

ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ CỦA PHƯƠNG PHÁP CHIẾT SIÊU ÂM VÀ CHIẾT SOXHLET TRONG XỬ LÝ MẪU TRẦM TÍCH ĐỂ PHÂN TÍCH CÁC HYDROCACBON ĐA VÒNG THƠM (PAHs)

Đến tòa soạn 27-03- 2024

Nguyễn Kim Thùy^{1*}, Nguyễn Thị Thu¹, Nghiêm Xuân Trường¹, Hà Hải Ngọc²,
Giáp Thị Hợp², Phạm Tiến Đức²

1. Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

2. Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

*Email: nguyengkimthuy174@gmail.com

SUMMARY

EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF ULTRASONIC AND SOXHLET EXTRACTIONS IN PREPARING SEDIMENT SAMPLES FOR DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs)

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a family of polycyclic aromatic organic substances composed of several benzene rings attached directly to each other. The present study evaluated the extraction efficiency of ultrasonic and soxhlet extractions in preparing sediment samples for the determination of PAHs by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). We found that both ultrasonic extraction and soxhlet extraction techniques met the AOAC requirements demonstrating repeatability and recovery efficiencies of surrogate standards >60% and analyte recovery efficiencies >73% with 16 PAHs. The soxhlet extraction method indicated higher precision than ultrasonic extraction. The statistical calculation results also indicate that at the research concentration level, the average values of the two different sample treatment methods are not statistically significant with a statistical reliability of 95% ($P > 0.05$).

Keyword: PAHs, GC-MS, ultrasonic extraction, Soxhlet extraction, sediment.

1. MỞ ĐẦU

Hydrocacbon đa vòng thơm (PAHs) là một họ chất hữu cơ đa vòng thơm được cấu tạo từ một số nhân benzen đính trực tiếp với nhau. Hiện nay, các nhà khoa học đã tìm ra hơn 200 chất PAHs khác nhau. Nhiều hợp chất PAHs có độc tính cao và là tác nhân gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Tuy nhiên, do khả năng gây ung thư và biến đổi gen nên cục bảo vệ môi trường Mỹ đã phân loại và đưa ra 16 PAHs có cấu trúc điển hình và nghiên cứu, quan trắc các hợp chất này bao gồm 2 vòng thơm (Naphthalene), 3 vòng thơm (Acenaphthene, Acenaphthylene, Fluorene, Phenanthrene,

Anthracene), 4 vòng thơm (Fluoranthene, Pyrene, Benzo (a) anthracene, Chrysene), 5 - 6 vòng thơm Benzo (b) fluoranthene, Benzo fluoranthene, Benzo (a) pyrene, Indeno (1,2,3- c,d) pyrene, Benzo (g,h,i) perylene, Dibenz (a,h) anthracene [1].

Do những tác động có hại của PAHs đến môi trường và sức khỏe của người và động vật nên các nhà khoa học tại Việt Nam và trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu về PAHs được tiến hành ở nhiều quốc gia bằng một số phương pháp phân tích hiện đại như sắc ký lỏng khối phổ LC-MS, sắc ký khí khối phổ GC-MS [1]. Bhupander, Kumar và cộng sự đã xác định 16 PAHs từ nước thải và trầm tích

bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) với giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) dao động trong khoảng 0,01-0,51 µg/L và 0,03-1,71 µg/L [2]. Tuy nhiên, phương pháp GC-MS thường là phương pháp ưu tiên để xác định hàm lượng PAHs trong nhiều đối tượng mẫu từ đơn giản đến phức tạp. Đối với các mẫu phức tạp như mẫu môi trường hoặc mẫu thực phẩm, việc sử dụng các phương pháp tách chiết và xử lý mẫu là cần thiết [3]. Hiện nay, để tách chiết PAHs trong mẫu đất và trầm tích có các phương pháp như: Chiết vi sóng (MAE - Microwave Assisted Extraction) [4], Chiết lỏng áp suất cao (PLE - Pressurized liquid Extraction) [5] nhưng thường sử dụng nhất là chiết siêu âm [6] và chiết soxhlet [7] do 2 phương pháp này tiến hành đơn giản và không yêu cầu cao về mặt thiết bị. Phương pháp chiết soxhlet có ưu điểm có khả năng làm tăng hiệu suất chiết mẫu do mẫu phân tích được tiếp xúc nhiều lần với các phần dung môi mới. Tuy nhiên, phương pháp này yêu cầu thời gian chiết kéo dài (16-24 giờ); đồng thời lượng dung môi cần loại bỏ sau khi chiết lớn không chỉ tốn kém mà còn gây ra thêm vấn đề ô nhiễm môi trường. Bên cạnh đó, phương pháp chiết siêu âm có ưu điểm lượng dung môi sử dụng ít, thời gian tách chiết ngắn và hiệu quả xử lý mẫu cao [8-9].

