

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ACID PERFLOROOCTAN SULFONIC TRONG MẪU NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG KHỐI PHỔ

NGUYỄN KIM THÙY, HÁN DUY LINH, NGUYỄN THỊ NĂNG

1. GIỚI THIỆU

Acid perflorooctan sulfonic (PFOS), các muối của nó và perflorooctan sulfonyl floride (PFOSF) là nhóm chất mới được liệt kê trong Phụ lục B của Công ước Stockholm năm 2009 [4]. PFOS được sử dụng rộng rãi trong một số sản phẩm công nghiệp và tiêu dùng với mục đích xử lý bề mặt nên có mặt phổ biến trong các sản phẩm chống dính, sợi vải chống bẩn, bột chữa cháy và chất chống dính [1]. Khi sử dụng PFOS trong công nghiệp, PFOS có thể phát thải trực tiếp vào nước mặt và nước ngầm gây ô nhiễm nguồn nước. Cơ quan Môi trường Hoa Kỳ đã công bố giới hạn hàm lượng của PFOS trong nước uống là 0,2 µg/L.

Hiện nay, các nghiên cứu xác định hàm lượng PFOS trong mẫu nước thường sử dụng kỹ thuật chiết pha rắn (SPE) kết hợp với phương pháp sắc ký lỏng khối phổ 3 lần tứ cực [6]. Tuy nhiên, sử dụng phương pháp chiết pha rắn khi nạp mẫu có thể tích lớn dễ làm tắc cột SPE, làm giảm khả năng hấp phụ và hiệu suất thu hồi chất phân tích. Kỹ thuật chiết lỏng - lỏng (LLE) là kỹ thuật đơn giản nhưng có hiệu quả cao. Nguyên tắc của kỹ thuật chiết này là dựa trên cơ sở sự phân bố của chất phân tích vào 2 pha lỏng (2 dung môi) không trộn lẫn vào nhau, và từ đó tách chúng ra khỏi nhau. Chính bởi sự đơn giản trong kỹ thuật và không yêu cầu cao về thiết bị, máy móc nên nhóm tác giả đã khảo sát và sử dụng phương pháp chiết lỏng - lỏng tách PFOS khỏi nền mẫu nước.

Bài báo này mô tả các công đoạn trong quy trình xác định PFOS trong mẫu nước bằng phương pháp chiết lỏng - lỏng kết hợp sắc ký lỏng khối phổ 3 lần tứ cực để thực hiện các phép phân tích.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và dụng cụ

2.1.1. Hoá chất

* Toàn bộ hóa chất dùng làm thực nghiệm của hãng Merck, Sigma độ tinh khiết chuyên dùng cho HPLC hoặc để phân tích: Dichloromethan (CH_2Cl_2), Methanol (CH_3OH), Amoni Acetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) độ tinh khiết PA, H_2O chuyên dùng cho HPLC, Na_2SO_4 độ tinh khiết PA được nung ở 400°C trong 3 giờ.

* Chất chuẩn của hãng Cambridge Isotope Laboratories. Inc.

- Chất chuẩn $^{12}\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$: 50 µg/ml.

- Chất chuẩn đánh dấu $^{13}\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$: 50 µg/ml.

2.1.2. Dụng cụ, thiết bị

- Cân phân tích Mettler Toledo AB204 (độ chính xác 0,0001 g).
- Dụng cụ đo thể tích: Bình định mức, pipet, xilanh.
- Lọ đựng mẫu dung tích 1,5 ml.
- Pipet pasteur.
- Thiết bị phân tích: Hệ thống sắc ký lỏng khối phổ 3 lần tứ cực (LC/MS/MS) Agilent 6430 Triple quad.
- Cột Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 Rapid Resolution HD 2,1x50 mm; 1,8 μ m.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Để phân tích hàm lượng PFOS trong mẫu nước nhóm tác giả sử dụng phương pháp chiết lỏng - lỏng. Độ phân cực của dung môi chiết có thể ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi của PFOS trong quá trình chiết. PFOS ít phân cực nên ít tan trong nước, tan tốt trong các dung môi ít phân cực như n-hexan, dichloromethan. Tuy nhiên, để hiệu suất chiết cao, cần phải chọn dung môi chiết phù hợp. Trong chiết lỏng - lỏng thường sử dụng kỹ thuật chiết lặp để thu được hiệu suất cao nhất. Để chuyển được chất phân tích từ pha nước sang pha hữu cơ, một nguyên tắc cơ bản là các chất tương tự nhau sẽ hòa tan vào nhau. Dichloromethan được chọn để chiết PFOS ra khỏi nền mẫu nước vì đó là dung môi ít phân cực, có chứa nhóm thế -Cl, có khả năng phân tán vào nước, nhiệt độ sôi thấp nên dễ cô trong quá trình làm giàu mẫu.

