

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.211 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 1/9
---	----------------------------------	---

**XÁC ĐỊNH CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI (VOCs)
TRONG NỀN MẪU NƯỚC BẰNG KỸ THUẬT KHÔNG GIAN HƠI
GHÉP SẮC KÝ KHÍ KHỐI PHỔ
(HEADSPACE - GC/MS)**

Nhân viên biên soạn	Nhân viên xem xét	Nhân viên phê duyệt
NGÔ QUANG DUY KHANG	DIỆP THỊ HỒNG TƯƠI	TRẦN THÁI VŨ

THEO DÕI SỬA ĐỔI TÀI LIỆU

STT	Vị trí	Nội dung sửa đổi	Ngày sửa đổi
1		Thay đổi format SOP	31/10/2017
2	A.I	Phạm vi áp dụng	31/10/2017
3	B.V.2	Điều kiện GC/MS	31/10/2017
4	B.II.2.b	Pha chuẩn trung gian và đường chuẩn	31/10/2017

A. TỔNG QUAN

I. Phạm vi áp dụng

Phương pháp này được sử dụng để xác định hàm lượng các hợp chất dễ bay hơi (VOCs) (theo danh sách) trong nước ăn uống, nước sinh hoạt và nước giếng. Giới hạn định lượng của phương pháp là 2.0 ug/L

Danh sách các hợp chất VOCs được phân tích:

STT	Hợp chất
1	Chloroform
2	Carbontetracloride
3	cis-1,2-Dichloropropene
4	Benzene
5	1,2-Dichloroethane
6	Trichloroethene
7	1,2-Dichloropropane
8	Bromodichloromethane
9	Toluene
10	Tetrachloroethene
11	cis-1,3-Dichloropropene
12	trans-1,3-Dichloropropene
13	Chlorodibromomethane
14	Ethylbenzene
15	Xylene-m,p
16	o-Xylene
17	Styrene
18	Bromoform
19	1,4-Dichlorobenzene
20	1,2-dichlorobenzene
21	1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP)
22	Hexachlorobutadiene
23	1,2,4-Trichlorobenzene
24	1,2,3-Trichlorobenzene

II. Tài liệu tham khảo

EPA METHOD 8260C : Volatile Organic Compounds by Gas chromatography/mass Spectrometry (GC/MS)

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.211 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 3/9
---	----------------------------------	---

EPA Method 5021A: Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis.

III. Nguyên tắc

Mẫu được xác định trực tiếp sử dụng kỹ thuật Headspace GC/MS.

IV. Thông tin an toàn phòng thí nghiệm

Đeo khẩu trang, găng tay khi thực hiện phân tích.

Tuân thủ các nguyên tắc hoạt động phòng thí nghiệm.

Sử dụng tủ hút, kính bảo hộ và găng tay khi cần thiết.

Các dung môi hữu cơ và các chất thải như acetonitril phải được thu hồi vào các thùng chứa có dán nhãn và lưu giữ như các hóa chất thải độc hại.

B. PHÂN TÍCH

I. Thiết bị và dụng cụ phân tích

1. Dụng cụ và thiết bị cơ bản

- Micropipet loại 20 µL, 200 µL.
- Vial headspace 20mL và nắp vial Headspace.
- Pipet 10 mL.

2. Thiết bị phân tích

- Headspace sampler Agilent 7694E hoặc tương đương.
- Agilent 6890GC / HP 5972MS hoặc tương đương.
- Rtx-VMS 30m x 0.25mm x 1.5 micron film hoặc tương đương.

II. Hóa chất và chất chuẩn

1. Hóa chất

Nước DI.

Muối Natri sulfat (Na_2SO_4) (Trung Quốc).

2. Chất chuẩn

a. Chuẩn gốc

- Chuẩn VOCs 60 chất 2000 mg/L pha trong dung môi Methanol

- Nội chuẩn: Nội chuẩn hỗn hợp của 4 chất: Chlorobenzene (2000 mg/L); 1,4-dichlorobenzene (2000 mg/L); 1,4-difluorobenzene (2000 mg/L); pentaflorobenzene (2000 mg/L).
- SS: Hỗn hợp của 3 chất: 4-bromofluoromethane (2000 mg/L); dibromofluoromethane (2000 mg/L); toluene-d8 (2000 mg/L).

