TCVN **TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

TCVN 8062 : 2009

Xuất bản lần 1

CHẤT LƯỢNG ĐẤT

XÁC ĐỊNH HỢP CHẤT PHOSPHO HỮU CƠ BẰNG SẮC KÝ KHÍ – KỸ THUẬT CỘT MAO QUẢN

Soil quality – Organophosphorus compounds by gas chromatography – capillary column technique

HÀ NỘI - 2009

Lời nói đầu

TCVN 8062 : 2009 thay thế TCVN 6133 : 1996 và TCVN 6136 : 1996.

TCVN 8062 : 2009 hoàn toàn tương đương với Phương pháp 8141A của Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (EPA Method 8141A).

TCVN 8062 : 2009 do Ban kĩ thuật tiêu chuẩn Quốc gia TCVN/TC 190 *Chất lượng đất* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Chất lượng đất – Xác định hợp chất phospho hữu cơ bằng sắc ký khí – Kỹ thuật cột mao quản

Soil quality – Organophosphorus compounds by gas chromatography – capillary column technique

1 Phạm vi và áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp sắc ký khí (GC) mao quản được sử dụng để xác định nồng độ của các hợp chất phospho hữu cơ (OP). Cột silica nóng chảy, ống hở quy định trong phương pháp này cho độ phân giải cao hơn, độ chọn lọc tốt hơn, độ nhạy tăng hơn và phân tích nhanh hơn cột nạp. Các hợp chất liệt kê trong bảng dưới đây có thể được xác định bằng GC sử dụng cột mao quản với detector quang kế ngọn lửa (FPD) hoặc detector nitơ-phospho (NPD). Thuốc trừ cỏ triazin cũng có thể được xác định bằng phương pháp này nếu dùng NPD. Mặc dù dữ liệu về đặc tính của hoá chất được đưa ra cho từng hóa chất đã liệt kê, nhưng không phải tất cả các hoá chất đều có thể được xác định trong phân tích đơn. Các kết quả sẽ bị giới hạn do việc xử lý hoá học và sắc ký của nhiều hoá chất này và có thể dẫn đến cùng rửa giải. Người phân tích phải lựa chọn cột, detector và qui trình hiệu chuẩn đối các chất phân tích cụ thể trong nghiên cứu. Mọi hoá chất đã liệt kê là các cản trở tiềm ẩn của phương pháp nếu những hoá chất này không phải là chất cần phân tích.

Tên hợp chất	Số CAS
Thuốc trừ sâu phospho hữu cơ	
Aspon,[b]	3244-90-4
Azinphos-methyl	86-50-0
Azinphos-ethyl [a]	2642-71-9
Bolstar (Sulprofos)	35400-43-2
Carbophenothion [a]	786-19-6
Chlorfenvinphos [a]	470-90-6
Chlorpyrifos	2921-88-2
Chlorpyrifos methyl [a]	5598-13-0
Coumaphos	56-72-4
Crotoxyphos [a]	7700-17-6
Demeton-O [c]	8065-48-3
Demeton-S [c]	8065-48-3

Tên hợp chất	Số CAS
Diazinon	333-41-5
Dichlorofenthion [a]	97-17-6
Dichlorvos (DDVP)	62-73-7
Dicrotophos [a]	141-66-2
Dimethoate	60-51-5
Dioxathion[a,c]	78-34-2
Disulfoton	298-04-4
EPN	2104-64-5
Ethion[a]	563-12-2
Ethoprop	13194-48-4
Famphur[a]	52-85-7
Fenitrothion[a]	122-14-5
Fensulfothion	115-90-2
Fonophos[a]	944-22-9
Fenthion	55-38-9
Leptophos[a,d]	21609-90-5
Malathion	121-75-5
Merphos[c]	150-50-5
Mevinphos[a]	7786-34-7
Monocrotophos	6923-22-4
Naled	300-76-5
Parathion, ethyl	56-38-2
Parathion, methyl	298-00-0
Phorate	298-02-2
Phosmet[a]	732-11-6
Phosphamidon[a]	13171-21-6
Ronnel	299-84-3
Stirophos(Tetrachlorovinphos)	22248-79-9
Sulfotepp	3689-24-5
TEPP[d]	21646-99-1
Terbufos[a]	13071-79-9
Thionazin (Zinophos)[a,b]	297-97-2
Tokuthion (Protothiofos)[b]	34643-46-4
Trichlorfon[a]	52-68-6
Trichloronat[b]	327-98-0
Hóa chất Công nghiệp	
Hexamethylphosphoramid(HMPA)[a]	680-31-9
Tri-o-cresylphosphat (TOCP)[a,d]	78-30-8
Thuốc trừ cỏ Triazin (riêng NPD)	
Atrazin[a]	1912-24-9
Simazin[a]	122-34-9

[a] Chất phân tích này đã được đánh giá chỉ khi dùng cột 30 m.

[b] Sản phẩm này không còn sản xuất ở U.S, hiện nay không có tiêu chuẩn.

[c] Chất chuẩn có thể có nhiều thành phần do sự oxy hoá.

[d] Hợp chất là rất độc hoặc độc cho hệ thần kinh.

[e] Có thể quan sát được các đỉnh chính/đối xứng liền kề do đồng phân cis/trans.

1.2 Người phân tích có thể dùng phương pháp cột /detector kép để phân tích loại dịch chiết tương đối sạch. Hai cột silica nóng chảy hở có độ phân cực khác nhau dài 15 m đến 30 m đường kính 0,53 mm được nối với đầu bơm mẫu hình chữ T và từng cái được nối với một detector. Người phân tích cần chú ý đến việc sử dụng cấu hình cột kép nếu thiết bị của chúng tuỳ thuộc vào sự quá tải cơ học, nếu nhiều mẫu được phân tích trong thời gian ngắn, hoặc khi phân tích mẫu dịch chiết bị nhiễm bẩn.

1.3 Hai detector có thể được dùng cho các hoá chất OP đã liệt kê. FPD thực hiện bằng cách đo sự phát thải ra các loại có chứa phospho- hoặc – lưu huỳnh. Cần tối ưu hoá quá trình thực hiện detetor bằng cách chọn bộ lọc quang phù hợp và điều chỉnh hydro và dòng khí tới ngọn lửa. NPD là một detetor ion hoá ngọn lửa có đầu ngọn lửa bằng gốm rubidi làm tăng tín hiệu đáp trả của các chất phân tích có chứa phospho- và hiệu ứng nitro. FPD có độ nhạy cao hơn và độ chọn lọc tốt hơn, nhưng là detector ít phổ biến trong các phòng thí nghiệm môi trường.

1.4 Bảng 1 liệt kê giới hạn phát hiện của phương pháp (MDLs) đối với các cấn chất phân tích, dùng cột 15 m và FPD, cho thành phần nước và đất. Bảng 2 liệt kê giới hạn định lượng ước tính (EQLs) đối với thành phần khác. MDLs và EQLs dùng cột 30-m sẽ rất giống với các giá trị thu được từ cột 15-m.

1.5 Việc sử dụng hệ thống cột 15 m không có giá trị đầy đủ đối với việc xác định các chất sau. Người phân tích phải chứng minh được độ phân giải sắc ký của tất cả các chất phân tích, độ thu hồi lớn hơn 70 %, với độ chính xác không lớn hơn 15 % RSD, trước khi chấp nhận dữ liệu trên hệ thống cột 15-m có thể được báo cáo các chất phân tích này hoặc bất kỳ các chất thêm vào sau:

Azinphos-etyl	Ethion	Phosmet
Cacbophenothion	Famphur	Phosphamidon
Clofenviphos	HMPA	Terbufos
Dioxathion	Leptophos	TOCP

1.6 Nếu TCVN 8062 được dùng để phân tích các mẫu không tương tự nhau, việc nhận dạng các hợp chất cần phải được hỗ trợ bằng phân tích khẳng định. Phần 8.0 đưa ra chuẩn cứ phù hợp của máy sắc ký khí/máy khối phổ (GC/MS) để khẳng định chất lượng của việc nhận dạng các hợp chất.

1.7 Phương pháp này chỉ được sử dụng hoặc được giám sát bởi các nhà phân tích có kinh nghiệm trong việc sử dụng sắc ký khí mao quản và diễn giải sắc đồ.

2 Khái quát phương pháp

2.1 TCVN 8062 đưa ra các điều kiện sắc ký khí để phát hiện nồng độ ppb của các hợp chất phospho hữu cơ. Trước khi sử dụng tiêu chuẩn này, phải sử dụng kỹ thuật chuẩn bị mẫu thích hợp. Mẫu nước được chiết trong môi trường pH trung tính với metylen clorua bằng cách dùng phễu tách (Phương pháp 3510) hoặc máy chiết lỏng-lỏng liên tục (Phương pháp 3520). Máy chiết Soxhlet (Phương pháp 3540) hoặc Máy chiết Soxhlet tự động (Phương pháp 3541) sử dụng clorua metyl/axeton (1:1) được dùng cho

mẫu rắn. Cả chất lỏng hữu cơ nguyên chất và đã pha loãng (Phương pháp 2580, Pha loãng chất thải) có thể được phân tích bằng cách bơm trực tiếp. Mẫu thêm được sử dụng để kiểm định khả năng áp dụng của kỹ thuật chiết đã chọn đối với từng loại mẫu mới. Sắc ký khí có trang bị detector quang kế ngọn lửa hoặc detector nitro-phospho được dùng cho qui trình đa dư lượng này.

2.2 Este phospho hữu cơ và thioeste có thể bị thuỷ phân trong môi trường axit và bazơ. Mẫu đã chuẩn bị dùng qui trình một phần axit và bazơ là không phù hợp đối với TCVN 8062.

2.3 Chiết siêu âm (Phương pháp 3550) cũng là phương pháp chuẩn bị mẫu không phù hợp đối với phương pháp 8141 và không nên sử dụng vì có nguy cơ phá vỡ các chất cần phân tích trong quá trình chiết siêu âm.

3 Viện dẫn

3.1 Tham khảo Phương pháp 3500, 3600 và 8000 cũng như phần 1.1.

3.2 Sử dụng phương pháp làm sạch Florisil (Phương pháp 3620) đối với các hợp chất trong phương pháp này đã chứng minh được độ thu hồi thu nhỏ hơn 85 % và do vậy không nên sử dụng đối với tất cả các hợp chất. Tham khảo Bảng 2 của phương pháp 3620 về độ thu hồi của hợp chất phospho hữu cơ. Dùng FPD thường loại trừ được yêu cầu về làm sạch mẫu. Nếu các trường hợp đặc thù, yêu cầu sử dụng qui trình làm sạch khác, người phân tích phải xác định được dữ liệu rửa giải và chứng tỏ được độ thu hồi từng chất phân tích không nhỏ hơn 85 %.

3.3 Sử dụng phương pháp làm sạch thấm chiết qua gel (GPC) (Phương pháp 3640) để làm sạch mẫu đã chứng minh được độ thu hồi nhỏ hơn 85 % đối với nhiều phương pháp phân tích, bởi vì các chất phân tích rửa giải trước bis-(2-etylhexyl) phtalat. Do vậy phương pháp 3640 không nên sử dụng cùng với phương pháp này, trừ khi các chất cần phân tích được liệt kê trong phương pháp 3640 hoặc chứng minh được độ thu hồi lớn hơn 85 %.

3.4 Sử dụng detector đo quang ngọn lửa trong chế độ phospho sẽ giảm thiểu cản trở từ vật liệu không chứa phospho hoặc lưu huỳnh. Lưu huỳnh thứ cấp sẽ cản trở khi xác định hợp chất phospho hữu cơ bằng sắc ký khí quang kế ngọn lửa. Nếu phương pháp 3660 được dùng để làm sạch sunfua, chỉ chọn tetrabutylamonium (TBA)-sunfit, vì đồng và thuỷ ngân có thể phá huỷ thuốc trừ sâu phospho hữu cơ. Tính bền của từng chất phân tích phải được thử nghiệm để đảm bảo rằng độ thu hồi từ bước làm sạch TBA-sunfit không nhỏ hơn 85%.