Bài báo này đánh giá hiệu quả xử lý mẫu trầm tích bằng phương pháp chiết siêu âm và chiết soxhlet để xác định hàm lượng các PAHs bằng phương pháp GC-MS. Nghiên cứu góp phần quan trọng trong việc lựa chọn phương pháp chiết để xác định PAHs bằng phương pháp GC-MS và đánh giá mức độ ô nhiễm PAHs trong trầm tích với số lượng mẫu lớn trong các nghiên cứu về phân tích đánh giá môi trường.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chất chuẩn và hóa chất

Đối tượng nghiên cứu là 16 PAHs bao gồm: Naphthalene, Acenaphthene, Acenaphthylene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo (a) anthracene, Chrysene, Benzo (b) fluoranthene, Benzo (k) fluoranthene, Benzo (a) pyrene, Indeno (1,2,3- c,d) pyrene, Benzo (g,h,i)

perylene, Dibenz (a,h) anthracene trong nền mẫu trầm tích.

Các chất chuẩn sử dụng trong nghiên cứu gồm:

- Chuẩn Native hỗn hợp 16 PAHs 200µg/mL của hãng CIL, Mỹ (ES-5438)
- Chuẩn đồng hành hỗn hợp gồm 16 PAHs - D (D, 98%) 200µg/mL của hãng CIL, Mỹ (ES-5164)
- Chuẩn đánh giá hiệu suất thu hồi của hãng Sigma-Aldrich, Mỹ (CLM-2722-1.2)

Các dung môi sử dụng với độ tinh khiết sắc ký của hãng Fisher Scientific, Mỹ. Hóa chất khác: Na₂SO₄ khan của hãng Merck, Mỹ.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Nền mẫu trầm tích được xử lý bằng cách ngâm trong hỗn hợp n-Hexane/Acetone tỷ lệ 1:1 (v/v), lọc, sấy khô và được tiến hành định lượng các PAHs để đảm bảo nền mẫu không chứa chất phân tích. Tiến hành nghiên cứu dựa trên các mẫu thêm chuẩn 16 PAHs vào nền mẫu trầm tích sạch và tách chiết, làm sạch, làm giàu trong phòng thí nghiệm bằng 2 phương pháp chiết mẫu: phương pháp chiết soxhlet (theo US EPA method 3540C) và phương pháp chiết siêu âm (theo US EPA method 3550C). Dung dịch cuối của quá trình trên được phân tích trên thiết bị sắc ký khí khối phổ GC-MS (Agilent 7890A – 5975C).

2.2.1. Phương pháp tách chiết mẫu

a. Phương pháp chiết siêu âm

Mẫu trầm tích (m = 2,0000 g) được thêm chất chuẩn PAH Native (ES-5438, CIL, Mỹ) ở mức nồng độ là 15 µg/kg và chất chuẩn nội (được pha từ chuẩn gốc ES-5164, CIL, Mỹ) chứa đồng vị D của 16 PAHs nghiên cứu. Thêm 50 mL n-Hexane/Acetone tỷ lệ 1:1 (v/v) vào lọ chứa mẫu. Đậy nắp và lắc trong 2 giờ. Sau đó tiến hành siêu âm trong bể siêu âm (tần số 37 kHz, công suất 200 W) trong 2 lần (5 phút/lần), nhiệt độ bể siêu âm < 40°C. Lọc phần dung môi qua phễu có giấy lọc chứa Na₂SO₄ khan để loại nước, thu lấy phần dung môi chảy qua phễu lọc vào bình cầu 250 mL. Tráng lọ chứa mẫu trước khi thêm 2 lần x 5 mL dung môi chiết [6].

