

PHÂN TÍCH LƯỢNG VẾT MỘT SỐ PHỤ GIA OXY HOÁ XĂNG TRONG MẪU NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÍ KHÍ KHỐI PHỔ SỬ DỤNG KỸ THUẬT BƠM MẪU NƯỚC TRỰC TIẾP

Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt, Từ Vọng Nghi

Khoa Hoá học, Trường ĐH KHTN, ĐHQG HN

Torsten Schmidt, Michael Berg

Viện Khoa học Công nghệ Môi trường Liên bang Thụy sỹ (EAWAG)

1. MỞ ĐẦU

Từ đầu thập kỷ 80, một số hợp chất chứa oxy chủ yếu dưới dạng ete, rượu được sử dụng như những phụ gia oxy hoá thêm vào xăng để nâng cao chỉ số octan thay cho tetraetyl chì, đồng thời tăng khả năng đốt cháy nhiên liệu triệt để. Với mức độ gia tăng lượng xăng sử dụng cho giao thông, lượng phụ gia này thải ra môi trường nước, không khí là đáng kể. Một số phụ gia oxy hoá điển hình như MTBE, ETBE luôn chiếm hàng thứ 2 -7 về nồng độ trong môi trường nước và không khí khi so sánh với các chất hữu cơ khác. Điều đáng lo ngại cho môi trường và sức khoẻ con người là một số phụ gia oxy hoá xăng có tính bền vững cao trong môi trường và có khả năng gây ung thư. Tại Mỹ, Nhật bản và các nước châu Âu, hiện nay có những đề tài quan trắc đánh giá ô nhiễm của những phụ gia oxy hoá xăng ở phạm vi rộng. Tại Việt Nam hiện nay, xăng không chì mới được đưa vào sử dụng, việc phát triển các phương pháp phân tích lượng vết các phụ gia oxy hoá xăng trong mẫu môi trường như nước, không khí là cần thiết, góp phần kiểm soát sự phát thải của các chất này vào môi trường ở Việt Nam trong tương lai.

Quy trình phổ biến tại các phòng thí nghiệm nước ngoài để phân tích phụ gia oxy hoá xăng trong nước là phương pháp sắc ký khí khối phổ sử dụng kỹ thuật sục khí - bẫy lại (GC/MS- purge and trap technique) cho phép xác định các hợp chất này ở nồng độ cỡ ppb, thậm chí phần mười ppb (1,2). Sắc ký khối phổ là phương tiện phân tích có tại nhiều phòng thí nghiệm hiện đại tại Việt Nam, tuy nhiên thiết bị sục khí- bẫy lại phục vụ việc tách chiết mẫu là một thiết bị rất đắt tiền và hoạt động phức tạp. Những kỹ thuật đơn giản, có tiềm năng thay thế để tách chiết mẫu là kỹ thuật bơm mẫu nước trực tiếp và kỹ thuật vi chiết pha rắn, có khả năng sử dụng tại Việt Nam. Bài báo này sẽ trình bày kết quả kỹ thuật bơm mẫu nước trực tiếp kết hợp với sắc ký khí khối phổ để phân tích một số phụ gia oxy hoá xăng trong nước như MTBE, ETBE, TAME và TBA một sản phẩm phân huỷ của MTBE trong môi trường.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất thiết bị

- Thiết bị sắc ký khí khối phổ GC -MD 8000 (Fisons) có cổng bơm mẫu trực tiếp.
- Đoạn cột silica dài 0.5 m, đường kính trong 0.53 mm, đường kính ngoài 0.66 mm, được thụ động hoá bằng OV-1701-04 (Hãng BGB), dùng làm tiền cột.
- Cột tách sắc ký chính: cột mao quản Stabilwax® dài 60m đường kính trong 0.25mm, pha tĩnh Carbowax® (PolyEtylenGlycol), độ dày lớp phim pha tĩnh 1 µm (Hãng RESTEK).
- Khí mang Heli.
- Các chất chuẩn: Metyl tert-butyl ete (MTBE), Etyl tert-butyl ete (ETBE), tert-Amyl metyl ete (TAME), tert-Butyl ancol (TBA) tinh khiết phân tích 99% (hãng Fluka).
- Metanol tinh khiết phân tích (hãng Scharlau).

