

# Nghiên cứu xác định các Hidrocacbon thơm nhóm Btex bằng phương pháp phân tích động lực học kết hợp với vi chiết pha rắn màng kim rỗng và sắc kí khí

Đào Thu Giang

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên  
Khoa Hóa học

Luận văn Thạc sĩ ngành: Hóa hữu cơ; Mã số: 60 44 27

Người hướng dẫn: GS. TSKH. Nguyễn Đức Huệ

Năm bảo vệ: 2011

**Abstract.** Tổng quan về nhóm chất hữu cơ bay hơi Btex, áp dụng phương pháp vi chiết trong phân tích các hợp chất nhóm Btex; phương pháp động lực học trong định lượng các hợp chất bay hơi bằng vi chiết pha rắn không gian hơi; phương pháp phân tích sắc kí khí; phương pháp tích phân. Trình bày phương pháp thực nghiệm: chế tạo thiết bị vi chiết màng kim rỗng phủ trong; khảo sát khả năng sử dụng của kim; xây dựng quy trình phân tích các hợp chất nhóm Btex. Tìm hiểu về thiết bị chiết màng kim rỗng phủ trong; sự pha tĩnh sử dụng trong thiết bị vi chiết màng kim rỗng; kim vi chiết; quá trình giải hấp các chất khỏi màng pha tĩnh cũng như phân tích các hợp chất Btex trong mẫu nước. So sánh, đánh giá các thông số thống kê phân tích của kĩ thuật của mình với các kĩ thuật tách chất khác trong sự phân tích các chất nhóm Btex trong mẫu nước.

**Keywords.** Hóa hữu cơ; Hóa học; Hidrocacbon thơm; Phương pháp phân tích; Động lực học; Chiết pha rắn

## Content

### MỞ ĐẦU

Ngày nay, nhờ áp dụng triệt để khoa học kĩ thuật nhằm cải tạo thiên nhiên, tìm kiếm nguồn tài nguyên, con người ngày càng chế tạo được nhiều sản phẩm phục vụ cho đời sống của mình. Tuy nhiên cùng với những thành tựu to lớn đạt được trong sản xuất và đời sống đó cũng kéo theo những đe dọa nghiêm trọng tới đời sống con người. Vì vậy, việc đánh giá, tìm ra những biện pháp gìn giữ và bảo vệ môi trường sống ngày càng trở nên cấp bách đối với các quốc gia trên thế giới.

Trong các ngành công nghiệp, đặc biệt là công nghiệp hóa học thì nước thải và khí thải của các nhà máy, xí nghiệp, các cơ sở sản xuất, dịch vụ có ảnh hưởng rõ rệt tới chất lượng nước ngầm, nước mặt và môi trường khí xung quanh chúng ta. Các thành phần chủ yếu của nguồn thải đó là các hợp chất hữu cơ dễ bị phân hủy, các hợp chất hữu cơ bền vững, các chất rắn, kim loại nặng, các vi sinh vật gây hại...

Thực trạng trình độ xử lý môi trường của nước ta hiện nay còn rất nhiều vấn đề bất cập, điển hình như các vụ gây ô nhiễm nghiêm trọng do các nhà máy lớn như Miwon, Vedan tạo ra trong nhiều năm nay nhưng bây giờ mới được phát hiện. Điều này gây ảnh hưởng lớn đối với hệ sinh thái cũng như sức khỏe con người.

Trong vài thập niên gần đây, các nhà khoa học đã có nhiều nghiên cứu để xác định thành phần định tính và định lượng các chất thải công nghiệp ra môi trường nước và không khí nhằm phục vụ cho công tác xử lý và bảo vệ môi trường. Một trong những nhóm hợp chất được quan tâm nhiều đó là các hidrocarbon thơm BTEX. Đây là những hợp chất được sử dụng trong rất nhiều ngành công nghiệp khác nhau như sản xuất sơn, giấy da, dệt vải, thuốc bảo vệ thực vật, công nghiệp hoá chất... Sự có mặt của nhóm chất này trong môi trường nước hay không khí cũng gây ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe con người, ảnh hưởng tới môi trường thủy sinh. Do đó, việc thiết lập một quy trình phân tích hàm lượng các hợp chất nhóm BTEX trong môi trường phù hợp với những điều kiện phòng thí nghiệm hiện có, thỏa mãn độ chính xác, nhanh và rẻ là hết sức cần thiết.

Xuất phát từ những yêu cầu trong thực tế, chúng tôi đã tiến hành “Nghiên cứu xác định các hidrocarbon thơm nhóm BTEX bằng phương pháp phân tích động lực học kết hợp với vi chiết pha rắn màng kim rỗng và sắc kí khí” với mục tiêu đặt ra như sau:

- Xây dựng được phương pháp phân tích có độ chính xác và tin cậy để xác định nhóm BTEX trong môi trường nước.
- Phương pháp mới phải có tính khả thi, dễ áp dụng và có tính ưu việt hơn các phương pháp sử dụng trước đây.
- Áp dụng quy trình đã được nghiên cứu trong việc đánh giá hàm lượng các hidrocarbon thơm nhóm BTEX trong nước thải tại một số địa bàn trên thành phố Hà nội.

## CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

### 1.1. GIỚI THIỆU NHÓM CHẤT HỮU CƠ BAY HƠI BTEX

#### 1.1.1 Cấu tạo và tính chất của các hợp chất hidrocarbon thơm BTEX

Bảng 1.1: Công thức và một số tính chất của các chất nhóm BTEX [9, 16].

STT	Đặc tính	Benzen	Toluen	Etylbenzen	m-Xilen
1	Công thức phân tử	$C_6H_6$	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5C_2H_5$	$m-CH_3C_6H_4CH_3$
3	Khối lượng phân tử (gam/mol)	78,12	92,15	106,17	106,17
4	Điểm sôi ( $^{\circ}C$ ) ở 760mmHg	80,1	110,6	136,2	139,1
5	Điểm nóng chảy ( $^{\circ}C$ )	5,5	-95	-95	-47,9
6	Tỷ trọng ( $g/cm^3$ )	0,8765 <sup>20/4</sup>	0,8669 <sup>20/4</sup>	0,8670 <sup>20/4</sup>	0,8642 <sup>20/4</sup>
7	Độ phân cực	3,0	2,3	-	2,4
8	Tính trộn lẫn với nước	Không	Không	-	Không
9	Hệ số $K'_H$	0,225 (25 $^{\circ}C$ )	0,224 (25 $^{\circ}C$ )	-	0,232-0,248 (25 $^{\circ}C$ )
10	Một số tính chất chung của các chất nhóm BTEX	Là hợp chất không màu, ở điều kiện bình thường tồn tại dạng thể lỏng, dễ cháy, có mùi đặc trưng của hidrocarbon thơm, tan trong ancol, clorofom, ete, cacbondisunfua, axeton...			

Ghi chú: “-”: không có số liệu

\* Ứng dụng và nguồn phát thải các hợp chất hidrocarbon thơm nhóm BTEX

Dung môi hữu cơ nói chung và các hydrocarbon thơm nhóm BTEX nói riêng được sử dụng trong rất nhiều ngành công nghiệp khác nhau như sản xuất sơn, giấy da, dệt vải, thuốc bảo vệ thực vật, công nghiệp hoá chất... Chúng được dùng như một loại dung môi pha chế thường xuyên nhằm phân tán hoàn toàn các hoá chất tác nhân chính và do đó chúng thường được dùng với hàm lượng rất lớn. Trong quá trình sản xuất cũng như sử dụng các sản phẩm có sử dụng dung môi, sự phát tán vào môi trường sống như nước, không khí, đất là không thể tránh khỏi. Khi đó con người cũng như các loại động vật nói chung tiếp xúc và hấp thụ chúng vào cơ thể bằng nhiều con đường khác nhau như hô hấp, ăn uống, qua da trong thời gian liên tục hoặc cục bộ.

Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của khoa học kỹ thuật, các động cơ đốt trong sử dụng nhiên liệu xăng dầu cũng là nguồn phát thải mạnh mẽ các hydrocarbon thơm nhóm BTEX vào môi trường sống. Do quá trình đốt cháy trong các động cơ là không hoàn toàn và bộ phận xử lý khí thải ra hoạt động không hiệu quả. Ngay trong thành phần của xăng, dầu cũng chứa một hàm lượng hydrocarbon thơm nhóm BTEX nhất định. Trong quá trình khai thác, vận chuyển và sử dụng, một lượng không nhỏ xăng dầu phân tán dễ dàng vào môi trường do chúng là các hoá chất rất dễ bay hơi.

### 1.1.2 Giới hạn cho phép của các hợp chất hydrocarbon thơm nhóm BTEX trong nước

Bảng 1.2: Quy chuẩn Việt Nam về chất lượng nước ăn uống với các chất nhóm BTEX (QCVN 01-2009/BYT)

Chất	Benzen	Toluen	Etylbenzen	Xilen
Nồng độ tối đa cho phép ( $10^{-6}$ g/lít)	10	700	300	500
Mức độ giám sát	B	C	C	C

A- Xét nghiệm ít nhất 01 lần/01 tuần do cơ sở cấp nước thực hiện

B- Xét nghiệm ít nhất 01 lần/06 tháng do cơ sở cấp nước thực hiện

C- Xét nghiệm ít nhất 01 lần/02 năm do cơ sở cung cấp nước thực hiện

Bảng 1.3: Quy chuẩn Việt Nam về phát thải của các chất nhóm BTEX (QCVN 07: 2009/BTNMT)

Chất	Benzen	Toluen	Etylbenzen	Xilen
Hàm lượng tuyệt đối cơ sở, H (ppm)	10	20.000	8.000	20.000
Nồng độ ngấm chiết, $C_{tc}$ (mg/l)	0,5	1.000	400	1.000

+ Hàm lượng tuyệt đối là hàm lượng phần trăm (%) hoặc phần triệu (ppm), của một thành phần nguy hại trong chất thải. Ngưỡng hàm lượng tuyệt đối ( $H_{tc}$ ) là ngưỡng chất thải nguy hại tính theo hàm lượng tuyệt đối

+ Nồng độ ngấm chiết là nồng độ (mg/l) của một thành phần nguy hại trong dung dịch sau khi ngấm chiết, được thổi ra từ chất thải khi tiến hành chuẩn bị mẫu bằng phương pháp ngấm chiết. Ngưỡng nồng độ ngấm chiết ( $C_{tc}$ ), là ngưỡng chất thải nguy hại tính theo hàm lượng ngấm chiết [7, 8].

Tóm lại, sự ô nhiễm của các dung môi nói chung và các hợp chất nhóm BTEX nói riêng là hình thức khó nhận thấy nhưng lại có ở nhiều nơi và gây những tác hại đáng kể đến môi trường sống của nhiều loài sinh vật cũng như con người. Vì vậy, cần có những biện pháp hữu hiệu để hạn chế sự có mặt của chúng trong môi trường.

## 1.2 ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP VI CHIẾT TRONG PHÂN TÍCH CÁC HỢP CHẤT NHÓM BTEX

Việc xác định các hợp chất hữu cơ nhóm BTEX trong môi trường và trong các mẫu sinh học là một thách thức lớn đối với các nhà phân tích do:

- Các hợp chất nhóm BTEX có khả năng bay hơi cao
- Nồng độ các hợp chất BTEX trong môi trường thường nhỏ, khó phát hiện

- Thành phần mẫu thường phức tạp

Hiện nay, chỉ có phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại (UV-DOAS) được sử dụng phân tích các hợp chất VOC mà không cần giai đoạn chuẩn bị mẫu, tuy nhiên nó chỉ có thể phù hợp với một số hợp chất nhất định, khả năng áp dụng với nhiều đối tượng còn hạn chế. Việc cô đặc, tập trung mẫu có thể tiến hành ngay khi lấy mẫu thực tế hoặc tại phòng thí nghiệm tùy theo từng phương pháp.

