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

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

**THEO DÕI SỬA ĐỔI TÀI LIỆU**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| STT | Vị trí | Nội dung sửa đổi | Ngày sửa đổi |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

1. **TỔNG QUAN**
2. **Phạm vi áp dụng**

* 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.

1. **Tài liệu tham khảo**

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

1. **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.

1. **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.

1. **PHÂN TÍCH**
2. **Thiết bị và dụng cụ phân tích**

## 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

## 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

1. **Hóa chất và chất chuẩn**
2. **Hóa chất**

* Nước DI.
* Muối Natri sulfat (Na2SO4) (Trung Quốc hoặc tương đương).
* Muối Natri Hidrocarbonat, acid sulfuric đậm đặc (Trung Quốc hoặc tương đương).
* Methanol, MTBE (methyl tert-buthyl ether) (Fisher hoặc tương đương).
* Dung dịch NaHCO3 bão hòa, Na2SO4 150g/L, dung dịch 10% acid sulfuric trong Methanol.

1. **Chất chuẩn**
2. **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 (4-80C)

1. **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:



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

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

V là thể tính 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 (4-80C), 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 | | | | | |

1. **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

1. **Xử lý mẫu**

## 1. Phương pháp tiến hành

1. **Chiết lỏng lỏng:**

* Rút 25 ml mẫu vào ống ly tâm 50 ml. Thêm vào khoảng 2 ml acid sulfuric đậm đắc (đến pH < 0.5, sử dụng giấy quỳ), Đậy nắp lắc đều,. Thêm 14 g Na2SO4 lắc đều, cho tiếp 5 ml MTBE lắc mạnh trong khoảng 5 phút.

1. **Tạo dẫn xuất methyl hóa:**

* Rút 1 ml lớp MTBE vào ống Hatch, cho thêm 1 ml 10% H2SO4/MeOH. Đun cách thủy 50oC ± 2 oC trong vòng 2 giờ. Lấy mẫu ra để nguội đến nhiệt độ phòng, cho thêm 3 ml Na2SO4 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 dịch NaHCO3 bão hòa, lắc mạnh 1 phút. Rút lớp MTBE vào vial và phân tích trên thiết bị GC/MS.

1. **Điều kiện Phân tích**
   1. ***Điều kiện GC/MS***

* Cột mao quản ZB-5MS: 30m x 0.25 mm x 0.25 µm hoặc tương đương
* Tốc độ dòng: 1 mL/phút.
* Nhiệt độ Inlet: 240 oC; detector: 240 oC; chế độ tiêm chia dòng: 8:1.
* Chương trình nhiệt:
* 50 oC giữ 2 phút
* Tăng 20oC/phút đến 120 oC 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 |  |

1. ***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.

1. **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: nồng độ chất phân tích trong mẫu, mg/kg
* Co: nồng độ chất phân tích xác định trên máy, mg/L
* f: hệ số pha loãng

1. **KIỂM SOÁT DỮ LIỆU QA/QC**

* Đồ thị tuyến tính ít nhất 5 điểm chuẩn với R2 ≥ 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 % | ± 10 % |
| 20 – 50 % | ± 15 % |
| 10 – 20 % | ± 20 % |
| < 10 % | ± 50 % |

1. **BÁO CÁO KẾT QUẢ**

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