

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.156 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 1/8
--	----------------------------------	---

**XÁC ĐỊNH CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI (VOCs)
TỔNG SỐ VÀ THÔI NHIỄM TỪ BAO BÌ, DỤNG CỤ BẰNG
NHỰA TỔNG HỢP, KIM LOẠI TIẾP XÚC TRỰC TIẾP VỚI
THỰC PHẨM BẰNG KỸ THUẬT KHÔNG GIAN HƠI GHÉP
SẮC KÝ KHÍ KHỐI PHỔ
(HEADSPACE – GCMS)**

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

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.156 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 2/8
--	--	---

Phương pháp này được sử dụng để xác định hàm lượng các hợp chất dễ bay hơi (VOCs) (theo danh sách) từ bao bì, dụng cụ bằng nhựa tổng hợp, kim loại tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm.

Danh sách các hợp chất VOCs được phân tích:

STT	Tên hợp chất	LOD (ug/g)
1	Styrene	0.25
2	Toluene	0.15
3	Ethyl benzene	0.1
4	n-Propyl benzene	0.2
5	Vinyl chloride	0.01
6	Epichlorohydrin	0.1
7	Vinyliden chloride	0.3

II. Tài liệu tham khảo

QCVN 12-1:2011/BYT Về vệ sinh an toàn đối với bao bì, dụng cụ bằng nhựa tổng hợp tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm.

QCVN 12-3:2011/BYT Về vệ sinh an toàn đối với bao bì, dụng cụ bằng kim loại tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm.

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

III. Nguyên tắc

Mẫu được đun với dung môi thích hợp sau đó 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

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.156 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 3/8
--	----------------------------------	---

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).

Tetrahydrofuran (THF) (J.T.Baker hoặc tương đương)

N,N-dimethylacetamide (Merk hoặc tương đương)

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).
- Epichlorohydrin 100% Dr. Ehrenstorfer GmbH hoặc tương đương.

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

b. Dung dịch chuẩn

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.156 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 4/8
--	----------------------------------	---

Dung dịch chuẩn VOCs 60 chất 10 mg/L: Rút 50 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 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.

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.

Epichlorohydrin 9900 mg/L: Rút 10 µL của chuẩn Epichlorohydrin gốc, thêm 990 µL MeOH. 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 (%).

Epichlorohydrin 990 mg/L: Rút 100 µL của chuẩn Epichlorohydrin 9900 mg/L, thêm 900 µL MeOH.

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), Epichlorohydrin	30	100	200	500	1000	1500
Thể tích rút VOCs (µL)	30	20	40	100	200	300

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.156 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 5/8
--	----------------------------------	---

Rút từ chuẩn VOCs (mg/L)	2	10				
Thể tích Epichlorohydrin (μL)	6	20	40	100	200	300
Rút từ Epichlorohydrin (mg/L)	10					
Thể tích THF (μL)	1944	1940	1900	1780	1580	1380
IS + SS 10 mg/L (μL)	20					
Phân tích	Chạy 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

- 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 acetone 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

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.156 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 6/8
--	----------------------------------	---

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

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

a. Xử lý mẫu bao bì và dụng cụ nhựa

Cân 0.5 g mẫu đã được cắt mỏng vào bình thủy tinh dung tích 20 ml có nắp kín. Thêm 2.5 ml N,N-dimethyl acetamide và đậy nắp ngay, lắc đều được dung dịch thử. Tuy nhiên, với các mẫu không dễ dàng hòa tan thì sau khi đậy nắp, lắc kỹ để trộn đều ở nhiệt độ phòng, để qua đêm và sử dụng làm dung dịch thử. Phân tích trên Headspace GC/MS.

b. Thử thôi nhiễm dụng cụ bằng kim loại

Rửa sạch mẫu với nước cất. Đối với các mẫu có thể đựng chất lỏng, cho dung dịch ngâm thôi vào trong lòng mẫu. Đối với mẫu không thể chứa chất lỏng, ngâm ngập trong dung dịch ngâm thôi theo tỷ lệ 2 ml/cm² diện tích bề mặt mẫu thử. Phân tích trên Headspace GC/MS.

Chất phân tích	Điều kiện ngâm thôi	Dung môi ngâm thôi
Epichlorohydrin	25°C trong 1 giờ	Pentane
Vinyl chloride	Không quá 5°C trong 24 giờ	Ethanol 20%

V. Phân tích

1. Thông tin thiết bị

Điều kiện Headspace

Oven temp: 75°C

Loop temp.: 120°C

Transferline temp: 200°C

Loop Eq. time: 0.1 min.

Injection time: 0.5 min.

GC cycle time: 25 min.

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.156 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 7/8
--	----------------------------------	---

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)

STT	Hợp chất	T-R (phút)	Ion định lượng	Ion định tính		
1	Vinyl chloride	1.93	62	64	35	47
2	Vinyliden chloride	2.88	61	96	98	63
3	Toluene	8.90	91	92	65.1	
4	Epichlorohydrin	8.90	62.5	49	57	
5	Ethyl benzene	10.71	91	106.1	51	65
6	n-propyl benzene	11.70	91	120	92	65
7	Styrene	11.14	104.1	109.1	77.9	51
8	Chlorobenzene-D5	10.60	117	119	82	

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

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:

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

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.156 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 31/10/2017 Trang: 8/8
--	----------------------------------	---

- C: nồng độ chất phân tích trong mẫu, mg/kg
- C_o: nồng độ chất phân tích xác định trên máy, mg/L
- V_{extract}: Thể tích định mức, mL
- f: hệ số pha loãng
- V: thể tích lấy

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 %

E. BÁO CÁO KẾT QUẢ

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