

XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI CÁC CHẤT CHỈ THỊ TRONG GIẤY PHÁT HIỆN CHẤT ĐỘC QUÂN SỰ BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG

Đến tòa soạn 06 – 7 - 2015

Nguyễn Trung Dũng

Khoa Hóa Lý Kỹ thuật- Học viện Kỹ thuật Quân sự
236 - Hoàng Quốc Việt – Bắc Từ Liêm - Hà Nội

Lại Văn Cương, Nguyễn Khánh Hưng

Viện Hóa học – Môi trường Quân sự, Bộ Quốc phòng
282-Lạc Long Quân- Tây Hồ- Hà Nội

SUMMARY

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF INDICATORS IN PAPER MILITARY AGENT DETECTION BY SPECTROPHOTOMETRY

The simplest method, rapid, sensitive and accurate has been developed to determine the indicators (red E, acid-base EDA and yellow A2) in paper military agent detection by spectrophotometry. The optimal solvent for the determination were: chloroform, chloroform in 5% ethanolamine and dimethylformamide in 0.5% Na₂CO₃ with molar absorptivities of $5.40 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 556 nm, $1.28 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 664 nm and $3.11 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 394nm for red E, acid-base EDA and yellow A2, respectively. Beer's law was obeyed in the concentration range of $2 \cdot 10^{-6}$ - $3 \cdot 10^{-5}$, 10^{-6} - 10^{-5} and $5 \cdot 10^{-6}$ - $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ (correlation coefficients ≥ 0.9991) with limit of detection (LOD) and the limit of quantitation (LOQ) of 0.28 and 0.92 ppm, 0.15 and 0.50 ppm and 0.44 and 1.5 ppm for yellow A2, red E, acid-base EDA, respectively. The method was applied to quantify the indicators in the form of paper military agent detection CALID-3(Czech Republic) and homemade.

Keywords: Paper military agent detection, 3 way detector paper, spectrophotometry.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, khả năng sử dụng chất độc hóa học trong các cuộc chiến tranh, xung đột và các vụ khủng bố vẫn có thể xảy ra. Để phát hiện nhanh chất độc hóa học, các nước trên thế giới đã tìm nhiều giải pháp như sử dụng

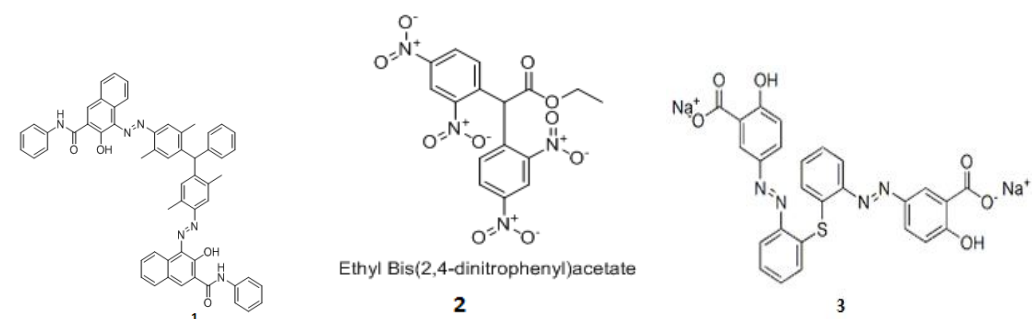
giấy chỉ thị phát hiện nhanh chất độc, ống trình độc và các thiết bị hoá lý... [1]. Kỹ thuật phổ thông, đơn giản và trực quan nhất là sử dụng giấy chỉ thị chất độc. Giấy chỉ thị chất độc có cấu tạo đơn giản, gọn nhẹ, dễ sử dụng. Mẫu giấy chỉ thị chất độc được

được sử dụng phổ biến nhất trên thế giới như CALID-3 (Séc), M8 (Mỹ), KXX – 2 (Nga), MK-II (Anh), T298 (Đài Loan),... là giấy chỉ thị chất độc ba màu dùng để phát hiện chất độc dạng lỏng nhóm V, G và H [2].

