngắn càng tốt và cần tránh bất kỳ sự bay hơi không kiểm soát được của dung môi;
- b) Chuẩn bơm mẫu phải được thêm vào sau khi giảm thể tích lần cuối cùng. Cần phải tránh bất kỳ việc bốc hơi trực tiếp nào. Có thể chấp nhận được sự bốc hơi chậm ở nhiệt độ phòng từ lọ đựng mẫu mở đến thể tích khoảng 25 μ l;

8 Báo cáo

Nội dung báo cáo lấy mẫu được mô tả trong TCVN 7556 – 1: 2005 và báo cáo kết quả phân tích được mô tả trong TCVN 7556 – 3 : 2005.

Phụ lục A
(tham khảo)

Các thí dụ về thực hiện các phương pháp chiết và làm sạch

chú thích: Các polyclodibenzo-p-dioxin (PCDD) và dibenzofuran (PCDF) được chiết từ môi trường mẫu bằng chiết soxhlet, chiết lỏng- lỏng hoặc tráng rửa bằng các dung môi (với bề mặt \square th \square ng lấy mẫu). Các chất cùng loại chọn lọc, đồng vị đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào các dụng cụ lấy mẫu khác nhau trước khi chiết. Dịch chiết mẫu được làm sạch bằng kỹ thuật sắc ký lỏng. Các chất cùng loại, đồng vị đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được dùng làm các chuẩn bơm mẫu và được thêm vào ngay trước khi định lượng để tính toán hiệu suất thu hồi của các chuẩn lấy mẫu và chuẩn chiết.

A.1 Phương pháp 1

A.1.1 Thiết bị, hoá chất và dụng cụ

A.1.1.1 Vật liệu lấy mẫu và làm sạch vật liệu

A.1.1.1.1 Vật liệu lấy mẫu

- a) XAD - 2, chất đồng trùng hợp polistiren divinylbenzen, kích thước hạt 0,3 mm đến 0,85 mm;
- b) Nút xốp poliuretan (poliete, loại lỗ mở, diện tích bề mặt $330 \text{ m}^2/\text{g}$, kích thước lỗ $90 \times 10^{-8} \text{ cm}$, đường kính 100 mm, bề dày 50 mm, tỉ trọng $25 \text{ kg}/\text{m}^3$ được sản xuất từ toluen - 2,4 - diisoxianat/ toluen - 2,6- diisoxianat (TDI) và polioxipropilen triol;
- c) Cái lọc sợi thuỷ tinh, kiểu AE¹), đường kính 142 mm.

A.1.1.1.2 Làm sạch XAD -2

350 ml XAD -2 được cho vào bao đựng 60 mm \times 180 mm và được làm sạch trong bộ chiết soxhlet dung tích 700 ml, đầu tiên bằng metanol (8 h) tiếp theo bằng axetonitrin (8 h) và diethylene glycol (8 h). Sau đó chất hấp phụ được làm khô ngoài không khí trong tủ hút 48 h và sau đó trong tủ sấy ở 35 °C ít nhất 8 h. Chất hấp phụ được lưu giữ trong chai thuỷ tinh borosilicat có nắp đậy polipropilen.

A.1.1.1.3 Làm sạch các nút xốp poliuretan (PUF)

Tám nút mới được cho vào bộ chiết soxhlet 2000 ml, chú ý tránh để bị biến dạng quá nhiều. Chúng được làm sạch bằng 2500 ml các dung môi sau đây (xem A.1.1.3): toluen (24 h), axeton (24 h) và toluen (8 h). Sau khi chiết, các nút được ép nhẹ bằng tay để đuổi dung môi còn nằm lại (làm trong tủ hút) , sử dụng găng tay bền với dung môi. Các nút còn ẩm được đưa vào bình hút ẩm có đường kính 300 mm đặt trong tủ sấy. Chúng được làm khô ở 60 °C dưới chân không (80 kPa) trong 8 h. Sau đó mỗi chiếc nút được gói trong giấy nhôm và bảo quản trong bao nhựa. Không lưu giữ quá 2 tháng.

A.1.1.1.4 Làm sạch các lọc sợi thủy tinh

Nung nóng 20 cái lọc sợi thủy tinh trong một lò nung nhỏ ở 450 °C trong 8 h. Sau đó gói bọc những cái lọc này trong giấy nhôm.

A.1.1.2 Dụng cụ phòng thử nghiệm**A.1.1.2.1 Dụng cụ thủy tinh**

- a) Bình cầu đáy tròn, 500 ml và 1000 ml , kích thước cổ nối 24/29;
- b) Bình cầu đáy tròn, 100 ml, với ống li tâm dung tích 5ml gắn liền với đáy bình, kích thước cổ nối 24/29 (xem Hình A.1);
- c) Pipet pastơ, dài 150 mm và 230 mm;
- d) Phễu chiết có khoá thủy tinh và nút thủy tinh, 500 ml, 1000 ml và 2000 ml;
- e) Chai thủy tinh borosilicat, 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml và 2000 ml có nắp vặn polipropilen;
- f) Đĩa sứ, đường kính 180 mm và 250 mm;
- g) Ống nghiệm quay li tâm, đáy thon nhọn, 10 ml;
- h) Cốc có mỏ, 50ml, 100 ml, 250 ml, 400 ml và 500 ml;
- i) Ống đong, 100 ml, 1000 ml, lần lượt chính xác đến $\pm 0,75$ ml và ± 5 ml ở 20 °C;
- j) Bình hút ẩm, đường kính 300 mm, nắp đậy có bọc ngoài (không dùng mỡ bôi trơn).

A.1.1.2.2 Thiết bị dùng để chiết soxhlet

- a) Máy soxhlet, 200 ml hoặc 500 ml, cổ nối 60/48, dài 25 cm, cổ nối 34/35;
- b) Máy soxhlet, 2000 ml với cổ nối 34/35;
- c) Ống sinh hàn bóng, dài 25 cm, cổ nối 34/35;
- d) Ống giấy soxhlet, xenlulozơ, đường kính 28 mm, dài 80 mm²⁾. Ống giấy soxhlet, xenlulozơ, đường kính 53 mm, dài 145 mm hoặc đường kính 60 mm, dài 180 mm³⁾;
- e) Ống nối ổ/nón, kích thước nối 34/35 vào 60/48;
- f) Ống nối ổ/nón, kích thước nối 34/35 vào 50/42;
- g) Giấy xốp poliuretan, dày 3,5 cm, 21 cm × 21 cm để cách nhiệt bộ chiết soxhlet.

¹⁾ Cái lọc kiểu AE, số 64878, là tên thương mại của một sản phẩm do Gelman, Mỹ, cung cấp. Tên này được đưa ra chỉ để tham khảo, có thể sử dụng các sản phẩm tương đương nếu chúng có thể cho kết quả tương tự.

²⁾ Ống giấy soxhlet (bao đựng), xenlulozơ là tên gọi thương mại của sản phẩm được cung cấp bởi Schleicher & Schull, Đức

³⁾ Ống giấy soxhlet, xenlulozơ là tên gọi thương mại của sản phẩm được cung cấp bởi Munktell, USA. Có thể dùng loại tương tự nếu chúng cho kết quả tương đương.

A.1.1.2.2.1 Làm sạch ống giấy soxhlet

Từ hai đến tám ống giấy soxhlet được chiết trong bộ chiết soxhlet 2000 ml bằng toluen trong 8 h. Sau đó làm khô các ống giấy này trong tủ hút và gói vào trong giấy nhôm.

A.1.1.2.3 Làm sạch dụng cụ thuỷ tinh

Tất cả dụng cụ thuỷ tinh được ngâm 24 h trong dung dịch 2,5 % chất tẩy rửa, tráng 10 lần bằng nước máy và hai lần bằng nước khử ion từ hệ thống Millipore MilliQ plus ⁴⁾. Để khô dụng cụ thuỷ tinh ngoài không khí sau đó làm nóng đến 480 °C trong lò trong 6 h để loại bỏ vết chất hữu cơ còn lại. Tráng rửa dụng cụ dùng một lần như pipet pastơ bằng dung môi sẽ dùng sau đó.

A.1.1.3 Các hoá chất, dung môi và chất hấp phụ

Dùng hexan, diclometan, xiclohexan, metanol và toluen loại tinh khiết dùng trong phân tích thuốc trừ sâu (pesticide grade) và benzen tinh khiết phân tích. Làm khan natri sunfat ở 600 °C trong 8 h và bảo quản trong chai ban đầu.

