

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.052 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 30/03/2018 Trang: 1/12
---	----------------------------------	--

## XÁC ĐỊNH PCBs TRONG DẦU BIẾN THỂ BẰNG 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

**A. TỔNG QUAN**

**I. Phạm vi áp dụng.**

Phương pháp này được áp dụng để xác định hàm lượng PCBs tổng trong dầu biển thể . Giới hạn phát hiện của phương pháp là 2 mg/kg.

II.   
liệu   
khảo.

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 – 138	2, 2', 3, 4, 4', 5' – Hexachlorobiphenyl
5	PCB – 153	2, 2', 4, 4', 5, 5' – Hexachlorobiphenyl
6	PCB – 180	2, 2', 3, 4, 4', 5, 5' - Heptachlorobiphenyl

Tài  
tham

Tiêu

chuẩn này được xây dựng dựa theo:

1. EPA VICTORIA METHOD NUMBER 6013 (2003) - determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in waste oils by gas chromatography with Electron Capture Detector

2. US-EPA METHOD 8082 (2007): polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography

### III. Nguyên tắc.

Mẫu dầu biến thể đồng nhất được pha loãng 100 lần trong dung môi isooctane, sau đó đem 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.

- Cân phân tích 5 số lẻ
- Bình định mức 10 mL
- Micropipet các loại 20  $\mu$ L, 200  $\mu$ L, 1000  $\mu$ L, 5000  $\mu$ L

#### 2. Thiết bị phân tích

- Hệ thống sắc ký khí ghép khối phổ một tứ cực GC 6890 – MS 5972 hoặc tương đương.
- Cột mao quản 5MS (30m, 0.25mm ID, 0.25 $\mu$ m) 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.

#### 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 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 trong ampul vào bình mức 10 mL. Định mức đến vạch bằng isooctane.
- Bảo quản và lưu trữ: Các dung dịch chuẩn gốc 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: 2.0 mg/kg

#### 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.

#### b. Mẫu thêm chuẩn (QC)

- Phân tích 01 mẫu thêm chuẩn với nồng độ thêm là 2.0 mg/kg 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.

- Lắc đều và cân  $1 \pm 0.001$  g mẫu cho vào bình định mức 10mL. Định mức đến vạch bằng dung môi isooctane.(f10)

- Lấy 1000  $\mu\text{L}$  mẫu (f10) cho vào bình định mức 10mL. Thêm vào 50  $\mu\text{L}$  dung dịch PCB209 20ppm trong isooctane. Định mức đến vạch bằng dung môi isooctane.
- Lắc đều và chuyển sang vial 2mL, sau đó đem phân tích trên GC/MS.

## V. Phân tích

### 1. Thông số thiết bị

#### a. Điều kiện GC

- Cột ZB5 MS 30mm x 0.25mm, 0.25  $\mu\text{m}$
- Thể tích tiêm 1  $\mu\text{L}$
- Chương trình nhiệt : 120°C / (1 phút) --( 10°C/phút)  $\rightarrow$  320°C / (2phút)
- Thời gian cân bằng nhiệt độ lò cột: 5 phút
- Nhiệt độ đầu cột : 300°C
- Tốc độ dòng khí Helim: 1 mL / 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  $\mu\text{A}$
- Chế độ: SIM

Tên theo IUPAC	Quan	Q u a l 1	Q u a l 2	Q u a l 3
PCB 28	2	2	1	1
	5	5	5	8
	6	8	0	6
PCB 52	2	2	2	2
	9	8	9	2

	1 . 9	9 9	3 9	0
PCB 101	3 2 5 . 9	3 2 3 9	3 2 7 9	2 5 6
PCB 138	3 5 9 . 9	3 5 7 9	3 6 1 9	2 8 9 9
PCB 153	3 5 9 . 9	3 5 7 9	3 6 1 9	2 8 9 9
PCB 180	3 9 3 . 8	3 9 1 8	3 9 5 8	3 2 4
PCB 209 (SS)	4 9 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:

Xây dựng các đường chuẩn biểu thị mối quan hệ giữa diện tích peak và nồng độ.