3.5 Detetor halogen đặc trưng (ví dụ đo độ dẫn điện hoặc đo vi điện lượng) rất kén chọn đối với các hợp chất chứa halogen và có thể được sử dụng chỉ để xác định clopyrifos, Ronnel, Coumaphos, Tokuthion, Tricloronat, Diclovos, EPN, Nale, và Stirophos. Nhiều thuốc trừ sâu phospho hữu cơ cũng có thể được phát hiện bằng detector bẫy electron (ECD); Tuy nhiên, ECD không đặc hiệu như NPD hoặc FPD. ECD chỉ được sử dụng khi các phân tích trước đã chứng minh rằng các cản trở sẽ không ảnh hưởng bất lợi đến sự định lượng và độ nhạy detector là đủ để đáp ứng được giới hạn qui định.

3.6 Một số chất phân tích sẽ cùng rửa giải, đặc biệt trên cột 15-m (Bảng 3). Nếu quan sát thấy có hiện tượng cùng rửa giải, người phân tích cần phải (1) lựa chọn một cột thứ hai có độ phân cực khác để kiểm chứng, (2) dùng cột 30-m x 0,53-mm, hoặc (3) dùng cột ID 0,25-mm hoặc 0,32-mm. Xem từ Hình 1 đến Hình 4 về sự kết hợp của các hợp chất không cùng rửa giải trên cột 15-m.

3.7 Các cặp sau đây cùng được rửa giải trên cặp cột DB-5/DB-210 dài 30 m

DB-5 Terbufos/tri-o-cresyl phosphat

Hoạt chất Naled/Simazin/Atrazin

Diclorofenthion/Demeton-0

Tricloronat/Aspon

Bolstar/Stirophos/Carbophenothion

Phosphamidon/Crotoxyphos

Fensulfothion/EPN

DB-210 Terbufos/tri-o-cresyl phosphat

Diclorofenthion/phosphamidon

Clopyrifos, metyl/Parathion, metyl

Clopyrifos/Parathion, etyl

Aspon/Fenthion

Demeton-0/Diemthoat

Leptophos/Azinphos-metyl

EPN/Phosmet

Famphur/Carbophenothion

Xem Bảng 4 về thời gian lưu của các hợp chất này trên cột 30-m.

3.8 Những khó khăn gặp phải khi phân tích các chất cần phân tích bao gồm:

3.8.1 Tetraetyl pyrophosphat (TEPP) là diphosphat không bền bị thuỷ phân trong nước và không bền với nhiệt (TEPP phân huỷ tại 170 °C). Phải hết sức cẩn thận để giảm thiểu sự mất mát trong quá trình phân tích GC và trong khi chuẩn bị mẫu. Việc nhận dạng nhiều lô mẫu chuẩn kém chất lượng là khó khăn vì ảnh hưởng của electron (EI) khối phổ của TEPP là gần như giống hệt với sản phẩm chính bị bẻ gãy của chúng, trietyl phosphat.

3.8.2 Độ hoà tan trong nước của Diclovos (DDVP) là 10 g/l tại 20 °C, và độ thu hồi từ dung dịch nước là thấp.

3.8.3 Hoạt chất naled chuyển thành Diclovos (DDVP) trên cột do quá trình khử brom. Phản ứng này cũng có thể xảy ra khi xử lý mẫu. Mức độ khử brom sẽ phụ thuộc vào bản chất của thành phần mẫu được phân tích. Người phân tích phải xem xét đến quá trình khử brom tiềm ẩn khi xác định hoạt chất Naled.

3.8.4 Triclofon được sắp xếp lại và bị khử hydroclorin trong môi trường axit, trung tính hoặc bazơ để tạo thành diclovos (DDVP) và axit clohydric. Nếu phương pháp này được sử dụng để xác định phospho hữu cơ có trong triclofon, thì người phân tích cần phải nhận biết được khả năng có thể sắp xếp lại diclovos để tránh nhận dạng nhầm.

3.8.5 Dimeton (Systox) là một hỗn hợp hai hợp chất; 0,0-dietyl0-[2-(etylthio)etyl]phosphorothio (Demeton-0) và 0,0-dietyl S-[2-(etylthio)etyl]phosphorothioa (Demeton-S). Hai pic được quan sát trên tất cả sắc đồ tương ứng với hai đồng phân này. Nên sử dụng hợp chất tách sớm (Demeton-S) để định lượng.

3.8.6 Dioxathion là thuốc trừ sâu một thành phần. Tuy nhiên, một số pic ngoài cũng quan sát được trên sắc đồ các chất chuẩn. Các pic này xuất hiện là kết quả của sự đồng phân hoá oxy-lưu huỳnh tự phát. Vì vậy, dioxathion không được đưa vào trong hỗn hợp chuẩn thành phần.

3.8.7 Merphos (tributyl) phosphorotrithioite) là một thuốc trừ sâu một thành phần, dễ bị oxy hoá thành phosphorotrithioat (Merphosoxon). Phân tích sắc ký merphos gần như luôn luôn cho hai pic (merphos không oxy hoá rửa giải trước tiên). Vì lượng tương đối mẫu oxy hoá và dung dịch chuẩn có thể khác nhau, nên việc định lượng dựa trên tổng của cả hai pic có thể là phù hợp nhất.

3.8.8 Thời gian lưu của một số chất phân tích, đặc biệt monocrotophos, có thể dài hơn khi nồng độ trong buồng phun tăng lên. Người phân tích cần phải kiểm tra những thay đổi về thời gian lưu của những mẫu bị nhiễm bẩn nhiều.

3.8.9 Nhiều chất phân tích sẽ phân huỷ trên vị trí hoạt động trong hệ sắc ký. Người phân tích phải đảm bảo rằng buồng phun và bộ chia dòng không bị nhiễm bẩn và silan hóa. Cột cần phải được lắp đặt và bảo dưỡng thích hợp.

3.8.10 Tính năng của hệ sắc ký sẽ giảm theo thời gian. Độ phân giải cột, bẻ gẫy các chất phân tích và đường nền có thể được cải thiện bằng cách rửa cột (phần 7). Sự oxy hoá cột là không thể ngăn cản được.

3.9 Cản trở của phương pháp có thể do chất nhiễm bẩn trong dung môi, thuốc thử, dụng cụ thuỷ tinh, và các dụng cụ khác trong quá trình xử lý mẫu dẫn đến những vệt rời rạc hoặc làm đường nền nâng lên trong sắc đồ khí. Tất cả những vật liệu này phải được kiểm tra hàng ngày để đảm bảo là không bị các chất cản trở dưới các điều kiện phân tích bằng cách phân tích thuốc thử trắng (phần 8.0).

3.10 Cản trở detetor NP: Thuốc trừ cỏ Triazin, như Atrazin và Simazin, và các hợp chất chứa nitơ khác có thể gây cản trở.

4 Thiết bị và vật liệu

4.1 Máy sắc ký khí: Một hệ thống phân tích hoàn chỉnh có bộ sắc ký khí phù hợp với cột hoặc buồng bơm có/không có bộ chia dòng, và tất cả các phụ kiện được yêu cầu, kể cả bơm tiêm, cột phân tích, khí, detector phù hợp và bộ ghi dữ liệu. Người phân tích cần phải chọn detector để áp dụng cho phép đo cụ thể, detector quang hoá ngọn lửa hoặc detector nitơ-phospho. Nên có hệ thống dữ liệu để đo diện tích đỉnh và hiển thị kép của sắc phổ.

4.1.1 Cột mao quản (0,53-mm, 0,32-mm hoặc 0,25-mm ID x 15-m hoặc 30-m dài, phụ thuộc vào độ phân giải được yêu cầu). Nên dùng cột 0,53-mm ID đối với các ứng dụng phân tích về môi trường và nước thải. Cột kép, buồng bơm đơn yêu cầu các cột có chiều dài và cỡ lỗ bằng nhau. Xem phần 3.0 và từ Hình 1 đến Hình 4 về hướng dẫn lựa chọn chiều dài và đường kính cột phù hợp.

4.1.1.1 Cột 1-15 hoặc 30-m x 0,53-mm độ rộng lỗ mao quản, độ dày màng 1,0-µm, được liên kết hoá học với 50% trifluoropropyl polysiloxan, 50% metyl polysiloxan (DB-210), hoặc tương đương.

4.1.1.2 Cột 2-15 hoặc 30-m x 0,53-mm độ rộng lỗ mao quản, độ dày màng 0,83-µm, được liên kết hoá học với 35 % phenyl metyl polysiloxan (DB-608, SPB-608, RTx-35), hoặc tương đương.

4.1.1.3 Cột 3 - 15 hoặc 30-m x 0,53-mm độ rộng lỗ mao quản, độ dày màng 1,0-µm, được liên kết hoá học với 5% phenyl polysiloxan, 95% metyl polysiloxan (DB-5, SPB-5, RTx-5), hoặc tương đương.

4.1.1.4 Cột 4 -15 hoặc 30-m x 0,53-mm cột hở nhồi silica, được liên kết hoá học với metyl polysiloxan (DB-1, SPB-1, hoặc tương đương), độ dày màng 1,0-µm hoặc 1,5-µm.

4.1.1.5 (Tuỳ chọn) Bộ cột xả: Bộ cột xả với pha liên kết (J&W Scientific, Catalog no.430-3000 hoặc tương đương).

4.1.2 Bộ chia dòng: Nếu cấu hình cột kép, buồng bơm đơn được dùng, cột ống hở phải được nối với một trong các bộ chia dòng sau, hoặc tương đương:

4.1.2.1 Bộ chia dòng 1: J&W Scientific press-fit thuỷ tinh dạng Y-3 đường chia (J&W Scientific, Catalog số 705-0733).

4.1.2.2 Bộ chia dòng 2: Supelco 8-đầu bơm bằng thuỷ tinh hình chữ T, khử hoạt tính (Supelcoc, Catalog số 2-3665M).

4.1.2.3 Bộ chia dòng 3: Restek dạng hình chữ Y đấu nối silica nóng chảy (Restek, Catalog no. 20405).

4.1.3 Buồng bơm

4.1.3.1 Cột nhồi, nên sử dụng bằng thủy tinh có đường kính trong 0,53-mm và vị trí của cổng buồng bơm ở 1/4 liner. Các cổng vào buồng bơm có thể khớp với bộ chia dòng (phần 4) đối với phân tích dùng cột kép.

4.1.3.2 Buồng bơm mao quản có chia dòng/không chia dòng vận hành theo chế độ chia dòng được yêu cầu đối với cột 0,25-mm và 0,32-mm.

4.1.4 Detetor

4.1.4.1 Nên dùng Detetor quang hoá ngọn lửa (FPD) vận hành theo chế độ đặc trưng phospho.

4.1.4.2 Detector nitơ-phospho (NPD) vận hành theo chế độ đặc trưng phospho ít được chọn nhưng có thể phát hiện thuốc trừ cỏ triazin.

4.1.4.3 Detector halogen đặc trưng (dẫn điện tử hoặc vi nhiệt lượng) chỉ được dùng với một vài chất phân tích có chứa halogen hoặc sunfua (phần 3.0).

4.1.4.4 Detector bẫy điện tử có thể được dùng đối với một số chất phân tích (phần 3.0).

4.1.5 Hệ thống dữ liệu

4.1.5.1 Hệ thống dữ liệu có thể đưa ra biểu đồ sắc ký, thời gian lưu, và dữ liệu tích hợp pic.

4.1.5.2 Nên sử dụng hệ thống dữ liệu cho phép lưu giữ dữ liệu sắc ký thô.

5 Thuốc thử

5.1 Dung môi

5.1.1 Isooctan, $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$- Hoá chất bảo vệ thực vật có chất lượng tốt hoặc tương đương.

5.1.2 Hexan, C_6H_{14} - Hoá chất bảo vệ thực vật có chất lượng tốt hoặc tương đương.

5.1.3 Axeton, CH_3COCH_3, Hoá chất bảo vệ thực vật có chất lượng tốt hoặc tương đương.

5.1.4 Tetrahydrofuran (THF), C_4H_8O - Hoá chất bảo vệ thực vật có chất lượng tốt hoặc tương đương (chỉ cho chuẩn triazin).

5.1.5 Metyl tert-butyl-ete (MTBE), $CH_3Ot\text{-}C_4H_9$ Hoá chất bảo vệ thực vật có chất lượng tốt hoặc tương đương (chỉ cho chuẩn triazin).

