

Tối ưu hóa quy trình phân tích đồng thời phenol và một số dẫn xuất clophenol bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector huỳnh quang

Nguyễn Mạnh Huy¹, Dương Hồng Anh^{1,2}, Phạm Hùng Việt^{1*}

¹Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ phân tích phục vụ kiểm định môi trường và an toàn thực phẩm (KLATEFOS),
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển bền vững (CETASD), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,
Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 9/9/2021; ngày chuyển phản biện 13/9/2021; ngày nhận phản biện 11/10/2021; ngày chấp nhận đăng 15/10/2021

Tóm tắt:

Nghiên cứu trình bày các điều kiện tối ưu để phân tích đồng thời phenol và 4 dẫn xuất clophenol bằng phương pháp điện di mao quản (CE) với kỹ thuật đo gián tiếp bằng detector huỳnh quang cảm ứng laser (LIF). Quá trình phân tách diễn ra trong 20 phút với dung dịch điện ly nền (BGE), gồm borax 5 mM (pH 9,75), fluorescein 1 mM, điện thế tách 17 kV và thời gian bơm mẫu 120 giây. Tại các điều kiện tối ưu, giới hạn phát hiện (LOD) thu được đối với các hợp chất phenol nằm trong khoảng 0,08-0,23 mg/l, độ lặp lại và tái lặp nhỏ hơn 8% đối với cả thời gian di chuyển và diện tích pic tín hiệu. Quy trình phân tích đã được áp dụng để xác định đồng thời nồng độ các hợp chất phenol trong một số mẫu nước mặt và nước thải với hiệu suất thu hồi (H%) 59,4-102,5%.

Từ khóa: clophenol, điện di mao quản, đo gián tiếp, huỳnh quang cảm ứng laser, phenol.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Ngày nay, ô nhiễm môi trường đã trở thành vấn đề toàn cầu, xảy ra không chỉ ở các quốc gia đang phát triển mà ngay tại cả các quốc gia phát triển. Trong đó, phenol là một trong những đối tượng gây ô nhiễm hàng đầu với sản lượng ước tính khoảng 3 triệu tấn/năm trên toàn thế giới [1]. Phenol và các dẫn xuất của chúng còn là sản phẩm phát sinh của nhiều ngành công nghiệp như luyện cốc, dệt nhuộm, sản xuất giấy... [2]. Khi bị thải ra ngoài môi trường, các hợp chất phenol không chỉ được biết đến là các hợp chất tương đối bền, tồn tại lâu dài mà chúng còn là nhóm hợp chất có độc tính cao, gây nguy hiểm đến sinh vật và con người [3, 4].

Quan ngại về sự nguy hại của các hợp chất phenol, Cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ (USEPA) đã đưa 11 hợp chất phenol vào danh sách các chất gây ô nhiễm được quan tâm đặc biệt bởi khả năng hình thành trong nước thải công nghiệp và ảnh hưởng của chúng đến hệ sinh thái, sinh quyển. Không chỉ vậy, nhiều quốc gia và tổ chức môi trường trên thế giới đã đưa ra các quy chuẩn nhằm giới hạn hàm lượng các hợp chất phenol, giảm thiểu nguy cơ của chúng tới sức khỏe con người. Trong nước uống, giới hạn hàm lượng phenol của USEPA và Tổ chức Y tế thế giới (WHO) quy định dưới 1 µg/l, Hội đồng châu Âu quy định dưới 0,5 µg/l [1]. Trong nước thải, QCVN 40:2011 đã đưa ra giới hạn hàm lượng phenol trong nước thải không quá 0,5 mg/l [5].

Với mục tiêu phân tích xác định đồng thời các hợp chất phenol, TCVN 7874-2008 [6] khuyến cáo sử dụng phương pháp sắc ký khí GC kết hợp với detector ion hóa ngọn lửa (FID) hoặc detector bắt giữ điện tử (ECD). Đây là phương pháp có ưu điểm nổi bật về độ nhạy nhưng chi phí phân tích tương đối cao và đôi khi cần

tiến hành dẫn xuất hoá mẫu phức tạp [7]. Giải pháp khác khá hiệu quả là áp dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC sử dụng detector quang hoặc khối phổ [8-13], nhưng phương pháp này cũng có chi phí phân tích cao vì thường phải dùng pha động có độ tinh khiết cao như acetonitril.