Thí nghiệm được tiến hành lặp lại 5 lần.

b. Phương pháp chiết Soxhlet

Mẫu trầm tích ($m = 10,0000 \text{ g}$) được thêm chất chuẩn PAH Native (ES-5438, CIL, Mỹ) ở mức nồng độ là $15 \mu\text{g/kg}$, và chất chuẩn nội (được pha từ chuẩn gốc ES-5164, CIL, Mỹ) chứa đồng vị D của 16 PAHs nghiên cứu. Tiến hành chiết Soxhlet với 300 mL n-Hexane/Acetone tỷ lệ 1:1 (v/v) trong 16-24 giờ với tốc độ tràn dung môi 4-6 lần/giờ [7].

Thí nghiệm được tiến hành lặp lại 5 lần.

2.2.2. Phương pháp làm sạch, làm giàu mẫu

Tiến hành làm sạch mẫu trên cột thủy tinh đường kính 1 cm chứa 10 g Silica gel 60 A° (đã sấy ở 130°C trong 16h) có phủ Na_2SO_4 trên đầu cột. Hoạt hóa cột bằng 40 mL pentane; Sau khi dung môi chạm đến mặt Na_2SO_4 , chuyển dịch chiết mẫu lên cột (thể tích < 10 mL); loại bỏ tạp chất bằng 25 mL pentane. Rửa giải mẫu bằng 25 mL Dichloromethane/pentane tỷ lệ 2:3 (v/v).

Cô dịch mẫu sau khi làm sạch về thể tích khoảng 2 mL. Điều chỉnh áp suất chân không sao cho thời gian cô mẫu là ~ 30 phút/mẫu. Dùng khoảng 5 mL dung môi n-Hexane tráng thành bình cầu, tiếp tục cô tới thể tích ~ 1 mL; Chuyển mẫu đã cô cạn ở bình cầu vào ống nghiệm đáy nhọn (đánh số thứ tự mẫu tương ứng), tráng rửa bình và thành ống nghiệm 3 lần bằng n-Hexane đến thể tích ~ 5 mL.

Sử dụng thiết bị đuổi dung môi bằng khí N_2 để cô cạn dung dịch mẫu về thể tích < 1 mL. Chuyển toàn bộ dung dịch mẫu vào các lọ chứa mẫu chuyên dụng (vial 2 mL) đã vạch dấu mức 500 μL . Tiếp tục cô N_2 để bay hơi dung môi, thêm dung dịch chất chuẩn đánh giá hiệu suất thu hồi (được pha từ chuẩn gốc CLM-2722-1.2, CIL, Mỹ) vào mẫu, cô N_2 (nếu cần) tới vạch mức 500 μL . Dùng nắp đập có đệm septum PTFE dày kín lọ, rung Vortex cho dịch mẫu được đồng nhất, chuẩn bị phân tích mẫu trên thiết bị GC/MS [10].

2.3. Điều kiện vận hành thiết bị phân tích

Các điều kiện phân tích được thử nghiệm và tối ưu như trong bảng 1.

Bảng 1. Các điều kiện phân tích PAHs trên thiết bị GC MS

Điều kiện	Thông số
Khí mang	Heli
Tốc độ khí mang	1 mL/phút
Thể tích bơm mẫu	2 μL , chế độ không chia dòng
Cột tách	DB-5MS (30mx0,25mmx0,25 μm)
Chương trình nhiệt độ	Nhiệt độ đầu 80°C giữ trong 1 phút, tăng 20°C /phút đến 160°C , không giữ; tăng 2°C /phút đến 190°C , không giữ; tăng 5°C /phút đến 270°C , không giữ; tăng 10°C /phút đến 320°C , giữ 3 phút.
Nhiệt độ Aux	300°C
Nhiệt độ ion source	230°C
Nhiệt độ Quad	150°C
Năng lượng ion hóa	70 eV
Chế độ đo	SIM

Hình 1 thể hiện sắc đồ phân tích PAHs trên thiết bị với các điều kiện tối ưu ở bảng 1.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định khoảng làm việc của đường chuẩn

Dùng chuẩn 5 điểm từ CS1 đến CS5 với hàm lượng chất Native lần lượt là 50, 100, 200, 500, 1000 $\mu\text{g/L}$. Đường chuẩn biểu diễn mối quan hệ giữa tỷ lệ diện tích và tỷ lệ hàm lượng của chất Native với chất đồng hành tương ứng.

Đường chuẩn của 16 PAHs được trình bày tại Bảng 2.