Các hoá chất và dung môi khác dùng loại tinh khiết phân tích (kali hidroxit, axit sunfuric, n-tetrađecan, azobenzen ⁵⁾, metylazobenzen ⁶⁾

Các chất hấp phụ được sử dụng: nhôm oxit, bazơ, hoạt độ I ⁷⁾, silica (silic dioxit) loại 0,063 mm đến 0,20 mm; than hoạt tính cỡ 0,04 mm đến 0,15 mm ⁸⁾. 50 g bông vải (tinh khiết hoá học) được chiết soxhlet qua đêm với 600 ml diclometan và làm khô trong chân không. Quá trình được lặp lại với 600 ml hexan. Sấy nóng cái lọc sợi thuỷ tinh¹⁾ ở 450 °C trong 8 h.

A.1.1.4 Xử lý sơ bộ các chất hấp phụ

A.1.1.4.1 Xử lý sơ bộ silica (silic dioxit)

Để đảm bảo giá trị mẫu trắng đủ thấp, chất hấp phụ được chiết soxhlet với toluen 8 h. Hoạt hoá trong tủ sấy ở 130 °C trong 8 h bằng cách đặt 400 g silica trên các đĩa sứ (đường kính 150 mm). Sau đó silica được lưu giữ trong các chai thuỷ tinh có nắp vặn dán bằng PTFE kín không khí. Thời gian lưu giữ tối đa khoảng 4 tuần.

⁴⁾ Hệ thống Millipore Milli Q plus là tên gọi của sản phẩm được cung cấp bởi Millipore GmbH - Waters Chromatographic, Đức. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

⁵⁾ Azobenzen No A 565 là tên gọi thương mại của sản phẩm được cung cấp bởi Tokyo Kasei Kogyo Ltd, Nhật. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

⁶⁾ Metylazobenzen No P 142 là tên gọi thương mại của sản phẩm được cung cấp bởi Tokyo Kasei Kogyo Ltd, Nhật. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

⁷⁾ Nhôm oxit bazơ, hoạt độ I, No 02072 là tên gọi thương mại của sản phẩm được cung cấp bởi ICN, Đức. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

⁸⁾ Than hoạt tính, loại Ax 21 là tên gọi thương mại của sản phẩm được cung cấp bởi Anderson Development Comp, Mỹ. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

A.1.1.4.2 Chuẩn bị silica tẩm kali hidroxit

Hoà tan 140 g kali hidroxit trong 600 ml metanol trong một bình cầu đáy tròn 2 l, thêm 250 g silica chưa xử lý. Hỗn hợp được đồng nhất hoá trong 90 min ở 55 °C bằng máy cô quay. Sau đó, hỗn hợp được đổ vào trong cột thuỷ tinh (dài 90 cm, đường kính trong 40 mm) có lớp thuỷ tinh xốp ở đáy. Để chất hấp phụ chảy hết nước rồi rửa với 500 ml metanol, tiếp theo là 500 ml diclometan. Chất hấp phụ được làm khô qua đêm trong tủ hút. Sau đó, nó được chuyển lên đĩa sứ và hoạt hoá bằng cách nâng nhiệt độ dần dần từ 50 °C đến 130 °C trong vòng 8 h. Sau khi giữ ở nhiệt độ 130 °C qua đêm, chất hấp phụ được bảo quản trong chai thuỷ tinh (thời gian lưu giữ tối đa khoảng 4 tuần).

A.1.1.4.3 Chuẩn bị silica (silic dioxit) tẩm axit sunfuric

Silica đã hoạt hoá được trộn với axit sunfuric (H₂SO₄) theo tỉ lệ khối lượng 3 : 2 bằng cách cho 60 g silica vào một chai thuỷ tinh nhỏ chứa axit sunfuric, lắc khoảng 30 min để được một hỗn hợp đồng đều. Vật liệu đã xử lý có thể được lưu giữ khoảng 3 tuần.

A.1.1.4.4 Kiểm tra hoạt độ của chất hấp phụ

Để đảm bảo là các chất hấp phụ được sử dụng có độ hoạt động đúng, tiến hành phép thử sau khi chuẩn bị. Một cột thuỷ tinh đường kính trong 15 mm, dài 150 mm, có nút bông ở đáy được nhồi khô chất hấp phụ đến chiều dài 10 cm và phủ lên trên một lớp natri sunfat 3 mm. Đưa 10 ml ete dầu hoả/benzen (4 : 1 theo thể tích) chứa 4 mg azobenzen (AB) và 4 mg metylazobenzen (MAB) vào phần trên cột (5 đến 6 phần) và được rửa giải bằng 20 ml cùng dung môi này. Hoạt độ là đúng khi khoảng cách rửa giải đo từ mặt trên của lớp chất hấp phụ là như sau: với nhôm oxit, là 6 mm (cho AB), 29 mm ± 1,5 mm (cho MAB), với silica là 7 mm (AB), là 44 mm ± 2 mm (cho MAB).

A.1.1.5 Thiết bị để làm giảm thể tích dung môi

- Máy cô quay có điều khiển áp suất tự động. Thiết bị này được sử dụng để giảm thể tích đến 10 ml;
- Bộ bốc hơi nhiều nhánh như minh hoạ ở hình A.1 có vòi nối có đai PTFE cỡ 12,5/28 và các nút nối vắn có gioăng phủ PTFE. Ống thuỷ tinh có chóp (dài 230 mm, đường kính ngoài 6 mm) có ổ nối nhanh 6,35 mm vào 1,5 mm với các vòng đệm PTFE được sử dụng để nối với ống PTFE dẫn dòng nitơ. Chậu cách thuỷ có máy điều nhiệt với độ ổn định nhiệt độ ± 0,1 °C được sử dụng. Thiết bị này là thích hợp để cô dung môi từ 5 ml đến còn 0,5 ml hoặc đến gần khô;
- Hệ thống bốc hơi dung môi Turbovap 500⁹⁾ để giảm thể tích từ 200 ml đến 0,5 ml;
- Nguồn cung cấp N₂ có ống than hoạt tính để loại các tạp chất khỏi khí, một van kim và một ống thép không rỉ 1,59 mm để giảm các thể tích từ 200 µl đến 25 µl.

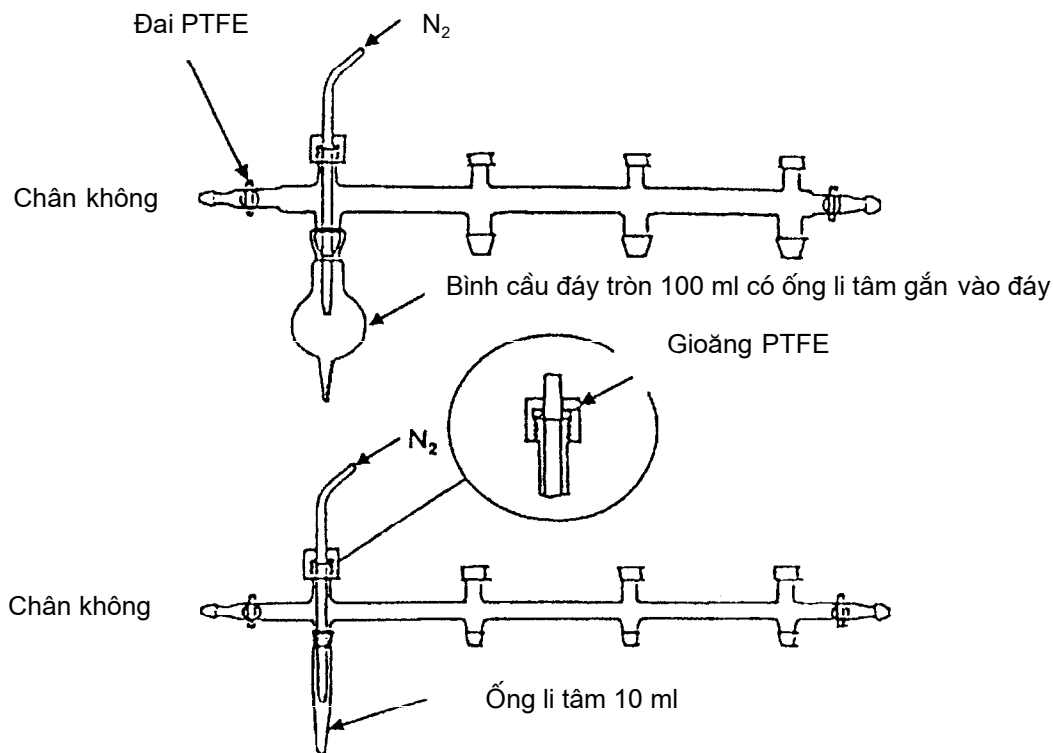
⁹⁾ Turbovap 500 là tên gọi thương mại của sản phẩm được cung cấp bởi Zymark GmbH, Đức. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

A.1.1.6 Thiết bị khác

- a) Tủ sấy, 50 °C - 300 °C với sai số ± 3 °C;
- b) Cân, 0 g - 160 g với sai số $\pm 0,001$ g;
- c) Cân, 0 g - 1200 g với sai số $\pm 0,1$ g;
- d) Millipore, milli Q plus ⁴⁾, hệ thống làm sạch nước;
- e) Lò để khử tạp chất dụng cụ thủy tinh bằng nhiệt, ở ít nhất đạt 500 °C, độ chính xác ± 10 °C;
- f) Bơm chân không màng, bền với dung môi với màng PTFE, tốc độ 4 m³/h đến 8 m³/h, chân không cuối 8 kPa ở tốc độ 8 m³/h; 1,5 kPa ở tốc độ 4 m³/h;
- g) Găng tay bền với dung môi.