Trước khi tiến hành quá trình chiết, mẫu phân tích được thêm chất chuẩn $^{13}\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$ để định lượng theo phương pháp nội chuẩn.

2.3. Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu

2.3.1. Chuẩn bị dung dịch chuẩn PFOS 100 ng/ml: Hút 10 μ l dung dịch chuẩn gốc 50 μ g/ml vào bình định mức 5 ml. Định mức đến vạch bằng MeOH.

2.3.2. Chuẩn bị dung dịch chuẩn PFOS 1 ng/ml: Hút 100 μ l dung dịch chuẩn PFOS 100 ppb vào bình định mức 10 ml. Định mức đến vạch bằng MeOH sẽ thu được dung dịch chuẩn PFOS 1 ng/ml để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

2.3.3. Mẫu nước nghiên cứu 10 ng/L được chuẩn bị bằng cách đóng 1,0 L nước cất hai lần vào bình thủy tinh sạch, thêm 0,1 ml dung dịch chuẩn PFOS 100 ng/ml, khuấy đều.

2.3.4. Mẫu nước nghiên cứu 0,2 ng/L; 1 ng/L được chuẩn bị bằng cách đóng 1,0 L nước cất hai lần vào bình thủy tinh sạch, thêm 0,2 ml; 1 ml dung dịch chuẩn PFOS 1 ng/ml, khuấy đều.

2.4. Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thật

Các mẫu nước giếng khoan và nước máy được lấy trực tiếp từ vòi, mẫu nước hồ được lấy ở độ sâu 20cm dưới bề mặt. Mẫu nước sau khi lấy về phòng thí nghiệm được acid hóa đến pH = 2 bằng acid H_2SO_4 1N, mẫu nước giếng khoan và nước hồ được lọc qua giấy lọc để loại bỏ cặn.

2.5. Xử lý số liệu phân tích hàm lượng PFOS

Các số liệu phân tích được xử lý bằng phần mềm Mass Hunter 4.0.

2.6. Tính toán kết quả phân tích

Hàm lượng PFOS trong mẫu được tính theo công thức:

$$C = \frac{S_{sample} \cdot C_{IS}}{S_{IS} \cdot RF \cdot V}$$

Trong đó:

RF: Hệ số đáp ứng được tính bằng công thức:

$$RF = \frac{S_S \cdot C_{IS}}{S_{IS} \cdot C_S}$$

C: Nồng độ PFOS tìm thấy trong mẫu (ng/L).

S_{sample}: Diện tích pic của chất phân tích.

S_{IS}: Diện tích pic của chất nội chuẩn.

S_S: Diện tích pic của chất chuẩn tự nhiên trong đường chuẩn.

C_{IS}: Nồng độ chất PFOS nội chuẩn (ng).

C_S: Nồng độ chất chuẩn tự nhiên trong đường chuẩn (ng).

V: Thể tích mẫu dùng để chiết (L).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tối ưu các điều kiện phân tích PFOS trên thiết bị LC/MS/MS

Để tìm điều kiện phân tích tối ưu trên thiết bị, đã tiến hành khảo sát ở các điều kiện như sau:

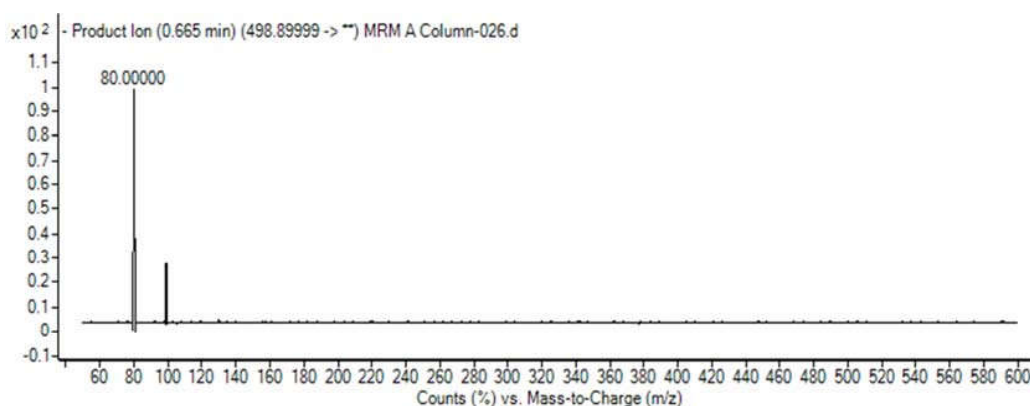
- Nhiệt độ buồng bơm mẫu: 30°C.
- Thể tích bơm mẫu: 10 µl.
- Pha động: A = 5 mM CH₃COONH₄ trong nước. B = Methanol.
- Tốc độ dòng: 0,1 ml/phút.
- Chế độ Ion hoá: Ion âm.

3.1.1. Điều kiện khối phổ

a) Tối ưu hóa điều kiện phân mảnh

Bơm 10 µl dung dịch chuẩn PFOS 1 ng/ml vào máy sắc ký lỏng khối phổ 3 lần tứ cực và thu lấy sắc đồ. Sử dụng Phương pháp quét MS2SCAN để ghi tín hiệu mảnh ion đặc trưng của PFOS.

Kết quả thu được như hình 1.



Hình 1. Phổ Product ion của PFOS

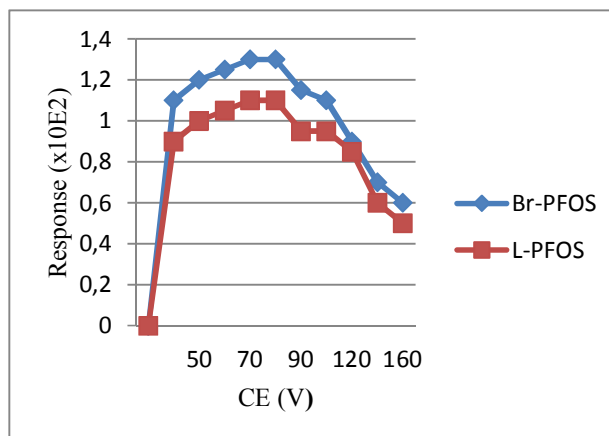
Từ phổ khối thấy xuất hiện 2 mảnh: mảnh m/z 80 và m/z 98,9. Đây cũng là 2 mảnh ion đặc trưng của PFOS. Mảnh m/z 80 là của nhóm sulfonat tách khỏi chuỗi $C_8F_{17}-$ và ion sulfit được sử dụng làm ion định lượng. Mảnh m/z 98,9 được sử dụng làm ion định tính.

Kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với các tài liệu đã công bố [5, 7].

b) Khảo sát chọn năng lượng va đập (Collision Energy - CE)

Năng lượng va đập là điện thế cung cấp cho các ion trong tế bào va chạm. Khoảng giá trị CE là từ 0V đến 250V. Hình 2 biểu diễn ảnh hưởng của CE đến cường độ tín hiệu.

CE(V)	Response ($\times 10^2$)	
	Br-PFOS	L-PFOS
40	1,10	0,90
50	1,20	1,00
60	1,25	1, 5
70	1,30	1,10
80	1,30	1,10
90	1,15	0,95
100	1,10	0,95
120	0,90	0,85
140	0,70	0,60
160	0,60	0,50