5.2 Dung dịch tiêu chuẩn gốc (1000 mg/l): có thể chuẩn bị từ vật liệu chuẩn tinh khiết hoặc có thể được mua nếu dung dịch đã được chứng nhận.

5.2.1 Chuẩn bị dung dịch chuẩn gốc bằng cách cân chính xác 0,0100 g hợp chất tinh khiết. Hoà tan hợp chất trong hỗn hợp thích hợp axeton và hexan và pha loãng trong bình định mức 10 ml. Nếu độ tinh khiết hợp chất đạt 96 % hoặc cao hơn, có thể không cần cân chính xác để tính nồng độ của dung dịch chuẩn gốc. Có thể sử dụng dung dịch chuẩn gốc mua trên thị trường đã biết có nồng độ bất kỳ nếu các dung dịch này được chứng nhận bởi nhà sản xuất hoặc các nguồn độc lập.

5.2.2 Cả simazin và atrazin đều ít tan trong hexan. Nếu yêu cầu dung dịch chuẩn simazin và atrazin, thì atrazin cần phải được hoà tan trong MTBE, và Simazin hoà tan trong axeton/MTBE/THF (1:3:1).

5.2.3 Dung dịch chuẩn gốc hỗn hợp: Dung dịch chuẩn này có thể được chuẩn bị từ dung dịch gốc thành phần. Người phân tích phải chứng minh được chất phân tích thành phần và sản phẩm oxy hoá thông thường được phan giải bằng hệ thống sắc ký khí. Đối với chuẩn gốc hỗn hợp ít hơn 25 thành

phẩn, lấy chính xác 1 ml từng dung dịch gốc thành phần có nồng độ 1000 mg/l, cho thêm dung môi và trộn đều dung dịch trong bình định mức 25 ml. Ví dụ, đối với dung dịch chuẩn hỗn hợp chứa 20 thành phần, nồng độ của từng thành phần trong hỗn hợp, sau khi thể tích được điều chỉnh đến 25 ml, sẽ là 40 mg/l. Dung dịch hỗn hợp này có thể pha loãng thêm để thu được nồng độ cần. Không nên dùng dung dịch chuẩn gốc hỗn hợp chứa hơn 25 thành phần.

5.2.4 Lưu giữ dung dịch chuẩn (chuẩn gốc, chuẩn hỗn hợp, chuẩn hiệu chuẩn, chuẩn nội và chuẩn thêm) ở 4 °C trong thùng Teflon gắn kín ở nơi tối. Tất cả dung dịch chuẩn cần phải thay thế sau hai tháng, hoặc sớm hơn nếu QC hàng ngày (phần 8.0) cho thấy có vấn đề. Dung dịch chuẩn dễ thuỷ phân bao gồm TEPP, metyl parathion và merphos cần phải được kiểm tra 30 ngày một lần.

5.2.5 Nên chia nhỏ nhiều dung dịch chuẩn và lưu giữ trong lọ thuỷ tinh nhỏ. Từng lọ thuỷ tinh cần phải sử dụng như chuẩn làm việc để giảm thiểu nguy cơ nhiễm bẩn hoặc thuỷ phân toàn bộ lô mẫu.

5.3 Dung dịch chuẩn hiệu chuẩn cần phải được chuẩn bị tối thiểu ở năm nồng độ bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn gốc hỗn hợp với isooctan hoặc hexan. Nồng độ phải tương ứng với khoảng nồng độ dự kiến trong các mẫu thực và nằm trong khoảng tuyến tính của detector. Dung dịch chuẩn hiệu chuẩn phospho hữu cơ cần phải thay thế sau một hoặc hai tháng, hoặc sớm hơn nếu so sánh với mẫu kiểm tra hoặc với cơ sở dữ liệu trước đây cho thấy có vấn đề. Phòng thí nghiệm có thể chuẩn bị riêng dung dịch hiệu chuẩn đối với các dung dịch chuẩn dễ thuỷ phân đã nêu ở trên.

5.4 Dung dịch nội chuẩn: Dung dịch chuẩn nội chỉ dùng cho các mẫu có đặc tính tốt bằng người phân tích có kinh nghiệm trong thực hiện. Sử dụng dung dịch chuẩn nội là phức tạp do một số thuốc trừ sâu phospho hữu cơ cùng rửa giải và do sự khác nhau về tín hiệu đáp trả của detector với các hoá chất không giống nhau.

5.4.1 Tín hiệu đáp trả của FPD đối với các hợp chất phospho hữu cơ được nâng cao do sự có mặt nguyên tử sunfua liên kết với nguyên tử phospho. Không dùng thiophosphat làm dung dịch nội chuẩn cho phospho hữu cơ có một số nguyên tử lưu huỳnh khác nhau (ví dụ phosphorothioat [P=S] như là dung dịch nội chuẩn cho phosphat [PO_4]) hoặc phosphorothioate [$P=S_2$]).

5.4.2 Nếu dùng dung dịch nội chuẩn, người phân tích phải chọn một hoặc nhiều dung dịch dịch nội chuẩn có thuộc tính phân tích tương tự nhau đối với các hợp chất cần quan tâm. Người phân tích phải chứng minh rằng phép đo dung dịch chuẩn nội không bị ảnh hưởng bởi phương pháp hoặc cản trở do thành phần mẫu

5.4.3 Nếu dùng cột 15 m, khó để phân giải hoàn toàn dung dịch chuẩn nội khỏi các chất phân tích quan tâm, cản trở phương pháp và cản trở nền. Người phân tích phải chứng minh rằng phép đo dung dịch chuẩn nội không bị ảnh hưởng bởi cản trở phương pháp và cản trở do thành phần mẫu.

5.4.4 Dung dịch nội chuẩn NPD sau được dùng cho cặp cột 30 m. Tạo dung dịch 1000 mg/l 1-bromo-2-nitrobenzen. Đối với thêm chuẩn, pha loãng dung dịch này đến 5 mg/l. Sử dụng thể tích thêm 10 µl/ml dịch chiết. Nồng độ thêm của dung dịch nội chuẩn cần phải giữ không đổi đối với tất cả các mẫu và

dung dịch chuẩn hiệu chuẩn. Do giá trị đáp trả FPD nhỏ, nên 1-bromo-2-nitrobenzen là dung dịch nội chuẩn không phù hợp với detector. Không có dung dịch nội chuẩn FPD nào được khuyến cáo.

5.5 Dung dịch thêm nội chuẩn: Người phân tích phải giám sát sự thực thi của quá trình chiết, làm sạch (nếu dùng) và hệ thống phân tích, tính hiệu quả của phương pháp xử lý từng hỗn hợp mẫu bằng cách thêm, dung dịch chuẩn và mẫu trắng với một hoặc hai dung dịch thay thế (ví dụ hợp chất phospho hữu cơ không được dự đoán có trong mẫu). Nếu nhiều chất phân tích được đo, nên dùng hai dung dịch thêm (một dung dịch bị rửa giải sớm và bị rửa giải muộn). Chất tương tự của chất phân tích đã được dơteri hóa là chất thêm không phù hợp đối với phân tích sắc ký khí/FPD/NPD.

5.5.1 Nếu chất thay thế được sử dụng, người phân tích phải lựa chọn một hoặc nhiều hợp chất tương tự về mặt phân tích với các hợp chất quan tâm. Người phân tích phải chứng minh rằng phép đo dung dịch chuẩn thay thế không bị cản trở của phương pháp hoặc cản trở chất nền. Hướng dẫn khái quát về lựa chọn và sử dụng chất thêm được đưa ra trong phần 5.0 của phương pháp 3500.

5.5.2 Tributyl phosphat và triphenyl phosphat được dùng như là chuẩn thay thế FPD và NPD. Thêm 1,0 ml dung dịch thêm chuẩn 1 µg/l (1 ng dung dịch thay thế) cho từng mẫu nước và từng mẫu đất/trầm tích. Nếu có hiện tượng cùng rửa giải, 4-cloro-3-nitrobenzo-triflorua cũng được dùng như là chuẩn thay thế NPD.

6 Lấy mẫu, bảo quản và xử lý mẫu

6.1 Xem vật liệu hướng dẫn chương bốn, "chất phân tích hữu cơ" phần 4.0.

6.2 Dịch chiết được lưu giữ trong tủ lạnh ở 4 °C và được phân tích trong khoảng 40 ngày sau khi chiết. Xem phần 5.2.4 về lưu giữ dung dịch chuẩn.

6.3 Este phospho hữu cơ sẽ thuỷ phân trong điều kiện axit hoặc bazơ. Điều chỉnh mẫu tới pH từ 5 đến 8 bằng dung dịch natri hydroxyt hoặc axit sunfuric càng sớm càng tốt ngay sau khi lấy mẫu. Ghi lại thể tích đã dùng.

6.4 Thậm chí nếu lưu giữ ở 4 °C và dùng thuỷ ngân clorua như là chất bảo quản, phần lớn các chất phospho hữu cơ trong mẫu nước ngầm đã lấy để khảo sát hoá chất bảo vệ thực vật của Quốc gia sẽ phân huỷ trong khoảng thời gian 14 ngày. Cần bắt đầu quá trình chiết mẫu trong vòng 7 ngày kể từ khi lấy mẫu.

7 Cách tiến hành/qui trình

7.1 Chiết và làm sạch

7.1.1 Tham khảo chương 2 và phương pháp 8140 về hướng dẫn chọn qui trình chiết phù hợp. Nói chung, mẫu nước được chiết tại pH trung tính bằng metylen clorua, dùng Phương pháp 3510 hoặc 3520. Mẫu chất rắn được chiết dùng phương pháp 3540 hoặc 3541 bằng metylen clorua/axeton (1:1 v/v) hoặc

hexan/axeton (1:1 v/v) như là dung môi chiết. Phương pháp 3550 là kỹ thuật chiết không phù hợp với các chất phân tích của phương pháp này (xem phần 2.3).

7.1.2 Qui trình chiết và làm sạch sử dụng các dung dịch pH dưới 4 hoặc pH trên 8 cũng không thích hợp đối với phương pháp này.

7.1.3 Nếu yêu cầu, các mẫu có thể được làm sạch dùng Phương pháp trình bày trong chương bốn, phần 2. Làm sạch cột bằng Florisil (Phương pháp 3620) và làm sạch sunfua (Phương pháp 3660, chọn TBA-sunfua) có thể áp dụng cho chất phospho hữu cơ. Làm sạch thấm gel (Phương pháp 3640) nói chung không được dùng cho thuốc trừ sâu phospho hữu cơ.

7.1.3.1 Nếu yêu cầu làm sạch lưu huỳnh bằng phương pháp 3660, không được sử dụng thuỷ ngân hoặc đồng.

7.1.3.2 GPC chỉ có thể được dùng nếu tất cả các thuốc trừ sâu phospho hữu cơ đã được liệt kê như là chất phân tích của phương pháp 3640, hoặc nếu phòng thí nghiệm đã chứng minh được độ thu hồi lớn hơn 85 % đối với phospho hữu cơ tại nồng độ không lớn hơn 5 lần của giới hạn hành động qui định. Phòng thí nghiệm phải lưu lại các dữ liệu chứng minh độ thu hồi được chấp nhận.

7.1.4 Trước khi phân tích sắc ký khí, dung môi chiết có thể được thay thế bằng hexan. Người phân tích phải đảm bảo rằng chuyểnđịnh lượng toàn bộ dịch chiết cô đặc. Dữ liệu của một phòng thí nghiệm cho thấy mẫu không chuyển được bằng 100 % hexan trong khi xử lý mẫu, vì có thể mất nhiều hợp chất phospho hữu cơ phân cực. Chuyển este phospho hữu cơ tốt nhất kèm với dùng metylen clorua hoặc hỗn hợp dung môi hexan/axeton.

7.1.5 Metylen clorua có thể được dùng như là dung môi bơm với FPD và NPD.

CHÚ THÍCH Cần tuân thủ hướng dẫn nhà sản xuất để dùng metylen clorua phù hợp với mọi detector đặc trưng nào đó.