Nguyên lý phát hiện chất độc của giấy chỉ thị ba màu là sự hòa tan có chọn lọc giữa các hạt thuốc thử trong giấy với chất độc. Khi chất độc thấm lên bề mặt giấy nó sẽ hòa tan thuốc thử trong giấy và cho màu đặc trưng cho chất độc hay nhóm chất độc đó. Chất chỉ thị được sử dụng trong giấy chỉ thị bao gồm chỉ thị màu đỏ E để phát hiện chất độc nhóm H, chỉ thị vàng A2 để phát hiện chất độc nhóm G và chất chỉ thị axit bazơ EDA để phát hiện chất độc nhóm V (chất độc nhóm V có tính bazơ, pKa của

Vx vào khoảng 8-9) [3-5]. Chất độc nhóm H tương tác với chỉ thị đỏ E cho giấy chỉ thị chuyển màu đỏ, nhóm G tương tác với chỉ thị vàng A2 chuyển màu vàng, nhóm V tương tác với chỉ thị vàng A2 và chỉ thị axit bazơ EDA sẽ cho màu xanh lá cây.

Trong [6] đã công bố các kết quả nghiên cứu về quy trình chế tạo mẫu giấy chỉ thị chất độc, đánh giá một số tính chất giấy chỉ thị và khả năng phát hiện chất độc của giấy. Trong công trình này, chúng tôi công bố tiếp các kết quả nghiên cứu về xác định đồng thời các chất chỉ thị trong giấy CALID-3 và tự chế tạo bằng phương pháp trắc quang làm cơ sở quan trọng cho việc định hướng chế tạo giấy chỉ thị ở trong nước.



Hình 1: Cấu trúc hóa học của chỉ thị đỏ E(1), axit bazơ EDA(2) và vàng A2 (3)

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các loại hóa chất sử dụng đều thuộc loại tinh khiết phân tích.

Chất chỉ thị axit bazơ EDA: Ethyl Bis(2,4-dinitrophenyl)acetate, độ tinh khiết $\geq 98,5\%$ được cung cấp từ hãng TCI (Nhật). Chất chỉ thị màu đỏ E: 4,4'-[(phenylmethylene)bis[(2,5-dimethyl-4,1-phenylene)azo]]bis[3-hydroxy-N-phenylnaphthalen-2-carboxamid], chất chỉ thị màu vàng A2: disodium 5,5'-[thiobis(phenyleneazo)] disalicylat, độ tinh khiết $\geq 98,5\%$ được cung cấp từ hãng Anachemia (Canada). Dung môi: acetonitril,

chloroform, methanol, dimethylformamid, ethanolamin... được cung cấp bởi hãng Merck (Đức). Na_2CO_3 , NaOH, Alum có độ tinh khiết $> 98,5\%$, được cung cấp bởi hãng Xilong (Trung Quốc). Nước cất 2 lần thu được từ hệ thống cất nước Halminton (Anh). Mẫu giấy chỉ thị chất độc quân sự dạng lỏng CALID-3 (Cộng hòa Séc).

2.2. Thiết bị

Máy quang phổ UV-VIS JASCO V-530 (Nhật). Dải quét từ 190-1100nm, cuvet thạch anh có bề dày 1cm. Cân phân tích điện tử Ohaus PA214 (Trung Quốc), độ chính xác 10^{-4} g.

2.3. Chuẩn bị mẫu và xây dựng đường chuẩn

2.3.1. Dung dịch chuẩn gốc và trung gian

Các dung dịch gốc của các chất chỉ thị đỏ E; EDA và A2 (10^{-4} mol/l) được chuẩn bị bằng các dung môi tương ứng trong bình định mức 250ml. Các dung dịch nghiên cứu có nồng độ nhỏ hơn được pha loãng từ dung dịch gốc.

Lấy một lượng xác định dung dịch gốc vào các bình định mức 25 ml, ta có dãy dung dịch chất chuẩn có nồng độ khác nhau, thêm vào một lượng xác định các chất gây cản dưới ngưỡng gây ảnh hưởng, định mức bằng dung môi thích hợp đến vạch. Dung dịch so sánh cũng được chuẩn bị tương tự như trên với điều kiện không thêm dung dịch chuẩn. Sau đó tiến hành đo độ hấp thụ quang của các dung dịch nghiên cứu tại bước sóng tối ưu. Đường chuẩn được thiết lập cho từng đối tượng nghiên cứu.