Trong các phương pháp phân tích nói chung và phân tích sắc ký nói riêng, việc lựa chọn, sử dụng kỹ thuật chuẩn bị mẫu phù hợp là một trong những bước tiến hành quan trọng có ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả phân tích. Các kỹ thuật chuẩn bị mẫu ngày nay càng quan tâm đến các yếu tố như thao tác đơn giản, giảm thời gian chuẩn bị mẫu, hạn chế sử dụng lượng lớn dung môi độc hại, tiết kiệm được vật tư, giảm lượng mẫu cần dùng và giảm chi phí... Tuy nhiên, các kỹ thuật này vẫn phải đáp ứng được các yêu cầu chung là có độ chính xác cao, độ lặp lại tốt, khả năng chọn lọc cao và kết hợp với các công cụ phân tích như sắc ký khí để có được giới hạn phát hiện phù hợp theo các tiêu chuẩn, chỉ tiêu cho phép trong từng trường hợp cụ thể. Việc chuẩn bị mẫu càng có ý nghĩa quan trọng nghiêm ngặt hơn cho các thiết bị phân tích có độ chính xác cao và giới hạn phát hiện thấp như phương pháp phân tích sắc ký [17, 25, 35, 46, 52, 53].

Ngay từ khi phương pháp phân tích sắc ký ra đời đã có nhiều kỹ thuật chuẩn bị mẫu không ngừng được nghiên cứu, phát triển và ứng dụng như kỹ thuật lấy mẫu trực tiếp, không gian hơi, chiết pha lỏng, chiết pha rắn... Từ đầu thập kỷ chín mươi của thế kỷ trước, kỹ thuật vi chiết đã bắt đầu được quan tâm, nghiên cứu, áp dụng cho phân tích sắc ký tại nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới [4, 18, 37, 43]. Tùy theo cách thức thực hiện chiết tách và bản chất của pha tĩnh mà chia thành vi chiết pha rắn và vi chiết pha lỏng. Nhằm đóng góp cho sự phát triển hoàn thiện kỹ thuật vi chiết nói chung, kỹ thuật vi chiết màng kim rỗng (Hollow Needle Film Microextraction: HNF-ME) đã được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng trên thiết bị sắc ký khí nhằm xây dựng quy trình phân tích một số nhóm hợp chất hữu cơ bay hơi.

### 1.2.1. Một số kỹ thuật chuẩn bị mẫu hiện đại

#### \* Kỹ thuật không gian hơi trực tiếp

Không gian hơi (headspace: HS) là một kỹ thuật chuẩn bị mẫu cho phân tích sắc ký rất đơn giản và hiệu quả. Nguyên tắc của kỹ thuật này là dựa vào khả năng dễ bay hơi của các chất cần phân tích trong mẫu mẹ ban đầu. Hiệu quả của quá trình bay hơi được tăng lên bằng việc gia nhiệt, thêm muối, thay đổi pH cho mẫu hoặc giảm áp trên phần KGH mẫu.

#### \* Kỹ thuật vi chiết pha rắn màng kim rỗng phủ trong (HNF-ME)

Nguyên tắc của kỹ thuật vi chiết màng kim rỗng phủ trong là sự cải tiến của kỹ thuật vi chiết pha rắn thường (sử dụng sợi cáp quang hoặc kim loại phủ pha tĩnh). Quá trình vi chiết dựa vào cân bằng phân bố của các cấu tử chất từ môi trường chứa chất phân tích lên một màng pha tĩnh mỏng, đã được phủ lên thành bên trong của một kim tiêm bằng hợp kim có đường kính nhỏ (cỡ 0,2-0,8mm). Pha tĩnh thường là các hợp chất cao phân tử có tính chất hoá, lí ổn định, đặc biệt là bền nhiệt. Trong kỹ thuật HNF-ME, việc lựa chọn pha tĩnh, độ dày màng phủ cũng như cách thức tạo màng phủ chính là những yếu tố có thể mang lại hiệu quả ưu việt cao hơn cho phương pháp tách chất. So với kỹ thuật vi chiết pha rắn thường, sự cải tiến này nhằm khắc phục được một số nhược điểm: lượng pha tĩnh phủ lên sợi nhỏ là có giới hạn, gặp khó khăn khi phân tích trực tiếp với mẫu khí và độ bền của thiết bị kém do sợi nhỏ dễ gãy, màng pha tĩnh phủ dễ bị hỏng [3, 14, 26, 36, 38].

Màng pha tĩnh được phủ lên thành bên trong của một kim tiêm rỗng với một độ dày nhất định. Đưa kim tiêm vi chiết vào môi trường chứa mẫu có thể là khí, lỏng hoặc KGH mẫu lỏng, KGH mẫu rắn... Thực hiện kéo, đẩy pittông để cho một phần lượng mẫu liên tục được tiếp xúc với màng pha tĩnh. Với mỗi chu kỳ tiếp xúc như vậy, nhờ đồng thời quá trình hấp phụ và hấp thụ (gọi chung là hấp thụ) của các chất lên màng pha tĩnh cho đến khi đạt trạng thái cân bằng động học. Sau đó, toàn bộ lượng chất vi chiết được trên màng pha tĩnh được đưa vào cổng bơm mẫu injector của máy sắc ký khí. Nhờ dòng khí mang nóng, các chất được giải hấp bởi

nhệt khối màng pha tĩnh và đi vào cột tách sắc kí. Kim tiêm vi chiết đưa ra khỏi công bơm mẫu injector và có thể tái sử dụng [24, 34, 48].

Kết hợp với phương pháp vi chiết pha rắn sử dụng sợi chiết, phương pháp động lực học cũng được áp dụng dựa trên các quy tắc chuyển khối giữa các pha lỏng, pha hơi và màng phim polime để định lượng các hợp chất BTEX.

### 1.3 PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG LỰC HỌC TRONG ĐỊNH LƯỢNG CÁC HỢP CHẤT BAY HƠI BẰNG VI CHIẾT PHA RẮN KHÔNG GIAN HƠI [28 ]

Áp dụng phương pháp động lực học trong quá trình SPME không gian hơi tập trung vào sự chuyển khối giữa hai pha, pha lỏng/ pha hơi và pha hơi/ polime SPME. Ti số- bước quyết định của quá trình SPME có thể là quá trình bay hơi chất phân tích từ pha lỏng thành pha hơi hoặc khuếch tán chất phân tích từ bề mặt polime SPME vào các lớp trong của nó. Sự chuyển khối trong pha hơi diễn ra rất nhanh. Phương pháp toán học cho thấy có sự tương quan giữa lượng chất phân tích chiết được và nồng độ ban đầu trong pha lỏng. Một mối quan hệ tuyến tính tồn tại giữa chúng trong tất cả các SPME không gian hơi, và mối quan hệ này cho thấy có thể định lượng SPME trước khi đạt tới cân bằng với điều kiện SPME và thời gian lấy mẫu là không thay đổi. Dữ liệu thời gian chiết thực tế phù hợp với dự đoán lí thuyết. Đồ thị biểu diễn quan hệ giữa lượng chiết được và nồng độ ban đầu là một đường thẳng với thời gian lấy mẫu ngắn hơn thời gian cần thiết đạt tới cân bằng.

Ba pha tồn tại trong quá trình SPME không gian hơi: pha lỏng, pha hơi và màng polime SPME. Theo lí thuyết về quá trình động lực học được nghiên cứu bởi Pawliszyn và cộng sự, quá trình chuyển khối của một chất phân tích từ pha lỏng sang không gian hơi của nó và trong màng polime SPME được mô tả bởi một phương trình khuếch tán duy nhất.

Trong nghiên cứu trước đây, một mô hình động lực học đã được sử dụng cho quá trình vi chiết pha rắn trong một hệ thống hai pha (nền mẫu và polime SPME). Sự chuyển khối trên bề mặt đã được sử dụng với giả định hợp lí ngược với phương trình khuếch tán bậc hai. Mô hình đó dự đoán các quan sát thực nghiệm và cung cấp phương pháp phân tích cho quá trình vi chiết pha rắn trong dung dịch nước. Đối với vi chiết pha rắn không gian hơi, có sự phụ thuộc của ba pha, và ở đây có hai bề mặt thay thế cho một. Trọng tâm ở đây vẫn là sự chuyển khối trên bề mặt. Trên bề mặt hơi/polime, định luật Fick đầu tiên về sự khuếch tán được sử dụng để mô tả sự chuyển khối thay cho định luật Fick thứ hai. Tại bề mặt pha lỏng/pha hơi, sự bay hơi chất phân tích từ pha lỏng được xem là ....sự chênh lệch nồng độ không gian hơi của chất phân tích so với giá trị tại trạng thái cân bằng. Sự chuyển khối tại hai bề mặt này tương quan theo quy tắc chuyển khối cân bằng khi đạt được dòng khối ổn định. Một phương trình chênh lệch đơn giản thay thế cho một phương trình riêng phân bậc hai, và do đó được dùng để mô tả quá trình động lực học của vi chiết pha rắn không gian hơi. Một phương trình tuyến tính mô tả quan hệ giữa lượng chất chiết được và nồng độ ban đầu của chất phân tích trong pha lỏng. Mô hình có thể được sử dụng để dự đoán quan sát thực nghiệm tại các điều kiện chiết khác nhau.

#### Quá trình động lực học của vi chiết pha rắn không gian hơi

Trong quá trình chiết pha rắn không gian hơi, có 3 pha phụ thuộc: pha lỏng, pha hơi và polime SPME. Ở đây có hai bề mặt, bề mặt lỏng/hơi và bề mặt hơi/ polime. Tại bề mặt hơi/ polime, sự chuyển khối là sự khuếch tán chất phân tích từ pha hơi vào trong màng polime SPME. Quá trình này được biểu thị bằng định luật Fick thứ nhất của sự khuếch tán. Để có một cân bằng chuyển khối, chúng ta có:

$$F = -D_1 \frac{\partial C_g}{\partial x} = -D_2 \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (1.3.1)$$

ở đây, F là tỉ lệ dòng khối, bằng tỉ lệ các khuếch tán trong pha hơi và pha polime SPME đối với sự chuyển khối cân bằng.  $D_1$  và  $D_2$  là hệ số khuếch tán của chất phân tích trong pha hơi và pha màng polime.  $C_g$  là nồng độ chất phân tích trong pha không gian hơi.  $C_f$

là nồng độ chất phân tích trong màng polime SPME. Gọi  $n$  là lượng chất phân tích chiết được bởi màng polime SPME tính theo đơn vị mol, và tỉ lệ chiết SPME sẽ liên quan với tỉ lệ dòng khối như sau:

$$F = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \quad (1.3.2)$$

Ở đây,  $A$  là diện tích bề mặt của màng polime SPME.

Sự khuếch tán của chất trong pha hơi nhanh hơn trong pha polime SPME.  $D_1$  thường lớn hơn  $D_2$   $10^4$ - $10^5$  lần. Từ phương trình 1.3.1, cho thấy rằng gradient nồng độ trong pha hơi không đáng kể so với trong màng polime SPME. Kết hợp phương trình (1.3.1) và (1.3.2), chúng ta có:

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D_2 \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (1.3.3)$$

Trong pha polime, sự khuếch tán của chất phân tích ở trong điều kiện trạng thái ổn định vì khoảng cách khuếch tán là độ dày của màng polime. Phương trình (1.3.3) có thể viết như sau:

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = \frac{D_2}{\delta_2} (C_f - C_f') = m_2 (C_f - C_f') \quad (1.3.4)$$

ở đây,  $\delta_2$  là độ dày của màng polime.  $C_f$  là nồng độ chất phân tích trong màng polime ở bề mặt hơi/polime.  $C_f'$  là nồng độ tại bề mặt trong của màng polime.  $m_2$  là hệ số chuyển khối của chất phân tích trong pha polime SPME và bằng  $D_2/\delta_2$ . Nó là không đổi đối với khuếch tán trạng thái ổn định.