Hình 2. Ảnh hưởng của CE đến cường độ tín hiệu

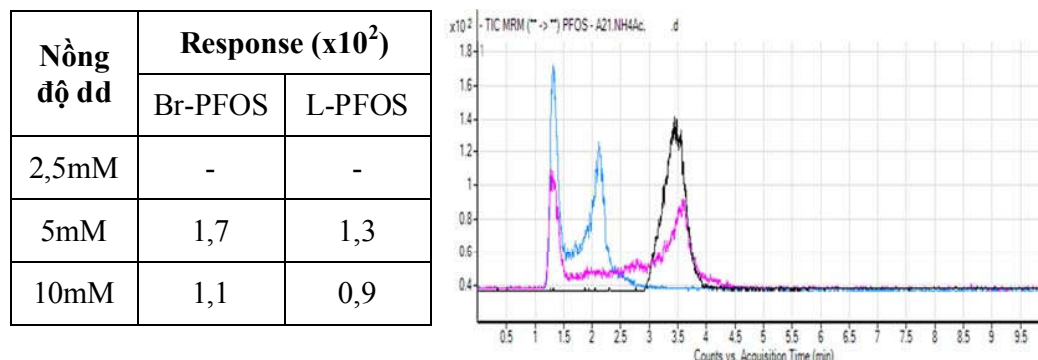
Từ kết quả có thể nhận thấy khi tăng năng lượng va chạm $CE < 80V$ thì mức tín hiệu cũng tăng nhưng khi tăng $CE > 80 V$ thì mức tín hiệu giảm bởi khi năng lượng va đập lớn dẫn đến việc mất ion trong tế bào va chạm. Vì vậy, mức năng lượng va đập $CE = 80 V$ đã được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.1.2. Điều kiện sắc ký

Dung môi chạy sắc ký lỏng để phân tích PFOS thường được sử dụng là methanol (MeOH) và dung dịch đệm là $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Nhóm tác giả đã khảo sát để chọn hệ dung môi thích hợp cho việc phân tích PFOS trên thiết bị Agilent Triple quad LC/MS-MS.

Bơm 10 μl dung dịch chuẩn PFOS 10ppb vào máy sắc ký lỏng khối phổ 3 lần tứ cực và thu lấy sắc đồ.

Phương pháp quét MRM để ghi tín hiệu của mảnh ion đặc trưng m/z 80.



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm đến cường độ tín hiệu

a) Khảo sát chọn nồng độ dung dịch đệm chạy sắc ký lỏng

Thay đổi nồng độ dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ lần lượt là: 2,5 mM; 5 mM; 10 mM để khảo sát sự thay đổi của mức tín hiệu để chọn ra được nồng độ dung dịch đệm thích hợp.

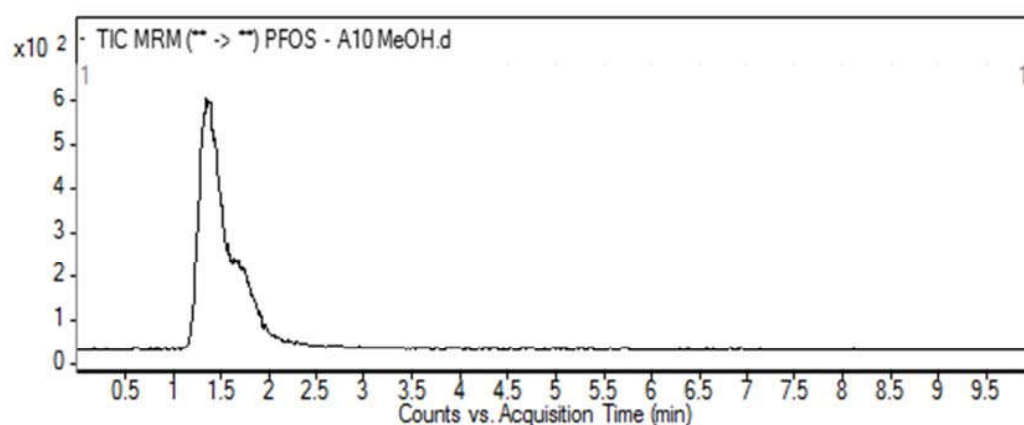
Kết quả thu được như hình 3.

Khi nồng độ dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ là 2,5 mM, Br-PFOS và L-PFOS không tách riêng rẽ được.