Bảo quản và lưu trữ: Các dung dịch chuẩn được lưu trữ trong tủ mát (4-8°C)

b. Dung dịch chuẩn

Dung dịch chuẩn VOCs 60 chất 2 mg/L: Rút 10 µL của chuẩn VOCs 60 chất 2000 mg/L vào bình định mức 10 mL, định mức tới vạch bằng Methanol. Khi đó nồng độ chất chuẩn trong dung dịch được tính được theo công thức sau:

$$C(mg/L) = \frac{m(mg) \times 1000}{V(ml)} \times P$$

Trong đó: C là nồng độ chất chuẩn có trong dung dịch (mg/L).

m là khối lượng cân của chất chuẩn (mg).

V là thể tích định mức (mL).

P: Độ tinh khiết của chất chuẩn (%).

Dung dịch chuẩn VOCs 60 chất 100 µg/L: Rút 500 µL của chuẩn VOCs 60 chất 2 mg/L vào bình định mức 10 mL, định mức tới vạch bằng Methanol..

IS+SS VOCs 10 mg/L: Rút 50 µL chuẩn IS – 2000ppm + 50µL chuẩn SS – 2000mg/L cho vào bình định mức 10 mL, định mức tới vạch bằng Methanol.

Bảo quản và lưu trữ: Các dung dịch chuẩn được lưu trữ trong tủ mát (4-8°C)

Đường chuẩn VOCs như trong bảng sau:

Nồng độ VOCs (µg/L)	0.5	1	2	5	10	20	
Thể tích rút (µL)	50	100	200	25	50	100	
Rút từ chuẩn VOCs	VOCs 100 µg/L			VOCs 2 mg/L			

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.211 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 5/9
---	----------------------------------	---

Nước cất (mL), muối Na ₂ SO ₄ (g)	10 mL nước cất và 7 g muối Na ₂ SO ₄
Hỗn hợp IS và SS 10 mg/L (μL)	20
Phân tích	Đậy nắp Headspace, vortex 30 giây, phân tích bằng thiết bị Headspace GC/MS

III. Kiểm soát QA/QC

Trong mỗi đợt phân tích, nhân viên phân tích thực hiện các mẫu sau để kiểm soát chất lượng phân tích.

Mẫu Blank hóa chất.

Mẫu QC: Mẫu spike trên nền mẫu blank với nồng độ kiểm soát

a. Mẫu blank hóa chất

- Phân tích ít nhất một mẫu blank hóa chất trong mỗi lần thực hiện phân tích.
- Nếu mẫu blank hóa chất ngoài giới hạn kiểm soát, kiểm tra xem dụng cụ, hoá chất, chất chuẩn có bị nhiễm bẩn không. Nếu bị nhiễm bẩn, làm sạch dụng cụ bằng aceton sau đó bằng nước cất hoặc nước DI. Kiểm tra chất lượng nguồn nước của phòng thí nghiệm. Sử dụng hóa chất và chất chuẩn mới nếu thấy cần thiết. Trường hợp không thể loại bỏ hoàn toàn chất phân tích ra khỏi nền mẫu blank thì thực hiện blank lặp lại 3 lần và trừ nền.

b. Mẫu thêm chuẩn (QC)

- Phân tích 01 mẫu thêm chuẩn sau khi phân tích 20 mẫu hoặc một mẻ mẫu. Mẫu thêm chuẩn được thực hiện cùng lúc với lô mẫu phân tích.
- Tính toán độ thu hồi theo phương trình

$$R(\%) = \frac{C_s - C}{S} \times 100$$

Trong đó:

R = Độ thu hồi

C_s = Nồng độ mẫu thêm chuẩn

C= Nồng độ của mẫu nền

S= Nồng độ của chất phân tích thêm vào mẫu

IV. Xử lý mẫu

1. Phương pháp tiến hành

- Cân 7 g muối Na_2SO_4 vào vial headspace.
- Rút 10 mL mẫu cho vào vial headspace.
- Thêm 20 μL hỗn hợp chuẩn IS và SS.
- Đóng nắp lại. Vortex 10-15 giây. Tiến hành phân tích trên headspace GC/MS.

V. Phân tích

1. Thông số thiết bị

Điều kiện Headspace

Oven temp: 75°C

Loop Eq. time: 0.1 min.

Loop temp.: 120°C

Injection time: 0.5 min.

Transferline temp: 200°C

GC cycle time: 25 min.

Sample Equilibration time: 10 min.

Vial pressure: 10psi.

Pressuriz. Time: 0.5 min.

Shaking: 2 High

Loop fill time: 0.5 min.

Điều kiện GC/MS

Cột : Rtx 30m x 0.32mm 0.25 micron film

Tốc độ dòng: 1 mL/phút.

Nhiệt độ Inlet: 240 °C; detector: 250 °C; chế độ tiêm chia dòng: 8:1.