7.2 Điều kiện sắc ký khí

7.2.1 Nên dùng bốn cột mao quản ID 0,53 mm để xác định phospho hữu cơ bằng phương pháp này. cột 1 (DB-210 hoặc tương đương) và cột 2 (SPB-608 hoặc tương đương) chiều dài 30-m nên sử dụng nếu cần phải xác định một số lượng lớn các chất phospho hữu cơ. Nếu không yêu cầu độ phân giải sắc ký cao hơn, chiều dài cột 15-m là phù hợp. Điều kiện vận hành đối với cột 15 m được đưa ra ở Bảng 5. Điều kiện vận hành đối với cột 30-m được đưa ra ở Bảng 6.

7.2.2 Thời gian lưu đối với các chất phân tích trên từng bộ cột được đưa ra ở Bảng 3 và 4.

7.3 Hiệu chuẩn: Tham khảo phương pháp 8 000 đối với kỹ thuật hiệu chuẩn thích hợp. Sử dụng Bảng 5 và Bảng 6 để thiết lập các thông số vận hành phù hợp khi cài đặt các cột được dùng trong phân tích.

7.4 Phân tích sắc ký khí: Phương pháp 8 000 đưa ra các hướng dẫn về phân tích chuỗi, sự pha loãng thích hợp, thiết lập cửa sổ thời gian lưu hàng ngày và các chuẩn cứ nhận dạng.

7.4.1 Nên dùng thiết bị bơm tự động 1 µl. Thiết bị bơm bằng tay nhỏ hơn 2 µl có thể được sử dụng nếu phân tích chứng minh được độ chính xác định lượng ≤ 10 % độ lệch chuẩn tương đối. Kỹ thuật đưa thẳng dung môi có thể được dùng nếu lượng dung môi được giữ ở mức tối thiểu. Nếu sử dụng kỹ thuật hiệu chuẩn chuẩn nội, thì cho thêm 10 µl dung dịch chuẩn nội vào từng ml mẫu trước khi bơm. Sắc đồ của các hợp chất phospho hữu cơ được đưa ra ở Hình 1 đến Hình 4.

7.4.2 Hình 5 và Hình 6 cho thấy sắc đồ có và không có Simazin, Atrazin và cacbonphenotion trên cột 30-m.

7.5 Ghi lại thể tích mẫu đã bơm chính xác đến 0,05 µl và cỡ pic (theo đơn vị diện tích hoặc chiều cao pic). Sử dụng qui trình hiệu chuẩn ngoài hoặc trong (Phương pháp 8 000), xác định nhận dạng và số lượng từng pic thành phần trong biểu đồ sắc ký tương ứng với hợp chất đã dùng để hiệu chuẩn. Xem Phương pháp 8 000 về công thức tính toán.

7.5.1 Nếu việc nhận dạng và phát hiện pic bị cản trở/gặp khó khăn do sự xuất hiện của cản trở, dùng FPD hoặc làm sạch mẫu thêm được yêu cầu. Trước khi sử dụng bất kỳ qui trình làm sạch nào, thì người phân tích phải thực hiện một loạt chuẩn hiệu chuẩn thông qua qui trình để thiết lập cách thức rửa giải và để xác định độ thu hồi của hợp chất mong muốn. Không có chất cản trở trong thuốc thử phải được chứng minh bằng quá trình thường lệ về thuốc thử trắng qua qui trình làm sạch đã chọn. Tham khảo phần 3.0 về chất cản trở.

7.5.2 Nếu giá trị trả lời vượt quá khoảng tuyến tính của hệ thống, pha loãng dịch chiết và phân tích lại. Dịch chiết nên được pha loãng sao cho tất cả các pic nằm trên thang đo. Các pic trùng nhau hiển nhiên là không thường xuyên nếu pic nằm ngoài thang đo. Độ tái lập máy tính của sắc phổ, điều chỉnh bằng tay để đảm bảo tất cả các pic nằm trên thang đo khoảng gấp 100 là có thể chấp nhận nếu độ tuyến tính được đảm bảo. Nên đo chiều cao pic hơn là tích phân diện tích pic nếu các pic trùng nhau gây ra sai số trong tích phân diện tích.

7.5.3 Nếu trả lời pic nhỏ hơn 2,5 lần mức ồn ranh giới, độ đúng của kết quả định lượng có thể cần nghi ngờ. Phân tích phải tham khảo nguồn mẫu để xác định liệu có hay không nồng độ của dịch chiết mẫu được đảm bảo.

7.5.4 Nếu các pic trùng nhau hoặc cùng rửa giải, thay đổi cột hoặc kỹ thuật GC/MS. Tham khảo Điều 8 và Phương pháp 8270.

7.6 Bảo dưỡng sắc ký: Các biện pháp hiệu chỉnh cần thực hiện một hay nhiều các cách xử lý sau:

7.6.1 Tham khảo Phương pháp 8000 về thông tin chung về bảo dưỡng cột mao quản và buồng bơm.

7.6.2 Nối bộ chia dòng: Để nối cột kép dùng bộ chia dòng thuỷ tinh hình Y hoặc bộ nối hình Y silica nóng chảy (J&W Scientific, Restek, hoặc tương đương), làm sạch và khử hoạt tính bộ chia dòng. Buộc lại cột sau khi ngắt sạch ít nhất một chân khỏi mặt cửa buồng bơm của cột dùng dụng cụ cắt mao quản

hoặc mũi nhọn. Sự tích tụ của các cặn sỏi có thể thay đổi tỉ lệ chia giữa cột thuận nghịch và do vậy thay đổi hệ số hiệu chuẩn.

7.6.3 Cột sẽ bị hỏng lâu dài và không phục hồi được do tiếp xúc với oxy tại nhiệt độ cao. Oxy có thể đi vào cột trong suốt quá trình thay sectum, nếu bẫy oxy bị hỏng, hở màng ngăn và qua rò rỉ trong điều chỉnh khí bằng tay. Cột phân cực bao gồm DB-210 và DB-608 có thể bị oxy hoá. Cột bị oxy hoá làm đường nền tăng nhanh khi súc rửa trong quá trình thực hiện chương trình nhiệt độ.

7.6.4 Đuôi pic đối với tất cả các thành phần sẽ bị tăng do buồng bơm bẩn, quá trình chuẩn bị cột và khớp nối thuỷ tinh dạng "Y". Ngoài ra, làm sạch các thiết bị này (hoặc thay thế/rút ngắn, nếu thích hợp) sẽ làm giảm nhiều đuôi pic. Các thành phần như Fensulfothion, Naled, Azinphosmetyl và dimethoat là những chất chỉ thị rất tốt đối với tính năng của hệ thống.

7.7 Bảo dưỡng detetor

7.7.1 FPD cũ hơn có thể dễ bị lạc mất ánh sáng trong khoang nhân quang. Ánh sáng lạc này sẽ làm giảm độ nhạy và độ tuyến tính của detetor. Người phân tích có thể kiểm tra những lỗ hổng bằng cách bắt đầu phép phân tích trong buồng tối và bật ánh sáng. Sự thay đổi đường nền cho thấy ánh sáng có thể rò rỉ vào trong khoang nhân quang. Tấm che chắn thêm phải được áp dụng để loại trừ rò rỉ ánh sáng và giảm thiểu cản trở ánh sáng lạc.

7.7.2 Bọt của NPD bị hỏng theo thời gian sẽ làm giảm độ nhạy và độ chọn lọc của detector. Bộ thu mẫu có thể bị nhiễm bẩn mà làm giảm độ nhạy của detector.

7.7.3 Cả hai loại detetor dùng ngọn lửa để cho tín hiệu trả lời. Tốc độ dòng không khí và hydro cần phải tối ưu hoá để cho độ nhạy tốt nhất, tín hiệu đáp trả detector tuyến tính đối với các chất phân tích.

8 Kiểm soát chất lượng

8.1 Tham khảo phần một đối với qui trình kiểm soát chất lượng cụ thể. Kể cả chuẩn kiểm tra mức trung bình sau mỗi nhóm 10 mẫu trong các phân tích chuỗi. Kiểm soát chất lượng để xác nhận tính hợp lệ của sự chiết mẫu được nêu trong Phương pháp 3500 và trong phương pháp chiết. Nếu làm sạch dịch chiết đã được thực hiện, tiếp theo QC trong Phương pháp 3600 và trong phương pháp làm sạch cụ thể.

8.2 Qui trình kiểm tra vận hành hệ thống GC được trình bày trong Phương pháp 8000.

8.3 Xác nhận GC/MS

8.3.1 Kỹ thuật GC/MS cần phải được áp dụng thận trọng để hỗ trợ/giúp cho sự nhận dạng định tính theo phương pháp này. Làm theo các yêu cầu vận hành GC/MS được qui định trong Phương pháp 8270.

8.3.2 Nếu có sẵn, khối phổ ion hoá hoá học có thể được dùng trong quá trình nhận dạng định tính.

8.3.3 Để xác nhận sự nhận dạng của một hợp chất, khối phổ nền chính xác của hợp chất phải thu được từ dịch chiết mẫu và phải được so sánh với khối phổ từ dung dịch chuẩn hiệu chuẩn gốc được

phân tích trong các điều kiện sắc ký giống nhau. Ít nhất 25 g vật liệu phải được bơm vào GC/MS. Chuẩn cứ sau phải đáp ứng được sự xác nhận định tính.

8.3.3.1 Sự nhận dạng định tính của hợp chất được xác định bằng phương pháp này dựa trên thời gian lưu và dựa trên so sánh của khối phổ mẫu, sau khi hiệu chỉnh nền, với các ion đặc trưng trong khối phổ tham chiếu. Khối phổ tham chiếu phải do phòng thí nghiệm tạo ra dùng các điều kiện của phương pháp này. Ion đặc trưng từ khối phổ tham chiếu được xác định là ba ion có cường độ tương đối mạnh nhất, hoặc bất kỳ ion nào có cường độ tương đối trên 30 % nếu có ít hơn ba ion trên xuất hiện trong phổ tham chiếu. Hợp chất được coi là có mặt nếu thoả mãn chuẩn cứ dưới đây.

8.3.3.1.1 Cường độ của các ion đặc trưng của hợp chất tối đa trong cùng cắt lớp hoặc trong một cắt lớp của mỗi ion khác. Chọn pic bằng tìm kiếm hệ thống dữ liệu hợp chất thường lệ khi việc tìm kiếm được dựa trên sự có mặt của pic sắc ký có chứa ion cụ thể đối với các hợp chất tại thời gian lưu cụ thể của một hợp chất sẽ được chấp nhận vì đáp ứng được chuẩn cứ này.

8.3.3.1.2 RRT của thành phần mẫu trong khoảng ± 0,06 đơn vị RRT của RRT thành phần chuẩn.

8.3.3.1.3 Cường độ tương đối của các ion đặc trưng trong khoảng 30 % của cường độ tương đối của các ion này trong phổ đối chứng. (Ví dụ Đối với ion có số lượng chiếm khoảng 50 % trong phổ đối chứng, thì lượng tương ứng trong phổ mẫu có thể nằm trong khoảng 20 % đến 80 %.

8.3.3.1.4 Các đồng phân cấu trúc tạo ra khối phổ rất giống nhau cần phải được nhận dạng riêng cho từng đồng phân nếu chúng có thời gian lưu GC đủ khác nhau. Độ phân giải GC đầy đủ đạt được nếu chiều cao của chỗ lõm giữa hai pic đồng phân nhỏ hơn 25% của tổng chiều cao hai pic. Nếu không, các đồng phân cấu trúc được nhận dạng như là cặp đồng phân.

8.3.3.1.5 Việc nhận dạng sẽ bị cản trở nếu các thành phần mẫu không phân giải sắc ký và tạo khối phổ có chứa các ion từ hai hay nhiều chất phân tích. Nếu pic sắc ký khí đại diện cho nhiều thành phần mẫu (nghĩa là một pic đã được mở rộng với vai hoặc chỗ lõm giữa hai hoặc nhiều cực đại), thì việc lựa chọn thích hợp phổ phân tích và phổ nền là rất quan trọng. Việc kiểm tra ion chiết có trong mặt cắt/tiết diện của ion thích hợp có thể giúp trong việc lựa chọn phổ, và trong việc nhận dạng định tính các hợp chất. Nếu các chất phân tích cùng rửa giải (nghĩa là chỉ một pic sắc ký xuất hiện), chuẩn cứ về nhận dạng có thể đáp ứng, nhưng từng phổ phân tích sẽ chứa các ion lạ từ hợp chất cùng rửa giải.