Ngoài các phương pháp nêu trên, CE cũng được biết đến là phương pháp có các ưu điểm như kỹ thuật tách đơn giản, lượng mẫu nhỏ, chi phí phân tích tiết kiệm và có thể cho kết quả phân tích tương tự các phương pháp tiêu chuẩn [14]. Trong nghiên cứu, đối tượng phân tích là các hợp chất phenol có đặc tính điện (khả năng phân ly trong nước thành các ion phenolat) sẽ thuận lợi khi sử dụng CE như là một phương pháp tách chất. Do đó, đã có nhiều nghiên cứu trên thế giới sử dụng phương pháp này kết hợp với các loại detector như: hóa phát quang [15], UV-Vis [14, 16-18], huỳnh quang [19] hay điện hóa [20] để phân tích các hợp chất phenol. Trong đó, nghiên cứu sử dụng phương pháp CE kết hợp với đo huỳnh quang gián tiếp mang lại những ưu điểm về khả năng phân tích đồng thời các hợp chất phenol với giới hạn phát hiện của các hợp chất phenol trên thiết bị tương đối thấp (0,01-0,75 mg/l) [19]. Mặt khác, cũng có một số nghiên cứu trong nước đã xây dựng quy trình phân tích phenol trong môi trường [14, 21, 22], nhưng chưa có nghiên cứu nào sử dụng phương pháp CE với detector huỳnh quang cũng như chưa thực hiện với đối tượng clophenol. Do vậy, nghiên cứu này đã sử dụng phương pháp CE kết hợp với LIF (CE-LIF) để phân tích các hợp chất phenol, cụ thể là phenol và 4 hợp chất clophenol thuộc nhóm priority phenols: 2-clophenol (2-CP), 2,4-diclophenol (2,4-DCP), 2,4,6-triclophenol (2,4,6-TCP) và 4-clo-3-metylphenol (4-C-3-MP).

*Tác giả liên hệ: Email: vietph@vnu.edu.vn

Optimisation of analytical conditions for simultaneous determination of phenol and chlorophenols by capillary electrophoresis with indirect laser-induced fluorescence detection

Manh Huy Nguyen¹, Hong Anh Duong^{1, 2}, Hung Viet Pham^{1*}

¹Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS), University of Science, Vietnam National University, Hanoi

²Research Centre for Environmental Technology and Sustainable Development (CETASD), University of Science, Vietnam National University, Hanoi

Received 9 September 2021; accepted 15 October 2021

Abstract:

This work presented a capillary electrophoresis method with indirect laser-induced fluorescence detection for the simultaneous determination of phenol and four chlorophenol derivatives. The separation was obtained within 20 minutes with a background electrolyte composed of 5 mM borax and 1 mM fluorescein (pH=9.75), 17 kV of applied voltage, and 120 s of hydrostatic injection. At the optimal conditions, the limit of detections for phenolic compounds was in the range of 0.08-0.23 mg/l, and the RSD data of repeatability and reproducibility were less than 8.0% for both migration times and peak areas. This developed method was applied to analyse concentrations of phenolic compounds in surface water and wastewater samples, with the recoveries ranging from 59.4 to 102.5%.

Keywords: capillary electrophoresis, chlorophenol, indirect, laser-induced fluorescence, phenol.

Classification number: 2.4

Thực nghiệm

Thiết bị và hóa chất

Thiết bị: nghiên cứu sử dụng hệ thiết bị CE tự chế tạo, thao tác bằng tay (CE manual) của CETASD, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội [14] với detector LIF Zetalif LED 480 (Adelis, Pháp). Detector có bước sóng kích thích ở 480 nm và phát xạ là 515 nm. Hệ thiết bị sử dụng mao quản silica nóng chảy đường kính trong 75 µm, đường kính ngoài 375 µm, chiều dài tổng 95 cm và độ dài hiệu dụng 80 cm. Trước mỗi ngày phân tích, mao quản được hoạt hóa bằng quy trình rửa tuần tự với các dung dịch HCl 0,1 M, NaOH 0,1 M, nước deion và BGE trong 20 phút tương ứng với mỗi loại.

Các thiết bị phân tích phụ trợ: máy đo pH và độ dẫn điện hiện trường HQ40d (HACH, Mỹ), cân phân tích 4 số AE 200 (Mettler, Thụy Sĩ) và máy rung Vortex G-560^E (Scientific Industries, Mỹ).

