

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.265 Lần ban hành: 01 Ngày ban hành: 15/06/2018 Trang: 1/6
---	----------------------------------	---

**XÁC ĐỊNH HỢP CHẤT DICHLOROACETIC ACID (DCA) VÀ  
TRICHLOROACETIC ACID (TCA) TRONG NỀN MẪU NƯỚC  
BẰNG SẮC KÝ KHÍ GHEP KHỐI PHỔ (GC/MS)**

Nhân viên biên soạn	Nhân viên xem xét	Nhân viên phê duyệt
LINH THỊ MINH	DIỆP THỊ HỒNG TƯƠI	TRẦN THÁI VŨ

**THEO DÕI SỬA ĐỔI TÀI LIỆU**

STT	Vị trí	Nội dung sửa đổi	Ngày sửa đổi

**A. TỔNG QUAN**

**I. Phạm vi áp dụng**

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	<b>HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH</b>	Mã số: HD.TN.265 Lần ban hành: 01 Ngày ban hành: 15/06/2018 Trang: 2/6
---	--	---

- Phương pháp này được sử dụng để xác định hàm lượng dichloroacetic acid (DCA) và trichloroacetic acid (TCA) trong nước ăn uống, nước sinh hoạt và nước giếng.
- Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp là 5.0 và 15.0 µg/L.

## **II. Tài liệu tham khảo**

- EPA 552.3: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detector.

## **III. Nguyên tắc**

- Mẫu được chỉnh về pH < 0.5 bằng acid sulfuric đậm đặc. DCA-TCA được chiết với dung môi hữu cơ methyl tert-butyl ether (MTBE). Sau đó, được tạo dẫn xuất methyl hóa với methanol trong môi trường acid. Dẫn xuất methyl hóa được phân tích trên thiết bị 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 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.
- Pipet 5 mL
- Bình định mức 10 mL
- Ống Hatch, bếp điện chỉnh nhiệt độ, nhiệt kế
- Ống ly tâm 50 mL, 15 mL

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.265 Lần ban hành: 01 Ngày ban hành: 15/06/2018 Trang: 3/6
---	----------------------------------	---

## 2. Thiết bị phân tích

- Agilent 6890GC / HP 5972MS hoặc tương đương.
- Cột mao quản ZB-5MS: 30m x 0.25 mm x 0.25 µm hoặc tương đương

## II. Hóa chất và chất chuẩn

### 1. Hóa chất

- Nước DI.
- Muối Natri sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Trung Quốc hoặc tương đương).
- Muối Natri Hydrocarbonat, acid sulfuric đậm đặc (Trung Quốc hoặc tương đương).
- Methanol, MTBE (methyl tert-butyl ether) (Fisher hoặc tương đương).
- Dung dịch  $\text{NaHCO}_3$  bão hòa,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  150g/L, dung dịch 10% acid sulfuric trong Methanol.

### 2. Chất chuẩn

#### a. Chuẩn gốc

- Dichloroacetic acid 99% – Sigma-Aldrich hoặc tương đương
- Trichloroacetic acid 99% – Sigma-Aldrich hoặc tương đương
- Bảo quản và lưu trữ: Các dung dịch chuẩn được lưu trữ trong tủ mát ( $4-8^\circ\text{C}$ )

#### b. Dung dịch chuẩn

- Dung dịch chuẩn DCA, TCA 10000 mg/L: Cân chính xác khoảng 0.1g mỗi chuẩn vào bình định mức 10 mL, định mức tới vạch bằng DI.
- Khi đó nồng độ chất chuẩn trong dung dịch được tính được theo công thức sau:

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

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

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

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.265 Lần ban hành: 01 Ngày ban hành: 15/06/2018 Trang: 4/6
---	----------------------------------	---

V là thể tích định mức (mL).

P: Độ tinh khiết của chất chuẩn (%).

- Bảo quản và lưu trữ: Các dung dịch chuẩn được lưu trữ trong tủ mát (4-8<sup>0</sup>C), sử dụng trong thời gian 1 năm.
- Đường chuẩn DCA-TCA như trong bảng sau:

Nồng độ DCA, TCA (µg/L)	50	100	300	500	1000	2000
V (µL) (DCA-TCA 100 (mg/L))	5	10	30	50	100	200
Dung môi MTBE	Định mức tới vạch 10 mL					

### 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 matrix: Mẫu blank phù hợp với nền mẫu phân tích.
- Mẫu QC: Mẫu spike trên nền mẫu blank với nồng độ kiểm soát mức LOQ

### IV. Xử lý mẫu

#### 1. Phương pháp tiến hành

##### a. Chiết lỏng lỏng:

- Rút 25 ml mẫu vào ống ly tâm 50 ml. Thêm vào khoảng 2 ml acid sulfuric đậm đặc (đến pH < 0.5, sử dụng giấy quỳ), Đậy nắp lắc đều,. Thêm 14 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lắc đều, cho tiếp 5 ml MTBE lắc mạnh trong khoảng 5 phút.

##### b. Tạo dẫn xuất methyl hóa:

- Rút 1 ml lớp MTBE vào ống Hatch, cho thêm 1 ml 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MeOH. Đun cách thủy 50°C ± 2 °C trong vòng 2 giờ. Lấy mẫu ra để nguội đến nhiệt độ phòng, cho thêm 3 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150 g/L, và 2.5 ml MTBE, lắc mạnh 1 phút. Để mẫu tách lớp 30s, rút 2 ml lớp dung môi MTBE phía trên vào ống ly tâm 15 ml, Thêm 5 ml dung

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.265 Lần ban hành: 01 Ngày ban hành: 15/06/2018 Trang: 5/6
---	----------------------------------	---

dịch  $\text{NaHCO}_3$  bão hòa, lắc mạnh 1 phút. Rút lớp MTBE vào vial và phân tích trên thiết bị GC/MS.

## 2. Điều kiện Phân tích

### a. Điều kiện GC/MS

- Cột mao quản ZB-5MS: 30m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$  hoặc tương đương
- Tốc độ dòng: 1 mL/phút.
- Nhiệt độ Inlet: 240  $^{\circ}\text{C}$ ; detector: 240  $^{\circ}\text{C}$ ; chế độ tiêm chia dòng: 8:1.
- Chương trình nhiệt:
- 50  $^{\circ}\text{C}$  giữ 2 phút
- Tăng 20 $^{\circ}\text{C}$ /phút đến 120  $^{\circ}\text{C}$  giữ 5 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	DCA	4.413	59	83	85	
2	TCA	5.289	59	117	141	

### 3. Trình tự của quá trình tiêm mẫu trên thiết bị phân tích.

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

## C. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ

- Xây dựng đường chuẩn biểu thị mối quan hệ giữa tỉ lệ diện tích của chuẩn và nồng độ chất phân tích.
- Hàm lượng 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

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.265 Lần ban hành: 01 Ngày ban hành: 15/06/2018 Trang: 6/6
---	----------------------------------	---

#### 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 15 ug/kg
- 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 %	$\pm 10 \%$
20 – 50 %	$\pm 15 \%$
10 – 20 %	$\pm 20 \%$
< 10 %	$\pm 50 \%$

#### E. BÁO CÁO KẾT QUẢ

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