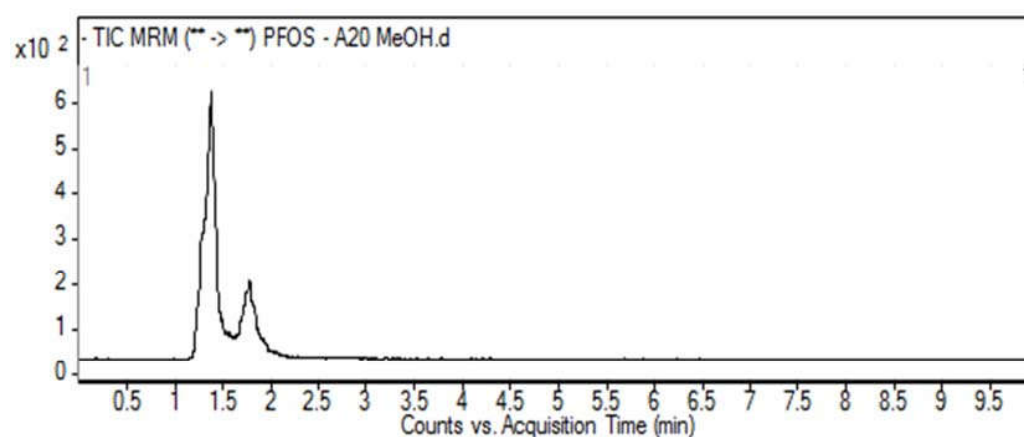
Khi tăng nồng độ dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ lên 5 mM, 10 mM, thu được 2 pic riêng rẽ của Br-PFOS và L-PFOS. Tuy nhiên, với nồng độ dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ là 5 mM cho mức tín hiệu tốt hơn do khi nồng độ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ cao, số lượng ion đi vào buồng ion của detector MS tăng, gây cạnh tranh với các ion của chất phân tích, làm giảm tín hiệu. Vì vậy, nhóm tác giả sử dụng dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5mM cho các thí nghiệm tiếp theo.

b) Khảo sát tỷ lệ dung môi: dung dịch đệm chạy sắc ký lỏng

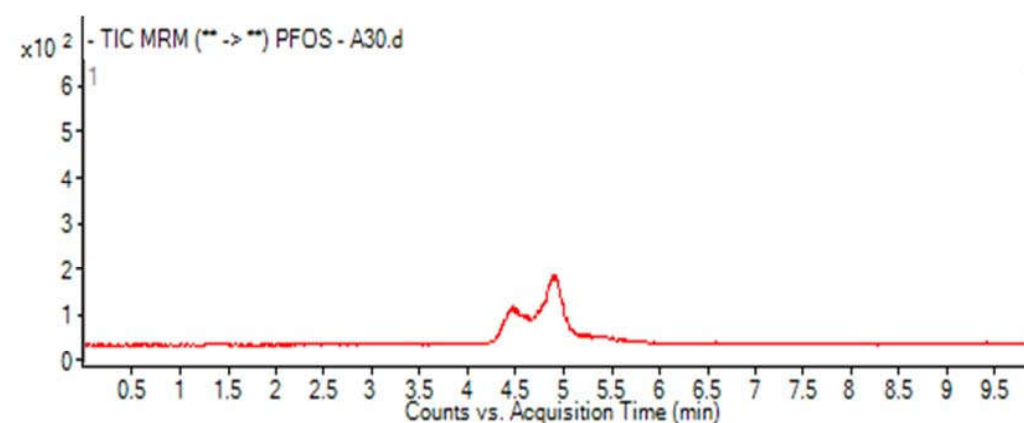
Tỷ lệ dung môi: dung dịch đệm là yếu tố rất quan trọng trong việc tách sắc ký lỏng. Nó quyết định lớn đến khả năng tách chất phân tích trên cột sắc ký. Thay đổi tỷ lệ dung môi: dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5 mM lần lượt là 70:30; 80:20; 90:10 để khảo sát sự thay đổi của mức tín hiệu để chọn ra được tỷ lệ thích hợp. Kết quả khảo sát được chỉ ra trong hình 4, 5, 6.



Hình 4. Khả năng tách Br-PFOS và L-PFOS khi tỷ lệ dung môi/dung dịch đậm 90:10



Hình 5. Khả năng tách Br-PFOS và L-PFOS khi tỷ lệ dung môi/dung dịch đậm 80:20



Hình 6. Khả năng tách Br-PFOS và L-PFOS khi tỷ lệ dung môi/dung dịch đậm 70:30

Từ các kết quả thu được, nhận thấy khi tỷ lệ dung môi:dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5 mM là 80:20, pic sắc đồ của Br-PFOS và L-PFOS tách thành 2 pic rõ ràng, mức tín hiệu cao (hình 5). Khi tăng tỷ lệ dung môi:dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5 mM là 90:10, pic sắc đồ của Br-PFOS và L-PFOS không tách riêng rẽ được. Hoặc khi giảm tỷ lệ dung môi:dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5 mM là 70:30, pic sắc đồ của Br-PFOS và L-PFOS tách thành 2 pic nhưng cường độ tín hiệu thấp và độ xen phủ chân của 2 pic cao.