A.1.1.7 Các lọ nhỏ đựng dung dịch chiết mẫu

- a) Lọ nhỏ đựng mẫu, 1,5 ml có ống chèn (insert) 100 μ l và có nắp vặn với tấm đệm bao PTFE;
- b) Lọ nhỏ đựng mẫu, 4 ml có nắp vặn với tấm đệm bao PTFE;
- c) Lọ nhỏ đựng mẫu, 8 ml có nắp vặn với tấm đệm bao PTFE;



Hình A.1 – Bộ bốc hơi nhiều nhánh cho những thể tích dung môi nhỏ

A.1.2 Xử lý mẫu sơ bộ và chiết

A.1.2.1 Xử lý thiết bị lấy mẫu sau lấy mẫu

Bên ngoài thiết bị lấy mẫu (thường là giá đỡ cái lọc, ống chất hấp phụ, các đoạn ống nối, sinh hàn và bình hứng chất ngưng) được làm sạch bằng một mảnh vải bông sạch tẩm axeton. Cái lọc và ống hấp phụ được tháo rời và gói vào trong giấy nhôm. Nếu chất hấp phụ (XAD-2 và xốp poliuretán) bị ẩm, thì để khô qua đêm trong tủ hút ở nhiệt độ phòng. Trong trường hợp hàm lượng nước của XAD-2 cao, có thể làm khô trong tủ sấy ở 40 °C đến 45 °C. Tất cả các bề mặt trong của thiết bị có tiếp xúc với khí ống khói phải được tráng rửa bằng axeton, sau đó bằng toluen. Toluene sẽ được sử dụng để chiết tiếp sau này.

A.1.2.2 Chiết mẫu

Dung dịch chuẩn chiết gồm một bộ các chất cùng loại thế clo - 2, 3, 7, 8 đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được cho lên bề mặt cái lọc, vào chất lỏng ngưng và chất hấp phụ theo tỷ lệ tương ứng với sự phân bố quan sát được trước đây của PCDD/PCDF trong các môi trường này.

Thêm 50 ml toluen vào nước có chứa axeton đã sử dụng để tráng rửa thiết bị rồi chuyển hỗn hợp vào bình cầu đáy tròn. Thể tích của hỗn hợp toluen/axeton được cô còn khoảng 50 ml và chuyển sang bình cầu đáy tròn.

Bề mặt cái lọc được làm ướt bằng 1 ml HCl đặc và làm khô ở nhiệt độ phòng. Cái lọc được chiết bằng toluen 24 h trong bộ chiết soxhlet 200 ml được cách nhiệt bằng tờ xốp poliuretán để giữ nhiệt độ của dung môi chiết trên 80 °C.

Chất hấp phụ XAD-2 được chuyển vào ống giấy soxhlet 53 mm x 145 mm và được chiết bằng diethylene trong 8 h. Sau đó thêm khoảng 20 ml đến 30 ml toluen, và dịch chiết được cô đến khi gần hết diethylene.

Hai nút PUF được chiết bằng toluen 8 h trong bộ chiết soxhlet 500 ml.

Chất lỏng ngưng được chuyển vào phễu chiết. Sau đó chất lỏng ngưng được chiết với toluen 4 lần, mỗi lần 3 min, sử dụng thể tích dung môi như sau (xem Bảng A.1).

Bảng A.1 - Tỷ lệ giữa thể tích chất lỏng ngưng và dung môi chiết

Thể tích chất lỏng ngưng, ml	Thể tích dung môi, ml
< 500	4 x 10
500 đến 2000	4 x 20
> 2000	4 x 50

Các dịch chiết toluen được thu vào bình cầu đáy tròn cùng hỗn hợp toluen/axeton và natri sunfat khan được thêm vào cho đến khi nước được hấp phụ hết (natri sunfat không còn bị vón cục lại). Toàn bộ

TCVN 7556–2 : 2005

dịch chiết toluen (dịch chiết cái lọc, chất lỏng ngưng, chất hấp phụ) được thu vào bình cầu đáy tròn 500 ml và được làm giảm thể tích đến khoảng 40 ml bằng máy cô quay (nhiệt độ bình cách thuỷ 45 °C, dưới áp suất 7,7 kPa). Dịch chiết sau đó được chuyển vào bình cầu đáy tròn 100 ml có hàn ống nghiệm li tâm ở đáy, thêm 50 µl tetradecan và mẫu được cho bốc hơi tới gần khô (nhiệt độ nồi cách thuỷ 37 °C, áp suất 10 kPa) bằng sử dụng hệ thống bốc hơi nhiều nhánh. Sau đó mẫu được hoà tan vào 20 ml diclometan/xiclohexan (1 : 1, theo thể tích) và chuẩn bị cho việc làm sạch mẫu tiếp theo.

A.1.3 Làm sạch mẫu

A.1.3.1 Làm sạch bước đầu

A.1.3.1.1 Thiết bị sắc ký

a) Cột sắc ký I

Sử dụng cột thuỷ tinh đường kính trong 45 mm và dài 100 cm. Ở đầu ra của cột được lắp với một mao quản thuỷ tinh có đường kính trong 3 mm và khớp nối cầu 13/2. Một đĩa thuỷ tinh có những lỗ nhỏ đóng vai trò như là giá đỡ ở đáy của cột. Đỉnh của cột có hình hơi thuôn cho phép lắp một nút PTFE, nút này được giữ chắc bằng kẹp. Một mao quản bằng thép không rỉ được xuyên qua nút để dẫn N₂ tạo áp suất. Đĩa thuỷ tinh được phủ bằng cái lọc sợi thuỷ tinh và cột được nhồi các chất như sau (từ đáy lên đỉnh) 2 cm natri sunfat, 30 g silica, 30 g silica tẩm kali hidroxit, 4 cm natri sunfat.

b) Cột sắc ký II

Một nút PTFE có mao quản thép không rỉ được lắp vào một đầu của ống thuỷ tinh có đường kính trong 21 mm, đường kính ngoài 30 mm và chiều dài 250 mm mà hai đầu được làm nhẵn bằng ngọn lửa. Đặt 4 cái lọc sợi thuỷ tinh lên nút, và cột được nạp với 12,5 cm silica tẩm kali hidroxit, tiếp theo là silica thường cho đến khi còn 1 cm cách đỉnh cột. Đặt 4 cái lọc sợi thuỷ tinh lên đỉnh, và cột được đậy bằng một nút tương tự.

c) Cột sắc ký III

200 mg than hoạt tính được làm khô ở 105 °C qua đêm, được chuyển vào một cốc 100 ml và chuyển thành dạng hỗn dịch (lơ lửng) trong 20 ml diclometan. Các hạt nhỏ nhất nổi trên bề mặt được gạn sang một cốc 50 ml và làm như vậy cho đến khi thu được 50 mg (trọng lượng khô). 600 mg của cái lọc sợi thuỷ tinh cắt thành những miếng nhỏ, được đồng nhất hoá trong 60 ml diclometan trong 30 s trong một cốc 100 ml sử dụng một máy Ultraturrax¹⁰⁾. 50 mg than hoạt tính được thêm vào và hỗn hợp được trộn bằng tay. Đặt 15 đến 20 cái lọc sợi thuỷ tinh vào đáy một cột thuỷ tinh (đường kính trong 9 mm, dài 8 cm) được đậy bằng nút PTFE có mao quản thép không rỉ. Một bơm hút vòi nước được nối vào mao

¹⁰⁾ Ultraturrax là tên gọi thương mại gọi thương mại của sản phẩm được cung cấp bởi Junke và Kunkel Đức (đây là một kiểu máy lắc siêu âm). Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

quản thép và hỗn hợp than hoạt tính/sợi thủy tinh được đổ vào cột. Thể tích trống còn lại được nạp đầy với khoảng 20 cái lọc sợi thủy tinh, và đây nút lồi vào. Sau đó, cột được rửa bằng 200 ml diclometan và tiếp theo bằng 100 ml toluen.