Trong suốt quá trình lấy mẫu SPME không gian hơi, các chất phân tích trong pha hơi được chiết trong màng polime. Cân bằng ban đầu của chất phân tích giữa pha lỏng và không gian hơi trước quá trình chiết SPME bị phá vỡ. Nồng độ chất phân tích trong không gian hơi cạn kiệt do sự hấp thụ SPME, chất phân tích trong pha lỏng sẽ bay hơi vào không gian hơi. Tại bề mặt lỏng/hơi, lực động lực của sự bốc hơi chất phân tích thực từ pha lỏng là sự chênh lệch nồng độ không gian hơi của nó với giá trị cân bằng. Gọi  $C_g^0$  là nồng độ không gian hơi của chất phân tích tại cân bằng. Lực động lực của sự bay hơi chất phân tích là  $C_g^0 - C_g$ . Tỉ lệ bay hơi được giả định là tỉ lệ thuận với  $C_g^0 - C_g$ . Khi quá trình chiết SPME đạt trạng thái ổn định, tỉ lệ dòng khối ở bề mặt lỏng/hơi sẽ bằng trên bề mặt hơi/polime. Vì thế, tỉ lệ bay hơi sẽ bằng tỉ lệ dòng khối  $F$ . Chúng ta có:

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = k(C_g^0 - C_g) \quad (1.3.5)$$

Ở đây,  $k$  là hằng số tỉ lệ bay hơi. Nó phụ thuộc vào nhiều yếu tố, như nhiệt độ, diện tích bề mặt, các điều kiện khuấy của pha lỏng. Gọi  $C_s$  là nồng độ của chất phân tích trong pha lỏng và  $K_1$  là hằng số cân bằng phân của chất phân tích giữa pha lỏng và không gian hơi của nó. Chúng ta có:

$$K_1 = \frac{C_g^0}{C_s} \quad (1.3.6)$$

Phương trình (1.3.5) có thể viết lại thành:

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = k(K_1 C_s - C_g) \quad (1.3.7)$$

Phương trình trên, kết hợp với phương trình (1.3.4) có thể viết lại là:

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = m_2 (C_f - C_f') = k(K_1 C_s - C_g) \quad (1.3.8)$$

Gọi  $K_2$  là hằng số cân bằng từng phần của chất phân tích giữa pha polime SPME và pha hơi. Chúng ta có:

$$C_f = K_2 C_g \quad (1.3.9)$$

Có thể giả định rằng chất phân tích có sự tuyến tính về nồng độ trong màng polime SPME. Giả định này thường trong sự xử lý khuếch tán chuyển khối được kiểm soát. Khi nồng độ trung bình của chất phân tích trong màng polime là xấp xỉ  $(C_f + C_g)/2$ . Gọi  $V_f$  là thể tích của màng polime, và lượng chiết được  $n$  là:

$$n \approx V_f \frac{C_f + C_g}{2} \quad (1.3.10)$$

Gọi  $C_0$  là nồng độ ban đầu của chất phân tích trong pha lỏng. Chất phân tích trong không gian hơi và màng polime SPME đều bắt đầu từ pha lỏng. Nồng độ của chất phân tích còn lại trong pha lỏng là:

$$C_s = C_0 - \frac{n + C_g V_g}{V_s} \quad (1.3.11)$$

$V$  là thể tích. Còn các ký tự  $s, g$  và  $f$  biểu thị pha lỏng, không gian hơi và pha polime SPME. Sử dụng phương trình (1.3.8-11) để biểu thị  $K, C_s - C_g$  theo các số hạng  $C_0$  và  $n$ , và thay thế kết quả vào phương trình (1.3.7), chúng ta có:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{2Am_2 k K_1 K_2 V_s}{2m_2 K_2 V_s + k K_1 V_g + k V_g} C_0 - \frac{2Am_2 \frac{k K_1 K_2 V_f + k K_1 V_g + k V_s}{2m_2 K_2 V_f V_s + k K_1 V_f V_g + k V_f V_s} n}{2m_2 K_2 V_f V_s + k K_1 V_f V_g + k V_f V_s} \quad (1.3.12)$$

Phương trình (1.3.12) là phương trình vi phân thông thường với 2 biến,  $n$  và  $t$ . Nó có thể được giải với điều kiện ban đầu sau: khi  $t = 0, n = 0$ .

$$n = \left[ 1 - \exp\left(-2Am_2 \frac{k K_1 K_2 V_f + k K_1 V_g + k V_s}{2m_2 K_2 V_f V_s + k K_1 V_f V_g + k V_f V_s} t\right) \right] \times \frac{K_1 K_2 V_f V_s}{K_1 K_2 V_f + K_1 V_g + V_s} C_0 \quad (1.3.13)$$

Phương trình (1.3.13) là phép giải tích đối với quá trình động lực học của SPME không gian hơi. Phương trình này thể hiện mối liên quan trực tiếp giữa lượng chiết được  $n$  và nồng độ ban đầu  $C_0$ , và ở đây có một mối quan hệ tỉ lệ thuận tuyến tính giữa chúng. Tại thời gian lấy mẫu  $t$  kể từ lúc bắt đầu, phương trình (1.3.13) trở thành:

$$n_0 = \frac{K_1 K_2 V_f V_s}{K_1 K_2 V_f + K_1 V_g + V_s} C_0 \quad (1.3.14)$$

Phương trình (1.3.14) thể hiện SPME không gian hơi tại cân bằng từng phần. Gọi

$$a = 2Am_2 \frac{k K_1 K_2 V_f + k K_1 V_g + k V_s}{2m_2 K_2 V_f V_s + k K_1 V_f V_g + k V_f V_s} \quad (1.3.15)$$

Phương trình (1.3.13) sau đó trở thành:

$$n = [1 - \exp(-at)] n_0 \quad (1.3.16)$$

Một mô hình theo cấp số nhân giống phương trình (1.3.16) đã được sử dụng để mô tả sự hấp thụ của các khí trên bề mặt rắn. Trong nghiên cứu này, nó được suy ra từ quá trình động lực học của sự chuyển khối ở hai bề mặt của SPME không gian hơi. Tham số  $a$  để đo một cân bằng phân bố có thể đạt được nhanh như thế nào. Nó phụ thuộc vào hệ số chuyển khối, hằng số tỉ lệ bay hơi, hằng số phân bố và kích thước vật lý của hệ thống SPME không gian hơi. Tham số  $a$  càng lớn, càng nhanh đạt tới cân bằng phân bố. Mối quan hệ tỉ lệ thuận

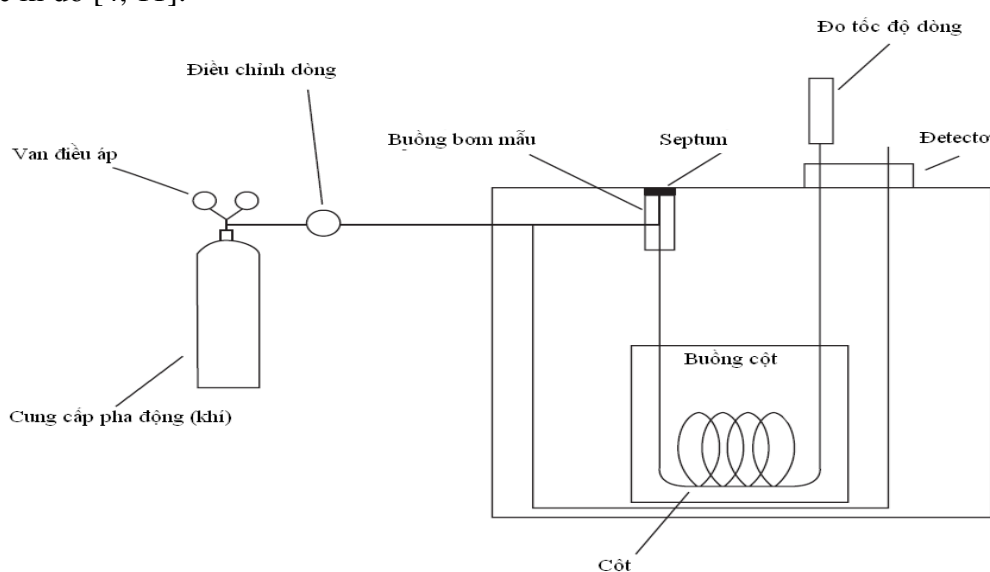
trực tiếp giữa  $n$  và  $C_0$  trong phương trình (1.3.13) cung cấp cơ sở cho việc định lượng trước khi đạt tới cân bằng.

## 1.4. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH SẮC KÍ KHÍ

### 1.4.1. Giới thiệu chung về phương pháp sắc kí khí

Hệ thống chung của một thiết bị sắc kí khí bao gồm các bộ phận chính là khí mang (pha động), công bơm mẫu (injector), cột tách và detector.

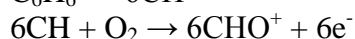
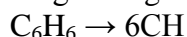
Nguyên tắc hoạt động là dòng khí mang được cấp liên tục từ bộ phận cấp khí, qua công bơm mẫu, tại đây mẫu được bơm vào dưới dạng lỏng hoặc khí, nhờ nhiệt độ cao, các chất đều được hoá hơi và dòng khí mang đưa toàn bộ mẫu hoặc một phần đi vào cột tách. Tại cột tách, nhờ lực tương tác khác nhau của các pha tĩnh trong thành cột (với cột mao quản) và các hạt pha tĩnh (với cột nhồi), mà các chất ra khỏi cột đến detector với những khoảng thời gian khác nhau. Tại detector, mỗi chất khi đến nơi đều được nhận biết bằng việc thay đổi thể điện hoặc nhiệt so với dòng khí mang ổn định khi không có chất. Mỗi sự thay đổi này đều được chuyển thành tín hiệu điện, khuếch đại, lưu trữ thông qua bộ xử lí số liệu và được in ra dưới dạng sắc kí đồ [4, 11].



Hình 1.3: Sơ đồ khối thiết bị sắc kí khí

### 1.4.2. Detector ion hoá ngọn lửa

Detector ion hoá ngọn lửa FID (Flame Ionization Detector: FID) là một trong những detector có độ nhạy cao và thông dụng nhất trong phương pháp sắc kí khí. Nguyên tắc làm việc của detector ion hoá ngọn lửa là dựa vào sự ion hoá chất tan trong ngọn lửa hydro-không khí đặt ở trong một điện trường (300-400V) tạo bởi hai điện cực là ống muống đèn hydro và điện cực góp hay điện cực tín hiệu là ống nắp hình trụ đặt ở vị trí cao hơn đầu ống muống 0,5-1,0cm). Thế này hạ thấp điện trở giữa hai điện cực và gây ra một dòng ( $\sim 10^{-12}A$ ) để lưu thông. Dòng này xuất hiện từ các ion và các electron tự do được sinh ra trong ngọn lửa hydro-không khí tinh khiết. Khi chất có khả năng ion hoá (như hydrocacbon) rửa ra từ cột đi vào ngọn lửa nhờ nhiệt độ cao nó bị bẻ gãy mạch, bị oxi hoá nhờ oxi của không khí. Ví dụ như có chế hình thành ion trong trường hợp benzen như sau:



## 1.5. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

### 1.5.1. Giới hạn phát hiện

Giới hạn phát hiện (LOD) được xem là nồng độ thấp nhất ( $x_L$ ) của chất phân tích mà hệ thống phân tích còn cho tín hiệu phân tích ( $y_L$ ) khác có ý nghĩa với tín hiệu của mẫu trắng hay tín hiệu nền [22].



Tức là: 
$$y_L = \bar{y}_B + k.S_B \quad (1.5.1)$$

Với  $\bar{y}_B$  là tín hiệu trung bình của mẫu trắng sau  $n_b$  thí nghiệm lặp lại (thông thường là 7-10 thí nghiệm).  $S_b$  là độ lệch chuẩn tín hiệu của mẫu trắng,  $k$  là đại lượng số học được chọn theo độ tin cậy mong muốn.

$$\bar{y}_B = \frac{1}{n_b} \sum_{j=1}^{n_b} y_{bj} \quad (1.5.2)$$

Và 
$$S_b^2 = \frac{1}{n_b - 1} \sum_{i=1}^{n_b} (x_{bi} - \bar{x}_b)^2 \quad (1.5.3)$$

Như vậy 
$$x_L = \bar{x}_B + \frac{k.S_B}{b} \quad (1.5.4)$$

Mẫu trắng là mẫu được chuẩn bị với nồng độ chất phân tích  $x_B=0$ . Và do đó, giới hạn phát hiện là:

$$LOD = \frac{k.S_B + \bar{y}_B}{b} \quad (1.5.5)$$

Trong trường hợp không phân tích mẫu trắng thì có thể xem như độ lệch chuẩn mẫu trắng  $S_B$  đúng bằng sai số của phương trình hồi quy, hay là  $S_B=S_y$  và tín hiệu thu được khi phân tích với mẫu nền  $y_B=a$ . Khi đó tín hiệu thu được ứng với nồng độ phát hiện  $Y_{LOD}=a+3.S_y$ . Sau đó nhờ phương trình hồi quy có thể tìm được LOD theo công thức sau:

$$LOD = \frac{3.S_y + a}{b} \quad (1.5.6)$$

### 1.5.2. Giới hạn định lượng

Giới hạn định lượng (LOQ) được xem như là nồng độ thấp nhất ( $x_Q$ ) của chất phân tích mà phương pháp định lượng được với tín hiệu phân tích ( $y_Q$ ) khác có ý nghĩa định lượng với tín hiệu của mẫu trắng hay tín hiệu đường nền [22, 33].

$$y_Q = \bar{y}_B + K.S_B \quad (1.5.7)$$

Thường thì giới hạn định lượng được tính với  $K=10$  do đó ta có:

$$LOQ = \frac{10.S_B + a}{b} \quad (1.5.8)$$

## CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

### 2.1. HOÁ CHẤT VÀ THIẾT BỊ

#### 2.1.1. Hoá chất

+ Chất chuẩn nhóm BTEX: benzen, toluen, etylbenzen, m-xilen (PA. tinh khiết cho sắc kí, hãng Merck- Đức).