8.3.3.2 Đối với mẫu chứa thành phần không liên quan đến chuẩn hiệu chuẩn, có thể tìm kiếm trong nguồn dữ liệu để nhận dạng thăm dò. Sự cần thiết để thực hiện loại nhận dạng này sẽ tuỳ thuộc vào mục đích phân tích được tiến hành. Việc tìm kiếm nguồn gốc từ máy tính không nên sử dụng dữ liệu đã điều chỉnh mà có thể miêu tả sai phổ gốc hoặc phổ không biết khi so sánh với nhau. Ví dụ, RCRA cho phép hoặc các yêu cầu liệt kê chất thải có thể yêu cầu báo cáo chất phân tích không mong muốn. Chỉ sau khi so sánh phổ mẫu bằng mắt thường với kết quả tìm kiếm gần nhất, các chuyên gia giải đoán phổ sẽ ấn định kiểu nhận dạng thăm dò. Hướng dẫn để tiến hành nhận dạng thăm dò là:

1) Cường độ tương đối của các ion chính trong phổ tham chiếu (ion > 10 % phần lớn ion giàu) cần phải có trong phổ mẫu.

2) Cường độ tương đối của các ion chính cần nằm trong khoảng ± 20 %. (ví dụ: đối với ion có số lượng 50 % trong phổ tiêu chuẩn thì độ giàu ion mẫu tương ứng phải trong khoảng 30 % đến 70 %).

3) Ion phân tử có trong phổ tham chiếu cần phải có trong phổ mẫu.

4) Ion có trong phổ mẫu nhưng không có trong phổ tham chiếu cần phải được xem xét lại về sự nhiễm bẩn nền có thể có hoặc sự có mặt của hợp chất cùng rửa giải.

5) Ion có trong phổ tham chiếu nhưng không có trong phổ mẫu cần phải được xem xét lại và có thể loại trừ khỏi phổ mẫu do sự nhiễm bẩn nền hoặc pic cùng rửa giải. Chương trình giảm bớt hệ thống dữ liệu đôi khi có thể tạo ra sự trái ngược.

8.3.4 Nếu có thể, khối phổ ion hoá hoá học có thể được sử dụng giúp cho qui trình nhận dạng định tính bởi vì sự vỡ vụn mạnh của các hoá chất bảo vệ thực vật phospho hữu cơ trong quá trình MS tác động điện tử.

8.3.5 Nếu qui trình MS không cho kết quả thoả mãn, các bước bổ sung có thể được thực hiện trước khi phân tích lại. Các bước này có thể bao gồm cả việc sử dụng các cột GC mao quản hoặc cột nhồi xen kẽ hoặc làm sạch mẫu thêm nữa.

9 Hiệu quả của phương pháp

9.1 MDL ước lượng và các điều kiện sắc ký liên quan đối với nước và đất sạch (không bị nhiễm bẩn bởi chất hữu cơ nhân tạo) được liệt kê trong Bảng 1. Vì giới hạn phát hiện sẽ thay đổi theo thành phần đặc thù được phân tích nên hướng dẫn để xác định EQL được trình bày trong Bảng 2. Độ thu hồi đối với một số chất phân tích được đưa ra ở Bảng 5, 6 và 7.

Phụ lục

Bảng 1 – Giới hạn phát hiện của phương pháp trong thành phần mẫu nước và đất dùng cột 15-m và detector quang phổ ngọn lửa

Hợp chất	Thuốc thử (3510)[a] Nước (µg/L)	(3540)[b] Đất (µg/kg)
Azinphos-methyl	0,10	5,0
Bolstar (Sulprofos)	0,07	3,5
Chlorpyrifos	0,07	5,0
Coumaphos	0,20	10,0
Demeton, -O, -S	0,12	6,0
Diazinon	0,20	10,0
Dichlorvos (DDVP)	0,80	40,0
Dimethoat	0,26	13,0
Disulfoton	0,07	3,5
EPN	0,04	2,0
Ethoprop	0,20	10,0
Fensulfothion	0,08	4,0
Fenthion	0,08	5,0
Malathion	0,11	5,5
Merphos	0,20	10,0
Mevinphos	0,50	25,0
Naled	0,50	25,0
Parathion, ethyl	0,06	3,0
Parathion, methyl	0,12	6,0
Phorat	0,04	2,0
Ronnel	0,07	3,5
Sulfotepp	0,07	3,5
TEPP[c]	0,80	40,0
Tetrachlorovinphos	0,80	40,0
Tokuthion (Protothiofos)[c]	0,07	5,5
Trichloronat[c]	0,80	40,0

[a] Chiết mẫu sử dụng phương pháp 3510, chiết chất lỏng từ chất lỏng bằng phễu tách.

[b] Chiết mẫu sử dụng phương pháp 3540, chiết Soxhlet.

[c] Độ tinh khiết của các chất chuẩn này không được xác nhận bởi EPA Pesticides and Industrial Chemicals Repository, Research Triangle Park, NC.

Bảng 2 – Xác định giới hạn định lượng ước tính (EQLs) đối với các thành phần mẫu khác nhau

Thành phần mẫu	Hệ số
Nước ngầm (Phương pháp 3510 hoặc 3520)	10[b]
Đất có nồng độ thấp được chiết bằng phương pháp Soxhlet và không làm sạch	10[c]
Chất thải trộn được với nước (Phương pháp 3580)	1000[c]

[a] EQL= [Giới hạn xác định phương pháp (xem Bảng 1)] X [Hệ số thu hồi trong bảng này]. Đối với những mẫu không phải nước, hệ số dựa trên trọng lượng ướt. EQL mẫu phụ thuộc nhiều vào thành phần mẫu. EQL được mô tả ở đây là hướng dẫn và không phải lúc nào cũng có thể thực hiện được.

[b] Nhân hệ số này với MDL của nước trong Bảng 1.

[c] Nhân hệ số này với MDL của đất trong Bảng 1.

Bảng 3 – Thời gian lưu của các chất phân tích theo phương pháp phân tích 8141A dùng cột 15-m

Hợp chất	Cột mao quản DB-5	SPB-608	DB-210
TEPP	6,44	5,12	10,66
Dichlorvos (DDVP)	9,63	7,91	12,79
Mevinphos	14,18	12,88	18,44
Demeton, -O and -S	18,31	15,90	17,24
Ethoprop	18,62	16,48	18,67
Naled	19,01	17,40	19,35
Phorate	19,94	17,52	18,19
Monochrotophos	20,04	20,11	31,42
Sulfotepp	20,11	18,02	19,58
Dimethoate	20,64	20,18	27,96
Disulfoton	23,71	19,96	20,66
Diazinon	24,27	20,02	19,68
Merphos	26,82	21,73	32,44
Ronnel	29,23	22,98	23,19
Chlorpyrifos	31,17	26,88	25,18
Malathion	31,72	28,78	32,58
Parathion, methyl	31,84	23,71	32,17
Parathion, ethyl	31,85	27,62	33,39
Trichloronate	32,19	28,41	29,95
Tetrachlorovinphos	34,65	32,99	33,68
Tokuthion (Protothiofos)	34,67	24,58	39,91
Fensulfothion	35,85	35,20	36,80
Bolstar (Sulprofos)	36,34	35,08	37,55
Famphur*	36,40	36,93	37,86
EPN	37,80	36,71	36,74
Azinphos-methyl	38,34	38,04	37,24
Fenthion	38,83	29,45	28,86
Coumaphos	39,83	38,87	39,47

*Phương pháp 8141A không còn giá trị đối với Famphur.

Nhiệt độ ban đầu	130 °C	50 °C	50 °C
Thời gian ban đầu	3 min	1 min	1 min
Tốc độ chương trình 1	5 °C/min	5 °C/min	5 °C/min
Nhiệt độ cuối chương trình 1	180 °C	140 °C	140 °C
Thời gian chương trình 1	10 min	10 min	10 min
Tốc độ chương trình 2	2 °C/min	10 °C/min	10 °C/min
Nhiệt độ cuối chương trình 2	250 °C	240 °C	240 °C
Thời gian chương trình 2	15 min	10 min	10 min

Bảng 4 – Thời gian lưu của các chất phân tích theo phương pháp 8141A dùng cột[a] 30-m

Hợp chất	RT (min)			
	DB-5	DB-210	DB-608	DB-1
Trimethylphosphat	b	2,36		
Dichlorvos (DDVP)	7,45	6,99	6,56	10,43
Hexamethylphosphoramid	b	7,97		
Trichlorfon	11,22	11,63	12,69	
TEPP	b	13,82		
Thionazin	12,32	24,71		
Mevinphos	12,20	10,82	11,85	14,45
Ethoprop	12,57	15,29	18,69	18,52
Diazinon	13,23	18,60	24,03	21,87
Sulfotepp	13,39	16,32	20,04	19,60
Terbufos	13,69	18,23	22,97	
Tri-o-cresyl phosphat	13,69	18,23		
Naled	14,18	15,85	18,92	18,78
Phorate	12,27	16,57	20,12	19,65
Fonophos	14,44	18,38		
Disulfoton	14,74	18,84	23,89	21,73
Merphos	14,89	23,22		26,23
Oxidized Merphos	20,25	24,87	35,16	
Dichlorofenthion	15,55	20,09	26,11	
Chlorpyrifos, methyl	15,94	20,45	26,29	
Ronnel	16,30	21,01	27,33	23,67
Chlorpyrifos	17,06	22,22	29,48	24,85
Trichloronate	17,29	22,73	30,44	
Aspon	17,29	21,98		
Fenthion	17,87	22,11	29,14	24,63
Demeton-S	11,10	14,86	21,40	20,18
Demeton-O	15,57	17,21	17,70	
Monocrotophosc	19,08	15,98	19,62	19,3
Dimethoate	18,11	17,21	20,59	19,87
Tokuthion	19,29	24,77	33,30	27,63
Malathion	19,83	21,75	28,87	24,57
Parathion, methyl	20,15	20,45	25,98	22,97
Fenithrothion	20,63	21,42		
Chlorfenvinphos	21,07	23,66	32,05	
Parathion, ethyl	21,38	22,22	29,29	24,82
Bolstar	22,09	27,57	38,10	29,53
Stirophos	22,06	24,63	33,40	26,90
Ethion	22,55	27,12	37,61	

Bảng 4 – (*kết thúc*)

	RT (min)			
Hợp chất	**DB-5**	**DB-210**	**DB-608**	**DB-1**
Phosphamidon	22,77	20,09	25,88	
Crotoxyphos	22,77	23,85	32,65	
Leptophos	24,62	31,32	44,32	
Fensulfothion	27,54	26,76	36,58	28,58
EPN	27,58	29,99	41,94	31,60
Phosmet	27,89	29,89	41,24	
Azinphos-methyl	28,70	31,25	43,33	32,33
Azinphos-ethyl	29,27	32,36	45,55	
Famphur	29,41	27,79	38,24	
Coumaphos	33,22	33,64	48,02	34,82
Atrazin	13,98	17,63		
Simazin	13,85	17,41		
Carbophenothion	22,14	27,92		
Dioxathion	d	d	22,24	
Trithion methyl			36,62	
Dicrotophos			19,33	
Tiêu chuẩn Quốc gia				
1-Bromo-2-nitrobenzen	8,11	9,07		
Chất thay thế				
Tributyl phosphat			11,1	
Triphenyl phosphat			33,4	
4-Cl-3-nitrobenzotrifluorid	5,73	5,40		

Bảng 5 – Phần trăm thu hồi của 27 hợp chất phospho hữu cơ bằng phương pháp chiết dùng phễu tách

