

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.242 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 BÙN 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 biểu mẫu	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
5	B.IV.3	Phương pháp tiến hành	31/10/2017

**A. TỔNG QUAN**

**I. Phạm vi áp dụng**

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.242 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 2/9
--	----------------------------------	---

Phương pháp này được sử dụng để xác định hàm lượng các hợp chất dễ bay hơi (VOCs) (theo danh sách) trong mẫu bùn.

Danh sách các hợp chất VOCs được phân tích:

ST T	Tên hợp chất	ST T	Tên hợp chất
1	Chloroform	14	Ethylbenzene
2	Carbontetrachloride	15	Xylene-m,p
3	1,1,1-Trichloroethane	16	o-Xylene
4	Benzene	17	Styrene
5	1,2-Dichloroethane	18	Bromoform
6	Trichloroethene	19	vinyl chloride
7	1,2-Dichloropropane	20	1,4-Dichlorobenzene
8	Bromodichloromethane	21	1,2-dichlorobenzene
9	Toluene	22	1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP)
10	Tetrachloroethene	23	Hexachlorobutadiene
11	cis-1,3-Dichloropropene	24	1,2,4-Trichlorobenzene
12	trans-1,3-Dichloropropene	25	1,2,3-Trichlorobenzene
13	Chlorodibromomethane		

## II. Tài liệu tham khảo

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

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

EPA Method 1311: Toxicity characteristic leaching procedure.

## III. Nguyên tắc

Đối với mẫu bùn có ít hơn 0.5 % hàm lượng rắn khô (chất thải ở dạng lỏng) cho qua màng lọc và xác định bằng headspace GC/MS.

Đối với chất thải có ít nhất 0.5 % hàm lượng rắn khô (chất thải ở dạng bùn hoặc rắn). Sử dụng hệ thống tách chiết và phân tích bằng 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.

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.242 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 3/9
--	----------------------------------	---

Các dung môi hữu cơ 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.
- Bình định mức 10 mL.
- Hệ thống ZERO-HEADSPACE.
- Màng lọc 0.45µm, vial và xylanh.

#### **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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Trung Quốc).

Dung dịch ngâm chiết (5.7 g CH<sub>3</sub>COOH và 8.45 g NaOH 10 M, pH 4.93 ± 0.05 trong 1 L DI)

#### **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).

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.242 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 4/9
--	----------------------------------	---

Bảo quản và lưu trữ: Các dung dịch chuẩn được lưu trữ trong tủ mát (4-8°C) và sử dụng theo hạn sử dụng của nhà sản xuất.

#### **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.

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 chứa trong vial headspace và được lưu trữ ở tủ mát (4-8°C), sử dụng trong thời gian 1 năm.

Đường chuẩn VOCs như trong bảng sau:

Nồng độ VOCs (µg/L)	1	2	5	10	20	50	
Thể tích rút (µL)	100	200	25	50	100	250	
Rút từ chuẩn VOCs	VOCs 100 µg/L		VOCs 2 mg/L				
Nước cất (mL), muối Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	10 mL nước cất và 7 g muối Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
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 LOQ

#### **a. Mẫu blank hóa chất**

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.242 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 5/9
--	----------------------------------	---

- 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<sub>s</sub> = Nồng độ mẫu thêm chuẩn

C = Nồng độ của mẫu nền

S = Nồng độ chất phân tích thêm vào mẫu

### **IV. Xử lý mẫu**

#### **1. Chuẩn bị mẫu:**

- Đối với mẫu bùn có ít hơn 0.5 % hàm lượng rắn khô (chất thải ở dạng lỏng), tiến hành lọc qua màng lọc.
- Đối với chất thải có ít nhất 0.5 % hàm lượng rắn khô (chất thải ở dạng bùn hoặc rắn). Cân 100 g mẫu cho vào hệ thống ZERO-HEADSPACE. Tách được m (g) bùn rắn và M (mL) dịch lỏng. Lấy m (g) ngâm chiết 20 lần bằng dung dịch ngâm chiết trong vòng 18 ± 2h.

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.242 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 6/9
--	----------------------------------	---

## 1. Phân tích trên GC/MS

- Cân 7 g muối  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vào vial headspace.
- Rút 10 mL dung dịch mẫu cho vào vial headspace.
- Thêm 20  $\mu\text{L}$  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 tin 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  
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	Carbontetrachloride	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	

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.242 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 7/9
--	----------------------------------	---

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

## 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

a. 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:

$$C = C_o * f$$

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.242 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 8/9
--	----------------------------------	---

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

b. Tính toán kết quả mẫu bùn ngấm chiết hệ ZERO – HEADSPACE

$$C_{tb} = \frac{(V_l \cdot C_l + V_{nc} \cdot C_{nc})}{(V_l + V_{nc})}$$

Trong đó:

- + C<sub>tb</sub> (mg/l) là nồng độ ngấm chiết trung bình của một thành phần nguy hại trong mẫu chất thải;
- + V<sub>l</sub> (l) là thể tích lượng chất lỏng tách ra ban đầu;
- + C<sub>l</sub> (mg/l) là nồng độ thành phần nguy hại trong lượng chất lỏng tách ra ban đầu;
- + V<sub>nc</sub> (l) là thể tích dung dịch sau ngấm chiết;
- + C<sub>nc</sub> (mg/l) là nồng độ thành phần nguy hại trong dung dịch sau ngấm chiết .

#### 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) mức thêm chuẩn LOQ với các chất: Chloroform, benzen, 1,2-dichlorobenzen.

- 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
---	---------------------------------



CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	<b>HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH</b>	Mã số: HD.TN.242 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 9/9
--	--	---

> 50 %	± 10 %
20 – 50 %	± 15 %
10 – 20 %	± 20 %
< 10 %	± 50 %

## E. BÁO CÁO KẾT QUẢ

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