Hóa chất: các chất chuẩn phenol, 2-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP và 4-C-3-MP có độ tinh khiết >99,5% được mua từ Hãng Merck (Đức) và Sigma-Aldrich (Mỹ). Borax decahydrate 98%, natri hydroxit 97%, axit clohydric đặc 37% (Merck, Đức) được sử dụng để chuẩn bị các BGE và các dung dịch hoạt hóa mao quản. Chất phát huỳnh quang fluorescein được mua từ Shanghai Zhanium Chemical (Trung Quốc). Nước deion được lấy từ máy lọc nước tinh khiết có điện trở 18 MΩ, Milipore - Simplicity UV (Pháp).

Các dung dịch chuẩn gốc là các chuẩn đơn lẻ với nồng độ của phenol, 4-C-3-MP, 2-CP, 2,4-DCP và 2,4,6-TCP lần lượt là 1.925, 1.725, 200, 1.225 và 500 mg/l được chuẩn bị từ các chất rắn tinh khiết tương ứng. Các dung dịch chuẩn hỗn hợp trung gian có nồng độ mỗi hợp chất phenol là 100 mg/l được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc, dung dịch này được sử dụng để chuẩn bị các dung dịch làm việc có nồng độ thấp hơn. Các BGE với thành phần tetraborat được điều chỉnh tới pH mong muốn bằng cách thêm dung dịch NaOH và bổ sung chất phát huỳnh quang fluorescein. Tất cả các dung dịch chuẩn và BGE đều được bảo quản lạnh ở 4°C và tránh ánh sáng.

Phương pháp nghiên cứu

Các điều kiện phân tích của quy trình trên hệ thiết bị CE-LIF được khảo sát và tối ưu theo phương pháp tối ưu lần lượt từng yếu tố - khảo sát bằng cách giữ cố định yếu tố đã lựa chọn để tiếp tục khảo sát yếu tố khác. Trong đó, các điều kiện phân tích được cố định gồm nồng độ chuẩn hỗn hợp phenol, 4-C-3-MP, 2-CP, 2,4-DCP và 2,4,6-TCP là 10 mg/l. Các yếu tố được lần lượt khảo sát bao gồm nồng độ borax, fluorescein, pH BGE, điện thế tách và thời gian bơm mẫu (bảng 1).

Bảng 1. Khoảng khảo sát điều kiện phân tích các hợp chất phenol trên hệ thiết bị CE-LIF.

Điều kiện khảo sát	Đơn vị tính	Khoảng khảo sát
Nồng độ borax	nM	1-20
pH BGE		9,5-10,5
Nồng độ fluorescein	µM	250-1.250
Điện thế tách	kV	15-19
Thời gian bơm mẫu	giây	60-120

Đánh giá phương pháp

Sau khi tối ưu quy trình phân tích, các thông số đánh giá phương pháp được xác định để xác nhận hiệu quả của quy trình như: LOD, giới hạn định lượng (LOQ), khoảng tuyến tính và đường chuẩn, độ chụm (lặp lại, tái lặp lại), độ đúng (H trên các nền mẫu thực).

Lấy mẫu và xử lý mẫu

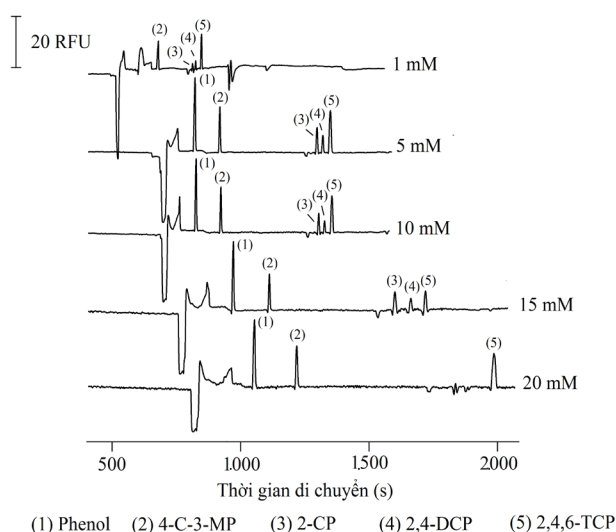
Mẫu thực gồm 3 mẫu nước mặt (NM1, NM2, NM3) được lấy trên địa bàn TP Hà Nội. Trong đó, NM1, NM3 lần lượt là mẫu nước ở hồ An Bình (Bắc Từ Liêm), hồ điều hòa Mai Dịch (Cầu

Giấy), còn NM2 được lấy từ sông Nhuệ (ở vị trí chân cầu Diễn). Các mẫu nước được lấy ở vị trí khoảng 20-30 cm dưới bề mặt và cho vào bình đựng mẫu sạch tối màu và có thể lọc thô nếu mẫu nhiều vẩn đục. Sau khi mang về phòng thí nghiệm, mẫu được bảo quản lạnh ở 4°C, tránh ánh sáng và được lọc qua giấy lọc với màng lọc có đường kính lỗ 0,2 µm trước khi phân tích.