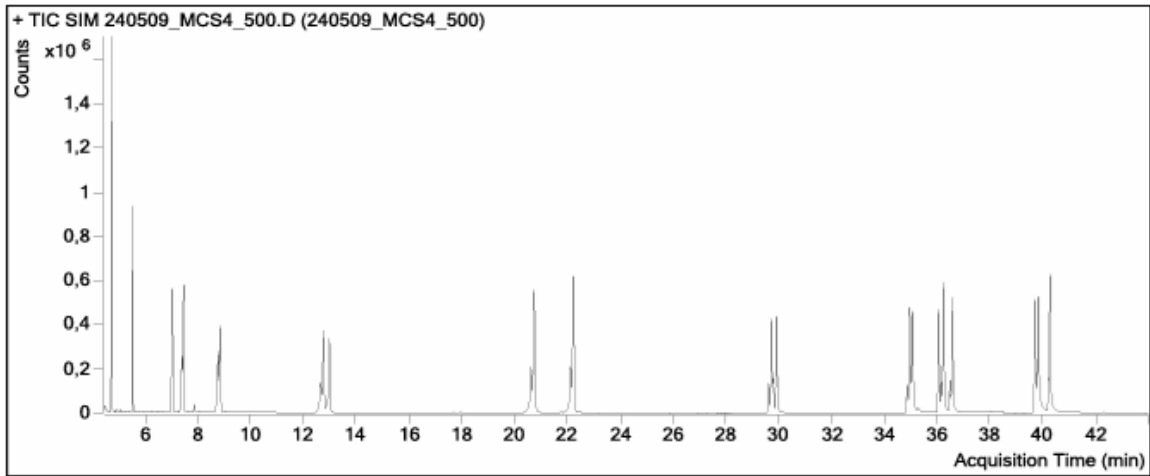
Bảng 2. Kết quả dựng đường chuẩn của 16 PAHs nghiên cứu

PAHs	Phương trình đường chuẩn	R^2
Napthalene	$y=0,8777x+0,2627$	0,9995
Acenaphthylene	$y=0,7288x+0,0159$	0,9994
Acenaphthene	$y=0,4291x-9,5322$	0,9996
Fluorene	$y=0,5187x+0,0052$	0,9996
Phenanthrene	$y=0,5406x-0,0555$	0,9987

PAHs	Phương trình đường chuẩn	R ²
Fluoranthene	y=1,3353x+0,0868	0,9994
Pyrene	y=2,0933x-0,0969	0,9998
Benz[a]anthracene	y=0,6655x-0,2184	0,9982
Benzo[a]Pyrene	y=0,9367x-0,1542	0,9972
Benzo[b]Fluoranthene	y=3,1072x-0,1236	0,9999
Benzo[k]Fluoranthene	y=3,1044x-0,1108	0,9999
Benzo[ghi]Perylene	y=0,8433x+0,1007	0,9994
Chrysene	y=1,3891x+0,1107	0,9996

PAHs	Phương trình đường chuẩn	R ²
Indeno[1,2,3-cd]Pyrene	y=0,7355x-0,1404	0,9989
Dibenz[a,h]Anthracene	y=0,6643x-0,0799	0,9997
Perylene	y=1,0924x+0,0772	0,9999

Kết quả phân tích thể hiện tại Bảng 1 cho thấy hệ số tương quan tuyến tính của đường chuẩn đều đạt yêu cầu (R² >0,995). Điều đó chứng tỏ đường chuẩn xác định các chất PAHs trong khoảng nồng độ 50 – 1000 µg/L phù hợp để định lượng các PAHs.



Hình 1. Sắc đồ phân tích PAHs trên thiết bị

3.2. Kết quả so sánh hiệu quả của 2 phương pháp chiết

3.2.1. Hiệu suất thu hồi chất chuẩn đồng hành

Hiệu suất thu hồi của quá trình xử lý mẫu được đánh giá qua hiệu suất thu hồi của các chất chuẩn đồng hành trên từng mẫu và được tính theo công thức:

$$H (\%) = \frac{C_{cal}}{C_s} \times 100$$

Trong đó: C_{cal}: Hàm lượng của chất chuẩn đồng hành phân tích được trong mẫu (µg/kg).

C_s: Hàm lượng của chất chuẩn đồng hành thêm vào ban đầu (µg/kg).