2.2. Lấy mẫu thực tế

Khi lấy mẫu nước ngầm cần bơm hút nước ngầm cho tới khi các thông số đặc trưng như độ dẫn, nhiệt độ không đổi mới bắt đầu lấy mẫu. Tráng chai thuỷ tinh lấy mẫu vài lần, sau đó cho nước chảy từ từ vào chai tới khi đầy tràn, vặn nút đóng chai lấy mẫu, không được để còn bóng khí trong bình lấy mẫu. Khi lấy mẫu nước mặt cần nhúng chai lấy mẫu chìm dưới mặt nước, lấy mẫu và vặn chặt nút chai sao cho không còn bóng khí trong chai. Mẫu sau khi lấy được giữ lạnh ở nhiệt độ 4°C.

2.3. Qui trình phân tích

Pha chất chuẩn:

Các dung dịch chất chuẩn đơn trong metanol được chuẩn bị từ 100 µl từng chất chuẩn gốc pha loãng vào 25 ml metanol, các dung dịch chuẩn đơn này cần được bảo quản tại 4°C và phải thay mới hàng tháng. Hỗn hợp các chất chuẩn (MTBE, ETBE, TBA, TAME) có nồng độ 16ppmv trong metanol được pha từ các dung dịch chuẩn đơn nói trên bằng cách thêm 100 µl tất cả các dung dịch chuẩn đơn vào bình định mức 25 ml rồi pha loãng bằng metanol. Hỗn hợp chuẩn 16ppmv này cần được bảo quản tại 4°C và phải thay mới hàng tuần.

Dung dịch chuẩn sử dụng lập đường chuẩn khi phân tích sẽ được pha loãng từ hỗn hợp chuẩn 16ppmv nói trên bằng nước cất. Đường chuẩn được lập với 6 mức nồng độ của các chất chuẩn.

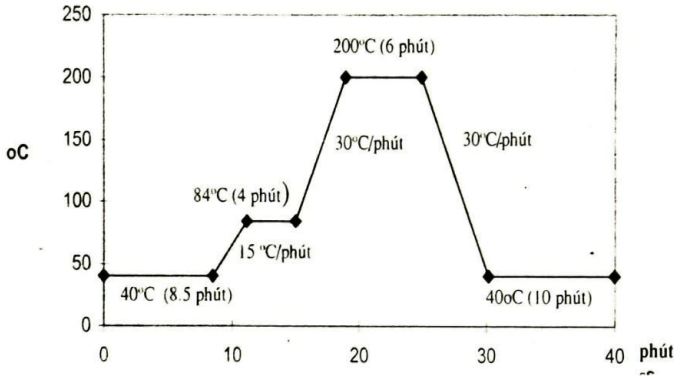
Xử lí và bơm mẫu:

Mẫu nước không cần qua khâu xử lí được bơm thẳng vào cột sắc kí qua cổng bơm trực tiếp. Mẫu trắng được chuẩn bị từ nước cất. Cứ sau 3-4 mẫu cần phân tích 1 mẫu trắng. Trong trường hợp sau khi phân tích thô, thấy nồng độ cần phân tích lớn hơn 200 ppbv, cần phải pha loãng mẫu bằng nước cất. Thể tích mẫu bơm từ 1 tới 10 µl.

Chương trình nhiệt độ cho sắc kí khí và các mảnh ion quan sát trong khối phổ:

Bảng 1. Các mảnh ion để định tính và định lượng chất cần phân tích bằng detector khối phổ

