

| | | |
|---|----------------------------------|--|
| CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ | HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH | Mã số: HD.TN.141 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 30/03/2018 Trang: 1/10 |
|---|----------------------------------|--|

XÁC ĐỊNH PCBs TRONG NƯỚC THẢI

BẢNG SẮC KÝ KHÍ GHÉP KHỐI PHỔ - 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 | 30/03/2018 |
| 2 | A. I | Thay đổi nền mẫu | 30/03/2018 |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

A. TỔNG QUAN

I. Phạm vi áp dụng.

| S T T | Đồng phân | Tên IUPAC |
|-------------|-----------|--|
| 1 | PCB - 28 | 2, 4, 4' - Trichlorobiphenyl |
| 2 | PCB – 52 | 2, 2', 5, 5'-Tetrachlorobiphenyl |
| 3 | PCB – 101 | 2, 2', 4, 5, 5'-Pentachlorobiphenyl |
| 4 | PCB – 118 | 2, 3', 4, 4', 5 – Pentachlorobiphenyl |
| 5 | PCB – 138 | 2, 2', 3, 4, 4', 5' – Hexachlorobiphenyl |
| 6 | PCB – 153 | 2, 2', 4, 4', 5, 5' – Hexachlorobiphenyl |
| 7 | PCB – 180 | 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5' - Heptachlorobiphenyl |

Phương pháp này được áp dụng để xác định hàm lượng PCBs trong nước thải. Giới hạn phát hiện của phương pháp cho từng PCB (bảng bên dưới) là 0.3 µg/L.

II. Tài liệu tham khảo.

Tiêu chuẩn này được xây dựng dựa theo:

[1] EPA Method 8082A (SW-846) – Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography.

[2] EPA Method 3510C (SW-846) – Seperatory funnel liquid – liquid extraction

[3] EPA 8275A - Semivolatile organic compounds (PAHS AND PCBS) in soils

sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS).

[4] EPA 3630C – Silica gel cleanup

III. Nguyên tắc.

Mẫu nước thải được chiết lỏng - lỏng bằng dung môi methylene chloride (DCM). Sau đó đem cô quay, định mức lại bằng isooctane, làm sạch chiết phân tán pha rắn với Silica và phân tích trên GC/MS.

VI. Thông tin an toàn phòng thí nghiệm.

Sử dụng tủ hút, kính bảo hộ và găng tay khi thao tác với mẫu cũng như chuẩn có chứa PCBs.

Các hóa chất thải từ quá trình phân tích PCBs phải được thu gom vào thùng chứa riêng, có dán nhãn cảnh báo độc hại và có quy trình xử lý riêng.

B. PHÂN TÍCH

I. Thiết bị và dụng cụ phân tích.

1. Thiết bị cơ bản.

- Ống đong 100 ml
- Phễu chiết lỏng – lỏng 1 lít
- Phễu lọc thủy tinh
- Muối Na_2SO_4 khan.
- Bông gòn thủy tinh
- Dung môi methylene chloride, isooctane
- Micropipet các loại 20 μL , 200 μL , 1000 μL .

2. Thiết bị phân tích

Hệ thống sắc ký khí ghép khối phổ một tứ cực GC 6890 – MS 5973 hoặc tương đương.

II. Hoá chất và chất chuẩn.

1. Hoá chất.

- Dung môi hexan, isooctane, dichlorometan và acetone của J.T Baker hoặc tương đương.
- Muối NaCl của Trung Quốc

- Silica của Merck hoặc tương đương

2. Chất chuẩn.

a. Chuẩn gốc:

- PCBs Mix 15 chất 10 µg/ml và PCB 209 của ChemService hoặc tương đương.
- Bảo quản và lưu trữ: Các chuẩn được lưu trữ theo đúng nhiệt độ khuyến cáo của nhà sản xuất

b. Dung dịch chuẩn

- Dung dịch chuẩn gốc PCB 209 1000 µg/ml: Cân chính xác khoảng 10 mg các chất chuẩn vào bình định mức 10 mL, hoà tan bằng Isooctane và định mức đến vạch bằng Isooctane. Lưu ý đến độ tinh khiết của chất chuẩn. 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 PCB 209 20.0 µg/ml: Rút 0.2 mL chuẩn gốc 1000 µg/ml vào bình mức 10 mL. Định mức đến vạch bằng isooctane.
- Bảo quản và lưu trữ: Các dung dịch chuẩn sau khi chuẩn bị được lưu trữ trong các ống thủy tinh, dán nhãn, bảo quản ở nhiệt độ mát (4-8°C), sử dụng trong thời gian 2 năm.

c. Dung dịch chuẩn hỗn hợp làm việc

- Pha các dung dịch chuẩn có nồng độ PCBs thay đổi từ 10ppb, 25ppb, 50ppb, 100ppb, 200ppb, bằng cách rút 10 µl, 20 µl, 50 µl, 100 µl, 200 µl từ dung dịch chuẩn 10.0 µg/ml vào bình định mức 10 mL, định mức đến vạch bằng isooctane.
- PCB 209 có nồng độ được giữ không đổi 200ppb trong tất cả các chuẩn (100 µl PCB 209 20 µg/ml).

- Bảo quản và lưu trữ: Dung dịch chuẩn hỗn hợp làm việc sau khi chuẩn bị được lưu trữ trong các ống thủy tinh, dán nhãn, bảo quản ở nhiệt độ mát (4-8°C), sử dụng trong thời gian 2 năm.