+ Polime nhóm siloxan dùng làm pha tĩnh bao gồm: polimetylhidrosiloxan (hãng Merck-Đức).

#### 2.1.2. Thiết bị

+ Hệ thống sắc kí khí với detector FID: GC-2010, Shimadzu.

+ Kính hiển vi điện tử (SEM): JEOL-5410LV (chân không cao, thế 15kV)

+ Cân phân tích, máy khuấy từ gia nhiệt, kim tiêm y tế, bơm tiêm thủy tinh, bơm kim tiêm Hamilton các loại.....

### 2.2. CHẾ TẠO THIẾT BỊ VI CHIẾT MÀNG KIM RÕNG PHỦ TRONG [12]

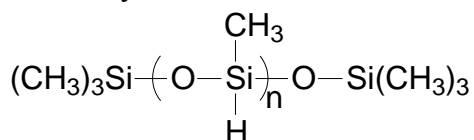
#### 2.2.1. Bơm và kim tiêm trong vi chiết màng kim rỗng

Bơm tiêm là bơm bằng thủy tinh. Kim tiêm được lựa chọn chính là kim tiêm y tế thông thường, có chiều dài: 30,8mm; đường kính ngoài: 0,52mm và đường kính trong: 0,28mm. Trong xylanh có một số chất làm trơn pittong, để tránh ảnh hưởng trong quá trình thí nghiệm ta rửa xylanh, pittong và kim tiêm với các loại dung môi khác nhau: axeton, diclometan, n-hexan. Sau khi rửa sạch bằng các dung môi, sấy khô để chuẩn bị tẩm kim.

### 2.2.2. Pha tĩnh và dung dịch pha tĩnh

Pha tĩnh được nghiên cứu trong luận văn là:

- Polimetylhidrosiloxan:



Pha tĩnh được pha trong diclometan để tiến hành phủ lên thành bên trong của kim tiêm rỗng và xác định độ dày màng sau khi phủ theo công thức bán thực nghiệm xây dựng được và so sánh với kết quả quan sát trên kính hiển vi điện tử quét SEM.

### 2.2.3. Cách phủ pha tĩnh

Kim tiêm (phần ống trụ bằng hợp kim) được làm đầy bằng dung dịch của pha tĩnh polihidrometylsiloxan được pha sẵn trong diclometan với một nồng độ 0,3g/ml (cân 7,5g polihidrometylsiloxan và hoà tan vào trong 25ml diclometan). Ngâm kim vào dung dịch pha tĩnh vừa pha đến một đoạn chính xác 2 cm. Dùng một kim tiêm khác lấp vào đầu kim trên, đẩy pittong lên xuống để hút dung dịch pha tĩnh vào kim. Sau đó dùng giấy thấm lau sạch lớp pha tĩnh ở bên ngoài kim và giữ yên ở nhiệt độ thường cho dung môi diclometan bay hơi hết khoảng 1 giờ, sau đó đưa kim vào injector của máy sắc ký khí và dùng dòng khí trơ (nitơ) cho đi qua kim, cùng với việc nâng nhiệt độ khoảng 200°C để làm sạch triệt để dung môi. Kết quả là toàn bộ lượng pha tĩnh được phủ lên thành bên trong của kim tiêm rỗng. Kim tiêm mang pha tĩnh kim rỗng chế tạo hoàn chỉnh cần được bảo quản để sử dụng, tiến hành vi chiết và có thể tái sử dụng nhiều lần.

### 2.2.4. Tính toán độ dày màng pha tĩnh

Độ dày màng pha tĩnh được tính toán theo công thức bán thực nghiệm (3.1). Từ các kết quả có được là đường kính trong của kim tiêm, khối lượng riêng của pha tĩnh và các giá trị nồng độ của pha tĩnh trong diclometan khác nhau. Dựa trên kết quả khảo sát độ dày màng pha tĩnh polimetylhidrosiloxan trong khoảng nồng độ từ 0,025g/ml đến 0,3g/ml của nghiên cứu trước đó [12], chúng ta lựa chọn nồng độ để có được độ dày màng pha tĩnh phù hợp để phân tích các chất nhóm BTEX. Tiến hành quan sát lại trên kính hiển vi điện tử SEM (loại máy JEOL-5410LV, điều kiện thực hiện ở áp suất chân không cao với thế 15kV). Kết quả tính toán theo công thức bán thực nghiệm và quan sát trên kính hiển vi điện tử SEM được cho như ở bảng 3.1 và hình 3.4.

## 2.3 KHẢO SÁT KHẢ NĂNG SỬ DỤNG CỦA KIM

### 2.3.1 Khảo sát thời gian giải hấp

Thời gian giải hấp là khoảng thời gian được tính từ khi đưa kim tiêm vi chiết lên injector của máy GC đến khi rút kim ra. Thời gian giải hấp là tối ưu khi lượng chất chiết được trong kim được giải hấp hoàn toàn bởi nhiệt độ tại đầu injector của máy sắc ký khí. Để khảo sát thời gian giải hấp, các khoảng thời gian được nghiên cứu là 3s, 5s, 7s, 10s, 13s, 15s, 20s. Tiến hành vi chiết với tốc độ kéo đẩy pittong 30 lần/phút. trong thời gian 5 phút, tốc độ khuấy 100 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Các chất vi chiết được giải hấp bởi nhiệt tại đầu injector của máy sắc ký khí GC-FID, ở 200°C, (sự phụ thuộc của số đếm diện tích pic vào thời gian giải hấp được chỉ ra ở bảng 2.1 và hình 3.5).

Bảng 2.1: Khảo sát thời gian giải hấp khi vi chiết các chất nhóm BTEX trong KGH mẫu nước

Thời gian giải hấp (s)	Số đếm diện tích pic của các chất			
	Benzen	Toluen	Etylbenzen	m-Xilen
3	8283	8676	6594	7296
5	13421	13844	10940	12743
7	20635	20221	16943	19426
10	25213	24090	19368	21252
13	29268	27338	21409	24294
15	29942	28039	21740	24835
20	29938	28025	21745	24901

### 2.3.2 Khảo sát khả năng sử dụng của kim

Khả năng áp dụng của kim tiêm vi chiết là số lần có thể sử dụng để vi chiết của 1 kim sau khi đã tiến hành phủ pha tĩnh polyhidrometylsiloxan và làm bay hơi dung môi diclometan. Tiến hành khảo sát như sau: pha dung dịch benzen, toluen, etylbenzen, m-xilen trong nước với thể tích mẫu 7ml trong lọ 14ml, thêm 4g muối  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , khuấy đều với tốc độ 100 vòng/ phút, chuẩn bị kim tiêm phủ pha tĩnh polyhidrometylsiloxan và làm bay hơi dung môi diclometan, tiến hành vi chiết với tốc độ kéo đẩy pittong 30 lần/ phút trong thời gian 5 phút. Đưa kim giải hấp trên đầu injector của máy sắc kí khí thu được số đếm diện tích pic trên máy tính thông qua phần mềm GC solution. Làm lặp lại nhiều lần quá trình vi chiết và giải hấp với các điều kiện không đổi, so sánh số đếm diện tích pic của các lần giải hấp. Nếu số đếm diện tích pic không đổi qua các lần giải hấp, chứng tỏ kim tiêm vẫn đang còn có thể sử dụng tốt. Ta được kết quả khảo sát ở bảng 2.2 và hình 3.9.

Bảng 2.2: Khảo sát số lần tái sử dụng của thiết bị

Số lần giải hấp	Số đếm diện tích pic của các chất			
	Benzen	Toluen	Etylbenzen	m-Xilen
1	30122	27102	21856	24820
2	29564	28213	21776	23719
3	29785	28024	21788	23976
4	29985	29034	21261	24965
5	30346	28209	21822	25813
6	30435	29278	22710	25898
7	29887	28217	21125	24723
8	29324	27953	21910	24791
9	29539	28275	21034	24904
10	29209	28249	21956	24975
11	30482	28237	21622	24861
12	30785	27294	21732	23719
13	30134	28973	21634	24725
14	30231	27836	21813	24036
15	30875	28095	21887	23902

## 2.4. XÂY DỰNG QUY TRÌNH PHÂN TÍCH CÁC HỢP CHẤT NHÓM BTEX TRONG MẪU NƯỚC

### 2.4.1. Điều kiện phân tích sắc kí của các chất nhóm BTEX

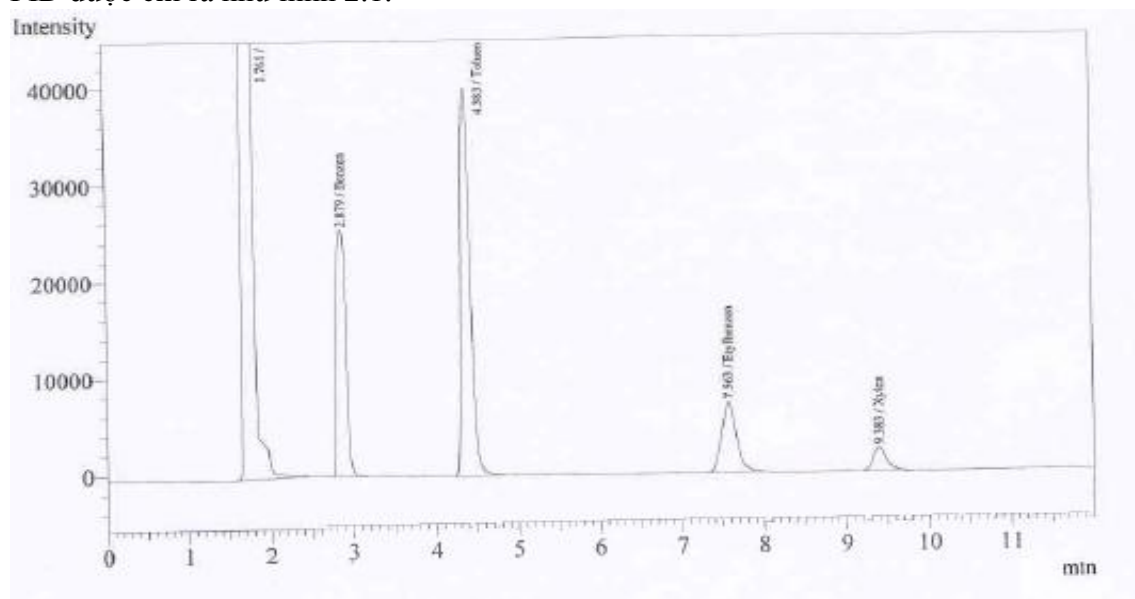
#### a) Điều kiện phân tích sắc kí khí của các chất nhóm BTEX

Detector FID: Nhiệt độ  $200^{\circ}\text{C}$ ; tốc độ dòng khí làm sạch detector 30ml/phút; dòng không khí 400ml/phút; dòng khí hydro 40ml/phút.

Thông tin cột mao quản: Cột SPB-50: 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu\text{m}$ , pha tĩnh phủ lên thành trong của cột dựa trên nền của polydimetylsiloxan, Qua khảo sát nhiệt độ làm việc của

lò cột để phân tích các chất nhóm BTEX là chương trình nhiệt độ: nhiệt độ đầu 60<sup>0</sup>C, giữ 15 phút, sau đó tăng lên 200<sup>0</sup>C với tốc độ 20<sup>0</sup>C/ phút giữ ở 0 phút.

Nhiệt độ injector 200<sup>0</sup>C; khí mang N<sub>2</sub>; áp suất khí mang 100kPa; chia dòng với split ratio là 200. Sắc kí đồ hỗn hợp các chất nhóm BTEX trên điều kiện phân tích của máy GC-FID được chỉ ra như hình 2.1.