A.1.3.1.2 Làm sạch bằng hệ thống ba cột

Cả ba cột sắc ký và bình dung môi được nối với nhau bằng ba van bốn chiều Hamilton No 86781 và No 86779¹¹⁾ và bằng các ống PTFE đường kính trong 0,8 mm như minh hoạ ở Hình A.2.

N₂ được làm sạch bằng lọc than hoạt tính được sử dụng như nguồn áp suất. Toàn bộ hệ thống được làm sạch bằng các dung môi sau: cột sắc ký III (hướng ngược chiều của dòng): 100 ml metanol và sau đó 100 ml toluen; cột sắc ký III tiếp theo đó là cột sắc ký II (ngược dòng): 100 ml xiclohexan/diclometan (1 : 1, theo thể tích); cột sắc ký II nối tiếp theo đó là cột sắc ký I (xuôi dòng) : 100 ml xiclohexan/diclometan (1 : 1, v/v).

Dịch chiết mẫu được đưa lên lớp natri sunfat ở đỉnh cột sắc ký I và thể tích trống được đổ đầy bằng 650 ml diclometan/xiclohexan (1 : 1, v/v). Mẫu được đi qua cột sắc ký I và II và được rửa giải vào trong cột sắc ký III. Các thuốc trừ dịch hại (pesticide), các policlobiphenyl (PCB) thế mono - và diocto, cũng như các chất không mong muốn của mẫu được loại khỏi cột sắc ký III bằng 75 ml xiclohexan/diclometan (1 : 1, v/v) tiếp theo bằng diclometan/metanol/benzen (75 : 20 : 5, v/v). Các PCDD/PCDF được rửa giải bằng 40 ml toluen theo chiều ngược dòng. Dịch chiết mẫu được chuyển vào bình cầu đáy tròn 50 ml có hàn một ống li tâm ở đáy, thêm vài giọt tetradecan làm chất giữ và cho bốc hơi dung môi đến khô sử dụng chân không nhẹ và dòng khí nitơ nhẹ. Cặn còn lại được hoà tan vào 1 ml hexan.

Cột sắc ký III có thể sử dụng lại sau khi cho qua cột này từng phần 100 ml toluen, metanol và toluen theo chiều ngược dòng.

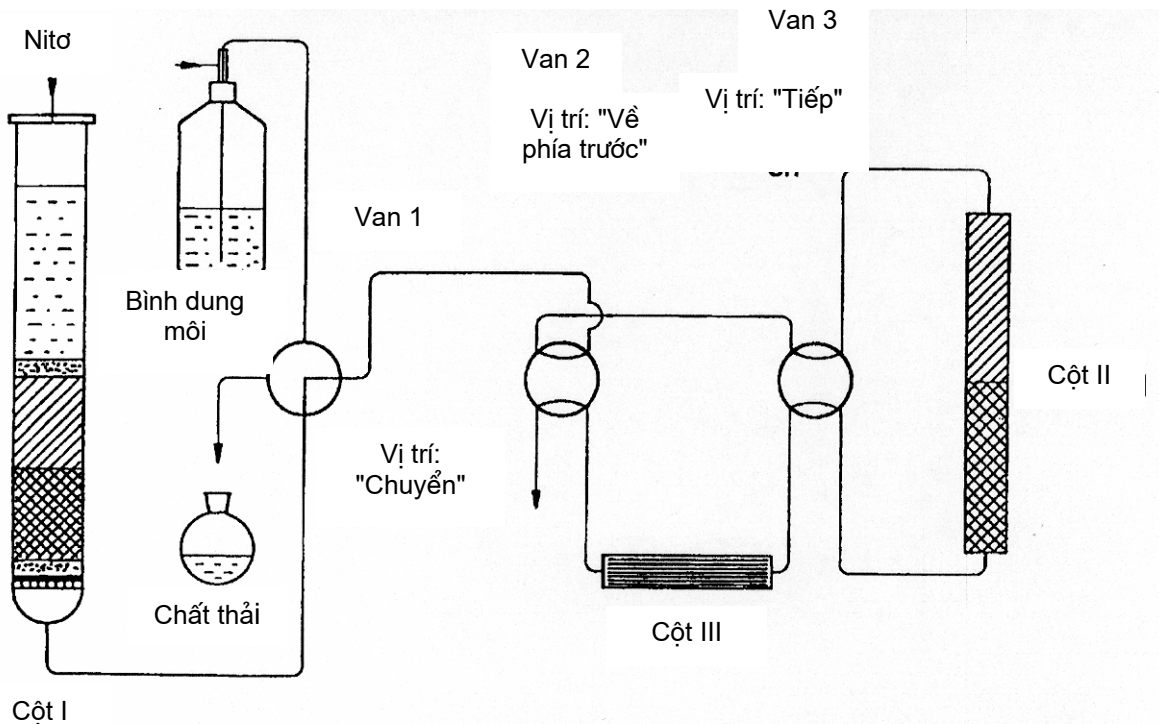
A.1.3.2 Làm sạch sau cùng

Hai pipet pastơ (đường kính trong 6 mm) mỗi pipet đều được nhồi một nút bông nhỏ đã được làm sạch trước (xem A.1.1.3) ở đáy, rồi nạp vào một lớp 4 cm silica thứ nhất tấm axit sunfuric được đặt trên lớp nhôm oxit của pipet thứ hai. Cả hai cột được rửa đồng thời bằng 10 ml hexan. Mẫu đã hoà tan được đưa lên cột thứ nhất và phân đoạn PCDD/PCDF được rửa giải xuống lớp nhôm oxit bằng 5 ml hexan. Pipet thứ hai được rửa bằng 5 ml hexan/diclometan (98 : 2, v/v) và các PCDD/PCDF được rửa giải bằng 10 ml hexan/diclometan (50/50, v/v). Giảm thể tích mẫu còn khoảng 100 µl và mẫu được chuyển vào lọ đựng mẫu có đáy thót hình nón.

¹¹⁾ Hamilton No 86781 và No 86779 là tên gọi thương mại của sản phẩm được cung cấp bởi Hamilton A, G, Thụy sĩ. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

A.1.4 Thêm chuẩn bơm mẫu

Các chất cùng loại đồng vị đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ được thêm vào để kiểm tra hiệu suất thu hồi. Thử tích mẫu sau đó được cô đặc đến thể tích cuối cùng khoảng 5 μl bằng cách mở nút lọ ở nhiệt độ phòng trong một khoảng thời gian cần thiết. Có thể thay cách này bằng dùng một dòng nitơ nhẹ để đuổi dung môi nhưng bề mặt dung môi không được xáo trộn và phải dùng các lọ có ống chèn hình nón. Mẫu đã sẵn sàng để định lượng.



Hình A.2 - Thiết lập hệ thống làm sạch ba cột sắc kí

A.2 Phương pháp 2

A.2.1 Thiết bị, hóa chất, dụng cụ

A.2.1.1 Xốp poliuretan (PUF), dung môi, thiết bị

A.2.1.1.1 PUF

Dùng xốp PU - TDI là một polieste tỷ trọng khoảng 33 g/l và có độ xốp tương đương với 0,02 kPa. Sau quá trình làm sạch bằng cách chiết, các nút PUF được bảo quản ở chỗ tối trong các chai nâu rộng miệng, vì tất cả những thành phần tan, bao gồm cả các chất ổn định, đã được chiết. Các PUF đã được làm sạch không được để quá 2 tháng.

Các nút PUF được cắt từ các phiến xốp PU (dày 50 mm hoặc 100 mm) thành những hình trụ đáy 55 mm x 50 mm hoặc 100 mm x 100 mm.

Chiết soxhlet các nút trong 2 h đến 3 h bằng metanol, diclometan, toluen và axeton theo thứ tự đã cho. Sau khi ép hết axeton, trái chúng trên giấy nhôm và làm khô trong chân không ở 40 °C qua đêm. Không được làm biến dạng các nút này trong quá trình bảo quản.