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 Blank matrix với nồng độ kiểm soát: 1.0 ug/L

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 (>LOD), kiểm tra xem dụng cụ, hoá chất, chất chuẩn có bị nhiễm bẩn không. Nếu bị nhiễm bẩn, làm sạch dụng cụ bằng aceton hoặc metanol. Kiểm tra chất lượng nguồn nước của phòng thí nghiệm. Sử dụng hóa chất và chất chuẩn mới nếu thấy cần thiết.

c. Mẫu thêm chuẩn (QC)

- Phân tích 01 mẫu thêm chuẩn với nồng độ thêm là 1.0 ug/L 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

VI. Xử lý mẫu.

1. Chuẩn bị mẫu:

Theo “Hướng dẫn công việc đồng nhất mẫu trong phòng thí nghiệm – HD.KT.022”.

2. Phương pháp tiến hành:

- Sử dụng ống đong lấy 100ml mẫu, sau đó cho vào phễu chiết 1 lít.
- Thêm 200 μL chuẩn kiểm soát PCB 209 nồng độ 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ vào tất cả các mẫu
- Thêm 10g NaCl. Đóng nắp phễu chiết, lắc phễu cho tan muối NaCl.
- Chiết bằng dung môi DCM: Dùng 60mL DCM để tráng ống đong mẫu, sau đó đổ vào phễu chiết, lắc mạnh khoảng 2 đến 3 phút (chú ý mở van xả khí vài lần). Để yên dịch chiết tách thành 2 lớp trong khoảng 10 phút, sau đó mở van xả phần lớp dưới chứa dung môi DCM qua một phễu thủy tinh chứa sẵn một lớp Na_2SO_4 khan vào bình cầu 250mL . Lặp lại phần chiết với dung môi DCM thêm 2 lần.
- Dịch chiết sau 3 lần thu được đem cô quay không áp suất ở nhiệt độ 45°C đến cạn.
- Định mức lại bằng 1mL Isooctane, vortex 15-30 giây, chuyển qua ống muối cleanup với 100mg silica, vortex 30-45s, ly tâm 1 phút và lọc vào vial phân tích trên hệ GC/MS.

❖ Lưu ý:

- *dung môi DCM có tạo ra áp suất hơi nhanh và nhiều, nên ngay lần lắc đầu tiên thì phải mở van xả khí để giảm bớt áp suất ra bên ngoài, và trong quá trình lắc cũng lưu ý mở van xả khí vài lần tránh tình trạng áp suất tăng quá cao gây nguy hiểm đến kiểm nghiệm viên.*
- *Bên cạnh đó, dung môi DCM rất độc và bay hơi rất nhanh, nên cần tiến hành quá trình xử lý mẫu hoàn toàn trong tủ hút.*

IV. Phân tích

1. Thông tin thiết bị

a. Điều kiện GC

Cột HP-5MS (30 m x 0.25mm x 0.25 μm)

Thể tích tiêm 1 μL

Chương trình nhiệt: 120°C (1 phút) ---(10°C/ phút) → 320°C(2 phút)

Thời gian cân bằng nhiệt độ lò cột: 5 phút

Nhiệt độ đầu cột: 300°C

Tốc độ dòng khí Helium: 1mL/ phút

Kiểu tiêm: không chia dòng (lưu 1.0 phút)

Solvent delay 6 phút

Nhiệt độ detector: 300°C

b. Điều kiện MS

- Nguồn ion hóa: EI , nhiệt độ 230 °C
- Dòng phát xạ: 34.6 µA
- Chế độ: SIM

| D w e l l | Tên theo IUPAC | Q u a n i o n | Q u a l 1 | Q u a l 2 | Q u a l 3 |
|-----------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 35 | PCB 28 | 256 | 258 | 150 | 186 |
| 50 | PCB 52 | 291.9 | 289. 9 | 293. 9 | 292. 0 |
| 2 | PCB 101 | 32 | 33 | 33 | 2 |

| | | | | | |
|--------|-----------------|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0 | | 5. 9 | 2 3 . 9 | 2 7 . 9 | 5 6 |
| 2 0 | PCB 138 | 35 9. 9 | 3 5 7 . 9 | 3 6 1 . 9 | 2 8 9 . 9 |
| 2 0 | PCB 153 | 35 9. 9 | 3 5 7 . 9 | 3 6 1 . 9 | 2 8 9 . 9 |
| 5 0 | PCB 180 | 39 3. 8 | 3 9 1 . 8 | 3 9 5 . 8 | 3 2 4 |
| 5 0 | PCB 209 (SS) | 49 7. 7 | 4 9 5 . 7 | 4 9 9 . 7 | |

2. Trình tự của quá trình tiêm 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.

a. Công thức tính toán:

Hàm lượng trong mẫu được tính toán theo công thức:

$$C = \left(\frac{C_0 \times V_{\text{extract}}}{m} \times f \right)$$

- C: nồng độ chất phân tích trong mẫu (µg/L)
- C₀: nồng độ chất phân tích trong dịch chiết tính trên đường chuẩn, ng/mL
- V_{extract}: Thể tích dịch chiết
- f: hệ số pha loãng
- m: thể tích mẫu (mL)

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.
- ✓ 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 GC-EI-MS |
|---|-----------------------------|
| >50% | ± 10% |
| 20-50% | ± 15% |
| 10%-20% | ± 20% |
| <10% | ±50% |

✓

Biểu đồ

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

Thực hiện kiểm soát xu hướng diễn biến kết quả phân tích (control chart) ở mức thêm chuẩn 1.0 µg/kg (dựa trên giá trị hiệu suất thu hồi của chất chỉ định phân tích) sau mỗi lô mẫu phân tích.

Các chất còn lại được định kì kiểm tra sau mỗi 6 tháng ở mức thêm chuẩn 1.0 µg/kg. Các giá trị hiệu suất thu hồi được ghi nhận vào control chart.

E. BÁO CÁO KẾT QUẢ.

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