2.3.2. Xử lý mẫu phân tích

Lấy ngẫu nhiên 05 mẫu giấy chỉ thị, cắt nhỏ thành từng miếng 1mmx1mm, trộn đều, cân mỗi mẫu khoảng 0,25g. Sử dụng các dung môi acetonitril, chloroform, methanol, dimethylformamid, ethanolamin... để khảo sát khả năng hòa tan các chất chỉ thị. Hệ dung môi tối ưu được lựa chọn là chloroform để chiết chỉ thị đỏ E và EDA, dimethylformamid để chiết chỉ thị vàng A2. Quá trình chiết được tiến hành như sau: sử dụng dung môi tối ưu chiết từ 5-6 lần, mỗi lần từ 15-20ml đến khi không còn màu tách ra từ giấy chỉ thị. Chuyển các phần đã chiết vào bình định mức, pha loãng bằng dung môi đến vạch định mức và đem đo độ hấp thụ quang của các dung dịch nghiên cứu tại bước sóng tối ưu.

2.4. Phân tích thống kê

Kết quả tính toán giới hạn phát hiện (LOD) và định lượng (LOQ) của phương pháp được tính theo $3 \cdot \frac{SD}{b}$ và $10 \cdot \frac{SD}{b}$ tương ứng, độ lệch chuẩn tương đối (RSD(%)) = $\frac{SD}{\bar{x}} \cdot 100$. Ở đây SD là độ lệch chuẩn, $\bar{x}$ là giá trị trung bình của các kết quả đo được. Tính toán và xử lý số liệu bằng chương trình Origin 6.0.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

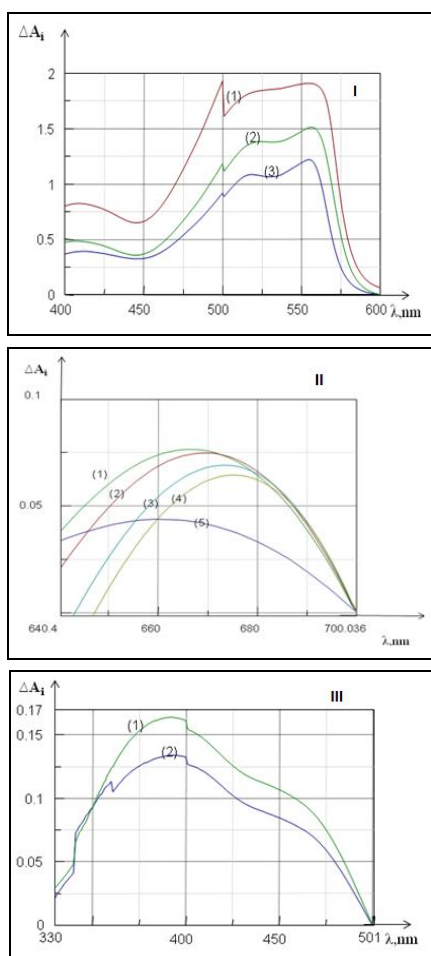
3.1. Khảo sát dung môi tối ưu và phổ hấp thụ electron của các chất chỉ thị

Tiến hành khảo sát khả năng hòa tan các chất chỉ thị bằng các dung môi không phân cực và phân cực: chloroform, dichlometan, benzen, aceton, ethylacetat, dimethylformamid, acetonitril... Sau đó, đo phổ hấp thụ electron của chất chỉ thị đỏ E, axit-bazơ EDA và vàng A₂ trong các dung môi khác nhau. Kết quả cho thấy các dung môi tối ưu được lựa chọn cho các chất chỉ thị đỏ E, axit-bazơ EDA và vàng A₂ là chloroform, chloroform trong ethanolamin 5% và dimethylformamid trong Na₂CO₃ 0,5% tương ứng.

Phổ hấp thụ electron của các chất chỉ thị đỏ E, axit-bazơ EDA, vàng A₂ và các điều kiện tối ưu được thể hiện trên hình 2 và bảng 1:

Bảng 1: Các điều kiện tối ưu phổ hấp thụ electron của các chất chỉ thị

Điều kiện tối ưu	Vàng A ₂	Chỉ thị đỏ E	Xanh EDA
Dung môi	Dimethylformamid trong Na ₂ CO ₃ 0,5%	Chloroform	Chloroform trong ethanolamin 5%
$\lambda_{tối ưu}$ (nm)	394	556	664



Hình 2: Phổ hấp thụ electron của chỉ thị đỏ E (I) trong các dung môi: (1) – Chloroform, (2) – Dichloromethan, (3) – Benzen; EDA (II) trong các dung môi: (1)- Chloroform, (2)- Dichloromethan, (3)-Aceton, (4)- Acetonitril và (5)-Methanol với 5% ethanolamin; vàng A₂ (III) trong các dung môi: (1) - Dimetylformamid, (2)- Aceton với Na₂CO₃ 0,5%.