Kết quả và thảo luận

Xây dựng quy trình phân tích các hợp chất phenol trên hệ thiết bị CE-LIF

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ BGE: các BGE với thành phần tetraborat là những BGE thường được sử dụng trong các phân tích bằng phương pháp CE sử dụng detector quang (UV hoặc LIF), bao gồm cả những nghiên cứu xác định các hợp chất phenol [17-19]. Do đó, các BGE từ dung dịch tetraborat tiếp tục được lựa chọn làm dung dịch BGE, trong đó nồng độ borax được khảo sát trong khoảng 1-20 mM với các giá trị lần lượt là 1, 5, 10, 15 và 20. Giá trị pH của các dung dịch này được giữ cố định ở mức 9,75 và bổ sung fluorescein nồng độ 1 mM.

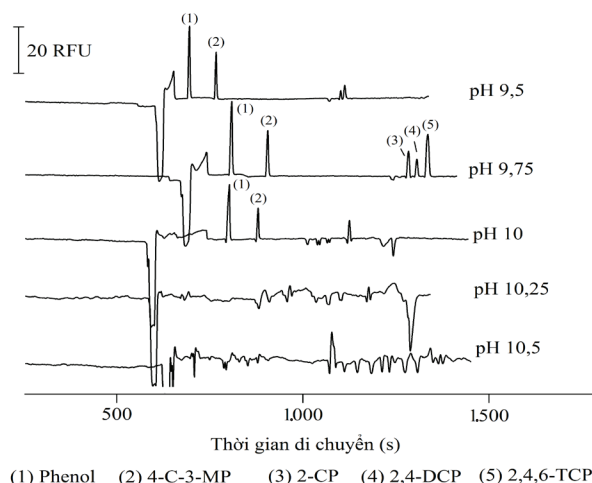


Hình 1. Giản đồ điện di khảo sát ảnh hưởng của nồng độ borax đến tín hiệu phân tích.

Từ giản đồ điện di ở hình 1 cho thấy, khi tăng nồng độ borax thì pic của các hợp chất phenol dần tách ra khỏi nhau do nồng độ borax tăng, dẫn tới tăng độ nhớt của BGE làm cho độ linh động điện di của chất phân tích giảm, các chất di chuyển chậm hơn và dần tách ra khỏi nhau. Tuy nhiên, chỉ các điều kiện borax có nồng độ 5-15 mM cho khả năng tách được đồng thời cả 5 hợp chất phenol. Điều kiện nồng độ borax 5 mM cho diện tích pic của 5 hợp chất phenol lớn nhất và được lựa chọn.

Khảo sát ảnh hưởng của pH: các hợp chất phenol đều là axit yếu nên pH của BGE được lựa chọn khảo sát là các giá trị pH cao ($\geq 9,5$) để không chỉ các hợp chất phenol chuyển hóa về dạng anion phenolat mà còn tận dụng dòng EOF nhằm lôi cuốn các ion phenolat này di chuyển về phía cực âm của mao quản (kỹ thuật

phân cực ngược trong CE). pH của dung dịch BGE được khảo sát trong khoảng 9,5-10,5; điều chỉnh pH bằng cách thêm NaOH vào dung dịch borax 5 mM đến khi đạt được giá trị pH mong muốn và bổ sung fluorescein nồng độ 1 mM. Các giản đồ điện di thu được trong khảo sát này được thể hiện ở hình 2.

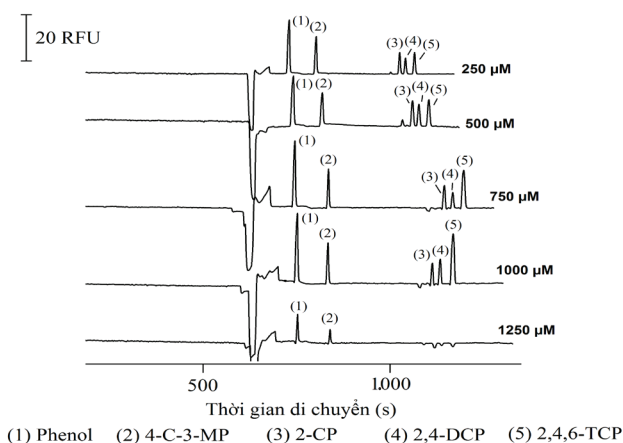


Hình 2. Giản đồ điện di khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch BGE đến tín hiệu chất phân tích.