Điều này là do khi tăng hoặc giảm thành phần CH_3OH sẽ làm tăng hoặc giảm độ phân cực của pha động, hơn nữa dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ rất phân cực nên nó không tương tác với nhóm alkyl trong pha tĩnh của cột sắc ký, do đó được coi là pha động yếu nhất và có tốc độ rửa giải chậm nhất. Do đó, khi tăng hoặc giảm thành phần CH_3OH cũng là giảm hoặc tăng thành phần dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ sẽ đẩy nhanh hoặc làm chậm lại tốc độ quá trình rửa giải Br-PFOS và L-PFOS ra khỏi cột tách sắc ký, làm giảm độ phân giải và khiến 2 pic sắc ký bị xen phủ lên nhau.

Tỷ lệ dung môi:dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5 mM là 80:20 được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Các thí nghiệm nghiên cứu đã khảo sát và tối ưu được các điều kiện để xác định PFOS trên thiết bị LC/MS/MS như sau: ion con của PFOS là $m/z = 80$ để định lượng, CE = 80V, pha động: 20% A: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5 mM & 80% B: MeOH.

3.2. Quy trình phân tích PFOS trong mẫu nước trên thiết bị LC/MS/MS

Đong 100 ml dung môi vào mẫu được tạo ở 2.3.3 đã được acid hóa về pH = 2 bằng H_2SO_4 1 N, chiết lặp 3 lần với máy lắc ở tốc độ 250 vòng/phút, thời gian lắc 30 phút. Chờ 10 phút cho phân lớp hoàn toàn, chuyển mẫu lên phễu chiết, tách lấy phần dung môi dichloromethan vào bình tam giác, làm khan bằng khoảng 5g Na_2SO_4 trong ít nhất 2 giờ, lọc gạn dung môi qua giấy lọc vào bình cầu, tráng giấy lọc 2 lần, mỗi lần 5 ml dichloromethan. Cô quay đến 1 ml, chuyển sang ống nghiệm, làm bay hơi dung môi dưới tác dụng nhiệt, tráng rửa ống nghiệm, để bay hơi đến vạch mức 0,5 ml. Sau đó chuyển mẫu vào lọ đựng mẫu LC rồi tiến hành phân tích trên thiết bị LC/MS/MS.

Thí nghiệm lặp lại 3 lần. Thực hiện các bước trên với các lần chiết lặp tiếp theo. Các kết quả nghiên cứu được tổng hợp trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả hiệu suất thu hồi PFOS (H) chiết lặp bằng Dichloromethan

Lần TN	PFOS	Lượng thêm (ng/L)	Chiết lần 1		Chiết lần 2		Chiết lần 3	
			Lượng tìm thấy (ng/L)	H (%)	Lượng tìm thấy (ng/L)	H (%)	Lượng tìm thấy (ng/L)	H (%)
TN1	Br-PFOS	10	8,252	82,52	0,351	3,51	0,085	0,85
	L-PFOS	10	7,726	77,26	0,770	7,70	0,037	0,37
TN2	Br-PFOS	10	7,624	76,24	0,452	4,52	0,078	0,78
	L-PFOS	10	7,953	79,53	0,462	4,62	0,059	0,59
TN3	Br-PFOS	10	8,057	80,57	0,723	7,23	0,072	0,72
	L-PFOS	10	7,642	76,42	0,578	5,78	0,068	0,68

Từ kết quả nhận thấy, ở lần chiết 1: hiệu suất chiết Br-PFOS từ 76,2÷82,5% và L-PFOS từ 76,4÷79,5%. Lần 2, hiệu suất chiết Br-PFOS từ 3,51÷7,23% và L-PFOS từ 4,60÷7,70%. Lần 3, hiệu suất chiết Br-PFOS và L-PFOS rất nhỏ (< 1%) do chất phân tích đã được chiết hết ở 2 lần chiết trước.