A.2.1.1.2 Dung môi, hóa chất

Để làm sạch các bộ phận của hệ thống lấy mẫu và tráng rửa nó sau khi lấy mẫu, phải dùng các dung môi diclometan, toluen, metanol, và axeton loại siêu sạch.

Các dung môi hấp thụ hay dùng trong các bình hấp thụ (impinger) hay bình xục khí là metoxietanol và etoxietanol phải là loại siêu sạch. Cả hai dung môi này là những ete được coi là những chất gây quái thai.

Các hóa chất được sử dụng và các dung môi được đề cập đến ở trên có độ tinh khiết phân tích vết.

A.2.1.1.3 Thiết bị

Các thiết bị được sử dụng là:

- a) Bộ chiết soxhlet, bình chứa mẫu đường kính đến 100 mm cao 110 mm (cho các xốp PUF 100 mm x 100 mm);
- b) Bộ chiết quay Ludwig¹²⁾ dùng cho các dung môi có tỉ trọng < 1, máy cất tự động (cột đĩa-rây) (xem ở dưới) và cột dùng cho chiết nóng (chiều dài ống trong 100 mm, đường kính 20 mm, có vỏ bao đốt nóng và các khớp nối thủy tinh 14,5 ở mỗi đầu, được đổ đầy khoảng 25 mm natri sunfat khan tương ứng khoảng 7,5 g).

A.2.1.2 Chuẩn bị mẫu

Thường thì toàn bộ dịch chiết từ tất cả các bộ phận được chuẩn bị để làm sạch.

A.2.1.2.1 Đầu lấy mẫu và sinh hàn

Sinh hàn và đầu lấy mẫu kể cả mũi lấy mẫu được tráng rửa bằng diclometan, toluen, metanol, axeton (mỗi lần khoảng 25 ml đến 50 ml) theo thứ tự đã cho. Sinh hàn được đun sôi hồi lưu với toluen trong 1 h. Dịch ngưng cùng với các dung môi (để tráng rửa và đun hồi lưu) được chuyển thẳng vào một bộ chiết quay Ludwig, thêm vài ml HCl và các chuẩn đánh dấu ¹³C₁₂. Việc chiết kiệt bằng hexan được bắt đầu sau vài giờ để có sự cân bằng khuếch tán của các chuẩn đánh dấu ¹³C₁₂, và tiếp tục chiết trong 24 h.

Dịch chiết hexan được lọc qua cột natri sunfat khan, cột được tráng bằng hexan và dịch chiết này được cô đặc trong máy cất tự động đến khoảng 10 ml. Dịch cô này được đem làm sạch.

¹²⁾ Máy quay đục lỗ ludwig là tên gọi thương mại sản phẩm được cung cấp bởi Normg, Đức. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

TCVN 7556–2 : 2005

A.2.1.2.2 Các nút PUF

Dùng kẹp lấy các nút PUF ra từ các ống hấp phụ và đặt vào trong bộ chiết soxhlet đặc biệt (có trang bị phễu chiết Dean – Stark) có lối ra ở đáy để dung môi chảy trở lại, và một chỗ phình lớn ở phần trên của ống hút để ngăn sự sục trở lại.

Các nút PUF được axit hóa bằng 1 ml HCl đặc và được làm khô ở trong tủ hút trước khi chiết, để đảm bảo giải hấp tốt các PCDD / PCDF. Việc chiết được thực hiện trong 24 h với toluen mà một phần đã được dùng để tráng rửa các ống hấp phụ. Dịch chiết được làm khô qua cột Na_2SO_4 khan (xem A.2.1.1.3). Cột được lắp vỏ bao nước nóng và các cặn rắn sau đó được chiết ở 85°C bằng toluen.

Các dịch chiết sau đó được cô trong máy cất tự động có kiểm soát chân không ở 80°C và khoảng 30 kPa đến 40 kPa (cách thủy).

A.2.1.2.3 Bình hấp thụ (impinger)

Các chất trong bình hấp thụ/bình xục (metoxi hoặc etoxietanol, nước và các hạt) được chuyển vào bình cất. Các bình hấp thụ/bình xục được tráng bằng 4 dung dịch axeton, toluen, diclometal và metanol theo thứ tự đã cho. Các dung môi được đũa đến còn một vài ml dưới áp suất giảm (khoảng 80°C và 10 kPa) trong máy cất tự động. Thêm 1 ml HCL đặc vào phần cô còn lại, cặn được làm khô ở nhiệt độ phòng và được chiết như đã mô tả ở trên (xem các phân mục ở trên).

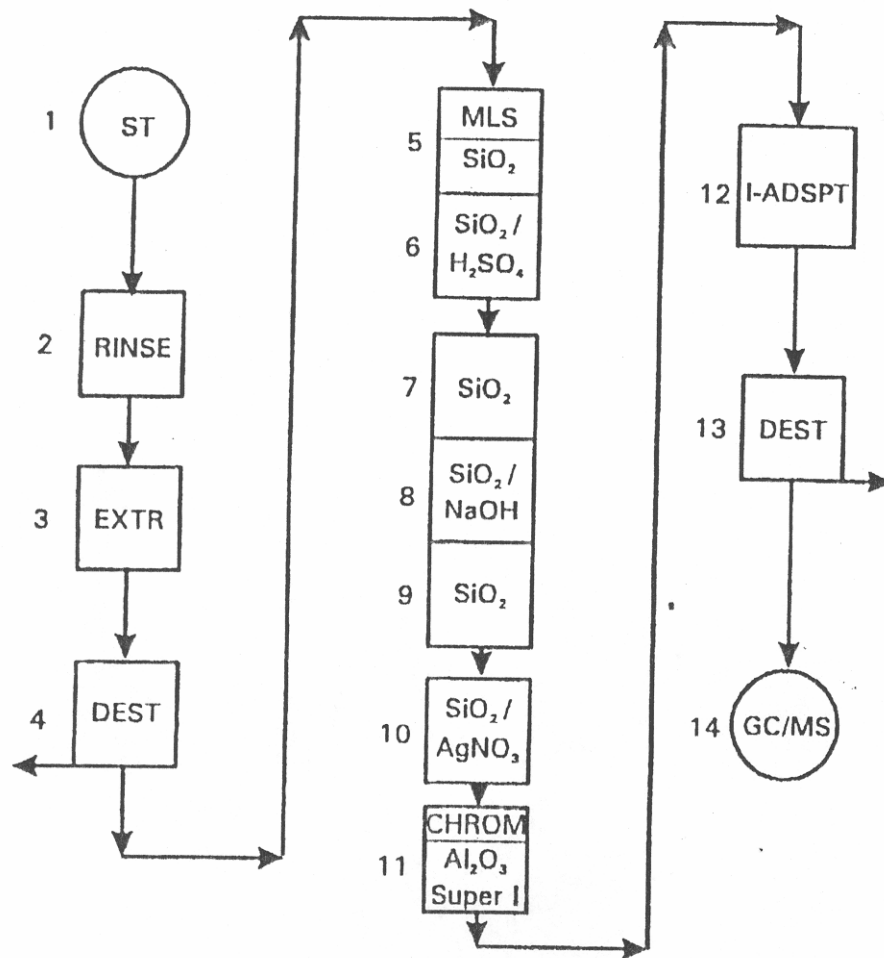
Một cách khác là chuyển các chất trong các bình hấp thụ/bình xục vào máy chiết quay Ludwig pha loãng với nước cất (tỉ lệ giữa các chất trong bình và nước là 1 : 5) và thêm 5 ml HCl đặc. Dung dịch axit hóa đã pha loãng sau đó được chiết với hexan trong 24 h và dịch chiết hexan được làm khô bằng cách lọc qua Na_2SO_4 khan và cô trong máy cất tự động. Nếu lấy mẫu bồ hóng thì có thể sử dụng kĩ thuật rửa giải nóng trên cột nạp natri sunfat.

Nếu các ngăn của hệ thống lấy mẫu cần được phân tích như một khối, như trong trường hợp giám sát sự phát thải, thì tất cả các dịch chiết được hợp nhất trước khi được lọc qua natri sunfat như mô tả ở trên, và sau đó được làm giảm thể tích (A.2.1.2.1).

A.2.2 Làm sạch

A.2.2.1 Làm sạch đa cột

Hình A.3 cho sơ đồ quy trình làm sạch được sử dụng.



