VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology

Journal homepage: https://js.vnu.edu.vn/NST

Original Article

Study on the Determination of Chlorobenzenes by Gas Chromatography with Electron Capture Detection (GC-ECD)

Trinh Hai Minh[1,*], Nguyen Duc Hieu[1], Hoang Quoc Anh[1], Phan Dinh Quang[2], Hoang Thanh Nga[2], Tran Thi Lieu[2], Bui Cao Tien[3], Nguyen Thi Thu Thuy[4], Chu Thi Hue[1], Tu Binh Minh[1], Nguyen Thi Anh Huong[1]

[1]*VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam*

[2]*Vietnam National Institute of Occupational Safety and Health, 99 Tran Quoc Toan, Hanoi, Vietnam*

[3]*National Institute for Food Control, 65 Pham Than Duat, Hanoi, Vietnam*

[4]*University of Science, Thai Nguyen University, Thai Nguyen, Vietnam*

Received 25th January 2024
Revised 03rd March 2025; Accepted 04th April 2025

Abstract: Chlorobenzenes (CBzs) are typical organic pollutants, however studies on detailed profiles of these substances in Vietnam are still limited. In this study, an analytical method for the simultaneous determination of 11 CBzs with 2 to 6 chlorine atoms was studied on a gas chromatography with electron capture detection (GC-ECD) system. CBzs were separated on a Rxi-5ms capillary column (30m × 0.25 mm × 0.25 µm). Nitrogen with a flow rate of 1 mL/min was used as carrier gas. Column oven temperature program was set as follows: 40 °C to 160 °C (10 °C/min, hold 1 min), to 220 °C (10 °C/min, hold 5 min), and to 300 °C (20 °C/min). Injector and detector temperatures were 220 °C and 300 °C, respectively. Except for 1,2,3,5- and 1,2,4,5-tetrachlorobenzenes with similar retention time, peaks of the remaining analyte pairs were well-resolved (R_S > 1.5). Limits of detection of CBzs ranged from 1 ng/mL (hexachlorobenzene) to 50 ng/mL (dichlorobenzene isomers). Analytical signals exhibited linear correlation with CBzs concentrations up to 1000 ng/mL (R^2 > 0.99). Some recovery tests for CBzs were conducted including: treatment with concentrated sulfuric acid, liquid liquid partitioning, solid phase extraction, and ultrasonic extraction.

Keywords: Chlorobenzenes, gas chromatography, electron capture detection.

* Corresponding author.
E-mail address: trinhhaiminh_t65@hus.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5639

Nghiên cứu phân tích chlorobenzenes bằng phương pháp sắc ký khí với detector bắt giữ electron (GC-ECD)

Trịnh Hải Minh[1,*], Nguyễn Đức Hiếu[1], Hoàng Quốc Anh[1], Phan Đình Quang[2], Hoàng Thanh Nga[2], Trần Thị Liễu[2], Bùi Cao Tiến[3], Nguyễn Thị Thu Thúy[4], Chu Thị Huệ[1], Từ Bình Minh[1], Nguyễn Thị Ánh Hường[1]

[1]*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam*

[2]*Viện Khoa học An toàn và Vệ sinh lao động, 99 Trần Quốc Toản, Hà Nội, Việt Nam*

[3]*Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm Quốc gia, 65 Phạm Thận Duật, Hà Nội, Việt Nam*

[4]*Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, Thái Nguyên, Việt Nam*

Nhận ngày 25 tháng 01 năm 2024
Chỉnh sửa ngày 03 tháng 3 năm 2025; Chấp nhận đăng ngày 04 tháng 4 năm 2025

Tóm tắt: Chlorobenzenes (CBzs) là các chất ô nhiễm hữu cơ điển hình nhưng nghiên cứu về thành phần chi tiết của nhóm chất này ở Việt Nam còn rất hạn chế. Trong nghiên cứu này, phương pháp phân tích định lượng đồng thời 11 chất CBzs với số nguyên tử clo từ 2 đến 6 được nghiên cứu trên hệ thống sắc ký khí với detector bắt giữ electron (GC-ECD). Các CBzs được tách trên cột mao quản Rxi-5ms (30m × 0,25 mm × 0,25 µm). Khí nitrogen với tốc độ dòng 1 mL/phút được sử dụng làm khí mang. Chương trình nhiệt độ lò cột được thiết lập như sau: 40 °C đến 160 °C (10 °C/phút, giữ 1 phút), đến 220 °C (10 °C/phút, giữ 5 phút) và đến 300 °C (20 °C/phút). Nhiệt độ cổng bơm mẫu và detector lần lượt là 220 °C và 300 °C. Trừ cặp chất 1,2,3,5- và 1,2,4,5-tetrachlorobenzene có thời gian lưu trùng nhau, các cặp chất còn lại đều đạt được độ phân giải đường nền (R_S > 1,5). Giới hạn phát hiện của CBzs dao động từ 1 ng/mL (hexachlorobenzene) đến 50 ng/mL (các đồng phân dichlorobenzene). Tín hiệu phân tích phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ CBzs lên đến 1000 ng/mL (R^2 > 0,99). Một số thí nghiệm khảo sát độ thu hồi của CBzs đã được thực hiện bao gồm: xử lý với acid sulfuric đặc, phân bố lỏng lỏng, chiết pha rắn và chiết siêu âm.

Từ khóa: Chlorobenzenes, sắc ký khí, detector bắt giữ electron.

1. Mở đầu

Chlorobenzenes (CBzs) là nhóm các hợp chất hữu cơ được hình thành khi thay thế dần các nguyên tử hydro của vòng benzen bằng các nguyên tử clo, bao gồm 12 hợp chất với số nguyên tử clo từ 1 đến 6 [1]. Bên cạnh lượng lớn CBzs được sản xuất trong công nghiệp với các ứng dụng chính như hóa chất bảo vệ thực vật, dung môi và chất phản ứng trung gian, các hợp chất này cũng có thể được hình thành không chủ định trong các quá trình nhiệt độ cao [2]. Hexachlorobenzene (HCB) và pentachlorobenzene (PeCB) đã được liệt kê là các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) trong Công ước Stockholm. Tổng lượng HCB và PeCB phát thải vào môi trường được ước tính lên đến 23000 và 100000 kg/năm [3, 4]. Trong khi đó, thông tin về mức độ ô nhiễm và sự phát thải của các CBzs với số nguyên tử clo thấp hơn còn tương đối hạn chế [5-9].

CBzs có khả năng bay hơi (nhiệt độ sôi nằm trong khoảng 132 °C đến 325 °C) nên sắc ký khí (GC) là phương pháp phù hợp nhất để phân tích đồng thời các hợp chất này. Pha tĩnh phổ biến nhất được sử dụng để tách các CBzs có độ phân cực tương đương với 5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane [5, 6]. Tuy nhiên, pha

* Tác giả liên hệ.
Địa chỉ email: trinhhaiminh_t65@hus.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5639

tĩnh có độ phân cực thấp như DB-5 không tách được hoàn toàn hai chất là 1,2,3,5- và 1,2,4,5-TeCB [5]. Pha tĩnh có độ phân cực cao hơn như DB-WAX (polyethylene glycol) có khả năng tách được hai hợp chất này [9]. Một số loại detector được dùng để phân tích CBzs bao gồm: detector bắt giữ electron (ECD), detector ion hóa ngọn lửa (FID) và detector khối phổ (MSD) [5-9]. Trong đó, độ chọn lọc và độ nhạy cao hơn đạt được khi sử dụng detector MSD và ECD so với detector FID.

Trong nghiên cứu này, phương pháp phân tích đồng thời 11 chất CBzs với số nguyên tử clo từ 2 đến 6 được khảo sát trên hệ thống sắc ký khí với detector bắt giữ electron (GC-ECD). Các thông số thẩm định phương pháp được xác định bao gồm: thời gian lưu và độ ổn định của thời gian lưu, độ ổn định của tín hiệu phân tích (diện tích peak), giới hạn phát hiện và độ tuyến tính. Độ thu hồi của CBzs trong một số bước của quy trình xử lý mẫu được khảo sát bao gồm: xử lý với acid sulfuric đặc, phân bố lỏng lỏng và chiết pha rắn. Hiệu quả chiết CBzs từ mẫu tro bay bằng hai kỹ thuật chiết siêu âm trực tiếp và gián tiếp cũng được đánh giá cho một số loại dung môi khác nhau. Các kết quả bước đầu thu được từ nghiên cứu này sẽ góp phần phát triển các phương pháp phân tích đồng thời CBzs trong môi trường và các nguồn thải tại Việt Nam trong thời gian tới.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất, thiết bị xử lý mẫu

Hỗn hợp chuẩn gốc CBzs (Chlorinated Aromatics-Mix 7) chứa các chất 1,2-dichlorobenzene (12-DCB), 1,3-dichlorobenzene (13-DCB), 1,4-dichlorobenzene (14-DCB), 1,2,3-trichlorobenzene (123-TCB), 1,2,4-trichlorobenzene (124-TCB), 1,3,5-trichlorobenzene (135-TCB), 1,2,3,4-tetrachlorobenzene (1234-TeCB), 1,2,3,5-tetrachlorobenzene (1235-TeCB), 1,2,4,5-tetrachlorobenzene (1245-TeCB), PeCB và HCB với nồng độ mỗi chất 100 µg/mL (Dr. Ehrenstorfer, Đức). Các dung dịch chuẩn làm việc được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc với dung môi hexane có nồng độ mỗi chất là 1, 5, 10, 50, 100, 500 và 1000 ng/mL.

Các dung môi và hóa chất khác được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: hexane (96%; Daejung, Hàn Quốc), acetone (99,5%; Macron Fine Chemicals, Đức), dichloromethane (99,5%; Daejung, Hàn Quốc), ethyl acetate (99,98%; Fisher Chemical, Mexico), toluene (99,7%; J.T.Baker, Mỹ), nước (độ tinh khiết LC-MS, Merck KGaA, Đức), sodium chloride (>99,5%, Merck KGaA, Đan Mạch), sodium sulfate (>99%, Scharlau, Tây Ban Nha), sulfuric acid (>95%; Scharlau, Tây Ban Nha) và cột chiết pha rắn silica gel Bond Elut SI (500 mg, 3 mL, 120 µm; Agilent, Mỹ).

Các thiết bị được sử dụng để tiến hành thí nghiệm xử lý mẫu bao gồm: cân điện tử (HC-B10002, độ đọc 0,01 g; Labex Instrument Limited, Trung Quốc), bể rung siêu âm (WUC-32; 40 kHz; Shenzhen Jiayuanda Technology Co., Ltd, Trung Quốc), máy rung vortex (ZX3 Advanced Vortex Mixer, tốc độ rung tối đa 3000 vòng/phút; Velp Scientifica, Ý), máy li tâm (80-2B, tốc độ li tâm tối đa 4000 vòng/phút; Taisitelab, Trung Quốc), bộ chiết pha rắn (VISIPREP™; Supelco, Mỹ) và bộ thổi khí nitrogen (99,99%).

2.2. Điều kiện phân tích CBzs trên hệ thống GC-ECD

Điều kiện phân tích CBzs được tham khảo từ các nghiên cứu trước đây [5, 6], với một số điều chỉnh để phù hợp với hệ thống GC-ECD tại phòng thí nghiệm của chúng tôi (GC-2010 Plus; Shimadzu, Nhật Bản). Cột tách được sử dụng là cột mao quản silica nung chảy Rxi-5ms (30m × 0,25 mm × 0,25 µm; Restek, Mỹ). Khí nitrogen được sử dụng với vai trò là khí mang (tốc độ dòng 1 mL/phút) và khí phụ trợ (tốc độ dòng 30 mL/phút). Chương trình nhiệt độ lò cột được thiết lập như sau: 40 °C đến 160 °C (10 °C/phút, giữ 1 phút), đến 220 °C (10 °C/phút, giữ 5 phút) và đến 300 °C (20 °C/phút). Nhiệt độ cổng bơm mẫu và detector lần lượt là 220 °C và 300 °C.

2.3. Các thông số thẩm định phương pháp

Các dung dịch chuẩn CBzs được phân tích trên hệ thống GC-ECD để đánh giá hiệu lực của phương pháp qua các yếu tố bao gồm: i) Thời gian lưu và hiệu quả tách; ii) Giới hạn phát hiện của thiết bị; iii) Độ ổn định của tín hiệu (độ lặp lại của diện tích peak); và iv) Độ tuyến tính của tín hiệu.

2.4. Khảo sát độ thu hồi của CBzs qua bước xử lý với acid

Các mẫu được sử dụng trong thí nghiệm khảo sát độ thu hồi của CBzs qua bước xử lý với acid sulfuric được ký hiệu là A0, A1 và A2. Trong đó A0 là mẫu trắng chỉ chứa 2 mL hexane, A1 và A2 là 2 mẫu lặp gồm 100 µL dung dịch chuẩn CBzs 1000 ng/mL và 1900 µL hexane (ứng với lượng 100 ng mỗi chất), được chứa trong các ống thủy tinh 10 mL. Các ống mẫu được thêm 2 mL acid sulfuric đặc, lắc xoáy trong 1 phút, li tâm 10 phút với tốc độ 3500 vòng/phút. Lớp acid phía dưới được hút bỏ bằng pipet Pasteur. Thao tác xử lý acid sulfuric được lặp lại 3 lần. Lượng acid dư được loại bỏ bằng cách rửa dung dịch mẫu 2 lần, mỗi lần với 3 mL dung dịch NaCl 5% sau đó lắc xoáy 1 phút và li tâm 5 phút. Lớp dung dịch muối phía dưới được hút bỏ bằng pipet Pasteur. Khoảng 0,5 g Na_2SO_4 khan được thêm vào mẫu để loại bỏ lượng nước còn lại. Mẫu sau khi làm khan được chuyển sang ống cô đặc và thổi dưới dòng khí N_2 đến 1 mL. Dung dịch mẫu được chuyển vào vial và bảo quản ở –4 °C đến khi phân tích.

2.5. Khảo sát độ thu hồi của CBzs qua bước phân bố lỏng lỏng

Các mẫu được sử dụng trong thí nghiệm khảo sát độ thu hồi của CBzs qua bước phân bố lỏng lỏng được ký hiệu là P0, P1 và P2. Trong đó P0 là mẫu trắng chỉ chứa 2 mL acetone, P1 và P2 là 2 mẫu lặp gồm 100 µL dung dịch chuẩn CBzs 1000 ng/mL và 1900 µL acetone (ứng với lượng 100 ng mỗi chất), được chứa trong các ống thủy tinh 10 mL. Các ống mẫu được thêm 4 mL dung dịch NaCl 5% và 2 mL hexane, lắc xoáy trong 1 phút và chờ dung dịch phân lớp trong khoảng 5 đến 10 phút. Lớp hexane phía trên được hút bằng pipet Pasteur và chuyển sang một ống khác. Hexane tiếp tục được thêm vào ống mẫu ban đầu 2 lần nữa, mỗi lần 2 mL và lặp lại thao tác như trên. Tổng cộng khoảng 6 mL dung dịch hexane được làm khan bằng 0,5 g Na_2SO_4 để loại bỏ lượng nước còn lại. Mẫu sau khi làm khan được chuyển sang ống cô đặc và thổi dưới dòng khí N_2 đến 1 mL. Dung dịch mẫu được chuyển vào vial và bảo quản ở –4 °C đến khi phân tích.

2.6. Khảo sát độ thu hồi của CBzs từ cột chiết pha rắn silica gel

Các mẫu được sử dụng trong thí nghiệm khảo sát độ thu hồi của CBzs từ cột SPE được ký hiệu là S0, S1 và S2. Trong đó S0 là mẫu trắng chỉ chứa 1 mL hexane, S1 và S2 là 2 mẫu lặp gồm 100 µL dung dịch chuẩn CBzs 1000 ng/mL và 900 µL hexane (ứng với lượng 100 ng mỗi chất), được chứa trong các ống thủy tinh 10 mL. Cột SPE được rửa bằng 3 mL hexane (F0). Mẫu (1 mL) được nạp lên cột và tráng rửa ống mẫu 2 lần, mỗi lần với 1 mL hexane và chuyển dịch tráng lên cột (3 mL F1). Cột được rửa giải tiếp tục với 3 phân đoạn, mỗi phân đoạn 3 mL hexane (F2, F3 và F4). Các phân đoạn (F0 đến F4) từ mỗi cột được thu riêng rẽ vào các ống cô đặc và thổi dưới dòng khí N_2 đến 1 mL. Dung dịch mẫu được chuyển vào vial và bảo quản ở –4 °C đến khi phân tích.

2.7. Khảo sát sơ bộ hiệu quả chiết CBzs từ mẫu tro bay

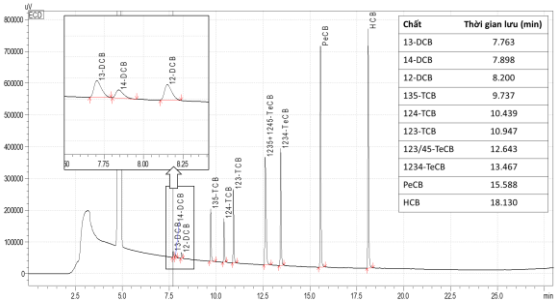
Mẫu tro bay được thu thập từ một lò đốt rác thải sinh hoạt tại Hải Phòng liên tục từ ngày 7 đến ngày 15 tháng 9 năm 2019 để tạo thành một mẫu gộp. Mẫu được nghiền trong cối sứ và sàng qua rây có kích thước 0,1 mm để đồng nhất. Mẫu được bảo quản trong chai thủy tinh tối màu ở nhiệt độ phòng đến khi phân tích. Mẫu tro (1 g) được chiết với các dung môi khác nhau: acetone (A), dichloromethane (D), ethyl acetate (E), hexane (H), và toluene (T). Mỗi mẫu được chiết 2 lần, mỗi lần với 5 mL dung môi và siêu âm trong 10 phút. Hai kỹ thuật chiết siêu âm được nghiên cứu là chiết bằng đầu dò phát siêu âm (UP) và bể rung siêu âm (UB). Dịch chiết mẫu sau đó được cô dưới dòng khí

N_2 đến 2 mL, làm sạch với acid sulfuric đặc và cột SPE silica gel (theo điều kiện khảo sát được ở mục 2.4 và 2.6) trước khi phân tích trên hệ thống GC-ECD. Bước chiết phân bố lỏng lỏng thường được áp dụng cho các nền mẫu ưa nước như đất và trầm tích, do đó bước này đã được bỏ qua nhằm đơn giản hóa quy trình phân tích CBzs trong nền mẫu tro.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Sắc đồ và thời gian lưu

Sắc đồ tách các CBzs trên hệ thống GC-ECD được trình bày trong Hình 1. Thứ tự peak của CBzs nhìn chung phù hợp với các nghiên cứu khác cũng sử dụng cột tách có pha tĩnh tương đương với 5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane [5, 6]. Thời gian lưu của các nhóm CBzs tăng dần theo số lượng nguyên tử clo trong phân tử, cũng là chiều tăng của phân tử khối và nhiệt độ sôi. Đối với các nhóm đồng phân CBzs có 2 đến 4 nguyên tử clo, thời gian lưu cũng tăng theo chiều tăng của nhiệt độ sôi và chiều giảm áp suất bay hơi. Ví dụ với nhóm DCB, thứ tự rửa giải là 13-DCB (nhiệt độ sôi 172 °C; áp suất bay hơi là 2,15 mmHg ở 25 °C), 14-DCB (174 °C; 1,74 mmHg) và 12-DCB (180 °C; 1,36 mmHg). Hai đồng phân 1235-TeCB và 1245-TeCB có thời gian lưu trùng nhau, có thể do sự tương đồng trong cấu trúc, tương tác giống nhau với pha tĩnh và sự chênh lệch nhỏ về nhiệt độ sôi (< 2 °C). Hiện tượng trùng peak của hai đồng phân này cũng được báo cáo bởi các nghiên cứu trước đây trên cột tách DB-5 [5] và cột tách DB-210 với pha tĩnh tương đương trifluoropropylmethylsiloxane [9].



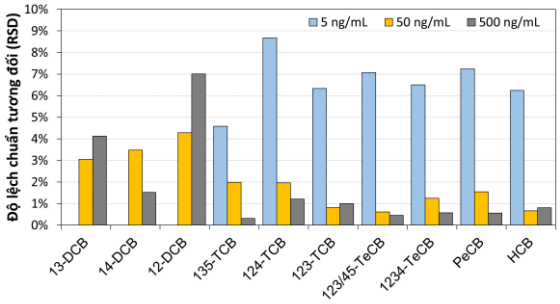
Hình 1. Sắc đồ và thời gian lưu của các CBzs trên hệ thống GC-ECD.

3.2. Giới hạn phát hiện

Giới hạn phát hiện (LOD) của các CBzs được xác định dựa trên tỉ lệ tín hiệu trên nhiễu (S/N) từ 3 đến 5 khi phân tích các dung dịch chuẩn CBzs. Giá trị LOD nhìn chung giảm theo chiều tăng phân tử khối: DCB (50 ng/mL), TCB, TeCB, PeCB (5 ng/mL) và HCB (1 ng/mL). Chiều hướng của các giá trị LOD này hoàn toàn phù hợp với nguyên tắc phát hiện chất trong detector ECD: các chất có nhiều nguyên tử clo trong phân tử sẽ có tín hiệu lớn và giới hạn phát hiện thấp hơn so với các chất có ít nguyên tử clo trong phân tử. Mặc dù các giá trị LOD của nghiên cứu này cao hơn so với kết quả của Brahushi và cs. (2013) (0,38 đến 4,97 ng/mL) [5], nhưng các giá trị LOD trong khoảng 1 đến 50 ng/mL và quy trình xử lý mẫu phù hợp sẽ có thể đáp ứng được yêu cầu về phân tích lượng vết CBzs trong các nền mẫu khác nhau.

3.3. Độ ổn định của tín hiệu

Độ ổn định của tín hiệu được đánh giá qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của diện tích peak thu được khi phân tích lặp lại các dung dịch chuẩn CBzs ở các mức nồng độ 5, 50 và 500 ng/mL (n = 4 cho mỗi mức nồng độ). Nhìn chung giá trị RSD đều nhỏ hơn < 10% (Hình 2), đáp ứng được yêu cầu của AOAC về độ lặp lại (RSD < 30% và RSD < 11% với mức nồng độ 1 ppb và 1 ppm, tương ứng) [10]. Tín hiệu của các CBzs có phân tử khối lớn (4 đến 6 nguyên tử clo) có độ ổn định cao hơn so với các chất có phân tử khối thấp (2 và 3 nguyên tử clo).



Hình 2. Độ lệch chuẩn tương đối của diện tích peak CBzs khi phân tích lặp lại (n = 4) ở các mức nồng độ 5, 50 và 500 ng/mL.

3.4. Độ tuyến tính

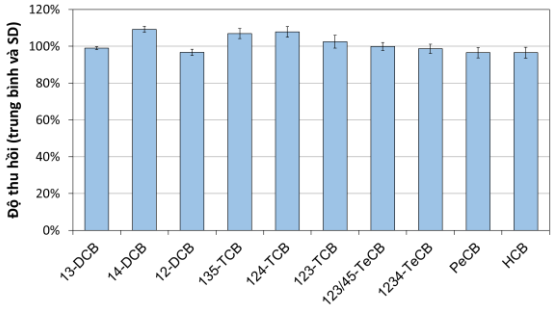
Đường chuẩn của các CBzs được dựng trong khoảng nồng độ từ 1 đến 1000 ng/mL. Diện tích peak của các CBzs nhìn chung phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ các chất với hệ số tuyến tính $R^2 > 0,99$. Mức nồng độ cao nhất của đường chuẩn được lựa chọn là 1000 ng/mL và việc xác định giới hạn tuyến tính không được thực hiện trong nghiên cứu này. Các mẫu có mức hàm lượng cao với nồng độ CBzs vượt quá 1000 ng/mL sẽ được phân tích lại (giảm khối lượng mẫu hoặc pha loãng dịch chiết mẫu). Kết quả của các thí nghiệm khảo sát tiếp theo sẽ được tính dựa theo phương pháp ngoại chuẩn với phương trình đường chuẩn trong Bảng 1.

Bảng 1. Phương trình đường chuẩn của CBzs (S = a × C + b, với S là diện tích peak và C là nồng độ ng/mL)

Chất	Hệ số a	Hệ số b	R^2
12-DCB	437	– 3819	0,9993
13-DCB	486	1469	0,9978
14-DCB	260	– 916	0,9966
123-TCB	4986	16742	0,9974
124-TCB	2996	7307	0,9973
135-TCB	3410	18514	0,9969
1234-TeCB	8859	29944	0,9965
123/45-TeCB	11873	65647	0,9970
PeCB	16836	81564	0,9959
HCB	17255	137149	0,9951

3.5. Độ thu hồi của CBzs qua bước xử lý với acid

Xử lý dịch chiết mẫu với acid sulfuric đặc là một bước quan trọng trong quy trình phân tích các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy như polychlorinated biphenyls (PCBs) [11]. Các tạp chất hữu cơ kém bền sẽ bị phân hủy khi tiếp xúc với acid sulfuric đặc, kết quả thu được là sắc đồ với đường nền thấp và ít các peak tạp chất cho phép định lượng chất phân tích một cách chính xác [11]. Do CBzs cũng thuộc nhóm chất hữu cơ khó phân hủy tương tự như PCBs, quy trình phân tích CBzs trong mẫu tro thải của một số nghiên cứu trước đây cũng bao gồm bước xử lý dịch chiết với acid sulfuric đặc [12, 13]. Trong nghiên cứu này, độ thu hồi trung bình của CBzs nằm trong khoảng từ 97% ± 1,7% (12-DCB) đến 109% ± 1,6% (14-DCB) (Hình 3). Độ thu hồi trong khoảng 94% đến 110% với RSD = 0,8% - 3,5% cho thấy bước xử lý với acid có độ đúng và độ lặp lại tốt, có thể áp dụng trong quy trình phân tích mẫu thực tế.



Hình 3. Độ thu hồi của CBzs qua bước xử lý với acid sulfuric đặc.

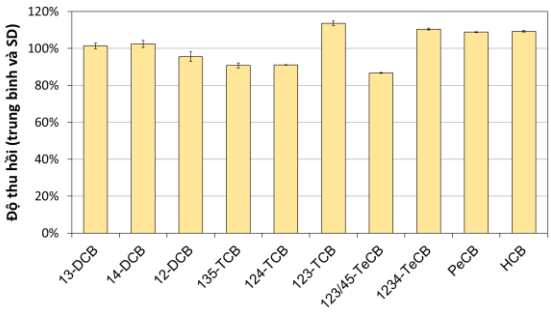
3.6. Độ thu hồi của CBzs qua bước phân bố lỏng lỏng

Phân bố dịch chiết trong cân bằng giữa dung môi hữu cơ và dung dịch nước cũng là một bước làm sạch dịch chiết chứa các chất hữu cơ kém phân cực [14]. Khi đó các tạp chất phân cực và các hợp chất vô cơ có thể được loại bỏ cùng với pha dung dịch nước, pha hữu cơ (thường là hexane) sẽ có thành nền đơn giản hơn. Trong nghiên cứu này, độ thu hồi trung bình của CBzs nằm trong khoảng từ 87% ± 0,3% (123/45-TeCB) đến 114% ± 1,2% (123-TCB), cho thấy bước phân bố lỏng lỏng có độ đúng và độ lặp lại tốt (Hình 4). Bước làm sạch này thường được áp dụng cho các nền mẫu ưa nước như đất và trầm tích được chiết với hỗn hợp nước và acetone [14], nhưng không được áp dụng rộng rãi cho một số nền mẫu rắn khác như tro và bụi.

3.7. Độ thu hồi của CBzs từ cột chiết pha rắn silica gel

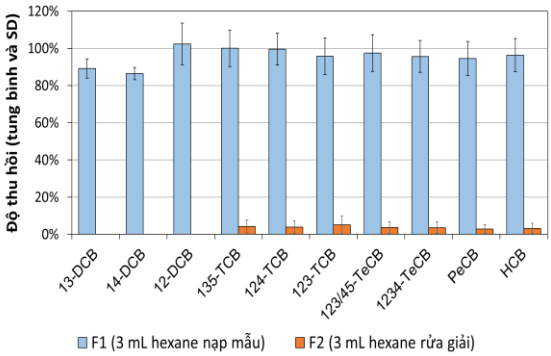
Silica gel là chất hấp phụ được sử dụng rộng rãi trong quy trình phân tích các chất ô

nhiễm hữu cơ với khả năng tách chất phân tích ra khỏi các chất ảnh hưởng dựa trên sự khác biệt về độ phân cực của chúng [15]. Làm sạch mẫu bằng silica gel có thể được tiến hành với 2 dạng thức là sắc ký cột hoặc chiết pha rắn. Trong nghiên cứu này, độ thu hồi của CBzs trên cột SPE silica được khảo sát với dung môi hexane bằng 4 phân đoạn, mỗi phân đoạn 3 mL ứng với dung tích của cột SPE.



Hình 4. Độ thu hồi của CBzs qua bước phân bố lỏng lỏng.

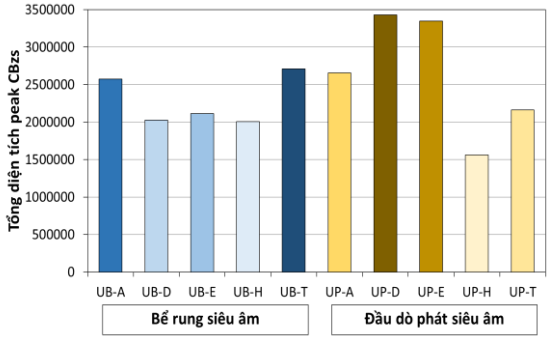
Phân đoạn F1 (3 mL nạp mẫu đầu tiên) có khả năng rửa giải hầu hết CBzs với độ thu hồi từ 84% đến 110% (RSD < 12%) (Hình 5). Phân đoạn F2 (3 mL rửa giải tiếp theo) có độ thu hồi từ 0% đến 7%. Các phân đoạn F3 và F4 đều không phát hiện sự có mặt của CBzs. Do đó, bước làm sạch trên cột SPE silica được thực hiện với tổng cộng 6 mL hexane và đảm bảo độ thu hồi 86% đến 104% (RSD < 14%).



Hình 5. Độ thu hồi của CBzs qua bước chiết pha rắn.

3.8. Hiệu quả chiết CBzs từ mẫu tro bay

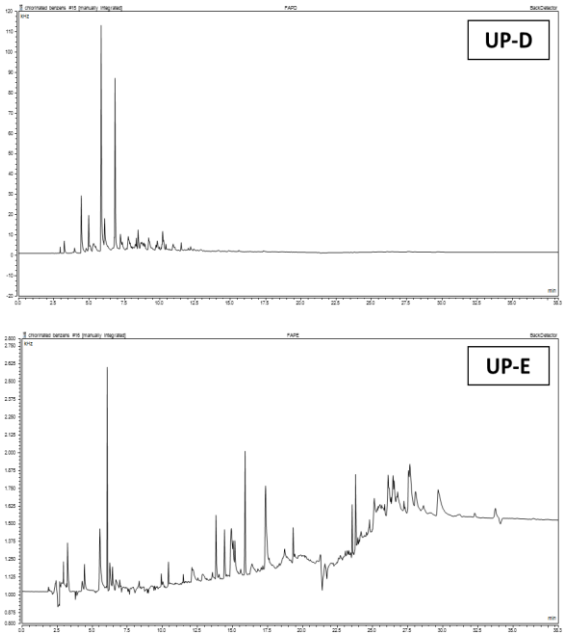
Chiết mẫu là bước quan trọng trong quy trình phân tích với yêu cầu tách được hoàn toàn và chọn lọc chất phân tích ra khỏi nền mẫu [16]. Một số nghiên cứu trước đây đã sử dụng kĩ thuật chiết Soxhlet cổ điển để chiết CBzs từ các mẫu tro thải với hiệu quả chiết cao nhưng cần lượng lớn dung môi (vài trăm mL/mẫu) và thời gian chiết kéo dài (16 đến 24 h) [12, 13]. Nhằm hạn chế các nhược điểm của kĩ thuật chiết Soxhlet, nhiều kĩ thuật chiết hiện đại đã được nghiên cứu và áp dụng trong phân tích chất ô nhiễm hữu cơ như chiết siêu âm, chiết vi sóng, chiết lỏng áp suất cao và chiết lưu siêu tới hạn [16]. Trong đó, kĩ thuật chiết siêu âm bằng bể rung đã được sử dụng bởi Zhang và cs. (2018) để chiết PeCB và HCB trong mẫu tro bay của lò đốt rác [17]. Trong nghiên cứu của chúng tôi, hiệu quả chiết CBzs được so sánh giữa hai kĩ thuật chiết siêu dùng bể rung và đầu dò với các loại dung môi khác nhau (Hình 6).



Hình 6. Hiệu quả chiết CBzs từ mẫu tro bay bằng hai kỹ thuật chiết siêu âm với các dung môi khác nhau (A: acetone, D: dichloromethane, E: ethyl acetate, H: hexane, T: toluene).

Hiệu quả chiết đánh giá thông qua tổng diện tích peak của các CBzs cho thấy ảnh hưởng của 2 yếu tố kĩ thuật chiết và dung môi chiết là tương đối phức tạp và không đưa ra những xu hướng rõ ràng. Đối với kĩ thuật chiết bể rung siêu âm, hiệu quả chiết giảm dần theo thứ tự sau: toluene > acetone > ethyl acetate > dichloromethane > hexane. Đối với kĩ thuật chiết đầu dò, hiệu quả chiết giảm dần theo thứ tự: dichloromethane > ethyl acetate > acetone > toluene > hexane. Các dung môi acetone, dichloromethane và ethyl acetate cho hiệu quả chiết cao hơn với đầu dò, còn bể rung siêu âm cho hiệu quả chiết cao hơn với hexane và

toluene. Các kết quả này cho thấy, chiết mẫu tro bằng đầu dò với dung môi dichloromethane cho hiệu quả cao nhất. Mặc dù dichloromethane và ethyl acetate cho hiệu quả chiết tương đương, chiết mẫu bằng dichloromethane có ưu điểm về độ chọn lọc với sắc đồ thu được có đường nền thấp và ít peak của tạp chất hơn so với các dung môi khác (Hình 7). Ngoài hiệu quả chiết tốt, dichloromethane cũng là dung môi có nhiệt độ sôi thấp (39,6 °C) và dễ bay hơi nên tiết kiệm được thời gian cô đặc mẫu và dễ dàng chuyển sang dung môi khác cho các bước làm sạch.



Hình 7. Sắc đồ chiết mẫu tro bay bằng đầu dò siêu âm với dung môi dichloromethane (UP-D) và ethyl acetate (UP-E)

Lựa chọn được dung môi chiết phù hợp là yếu tố quan trọng quyết định hiệu quả chiết cũng như giá trị sử dụng của toàn bộ quy trình phân tích. Dung môi chiết cần phải đáp ứng được các yêu cầu như hòa tan tốt chất phân tích, tương tác tốt với nền mẫu và phù hợp với nguyên tắc của kĩ thuật chiết. Toluene là dung môi được lựa chọn phổ biến để chiết các chất hữu cơ trong mẫu tro thải bằng kỹ thuật chiết Soxhlet [12, 13, 18, 19]. Mặc dù toluene có khả năng chiết tốt các hợp chất thơm và phù hợp với nền mẫu tro do khả năng rửa giải tốt chất phân tích liên kết với thành phần carbon trong tro, dung môi này khá độc, khó bay hơi (dẫn đến thời gian cô đặc mẫu kéo dài) và khó chuyển dung môi (ví dụ như hexane) trước khi tiến hành làm sạch. Balampanis và cs. (2017) nghiên cứu điều kiện chiết PeCB và HCB từ mẫu tro bay và kết luận rằng hiệu quả chiết 2 chất này bằng kĩ thuật siêu âm với dung môi acetonitrile kém hơn đáng kể so với kỹ thuật chiết Soxhlet và chiết lỏng áp suất cao với dung môi toluene [19]. Với kĩ thuật chiết vi sóng, dichloromethane không chiết được CBzs từ mẫu tro bay thêm chuẩn, trong khi các hệ dung môi khác (như acetone/hexane, methanol và acetone/toluene) mang lại độ thu hồi tốt [18]. Sự lựa chọn dung môi dichloromethane của chúng tôi phù hợp với kết quả nghiên cứu của Zhang và cs. (2018) [17].

4. Kết luận

Đây là nghiên cứu đầu tiên ở Việt Nam tiến hành phân tích hàm lượng 11 CBzs trên hệ thống GC-ECD cũng như thực hiện các thí nghiệm xác định độ thu hồi của CBzs qua nhiều bước khác nhau của quy trình xử lý mẫu. Phương pháp GC-ECD đã cho phép phân tích định lượng CBzs với độ lặp lại cao, giới hạn phát hiện thấp (có thể đến 1 ng/mL đối với HCB), khoảng tuyến tính tương đối rộng (trong khoảng nồng độ từ 1 đến 1000 ng/mL) và độ nhạy cao (đặc biệt với các chất có nhiều nguyên tử clo). CBzs có thể được thu hồi tốt qua các bước như xử lý mẫu với acid sulfuric đặc, phân bố lỏng lỏng giữa dung dịch nước và dung môi hexane và chiết pha rắn trên cột silica gel với dung môi hexane. Ngoài ra, các khảo sát sơ bộ khả năng chiết CBzs từ tro bay cũng được thực hiện bởi 2 kĩ thuật chiết siêu âm trực tiếp (dùng đầu dò) và gián tiếp (dùng bể rung) với các loại dung môi khác nhau. Chiết siêu âm với đầu dò và dung môi dichloromethane cho hiệu quả chiết tốt hơn các điều kiện còn lại. Các nghiên cứu tiếp theo nhằm phát triển, thẩm định phương pháp phân tích chính xác, hiệu quả, nhanh và đơn giản dành cho CBzs trong các nền mẫu môi trường, sinh học và chất thải là rất cần thiết.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.04-2023.25.

Tài liệu tham khảo

[1] K. V. D. Berg, T. C. Duong, Solid and Indistrial Hazardous Waste Management Assessment: Options and Actions Areas to Implement the National Strategy, The World Bank, https://documents1.worldbank.org/curated/en/352371563196189492/pdf/Solid-and-industrial-hazardous-waste-management-assessment-options-and-actions-areas.pdf/, 2018 (accessed on: June 6th, 2023).

[2] S. R. Wild, D. J. Mitchell, C. M. Yelland, K. C. Jones, Arrested Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash as a Source of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) to the Environment, Waste Management & Research, Vol. 10, 1992, pp. 99-111, https://doi.org/10.1016/0734-242X(92)90061-O.

[3] R. E. Bailey, Global Hexachlorobenzene Emissions, Chemosphere, Vol. 43, 2001, pp. 167-182, https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00186-7.

[4] R. E. Bailey, D. Wijk, P. C. Thomas, Sources and Prevalence of Pentachlorobenzene in the Environment, Chemosphere, Vol. 75, 2009, pp. 555-564, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.038.

[5] F. Brahushi, U. Dörfler, E. Shahinasi, R. Schroll, J. C. Munch, The Analyse of Chlorobenzenes (CBS) in the Soil Environment, Albanian Journal of Agricultural Sciences, Vol. 12, 2013, pp. 289-295.

[6] H. Hu, Y. Guo, X. Sun, X. Chen, X. Zhang, Q. Liu, C. Xu, Determination of Chlorobenzenes in Water Samples by Solid-Phase Disk Extraction and Gas Chromatography - Electron Capture Detection, Journal of Chromatographic Science, Vol. 52, 2014, pp. 375-382, https://doi.org/10.1093/chromsci/bmt043.

[7] K. G. Moodley, D. K. Chetty, S. R. Ramphal, G. Gericke, A Rapid Method for Determining Chlorobenzenes in Dam Water Systems, Water SA, Vol. 39, 2013, pp. 23-30, http://dx.doi.org/10.4314/wsa.v39i1.4.

[8] Method 612: Chlorinated Hydrocarbons, United States Environmental Protection Agency, 1984, https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-10/documents/method_612_1984.pdf/, 1984 (accessed on: June 6th, 2023).

[9] V. L. Avila, S. N. Dodhiwala, J. Milanes, W. F. Beckert, Evaluation of EPA Method 8120 for Determination of Chlorinated Hydrocarbons in Environmental Samples, Journal of Association of Official Analytical Chemists, Vol. 72, 1989, pp. 593-602, https://doi.org/10.1093/jaoac/72.4.593.

[10] Guidelines for Standard Method Performance Requirements, AOAC International, https://www.aoac.org/resources/guidelines-for-standard-method-performance-requirements/, 2016 (accessed on: June 6th, 2023).

[11] Method 3665A: Sulfuric Acid/Permanganate Cleanup, United States Environmental Protection Agency, https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3665a-sulfuric-acidpermanganate-cleanup/, 1996 (accessed on: June 6th, 2023).

[12] H. T. Nguyen, T. T. T. Nguyen, N. H. Tung, A. Q. Hoang, L. H. Pham, T. B. Minh, Levels, Profiles, and Emission Characteristics of Chlorobenzenes in Ash Samples from some Industrial Thermal Facilities in Northern Vietnam, Environmental Science and Pollution Research, Vol. 26, 2019, pp. 188-198, https://doi.org/10.1007/s11356-018-3591-9.

[13] T. T. T. Nguyen, A. Q. Hoang, V. D. Nguyen, H. T. Nguyen, T. V. Vu, X. T. Vuong, M. B. Tu, Concentrations, Profiles, Emission Inventory, and Risk Assessment of Chlorinated Benzenes in Bottom Ash and Fly Ash of Municipal and Medical Waste Incinerators in Northern Vietnam, Environmental Science and Pollution Research, Vol. 28, 2021, pp. 13340-13351, https://doi.org/10.1007/s11356-020-11385-9.

[14] N. H. Minh, T. B. Minh, N. Kajiwara, T. Kunisue, A. Subramanian, H. Iwata, T. S. Tana, R. Baburajendran, S. Karuppiah, P. H. Viet, B. C. Tuyen, S. Tanabe, Contamination by Persistent Organic Pollutants in Dumping Sites of Asian Developing Countries: Implication of Emerging Pollution Sources, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 50, 2006, pp. 474-481, https://doi.org/10.1007/s00244-005-1087-3.

[15] SW-846 Test Method 3630C: Silica Gel Cleanup, United States Environmental Protection Agency, https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3630c-silica-gel-cleanup/, 1996 (accessed on: June 6th, 2023).

[16] SW-846 Test Method 3500C: Organic Extraction and Sample Preparation, United States Environmental Protection Agency, https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3500c-organic-extraction-and-sample-preparation/, 2007 (accessed on: June 6th, 2023).

[17] H. Zhang, L. Jiang, X. Zhou, T. Zeng, Z. He, X. Huang, J. Chen, S. Song, Determination of Hexachlorobutadiene, Pentachlorobenzene, and Hexachlorobenzene in Waste Incineration Fly Ash using Ultrasonic Extraction Followed by Column Cleanup and GC-MS Analysis, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Vol. 410, 2018, pp. 1893-1902, https://doi.org/10.1007/s00216-018-0849-5.

[18] Y. Sun, M. Takaoka, N. Takeda, T. Matsumoto, K. Oshita, Application of Microwave-Assisted Extraction to the Analysis of PCBs and CBzs in Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerators, Journal of Hazardous Materials A137, 2006, pp. 162-112, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.011.

[19] D. E. Balampanis, F. Coulon, N. Simms, P. Longhurst, S. J. T. Pollard, C. Fenech, R. Villa, An Assessment of Different Extraction and Quantification Methods of Penta- and Hexa-Chlorobenzene from SRF Fly-Ash, Analytical Chemistry Research, Vol. 12, 2017, pp. 28-33, https://doi.org/10.1016/j.ancr.2017.01.003.