Các hợp chất phenol trong nghiên cứu (ngoại trừ phenol) đều có giá trị $pK_a < 9,5$ (pK_a phenol = 9,95), nên trong các điều kiện khảo sát thì những hợp chất này đều tồn tại ở dạng anion phenolat. Mặt khác, kết quả khảo sát pH (hình 2) cho thấy, khi tăng pH thì thời gian phân tích tăng, độ phân giải của các pic tăng. Nguyên nhân là do sự bổ sung NaOH để tăng giá trị pH, dẫn tới tăng độ nhớt của dung dịch BGE và khiến cho thời gian phân tích dài hơn. Tuy nhiên, chỉ có pH 9,75 là xuất hiện và tách được hoàn toàn 5 hợp chất phenol nên giá trị này được chọn là điều kiện tối ưu.

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ fluorescein: phenol và các dẫn xuất clophenol là những hợp chất có khả năng phát huỳnh quang kém. Do vậy, để có thể phát hiện bằng detector LIF, các hợp chất phenol thường được dẫn xuất hoá để gắn một nhóm phát huỳnh quang mạnh (fluophore) hoặc đơn giản hơn là sử dụng kỹ thuật đo gián tiếp. Trong kỹ thuật đo huỳnh quang gián tiếp, dung dịch BGE được bổ sung một chất có khả năng phát huỳnh quang mạnh như fluorescein, dẫn tới tín hiệu huỳnh quang của nền lớn, khi có mặt chất phân tích là các hợp chất phenol có tính huỳnh quang kém sẽ xuất hiện pic của các hợp chất này dưới dạng âm. Lưu ý rằng, trong nghiên cứu này, các pic tín hiệu âm nêu trên đã được đảo ngược trong quá trình xử lý hình ảnh để thuận tiện cho việc theo dõi và tính diện tích pic bằng phần mềm.

Nồng độ fluorescein trong dung dịch BGE được khảo sát trong khoảng 250-1.250 µM, bao gồm các giá trị: 250, 500, 750, 1.000 và 1.250 µM. Kết quả trên hình 3 cho thấy, khi tăng nồng độ fluorescein thì tín hiệu của các pic phenol tăng lên. Tuy nhiên, khi tăng nồng độ fluorescein tăng đến 1.250 µM thì các tín hiệu này đột ngột giảm, nên điều kiện nồng độ fluorescein là 1.000 µM được lựa chọn.



Hình 3. Giản đồ điện di khảo sát ảnh hưởng của nồng độ fluorescein đến tín hiệu phân tích.

Khảo sát ảnh hưởng của điện thế tách: sau khi đã tối ưu hoá các điều kiện hoá học (nồng độ và pH của dung dịch BGE, nồng độ fluorescein), điện thế tách là thông số tiếp theo được khảo sát, với các giá trị điện thế đặt vào điện cực phía đầu bơm mẫu lần lượt là 15, 16, 17, 18 và 19 kV. Kết quả thu được cho thấy, khi tăng điện thế tách thì thời gian xuất hiện của các pic ngắn hơn, thời gian phân tích giảm. Điều này là do khi tăng điện thế tách thì cường độ điện trường tăng lên, các ion phenolat di chuyển nhanh hơn trong mao quản đến detector, do đó thời gian phân tích ngắn hơn. Tuy nhiên, khi điện thế tách tăng cũng làm độ phân giải giữa các pic giảm đi. Điều kiện điện thế tách 17 kV được lựa chọn do vừa thỏa mãn yêu cầu về thời gian phân tích ngắn, vừa đáp ứng khả năng tách pic tốt.