Hợp chất	Phần trăm thu hồi		
	Thấp	Trung bình	Cao
Azinphos methyl	126	143 + 8	101
Bolstar	134	141 + 8	101
Chlorpyrifos	7	89 + 6	86
Coumaphos	103	90 + 6	96
Demeton	33	67 + 11	74
Diazinon	136	121 + 9.5	82
Dichlorvos	80	79 + 11	72
Dimethoate	NR	47 + 3	101
Disulfoton	48	92 + 7	84
EPN	113	125 + 9	97
Ethoprop	82	90 + 6	80
Fensulfonthion	84	82 + 12	96
Fenthion	NR	48 + 10	89
Malathion	127	92 + 6	86
Merphos	NR	79	81
Mevinphos	NR	NR	55
Monocrotophos	NR	18 + 4	NR
Naled	NR	NR	NR
Parathion, ethyl	101	94 + 5	86
Parathion, methyl	NR	46 + 4	44
Phorate	94	77 + 6	73
Ronnel	67	97 + 5	87
Sulfotep	87	85 + 4	83
TEPP	96	55 + 72	63
Tetrachlorvinphos	79	90 + 7	80
Tokuthion	NR	45 + 3	90
Trichloroat	NR	35	94

CHÚ THÍCH NR: Không tìm thấy

Bảng 6 – Phần trăm thu hồi của 27 hợp chất phospho hữu cơ bằng phương pháp chiết liên tục lỏng-lỏng

Hợp chất	Phần trăm thu hồi		
	Thấp	Trung bình	Cao
Azinphos methyl	NR	129	122
Bolstar	NR	126	128
Chlorpyrifos	13	82 + 4	88
Coumaphos	94	79 + 1	89
Demeton	38	23 + 3	41
Diazinon	NR	128 + 37	118
Dichlorvos	81	32 + 1	74
Dimethoate	NR	10 + 8	102
Disulfoton	94	69 + 5	81
EPN	NR	104 + 18	119
Ethoprop	39	76 + 2	83
Famphur	–	63 + 15	–
Fensulfonthion	90	67 + 26	90
Fenthion	8	32 + 2	86
Malathion	105	87 + 4	86
Merphos	NR	80	79
Mevinphos	NR	87	49
Monocrotophos	NR	30	1
Naled	NR	NR	74
Parathion, ethyl	106	81 + 1	87
Parathion, methyl	NR	50 + 30	43
Phorate	84	63 + 3	74
Ronnel	82	83 + 7	89
Sulfotep	40	77 + 1	85
TEPP	39	18 + 7	70
Tetrachlorvinphos	56	70 + 14	83
Tokuthion	132	32 + 14	90
Trichloroat	NR	NR	21

CHÚ THÍCH NR: Không tìm thấy

Bảng 7 – Phần trăm thu hồi của 27 chất phospho hữu cơ bằng phương pháp chiết Soxhlet

Hợp chất	Phần trăm thu hồi		
	Thấp	Trung bình	Cao
Azinphos methyl	156	110 ± 6	87
Bolstar	102	103 + 15	79
Chlorpyrifos	NR	66 ± 17	79
Coumaphos	93	89 ± 11	90
Demeton	169	64 ± 6	75
Diazinon	87	96 ± 3	75
Dichlorvos	84	39 ± 21	71
Dimethoate	NR	48 ± 7	98
Disulfoton	78	78 ± 6	76
EPN	114	93 ± 8	82
Ethoprop	65	70 ± 7	75
Fensulfonthion	72	NR	111
Fenthion	NR	43 ± 7	89
Malathion	100	81 ± 8	81
Merphos	62	53	60
Mevinphos	[illegible]	71	63
Monocrotophos	[illegible]	81 ± 18	NR
Naled	NR	48	NR
Parathion, ethyl	75	80 ± 8	80
Parathion, methyl	NR	72 ± 8	28
Phorate	75	[illegible] ± 6	78
Ronnel	NR	[illegible]	79
Sulfotep	67	41 ±	78
TEPP	36	34 + 33	63
Tetrachlorvinphos	50	81 ± 7	83
Tokuthion	NR	40 ± 6	89
Trichloroat	56	53	[illegible]3

CHÚ THÍCH NR: Không tìm thấy

Bảng 8 – Các điều kiện vận hành gợi ý đối với cột 15-m

Cột 1 và cột 2 (DB-210 và SPB-608 hoặc tương đương)

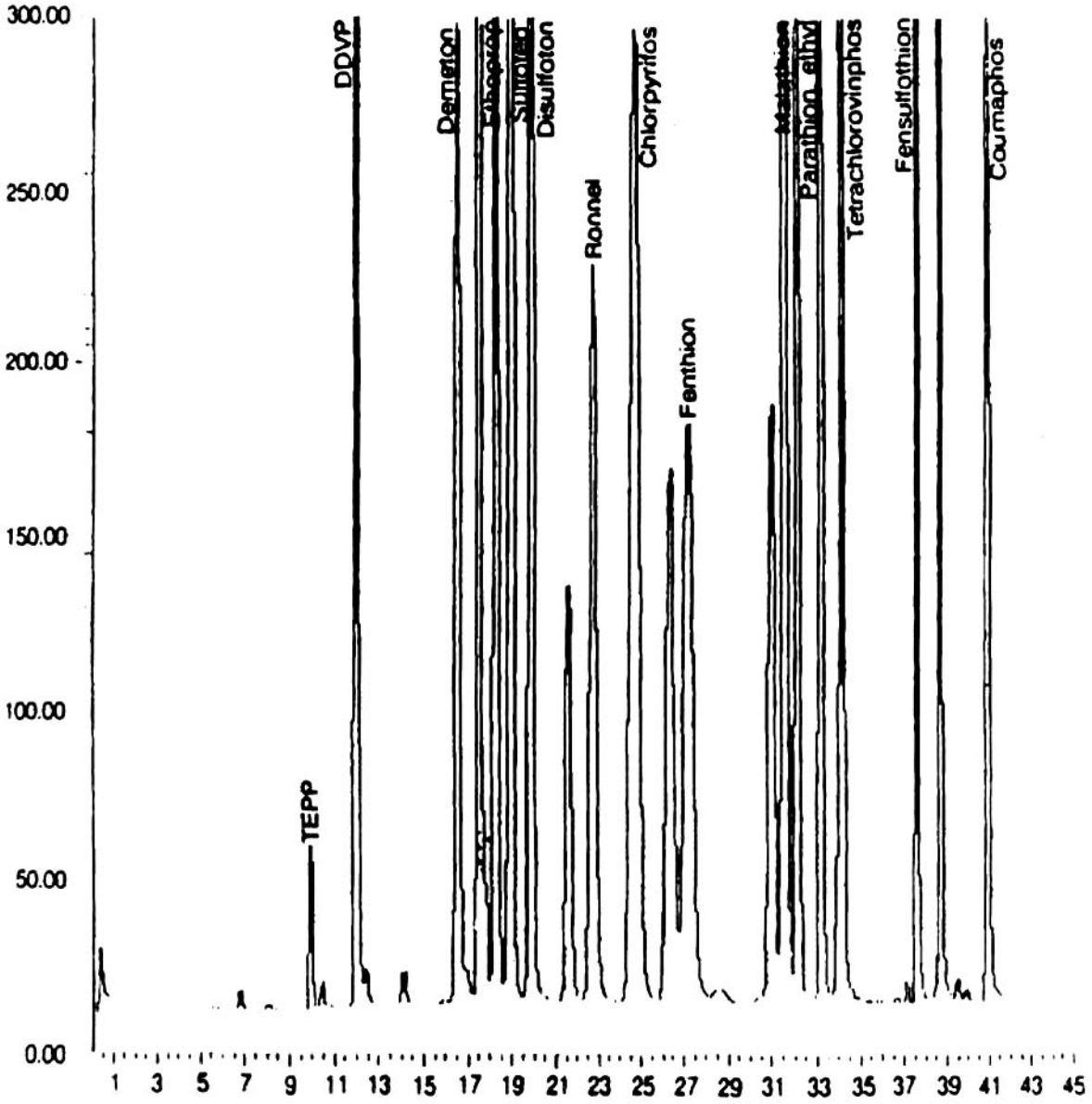
Tốc độ dòng khí mang (He) =	5 mL/min
Nhiệt độ ban đầu =	50 °C, duy trì trong 1 min
Chương trình nhiệt độ =	50 °C đến 140 °C với tốc độ 5 °C/min, duy trì trong 10 min, sau đó tăng từ 140 °C đến 240 °C với 10 °C/min, duy trì trong 10 min (hoặc lượng thời gian đủ để hợp chất cuối cùng rửa giải)
Cột 3 (DB-5 hoặc tương đương)	
Tốc độ dòng khí mang (He) =	5 mL/min
Nhiệt độ ban đầu =	130 °C, duy trì trong 3 min
Chương trình nhiệt độ =	130 °C đến 180 °C với tốc độ 5 °C/min, duy trì trong 10 min, sau đó tăng từ 180 °C đến 250 °C với 2 °C/min, duy trì trong 15 min (hoặc lượng thời gian đủ để hợp chất cuối cùng rửa giải)

Bảng 9 – Các điều kiện vận hành gợi ý đối với cột 30-m

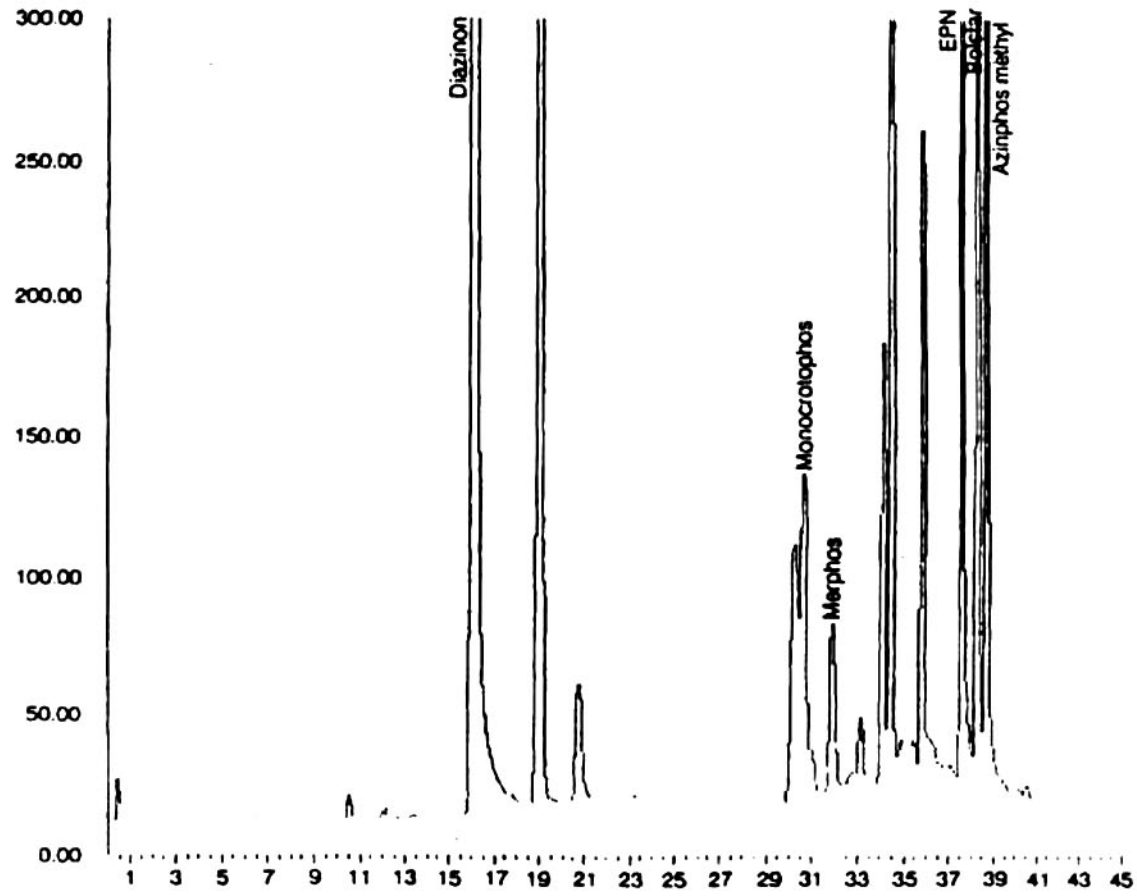
Cột 1:
Loại: DB-210
Kích thước: 30-m x 0,53-mm ID
Chiều dày film (µm): 1,0
Cột 2:
Loại: DB-5
Kích thước: 30-m x 0,53-mm ID
Chiều dày film (µm): 1,5
Tốc độ dòng khí mang (mL/min): 6 (Heli)
Tốc độ dòng khí cấu trúc (mL/min): 20 (Heli)
Chương trình nhiệt độ: 120 °C (giữ 3 min đến 270 °C (giữ 10 min) với 5 °C/min
Nhiệt độ buồng bơm mẫu: 250 °C
Nhiệt độ detector: 300 °C
Thể tích bơm mẫu: 2 µl
Dung môi: Hexan
Kiểu bơm mẫu: Tia hơi nước
Loại detector: NPD kép
Khoảng: 1
Suy giảm: 64
Kiểu bộ chia dòng: hình dáng Y hoặc chữ T
Hệ thống dữ liệu: áp suất khí hydro tổng hợp: 20 psi
Nhiệt độ hạt: 400 °C
Độ chệch thế: 4