Hình 2.1: Sắc kí đồ hỗn hợp các chất nhóm BTEX

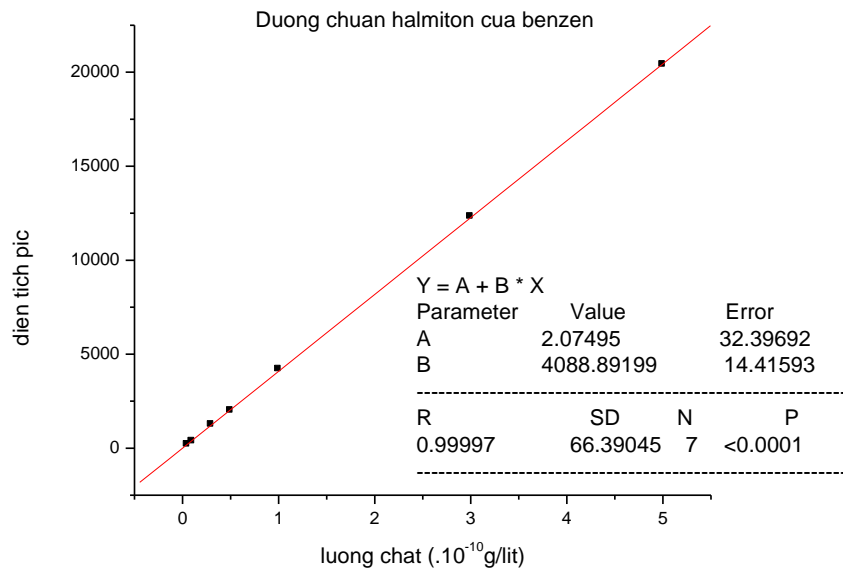
Từ đó, ta biết được thời gian lưu của các chất nhóm BTEX như sau:

**b) Xây dựng đường chuẩn dùng bơm tiêm Hamilton với các chất nhóm BTEX**

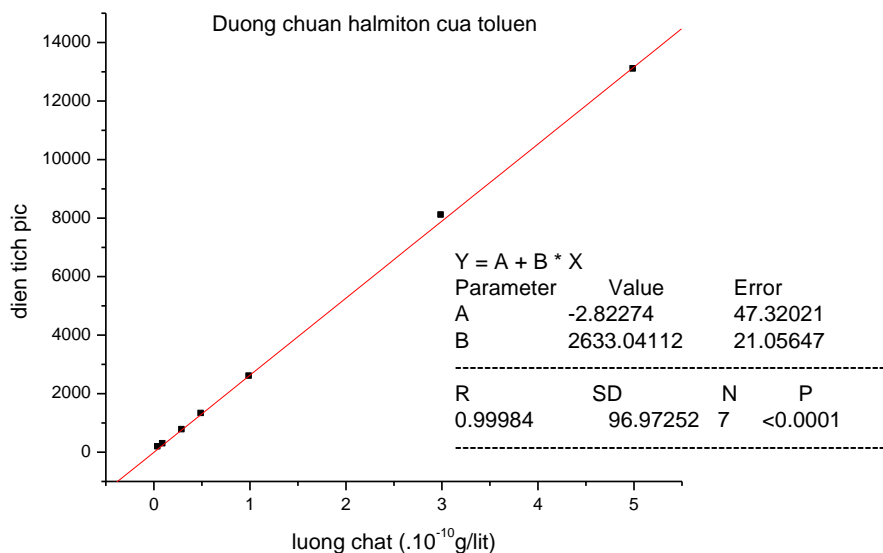
Đường chuẩn sử dụng bơm tiêm Hamilton (gọi tắt là đường chuẩn Halmiton) là phương trình đường thẳng tuyến tính biểu thị sự phụ thuộc của số đếm diện tích pic tương ứng với mỗi lượng chất đi qua và được detector ghi nhận. Tiến hành lập dựng đường chuẩn dùng bơm tiêm Hamilton cho các chất BTEX trong điều kiện sắc kí như trên ứng với detector FID. Kết quả biểu diễn sự phụ thuộc của số đếm diện tích pic theo lượng chất phân tích được bơm vào sắc kí khí chỉ ra như bảng 2.4.

Bảng 2.4: Kết quả xây dựng đường chuẩn dùng bơm tiêm Hamilton với các chất nhóm BTEX

Lượng chất (x10 <sup>-10</sup> g)	Số đếm diện tích pic của các chất			
	Benzen	Toluen	Etylbenzen	m-Xilen
0,05	188	158	392	147
0,1	359	268	656	313
0,3	1248	741	2164	947
0,5	1989	1293	3870	1733
1	4194	2573	7504	3563
3	12320	8075	22659	11053
5	20401	13071	37476	17529



Hình 2.2: Phương trình đường chuẩn halmiton của benzen



#### 2.4.2. Xây dựng đường chuẩn phân bố các chất nhóm BTEX trong KGH mẫu nước

Xây dựng đường chuẩn phân bố cho quá trình vi chiết các chất nhóm BTEX trong KGH mẫu nước kết hợp với sắc kí khí GC/FID dựa trên kết quả các điều kiện tối ưu đã được khảo sát. Các chất nhóm BTEX được pha trong nước với các nồng độ khác nhau, chuẩn bị điều kiện và tiến hành vi chiết như sau: Thể tích dung dịch mẫu là 7ml trong lọ 14ml, thêm 4g muối  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , giữ ở nhiệt độ phòng  $20^\circ\text{C}$ , khuấy đều với tốc độ 100 vòng/phút và vi chiết trong thời gian 5 phút. Ứng với mỗi giá trị nồng độ được làm lặp lại 3 lần và toàn bộ lượng chất vi chiết lên màng pha tĩnh được giải hấp tại đầu injectơ của máy sắc kí khí GC-FID, ở  $200^\circ\text{C}$ . Kết quả xây dựng đường chuẩn phân bố biểu diễn sự phụ thuộc của số đếm diện tích pic theo nồng độ ban đầu của từng chất nhóm BTEX trong mẫu nước được chỉ ra như ở bảng 2.5

Bảng 2.5: Kết quả xây dựng đường chuẩn phân bố khi vi chiết các chất nhóm BTEX trong KGH mẫu nước

Nồng độ ban đầu	Số đếm diện tích pic của các chất			
	Benzen	Toluen	Etylbenzen	m-Xilen

(x10 <sup>-6</sup> g/lít)				
0,05	506	327	236	271
0,10	784	635	466	524
0,50	3016	3099	2240	2487
1,00	5804	5930	4663	5093
2,00	11608	11727	8730	9623
5,00	29020	27831	22384	23502
10,00	58040	56067	42954	45439

### 2.4.3. Xác định các hợp chất thơm nhóm BTEX trong một số mẫu nước thật

Các mẫu nước được lấy từ nguồn nước thải của các nhà máy, xưởng sản xuất sơn, và dệt bao gồm: BTEX-1: Mẫu nước thải từ nhà máy sơn tổng hợp Hà Nội (cách nhà máy khoảng 20m); BTEX-2: Mẫu nước từ cống thoát nước của xưởng sơn nước-Viện Hoá học Công nghiệp Việt Nam; BTEX-3: Mẫu nước thải từ xưởng dệt-Công ty dệt 8-3 (cách xưởng dệt khoảng 15m); BTEX-4: Mẫu nước từ cống thải của Công ty Sơn Hà Nội-Cầu giấy- Từ Liêm- Hà Nội. BTEX-5: Mẫu nước thải từ khu công nghiệp Bắc Thăng long- Hà nội, BTEX-6: Mẫu nước từ kênh nước thải của khu công nghiệp Quang Minh- Hà nội.

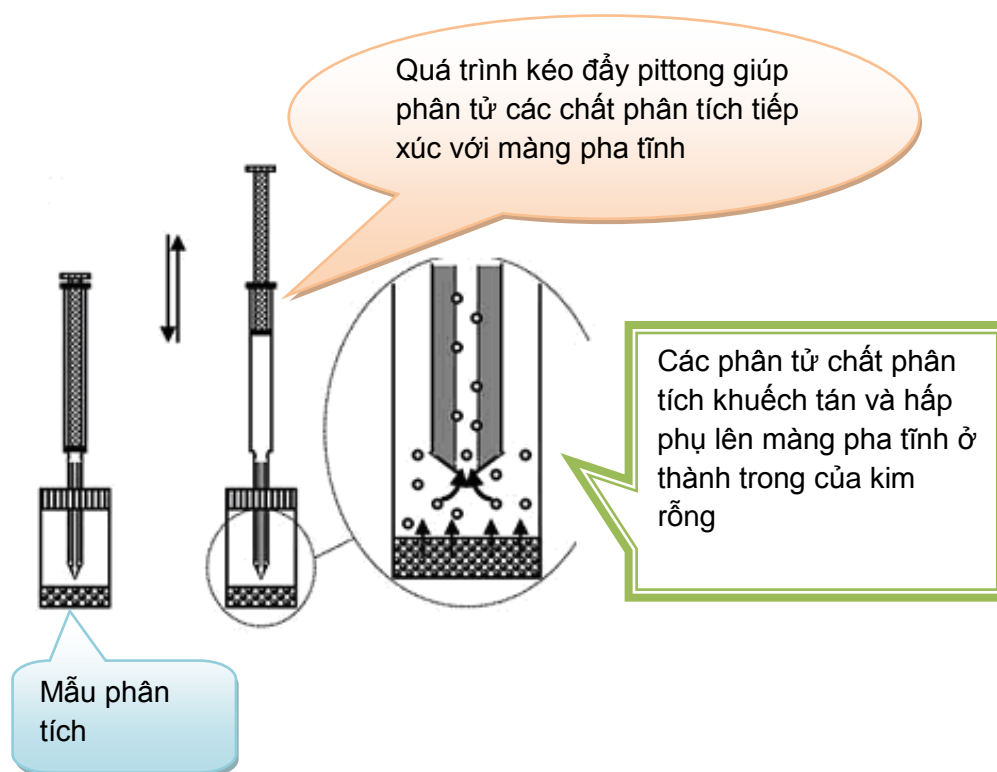
Các mẫu được lấy vào lọ kín (không có KGH), bảo quản ở nhiệt độ 5-15<sup>0</sup>C. Tiến hành phân tích trên hệ thống sắc kí khí GC/FID với kĩ thuật chuẩn bị mẫu HNF-ME đúng theo quy trình đã được xây dựng. Từ số đếm diện tích pic thu được và dựa vào đường chuẩn phân bố để tính nồng độ của các chất nhóm BTEX có trong mẫu nước, kết quả xác định các chất nhóm BTEX trong mẫu nước thật được chỉ ra như ở bảng 3.3

## CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. THIẾT BỊ VI CHIẾT MÀNG KIM RỒNG PHỦ TRONG

Các kĩ thuật chuẩn bị mẫu hiện đại hiện nay thường được sử dụng cho phân tích sắc kí đó là kĩ thuật vi chiết: vi chiết pha rắn (SPME) và vi chiết pha lỏng (LPME). Đặc điểm chung của các kĩ thuật này là thiết bị tương đối đơn giản, dễ sử dụng, độ chính xác cao và tính chọn lọc tương đối. Sự thành công của việc sử dụng phương pháp vi chiết chuẩn bị mẫu cho phân tích sắc kí phụ thuộc nhiều vào phương thức tiến hành vi chiết, trong đó quan trọng hơn cả là thiết bị vi chiết. Trong các phòng thí nghiệm trên thế giới ngày nay, thiết bị của kĩ thuật vi chiết đã được ứng dụng rất rộng rãi và có thể tự động gắn kết cùng với hệ thống sắc kí khí (như kim tiêm vi chiết pha rắn thường). Tuy nhiên việc sử dụng những thiết bị này đòi hỏi chi phí rất lớn (vài trăm đôla/ một thiết bị) và cũng gặp phải những hạn chế chung của kĩ thuật vi chiết pha rắn thường. Vì vậy, chúng tôi đã tự chế tạo thiết bị vi chiết pha rắn màng kim rồng phủ trong mới mà kim tiêm được dùng chính là một loại kim y tế thông dụng bằng hợp kim có chiều dài 30,8mm, đường kính ngoài 0,53mm và đường kính trong 0,28mm, có bán phổ biến trên thị trường. Do thành trong của kim có một độ nhám nhất định nên ta có thể phủ lớp pha tĩnh lên trên đó đủ chắc chắn. Nếu so sánh giữa việc sử dụng sợi cáp quang với thành trong của kim tiêm thì ta có thể thấy rằng: sợi cáp quang là một sợi nhỏ, độ đàn hồi kém, dễ gãy khi thao tác sử dụng và chi phí lớn, còn kim y tế thì đơn giản, dễ kiểm và rẻ tiền nên có ý nghĩa lớn về mặt kinh tế và hiệu quả sử dụng. Mặt khác, bề mặt thành bên trong của kim lớn nên sự hấp phụ của các chất lên trên đó được nhiều, do đó cho phép ta có thể phân tích được đối với những mẫu với nồng độ thấp hơn. Tuy nhiên, sợi cáp quang được phủ lớp pha tĩnh trên bề mặt nên nó có khả năng tiếp xúc trực tiếp với môi trường mẫu. Mặc dù vậy, vi chiết pha rắn màng kim rồng phủ trong (HNF-ME) lại có những ưu điểm riêng là có thể tiến hành vi chiết pha rắn động, bằng việc kéo, đẩy pittông lên xuống nhiều lần. Quá trình kéo, đẩy pittông lên xuống nhiều lần giúp cho môi trường chứa mẫu liên tục được tiếp xúc với màng pha tĩnh và sau mỗi chu kì như vậy, các cân bằng phân bố tức thời của chất phân tích lên trên pha tĩnh liên tục được thiết lập, nhờ vậy có thể rút ngắn thời gian đạt tới cân bằng của

cả quá trình và rút ngắn thời gian chuẩn bị mẫu cho phương pháp phân tích. Có thể hình dung quá trình khuếch tán từ môi trường mẫu của các chất phân tích lên màng pha tĩnh phủ trên kim qua hình vẽ sau:



Hình 3.1: Quá trình hấp phụ của chất phân tích lên màng pha tĩnh kim vi chiết

Kim vi chiết mà chúng tôi tự tạo mang một số ưu điểm nhất định, dễ chế tạo, bền vững và có thể sử dụng được nhiều lần, có thể ứng dụng phù hợp trong phân tích cả về mặt hiệu quả tập trung và làm giàu mẫu, cũng như ý nghĩa về mặt kinh tế. Hiệu quả sử dụng của kim tiêm vi chiết phụ thuộc rất nhiều vào thể tích và độ dày của màng pha tĩnh bám trên kim.

Có thể nói, vi chiết màng kim rỗng phủ trong có một bước cải tiến đáng kể về hiệu quả sử dụng so với các kỹ thuật chuẩn bị mẫu trước đó. Kỹ thuật HNF-ME dễ dàng khi thực hiện với mẫu khí mà vi chiết pha rắn thường gặp khó khăn bởi rút ngắn được thời gian vi chiết. So với LPME, kỹ thuật HNF-ME do đa dạng trong việc lựa chọn pha tĩnh hơn nên hạn chế được những trường hợp giọt dung môi bị khuếch tán dẫn đến giảm thể tích trong quá trình vi chiết. Việc nghiên cứu thành công kỹ thuật HNF-ME, cùng với kỹ thuật LPME và SPME, mang lại sự hoàn thiện hơn của vi chiết nói chung áp dụng trong phân tích sắc ký.



Hình 3.2 : Thiết bị vi chiết màng kim rỗng phủ trong

### 3.2. PHA TĨNH SỬ DỤNG TRONG THIẾT BỊ VI CHIẾT MÀNG KIM RỖNG PHỦ TRONG

#### 3.2.1. Nguyên tắc lựa chọn pha tĩnh phủ lên thành trong của kim tiêm rỗng

Có thể nói việc lựa chọn pha tĩnh phù hợp là bước quan trọng nhất của kỹ thuật vi chiết pha rắn nói chung và kỹ thuật vi chiết màng kim rỗng nói riêng (thường là các vật liệu pha tĩnh sử dụng trong cột sắc ký mao quản). Pha tĩnh sẽ quyết định đến độ chọn lọc, giới hạn phát hiện của phương pháp và độ bền của thiết bị vi chiết tự chế tạo...

Qua quá trình nghiên cứu chúng tôi thấy rằng pha tĩnh là các polime sử dụng trong kỹ thuật vi chiết màng kim rỗng phủ trong phải thoả mãn một số tính chất sau:

- + Có độ ổn định và bền nhiệt
- + Có khả năng bám dính tốt lên thành bên trong của kim tiêm
- + Có khả năng hấp thu và giải hấp các chất phân tích bởi nhiệt
- + Có khả năng tách chọn lọc tương đối với mỗi chất hoặc mỗi nhóm chất cần phân tích nhất định.

Trong đó khả năng chọn lọc đối với các chất phân tích phụ thuộc vào hai yếu tố chính: độ phân cực của phân tử và tính tương đồng về cấu trúc. Trong đó sự ảnh hưởng của độ phân cực chất và pha tĩnh quyết định nhiều hơn bởi khi đó có các lực tương hỗ như lực liên kết tĩnh điện yếu, lực Van der Waals.

Polimethylhydrosilosan là một polime nhóm silosan có khối lượng riêng  $D$  ở  $25^{\circ}\text{C}$  bằng  $1\text{ g/cm}^3$ . Polime này có độ phân cực yếu, phù hợp để tách các hợp chất có độ phân cực yếu hoặc không phân cực. Qua khảo sát về ảnh hưởng của các loại pha tĩnh đến hiệu quả vi chiết [12], chúng tôi thấy polimethylhydrosilosan là một pha tĩnh mang lại hiệu quả vi chiết tốt. Vì vậy, chúng tôi chọn polimethylhydrosilosan làm pha tĩnh phủ trong kim tiêm rỗng để phân tích các hợp chất nhóm BTEX trong luận văn này.

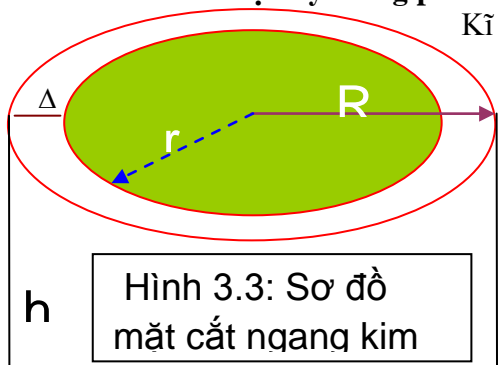
### 3.2.2. Độ dày màng pha tĩnh phủ trong trong kim vi chiết

Việc tìm ra được pha tĩnh phù hợp cho quá trình vi chiết một số nhóm chất là bước rất quan trọng trong kỹ thuật này. Bên cạnh đó, độ dày màng phủ cũng là yếu tố quyết định đến hiệu quả của kỹ thuật lựa chọn để tách chất như thời gian vi chiết, giới hạn phát hiện của phương pháp. Do đó, bước khảo sát lựa chọn độ dày màng pha tĩnh phủ thích hợp cũng rất cần thiết. Cơ sở chung cho việc lựa chọn pha tĩnh và màng pha tĩnh phù hợp là dựa vào hằng số cân bằng phân bố ( $K$ ) của các cấu tử cần tách với màng pha tĩnh. Khi hằng số cân bằng phân bố  $K$  càng lớn thì khả năng chiết tách càng được nhiều, và nhanh đạt trạng thái cân bằng [4, 36, 38, 47].

Về mặt lý thuyết, khi độ dày màng phủ tăng, nói chung là lượng chất chiết được nhiều hơn do đó giới hạn phát hiện của phương pháp sẽ tăng lên. Điều này rất có ý nghĩa đối với các mẫu thực tế cần làm giàu mà có nồng độ chất phân tích thấp. Một phương pháp tách không sử dụng dung môi, lượng mẫu cần ít, thực hiện đơn giản mà có thể xác định được các chất dưới nồng độ giới hạn phát hiện cho phép sẽ mang lại một ý nghĩa thực tiễn to lớn, đóng góp vào sự phát triển của các kỹ thuật chuẩn bị mẫu cho các phương pháp phân tích công cụ.

Tuy nhiên, cũng cần lưu ý rằng độ dày màng phủ tăng sẽ làm cho thời gian đạt trạng thái cân bằng phân bố của chất phân tích lên màng phân tích lâu hơn, kéo dài thời gian phân tích [12]. Hơn nữa, tại đầu injector của máy sắc kí quá trình giải hấp với các cấu tử của cùng một loại chất vào cột tách không đồng thời, điều này dẫn đến trên sắc kí đồ chân pic bị rộng ra và gây ra sai số đến phương pháp [19, 23].

### 3.2.3. Tính toán độ dày màng phủ và quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM)



Kỹ thuật vi chiết màng kim rỗng phủ trong dựa trên cân bằng phân bố của các cấu tử phân tích từ môi trường mẫu lên một màng pha tĩnh mỏng đã được phủ lên thành bên trong của một kim tiêm bằng hợp kim có đường kính nhỏ (cỡ  $0,2 - 0,6\text{mm}$ ). Pha tĩnh là các hợp chất cao phân tử có tính chất hoá, lý ổn định, đặc biệt là có độ bền nhiệt đủ lớn. Độ dày màng phim pha tĩnh có ảnh hưởng rất lớn đến thời gian đạt cân bằng phân bố, giới hạn phát hiện và hiệu quả vi chiết của các cấu tử [41, 42, 48, 51, 52, 53]. Độ dày màng

phủ được tính theo công thức bán thực nghiệm (3.1) [12] và được đo bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) để kiểm tra.

$$\Delta = R - r = R - R(1-C/D)^{1/2} \quad (3.1)$$



Trong đó  $D$  là tỷ trọng và  $m$  là khối lượng của pha tĩnh,  $R$  là bán kính trong của kim khi chưa phủ pha tĩnh;  $r$  là bán kính trong của kim sau khi phủ pha tĩnh,  $C$  là nồng độ khối lượng pha tĩnh/ thể tích dung dịch.

Từ công thức này ta thấy  $\Delta$  phụ thuộc vào bán kính ống rỗng của kim tiêm  $R$ , nồng độ dung dịch phủ  $C$  (biết trước khi pha dung dịch để phủ) và tỷ trọng  $D$  của pha tĩnh. Với cùng một loại pha tĩnh được phủ trên một kim rỗng nhất định, khi đó độ dày màng chỉ còn phụ thuộc vào nồng độ dung dịch pha tĩnh hay chính là lượng pha tĩnh phủ lên thành bên trong của kim rỗng.