Kết quả hiệu suất thu hồi của các thí nghiệm được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Hiệu suất thu hồi chuẩn đồng hành

Chất chuẩn đồng hành	Hiệu suất thu hồi (%)	
	Chiết Soxhlet	Chiết siêu âm
Napthalene-D8	78-100	78-97
Acenaphthylene-D10	60-95	62-92
Acenaphthene-D10	62-90	66-94
Fluorene-D10	60-82	61-90
Phenanthrene-D10	60-92	60-81
Fluoranthene-D10	66-99	60-93
Pyrene-D10	74-86	87-91
Benz[a]anthracene-D12	71-97	69-99
Benzo[a]Pyrene-D12	76-98	73-87
Benzo[b]Fluoranthene-D12	76-102	69-86
Benzo[k]Fluoranthene-D12	78-93	80-88

Chất chuẩn đồng hành	Hiệu suất thu hồi (%)	
	Chiết Soxhlet	Chiết siêu âm
Benzo[ghi]Perylene-D12	73-89	75-86
Chrysene-D12	72-87	77-85
Indeno[1,2,3-cd] Pyrene-D12	81-99	64-87
Dibenz[a,h]Anthracene-D14	73-97	67-82
Perylene-D12	70-83	71-82

Hiệu suất thu hồi chất chuẩn đồng hành đối với cả 2 phương pháp chiết mẫu đều đạt trên 60%, đáp ứng theo yêu cầu AOAC – Appendix F – Hướng dẫn các yêu cầu của đối với phương pháp phân tích [11]. Các kết quả này chứng tỏ cả 2 phương pháp chiết mẫu đã đáp ứng yêu cầu của phép phân tích để áp dụng vào thực tế quá trình phân tích.

3.2.2. Độ lặp lại của kết quả phân tích

Độ lặp của kết quả phân tích được đánh giá qua độ lệch chuẩn tương đối của các kết quả phân tích. Kết quả được trình bày ở bảng 4.

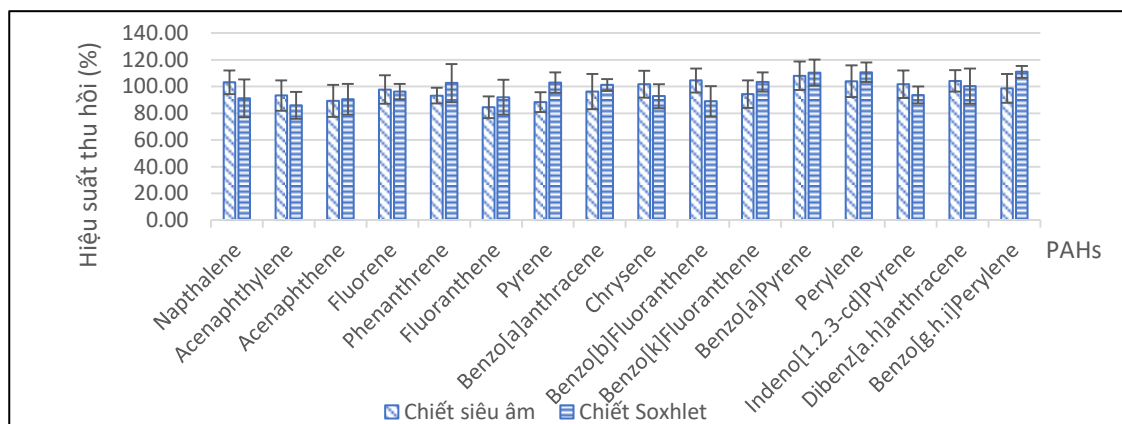
Độ lệch chuẩn tương đối đối với cả 2 phương pháp chiết mẫu đều nhỏ hơn 21%, đạt yêu cầu theo AOAC – Appendix F. Cụ thể, đối với phương pháp chiết Soxhlet, độ lệch chuẩn nằm trong khoảng 3,99-14,23 %, đối với phương pháp chiết siêu âm, độ lệch chuẩn nằm trong khoảng 6,18-13,74 %. Kết quả thí nghiệm đối với phương pháp chiết Soxhlet cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả được đưa ra trong phương pháp US.EPA Method 8270D:1998 (RSD nằm trong khoảng 3,4-15% khi chiết bằng Soxhlet tự động) [12].