1	ST	Hệ thống lấy mẫu
2 đến 4		Xử lý mẫu
	RINSE	Tráng rửa thiết bị lấy mẫu
	EXTR	Chiết
	DEST	Giảm thể tích dung môi
5 đến 11		Làm sạch mẫu
	MLS	Cột đa lớp
	CHROM	Sắc kí
12	I- ADSPT	Làm sạch ngược
13	DEST	Giảm thể tích dung môi
14	GC/MS	Chất cô để xác định bằng SKK/PK

Hình A.3 - Sơ đồ quy trình làm sạch

A.2.2.2 Làm sạch ngược, than hoạt tính/sợi thủy tinh

Nếu còn các chất cản trở (ví dụ khi lấy mẫu trong thử nghiệm ngọn lửa cháy không hoàn toàn) sau khi làm sạch đa cột, thì việc làm sạch “ngược” trên cột than hoạt tính/sợi thủy tinh là sự lựa chọn tốt nhất.

Sau đây là phương pháp chuẩn bị hỗn hợp than hoạt tính/sợi thủy tinh:

TCVN 7556–2 : 2005

Một cái lọc sợi thủy tinh (khoảng 600 mg loại MN 85/90 BF, đường kính 9 cm¹³⁾ được cắt thành những miếng nhỏ và cho vào một bình nón với 300 ml diclometan. Cái lọc được xé thành những sợi siêu mịn trong 60 s bằng thanh phân tán Ultraturrax ¹⁴⁾ kiểu 18 –10, với tốc độ 20 000 vòng/mn. Thêm 60 mg than hoạt tính¹¹⁾ và phân tán thêm 30 s nữa để được một khối phân tán đồng đều màu hơi xám. Hỗn hợp than hoạt tính/sợi thủy tinh này được đổ vào một ống lọc thủy tinh (dài 30 mm, đường kính 13 mm, một tấm thủy tinh xếp thô, các đầu nối thủy tinh và vỏ bao làm nóng) và dung môi được hút nhẹ ra. Một nắp thủy tinh có tấm thủy tinh xếp, đầu nối và đai PTFE được thêm vào, như vậy than hoạt tính/sợi thủy tinh được đặt giữa hai tấm thủy tinh xếp.

Mẫu được hấp phụ từ dung dịch hexan hoặc diclometan, các tạp chất được rửa loại đi bằng hỗn hợp dung môi diclometan/metanol/benzen (75 : 20 : 5, v/v) và PCDD/PCDF được giải hấp bằng quay ngược cột 180 ° và rửa giải bằng toluen theo chiều ngược lại. Cột sau đó được làm sạch lại để dùng cho lần phân tích sau bằng cách cho toluen chảy qua dưới điều kiện đun nóng đến khoảng 85 °C và hoạt hóa lại cột bằng hỗn hợp dung môi ba thành phần. Nếu lượng các chất cản trở lớn thì có thể dùng lượng chất hấp phụ nhiều gấp hai ba lần.

Để tiếp tục làm sạch có thể tách phân đoạn bằng sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC) trong những trường hợp đặc biệt, thí dụ như khi có mặt một số hợp chất chứa brom.

A.3 Phương pháp 3

(Chỉ mô tả phương pháp làm sạch mẫu)

A.3.1 Thiết bị, hóa chất, dụng cụ

Than hoạt tính Carbosphere¹⁾ 80 đến 100 mesh có diện tích bề mặt 1000 m²/g được đun hồi lưu trong toluen ba tuần lễ. Nhôm oxit bazơ, hoạt độ I⁽⁷⁾ được sấy ở 200 °C trong 16 h trước khi sử dụng. Tất cả các dung môi và thuốc thử khác là loại có độ tinh khiết phân tích và được dùng không cần tinh chế thêm.

A.3.2 Chiết và làm sạch mẫu

Thêm 100 μl hỗn hợp chứa các chất cùng loại PCDD/PCDF đánh dấu ¹³C₁₂ (chuẩn chiết) vào dụng cụ lấy mẫu chủ yếu của hệ thống lấy mẫu trước khi chiết. Trước khi bắt đầu làm sạch, dung môi (toluen) được thay bằng diclometan (DCM). Cô dịch chiết cẩn thận đến khi còn khoảng 1 ml (không để đến khô)

¹³⁾ Cái lọc sợi thủy tinh, kiểu MN 85/90 BF là tên gọi thương mại của sản phẩm được cung cấp bởi Macherey và Nagel, Đức. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

¹⁴⁾ Thanh phân tán Ultraturrax, kiểu 18 - 10, 20.000 vòng /mn là tên gọi thương mại được cung cấp bởi IKA - Werke, Đức. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

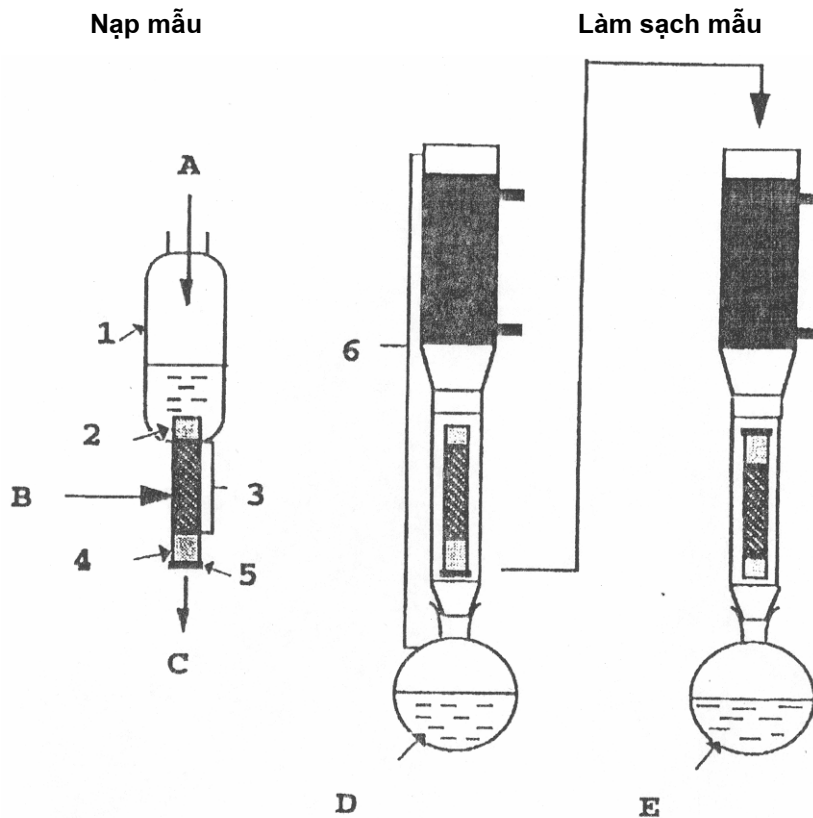
¹⁵⁾ Than hoạt tính Carbosphere, 80 đến 100 mesh là tên gọi của sản phẩm được cung cấp bởi Chrompack, Hà Lan. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

với dòng nitơ nhẹ ở 110 °C, sử dụng vỏ bao nhiệt. Sau khi để nguội đến nhiệt độ phòng, thêm 50 ml diclometan, trộn thật đều. Hỗn hợp này được đưa lên một cột chứa than Carbosphere đã hoạt hoá¹⁵⁾. Cột thủy tinh (dài 10 cm đường kính trong 10 mm) có một tấm thủy tinh xốp ở đáy và ở các đầu ở cả hai phía và nhồi (từ đáy lên đỉnh) bông thạch anh, 2 gam than Carbosphere¹⁵⁾ và tiếp theo là một nút bông thạch anh khác. Cột được nối với một bình đựng mẫu (xem Hình A.4a). Cốc (100 ml) và bình đựng mẫu được tráng rửa hai lần với 10 ml diclometan. Các dung môi này được thêm vào mẫu trên cột. Sau đó cột than Carbosphere¹⁵⁾ được đặt vào trong bộ hồi lưu (xem Hình A.4b) và được đun hồi lưu 2 h với 30 ml diclometan. Phân đoạn này được loại bỏ. Tiếp theo tráng cột bằng 20 ml toluen và đun hồi lưu với 30 ml toluen 1 h. Cột Carbosphere¹⁵⁾ sau đó được đặt quay ngược trong bộ hồi lưu (xem Hình A.4c) và được rửa giải ngược bằng đun hồi lưu với 30 ml toluen trong 22 h (phân đoạn PCDD/PCDF). Cuối cùng dịch chiết toluen được cô đến thể tích khoảng 2 ml bằng cách cho bốc hơi trong vỏ bao nhiệt ở nhiệt độ 110 °C và sau đó được bốc hơi cẩn thận tới gần khô dưới dòng nitơ nhẹ ở nhiệt độ phòng.