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian bơm mẫu: kỹ thuật bơm mẫu kiểu xiphong được sử dụng trong khảo sát với thời gian bơm mẫu tăng dần từ 60 giây, mỗi giá trị khảo sát tiếp theo tăng lên 20 giây. Khi tăng thời gian bơm mẫu đến 120 giây thì tín hiệu phân tích tăng không đáng kể và không còn tỷ lệ với thời gian bơm mẫu. Nguyên nhân do thời gian bơm mẫu quá dài xuất hiện sự khuếch tán nồng độ và giãn rộng vùng mẫu hoặc lượng mẫu đi vào mao quản đã quá bão hòa làm giảm tín hiệu phân tích. Do đó, điều kiện thời gian bơm mẫu tối ưu được lựa chọn là 100 giây.

Đánh giá phương pháp phân tích

LOD và LOQ: các kết quả được thể hiện ở bảng 2 cho thấy, LOD của các hợp chất phenol trong khoảng 0,08-0,23 mg/l và LOQ là 0,28-0,76 mg/l. Các kết quả này đều nhỏ hơn so với quy định về tổng phenol trong nước thải theo QCVN 40-2011/BTNMT (<0,5 mg/l) [5] cho thấy, quy trình phân tích đã phát triển có thể áp dụng để phân tích đơn lẻ 5 hợp chất phenol này trong nước thải. Ngoài ra, LOD của phương pháp với phenol (0,08 mg/l) thấp hơn so với kết quả trong một nghiên cứu khác mà nhóm tác giả đã thực hiện bằng phương pháp CE-UV ($LOD_{phenol, CE-UV} = 0,33$ mg/l) [14]. Vì thế, nếu áp dụng kỹ thuật xử lý mẫu phù hợp thì CE-LIF hoàn toàn có thể cho kết quả tương đương hoặc tốt hơn phương pháp tiêu chuẩn theo TCVN 7874:40 [6], tương tự như nghiên cứu đã được thực hiện trước đó trên thiết bị CE-UV.

Bảng 2. Thông số LOD, LOQ và độ chụm.

Chất phân tích	LOD (mg/l)	LOQ (mg/l)	RSD _a (%) n=8	RSD _b (%) n=8	RSD _c (%) n=4	RSD _d (%) n=4
Phenol	0,08	0,28	6,6	2,2	2,1	3,7
4-C-3-MP	0,14	0,46	7,3	2,1	2,9	3,9
2-CP	0,23	0,76	6,2	0,8	6,9	5,9
2,4-DCP	0,15	0,49	6,1	0,8	4,5	5,9
2,4,6-TCP	0,10	0,33	7,1	0,6	1,9	5,6

Ghi chú: RSD_a: độ lặp lại theo diện tích pic; RSD_b: độ lặp lại theo thời gian di chuyển; RSD_c: độ tái lặp lại theo diện tích pic; RSD_d: độ tái lặp lại theo thời gian di chuyển.

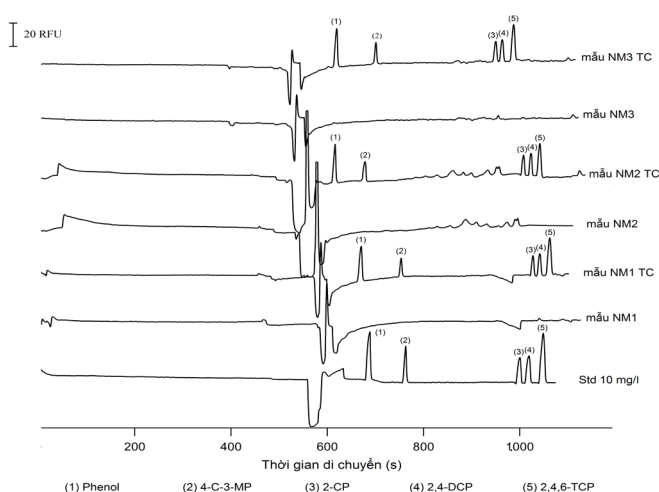
Độ chụm: được xác định thông qua độ lặp lại (8 lần phân tích trong cùng một ngày) và tái lặp lại (trong 4 ngày liên tiếp). Các giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD %) theo thời gian di chuyển và diện tích pic tín hiệu của các hợp chất phenol ở nồng độ 5 mg/l đều ≤7,3% (bảng 2), đáp ứng được tiêu chuẩn về độ chụm của AOAC (7,3-11%) [23].

Độ đúng: được xác định thông qua H của 5 hợp chất phenol (bảng 3) trên các nền mẫu thực với nồng độ thêm chuẩn là 7 mg/l với mỗi hợp chất. Kết quả thu được cho thấy, H của phenol, 2-CP, 2,4-DCP và 2,4,6-TCP nằm trong khoảng 83,9-102,5%, đáp ứng được tiêu chuẩn AOAC về H (80-110%) [23]. Mặc dù vậy, H của 4-C-3-MP còn khá thấp (59,4-82,0%).

