

HOÀN THIỆN PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ PERFLUOROOCTANESULFONIC ACID TRONG NƯỚC THẢI SỬ DỤNG KỸ THUẬT SẮC KÝ LỎNG KẾT HỢP KHỐI PHỔ

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Lê Bảo Hưng^{1,2*}, Đào Ngọc Nhiệm^{2,3}, Nguyễn Trung Kiên^{2,3}, Nguyễn Kim Thùy¹

¹Trung tâm nhiệt đới Việt - Nga, 63 Nguyễn Văn Huyền, Nghĩa Đô, Hà Nội

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

³Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Hà Nội

*E-mail: baoleh@gmail.com

SUMMARY

COMPLETING THE PROCEDURE FOR DETERMINING THE CONTENT OF PERFLUOROOCTANESULFONIC ACID (PFOS) IN WASTEWATER USING LIQUID CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY (LC-MS)

Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) and its salts are persistent organic pollutants (POPs), enumerated in Annex B of the Stockholm Convention, which imposed restrictions on their production and utilization. This work described the analytic procedure of PFOS in wastewater using the techniques of liquid-liquid extraction in combination with a system of liquid chromatography coupled with a triple quadrupole mass spectrometer (LC-MS/MS). The solvent for liquid-liquid extraction and the operation conditions (collision energy, fragment pick, mobile phase) were completed to obtain an effective analytic procedure with a limit of detection (LoD) of 0.5 ng/L, a limit of quantification (LoQ) of 2.0 ng/L, a relative standard deviation (RSD) of <10%, and good reproducibility for three-time liquid-liquid extraction (the efficiency of $\geq 80\%$). The results of PFOS analysis in two wastewater samples of the international interlaboratory comparison program had a Z-score value of $< \pm 1$. The optimized procedure was also applied to assess five different practical samples.

Keywords: POPs, PFOS, homogeneous stirrer, liquid-liquid extraction, LC-MS/MS.

1. MỞ ĐẦU

Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) và các muối của nó perfluorooctanesulfonyl fluoride (PFOSF) được liệt kê trong Phụ lục B của Công ước Stockholm, được khuyến nghị hạn chế trong sử dụng và sản xuất[1-3]. Với đặc tính chống thấm, chống dính, các chất perfluoroalkyl hóa như PFOS đã được ứng dụng trong cả công nghiệp lẫn tiêu dùng[1,4]. Trong đó, việc sử dụng trong công nghiệp có thể gây phát thải PFOS trực tiếp ra môi trường, gây ô nhiễm nguồn nước và ảnh hưởng

trực tiếp đến sức khỏe con người lẫn động vật[1,3].

Các nghiên cứu trước đó thường tiến hành chiết pha rắn để tách, làm giàu mẫu PFOS trong nước trước khi tiến hành phân tích chúng trên thiết bị sắc ký lỏng ghép nối khối phổ (LC-MS/MS)[3,5-7]. Trong mẫu nước thải tồn tại các hạt lơ lửng nên khi sử dụng lượng mẫu có thể tích lớn nạp lên cột dẫn tới hiện tượng tắc cột, làm giảm khả năng tương tác, hấp phụ chất phân tích và hiệu suất chiết kém. Phương pháp chiết lỏng - lỏng (LLE) là một kỹ thuật

chiết mẫu truyền thống dựa trên nguyên tắc phân chia chất phân tích phân bố giữa pha hữu cơ không trộn lẫn với pha nước. Với ưu điểm kỹ thuật LEE khá đơn giản, thiết bị phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm nên nhóm nghiên cứu đã khảo sát và sử dụng phương pháp LEE tách PFOS khỏi nền mẫu nước.