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

$$C (mg/L) = \left( \frac{C_0 \times F}{M} \right)$$

- C: nồng độ chất phân tích trong mẫu mg/L
- C<sub>0</sub>: nồng độ chất phân tích trong dịch chiết tính trên đường chuẩn, mg/L
- F: hệ số pha loãng
- M khối lượng cân, g

### b. Định danh hỗn hợp kỹ thuật

- Định danh hỗn hợp kỹ thuật được xác định bằng mối tương quan của 6 PCBs nói trên so với dạng phân phối của hỗn hợp kỹ thuật chuẩn
- Dạng phân phối chuẩn của một số hỗn hợp kỹ thuật:

Hỗn hợp	P	P	P	P	P	P
Clophen	68	15	5	4	6	2
Clophen	36	35	16	4	6	3
Clophen	3	21	30	19	23	5
Clophen	2	2	15	29	31	20
Aroclor	78	21	0	0	0	0
Aroclor	54	9	11	12	9	5
Aroclor	69	22	6	1	1	1



Hỗn hợp	P	P	P	P	P	P
Aroclor 1248	68	23	7	1	2	0
Aroclor 1242	41	37	16	2	3	0
Aroclor 1240	28	18	21	16	15	2
Aroclor 1254	0	0	12	30	27	31
Aroclor 1260	2	1	5	34	17	41
Aroclor 1262	5	2	0	6	1	86
Aroclor 1268	0	0	0	0	0	0

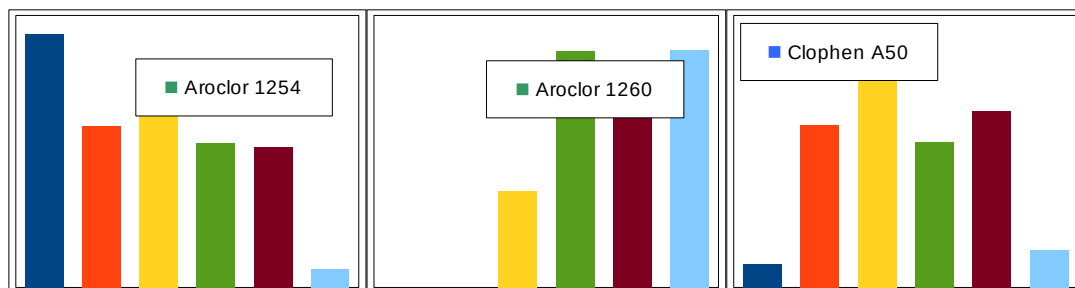
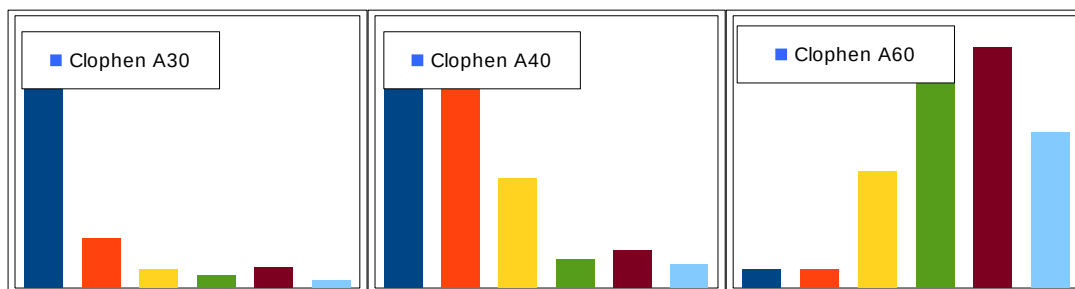
- Công thức tính hệ số tương đồng:

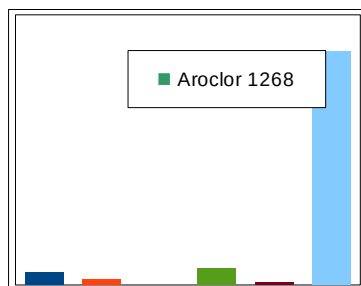
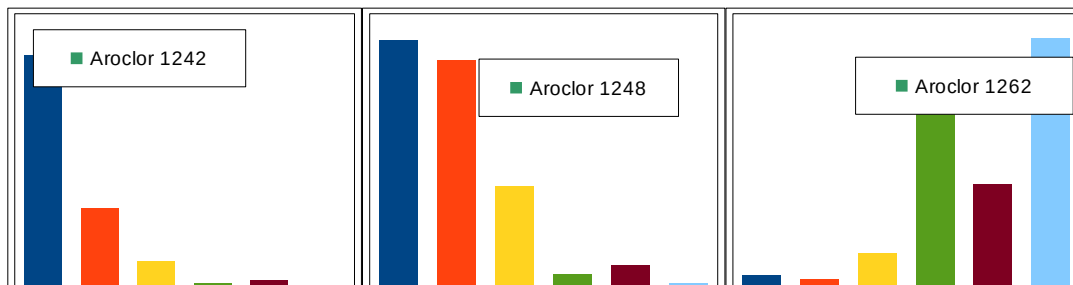
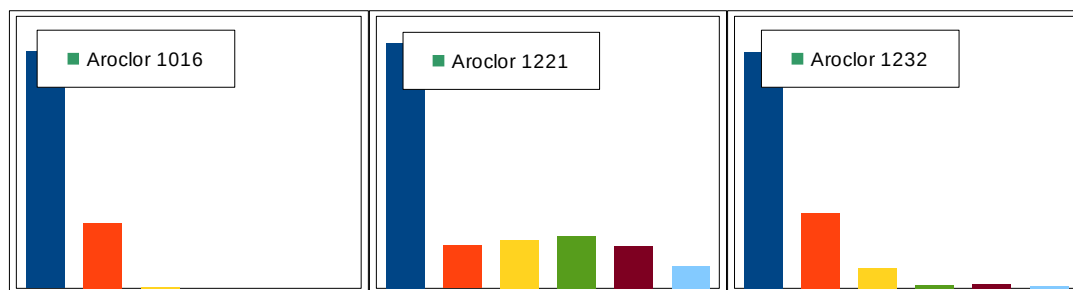
- Trong đó :

$$\text{Match} = \sqrt{\sum_{i=1}^6 (m_{\text{Isomer } i, \text{ sample}} - m_{\text{Isomer } i, \text{ std}})^2}$$

✓  $m_{\text{sample}}$ : % khối lượng của cấu tử PCB i trong mẫu.

✓  $m_{\text{std}}$ : % khối lượng của cấu tử PCB i trong hỗn hợp kỹ thuật chuẩn





- Nếu hệ số tương đồng càng nhỏ thì dạng phân bố của PCBs trong mẫu càng tương thích với hỗn hợp kỹ thuật
- Hệ số K tương ứng với từng hỗn hợp kỹ thuật

Hỗn hợp PCB kỹ thuật	Calc. factor
Clophen A30 or Aroclor 1242	8.5
Clophen A40 or Aroclor 1248	7.0

Clophen A50 or Aroclor 1254	4.7
Clophen A60 or Aroclor 1260	3.1
Nếu match > 0.15	5

Hàm lượng PCB tổng được tính theo công thức sau:

$$PCB\ total = K * \sum (PCB\ 28 + PCB\ 52 + PCB\ 101 + PCB\ 138 + PCB\ 153 + PCB\ 180)$$

#### 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  
kết quả phân tích

kiểm soát xu hướng diễn biến  
(Control chart).

Thực hiện kiểm soát xu hướng diễn biến kết quả phân tích (control chart) ở mức thêm chuẩn 2.0 mg/kg PCB 28 và PCB 180 sau mỗi lô mẫu phân tích.

**E.      BÁO CÁO KẾT QUẢ.**

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