Bảng 3. Thông số khoảng tuyến tính, đường chuẩn và H.

Chất phân tích	Khoảng tuyến tính (mg/l)	Khoảng đường chuẩn (mg/l)	R ²	H (%)		
				NM1	NM2	NM3
Phenol	0,5-20	1-20	0,994	89,4±5,9	91,3±6,0	87,0±5,7
4-C-3-MP	1-20	4-20	0,995	59,4±4,3	82,0±6,0	69,4±5,1
2-CP	1-20	4-20	0,996	83,9±5,2	102,5±6,4	92,8±5,8
2,4-DCP	1-20	2-20	0,998	89,8±5,5	97,3±5,9	90,8±5,5
2,4,6-TCP	0,5-10	0,5-10	0,998	94,0±6,7	88,2±6,3	85,8±6,1

Khoảng tuyến tính, đường chuẩn và phân tích mẫu thực: khoảng tuyến tính của phenol là 0,5-20 mg/l, 2,4,6-TCP 0,5-10 mg/l, các hợp chất còn lại nằm trong khoảng 1-20 mg/l (bảng 3). Dựa trên khoảng tuyến tính, đường chuẩn 7 điểm được thiết lập với các hệ số tương quan tuyến tính $R^2 \geq 0,994$. Sau quá trình tối ưu hoá và xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp, quy trình phân tích đã phát triển được áp dụng trong thực tế để xác định hàm lượng của 5 hợp chất phenol trong một số mẫu nước mặt. Các hợp chất được định tính dựa trên thí nghiệm thêm chuẩn và định lượng bằng phương pháp đường chuẩn. Kết quả phân tích 3 mẫu thực (NM1, NM2, NM3) trên hình 4 đều không phát hiện được các hợp chất phenol. Điều này có thể được giải thích là do các địa điểm lấy mẫu tiếp nhận các nguồn thải chủ yếu là nước thải sinh hoạt vốn có sự phát thải các hợp chất phenol và clophenol không đáng kể.



Hình 4. Giải đồ điện di phân tích 5 hợp chất phenol trong các mẫu thực và mẫu thêm chuẩn (TC).

Kết luận

Nghiên cứu đã khảo sát, tối ưu hóa quy trình phân tích đồng thời 5 hợp chất phenol thuộc nhóm các hợp chất ô nhiễm được quan tâm, đặc biệt là phenol, 4-C-3-MP, 2-CP, 2,4-DCP và 2,4,6-TCP bằng hệ thiết bị CE-LIF với các điều kiện đã tối ưu: dung dịch BGE với nồng độ borax 5 mM, pH 9,75 và nồng độ fluorescein 1 mM, điện thế tách 17 kV và thời gian bơm mẫu 120 giây. Quy trình bước đầu có thể áp dụng để phân tích các hợp chất phenol này trong các mẫu nước thải với LOD 0,08-0,23 mg/l. Nghiên cứu mở ra triển vọng về việc sử dụng hệ thiết bị CE-LIF nếu kết hợp với kỹ thuật xử lý và làm giàu mẫu phù hợp có thể hạ thấp LOD của các hợp chất phenol tới các tiêu chuẩn khắt khe hơn (trong nước mặt, nước uống [1]) và phân tích nhanh, chính xác với chi phí thấp.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện trên cơ sở nguồn kinh phí từ nhiệm vụ thường xuyên theo chức năng năm 2021 (mã số TXTCN.21.27) của Đại học Quốc gia Hà Nội cấp cho KLATEFOS. Các tác giả trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.A. Gami, et al. (2014), "Phenol and its toxicity", *Journal of Environmental Microbiology and Toxicology*, **2**(1), pp.11-23.
- [2] L.K. Wang, N.K. Shammam, Y.T. Hung (2009), *Waste Treatment in the Metal Manufacturing, Forming, Coating, and Finishing Industries*, CRC Press, 494p.
- [3] Manfred Weber & Markus Weber (2010), *Phenolic Resins: a Century of Progress*, Springer, pp.9-23.
- [4] USEPA (2002), *Toxicological Review of Phenol (EPA/635/R-02/006)*.
- [5] Bộ Tài nguyên và Môi trường (2011), *QCVN 40-2011/BTNMT, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp*.
- [6] Bộ Khoa học và Công nghệ (2008), *TCVN 7874:2008, Nước - Xác định phenol và dẫn xuất của phenol - Phương pháp sắc ký khí chiết lỏng - lỏng*.
- [7] O.O. Olujimi, O.S. Fatoki, J.P. Odendaal (2011), "Method development for simultaneous determination of phthalate and eleven priority phenols as tert-

butyldimethylsilyl derivatives in grab samples from wastewater treatment plants using GC-MS in Cape Town, South Africa", *Fresenius Environmental Bulletin*, **20**(1), pp.69-77.