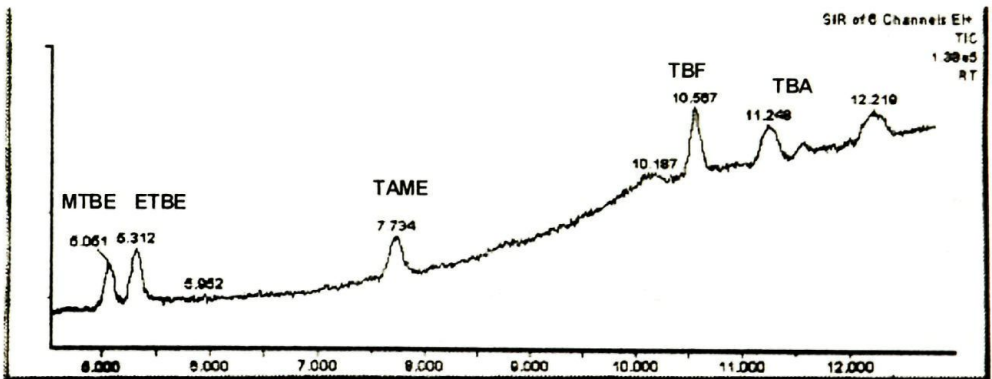
Hợp chất	Mảnh ion định lượng	Mảnh ion so sánh
MTBE	73	57; 41
ETBE	59	87; 57
TBA	59	57; 41
TAME	73	87; 55



Hình 1. Chương trình nhiệt độ cho cột sắc kí

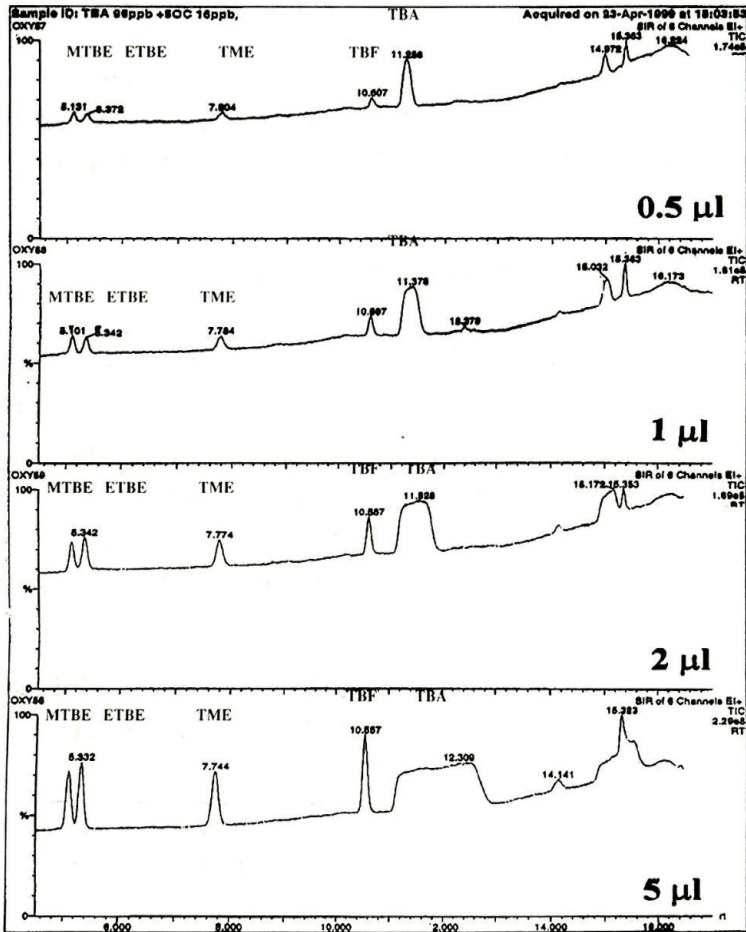
3. KẾT QUẢ

3.1 Lựa chọn thể tích bơm mẫu



Hình 2. Sắc đồ ion tổng của hỗn hợp các cấu tử ở nồng độ 16ppbv trong nước

Sau khi bơm dung dịch các chất chuẩn đơn trong nước ở nồng độ 16ppbv đã xác định được thời gian lưu của các cấu tử MTBE, ETBE, TBA và TAME tương ứng là 5,1 phút, 5,3 phút, 11,3 phút và 7,7 phút. Tín hiệu của nước ra ở khoảng thời gian lưu 16 phút.