Bảng 10 – Định lượng và đặc tính ion đối với thuốc trừ sâu phospho hữu cơ

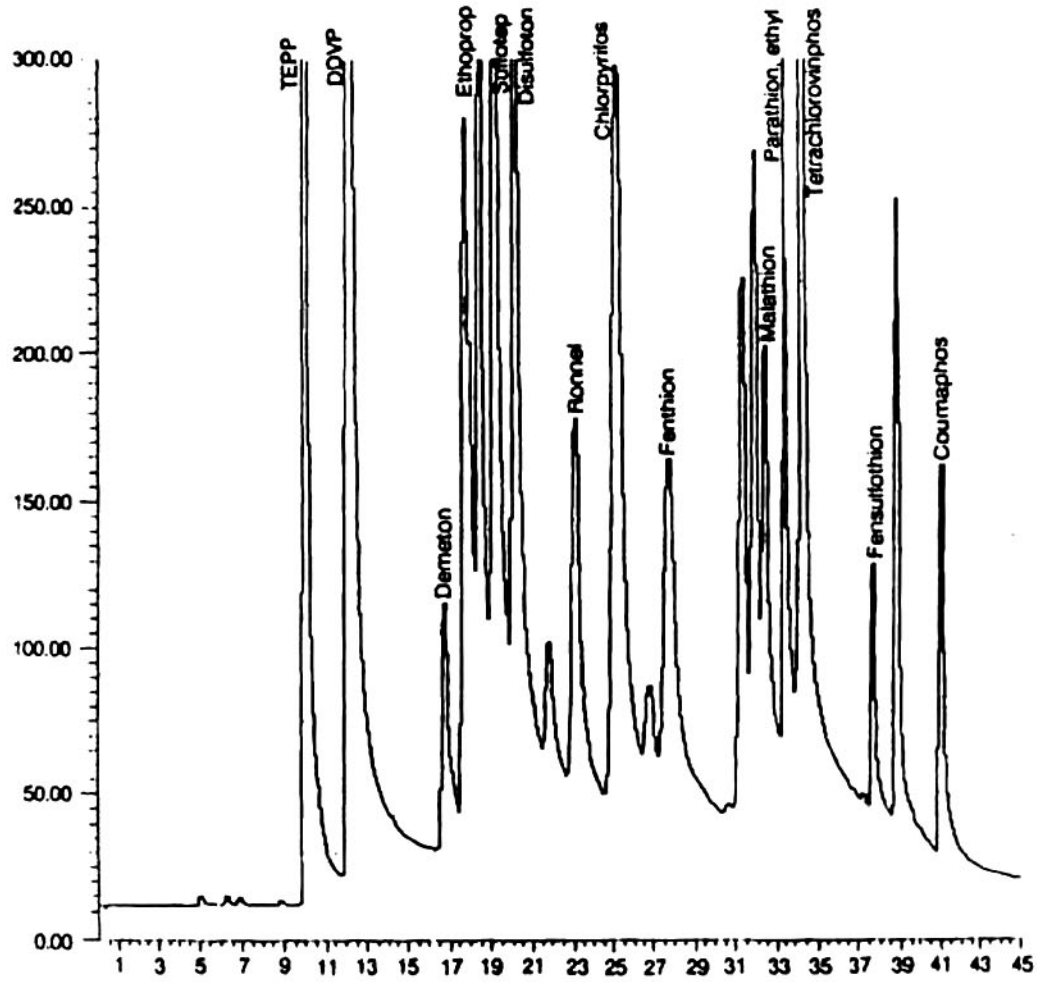
Tên hợp chất	Định lượng ion	Đặc tính ion
Azinphos-methyl	160	77,132
Bolstar (Sulprofos)	156	140,143,113,33
Chlorpyrifos	197	97,199,125,314
Coumaphos	109	97,226,362,21
Demeton-S	88	60,114,170
Diazinon	137	179,152,93,199,304
Dichlorvos (DDVP)	109	79,185,145
Dimethoate	87	93,125,58,143
Disulfoton	88	89,60,61,97,142
EPN	157	169,141,63,185
Ethoprop	158	43,97,41,126
Fensulfothion	293	97,125,141,109,308
Fenthion	278	125,109,93,169
Malathion	173	125,127,93,158
Merphos	209	57,153,41,298
Mevinphos	127	109,67,192
Monocrotophos	127	67,97,192,109
Naled	109	145,147,79
Parathion, ethyl	291	97,109,139,155
Parathion, methyl	109	125,263,79
Phorate	75	121,97,47,260
Ronnel	285	125,287,79,109
Stirophos	109	329,331,79
Sulfotepp	322	97,65,93,121,202
TEPP	99	155,127,81,109
Tokuthion	113	43,162,267,309



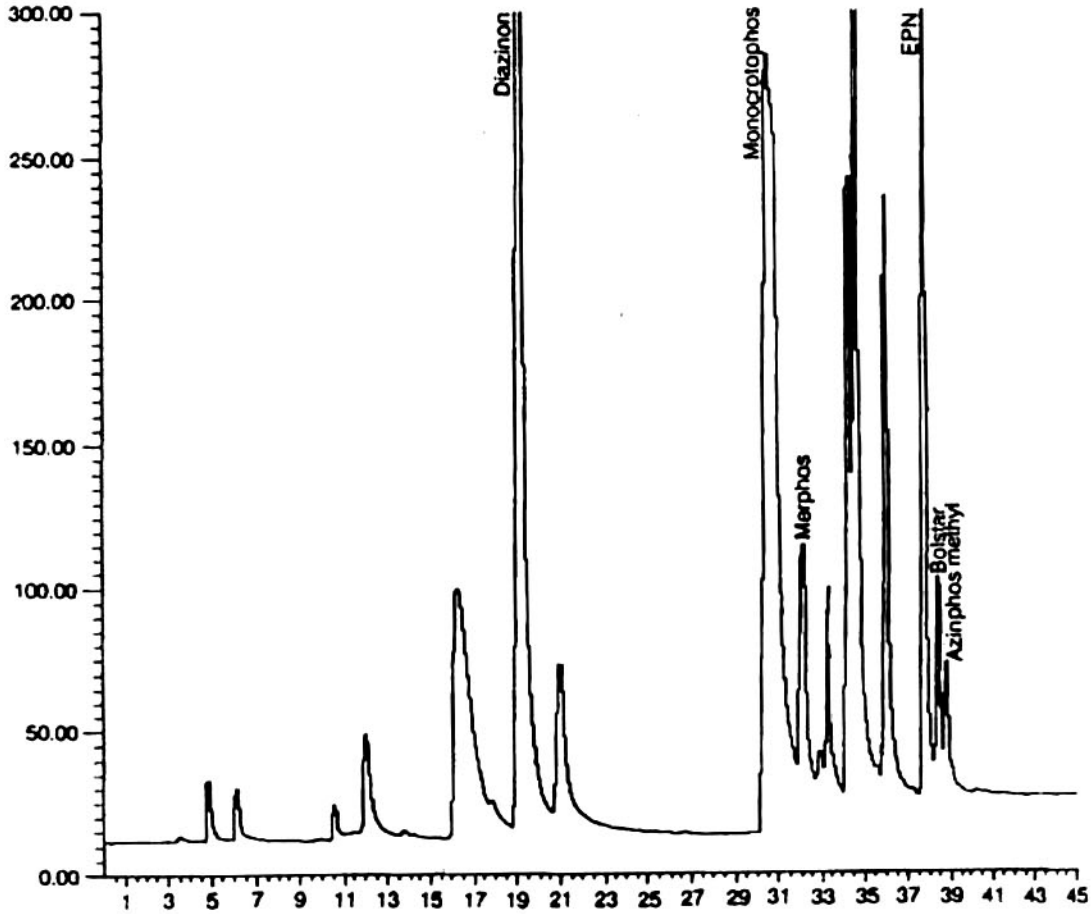
Hình 1 – Sắc phổ của các hợp chất phospho hữu cơ được phân tích trên cột DB-210 15-m, dùng detector FPD, Các hợp chất khác được trình bày ở Hình 2, xem Bảng 3 về thời gian lưu



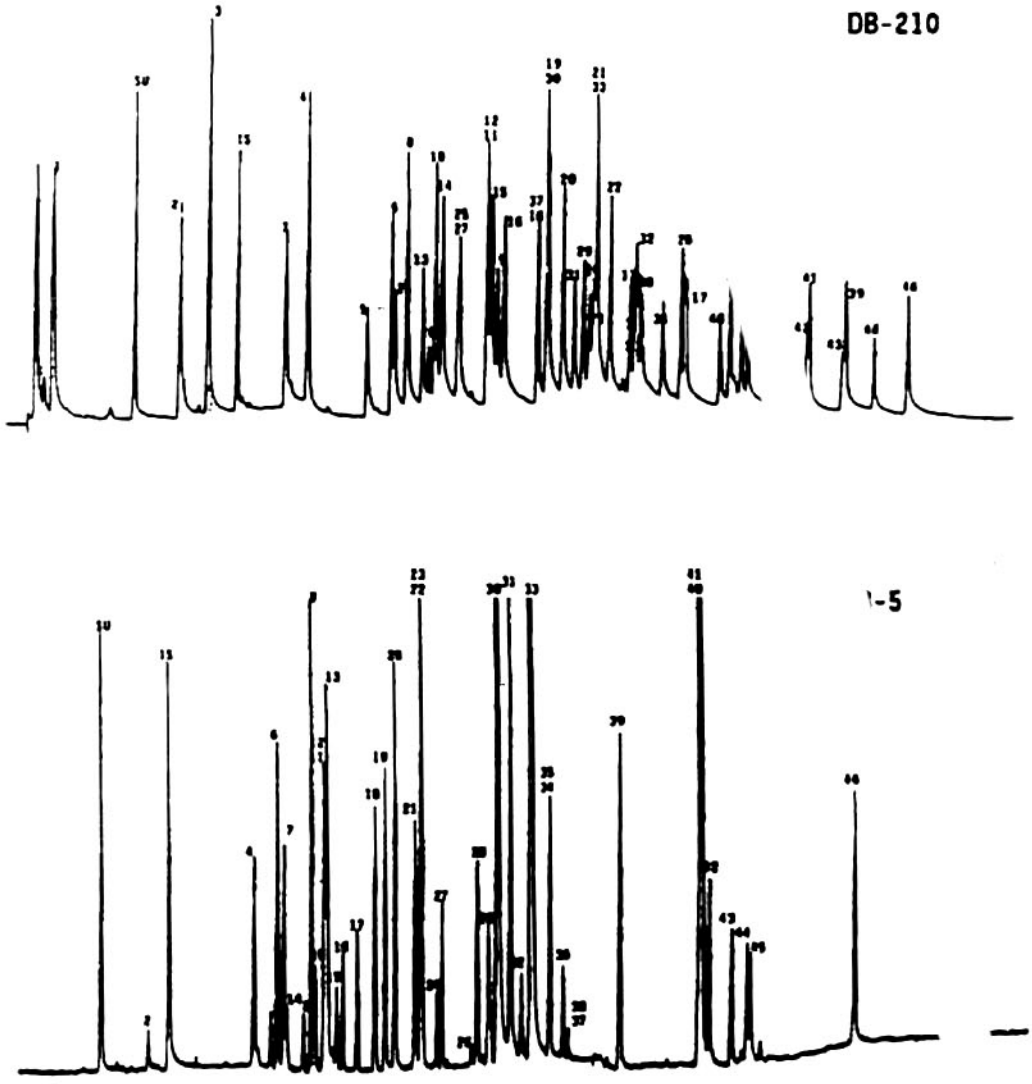
Hình 2 – Sắc phổ của các hợp chất phospho hữu cơ được phân tích trên cột DB-210, 15-m, dùng detector FPD, Các hợp chất khác được trình bày ở Hình 1, xem Bảng 3 về thời gian lưu