[8] T. Boontongto, K. Siri Wong, R. Burakham (2018), "Amine-functionalized metal-organic framework as a new sorbent for vortex-assisted dispersive micro-solid phase extraction of phenol residues in water samples prior to HPLC analysis: experimental and computational studies", *Chromatographia*, **81**(5), pp.735-747.

[9] H.H. Jasim, B.M. Altahir (2015), "Determination of priority pollutant phenols in petroleum refinery wastewater and tigris river water by SPE-HPLC-UV determination of priority pollutant phenols in petroleum refinery wastewater and tigris river water by SPE-HPLC-UV", *European Journal of Scientific Research*, **135**(1), pp.47-60.

[10] C.Y. Lin, S. Da. Huang (2008), "Application of liquid-liquid-liquid microextraction and ion-pair liquid chromatography coupled with photodiode array detection for the determination of chlorophenols in water", *Journal of Chromatography A*, **1193**(1-2), pp.79-84.

[11] G.M. Salcedo, et al. (2019), "Determination of fifteen phenols in wastewater from petroleum refinery samples using a dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography with a photodiode array detector", *Microchemical Journal*, **146**, pp.722-728.

[12] R. Tabaraki, E. Heidarizadi (2019), "Spectrophotometric determination of phenol and chlorophenols by salting out assisted liquid-liquid extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **215**, pp.405-409.

[13] L. Jaitz, et al. (2010), "LC-MS/MS analysis of phenols for classification of red wine according to geographic origin, grape variety and vintage", *Food Chemistry*, **122**(1), pp.366-372.

[14] Nguyễn Mạnh Huy, Nguyễn Thanh Đàm, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt (2019), "Phát triển quy trình phân tích phenol trong nước bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector UV/Vis tự chế tạo", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **61**(1), tr.43-49.

[15] K. Tsukagoshi, T. Kameda, M. Yamamoto (2002), "Separation and determination of phenolic compounds by capillary electrophoresis with chemiluminescence detection", *Journal of Chromatography A*, **978**, pp.213-220.

[16] S. Morales, R. Cela (1999), "Capillary electrophoresis and sample stacking in non-aqueous media for the analysis of priority pollutant phenols", *Journal of Chromatography A*, **846**(1-2), pp.401-411.

[17] W. Wei, X.B. Yin, X.W. He (2008), "pH-mediated dual-cloud point extraction as a preconcentration and clean-up technique for capillary electrophoresis determination of phenol and m-nitrophenol", *Journal of Chromatography A*, **1202**(2), pp.212-215.

[18] S. Ma, et al. (2019), "Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with pressure-assisted electrokinetic injection for simultaneous enrichment of seven phenolic compounds in water samples followed by determination using capillary electrophoresis", *Journal of Separation Science*, **42**(13), pp.2263-2271.

[19] Y.C. Chao, C.W. Whang (1994), "Capillary zone electrophoresis of eleven priority phenols with indirect fluorescence detection", *Journal of Chromatography A*, **663**(2), pp.229-237.

[20] G.W. Muna, et al. (2005), "Chlorinated phenol analysis using off-line solid-phase extraction and capillary electrophoresis coupled with amperometric detection and a boron-doped diamond microelectrode", *Analytical Chemistry*, **77**(20), pp.6542-6548.

[21] Trần Hải Đăng, E.A. Ktirolilordina, O.B. Rudakov (2014), "Xác định phenol trong dung dịch bằng phương pháp chiết/sắc ký", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **128**(14), tr.65-69.

[22] Nguyễn Thanh Thảo, Lê Trung Việt, Nguyễn Quang Trung (2017), "Phát triển quy trình phân tích một số dẫn xuất chính của phenol trong nước thải cốc trên GC/MS", *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **22**(4), tr.30-36.

[23] http://www.eoma.aoc.org/app_f.pdf.