Bảng 2: Ảnh hưởng của chất gây cản đến độ hấp thụ quang của chất chỉ thị vàng A₂, đỏ E và EDA.

	Nồng độ								
Vàng A ₂	1.10 ⁻⁵								
Alum	0	1.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁵
λ _{tối ưu} (nm)	394	394	394	394	394	394	394	394	394
A _{max}	0,3268	0,3284	0,3278	0,3295	0,3312	0,3319	0,3417	0,3476	0,3534
Sai số (%)		0,49	0,3	0,83	1,34	1,56	4,45	6,36	8,13

Từ bảng 1 cho thấy, khoảng cách giữa các λ_{tối ưu} đều lớn hơn 2 lần nửa bán chiều rộng của vân phổ (80-100nm), tại λ_{tối ưu} phổ hấp thụ electron của 3 chất chỉ thị không chồng lấn lên nhau. Như vậy, có thể tiến hành định lượng từng chất phân tích mà không có sự cản trở lẫn nhau giữa các chất chỉ thị. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn dung môi chiết và các bước sóng này cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của chất gây cản

Để nghiên cứu ảnh hưởng các chất gây cản trong quá trình phân tích chất chỉ thị trong mẫu giấy CALID-3, chuẩn bị dung dịch chuẩn chất chỉ thị 10⁻⁵M sau đó thêm các chất gây cản từ 10⁻⁵ – 8.10⁻⁵M vào dung dịch chất chỉ thị, tiến hành đo độ hấp thụ quang. Kết quả nghiên cứu được đưa ra ở bảng 2. Từ bảng 2, trong khoảng nồng độ đã khảo sát, alum có thể ảnh hưởng đến kết quả phân tích chất chỉ thị vàng A₂ bắt đầu từ nồng độ 7.10⁻⁵M với sai số là 6,36%. Đối với chất chỉ thị đỏ E trong dung môi chloroform khi có mặt các chất Rosin và chất chỉ thị EDA không gây cản trở đối với phép xác định. Ngược lại, sự có mặt của chỉ thị đỏ E và Rosin bắt đầu gây cản phép phân tích chỉ thị EDA từ nồng độ 7.10⁻⁵M tương ứng với sai số là 8,29%.

(Tiếp theo bảng 2)

	Nồng độ								
Đồ E	1.10 ⁻⁵								
EDA	0	1.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁵
Rosin	0	1.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁵
$\lambda_{tối ưu}$ (nm)	556	556	556	556	556	556	556	556	556
A_{max}	0,5645	0,5628	0,5619	0,5637	0,5715	0,5735	0,5763	0,5722	0,5781
Sai số (%)		0,3	0,46	0,14	1,24	1,59	2,09	1,36	2,4

	Nồng độ								
EDA	1.10 ⁻⁵								
Đồ E	0	1.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁵
Rosin	0	1.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁵
$\lambda_{tối ưu}$ (nm)	664	664	664	664	664	664	664	664	664
A_{max}	0,1675	0,1683	0,1692	0,1705	0,1718	0,1736	0,1721	0,1814	0,1825
Sai số (%)		0,47	1,01	1,79	2,56	2,74	3,64	8,29	8,95

3.3. Đánh giá phương pháp phân tích

Kết quả khảo sát khoảng tuyến tính, phương trình đường chuẩn, giới hạn phát

hiện (LOQ) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp và các thông số liên quan được thể hiện ở bảng 3:

Bảng 3: Phương trình đường chuẩn và các tham số định lượng của các chất chỉ thị

Tham số	Vàng A2	Đồ E	Axit-bazơ EDA
$\lambda_{tối ưu}$ (nm)	394	556	664
ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	31058	54043	12807
Khoảng tuyến tính (mol/l)	2. 10 ⁻⁶ – 3.10 ⁻⁵	10 ⁻⁶ -2.10 ⁻⁵	5. 10 ⁻⁶ – 6.10 ⁻⁵
Phương trình đường chuẩn	y = 31058,234x + 0,00343	y = 54043,098x + 0,01489	y = 12087,060x + 0,02848
Hệ số tương quan R ²	0,9994	0,9991	0,9993
Độ nhạy Sandell (µg.cm ⁻²)	0,032	0,018	0,078
LOD (ppm)	0,28	0,15	0,44
LOQ (ppm)	0,92	0,5	1,5