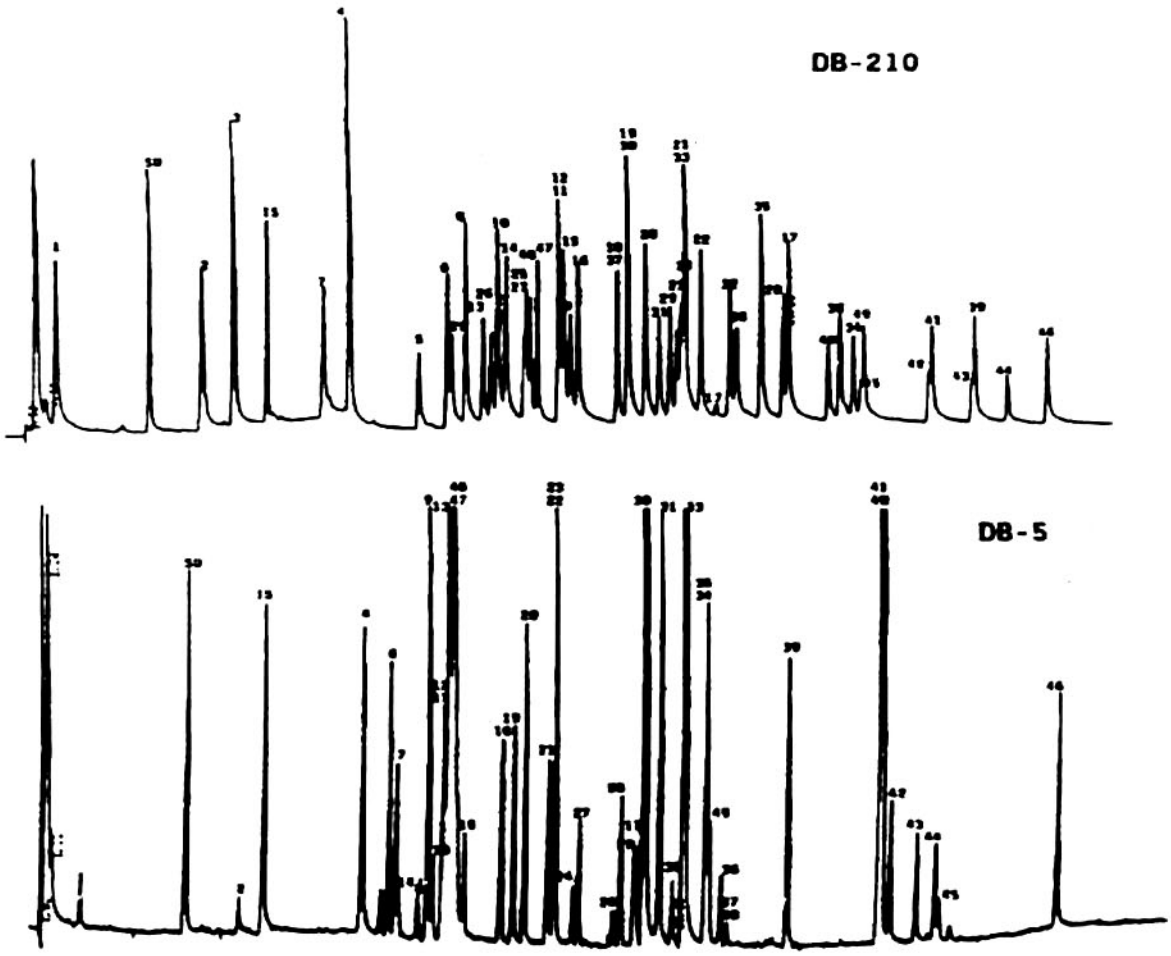
Hình 3 – Sắc phổ của các hợp chất phospho hữu cơ được phân tích trên cột DB-210, 15-m, dùng detector NPD, Các hợp chất khác được trình bày ở Hình 4, xem Bảng 3 về thời gian lưu



Hình 4 – Sắc phổ của các hợp chất phospho hữu cơ được phân tích trên cột DB-210, 15-m, dùng detector NPD, Các hợp chất khác được trình bày ở Hình 3, xem Bảng 3 về thời gian lưu



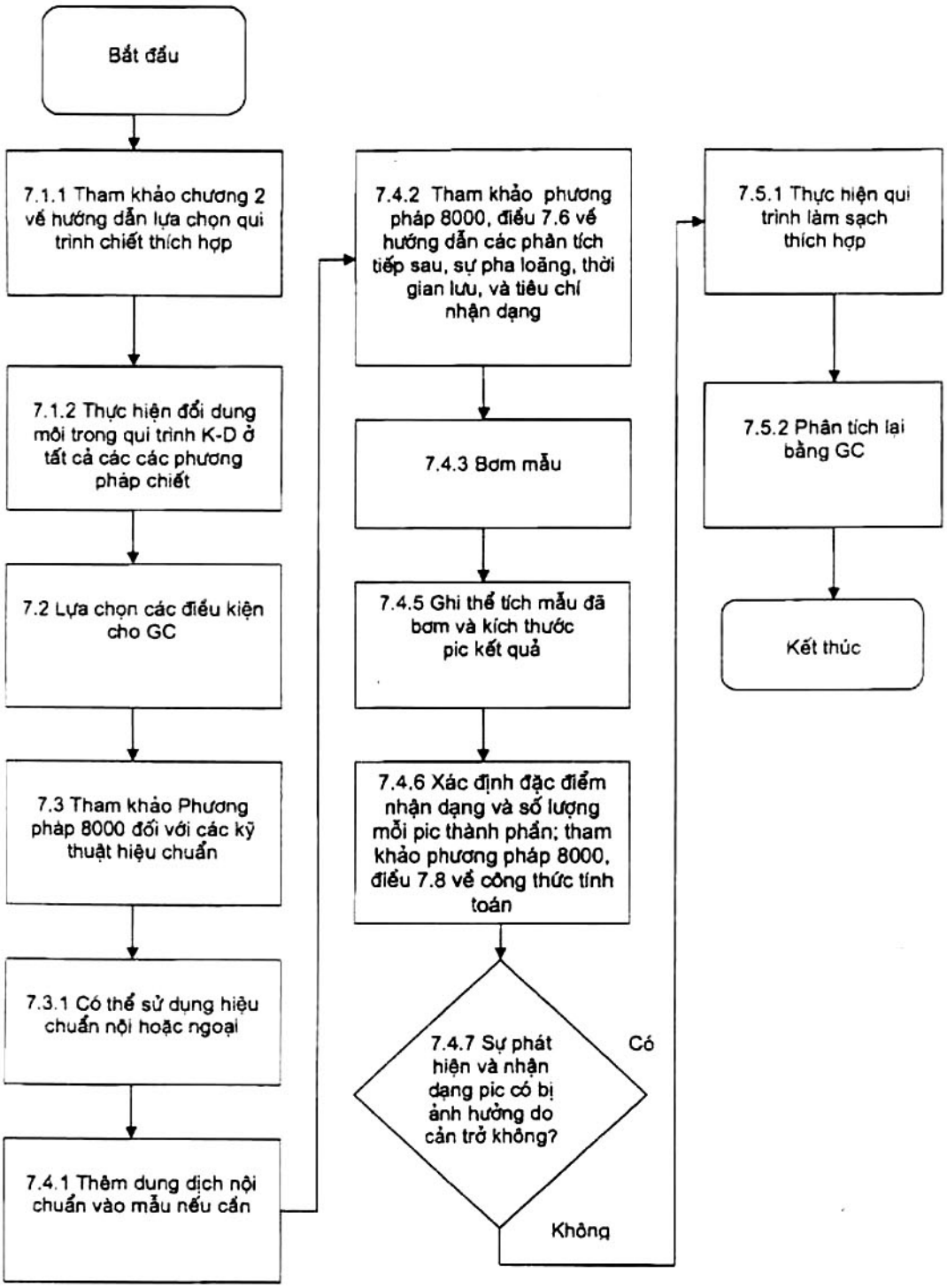
Hình 5 – Sắc phổ của các hợp chất phospho hữu cơ được phân tích trên cặp cột DB-5/DI),
30-m, dùng detector NPD, không có Simazin, Atrazin và Cacbophenothion.
Xem Bảng về thời gian lưu và các điều kiện vận hành GC



Hình 6 – Sắc phổ của các hợp chất phospho hữu cơ được phân tích trên cặp cột DB-5/DB-210, 30-m, dùng detector NPD, không có Simazin, Atrazin và Cacbophenothion.
Xem Bảng về thời gian lưu và các điều kiện vận hành GC

Phương pháp 8141A

Xác định các chất phospho hữu cơ bằng sắc ký khí: Kỹ thuật cột mao quản



Thư mục tài liệu tham khảo

[1] Taylor, V.; Hickey, D.M.; Marsden, P.J. "Single Laboratory Validation of EPA Method 8140"; U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, Las Vegas, NV, 1987; EPA-600/4-87-009.

[2] Pressley, T.A; Longbottom, J.E. "The Determination of Organophosphorus Pesticides in Industrial and Municipal Wastewater: Method 614"; U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH, 1982; EPA-600/4-82-004.

[3] "Analysis of Volatile Hazardous Substances by GC/MS: Pesticide Methods Evaluation"; Letter Reports 6, 12A, and 14 to the U.S. Environmental Protection Agency on Contract 68-03-2697, 1982.

[4] "Method 622, Organophosphorus Pesticides"; U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH 45268.

[5] Lopez-Avila, V.; Baldin, E.; Benedicto, J; Milanes, J.; Beckert, W. F. "Application of Open-Tubular Columns to SW-846 GC Methods"; final report to the U.S. Environmental Protection Agency on Contract 68-03-3511; Mid- Pacific Environmental Laboratory, Mountain View, CA, 1990.

[6] Hatcher, M.D.; Hickey, D.M.; Marsden, P.J.; and Betowski, L.D.; "Development of a GC/MS Module for RCRA Method 8141"; final report to the U.S. EPA Environmental Protection Agency on Contract 68-03-1958; S-Cubed, San Diego, CA, 1988.

[7] Chau, A.S.Y.; Afghan, B.K. Analysis of Pesticides in Water; "Chlorine and Phosphorus-Containing Pesticides"; CRC: Boca Raton, FL, 1982, Vol. 2, pp 91-113, 238.

[8] Hild, J.; Schulte, E; Thier, H.P. "Separation of Organophosphorus Pesticides and Their Metabolites on Glass-Capillary Columns"; *Chromatographia, 1978, 11-17.*

[9] Luke, M.A.; Froberg, J.E.; Doose, G.M.; Masumoto, H.T. "Improved Multiresidue Gas Chromatographic Determination of Organophosphorus, Organonitrogen, and Organohalogen Pesticides in Produce, Using Flame Photometric and Electrolytic Conductivity Detectors"; J. Assoc. Off. Anal. *Chem. 1981, 1187, 64.*

[10] Sherma, J.; Berzoa, M. "Analysis of Pesticide Residues in Human and Environmental Samples"; U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC; EPA-600/8-80-038.

[11] Desmarchelier,J.M.; Wustner, D.A.; Fukuto, T.R. "Mass Spectra of Organophosphorus Esters and Their Alteration Products"; Residue Reviews, 1974, pp 63, 77.

[12] Munch, D.J. and Frebis, C.P., "Analyte Stability Studies Conducted during the National Pesticide Survey", ES & T, 1992, vol 26, 921-925.

[13] T.L. Jones, "Organophosphorus Pesticide Standards: Stability Study", EMSL- LV Research Report, EPA 600/X-92/040, April, 1992

[14] Kotronarou, A., et al., "Decomposition of Parathion in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation," ES&T, 1992, Vol. 26, 1460-1462.