Ở giai đoạn a, các PCDD/PCDF được hấp phụ trên đỉnh cột, trong khi các thành phần không phải hợp chất thơm của mẫu được rửa ra khỏi cột. Ở giai đoạn b, các PCB đồng phẳng được chiết ra khỏi các PCDD/PCDF. Ở giai đoạn c, các PCDD/PCDF được rửa giải ngược từ cột.

Cặn chứa các PCDD/PCDF sau khi làm sạch bằng Carbosphere¹⁵⁾ (ở phần c của Hình A.4) được hòa tan lại vào 5 ml hexan và được đưa lên đỉnh cột (dài 30 cm, đường kính trong 8 mm) chứa 1 g Na₂SO₄ khan, 5 g nhôm oxit và bông thạch anh. Cột nhôm oxit được tráng rửa hai lần bằng 2,5 ml hexan rồi bằng 20ml hỗn hợp hexan/ diclometan (93 : 7, v/v). Loại bỏ dịch rửa giải.

Các PCDD/PCDF được rửa giải bằng 75 ml hỗn hợp hexan/diclometan (60 : 40, v/v). Cuối cùng bốc hơi dịch rửa giải này được cô đến còn 1 ml ở nhiệt độ được nâng cao và đến gần khô ở nhiệt độ phòng bằng dòng nitơ nhẹ và hòa tan lại vào 50 µl toluen chứa lượng đã biết của 1,2,3,4 – TCDD đánh dấu ¹³C₁₂ và 1,2,3,7,8,9 - HxCDD đánh dấu ¹³C₁₂ (các chuẩn bơm mẫu).



Chú thích

- | | | | |
|---|--|---|----------------|
| 1 | Bình chứa thủy tinh | 4 | Bông thạch anh |
| 2 | Bông thạch anh | 5 | Chấn thủy tinh |
| 3 | 2 g Carbosphere | 6 | Bộ hồi lưu |
| A | Mẫu | | |
| B | Bẫy các PCDD/PCDF và các PCB đồng phẳng | | |
| C | Các cấu tử nền mẫu; loại bỏ | | |
| D | Rửa xuôi: 30 ml DCM, 1 h; 10 ml, toluen, 1 h | | |
| E | Rửa ngược (cột bẫy quay ngược) các PCDD/ PCDF được bẫy dùng 30 ml toluen, 22 h | | |

Hình A.4 - Sơ đồ của phương pháp làm sạch dùng Carbosphere

A.4 Phương pháp 4

A.4.1 Thiết bị, hóa chất, dụng cụ

A.4.1.1 Vật liệu lấy mẫu

- XAD 2, một chất đồng trùng hợp polistiren divinylbenzen, có diện tích bề mặt $330 \text{ m}^2/\text{g}$, đường kính lỗ trung bình $90 \times 10^{-8} \text{ cm}$, kích thước 20 mesh đến 60 mesh;
- Nút xốp poliuretan, loại poliete TDI, đường kính 120 mm, bề dày 50 mm, tỉ trọng 33 kg/m^3 ;
- Cái lọc sợi thủy tinh đường kính 130 mm;

- d) Metoxietanol, độ tinh khiết > 99,5 % (với sắc kí khí);
- e) Cái lọc Micron WB50 ¹⁶⁾ không có dầu parafin;
- f) Florisil, 60 mesh đến 100 mesh.

A.4.1.2 Thiết bị phòng thử nghiệm

- a) Bình cầu đáy tròn, 500 ml và 2000 ml, cổ nối 29/32;
- b) Bình cầu đáy tròn, 500 ml có ống hình nón 5 ml hàn vào đáy, cổ nối 29/32;
- c) Pipet Pastơ, dài 150 mm và 230 mm;
- d) Phễu chiết, 300 ml;
- e) Cốc thủy tinh 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml;
- f) Ống đong, 50 ml, 1000 ml, độ chính xác tương ứng $\pm 0,75$ ml và 5 ml, ở 20 °C;
- g) Các lọ nhỏ đựng dịch chiết mẫu, 1,5 ml có ống chèn 100 μ l và nắp nhấn với đệm bao PTFE.

A.4.1.2.1 Bộ chiết soxhlet

- a) Bộ chiết soxhlet, 250 ml với cổ nối lõi 29/32 và ống bao ngoài cổ nối 60/46;
- b) Bộ chiết soxhlet, 1250 ml có đỉnh được lắp vòng PTFE trên gờ thủy tinh nhám và sinh hàn;
- c) Ống chứa mẫu của soxhlet, bằng thủy tinh, thể tích 100 ml, đường kính 32,5 mm, tấm thủy tinh xếp (độ xốp P 250 xem ISO 4793 : 1980), dài 130 mm.

A.4.1.3 Hóa chất, dung môi, chất hấp phụ

- a) n - hexan, toluen, diclometan, metanol, axeton, tất cả có độ tinh khiết phân tích thuốc trừ sâu (pesticide grade).
- b) Silica, hoạt hóa, 63 μ m đến 200 μ m;
- c) Nhôm oxit, Alumina B super I⁷⁾ cho phân tích dioxin;
- d) Bạc nitrat, 99,8 %;
- e) Kali hydroxit, tinh khiết;
- f) Axit sunfuric, 95 % đến 97 %;
- g) Natri sunfat, 99 %.

¹⁶⁾ Cái lọc Micron WB 50 là tên gọi thương mại của sản phẩm được cung cấp bởi Drager, Đức. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

A.4.1.4 Thiết bị để bay hơi dung môi

- a) Máy cô quay có điều chỉnh áp suất tự động. Thiết bị này được sử dụng để cô đến còn 10 ml.
- b) Máy bay hơi dung môi Turbovap 500⁹⁾, để giảm thể tích từ 200 ml đến 0,5 ml;
- c) Bay hơi bằng N₂. Thiết bị này thích hợp để giảm thể tích dung môi từ 5 ml xuống 25 µl.

A.4.1.5 Thiết bị khác

- a) Tủ sấy, khoảng nhiệt độ 50 °C đến 500 °C, để loại nhiễm bẩn dụng cụ thuỷ tinh;
- b) Cân, khoảng từ 0 g đến 1500 g và từ 0 g đến 160 g;
- c) Hệ thống làm sạch nước;
- d) Bơm chân không màng, với màng PTFE chịu dung môi;
- e) Găng bền với dung môi;
- f) Mũ đốt nóng;
- g) Tủ làm khô chân không.

A.4.2 Làm sạch thiết bị phân tích và các chất hấp phụ

A.4.2.1 Làm sạch dụng cụ thuỷ tinh

Dụng cụ thuỷ tinh được làm sạch bằng máy rửa bát đĩa. Sau một vòng rửa, dụng cụ thuỷ tinh được tráng bằng nước máy, tiếp theo bằng nước khử ion lấy từ hệ thống làm sạch nước.

Dụng cụ thuỷ tinh được làm khô (100 °C) sau đó được sấy ở 500 °C trong lò trong 10 h để loại bỏ các vết chất hữu cơ.

Làm sạch các ống chứa mẫu của soxhlet: các ống chứa mẫu thuỷ tinh được làm sạch bằng toluen trong bộ chiết soxhlet.

A.4.2.2 Làm sạch chất hấp phụ và vật liệu lọc

a) XAD-2 được đặt vào ống chứa mẫu của soxhlet. Sau đó XAD-2 được rửa lần lượt bằng nước, metanol và diclometan đến khi dịch rửa trong. Sau quá trình này ống chứa mẫu được đặt vào máy soxhlet (750 ml) và XAD -2 được chiết 48 h bằng toluen. Sau khi chiết, chất hấp phụ được rửa bằng diclometan và dung môi nằm lại được cho bốc hơi trong máy cô quay. XAD-2 sạch được bảo quản trong chai thuỷ tinh kín khí.

b) Làm sạch các nút xốp poliuretan

8 nút PUF mới được đặt vào trong bộ chiết soxhlet 2000 ml. Chúng được làm sạch bằng toluen (24 h) sau đó bằng axeton (24 h). Sau khi chiết, các nút được ép bằng tay để loại dung môi còn lại (làm trong tủ hút), dùng găng tay bền với dung môi. Các nút sau đó được chuyển vào tủ sấy chân không. Chúng

được làm khô ở 50 °C trong chân không 0,08 Pa trong 10 h. Sau đó mỗi nút được gói trong giấy nhôm và được bảo quản trong một túi chất dẻo.

c) Làm sạch cái lọc sợi thuỷ tinh

Cái lọc sợi thuỷ tinh được đốt nóng trong lò nung ở 450 °C trong 8 h. Sau đó gói vào giấy nhôm.