Từ kết quả thu được cho thấy sử dụng kỹ thuật chiết lặp bằng dung môi Dichloromethan để chiết mẫu nước cho hiệu quả chiết cao và phù hợp với việc phân tích xác định PFOS trong đối tượng mẫu nước. Do vậy, nhóm tác giả đề xuất quy trình sử dụng máy lắc để chiết lặp 3 lần, mỗi lần 100 ml Dichloromethan đối với 1,0 L mẫu (tỷ lệ mẫu nước:dung môi = 10:1), thời gian mỗi lần chiết là 30 phút để chiết PFOS từ mẫu nước.

3.3. Đánh giá phương pháp

3.3.1. Xác định giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng bằng cách khảo sát mẫu nghiên cứu có hàm lượng lần lượt là 0,2 ng/L và 1 ng/L được tạo ở 2.3.4. Sau đó tiến hành chiết theo quy trình rồi phân tích trên thiết bị để xác định tỷ số tín/nhiều. Giá trị LOD được chấp nhận nếu tỷ số S/N > 3 và LOQ được chấp nhận nếu tỷ số S/N > 10 [3]. Nếu không phù hợp thì điều chỉnh lại nồng độ khảo sát. Phân tích lặp lại 5 lần và cho thấy hàm lượng nghiên cứu là phù hợp. Vì vậy phương pháp có LOD = 0,2 ng/L và LOQ = 1 ng/L.

3.3.2. Đánh giá độ lặp và hiệu suất thu hồi

Xác định độ lặp và hiệu suất thu hồi của phương pháp tại giới hạn định lượng bằng cách khảo sát mẫu nghiên cứu được tạo ở 2.3.4. Sau đó thực hiện các bước chuẩn bị mẫu như trên rồi tiến hành phân tích trên thiết bị. Lặp lại thí nghiệm 5 lần. Kết quả thu được như trong bảng 2.

Bảng 2. Kết quả xác định độ lặp và hiệu suất thu hồi của phương pháp phân tích mẫu nước

Lần thử nghiệm (n)		Hàm lượng thêm (ng/L)	Hàm lượng ¹² C-PFOS (ng/L)	Hiệu suất thu hồi (%) ¹² C-PFOS
1	Br-PFOS	1,0	0,898	89,8
	L-PFOS	1,0	1,004	100,4
2	Br-PFOS	1,0	0,781	78,1
	L-PFOS	1,0	1,291	129,1
3	Br-PFOS	1,0	0,944	94,4
	L-PFOS	1,0	1,012	101,2
4	Br-PFOS	1,0	0,908	90,8
	L-PFOS	1,0	1,014	101,4
5	Br-PFOS	1,0	0,901	90,1
	L-PFOS	1,0	0,978	97,8
SD ¹² C-PFOS (ng/L)	Br-PFOS	0,048		
	L-PFOS	0,043		
RSD ¹² C-PFOS (%)	Br-PFOS	5,81%		
	L-PFOS	5,06%		

Độ lặp của các kết quả phân tích được đánh giá thông qua giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD). Theo tiêu chuẩn của Hiệp hội các nhà phân tích (AOAC), đối với nồng độ cỡ 10 ng/ml thì giá trị độ lệch chuẩn tương đối cho phép RSD < 21% [2]. Như vậy, phương pháp có RSD đạt yêu cầu.

Cũng theo AOAC, đối với nồng độ cỡ 10 ng/ml thì hiệu suất thu hồi cho phép là 60÷115% [2]. Như vậy, hiệu suất thu hồi chất phân tích của phương pháp ≥ 80% tại LOQ và hiệu suất thu hồi chất nội chuẩn đánh dấu của phương pháp > 80%. Vì vậy, phương pháp xử lý mẫu và phân tích phù hợp với đối tượng mẫu nghiên cứu.

3.4. Phân tích mẫu thật

Sau khi xây dựng và xác nhận giá trị sử dụng quy trình phân tích PFOS trong mẫu nước, nhóm tác giả đã áp dụng quy trình này phân tích 5 mẫu nước.

Kết quả phân tích thu được như bảng 3.