Trong nghiên cứu này, quy trình xác định hàm lượng PFOS trong mẫu nước thải sử dụng LLE kết hợp với LC-MS/MS sẽ được khảo sát và mô tả.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

$^{12}\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$ (50 $\mu\text{g/mL}$) và $^{13}\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$ (50 $\mu\text{g/mL}$) được cung cấp bởi Cambridge Isotope Laboratories, Inc. Các hoá chất bao gồm dichloromethane (CH_2Cl_2), *n*-hexane ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$), methanol (CH_3OH), acetonitrile (CH_3CN), ammonium acetate ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), sulfuric acid (H_2SO_4) và anhydrate sodium sulfate (Na_2SO_4) với độ sạch sắc ký được cung cấp bởi Sigma-Aldrich. Nước khử ion được lấy từ thiết bị của Milipore. Hoá chất trong nghiên cứu này được sử dụng trực tiếp và không có thêm bước tinh chế nào khác.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Đầu tiên, để có thể phân tích được hàm lượng PFOS trong nước, cần tiến hành LLE bằng thiết bị khuấy đồng thể IKA (tốc độ khuấy tối đa 18.000 vòng/phút (rpm)). Vì PFOS là chất ít phân cực nên dễ dàng phân tán trong hệ dung môi không phân cực hoặc kém phân cực, có thể kể đến dichloromethane hay hỗn hợp *n*-hexane/dichloromethane. Thực hiện chiết lặp trong dung môi chiết thích hợp sẽ giúp đạt được hiệu suất chiết tốt. Ở đây, dichloromethane được sử dụng làm dung môi để chiết PFOS ra khỏi nền mẫu vào pha hữu cơ. Lí do vì dichloromethane

có độ phân cực thấp, dễ phân tán trong nước với nhiệt độ sôi thấp phù hợp cho bước làm giàu mẫu bằng cô cạn đuổi dung môi. Dịch chiết PFOS sau đó được xác định trên hệ LC-MS/MS Triple Quadrupole (Agilent 6430) sử dụng cột Zorbax Eclipse Plus C18 Rapid Resolution HD 2,1 mm $\times$ 100 mm; 1,8 μm . Các thí nghiệm xác định thông số của phương pháp gồm giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) sẽ được thiết kế dựa trên ngưỡng PFOS tối đa cho phép trong nước uống, được Cục bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (EPA) đưa ra (4,0 ng/L)[8].

2.3. Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu

Dung dịch 1: Dung dịch PFOS có nồng độ 1000 ng/mL được chuẩn bị từ dung dịch gốc ^{12}C -PFOS 50 $\mu\text{g/mL}$ trong dung môi CH_3OH .

Dung dịch 2: Chuẩn bị dung dịch PFOS có nồng độ 1,0 ng/mL từ dung dịch 1 trong dung môi CH_3OH .

Dung dịch 3, 4, 5 lần lượt là các mẫu nước nghiên cứu của PFOS với nồng độ 10,0; 2,0 và 0,5 ng/L được chuẩn bị từ dung dịch 2 và dung dịch ^{13}C -PFOS 100 ng/mL.

2.4. Tính toán và xử lý kết quả phân tích

Phần mềm Mass Hunter 4.0 và Original được sử dụng để xử lý và tính toán thống kê các số liệu thu được từ phân tích thành phần PFOS. Hàm lượng PFOS trong mẫu nước được tính theo (1) [9]

$$C = \frac{S_{\text{sample}} \times C_{\text{IS}}}{S_{\text{IS}} \times \text{RF} \times V_{\text{ex}}} \quad (1)$$

với RF là hệ số đáp ứng được tính theo (2)

$$\text{RF} = \frac{S_{\text{sample}} \times C_{\text{IS}}}{S_{\text{IS}} \times C_{\text{S}}} \quad (2);$$

C là nồng độ PFOS trong mẫu (ng/L);

S_{sample} là diện tích peak của chất phân tích;

S_{IS} là diện tích peak của chất nội chuẩn;
 C_{IS} là nồng độ PFOS nội chuẩn (ng);
 C_S là nồng độ chất chuẩn tự nhiên trong
đường chuẩn (ng);
 V_{ex} là thể tích của mẫu dùng để chiết (L).

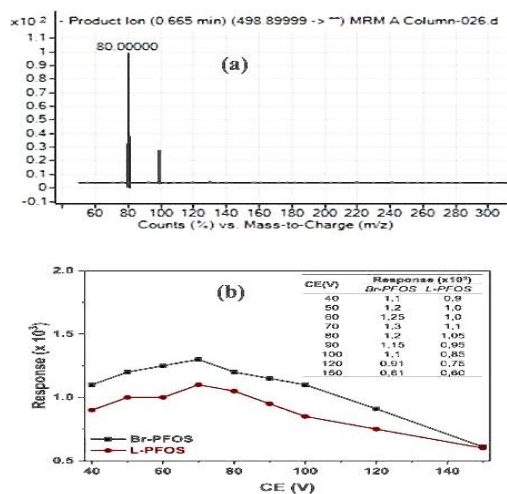
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát các điều kiện phân tích PFOS trên thiết bị LC-MS/MS

Để xác định các điều kiện phân tích trên thiết bị, thực hiện khảo sát với nhiệt độ của buồng bơm mẫu là 30 °C, thể tích mẫu được bơm là 5,0 μ L, pha động gồm A là dung dịch CH_3COONH_4 5 mmol/L trong H_2O và B là CH_3OH , tốc độ dòng được cố định ở 0,15 mL/phút và chế độ ion hoá âm.

3.1.1. Điều kiện một số thông số của khối phổ

a) Khảo sát điều kiện phân mảnh



Hình 1. (a): Phổ khối thu được từ mảnh ban đầu của PFOS; (b): Ảnh hưởng của CE đến tín hiệu đo

Tiến hành bơm dung dịch PFOS 5,0 ng/mL đã chuẩn bị vào hệ LC-MS/MS và ghi lại các tín hiệu các mảnh được thu bằng kỹ thuật quét MS2SCAN (Hình 1a). Trên phổ khối thu được, xuất hiện tín hiệu của hai mảnh, đặc trưng cho PFOS, ở m/z 80 và 99. Mảnh m/z 80 là ion con phân mảnh thu được từ việc tách nhóm

sulfonate khỏi chuỗi C_8F_{17} - và ion sulfide. Do đó, mảnh m/z 80 được xác định là để định lượng trong khi mảnh còn lại (m/z 90) để định tính. Quá trình chuyển khối từ 499 Da $\rightarrow$ 80 Da có thể cung cấp tín hiệu mạnh hơn quá trình chuyển khối từ 499 Da $\rightarrow$ 99 Da của phép phân tích PFOS. Tuy nhiên, đối với một số mẫu, có những nhiễu không xác định trong quá trình chuyển khối 499 Da $\rightarrow$ 80 Da.

b) Ảnh hưởng của năng lượng va đập (CE)

Hình 1b ghi lại thay đổi của cường độ tín hiệu thu được theo các giá trị CE khác nhau (0 ~ 150 V). Trên giản đồ, khi CE tăng đến 70 V thì mức tín hiệu đáp ứng cũng đồng thời tăng lên. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng CE lên trên 70 V thì mức tín hiệu ghi nhận được lại giảm. Nguyên nhân có thể do CE quá lớn gây ra mất mát ion do va đập và không thể ghi nhận được tín hiệu trên detector. Vì vậy, lựa chọn CE ở 70 V là phù hợp cho các phần tiếp theo.

3.1.2. Khảo sát điều kiện sắc ký

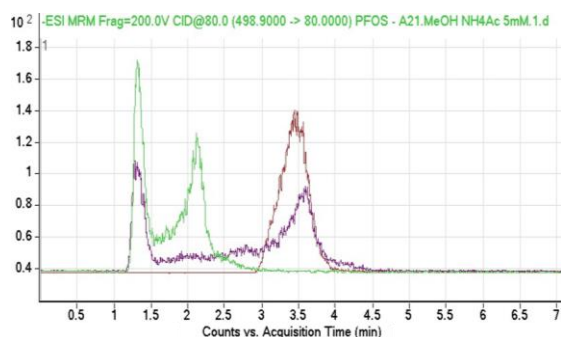
Methanol hoặc acetonitrile và ammonium acetate là các dung môi thường được sử dụng trong sắc ký lỏng (LC) phân tích PFOS. Nhóm tác giả trước đó đã phân tích PFOS với các khảo sát và chọn được hệ dung môi $CH_3OH:H_2O/CH_3COONH_4$ cho hệ thiết bị LC-MS/MS. Tiến hành bơm dung dịch PFOS 10 ng/L đã chuẩn bị vào thiết bị và ghi tín hiệu của mảnh m/z 80 trên sắc đồ bằng kỹ thuật quét MRM.

a) Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đệm tới tín hiệu thu được của hệ LC-MS/MS

Nồng độ của dung dịch đệm CH_3COONH_4 được thay đổi (2,0; 5,0 và 10 mmol/L) để đánh giá ảnh hưởng tới tín hiệu thu được, từ đó lựa chọn được nồng độ thích hợp (Hình 2).

Với nồng độ đệm là 2,0 mmol/L, tín hiệu

của Br-PFOS và L-PFOS bị chồng lấp lẫn nhau. Tiếp tục thay đổi nồng độ dung dịch ammoni acetate tới 5,0 mmol/L và 10 mmol/L thì trên sắc đồ thu được tín hiệu các mảnh riêng rẽ. Tín hiệu thu được trên sắc đồ của nồng độ đậm 5,0 mmol/L tốt hơn so với của nồng độ 10,0 mmol/L. Hiện tượng này là do ở mức nồng độ đậm 5,0 mmol/L, số lượng ion đi vào buồng phản ứng tăng và phù hợp cho ghi nhận tín hiệu ở detector của khối phổ. Trong khi với nồng độ đậm tiếp tục tăng (10,0 mmol/L, xảy ra sự cạnh tranh giữa ion của dung dịch đậm với chất phân tích, dẫn tới cường độ tín hiệu kém hơn. Vì vậy, nồng độ đậm ammonium acetate được điều chỉnh tới 5,0 mmol/L cho các khảo sát tiếp theo.



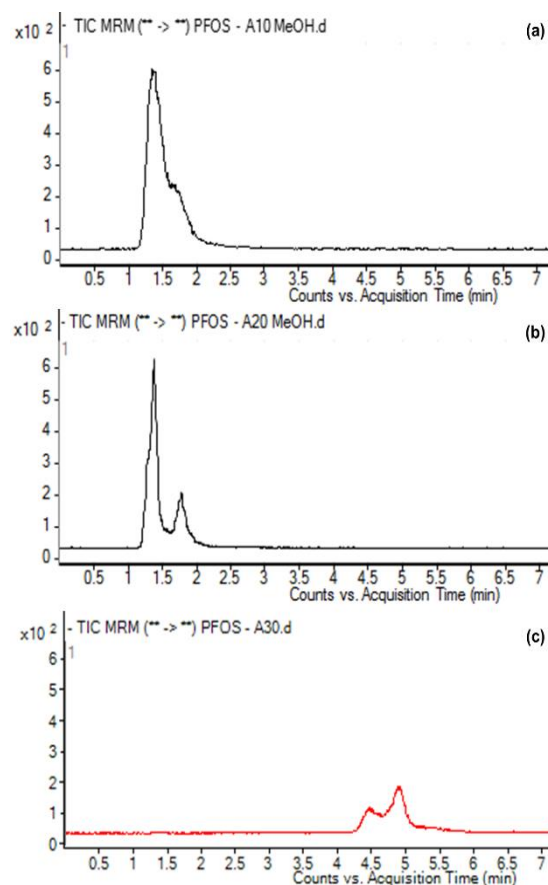
Hình 2. Tín hiệu phân tích PFOS thu được với các nồng độ đậm khác nhau (đường nâu: 2,0 mmol/L; đường xanh lá: 5,0 mmol/L; đường tím: 10 mmol/L)

b) Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi: dung dịch đậm (S/B)

Tỷ lệ S/B là thông số ảnh hưởng trực tiếp tới khả năng tách chất trên cột của sắc ký lỏng. Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các tỷ lệ S/B (với hệ dung môi $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ và dung dịch đậm là $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5 mmol/L) với giá trị là 70/30; 80/20; 90/10 (v/v%) lên các mức tín hiệu thu được trên sắc đồ (Hình 3).

Khi tỷ lệ S/B là 80/20, tín hiệu cho Br-PFOS và L-PFOS có thể phân tách rõ ràng với cường độ cao. Khi nâng tỷ lệ S/B lên 90/10, pic đặc trưng cho Br-PFOS và L-PFOS có hiện tượng chồng lấp không

tách riêng rẽ được. Ở chiều ngược lại khi giảm tỷ lệ S/B xuống 70/30 thì hai pic đặc trưng có thể tách riêng rẽ nhưng vẫn có sự chồng lấp với cường độ thấp. Có thể giải thích là do khi thay đổi thành phần methanol trong pha động sẽ làm thay đổi độ phân cực, trong khi $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ có độ phân cực cao, dẫn đến không tương tác hoặc kém tương tác trong pha tĩnh với các nhóm alkyl. Hệ quả, tốc độ rửa giải trên pha động xảy ra chậm. Nói cách khác, việc thay đổi thành phần CH_3OH hay $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ đều sẽ trực tiếp thay đổi tốc độ rửa giải trên cột sắc ký của các mảnh Br-PFOS và L-PFOS, khiến các pic của các mảnh này có sự chồng lấp hoặc có cường độ tín hiệu thấp trên sắc đồ. Từ kết quả trong khảo sát này, tỷ lệ S/B ở mức 80/20 thu được kết quả tốt nhất và được lựa chọn cho phép phân tích tiếp theo.



Hình 3. Hiệu suất tách Br-PFOS và L-PFOS ở các

tỷ lệ S/B (v/v%): (a) 90/10, (b) 80/20 và (c) 70/30

Tóm lại, dựa trên kết quả thu được, các điều kiện để phân tích PFOS bằng thiết bị LC-MS/MS có thể tóm tắt như sau: ion định lượng m/z 80, ion định tính m/z 99, giá trị CE là 70 V, và tỷ lệ S/B là 80/20 (v/v%).

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

LLE được sử dụng để đưa PFOS từ pha nước vào pha hữu cơ cho quá trình phân tích trên LC-MS/MS sau đó.

Đưa 80 mL dung môi CH_2Cl_2 vào mẫu dung dịch 3, 4 và 5 (mục 2.3) đã được chuẩn bị và điều chỉnh pH về 2 với dung dịch H_2SO_4 1 N, thực hiện chiết lặp ba lần sử dụng máy khuấy đồng thể ở tốc độ khuấy 9.000 rpm trong 6 phút. Sau khi chờ cho phân lớp hoàn toàn (khoảng 30 phút), mẫu được chuyển lên phễu chiết, tách lấy phần CH_2Cl_2 , rồi làm khan bằng Na_2SO_4 trong hai giờ. Tiếp đó, lọc gạn dung môi bằng giấy lọc và tráng lại với CH_2Cl_2 . Cô quay đến 1,0 mL và chuyển sang lọ vial trước khi loại bỏ dung môi bằng nhiệt tới thể tích 0,5 mL. Thực hiện chiết lặp các bước thí nghiệm như trên. Phần dung dịch cuối cùng sau mỗi lần chiết được phân tích ba lần trên hệ sắc ký và báo cáo kết quả trong Bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất chiết PFOS bằng dung môi CH_2Cl_2

Số TN	PFOS	Lượng thêm ng/L	Hiệu suất chiết (H)		
			Lần 1	Lần 2	Lần 3
TN1	Br-PFOS	0,5	81,6	2,56	0,85
	L-PFOS	0,5	79,8	1,36	0,37
TN2	Br-PFOS	2,0	80,5	2,62	0,78
	L-PFOS	2,0	78,7	2,85	0,59
TN3	Br-PFOS	10,0	78,8	5,05	0,72
	L-PFOS	10,0	75,8	4,02	0,68

Từ kết quả ở Bảng 1, với lần chiết thứ nhất, hiệu suất chiết với các mức thêm 0,5, 2,0 và 10,0 ng/L lần lượt với Br-PFOS là 81,6, 80,5 và 78,8% trong khi đối với L-PFOS là 79,8, 78,7 và 75,8%. Lần chiết thứ hai, hiệu suất chiết với các mức thêm 0,5, 2,0 và 10,0 ng/L lần lượt với Br-PFOS là 2,56, 2,62 và 5,05%; đối với L-PFOS là 1,36, 2,85 và 4,02%. Lần chiết thứ ba cho hiệu suất chiết < 1% do chất phân tích đã được chiết gần như hoàn toàn ở hai lần chiết trước.

Từ kết quả ở Bảng 1, việc sử dụng kỹ thuật chiết lặp để chiết mẫu nước bằng dung môi dichloromethane đã cho hiệu quả chiết theo các mức nồng độ PFOS 0,5, 2,0 và 10,0 ng/L lần lượt với Br-PFOS là 85,0; 83,9 và 84,6%; đối với L-PFOS lần lượt là 81,5, 82,1 và 80,5% phù hợp với phân tích xác định PFOS trong nền mẫu nước. Hiệu suất chiết lặp 3 lần có sự tương đồng với báo cáo của nhóm nghiên cứu tại Đại học Shujitsu, Nhật Bản [10] sử dụng kỹ thuật SPME-LC/MS/MS chiết PFOS trong nước ở mức nồng độ thêm 0,5 và 5,0 ng/L có hiệu suất chiết tương ứng lần lượt là $85,4 \pm 2,1\%$ và $82,5 \pm 5,1\%$.

Do đó, tác giả đề xuất việc sử dụng máy khuấy đồng thể để chiết lặp ba lần trong quy trình phân tích PFOS với lượng chiết mỗi lần là 80 mL với các điều kiện hoạt động của máy khuấy đồng thể bao gồm tốc độ khuấy, thời gian khuấy và thể tích mẫu chiết lần lượt là 9000 rpm, 6 phút mỗi lần và 1000 mL.

3.3. Phương pháp đánh giá

3.3.1. LOD và LOQ của phương pháp

Giá trị LOD và LOQ được xác định thông qua phân tích các mẫu dung dịch 4 và 5. Các mẫu này đều được xử lý bằng LLE như ở phần trước đó và phân tích bằng LC-MS/MS để thu nhận tỷ số của tín hiệu/nhiều (S/N). Với S/N lần lượt lớn hơn 3 và 10 thì LOD và LOQ được coi là

chấp nhận được. Lặp lại thí nghiệm trong năm lần để tính toán LOD và LOQ cho quy trình đã xây dựng, với giá trị lần lượt đạt 0,5 ng/L và 2,0 ng/L. Kết quả này có sự tương đồng với công bố trước đó thực hiện chiết PFOS trong mẫu nước trên cột chiết pha rắn WAX[4]. Các LoD và LoQ trong các công bố đó có giá là 3,0 ng/L và 1,0 ng/L.

3.3.2. Khoảng tuyến tính

Tiến hành xây dựng đường chuẩn từ 5 dung dịch chuẩn hỗn hợp với nồng độ PFOS lần lượt là 2, 10, 50, 200, 1000 ng/mL trong đó nồng độ chất nội chuẩn là 50 ng/mL. Từ kết quả đo, xây dựng phương trình hồi quy tuyến tính biểu thị mối tương quan giữa tỷ lệ nồng độ của chất thật và nội chuẩn với tỷ lệ tín hiệu của chất thật và nội chuẩn. Hệ số tương quan tính được $R^2 > 0,9987$ cho thấy tương quan tốt, đảm bảo độ tin cậy trong

định lượng PFOS.

3.3.3. Độ lặp của phương pháp và hiệu suất thu hồi

Để đánh giá độ lặp của phương pháp và hiệu suất tại giá trị LOQ, nhóm tác giả thực hiện các khảo sát với mẫu dung dịch 4 (mục 2.3) đã được chuẩn bị với năm lần lặp lại (Bảng 2). Độ lệch chuẩn tương đối (RSD) được xác định nhằm đánh giá chính xác khả năng tái lập của phương pháp. Với các mẫu có nồng độ 10 ng/L, giá trị RSD và hiệu suất thu hồi cho phép cần đạt giá trị lần lượt dưới 20% và trong khoảng 70 - 120%[11]. Do đó, với kết quả RSD (của Br-PFOS là 4,96% và của L-PFOS là 5,12%) và hiệu suất thu hồi PFOS (80 - 99%) trong nghiên cứu này, quy trình xử lý và phân tích được đưa ra phù hợp và đáp ứng được với mẫu nghiên cứu.

Bảng 2. Các thông số cho đánh giá độ lặp và hiệu suất thu hồi

Lần thử nghiệm	PFOS	Hàm lượng		Hiệu suất thu hồi	
		¹² C-PFOS	¹³ C-PFOS	¹² C-PFOS	¹³ C-PFOS
		ng/L	ng/L	%	%
1	Br-PFOS	1,80	8,32	89,9	83,2
	L-PFOS	1,84	9,95	91,8	99,5
2	Br-PFOS	1,63	8,30	81,3	83,0
	L-PFOS	1,71	9,85	85,7	98,5
3	Br-PFOS	1,63	8,21	81,3	82,1
	L-PFOS	1,67	9,88	83,6	98,8
4	Br-PFOS	1,61	8,17	80,5	81,7
	L-PFOS	1,66	9,86	82,8	98,6
5	Br-PFOS	1,60	8,12	80,0	81,2
	L-PFOS	1,61	9,66	80,3	96,6
SD ¹² C-PFOS (ng/L)	Br-PFOS			0,082	
	L-PFOS			0,087	
RSD ¹² C-PFOS (%)	Br-PFOS			4,96	
	L-PFOS			5,12	

Bảng 3. Kết quả phân tích so sánh liên phòng [7]

Kí hiệu mẫu thử	Giá trị Z-Score của PTN	Kết quả đo của PTN	Giá trị công bố chương trình					
			Trung bình	Trung vị	Min	Max	S	u
			µg/L					
218A	-0,38	0,4025	0,7784	0,5785	0,2671	1,7570	0,4539	0,1310
218B	-0,56	0,3221						

3.4. Phân tích thử nghiệm thành thạo

Sau khi xây dựng xong quy trình phân tích, nhóm nghiên cứu đã tham gia thử nghiệm thành thạo phân tích PFOS trong mẫu nước của chương trình so sánh liên phòng do InterCinD, Italy tổ chức với mã số của phòng thí nghiệm (PTN) là 218 (Bảng 3) [7]. Từ bảng thống kê kết quả tham gia so sánh liên phòng chỉ tiêu PFOS nhận thấy: Kết quả đo mẫu thử do nhóm nghiên cứu thực hiện được chương trình công bố có giá trị $Z\text{-core} < \pm 1$, đạt mức xuất sắc. Như vậy quy trình đã khảo sát được đánh giá hoàn toàn đáp ứng được năng lực phân tích PFOS trong nền mẫu này.

3.5. Phân tích mẫu thực

Ở phần này, nhóm tác giả đã tiến hành phân tích 6 mẫu thực (trong đó có 1 mẫu lặp và 1 mẫu thêm chuẩn nồng độ 10 ng/L) từ các mẫu lưu tại phòng thí nghiệm được lấy tại khu công nghiệp Hòa Xá, tỉnh Nam Định, phương pháp lấy và bảo quản mẫu tuân thủ theo các quy định TCVN 6663-1:2011, TCVN 5999:1995, TCVN 6663-3:2016. Để xác định lượng PFOS tồn tại trong nước thải, dựa trên quy trình phân tích đã được xây dựng và đánh giá (Bảng 4).

Bảng 4. Hàm lượng PFOS của một số mẫu thực tế

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng PFOS	
	Br-PFOS	L-PFOS
	ng/L	ng/L
W1	6,33	6,97
W2	5,23	5,66
W2-SPK	9,51	9,95
W3	3,14	2,92
W3-DUP	2,89	2,81
W4	< 2,0	< 2,0

Kết quả của cả sáu mẫu phân tích đều cho thấy sự xuất hiện của PFOS. Hàm lượng PFOS trong 2 mẫu lặp có độ khác biệt

(%RPD) nhỏ hơn 5,3%. Hàm lượng PFOS với mẫu thêm chuẩn có hệ số thu hồi 85,6%. Hiện nay ở trong nước chưa có quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia quy định ngưỡng PFOS cho phép trong nước thải. Do đó, nhóm nghiên cứu không có cơ sở tham chiếu để so sánh, đánh giá hay có kết luận về mức độ ô nhiễm.