### **3.4. QUÁ TRÌNH GIẢI HẤP CÁC CHẤT KHỎI MÀNG PHA TĨNH**

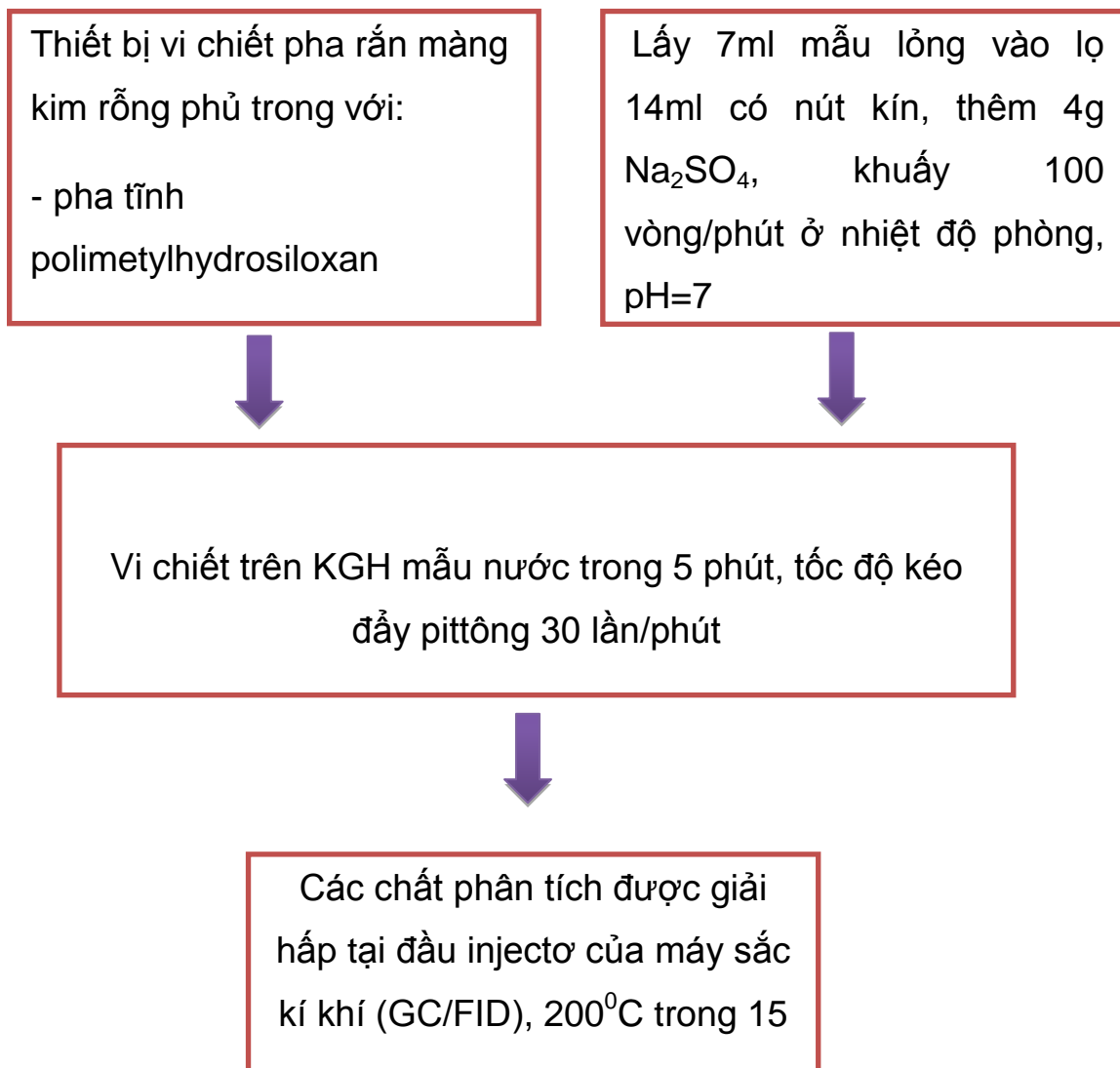
Nguyên tắc của quá trình giải hấp bởi nhiệt ở đây là nhờ vào dòng khí mang nóng tại công bơm mẫu injector của máy sắc kí khí. Đây là quá trình ngược lại của quá trình vi chiết hấp thu các chất lên màng pha tĩnh. Sử dụng kim Halmiton để tạo thiết bị vi chiết màng kim rỗng phủ trong [25, 50, 36] có hai khó khăn: thứ nhất, đường kính của kim nhỏ, dẫn đến lượng pha tĩnh phủ lên thành bên trong của kim bị hạn chế nhiều. Thể tích bơm tiêm quá nhỏ (khoảng 10 $\mu$ l), trong quá trình kéo, đẩy pittông nên lượng mẫu tiếp xúc với màng pha tĩnh ít, khi vi chiết thì lượng mẫu đi qua để tiếp xúc với màng pha tĩnh nhỏ làm kéo dài thời gian phân tích. Thứ hai, kim Hamilton thường có chiều dài từ 4 đến 8cm, khi giải hấp nhiệt tại công bơm mẫu injector, phần trên của kim tiêm thường không được làm đủ nóng hoặc làm nóng không đều, dẫn đến việc giải hấp của các chất khỏi màng pha tĩnh không hoàn toàn, sự giải hấp bị kéo dài là nguyên nhân gây ra sai số.

Trong khi đó, với kim tiêm tự chế tạo trong vi chiết màng kim rỗng có độ dài 30,8mm và đường kính trong đủ lớn 0,28mm. Do đó, khi giải hấp nhiệt, dòng khí mang nóng dễ dàng đi vào kim rỗng và tiếp xúc với màng pha tĩnh làm quá trình giải hấp diễn ra nhanh chóng. Độ dài của kim ngắn làm cho sự gia nhiệt đồng đều trên cả kim và quá trình giải hấp của các chất được diễn ra hoàn toàn hơn.

### **3.5 PHÂN TÍCH CÁC HỢP CHẤT NHÓM BTEX TRONG MẪU NƯỚC**

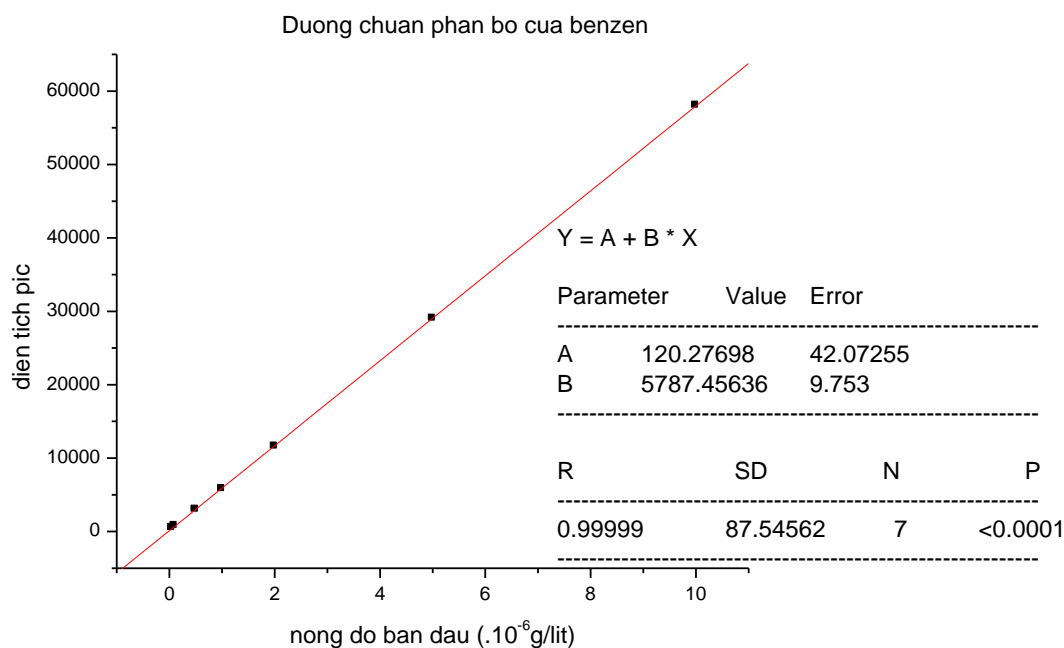
#### **3.5.1 Quy trình phân tích nhóm BTEX trong mẫu nước**

Từ kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến kĩ thuật vi chiết trong KGH mẫu lỏng kết hợp với phương pháp phân tích sắc kí khí GC-FID, chúng tôi đã xây dựng được quy trình để phân tích các chất hidrocarbon thơm nhóm BTEX trong không gian hơi mẫu nước được chỉ ra như hình (3.10) dưới đây:

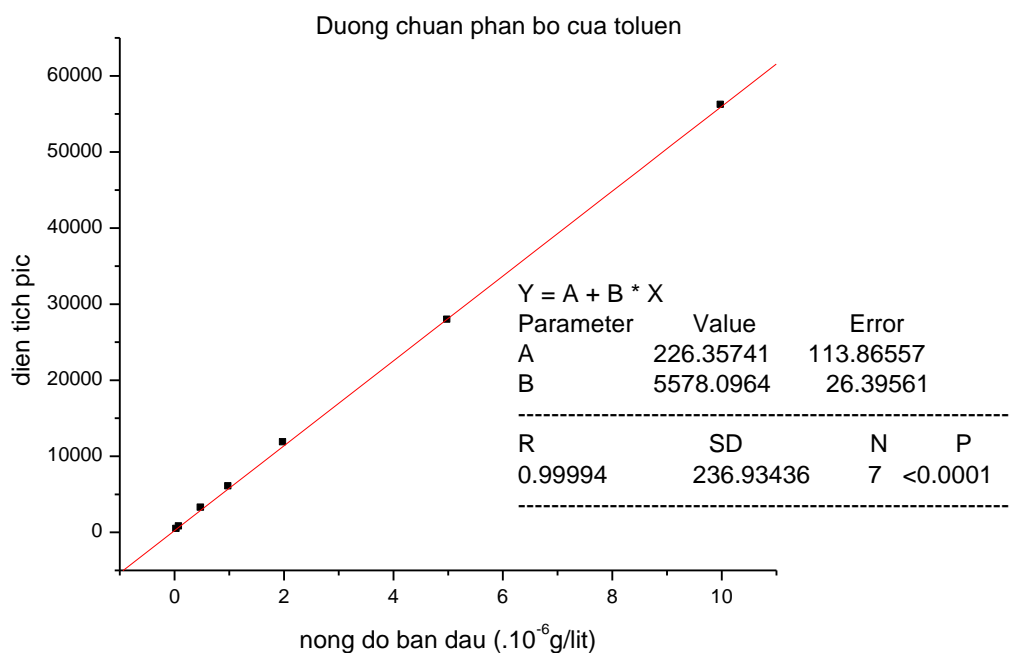


Hình 3.10: Quy trình phân tích các hợp chất nhóm BTEX trong không gian hơi mẫu nước

Với quy trình xây dựng được để phân tích các chất nhóm BTEX trong mẫu nước, kết quả dạng đường chuẩn phân bố được chỉ ra như ở bảng 2.5. Từ các số liệu biểu diễn sự phụ thuộc của diện tích pic theo nồng độ của chất có trong mẫu lỏng, phương trình đường chuẩn phân bố và hệ số hồi quy của từng chất nhóm BTEX được tính toán trên phần mềm Origin 6.0 như sau.



Hình 3.11: Đường chuẩn phân bố của benzen trong mẫu nước



### 3.7. SO SÁNH, ĐÁNH GIÁ CÁC THÔNG SỐ THỐNG KÊ PHÂN TÍCH CỦA KỸ THUẬT CỦA MÌNH VỚI CÁC KỸ THUẬT TÁCH CHẤT KHÁC TRONG SỰ PHÂN TÍCH CÁC CHẤT NHÓM BTEX TRONG MẪU NƯỚC

Theo tác giả Jurdáková H. và các cộng sự đã nghiên cứu phương pháp chiết không dung môi kết hợp với sắc kí khí mao quản (GC/FID) xác định các chất hữu cơ bay hơi nhóm BTEX trong mẫu nước. Theo phương pháp này, một lượng lớn mẫu lỏng (10-250 $\mu$ L) được bơm trực tiếp vào một ống hấp phụ (chứa chất hấp phụ chuẩn Chromosorb P NAW) gắn ngay tại cổng bơm mẫu injector của máy sắc kí khí [27]. Kết quả cho thấy, giới hạn phát hiện LOD

của các chất nhóm BTEX này trong khoảng 0,6 (với benzen) đến 1,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$  (với xilen) và giới hạn định lượng LOQ trong khoảng 2,0-3,6 $\mu\text{g.l}^{-1}$ .

Yazdi Sarafraz và các cộng sự đã sử dụng kỹ thuật tách chất HF-LPME kết hợp với sắc ký khí GC/FID để xác định các chất BTEX trong nước [49]. Theo đó, giới hạn phát hiện LOD của các chất nhóm BTEX nằm trong khoảng 0,005-3 $\mu\text{g.l}^{-1}$ , hệ số biến động RSD trong khoảng 2,02-4,61%.

Pusvaškienė E. và các cộng sự đã nghiên cứu xác định các chất nhóm BTEX trong nước máy bằng kỹ thuật HF-LPME (màng pha tĩnh là polipropylen) kết hợp với sắc ký khí GC/FID []. Kết quả cho thấy, giới hạn phát hiện LOD của các chất nhóm BTEX trong khoảng 0,06-0,16 $\mu\text{g.l}^{-1}$ , hệ số làm giàu trong khoảng 112-260 và hệ số biến động 6,5-11,4% (n=5)

## KẾT LUẬN

Nội dung nghiên cứu thực hiện trong luận văn có ý nghĩa khoa học và thực tiễn nhằm góp phần hoàn thiện kỹ thuật chuẩn bị mẫu mới sử dụng trong phương pháp phân tích sắc ký khí. Trên cơ sở những kết quả đã đạt được, có thể rút ra một số kết luận sau:

1. Đã tự chế tạo được dụng cụ vi chiết pha rắn màng kim rỗng đơn giản, hiệu quả đối với việc phân tích các hợp chất hữu cơ nhóm BTEX
2. Đã xây dựng quy trình phân tích các hợp chất hữu cơ nhóm BTEX theo phương pháp động lực học dựa trên mối quan hệ tuyến tính giữa nồng độ ban đầu của chất phân tích và lượng chất chiết được.
3. Đã áp dụng các quy trình phân tích xây dựng được để phân tích các hidrocarbon thơm nhóm BTEX trong mẫu nước thải thực tế của một số nhà máy và khu công nghiệp trên địa bàn Hà Nội.