Hình 3. Ảnh hưởng của thể tích bơm mẫu tới tín hiệu của MTBE, ETBE, TAME, TBA

Để tăng độ nhạy của phương pháp, có thể tăng thể tích bơm mẫu tới một giá trị cho phép, kết quả thay đổi thể tích bơm mẫu 0,5, 1, 2, 5, 10 µl với các hỗn hợp chuẩn có nồng độ các cấu tử quan tâm là 16ppbv cho thấy khi tăng thể tích bơm mẫu, pic tín hiệu của MTBE, ETBE, TAME có

diện tích tăng lên và sắc nét, tuy nhiên với thể tích bơm mẫu lớn hơn 1 μ l thì tín hiệu của TBA bị doãng rộng không có khả năng định lượng. Điều này có thể lí giải dựa trên tương tác của pha tĩnh PEG rất phân cực với TBA là chất phân cực nhất trong những cấu tử cần phân tích. Do pha tĩnh phân cực PEG có ái lực cao với TBA và độ dày lớp phim pha tĩnh lớn, khi tăng thể tích bơm mẫu tức là tăng lượng TBA vào cột sắc kí sẽ dẫn tới doãng rộng tín hiệu của TBA. Như vậy khi phân tích TBA thể tích bơm mẫu cực đại là 1 μ l, đối với các cấu tử khác như MTBE và ETBE có thể dùng thể tích bơm mẫu 5 hoặc 10 μ l trong trường hợp nồng độ của chúng trong mẫu ở cỡ ppbv.

3.2. Đánh giá phương pháp phân tích

Để đánh giá giới hạn phát hiện (MDL), hiệu suất thu hồi và độ lệch chuẩn của phương pháp phân tích cho các cấu tử MTBE, ETBE, TAME, 7 mẫu chuẩn lập có nồng độ từng cấu tử 1,6ppbv được phân tích với thể tích bơm mẫu 10 μ l. Riêng đối với TBA, 7 mẫu chuẩn lập có nồng độ 2,4 ppbv được phân tích với thể tích bơm mẫu 1 μ l. Giới hạn phát hiện được qui ước là 3 lần giá trị độ lệch chuẩn tuyệt đối. Các kết quả được trình bày trong bảng sau:

Bảng 2. Hiệu suất thu hồi, độ lệch chuẩn tương đối và giới hạn phát hiện của phương pháp đối với MTBE, ETBE, TBA, TAME

Hợp chất	Hiệu suất thu hồi (%)	Độ lệch chuẩn tương đối (%) (n=7)	Giới hạn phát hiện (ppbv)
MTBE	94	12	0,2
ETBE	100	8	0,1
TBA	93	8	0,5
TAME	97	3	0,1

Ghi chú: qui đổi đơn vị 1ppbv MTBE, ETBE, TBA, TAME

tương ứng với 0,7405 μ g/L, 0,7519 μ g/L, 0,7703 μ g/L và 0,7887 μ g/L

4. KẾT LUẬN

Kĩ thuật bơm mẫu nước trực tiếp kết hợp với sắc kí khí khối phổ (DAI-OC-GC/MS) được nghiên cứu để phân tích lượng vết một số hợp chất alkyl ete thường được sử dụng làm phụ gia xăng trong mẫu nước. Để có thể sử dụng kĩ thuật bơm mẫu nước trực tiếp, cần sử dụng cột tách sắc kí với pha tĩnh rất phân cực, lớp phim pha tĩnh dày và nối thêm một đoạn tiền cột khoảng 0,5 m (trước cột tách sắc kí) để tránh gây các chất bẩn trong mẫu chưa xử lí đi vào cột tách. Với các cấu tử có độ phân cực cao như tert-Butyl ancol, thể tích bơm mẫu giới hạn là 1 μ l, với các ete khác có thể tăng thể tích bơm mẫu tới 10 μ l khi mẫu có nồng độ rất nhỏ. Giới hạn phát hiện của phương pháp được xác định cho Metyl tert-butyl ete, Etyl tert-butyl ete, tert-Amyl ete, tert-Butyl ancol là 0,1 đến 0,5ppbv với độ lệch chuẩn tương đối từ 3-12%. Giới hạn phát hiện này là phù hợp đối với các mẫu kiểm soát ô nhiễm môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ASTM D5441-93 (1993) "Analysis of MTBE in gasoline by Gas Chromatography"
2. R.B. Gaines, E.B.Ledford, Jr., J.D. Stuart. (1998) "Analysis of water samples for trace levels of Oxygenate and Aromatic compounds using Headspace Solid-Phase Microextraction and comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography" J. Microcolumn Separation, 10(7) 597-604