4. KẾT LUẬN

Nhóm tác giả đã tiến hành xây dựng quy trình phân tích PFOS trong nước thải. Mẫu nước phân tích PFOS được thực hiện chiết lỏng-lỏng lặp lại ba lần với dung môi dichloromethane trên thiết bị khuấy đồng thể với tốc độ khuấy 9000 rpm trong thời gian 6 phút trước khi làm giàu bằng lọc và gia nhiệt trước khi đưa vào phân tích trên thiết bị phân tích LC-MS/MS. Các điều kiện hoạt động của thiết bị LC-MS/MS để phân tích PFOS đã được khảo sát và lựa chọn như sau: mảnh ion con định lượng m/z 80, CE 70V, tỷ lệ S/B 80/20 (v/v%). Với quy trình đưa ra, các giá trị bao gồm LOD, LOQ, RSD và hiệu suất thu hồi lần lượt đạt 0,5 ng/L, 2,0 ng/L, < 10% và $\geq 80\%$, phù hợp với các tiêu chuẩn của AOAC. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu đã thực hiện phân tích mẫu so sánh liên phòng quốc tế với kết quả phân tích PFOS trong hai mẫu nước của chương trình có giá trị $Z\text{-score} < \pm 1$, được đánh giá đạt xuất sắc. Cuối cùng, tiến hành quy trình cho phân tích sáu mẫu thật và đều phát hiện sự tồn tại của PFOS trong đó.

Cam kết: Tập thể tác giả xin cam đoan đây là công trình của chúng tôi và chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bộ Tài nguyên và Môi trường, (2014). Quyết định 589/QĐ - TCMT: Hướng dẫn kỹ thuật kiểm kê, quản lý an toàn và kiểm soát rủi ro đối với PFOS phát thải vào môi trường.

- [2] UNEP, (2013). Guidance on alternatives to perfluorooctane sulfonic acid, its salts, perfluorooctane sulfonyl fluoride and their related chemicals.
- [3] Weiss J, Boer J De, Berger U, Muir D, Ruan T, Torre A, Smedes F, Vrana B, Clavien F, Fiedler H, (2015). PFAS analysis in water for the Global Monitoring Plan of the Stockholm Convention: Set-up and guidelines for monitoring. *UNEP Chemicals Branch*, (April), 1-26.
- [4] Phương NN, Thân TV, Hà NTN, Nghiệp CV, Bảo BTV, Duy NT, Thọ LT, Ánh PT, Sơn CPN, Kiệt LT, (2024). Phát triển phương pháp phân tích hợp chất PFAS trong nước bằng kỹ thuật LC/MS/MS, đáp ứng tiêu chuẩn EU 2020/2184. *Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học*, **30(3A)**, 1-8.
- [5] United Nation's Environment Programme (UNEP), (2013). Procedure for the Analysis of Persistent Organic Pollutants in Environmental and Human Matrices to Implement the Global Monitoring Plan under the Stockholm Convention.(**November**), 1-19.
- [6] Taniyasu S, Kannan K, Wu Q, Kwok KY, Yeung LWY, Lam PKS, Chittim B, Kida T, Takasuga T, Tsuchiya Y, Yamashita N, (2013). Inter-laboratory trials for analysis of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in water samples: Performance and recommendations. *Analytica Chimica Acta*, **770**, 111-120.
- [7] Carrer C, Carbone C, Manganelli S, Battaglia I, Fornaro A, (2021) PFAS Proficiency test based on real environmental matrix. In *2021 International Workshop on Metrology for the Sea; Learning to Measure Sea Health Parameters (MetroSea)* IEEE, pp. 32-36.
- [8] USEPA, (2024). Final PFAS National Primary Drinking Water Regulation. *United States Environmental Protection Agency*, .
- [9] USEPA, (2018). SW-846, Method 8000D, Revision 5: Determinative chromatographic separations. *United States Environmental Protection Agency*.
- [10] Saito K, Uemura E, Ishizaki A, Kataoka H, (2010). Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate by automated in-tube solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **658(2)**, 141-146.
- [11] International A, (2016). Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. *AOAC Official Methods of Analysis*.