Bảng 4. Độ lệch chuẩn của kết quả phân tích

Chất phân tích	RSD _r (%)	
	Chiết Soxhlet	Chiết siêu âm
Napthalene	11,72	12,11
Acenaphthylene	12,72	13,47
Acenaphthene	5,94	10,93
Fluorene	13,97	6,18
Phenanthrene	14,23	9,67
Fluoranthene	7,58	8,35
Pyrene	4,40	13,74
Benzo[a]anthracene	9,75	9,90
Chrysene	12,90	8,66
Benzo[b]Fluoranthene	7,03	10,94
Benzo[k]Fluoranthene	8,93	9,85
Benzo[a]Pyrene	6,56	11,43
Perylene	6,86	10,18
Indeno[1,2,3-cd]Pyrene	13,19	7,62
Dibenz[a,h]anthracene	3,99	10,93
Benzo[g,h,i]Perylene	11,72	12,11

3.2.3. Độ chính xác của kết quả phân tích

Độ chính xác của phương pháp phân tích có thể đánh giá giữa mức độ gần của kết quả thử nghiệm bằng phương pháp này với giá trị thực. Bởi vậy, độ chính xác được biểu thị qua hiệu suất thu hồi của chất phân tích. Hiệu suất thu hồi của chất phân tích cung cấp thông tin về độ chính xác của phương pháp phân tích cũng như hiệu quả của việc chiết chất phân tích từ nền mẫu. Kết quả đánh giá độ chính xác được trình bày ở Hình 2.



Hình 2. Hiệu suất thu hồi chất phân tích

Hiệu suất thu hồi chất phân tích đối với cả 2 phương pháp chiết mẫu đều lớn hơn 73 %. Kết quả này cũng tương tự như nghiên cứu của Ester Tio Minar Erawaty Silalahi và cộng sự. Nghiên cứu của Silalahi cho thấy đối với mẫu đất thêm chuẩn, hiệu suất thu hồi của phương pháp chiết siêu âm là 70-107 % và đối với phương pháp chiết soxhlet 57-99 % [6]. Tuy nhiên, kết quả phân tích mẫu thực tế cho thấy, hiệu suất thu hồi đối với các PAHs ít vòng (2, 3 vòng) của phương pháp chiết siêu âm cao hơn. Điều này có thể giải thích do phương pháp chiết soxhlet sử dụng nhiệt độ cao, thời gian chiết dài nên có thể làm mất đi các hợp chất PAHs nhẹ hơn. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Garciadiego và cộng sự khi cho rằng phương pháp chiết siêu âm đạt hiệu quả tốt hơn phương pháp chiết Soxhlet đối với các PAHs có khối lượng phân tử <170 g/mol [7]. Tuy nhiên, phương pháp chiết Soxhlet lại cho kết quả phân tích có độ chụm hơn do lượng mẫu chiết lớn hơn, đảm bảo được tính đồng nhất hơn.

3.2.4. So sánh kết quả của 2 kỹ thuật xử lý mẫu bằng phương pháp xử lý thống kê

Trong điều kiện thí nghiệm, tại một mức hàm lượng chất phân tích là 15 µg /kg, để so sánh hiệu quả của 2 kỹ thuật chiết mẫu thì so sánh phương sai và so sánh giá trị trung bình của 2 tập số liệu là phương pháp kiểm tra thống kê phù hợp nhất. Nghiên cứu này sử dụng phần mềm Minitab để thực hiện so sánh kết quả của 2 kỹ thuật chiết mẫu. Kết quả được trình bày ở bảng 5.

Bảng 5. So sánh giá trị trung bình 2 phương pháp

Chất phân tích	Giá trị P_{value}	
	So sánh phương sai	So sánh giá trị TB
Napthalene	0,829	0,316
Acenaphthylene	0,935	0,869
Acenaphthene	0,253	0,783
Fluorene	0,105	0,231
Phenanthrene	0,383	0,313
Fluoranthene	0,389	0,057
Pyrene	0,058	0,462

Chất phân tích	Giá trị P_{value}	
	So sánh phương sai	So sánh giá trị TB
Benzo[a]anthracene	0,837	0,179
Chrysene	0,584	0,055
Benzo[b]Fluoranthene	0,515	0,152
Benzo[k]Fluoranthene	0,885	0,743
Benzo[a]Pyrene	0,362	0,326
Perylene	0,377	0,186
Indeno[1,2,3-cd]Pyrene	0,348	0,583
Dibenz[a,h]anthracene	0,113	0,061
Benzo[g,h,i]Perylene	0,829	0,316

Kết quả ở bảng 5 cho thấy các giá trị $P_{value} > 0,05$ có thể kết luận rằng ở mức nồng độ nghiên cứu thì 2 phương sai và 2 giá trị trung bình của 2 kỹ thuật chiết xử lý mẫu khác nhau không có ý nghĩa thống kê ở độ tin cậy thống kê 95 %. Kết quả này chứng tỏ hai phương pháp xử lý mẫu bằng chiết siêu âm và chiết soxhlet đều phù hợp để xử lý mẫu trầm tích để phân tích các PAHs bằng phương pháp GC-MS và không khác nhau có ý nghĩa thống kê.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu cho thấy hai phương pháp chiết siêu âm và chiết soxhlet đều cho kết quả phân tích mẫu trầm tích đạt yêu cầu của AOAC về độ lặp, hiệu suất thu hồi chất chuẩn đồng hành >60%, hiệu suất thu hồi chất phân tích >73% với 16 PAHs khi phân tích bằng phương pháp GC-MS. Kết quả trong nghiên cứu chứng tỏ rằng tùy thuộc yêu cầu phân tích mẫu trầm tích có thể sử dụng linh hoạt hai phương pháp xử lý mẫu bằng chiết siêu âm hoặc chiết soxhlet mặc dù phương pháp chiết soxhlet cho kết quả phân tích có độ chụm cao hơn. Kết quả trong nghiên cứu cũng cho thấy cho hai phương pháp xử lý mẫu khác nhau không có ý nghĩa thống kê ở độ tin cậy 95 %.

Lời cảm ơn: Bài báo này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài “Phân tích xác định hàm lượng Hydrocacbon đa vòng thơm (PAH) trong đất, trầm tích, nước và không khí bằng sắc ký khí khối phổ (GC/MS)” được thực hiện tại Phân viện Hóa – Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt – Nga.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Kiani, M. Ahmadloo, M. Moazzen, N. Shariatifar, S. Shahsavari, M. Arabameri, M.M. Hasani, A. Azari, M.A. Abdel-Wahhab, (2021). Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons and probabilistic health risk assessment in yogurt and butter in Iran. *Food Science & Nutrition*, **9**, 2114-2128.
- [2] B. Kumar, V.K.V, R. Gaur, S. Kumar, C. S. Sharma, A. B. Akolkar, (2014). Validation of HPLC method for determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in waste water and sediments. *Applied Science Research*, **5(1)**, 201-209.
- [3] K.K. Clark, A.A. Keller, (2012). Investigation of Two Magnetic Permanently Confined Micelle Array Sorbents Using Nonionic and Cationic Surfactants for the Removal of PAHs and Pesticides from Aqueous Media. *Water, Air, & Soil Pollution*, **223**, 3647-3655.
- [4] S. Bangkedphol, A. Sakultantimetha, H. E. Keenan, A. Songsasen, (2006). Optimization of Microwave-Assisted Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Sediments. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **41(6)**, 1105-1116.
- [5] M.R. Burkhardt, S. D. Zaugg, T. L. Burbank, M. C. Olson, J. L. Iverson, (2005). Pressurized liquid extraction using water/isopropanol coupled with solid-phase extraction cleanup for semivolatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and alkylated PAH homolog groups in sediment. *Analytica Chimica Acta*, **549(1-2)**, 104-116.
- [6] US.EPA, (2007). Method EPA 3550C Ultrasonic extraction. Revision 3.
- [7] US.EPA, (1996). Method EPA 3540C Soxhlet extraction. Revision 3.
- [8] E. T. M. E. Silalahi, S. Anita, H. Y. Teruna, (2021). Comparison of Extraction Techniques for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil. *Journal of Physics: Conference Series*, **(1819)**, 012061.
- [9] P. Á. P. H. G. Ruiz*, L. H. Garciadiego, (2014). Comparison of Soxhlet extraction, ultrasonic bath and focused microwave extraction techniques for the simultaneous extraction of PAH's and pesticides from sediment samples. *Scientia Chromatographica*, **6(2)**, 124-138.
- [10] US.EPA, (1996). Method EPA 3630C Silicagel cleanup. Revision 3.
- [11] AOAC International, (2016). Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements.
- [12] US.EPA, (2014). Method EPA 8270D Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry. Revision 5.