Qua thời gian nghiên cứu và kết quả thu được, chúng tôi nhận thấy SPME màng kim rỗng là một kỹ thuật phân tích mới có giới hạn phát hiện thấp (cỡ  $10^{-7}$  mg/ml), đơn giản, dễ thực hiện, không tốn kém dung môi, có thể áp dụng phân tích đối với nhiều đối tượng mẫu. Chúng tôi hy vọng có thể tiếp tục được nghiên cứu sâu hơn về phương pháp để ứng dụng rộng rãi hơn đối với các đối tượng khác trong môi trường cũng như trong các mẫu thực phẩm.

## References

### Tiếng Việt

1. Dương Hồng Anh (2003), “Sử dụng phương pháp sắc ký khí khối phổ để đánh giá tiềm năng hình thành các độc tố hữu cơ nhóm trihalogenmetan trong quá trình khử trùng nước cấp bằng clo tại thành phố Hà Nội”, Luận án tiến sĩ hoá học, ĐH Quốc gia Hà Nội.
2. Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Thị Thanh, Trần Thị Hồng, Nguyễn Quang Trung (2010), “Phân tích hàm lượng BTX (benzen, toluen, xilen) trong không khí khu đô thị bằng phương pháp GC/MS kết hợp giải hấp nhiệt ATD”, *Tạp chí phân tích Hoá, Lý và Sinh học*, tập 15 (số 3), tr.285-289.
3. Nguyễn Thị Vân Hải (2005), “Nghiên cứu phát triển phương pháp phân tích đa siêu vi lượng một số hoá chất bảo vệ thực vật”, Luận án tiến sĩ hoá học, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN.
4. Nguyễn Đức Huệ (2005), “Các phương pháp phân tích hữu cơ”, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 453tr.
5. Quy chuẩn Việt Nam QCVN 01:2009/BYT, “Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống”, CHXHCNVN.
6. Quy chuẩn Việt Nam QCVN 24:2009/BTNMT, “Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp”, CHXHCNVN.

7. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5938: 2005 (xuất bản lần 2), “*Chất lượng không khí- nồng độ tối đa cho phép của một số chất độc hại trong không khí xung quanh*”.
8. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5940: 2005 (xuất bản lần 2), “*Chất lượng không khí- Tiêu chuẩn khí thải công nghiệp đối với một số chất hữu cơ*”.
9. Trịnh Thị Thanh (2003), “*Độc học môi trường và sức khoẻ con người*”, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
10. Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Đức Huệ, Trần Mạnh Trí (2004), “Nghiên cứu chế tạo kim bom mồi dùng trong vi chiết pha rắn để phân tích một số hoá chất Pyrethroid”, *Tạp chí phòng chống sốt rét và các bệnh ký sinh trùng* (số 4), tr.59-65.
11. Phạm Hùng Việt (2005), “*Sắc kí khí cơ sở lí thuyết và khả năng ứng dụng*”, NXB ĐHQG Hà Nội, 264tr.
12. Trần Mạnh Trí (2011), “*Nghiên cứu phát triển phương pháp vi chiết kết hợp với sắc kí khí phân tích hợp chất hữu cơ bay hơi*”, Luận án tiến sĩ hóa học, ĐHQGHN

### **Tiếng Anh**

13. Berg Fohn R. (1997), “*Method and device for solid phase microextraction*”, *United States Patent 6164144*.
14. Boutou S., Chatonnet P., (2007), “Rapid headspace solid-phase microextraction/gas chromatographic/mass spectrometric assay for the quantitative determination of some of the main odorants causing off-flavours in wine”, *Journal of Chromatography A*, 1141, pp.1-9.
15. Chai M., Arthur L. C., Pawliszyn., Belardi P. R., and Pratt F. K., (1993), “Determination of volatile chlorinated hydrocarbons in air and water with solid-phase microextraction”, *Analyst*, 118, 1501-1505.
16. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (1985), 65th, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.*
17. Demeestere K., Dewulf J., Witte D. B., Herman, Langenhove V. H., (2007), “Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices”, *Journal of Chromatography A*, 1153, 130-144.
18. Elke K., Jermann E., Begerow J., Dunemann L., (1998), “Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in indoor air at environmental levels using diffusive samples in combination with headspace solid-phase microextraction and high-resolution gas chromatography-flame ionization detection”, *Journal of Chromatography A*, 826, pp.191-200.
19. Flórez M. C. J., Fernández S. L. M., Fernández M. E., J.E.Sánchez Uría, A.Sanz-Medel (2004), “Static headspace versus head space solid-phase microextraction (HS-SPME) for the determination of volatile organochlorine compounds in landfill leachates by gas chromatography”, *Talanta*, 63, pp. 809-814.
20. Fu H., Guan J., and Bao J. J., (2006), “A Hollow Fiber Solvent Microextraction Approach to Measure Drug- Protein Binding”, *The Japan Society for Analytical Chemistry*, vol-22, p.1565-1569.
21. Gomes B. R., Nogueira R., Oliveira M. J., Peixoto J., Brito G. A., (2009), “Determination of total and available fractions of PAHs by SPME in oily wastewaters: overcoming interference from NAPL and NOM”, *Environ Sci Pollut Res*, 16, pp.671-678.
22. Harris C. Daniel (2003), “*Quantitative chemical analysis*”, W. H. Freeman and Co., 744 pages.
23. HRIVNÁK Jan, Eva KRÁL’OVIČOVÁ, Peter TÖLGYESSY and Ján ILAVSKY(2009), “Analysis of Unmetabolized VOCs in Urine by Headspace Solid-Phase Microcolumn Extraction”, *J. Occup Health*, 51, pp.173-176.

24. Jage D. S. L. and Andrews J. R. A., (2001), "Preliminary studies of a fast screening method for cocaine and cocaine metabolites in urine using hollow fibre membrane solvent microextraction (HFMSME)", *Anlyst*, 126, pp.1298-1303.
25. Jakubowska N., Zygmunt B., Polkowska Z., Zabiegala B., Namiesnik J. (2009), "Sample preparation for gas chromatographic determination of halogenated volatile organic compounds in environmental and biological samples", *J. Chromatogr A*, 1216, pp.422-41.
26. JUNG M. D. AND SUSAN E. EBELER (2003), "Headspace Solid-Phase Microextraction Method for the Study of the Volatility of Selected Flavor Compounds", *J. Agric. Food Chem*, 51, pp.200-205.
27. Jurdáková H., Kraus A., Lorenz W., Kubinec R., Krkošová Z., Blaško J., Ostrovský I., Soják L., Pacáková V., (2005), "Determination of gasoline and BTEX in water samples by gas chromatography with direct aqueous injection", *J. Petroleum & Coal*, ISSN 1337-7027, 47, (3), pp.49-53.
28. Jui Ai, (1997), "Headspace solid phase microextraction. Dynamics and quantitative analysis before reaching a partition equilibrium", *Analytical Chemistry*, Vol. 69, No. 16, pp.3260-3266.
29. Kataoka Hiroyuki (2005), "Recent Advances in Solid-Phase Microextraction and Related Techniques for Pharmaceutical and Biomedical Analysis", *School of Pharmacy, Shujitsu University, Nishigawara, Okayama* 703-8516, p.65-84.
30. Kataoka Hiroyuki (2010), "Recent developments and applications of microextraction techniques in drug analysis", *Anal Bioanal Chem*, 396, pp.339-364.
31. Ketola A.R., Kotiaho T., Cisper E.M., Allen M.T. (2002) "Environmental application of membrane introduction mass spectrometry", *Journal of mass spectrometry*, (37), pp.457-476.
32. Louch D. Motlagl S. Pawliszyn J. (1992) "Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fiber", *Anal. Chem.*, 84, (No10), 1187-1199.
33. Meier C. Peter, Richard E. Zünd (2000), "Statistical methods in analytical chemistry", (153), *John Wiley and Sons*, 424 pages.
34. Moxom Jeremy, Peter T. A. R., William B. W., and Ramsey M. J. (2003), "Analysis of volatile organic compounds in air with a micro ion trap mass analyzer", *Anal. Chem.*, (15), pp.3739-3743.
35. Musteata Marcel Florin, Pawliszyn Janusz (2006), "Determination of free Concentration of Paclitaxel in Liposome Formulations", *J. Pharm Pharmaceut Sci.*, Vol-9, (2): 231-237.
36. Ouyang G., Chen Y., Selkova L., Pawliszyn J., (2005), "Calibration of solid-phase microextraction for quantitative analysis by gas chromatography", *Journal of chromatography A*, 1097, pp.9-16.
37. Park G.Y., Kim K. S., Choi K., Son H. B., Park S. J., and Kang K. H., (2009), "Analysis of Chemical Warfare Agents in Water Using Single-Drop Microextraction", *Bull. Korean Chem. Soc*, vol-30, (1), pp.49-52.
38. Pawliszyn Janusz (1997), "Solid phase microextraction", *Inc., New York*, vol-2, (4), ISSN 1430-4171.
39. Pfannkoch E., Whitecavage J., (2000), "Comparison of the sensitivity of static headspace GC, Solid phase microextraction and direct thermal extraction for the analysis of volatiles in solid matrices", *Global analytical solution*, (6), pp.1-10.
40. Pusvaškienė E., Spirova N., Prichodko A., Vičkačkaitė V., (2010), "Hollow fiber liquid phase microextraction of volatile aromatic hydrocarbons", *Chemija*, Vol-21, (1), p.48-53.

41. Rasmussen E. K., Bjergaard P. S., (2004), "Developments in hollow fibre-based, *liquid-phase microextraction*", *Trends analytical Chemistry*, Vol-23, (1), p.1-10.
42. Rouessac F., Rouessas A., (2007) "Chemical analysis: Modern instrumentation methods and technique", *John Wiley and Sons*, 574 pages.
43. Shahtaheri J. S., Heidari R. H., Golbabaei F., Alimohammadi A., Froshani R. A., (2006), "Solid phase microextraction for trace analysis of urinary benzene in environmental monitoring", *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, vol-3, (3), pp.169-176.
44. Sobhanzadeh E., Bakar A.K.N., Abas R.M., Nemati K., (2009), "Sample preparation methods for pesticides analysis in food matrices and *environmental* samples by chromatography-based techniques", *Journal of Fundamental Sciences*, Vol-5, (2), pp.106-128.
45. Soh C.S., and Abdullah P.M., (2005), "Applicability of Direct Extraction of Solid Phase Micro-Extraction to the Determination of 54 Volatile Organic *Compounds* in Drinking Water", *Malaysian, Journal of Chemistry*, vol-7, (1), pp.19-25.
46. Thurman E.M., Mills M.S. (1998) "*Solid-Phase Extraction*" John Willey & Sons, Inc, New York.
47. Vas György, Vékey Károly (2004), "Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis", *Journal of Mass Spectrometry*, 39, pp.233-254.
48. Yang Jyisy and Tsai Fang-Pei (2001), "Developments of a solid-phase *microextraction*/ reflection-absorption infrared spectroscopic method for the detection of chlorinated aromatic amines in aqueous solutions", *the Japan Society for analytical chemistry, Ana. Sci.*, vol-17, pp.751-756.
49. Yazdi S.A., Amiri H.A., Es'haghi Z., (2008), "BTEX determination in water matrices using HF-LPME with gas chromatography flame ionization detector", *ScienceDirect, Chemosphere*, 71, pp.671-676.
50. Yu C., Liu Q., Lan L., Hu B. (2008), "Comparison of dual solvent-stir bars microextraction and U-shaped hollow fiber-liquid phase microextraction for the analysis of Sudan dyes in food samples by high-performance liquid chromatography-ultraviolet/massspectrometry", *Journal of Chromatography A*, 1188, pp.124-132
51. Zadora S.M., Grochowalski A., (2008), "Using a membrane technique (SPM) for high fast food sample preparation in the determination of chlorinated persistent *organic* pollutants by a GC/ECD method", *Food Che.*, 111, pp.230-235.
52. Zhao WWennan (2008), "*Solid phase microextraction in aqueous sample analysis*", Waterloo, Ontario, Canada.
53. Zoccolillo L., Amendola L., Cafaro C., Insogna S. (2005), "Improved analysis of volatile hallogenated hydrocarbons in water by pure and trap with gas chromatography and mass spectrometric detection", *Journal of chromatography A*, 1077, pp.181-187.