Bảng 3. Kết quả phân tích mẫu nước

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng ¹² C-PFOS (ng/L)	
	Br-PFOS	L-PFOS
Nước máy 1	0,769	0,724
Nước máy 2	1,163	1,371
Nước giếng 3	0,842	1,266
Nước giếng 4	0,765	1,218
Nước hồ 5	0,744	1,461

Cả 5 mẫu nước phân tích đều có PFOS với hàm lượng thấp (< 3 ng/L) và hàm lượng PFOS mạch thẳng lớn hơn mạch nhánh. Hàm lượng PFOS trong nước nhỏ hơn giới hạn cho phép của Cơ quan Môi trường Hoa Kỳ (< 200 ng/L).

4. KẾT LUẬN

- Đã khảo sát và tối ưu được các điều kiện để xác định PFOS trên thiết bị sắc ký lỏng khối phổ 3 lần tứ cực như sau: ion con của PFOS là $m/z = 80$ để định lượng, CE = 80V, pha động: 20% A: CH₃COONH₄ 5 mM & 80% B: CH₃OH.

- Đã xây dựng quy trình phân tích PFOS trong 1,0 L mẫu nước bằng phương pháp chiết lỏng - lỏng sử dụng máy lắc để chiết lặp 3 lần, mỗi lần 100 ml dichloromethan, thời gian mỗi lần chiết là 30 phút.

- Đã xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp có LOD = 0,2 ng/L; LOQ = 1ng/L; RSD < 10%; hiệu suất thu hồi đối với PFOS ≥ 80% và đối với chất chuẩn đánh dấu là > 80%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Tài nguyên Môi trường, *Hướng dẫn kỹ thuật kiểm kê, quản lý an toàn và kiểm soát rủi ro đối với PFOS phát thải vào môi trường*, Quyết định số 589/QĐ-TCMT.
2. AOAC International, *How to meet ISO 17025 requirements for method verification*, USA, 2007.
3. FPA 40 CFR Part 136 Appendix B Revision 1.11.
4. *Guidance on alternatives to perfluorooctane sulfonic acid, its salts, perfluorooctane sulfonyl fluoride and their related chemicals*. (UNEP/POPS/POPRC.9/INF/11/Rev.1)

5. Jana Weis, Jacob de Boer, Urs Berger, Derek Muir, Ting Ruan, Alejandra Torre, Foppe Smedes, Branislav Vrana, Fabrice Clavien, Heidelore Fiedler, *PFAS analysis in water for the Global Monitoring Plan of the Stockholm Convention - Set up and guidelines for monitoring*, April 2015.
6. Joon-Woo Kim, Nguyen Minh Tue, Tomohiko Isobe, Kentaro Misaki, Shin Takahashi, Pham Hung Viet, Shinsuke Tananbe, *Contamination by perfluorinated compounds in water near waste recycling and disposal sites in Vietnam*. Springer Science + Business Media B.V. 2012.
7. *Procedure for the analysis of persistent organic pollutants in environmental and human matrices to implement the global monitoring plan under the Stockholm Convention*, April 2015. (GEF/GMP2/ASIA/IWS/WD.9)

SUMMARY

DETERMINATION OF PERFLUOROOCTANE SULFONIC ACID (PFOS) IN WATER BY LIQUID CHROMATOGRAPHY

This study used liquid - liquid extraction (LLE) and liquid chromatography Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS) Agilent 6430 Triple Quad to survey and assessment PFOS contamination in water. The optimistical conditions are: Product ion is $m/z = 80$ for quantification and $m/z = 98.9$ to qualifier; collision energy (CE) is 80V, mobile phase is 80% methanol and 20% amonium acetate 5mM. Base on these conditions, PFOS in 1.0 L water is determined by LLE three times with 100 ml DCM. This process has LOD = 0.2 ng/L; LOQ = 1 ng/L; RSD < 21% and recovery > 80%. The results are suitable to requirements of AOAC to analyse PFOS in water samples.

Keywords: PFOS in water, Determine PFOS by LC/MS/MS, LOD, LOQ, L-L extraction.

Nhận bài ngày 06 tháng 01 năm 2017

Phản biện xong ngày 19 tháng 4 năm 2018

Hoàn thiện ngày 24 tháng 4 năm 2018

Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga