

# Đặc tính của cột vi chiết pha rắn mao quản hở trong phân tích xác định một số chất clo hữu cơ dễ bay hơi trong môi trường nước

Đặng Văn Đoàn<sup>1,\*</sup>, Đỗ Quang Huy<sup>2</sup>, Nguyễn Đức Huệ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Viện Khoa học hình sự - Bộ Công an, 99 Nguyễn Tuân, Hà Nội, Việt Nam*

<sup>2</sup>*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 10 tháng 3 năm 2015

Chỉnh sửa ngày 31 tháng 3 năm 2015; Chấp nhận đăng ngày 28 tháng 5 năm 2015

**Tóm tắt:** Hiệu quả vi chiết của cột OT-SPME phủ lớp GCB-PDMS bên trong thành ống đã được đánh giá đến 150 lần lấy mẫu không gian hơi ở 75°C. Số đếm diện tích pic của các chất CI-VOC với lần lấy mẫu thứ 150 giảm từ 2,58 đến 5,50%. Đã sử dụng số đếm diện tích pic để so sánh hiệu quả vi chiết của cột OT-SPME phủ lớp GCB-PDMS và sợi vi chiết thương mại phủ lớp PDMS. Số đếm diện tích pic của các chất đã được vi chiết bằng cột OT-SPME cao hơn gấp 10 lần so với sợi vi chiết PDMS. Điều đó khẳng định, sự có mặt của GCB trong lớp phủ GCB-PDMS đóng vai trò quyết định làm tăng số đếm diện tích pic của các chất phân tích; lớp phủ GCB-PDMS hoạt động dựa trên hai cơ chế là hấp phụ và phân bố hòa tan. Cột OT-SPME đã được sử dụng để vi chiết các chất CI-VOC trong không gian hơi ở 75°C và nền mẫu nước phức tạp, kết quả cho thấy cột OT-SPME đã vi chiết chọn lọc các chất CI-VOC, không làm đường nền của sắc đồ dâng cao và không xuất hiện các pic chất lạ trên sắc đồ. Với những ưu điểm của cột OT-SPME đã nêu, cột này đã được sử dụng để xác định các chất CI-VOC trong các mẫu nước của một số sông, hồ thuộc nội thành Hà Nội.

**Từ khóa:** Graphit cacbon, Polidimetylsilosan, Chất clo hữu cơ dễ bay hơi (CI-VOC), SPME, OT-SPME.

## 1. Đặt vấn đề

Các chất clo hữu cơ dễ bay hơi (CI-VOC) được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Người ta đã xác định được CI-VOC trong tất cả các thành phần môi trường. Nguồn gốc các chất CI-VOC có mặt trong môi trường rất đa dạng. Các chất CI-VOC đóng góp vào việc làm trái đất nóng lên, làm suy giảm lượng ôzôn ở tầng

bình lưu, tạo khói quang hóa,... [1]. Con người tiếp xúc với CI-VOC và các sản phẩm phân hủy của nó sẽ bị ảnh hưởng xấu đến hệ hô hấp; gây những ảnh hưởng bất lợi cho gan, hệ thần kinh, hệ miễn dịch, thận và làm tăng nguy cơ ung thư [2-4]. Vì vậy, hầu hết lượng cho phép tối đa của các chất CI-VOC trong nước ăn, uống là rất nhỏ, cỡ 0,005 mg/L.

Các chất CI-VOC có nhiệt độ bay hơi thấp, mạch phân tử ngắn và có mặt trong môi trường nước với hàm lượng rất thấp nên chúng rất khó

\* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-913996600.  
Email: doan21@gmail.com

xác định. Hiện nay, các chất Cl-VOC được phân tích dựa vào kỹ thuật không gian hơi (headspace), kỹ thuật sục và bẫy khí (purge-and-trap), kỹ thuật vi chiết pha rắn (solid phase microextraction - SPME) [5]. Các kỹ thuật này cho hiệu quả tách và phân tích tốt các hợp chất Cl-VOC, nhưng cũng có các hạn chế nhất định. Kỹ thuật không gian hơi chủ yếu phân tích các mẫu có nồng độ chất khá cao, sau mỗi lần phân tích phải làm sạch kim; kỹ thuật sục và bẫy khí phù hợp để phân tích các mẫu có nồng độ thấp, nhưng thiết bị phụ trợ đắt tiền; kỹ thuật vi chiết pha rắn phân tích chất có nồng độ thấp, nhưng kim vi chiết có giá thành cao, số lần sử dụng kim hạn chế. Để đóng góp vào việc phát triển kỹ thuật tách và xác định các chất Cl-VOC trong môi trường nước, chúng tôi đã thử nghiệm và chế tạo thành công cột vi chiết pha rắn mao quản hồ (OT-SPME) [6,7]. Trong bài báo này chúng tôi tiếp tục đánh giá hiệu quả của cột OT-SPME đã chế tạo được trong vi chiết các chất Cl-VOC trong mẫu nước bằng kỹ thuật không gian hơi.

## 2. Thực nghiệm

*Hóa chất và thiết bị.* Các dung dịch chuẩn 1,1-đicloeten, đicloetan, trans-1,2-đicloeten, 1,1-đicloetan, cis-1,2-đicloeten, tricloetan, 1,1,2-tricloetan có nồng độ mỗi chất là 100,0 mg/L; các dung dịch chuẩn tricloeten, tetraclometan, tetraclöeten có nồng độ mỗi chất là 200,0 mg/L; chất nội chuẩn flobenzen nồng độ 1000,0 mg/L trong metanol. Dung môi dùng để pha dung dịch chuẩn là metanol. Các chất chuẩn và chất nội chuẩn của hãng Dr. Ehrenstorfe (Đức) và hãng Sigma-Aldrich (Mỹ). Muối NaCl loại tinh khiết phân tích của hãng Merck (Đức) được sấy ở 150°C trong 24 giờ trước khi dùng.

- Hệ thống sắc ký khí detector khối phổ (GC/MS) QP2010 Plus của hãng Shimadzu (Nhật Bản). Thiết bị bơm mẫu tự động có bộ lấy mẫu không gian hơi AOC 5000 (Shimadzu); thiết bị đun cách thủy điều khiển nhiệt độ chính xác tới 0,1°C. Lọ đựng mẫu dùng trong kỹ thuật không gian hơi có dung tích 26 mL, nắp silicon.

- Hai dụng cụ dùng để vi chiết Cl-VOC trong không gian hơi là: cột vi chiết OT-SPME có độ dài 7,5 cm, đường kính ngoài 0,6 mm, đường kính trong 0,419 mm được phủ lớp graphit cacbon và polidimetylsilosan (GCB-PDMS) bên trong thành cột với nồng độ 0,075 g/mL, độ dài lớp phủ 0,5 cm; và sợi vi chiết SPME thương mại có độ dày và độ dài lớp PDMS tương ứng là 100 µm và 1,0 cm.

*Điều kiện thực nghiệm.* Sử dụng nước cất đun sôi để nguội để tạo ra các mẫu nghiên cứu chứa 10 chất chuẩn Cl-VOC, nồng độ mỗi chất trong mẫu là 20 µg/L. Các mẫu này được dùng để đánh giá hiệu quả sử dụng cột vi chiết OT-SPME khi phân tích Cl-VOC trong nước bằng kỹ thuật không gian hơi với 150 lần lấy mẫu.

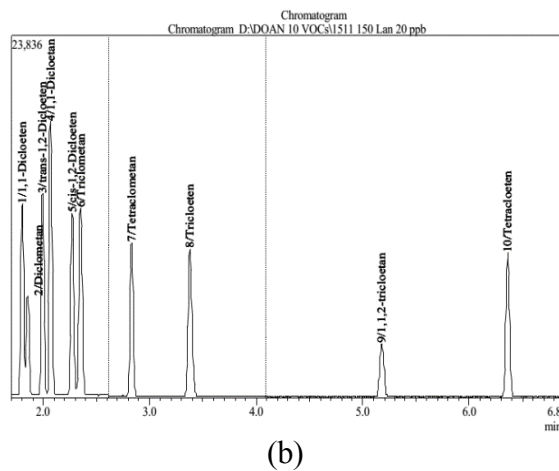
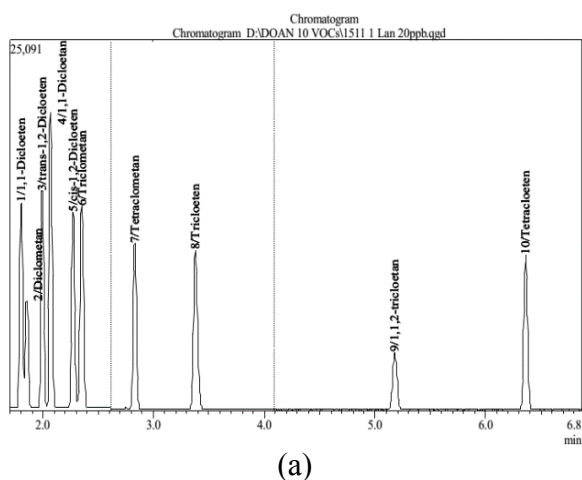
Cột vi chiết OT-SPME cũng được đánh giá khi phân tích Cl-VOC trong nước có nền mẫu phức tạp lấy ở một số sông, hồ thuộc nội thành Hà Nội; mẫu được lấy trong điều kiện trời không mưa, nhiệt độ dao động từ 24-28°C vào 7 giờ sáng; mẫu lấy vào chai thủy tinh, bảo quản ở nhiệt độ 5°C, tránh ánh sáng, mẫu thu được phân tích sau từ 1-3 ngày.

Cho vào lọ 26 mL lần lượt 6,3g NaCl; 18 mL mẫu nước; 18 µL dung dịch nội chuẩn flobenzen nồng độ 10 mg/L. Tạo không gian hơi của mẫu và thực hiện vi chiết trong điều kiện tối ưu [7]. Điều kiện phân tích một số chất Cl-VOC trên GC/MS như sau: Cột mao quản Equity-5 của Supelco (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Chương trình nhiệt độ cột phân tích 40°C, 5 phút, 10°C/phút, 100°C, 30°C/phút, 200°C, 2 phút. Khí mang heli, tốc độ dòng 35 cm/s, tỷ lệ chia dòng 1/30. Nhiệt độ buồng bơm mẫu

200°C. Nhiệt độ detector khối phổ 200°C. Nhiệt độ bộ ghép nối sắc ký khí với detector 200°C. Chế độ SIM và SCAN được sử dụng để ghi nhận tín hiệu của các chất Cl-VOC.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Độ bền, tính ổn định phân tích của cột vi chiết OT-SPME



Hình 1. Sắc đồ phân tích Cl-VOC trong mẫu nước được vi chiết bằng cột OT-SPME trong không gian hơi 75°C lần thứ 1 (a) và lần thứ 150 (b).

Khi lấy mẫu không gian hơi bằng cột vi chiết OT-PSME để phân tích 10 chất Cl-VOC, nếu so sánh số đếm diện tích pic của 10 chất Cl-VOC ở thời điểm lấy mẫu phân tích đầu tiên với các thời điểm lấy mẫu thứ 50, 100 và 150 thì thấy, ở lần lấy mẫu phân tích thứ 150 có độ giảm số đếm diện tích pic từ 2,58 đến 5,50%, bảng 1. Điều đó cho thấy, cột vi chiết OT-SPME đã chế tạo có độ bền, độ ổn định phân tích và hiệu quả sử dụng cao.

Độ bền, tính ổn định phân tích của cột vi chiết OT-SPME có thể được quyết định bởi một số yếu tố sau. Thứ nhất, lớp phủ GCB-PDMS bên trong thành cột đã tạo thành màng bền vững [6, 7]; bám dính chắc trên lớp sần của bề mặt cột nhờ luyện cột ở nhiệt độ cao. Thứ hai,

Cột vi chiết OT-SPME đã chế tạo [6] được đánh giá hiệu quả sử dụng theo số lần bơm mẫu. Hiệu quả sử dụng cột vi chiết được đánh giá qua sự thay đổi số đếm diện tích pic của lần lấy mẫu phân tích thứ nhất so với lần phân tích thứ 50, 100 và 150. Sắc đồ phân tích xác định 10 chất Cl-VOC từ lần bơm mẫu thứ nhất đến lần bơm mẫu thứ 150 được chỉ ra trong hình 1.

lớp phủ trong cột được tạo thành bởi 2 hợp phần là GCB và PDMS, trong đó PDMS vừa đóng vai trò là lớp pha tĩnh, vừa đóng vai trò của một polyme gắn kết và giữ chắc GCB trên thành cột. Thứ ba, điều quan trọng quyết định đến độ ổn định và hiệu quả sử dụng cao của cột OT-SPME là do tốc độ dòng khí đi qua cột rất nhỏ, ống mao quản bên trong cột đã tạo ra sự cản trở dòng này. Tốc độ dòng khí chuyển động dọc theo bề mặt lớp phủ GCB-PDMS rất chậm đã không gây ra những tác động bất thường đến lớp phủ bên trong cột, tạo điều kiện cho các phân tử chất phân tích đủ thời gian hấp phụ, phân bố đều và ổn định trên bề mặt GCB và PDMS [7]. Các vấn đề nêu trên đã tạo ra sự khác biệt giữa cột vi chiết OT-SPME với các sợi vi chiết thông thường.

Bảng 1. Sự thay đổi số đếm diện tích pic qua các lần vi chiết CI-VOC trong nước bằng cột OT-SPME

TT	Tên chất	Số đếm diện tích pic (SĐDT) của các chất CI-VOC sau mỗi khoảng thời gian vi chiết mẫu						
		SĐDT lần 1	50 lần		100 lần		150 lần	
			SĐDT	%	SĐDT	%	SĐDT	%
1	1,1-đicloeten	18263	18245	0,09	17902	1,98	17373	4,87
2	Điclotetan	13451	13441	0,07	13190	1,94	12850	4,47
3	Trans-1,2-đicloeten	19735	19716	0,09	19328	2,06	18811	4,68
4	1,1-đicloetan	34860	34856	0,01	34407	1,30	33961	2,58
5	Cis-1,2-đicloeten	18933	18919	0,07	18643	1,53	18182	3,97
6	Triclotetan	26626	26588	0,14	26031	2,23	25161	5,50
7	Tetraclotetan	23338	23328	0,04	23051	1,23	22608	3,18
8	Tricloeten	25874	25850	0,09	25362	1,98	24790	4,19
9	1,1,2-tricloetan	10610	10605	0,05	10491	1,12	10273	3,18
10	Tetraclotetan	23671	23663	0,03	23406	1,12	22763	3,84

### 3.2. Vai trò của GCB và PDMS trong cột vi chiết OT-SPME

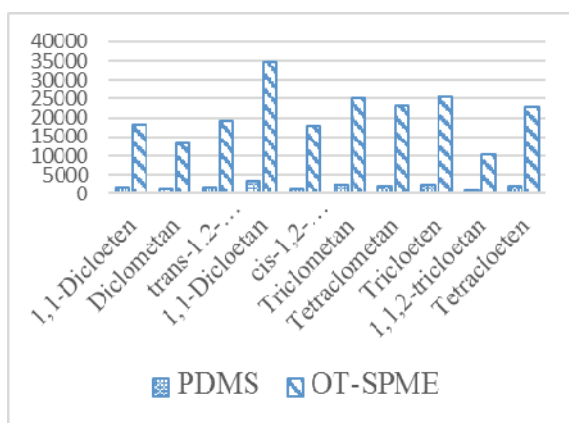
Để làm rõ vai trò của GCB và PDMS trong cột vi chiết OT-SPME, chúng tôi đã so sánh kết quả phân tích nhận được khi vi chiết 10 chất CI-VOC trên sợi vi chiết phủ PDMS và cột vi chiết OT-SPME có phủ hỗn hợp GCB và PDMS. Sợi

vi chiết thương mại có độ dày và độ dài lớp PDMS tương ứng là 100  $\mu\text{m}$  và 1,0 cm đã được sử dụng cho nghiên cứu này. Kết quả phân tích cho thấy số đếm diện tích pic trung bình của 10 lần vi chiết chất trong không gian hơi bằng sợi vi chiết và cột vi chiết lần đầu tiên sử dụng là rất khác nhau, bảng 2.

Bảng 2. Kết quả phân tích CI-VOC trên cột OT-SPME phủ GCB-PDMS và sợi vi chiết thương mại phủ PDMS

TT	Tên chất	Số đếm diện tích pic (n=10)	
		Sợi vi chiết phủ PDMS	Cột vi chiết phủ GCB-PDMS
1	1,1-đicloeten	1695	18075
2	Điclotetan	1261	13310
3	Trans-1,2-đicloeten	1831	19328
4	1,1-đicloetan	3268	34860
5	Cis-1,2-đicloeten	1546	17967
6	Triclotetan	2421	25281
7	Tetraclotetan	1945	23095
8	Tricloeten	2376	25346
9	1,1,2-tricloetan	984	10282
10	Tetraclotetan	2196	22939

Kết quả nêu ở bảng 2 cho thấy, số đếm diện tích pic của các chất nhận được khi vi chiết chất bằng cột OT-SPME phủ GCB-PDMS cao hơn so với sợi vi chiết phủ PDMS khoảng 10 lần, hình 2. Ở đây, nếu giả thiết rằng, PDMS ở sợi vi chiết và cột vi chiết OT-SPME đã thể hiện vai trò như nhau nên các chất phân bố hòa tan với lượng tương đương nhau trong PDMS, dẫn đến tín hiệu của chất gần xấp xỉ bằng nhau, thì sự có mặt của GCB trong hỗn hợp GCB-PDMS đã góp phần quan trọng làm tăng tín hiệu chất lên khoảng 10 lần.

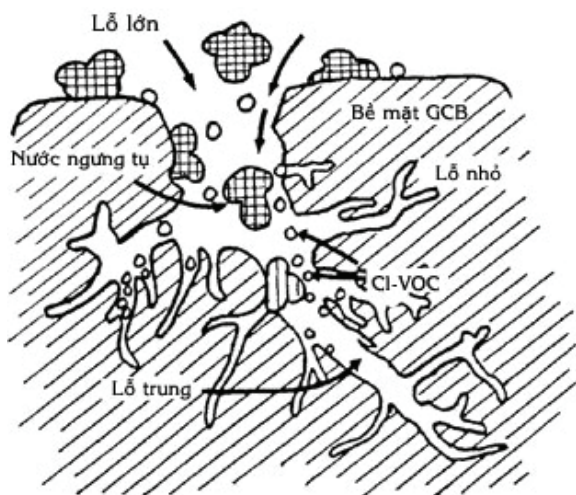


Hình 2. So sánh độ lớn tín hiệu chất phân tích Cl-VOC trong mẫu nước khí vi chiết bằng cột OT-SPME phủ GCB-PDMS và sợi vi chiết phủ PDMS

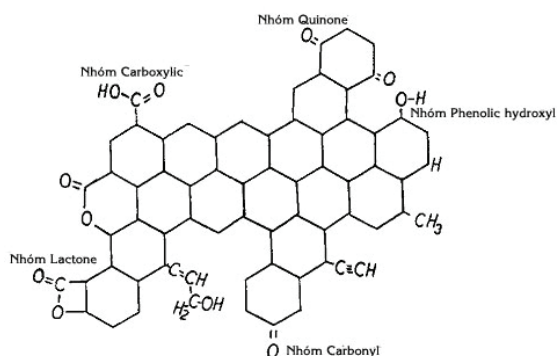
Tín hiệu chất nhận được thấp khi sử dụng sợi vi chiết chỉ có PDMS được quyết định bởi đặc tính của chất này. Như đã biết, PDMS là một polyme không phân cực, có bề mặt nhẵn, cơ chế lưu giữ các chất chủ yếu dựa vào sự phân bố hòa tan chất trên bề mặt. Nhiệt độ để PDMS hoạt động thường bắt đầu từ 60°C, do vậy ở nhiệt độ không gian hơi 75°C chỉ đủ để lớp mỏng trên bề mặt PDMS hoạt động, dẫn đến sự phân bố hòa tan chất thấp.

Cột vi chiết OT-SPME có chứa hỗn hợp GCB-PDMS, GCB đóng vai trò quan trọng trong

hấp phụ, bởi vì GCB là loại than có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt lớn và đặc tính hấp phụ các chất trong điều kiện môi trường ẩm ít bị ảnh hưởng [8]. Theo Dubinin [9], GCB có cấu trúc mao quản, kích thước các lỗ xốp từ 1 nm cho đến vài nghìn nm, các lỗ xốp này được chia làm ba loại: lỗ nhỏ; lỗ trung và lỗ lớn. Lỗ nhỏ có kích thước cỡ phân tử, bán kính hiệu dụng nhỏ hơn 2 nm. Sự hấp phụ trong các lỗ này xảy ra theo cơ chế lấp đầy thể tích lỗ và không xảy ra sự ngưng tụ mao quản. Năng lượng hấp phụ trong các lỗ này lớn hơn rất nhiều so với lỗ trung hoặc trên bề mặt không xốp vì sự nhân đôi của lực hấp phụ từ các vách đối diện nhau của vi lỗ, chúng có thể tích lỗ từ 0,15 - 0,7 cm<sup>3</sup>/g. Diện tích bề mặt riêng của lỗ nhỏ chiếm 95% tổng diện tích bề mặt của than hoạt tính do đó đóng vai trò chính trong hấp phụ các chất phân tích. Lỗ trung hay còn gọi là lỗ vận chuyển có bán kính hiệu dụng từ 2 đến 50 nm, thể tích của chúng thường từ 0,1 - 0,2 cm<sup>3</sup>/g. Diện tích bề mặt của lỗ này chiếm không quá 5% tổng diện tích bề mặt của than. Các lỗ này đặc trưng bằng sự ngưng tụ mao quản của chất hấp phụ tạo thành mặt khum của chất lỏng bị hấp phụ. Lỗ lớn không có nhiều ý nghĩa trong quá trình hấp phụ của than bởi vì chúng có diện tích bề mặt rất nhỏ và không vượt quá 0,5 m<sup>2</sup>/g. Chúng có bán kính hiệu dụng lớn hơn 50 nm và thường trong khoảng 500 - 2000 nm. Chúng hoạt động như một kênh dẫn cho chất bị hấp phụ vào trong lỗ nhỏ và lỗ trung. Các lỗ lớn không được lấp đầy chất theo nguyên tắc ngưng tụ mao quản. Sự hấp phụ các chất Cl-VOC chủ yếu là hấp phụ vật lý trong các lỗ nhỏ, (hình 3). Hơi nước của môi trường vi chiết không ảnh hưởng đến khả năng vi chiết bởi chúng bị giữ ở các lỗ lớn và lỗ trung. Trong khi diện tích của các lỗ nhỏ chiếm đến 95% diện tích của GCB.



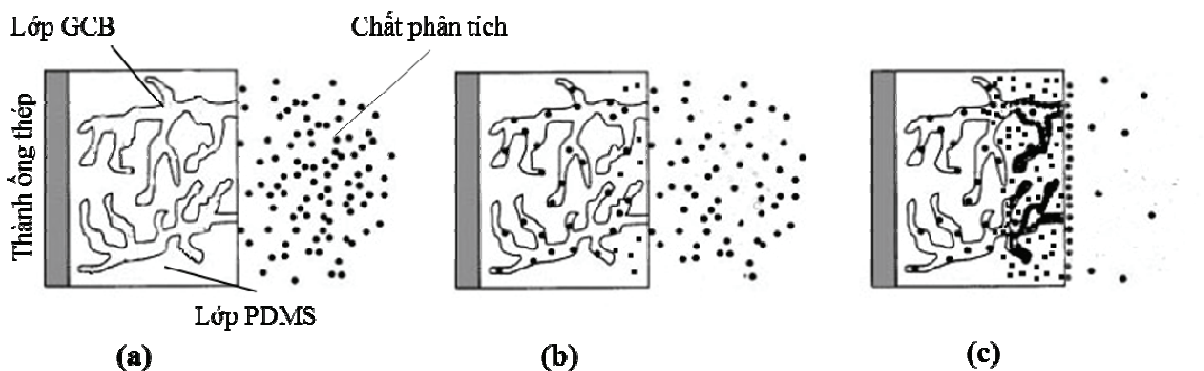
Hình 3. Cơ chế hấp phụ vật lý trên GCB.



Hình 4. Các nhóm chức trên bề mặt GCB.

GCB có cấu trúc gồm các mạng tinh thể lục giác xếp liền nhau, (hình 4) [10]. Bên ngoài GCB có chứa các nhóm chức cacboxy; cacbonyl; lacton; phenolic, quinon,...; các nhóm chức này có chứa các liên kết  $\pi$  nên dễ tạo tương tác hấp phụ với các chất có các liên kết  $\pi$  như 1,2-dicloeten, tricloeten, tetracloeten,... Với các nhóm chức này có trên bề mặt GCB, các chất phân tích còn có thể hấp phụ trên bề mặt GCB theo nguyên lý tạo liên kết cầu nối hydro. Các đặc tính trên của GCB làm cho cột OT-SPME có khả năng vi chiết tốt, ngay cả trong điều kiện vi chiết các chất ở trong môi trường nước.

Có thể cho rằng cơ chế hấp phụ chính trên GCB là hấp phụ vật lý, hấp phụ theo tương tác  $\pi$ , tạo cầu liên kết hydro; còn trên PDMS theo cơ chế phân bố hòa tan, (hình 5) [11]. Do vậy năng lượng giải hấp phụ các chất phân tích trên GCB-PDMS trong cột vi chiết OT-SPME sẽ khá thấp. Điều này thuận lợi cho phân tích các chất Cl-VOC khi vi chiết bằng cột OT-SPME phủ GCB-PDMS, việc giải hấp các chất trong trường hợp này được thực hiện bằng chính nhiệt sinh ra trong buồng bơm mẫu của hệ thống GC/MS.



Hình 5. Mô hình nguyên lý hấp phụ và phân bố hòa tan chất trên lớp phủ GCB-PDMS  
a) bắt đầu vi chiết, b) quá trình vi chiết, c) kết thúc vi chiết

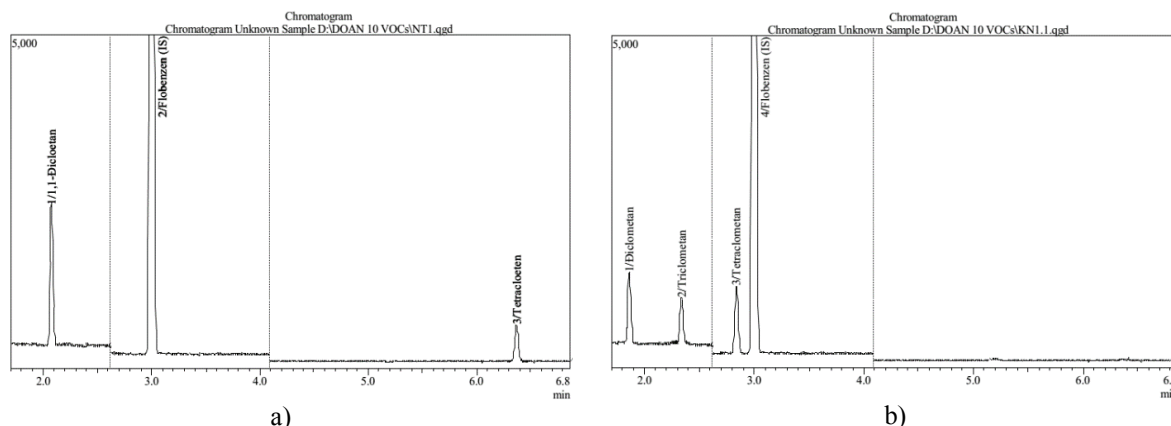


3.3. Sử dụng cột vi chiết OT-SPME phân tích chất CI-VOC từ các mẫu nước thực tế

Độ bền, tính ổn định phân tích của cột vi chiết OT-SPME được đánh giá qua kết quả phân tích các chất CI-VOC trong các mẫu nước thực tế. Như đã thảo luận ở trên, các mẫu nước tự tạo có chứa 10 chất CI-VOC, khi vi chiết các chất này trong không gian hơi bằng cột vi chiết OT-SPME, kết quả phân tích nhận được là ổn định và tín hiệu phân tích chất cao hơn so với sợi vi chiết phủ PDMS. Tuy nhiên, đối với các mẫu nước thực tế thường có nền mẫu phức tạp, nên việc sử dụng cột OT-SPME để vi chiết các chất CI-VOC trong không gian hơi của các loại mẫu này nhằm đánh giá hiệu quả vi chiết của cột là cần thiết.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng cột OT-SPME để vi chiết các chất CI-VOC

trong các mẫu nước mặt thuộc nội thành Hà Nội. Các mẫu nước lấy ở hồ Nghĩa Tân (NT) thuộc quận Cầu Giấy; hồ Triều Khúc (TK) thuộc quận Thanh Xuân; hồ Ba Mẫu (BM) và hồ Đống Đa (ĐĐ) thuộc quận Đống Đa; nước sông Tô Lịch (TL), đoạn từ số 11 Nguyễn Khang đến số 127 Khương Đình; nước sông Kim Ngưu (KN), đoạn từ công Lương Yên đến cầu Mai Động. Sắc đồ (chế độ SIM và SCAN) thu được ghi nhận sự có mặt của các chất trong các mẫu nước khi vi chiết bằng cột OT-SPME cho thấy, đường nền sắc đồ không bị dâng cao và không thấy xuất hiện các pic chất lạ, (hình 6). Điều đó có nghĩa là cột vi chiết OT-SPME đã hấp phụ chọn lọc các chất CI-VOC trong mẫu nước thực tế ở nhiệt độ tạo không gian hơi của mẫu là 75°C. Kết quả xác định một số chất CI-VOC trong các mẫu nước mặt thuộc nội thành Hà Nội được nêu trong bảng 3.



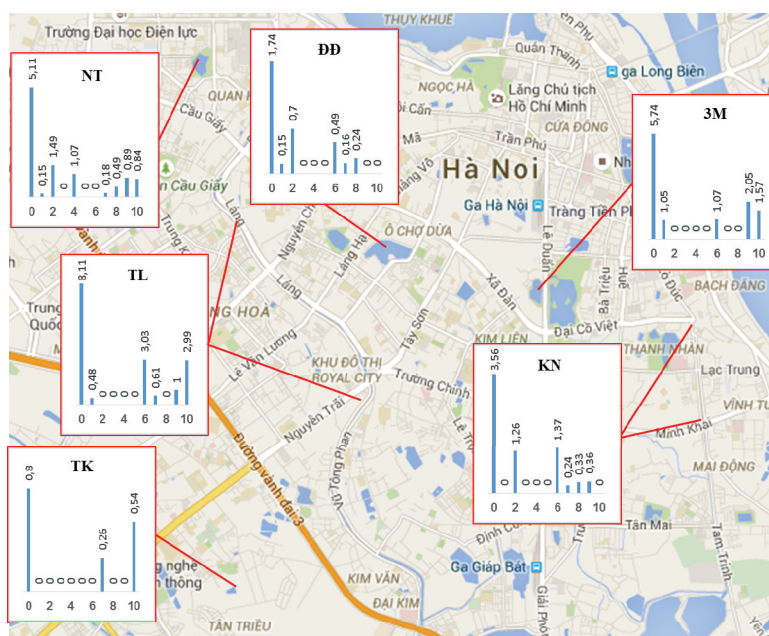
Hình 6. Sắc đồ phân tích mẫu nước hồ Nghĩa Tân (a) và sông Kim Ngưu (b) trên GC/MS.

Bảng 3. Nồng độ trung bình các chất CI-VOC trong mẫu nước mặt lấy ở một số sông, hồ thuộc nội thành Hà Nội

TT	Tên chất	Nồng độ trung bình (µg/L)					
		NT	TK	BM	ĐĐ	TL	KN
1	1,1-đicloeten	0,15	0	0,59	0,15	0,48	0
2	Điclometan	1,49	0	0	0,7	0	1,26
3	Trans-1,2-đicloeten	0	0	0	0	0	0
4	1,1-đicloeten	1,07	0	0	0	0	0
5	Cis-1,2-đicloeten	0	0	0	0	0	0
6	Triclometan	0	0	0,42	0,49	3,03	1,37
7	Tetraclorocetan	0,18	0,26	0,39	0,16	0,61	0,24
8	Tricloeten	0,49	0	0,35	0,24	0	0,33
9	1,1,2-tricloetan	0,89	0	1,09	0	1	0,36
10	Tetraclorocetan	0,84	0,54	1,89	0	2,99	0

Kết quả nêu trong bảng 3 cho thấy, nồng độ các chất CI-VOC trong các mẫu nước mặt lấy ở một số sông, hồ thuộc nội thành Hà Nội rất khác nhau, dao động trong khoảng từ 0,15 đến 3,03  $\mu\text{g/L}$ . Số lượng các chất có trong nước ở các sông, hồ không đồng đều; trong khi hồ Triều Khúc chỉ có mặt 2 chất là tetraclometan và tetracloeten, thì các hồ còn lại xác định thấy từ 4 đến 7 chất; chất có mặt ở tất cả các sông, hồ là tetraclometan; chất không có mặt là trans-1,2-dicloeten và cis-1,2-dicloeten. Xét về vị trí lấy mẫu nêu ở hình 7, có thể thấy kết quả xác

định các chất CI-VOC có mặt trong các sông, hồ phù hợp với điều kiện sống và sản xuất kinh doanh. Theo đó, dọc theo hai bờ sông Tô Lịch và sông Kim Ngưu có nhiều cơ sở kinh doanh xăng dầu, sửa chữa và rửa ô tô, xe máy; các nhà hàng, khách sạn - nơi thực hiện việc giặt là khô,... đã làm cho nồng độ một số chất CI-VOC cao hơn các khu vực khác. Tuy nhiên, nồng độ các chất CI-VOC xác định được trong nước mặt của các sông, hồ nghiên cứu đều thấp hơn các giá trị cho phép trong tiêu chuẩn của Việt Nam và các quốc gia khác trên thế giới.



Hình 7. Vị trí lấy mẫu và nồng độ trung bình các chất CI-VOC trong nước sông, hồ thuộc nội thành Hà Nội (0) Tổng các CI-VOC; (1) 1,1-dicloeten; (2) Diclometan; (3) trans-1,2-dicloeten; (4) 1,1-dicloetan; (5) cis-1,2-dicloeten; (6) Triclometan; (7) Tetraclometan; (8) Tricloeten; (9) 1,1,2-Tricloetan; (10) Tetracloeten

#### 4. Kết luận

Cột vi chiết OT-SPME có độ dài 7,5 cm, đường kính ngoài 0,6 mm, đường kính trong 0,419 mm phủ lớp GCB-PDMS nồng độ 0,075 g/mL, độ dài lớp phủ 0,5 cm đã được đánh giá hiệu quả sử dụng đến 150 lần lấy mẫu. Số đếm diện tích pic ở lần lấy mẫu thứ 150 giảm từ 2,58

đến 5,50%. Giá trị thay đổi này cho thấy, cột vi chiết OT-SPME đã chế tạo có độ bền, độ ổn định phân tích và hiệu quả sử dụng cao.

Hiệu quả vi chiết của cột OT-SPME phủ lớp GCB-PDMS đã được so sánh với sợi vi chiết thương mại phủ PDMS thông qua số đếm diện tích pic của các chất CI-VOC. Độ lớn số đếm diện tích pic của các chất được vi chiết



bằng cột OT-SPME cao hơn gấp 10 lần so với giá trị này nhận được trên sợi vi chiết phủ PDMS. Sự có mặt của GCB trong lớp phủ GCB-PDMS đóng vai trò quyết định dẫn đến làm tăng số đếm diện tích pic của các chất phân tích. GCB-PDMS thể hiện hai cơ chế là hấp phụ và phân bố hòa tan các chất phân tích trong lớp phủ này.

Cột OT-SPME vi chiết chọn lọc các chất CI-VOC trong không gian hơi ở 75°C của các mẫu nước có nền mẫu phức tạp. Khi phân tích các mẫu nước thực tế, đường nền sắc đồ không bị dâng cao và không thấy xuất hiện các pic chất lạ. Sử dụng cột vi chiết OT-SPME đã chế tạo kết hợp với GC/MS để phân tích xác định một số chất CI-VOC trong nước mặt lấy ở một số sông, hồ thuộc nội thành Hà Nội, nồng độ các chất CI-VOC xác định được đều thấp hơn các giá trị cho phép theo tiêu chuẩn của Việt Nam và của các quốc gia khác.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] J.G. Calvert, Chemistry for the 21st Century. The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1994.
- [2] R.B. Larson, E.J. Weber, Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, 1994.
- [3] L. Forst, L.M. Conroy, in: H.J. Rafson (Ed.), Odor and VOC Control Handbook, McGraw-Hill, New York, (1998) 3.1.
- [4] US EPA 816-F-09-0004, National Primary Drinking Water Regulations, 2009.
- [5] Kristof Demeestere, Jo Dewulf, Bavo De Witte, Herman Van Langenhove, Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices, Journal of Chromatography A, 1153 (2007) 130.
- [6] Đặng Văn Đoàn, Đỗ Quang Huy, Nguyễn Đức Huệ, Phát triển kỹ thuật vi chiết pha rắn mao quản hồ để xác định một số chất clo hữu cơ dễ bay hơi trong môi trường nước, Tạp chí Hóa học, số 4e2, T.53 (2015) 135.
- [7] Đặng Văn Đoàn, Đỗ Quang Huy, Nguyễn Đức Huệ, Đánh giá sử dụng cột vi chiết pha rắn mao quản hồ để xác định một số chất clo hữu cơ dễ bay hơi trong môi trường nước, Tạp chí Hóa học, số 4e2, T.53 (2015) 140.
- [8] Frédéric Delage, Pascaline Pré, pierre Le Cloirec, Effects of moisture on warming of activated carbon bed during VOC adsorption, Journal of Environmental Engineering (1999) 1160.
- [9] Eduardo J. Bottani and Juan M.D. Tascón, Adsorption by Carbons, Elsevier Publishers (2008).
- [10] J.H. You, H.L. Chiang, P.C. Chiang, Comparison of adsorption characteristics for VOCs on activated carbon and oxidized activated carbon, Environmental Progress, Vol.13, No.1(1994) 31.
- [11] Tadeusz Górecki, Xiaomei Yu and Janusz Pawliszyn, Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres, Analyst 124 (1999) 643.

## Characterization of Open Tubular Solid Phase Microextraction Column in the Analysis of Volatile Organochlorine Compounds in Water Samples

Đặng Văn Đoàn<sup>1</sup>, Đỗ Quang Huy<sup>2</sup>, Nguyễn Đức Huệ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Forensic Science, 99 Nguyễn Tuân, Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup>VNU University of Science, 334, Nguyễn Trãi, Hanoi, Vietnam

**Abstract:** Effectiveness of OT-SPME microextraction column with GCB-PDMS coating inside the tube was evaluated with 150 sampling times in vapor space at 75°C. Peak area counts of CI-VOC

substances at 150 times of the sampling for analysis only decreased from 2.58 to 5.50%. With this change, OT-SPME microextraction column was said to have reliability, stability and microextraction efficiency in the analysis of high. Value of peak area counts were used to compare the micro extraction efficiency of the OT-SPME column coated GCB-PDMS and the commercial microextraction fiber coated PDMS. Peak area counts of substances have been microextracted by the OT-SPME column was 10 times higher than value of the commercial micro extraction fibers. This were confirmed that, the presence of the GCB in GCB-PDMS coating have played a decisive role for the increase of the peak area counts of analytical substances; GCB-PDMS coating of OT-PDMS micro extraction column has operations based on two mechanisms, which are adsorption and dissolved distribution. OT-SPME column was used for extraction of Cl-VOC substances in the vapor space at 75°C with the matrix of complex water samples. In this case, the OT-SPME column has selective microextraction of Cl-VOC, and therefore did not make the chromatogram baseline rising, and did not appear to peak of foreign substances on the chromatogram. With the advantages of OT-SPME microextraction column has been confirmed, this column was used to determine the Cl-VOC substances in water samples of some rivers and lakes of Hanoi city.

*Keywords:* Graphite carbon black, Polydimethylsiloxane, Volatile organochlorine compounds (Cl-VOC), SPME, OT-SPME.