3.4. Ứng dụng phân tích các mẫu thực tế

Sau khi tiến hành nghiên cứu các điều kiện tối ưu, xử lý mẫu và thẩm định phương pháp, chúng tôi áp dụng phương pháp để

xác định đồng thời các chất chỉ thị trong mẫu giấy chỉ thị CALID-3 và tự chế tạo. Kết quả được đưa ra ở bảng 4. Từ các số liệu dẫn ra trong bảng 4 có thể thấy rằng,

phương pháp phân tích cho độ chụm cao giữa các mẫu, hàm lượng các chất chỉ thị trong mẫu CALID-3 và mẫu giấy tự chế có độ tương đồng cao.

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng quy trình xác định đồng thời hàm lượng các chất phân tích trên mẫu giấy chỉ thị CALID-3 (Séc) và tự chế tạo bằng

phương pháp trắc quang. Kết quả cho thấy, phương pháp trắc quang có nhiều ưu điểm như cho độ nhạy và độ chính xác cao, cách tiến hành đơn giản, thiết bị máy móc và quy trình chuẩn bị mẫu không phức tạp. Kết quả xác định hàm lượng các chất chỉ thị là cơ sở quan trọng cho việc định hướng chế tạo giấy chỉ thị ở trong nước.

Bảng 4: Hàm lượng các chất chỉ thị trong mẫu giấy CALID-3 và tự chế tạo (%)

STT	Loại mẫu	CALID-3			Tự chế tạo (Mẫu M3)		
		Đỏ E	Xanh EDA	Vàng A2	Đỏ E	Xanh EDA	Vàng A2
1	Mẫu số 1	0,610	0,980	1,340	0,556	0,972	1,241
2	Mẫu số 2	0,580	1,060	1,290	0,563	0,965	1,228
3	Mẫu số 3	0,580	0,960	1,280	0,541	0,968	1,196
4	Mẫu số 4	0,560	0,990	1,300	0,562	0,956	1,225
5	Mẫu số 5	0,580	1,090	1,280	0,548	0,953	1,233
Trung bình		0,580	1,020	1,300	0,554	0,963	1,225

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Tư lệnh Hóa Học, (2004) Khí tài trình sát Phóng xạ Hóa học, *Nhà xuất bản Quân đội nhân dân*.
2. Alim A. Fatah, Richard D. Arcilesi, Jr. Dr. James C. Peterson, (2007) Guide for the Selection of Chemical Detection Equipment for Emergency *First Responders, 3rd Edition. U.S. Department of Justice*.
3. Siegfried Franke, Cao Hùng Thái (1984) (dịch), Hoá học các chất độc quân sự, phần 1 - quyển 1,2 và phần 2. *Học viện Kỹ thuật quân sự*.
4. Thoraval, D.; Bovenkamp, J.W.; Bets, R.W.; Dix, J.K., (1988) Development of Paper, Chemical Agent Detector, 3-way Liquid Containing Non-mutagenic Dyes: Replacement of the blue indicator dye ethyl-bis-(2,4-dinitrophenyl)

acetate (EDA), Defence Research Establishment Ottawa, Ottawa ONT (CAN); *Anachemia Canada Inc, Lachine QUE (CAN)*.

5. Thoraval, D, Bovenkamp, J.W, Bets, R.W, Dix, J.K., (1988) Development of Paper, Chemical Agent Detector, 3-way Liquid Containing Non-mutagenic Dyes: Replacement of the yellow dye thiodiphenyl-4,4'-diazo-bis-salicylic acid (A2). Defence Research Establishment Ottawa, Ottawa ONT (CAN); *Anachemia Canada Inc, Lachine QUE (CAN)*.
6. Lại Văn Cương, Nguyễn Trung Dũng, Nguyễn Khánh Hưng, (2015) Nghiên cứu chế tạo mẫu giấy có khả năng phát hiện một số chất độc quân sự dạng lỏng nhóm H, *Tạp chí Khoa học và Kỹ thuật.-Số 165(5-2015)*, Học viện KTQS.