



Application Note AN-CIC-033

# Giám sát PFAS trong nguồn nước

Xác định flo hữu cơ liên kết hấp phụ (AOF) trong mẫu nước theo phương pháp 1621 của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (U.S. EPA)

Các chất per- và polyfluorinated alkyl (PFAS), là một nhóm gồm hàng nghìn hợp chất hữu cơ, được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp (ví dụ: làm chất hoạt động bề mặt trong bột chữa cháy tạo màng hoặc chất thấm vào bao bì) [1,2]. Do có tính bền vững cực cao, chúng được gọi là «hóa chất vĩnh cửu», tích tụ trong môi trường và sinh vật [3]. Những tác động tiêu cực đến sức khỏe đã buộc các cơ quan chính phủ và tổ chức tiêu chuẩn hóa phải có hành động đối với các PFAS gây hại nhất. Việc xác định thông số tổng không nhằm mục tiêu AOF (flo hữu cơ hấp phụ, còn gọi là flo hữu cơ liên kết hấp phụ) là một

phương pháp sàng lọc PFAS đơn giản và dễ thực hiện. Dựa trên nguyên lý tương tự — tức là hấp phụ các hợp chất flo hữu cơ trên ống carbon hoạt tính, đốt bằng phương pháp nhiệt thủy phân và xác định hàm lượng flo bằng sắc ký ion — các tổ chức tiêu chuẩn như U.S. EPA (Phương pháp 1621), DIN (DIN 38409-59) và ISO (ISO 18127) đã xây dựng các phương pháp phân tích phù hợp để ước tính mức sàng lọc cho PFAS «tổng» trong mẫu nước. Tài liệu ứng dụng này tập trung vào phương pháp phân tích AOF nêu trên, kết hợp giữa **đốt cháy bằng phương pháp nhiệt thủy phân** và **sắc ký ion (CIC)**.

## MẪU VÀ CHUẨN BỊ MẪU

Ba mẫu môi trường nước khác nhau — một mẫu nước mặt và hai mẫu nước thải — đã được phân tích hàm lượng AOF như mô tả dưới đây. Khác với các halogen hữu cơ liên kết hấp phụ khác (ví dụ: clo – AOCl, brom – AOB<sub>r</sub> và iod – AOI), điều quan trọng khi xác định AOF là mẫu phải có pH trung tính để ngăn cản sự hấp phụ của flo vô cơ. Do đó, mỗi mẫu 100 mL được tiền xử lý bằng 0,5 mL dung dịch natri nitrat 2 mol/L.

Sự hấp phụ các hợp chất flo hữu cơ được thực hiện trên carbon hoạt tính như một bước chuẩn bị mẫu tự động (APU sim, Analytik Jena). Việc tự động hóa giúp

chuẩn hóa quy trình chuẩn bị mẫu, đảm bảo độ lặp lại cao và cho phép xử lý số lượng mẫu lớn. Trong bước này, hai ống carbon hoạt tính được nối tiếp nhau và được rửa bằng 100 mL mẫu với tốc độ dòng 3 mL/phút. Sau khi hấp phụ, hai ống carbon được rửa bằng 25 mL dung dịch natri nitrat 0,01 mol/L với tốc độ dòng 3 mL/phút. Sau khi hoàn tất bước chuẩn bị mẫu, toàn bộ phần chứa trong hai ống carbon được chuyển sang hai thuyền gôm riêng biệt để phân tích bằng phương pháp CIC.

## THÍ NGHIỆM

Carbon hoạt tính chứa toàn bộ flo hữu cơ liên kết hấp phụ được phân tích bằng phương pháp đốt nhiệt thủy phân. Hệ thống CIC bao gồm bộ lấy mẫu tự động cho mẫu rắn, module đốt, module hấp thụ và máy sắc ký ion (IC) (**Hình 1**).

Bộ lấy mẫu tự động sẽ chuyển các thuyền gôm chứa mẫu vào module đốt, tại đây mẫu được đốt ở nhiệt độ 1050 °C. Flo bay hơi (cùng với các halogen và lưu

huỳnh khác) được dòng khí cuốn vào module hấp thụ 920 và được hấp thụ vào pha nước. Việc xử lý mẫu nước một cách chính xác và tự động được thực hiện bằng Dosino để chuyển mẫu vào hệ thống IC (930 Compact IC flex) để phân tích. Để giữ mức nền và giới hạn phát hiện của flo ở mức thấp, cần sử dụng thuốc thử có độ tinh khiết tối thiểu ở cấp phân tích.



**Hình 1.** Cấu hình hệ thống Combustion IC gồm 930 Compact IC flex (2.930.2560), module hấp thụ 920 (2.920.0010), module đốt (lò + ABD, 2.136.0700) và bộ lấy mẫu tự động MMS 5000 (2.136.0800) được cấu hình cho mẫu rắn (6.7302.000).

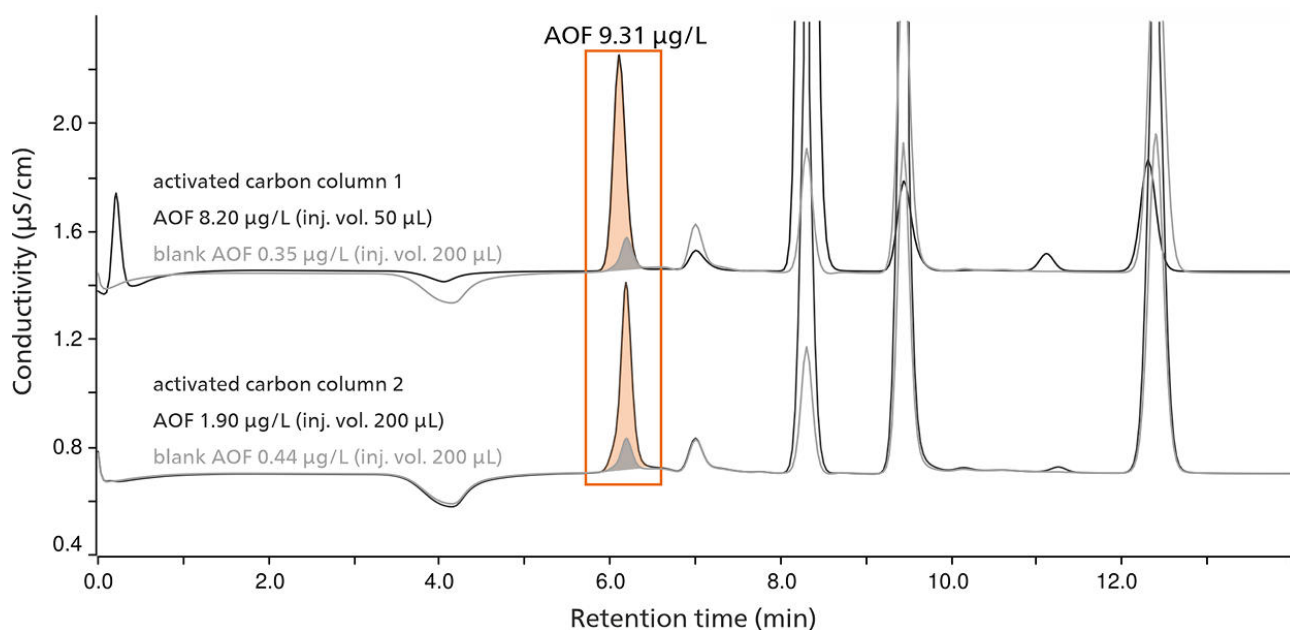
Việc tách fluoride (thời gian lưu 6,2 phút) khỏi các halogen khác được thực hiện trên cột tách Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 kết hợp với cột bảo vệ A Supp 5 Guard/4.0 (Hình 2).

Việc tạo chất nền (eluent) tự động bằng 941 Eluent Production Module cho phép hệ thống CIC vận hành liên tục và gần như không cần giám sát, từ đó nâng cao hiệu suất tổng thể và hiệu quả phân tích.

Đường chuẩn (0,01–0,5 mg/L) được thực hiện tự động từ một dung dịch chuẩn duy nhất (natri fluoride, 0,5 mg/L) bằng cách áp dụng kỹ thuật tiêm vòng lặp

bán phần thông minh của Metrohm (MiPT). Bằng cách tiêm cùng một dung dịch chuẩn với các thể tích tiêm khác nhau (4–200 µL), đã xây dựng được dải hiệu chuẩn từ 0,01–0,5 mg/L.

Giới hạn phát hiện của phương pháp và hiệu năng phương pháp được kiểm tra bằng các vật liệu tham chiếu chuẩn hóa (axit 4-fluorobenzoic) và mẫu trắng (nước siêu tinh khiết), được chuẩn bị theo cùng quy trình như mẫu thực tế và được phân tích hàm lượng AOF.



**Hình 2.** Sắc ký đồ của một mẫu nước thải. Nồng độ AOF được tìm thấy ở cột carbon thứ nhất là 7,85 µg/L và ở cột thứ hai là 1,46 µg/L. Tổng nồng độ AOF trong mẫu này là 9,31 µg/L. Đây là kết quả sau khi đã trừ mẫu trắng. Các mẫu trắng tương ứng của AOF cũng được hiển thị bằng màu xám.

Nồng độ cuối cùng của mẫu được tính theo công thức bên dưới. Nồng độ AOF cuối cùng là tổng lượng đo

được từ hai ống carbon sau khi đã trừ mẫu trắng (Hình 2).

$$c(AOF) = \left( c(F^-)_{IC} * \frac{V_{Abs}}{V_{Smpl}} \right) - \left( c(F_{BW}^-)_{IC} * \frac{V_{AbsBW}}{V_{SmplBW}} \right)$$

|                    |                                                                        |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------|
| $c(AOF)$           | Mass concentration of AOF in µg/L                                      |
| $c(F^-)_{IC}$      | Fluoride concentration in the sample's absorption solution in µg/L     |
| $V_{Abs}$          | Final volume of the absorption solution in L                           |
| $V_{Smpl}$         | Volume of the sample that was used for adsorption in L                 |
| $c(F_{BW}^-)_{IC}$ | Fluoride concentration in the absorption solution of the blank in µg/L |
| $V_{AbsBW}$        | Final volume of the absorption solution of the blank in L              |
| $V_{SmplBW}$       | Volume of the blank solution that was used for adsorption in L         |

## KẾT QUẢ

Tất cả các mẫu được phân tích lặp lại ( $n = 4$ ). Tất cả mẫu nước đều chứa AOF ở nồng độ vết, dao động trung bình từ 6,52 µg/L đến 9,70 µg/L, trong đó nồng độ AOF trong nước mặt thấp hơn so với nước thải (Bảng 1). Mặc dù nồng độ AOF nhìn chung thấp và

việc chuẩn bị mẫu có thể phức tạp, nhưng việc tự động hóa quy trình chuẩn bị và phân tích mẫu đảm bảo độ lặp lại tuyệt vời. Với các mẫu phân tích lặp lại, độ lệch chuẩn tương đối (RSD) đạt từ 3,6% đến 5,3% ( $n = 4$ ).

Trong phân tích thường quy, mẫu trắng của phương pháp được xác định là 1,1 µg/L cho AOF (dựa trên

nước siêu sạch và bao gồm tất cả các bước chuẩn bị mẫu và đốt).

**Bảng 1.** Kết quả phân tích AOF đối với các mẫu nước mặt và nước thải. Bảng trình bày kết quả AOF từ bốn mẫu đo lặp lại của mỗi loại mẫu, giá trị trung bình và độ lệch chuẩn (SD), cũng như độ lệch chuẩn tương đối (RSD) được tính theo công thức ở phần trên. Các giá trị nồng độ AOF đã được hiệu chỉnh sau khi trừ mẫu trắng.

| Mẫu              | AOF #1<br>(µg/L) | AOF #2<br>(µg/L) | AOF #3<br>(µg/L) | AOF #4<br>(µg/L) | Average ± SD<br>(µg/L) | RSD<br>(%) |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------|------------|
| Nước bề mặt      | 6.26             | 6.27             | 6.79             | 6.77             | 6.52±0.30              | 4.6        |
| Nước thải r<br>1 | 10.23            | 4.56             | 9.31             | 9.21             | 9.70±0.51              | 5.3        |
| Nước thải r<br>2 | 7.36             | 6.99             | 7.61             | 7.21             | 7.29±0.26              | 3.6        |

## KẾT LUẬN

Việc xác định thông số tổng AOF thông qua quá trình hấp phụ flo hữu cơ, đốt bằng phương pháp nhiệt thủy phân và phân tích flo bằng sắc ký ion theo các tiêu chuẩn U.S. EPA 1621, DIN 38409-59 và ISO 18127 mang lại một phương pháp sàng lọc PFAS nhanh chóng và đáng tin cậy trong nhiều loại mẫu nước khác nhau. Phù hợp cho mục đích giám sát, phương pháp này có thể được sử dụng như một kỹ thuật bổ sung

cho các phương pháp phân tích PFAS chuyên biệt vốn tốn thời gian, công sức và chi phí cao như LC-MS/MS [4]. Nhờ khả năng chuẩn bị mẫu tự động kết hợp với phân tích hoàn toàn tự động bằng hệ thống CIC, đây là một kỹ thuật đơn giản, tin cậy, tiết kiệm chi phí, tiết kiệm thời gian và dễ triển khai để phân tích AOF thường quy và ước tính PFAS «tổng».

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Gehrenkemper, L.; Simon, F.; Roesch, P.; et al. Determination of Organically Bound Fluorine Sum Parameters in River Water Samples—Comparison of Combustion Ion Chromatography (CIC) and High Resolution-Continuum Source-Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry (HR-CS-GFMAS). *Anal. Bioanal. Chem.* **2021**, *413* (1), 103–115. DOI:10.1007/s00216-020-03010-y
2. Willach, S.; Brauch, H.-J.; Lange, F. T. Contribution of Selected Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances to the Adsorbable Organically Bound Fluorine in German Rivers and in a Highly Contaminated Groundwater. *Chemosphere* **2016**, *145*, 342–350. DOI:10.1016/j.chemosphere.2015.11.113
3. Lanciki, A. Adsorbable Organic Fluorine (AOF) - a Sum Parameter for Non-Targeted Screening of per- and Polyfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Waters. Metrohm AG.
4. Shoemaker, J.; Tettenhorst, D. Method 537.1: Determination of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, 2018.

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

## CONTACT

CÔNG TY TNHH METROHM  
VIỆT NAM

Tòa nhà Park IX, số 08  
Đường Phan Đình Giót,  
Phường Tân Sơn Hòa  
null Thành phố Hồ Chí Minh

info@metrohm.vn

## CẤU HÌNH



### 930 Combustion IC PP (AJ)

The 930 Combustion IC PP (AJ) enables the analysis of halogens and sulfur in flammable samples of all types using inline combustion digestion (pyrohydrolysis) with subsequent ion chromatography determination (Combustion IC). It comprises all required components, e.g., the Combustion Module from Analytik Jena (2.136.0700), the 920 Absorber Module, the 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg, and the MagIC Net software. If necessary, the 930 Metrohm Combustion IC package can be supplemented with an Autosampler for solid or liquid samples (MMS 5000 Autosampler). The entire analysis, including sample input and sample digestion, is completely automated and is completely controlled by MagIC Net.



### Metrosep A Supp 5 Guard/4.0

The Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 reliably protects the Metrosep A Supp 5 and 7 IC anion columns against contamination from the sample or the eluent.

It contains the same separation material as the Metrosep A Supp 5, is also made of PEEK, and is screwed directly onto the respective separation column with virtually no dead volume ("On Column Guard System"). The guard column prolongs the service life of the analytical column, with practically no influence on its chromatographic separating efficiency. The economical price and simple handling make using the A Supp 5 Guard/4.0 highly recommended.



### Metrosep A Supp 5 - 250/4.0

The high-performance separation column from Metrohm with an extremely high number of plates for the most demanding separation tasks. Even complex separation problems can be solved easily and reproducibly with the Metrosep A Supp 5 - 250/4.0. The high capacity of the column allows, for example, the detection of 1 µg/L bromate along with 150 mg/L chloride without sample preparation. The range of applications possible with this column far exceeds the detection of standard anions. The Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 is the column of choice when it comes to reliable monitoring of the high purity standards in the semiconductor industry or of the boiler feed water of power plants.



### 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

The 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg is the intelligent Compact IC instrument with **column oven**, **sequential suppression**, **peristaltic pump** for suppressor regeneration and built-in **degasser**. The instrument can be used with any separation and detection methods.

Typical areas of application:

- Anion or cation determinations with sequential suppression and conductivity detection



### 920 Absorber Module

The 920 Absorber Module combines the Combustion Module with the ion chromatograph. The 920 Absorber Module ensures that the gaseous compounds of the analytes are dissolved and channeled to the IC. It is responsible for the entire Liquid Handling. In addition to Combustion IC, it can also be used for gas analysis.



### **MMS 5000 Autosampler (AJ)**

Autosampler MMS 5000 (AJ) made by Analytik Jena for use with the Metrohm Combustion IC for fully automatic analysis of liquid and solid samples. To adapt the modular Multi-Matrix sampler to the correct sample type, either the liquids kit (6.7303.000) or the solids kit (6.7302.000) must be used.