A.4.3 Xử lý các chất hấp phụ

A.4.3.1 Silica (silic dioxit) tẩm kali hydroxit

Trộn 99 g dung dịch KOH (1 mol/l) với 200 g silica và đồng nhất hoá trong máy cô quay.

A.4.3.2 Silica tẩm axit sunfuric

Trộn 393 g axit sunfuric đặc với 500 g silica và đồng nhất hoá trong máy cô quay.

A.4.3.3 Silica tẩm bạc nitrat

Hoà tan 25 g bạc nitrat vào 67,5 g nước tinh khiết nano trong một cốc thuỷ tinh 250 ml. Cho 225 g silica vào một cốc thuỷ tinh 1000 ml khác. Đổ từ từ dung dịch AgNO₃ vào cốc chứa silica, vừa đổ vừa khuấy bằng đũa thuỷ tinh. Hỗn hợp được giữ ở trong tối khoảng nửa giờ. Sau đó hỗn hợp được đưa lên một cái khay và đặt vào tủ sấy có dòng nito chạy qua. Tủ sấy được đốt nóng từ 70 °C đến 125 °C trong 5 h trong dòng nito thổi qua tủ sấy. Nhiệt độ 125 °C được giữ trong 15 h. Sau đó chất hấp phụ được đổ vào chai nút kín và bảo quản trong bình hút ẩm.

A.4.4 Chiết mẫu

A.4.4.1 Xử lý thiết bị lấy mẫu sau lấy mẫu

Bên ngoài thiết bị lấy mẫu được lau sạch bằng bông thuỷ tinh sạch tẩm axeton.

A.4.4.2 Chiết mẫu

Các chuẩn chiết (các chất cùng loại PCDD/PCDF đánh dấu ¹³C₁₂) được thêm vào các ngăn lấy mẫu có khả năng chứa hầu hết các PCDD/PCDF. Nếu có nhiều hơn một ngăn như vậy thì hỗn hợp chuẩn được chia theo tỉ lệ và thêm vào các ngăn lấy mẫu.

Thêm 50 ml toluen vào nước chứa axeton và dùng hỗn hợp này để tráng rửa thiết bị, hỗn hợp được chuyển vào một bình cầu đáy tròn. Cô hỗn hợp đến còn khoảng 50 ml. Toluene còn lại được dùng để chiết chất ngưng.

Chất ngưng được cho vào một phễu chiết. Tiến hành chiết 4 lần, mỗi lần 50 ml toluen (bao gồm cả toluen được đề cập ở trên). Các dịch chiết toluen được gộp lại vào một bình cầu đáy tròn và thêm Na₂SO₄ khan vào để làm khô toluen.

TCVN 7556–2 : 2005

Bề mặt cái lọc (cái lọc sợi thủy tinh) được tráng bằng 1 ml HCl đặc và để khô ở nhiệt độ phòng. Cần một số ml HCl đặc để xử lý cái lọc Micron WB 50¹⁶⁾. Cái lọc được chiết cùng với xốp poliuretan bằng toluen trong 24 h trong bộ chiết soxhlet 1250 ml. Sử dụng toluen có từ việc chiết chất ngưng.

Chất hấp phụ XAD-2 được chiết bằng toluen ít nhất 24 h trong ống chứa mẫu thủy tinh của bộ chiết soxhlet.

Hợp toàn bộ dịch chiết toluen và cô đến còn khoảng 40 ml trong máy cất quay (60 °C, chân không 15 kPa). Trước khi cô, thêm 5 µl tetradecan làm chất giữ. Dịch chiết này sẵn sàng để làm sạch. Nhưng chỉ sử dụng một nửa dịch chiết để làm sạch. Nửa thứ hai của dịch chiết này được giữ để phân tích lại.

A.4.5 Làm sạch mẫu

Việc làm sạch này gồm hai giai đoạn và nếu cần thì thêm giai đoạn thứ ba.

A.4.5.1 Cột sắc kí I

Cột hỗn hợp với các silica được xử lý khác nhau.

Một cột thủy tinh đường kính trong 35 mm, dài 300 mm và có tấm chắn thủy tinh xốp (độ xốp P 160, xem ISO 4793 : 1980) được nạp lần lượt từ đáy lên đầu cột: 2 g silica, 5 g silica tẩm KOH, 1 g silica, 10 g silica tẩm H₂SO₄, 1 g silica, 5 g silica tẩm AgNO₃, 5 g Na₂SO₄.

Cột được rửa trước với 120 ml hexan. Đưa khoảng 20 ml dịch chiết mẫu lên lớp natri sunfat ở đầu cột. Rửa giải các PCDD/PCDF bằng 250 ml hexan.

A.4.5.2 Cột sắc kí II

Nhôm oxit B Super I⁷⁾.

Một cột thủy tinh đường kính trong 22 mm, dài 250 mm và có tấm chắn thủy tinh (độ xốp P160, xem ISO 4793 : 1980) được đổ đầy hexan tiếp theo là 25 g Al₂O₃ và 10 g Na₂SO₄.

Dịch chiết đã cô còn khoảng 5 ml nhận được từ cột sắc kí I được đưa lên lớp Na₂SO₄ ở đầu cột. Việc rửa giải được tiến hành với 60 ml hexan, 90 ml toluen và 200 ml hexan/diclometan (1 : 1, theo thể tích) phân đoạn 200 ml hexan/diclometan chứa các PCDD/PCDF.

Dịch chiết này được cô trong máy cô Turbovap 500⁹⁾ đến còn khoảng 3 ml. Dùng dòng nitơ cô tiếp đến khoảng 100 µl.

A.4.5.3 Làm sạch bổ sung

Chạy sắc kí với HPLC.

Cột: Nucleosil 5 NO₂ ET 200/8/4¹⁷⁾.

¹⁷⁾ Cột Nucleosil 5 NO₂ ET 200/8/4 là tên gọi thương mại của sản phẩm được cung cấp bởi Machesey & Nagel, Đức. Có thể dùng loại tương tự nếu cho kết quả tương đương.

Rửa giải bằng hexan/dietyl ete (95 : 5, v/v) và tốc độ dòng 0,5 ml/min. Phân đoạn từ 7 min đến 15 min chứa các PCDD/PCDF.

A.4.6 Thêm chuẩn bơm mẫu

Các chất đồng loại PCDD/PCDF đánh dấu $^{13}\text{C}_{12}$ (chuẩn bơm mẫu) được thêm vào để kiểm tra hiệu suất thu hồi. Giảm thể tích mẫu đến thể tích khoảng 25 μl bằng dòng nitơ nhẹ. Mẫu này sẵn sàng cho định lượng.

Phụ lục B
(tham khảo)

Thư mục tài liệu tham khảo

40 CFR Part 60 : 1982, Method 23 – Determination of PCDDs and PCDFs from stationary sources.

NF X 43–313 : 1991, Air quality – Stationary source Emissions – Determination of PCDD/PCDF.

VDI 3499 Part 1 : 1990 (Draft), Messen von Emissionen – Messen von Reststoffen – Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und–furanen im Rein–und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode – Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacken (Emission measurement of residual materials – Determination of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in flue and stack gas of incineration and firing plants – Dillution method – Determination in filter dust, potash and slag).

VDI 3499 Part 2: 1993 (Draft), Messen von Emissionen – Messen von polychlorierten Dibenzo–p–dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) – Filter/Kuhler–Methode (Emissions measurement – Determination of polychlorinated dibenzo–p–dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) – Filter/condenser method).

VDI 3499 Part 3 : 1996 (Draft), Messen von Emissionen – Messen von polychlorierten Dibenzo–p–dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) – Gekuhltes–Absaugrohr – Methode (Emissions measurement – Determination of polychlorinated dibenzo–p–dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) – Cooled probe method.

EN 45001 : 1989, General criteria for the operation of testing laboratories.

ISO 4793 : 1980, Laboratory sintered (frittered) filters – Porosity grading, classification and designation.

ISO6879 : 1995, Air quality – Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods.

ISO 9096 : 1992, Stationary source emissions – Determination of concentration and mass flow rate of particulate material in gas–carrying ducts – Manual gravimetric method.