Chương trình nhiệt:

- 40 °C giữ 4.5 phút
- Tăng 12°C/phút đến 100 °C
- Tăng 25°C/phút đến 220 °C giữ 1 phút.

Solvent delay: 0 min

Kiểu phân tích: SIM

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.211 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 7/9
---	----------------------------------	---

Chế độ ion hóa: EI (electron ionization)

TT	Hợp chất	T-R (phút)	Ion định lượng	Ion định tính		
1	Chloroform	5.81	83	85	47	
2	Carbontetracloride	5.95	117	119	121	
3	Dibromofluoromethane (SS1)	6.04	111	113	192	
4	1,1,1-Trichloroethane	6.05	97	99	61	111
5	Benzene	6.53	78	78	77	
6	Pentafluorobenzene (IS1)	6.70	168	99	137	
7	1,2-Dichloroethane	6.79	62	64	98	
8	Trichloroethene	7.25	130	132	134	95
9	1,4-Difluorobenzene (IS2)	7.33	114	63	88.05	
10	1,2-Dichloropropane	7.89	63	62	41	27
11	Bromodichloromethane	7.98	83	85	87	
12	Toluene-D8 (SS2)	8.95	98	99	0	
13	Toluene	9.00	91	92	65.05	
14	Tetrachloroethene	9.44	166	164	129	131
15	cis-1,3-Dichloropropene	9.51	75	77	48.95	109.9
16	trans-1,3-Dichloropropene	9.51	75	77	109.9	49
17	Chlorodibromomethane	9.87	128.9	126.9	130.9	
18	Chlorobenzene-D5 (IS3)	10.60	117	119	82	
19	Chlorobenzene	10.61	112	114	77	
20	Ethylbenzene	10.65	91	106	92	
21	Xylene-m,p	10.79	91	106	105	77
22	o-Xylene	11.16	91	106	105	77
23	Styrene	11.21	104.1	103.1	78.0	51.0
24	Bromoform	11.22	172.8	170.8	174.8	
25	4-Bromofluorobenzene (SS3)	11.65	95	176	75	
26	1,3-Dichlorobenzene	12.47	146	148	111	75
27	1,4-Dichlorobenzene-D4 (IS4)	12.52	146	148	111	75
28	1,4-Dichlorobenzene	12.53	146	148	111	75
29	1,2-dichlorobenzene	12.84	146	148	111	75
30	1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP)	13.41	156.85	75	154.8	77
31	Hexachlorobutadiene	13.86	225	223	227	260
32	1,2,4-Trichlorobenzene	13.88	179.9	181.9	184	144.85
33	1,2,3-Trichlorobenzene	14.23	179.9	181.9	184	144.85

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.211 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 8/9
---	----------------------------------	---

2. *Trình tự của quá trình tiêu mẫu trên thiết bị phân tích.*

Dung môi trắng → Các chuẩn có nồng độ từ thấp tới cao → Dung môi trắng → Mẫu cần kiểm nghiệm → Mẫu thêm chuẩn → Chuẩn kiểm tra.

C. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ

Xây dựng các đường chuẩn biểu thị mối quan hệ giữa tỉ lệ diện tích của từng chuẩn trong hỗn hợp với nội chuẩn và nồng độ chất phân tích.

Hàm lượng VOCs trong mẫu được tính toán theo công thức:

$$C = (C_0 \times f)$$

- C: nồng độ chất phân tích trong mẫu, mg/kg
- C_0 : nồng độ chất phân tích xác định trên máy, mg/L
- f: hệ số pha loãng

D. KIỂM SOÁT DỮ LIỆU QA/QC

Đồ thị tuyến tính ít nhất 5 điểm chuẩn với $R^2 \geq 0.99$

Độ thu hồi: giá trị từ XNGTSD của phương pháp.

Độ lệch thời gian lưu không quá 0.5 % cho GC

Độ lệch của dung dịch chuẩn kiểm tra không quá 15 %

Biểu đồ kiểm soát xu hướng diễn biến kết quả phân tích (Control chart)

- Tỷ số ion

Cường độ tương đối của ion định tính so với ion định lượng phải nằm trong khoảng cho phép:

Cường độ tương đối (so với ion định lượng)	Sai số cho phép của GC-EI-MS
> 50 %	± 10 %
20 – 50 %	± 15 %
10 – 20 %	± 20 %
< 10 %	± 50 %

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.211 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 9/9
---	----------------------------------	---

E. BÁO CÁO KẾT QUẢ

Kết quả phân tích được báo cáo theo biểu mẫu BM.15.04a, BM.15.06