

NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP SẮC KÍ KHÍ GHÉP KHỐI PHỔ KẾT HỢP KỸ THUẬT KHÔNG GIAN HƠI (HS-GC-MS) ĐỂ PHÂN TÍCH TRIHALOMETHANES TRONG NƯỚC MÁY TẠI THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH

• Võ Thị Mỹ Nga^(*), Võ Thúy Vi^(**)

Tóm tắt

Phương pháp sắc ký khối phổ là một trong những phương pháp được lựa chọn để phân tích Trihalomethanes (THMs) trong nước máy. Ngày nay, việc kết hợp sắc ký khí khối phổ với kỹ thuật không gian hơi (HS-GC-MS) có nhiều ưu điểm. Đây là phương pháp hiện đại để phân tích THMs trong nước mà không cần qua bước tách chiết bằng dung môi gây ô nhiễm môi trường. Qua quá trình khảo sát đã cho thấy độ nhạy cao nhất tại các điều kiện sau: nhiệt độ ủ 52°C, thời gian ủ 41 phút, nồng độ muối NaCl 3,5 g/10 ml. Với điều kiện tối ưu này, áp dụng xác định THMs trong một số mẫu nước máy trên địa bàn thành phố Hồ Chí Minh.

Từ khóa: Chlorine; trihalomethanes; THMs; HS-GC-MS; kỹ thuật headspace.

1. Đặt vấn đề

Ưu điểm của kỹ thuật không gian hơi không gây ô nhiễm môi trường do chất phân tích dễ bay hơi sẽ hóa hơi thoát khỏi nền mẫu mà không cần dùng dung môi để chiết tách. Khi kết hợp kỹ thuật không gian hơi với sắc ký khí ghép khối phổ (HS-GC-MS) cho độ nhạy cao. Vì vậy, kỹ thuật không gian hơi được sử dụng nhiều trong những nghiên cứu gần đây [5].

Trihalomethanes (THMs) là các sản phẩm phụ tạo thành trong quá trình khử trùng nước bằng các hợp chất chứa clo. Qua một số khảo sát dịch tễ học người ta đã nhận thấy có sự liên quan giữa các bệnh ung thư bàng quang, ung thư ruột và đột biến gen với những sản phẩm phụ này. Hiện nay, một số nhà máy đã dùng ozone hoặc tia cực tím để khử khuẩn nước nhưng sau đó vẫn phải sử dụng các hợp chất của clo hay brom để duy trì lượng hóa chất khử khuẩn dư, chống tái nhiễm bản trên đường ống vận chuyển. Do đó, vấn đề xác định hàm lượng trihalomethanes có trong nước máy là rất cần quan tâm [2].

Để đánh giá mức độ nhiễm THMs, chúng tôi tiến hành khảo sát một số mẫu nước được lấy từ một số các quận ở thành phố Hồ Chí Minh.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Thiết bị dụng cụ và hóa chất

- Máy sắc ký khí GC-MS Agilent 7890 kết nối

bộ không gian hơi headspace G1888, cột mao quản VRX (Supelco) dài 60 m, đường kính 0,32 μ m.

- Các dụng cụ như lọ 23 ml, nắp và vành nhôm chuyên dùng cho kỹ thuật không gian hơi của Agilent, pipet 10 ml, Micro syring 10 ml.

- Dung dịch chuẩn gốc VOC 1000 ppm của Supelco (số lô LB65604) gồm 23 chất trong đó có Chloroform, Bromodichloromethane BDCM, Dibromochloromethane DBCM và bromoform, bảo quản lạnh ở 5°C.

- Nội chuẩn 1-bromo-4-fluorobenzene (IS) 1000 ppm.

- NaCl (Merck), nước siêu sạch đã loại bỏ chất hữu cơ bằng máy Millipore MiliQ.

2.2. Quy trình thực nghiệm

2.2.1. Quy trình lấy và bảo quản mẫu

Dụng cụ lấy mẫu được sử dụng là các chai thủy tinh 100 ml, nắp vặn, có lớp đệm PTEF sạch sấy khô ở 105°C trong 3 giờ, để nguội, đậy nắp thật chặt kín. Mẫu nước lấy đầy chai và nút lại thật chặt, không trao đổi khí (không thấy bọt khí). Bảo quản mẫu ở nhiệt độ từ 0°C - 4°C không quá 48 giờ. Sử dụng Natri ascorbat từ 0,01 đến 0,02 gam để loại bỏ 1 mg clo dư.

2.2.2. Chuẩn bị mẫu

Lấy chính xác 10 ml dung dịch chuẩn hoặc mẫu cho vào lọ 23 ml dùng cho bộ không gian hơi (Agilent), thêm muối NaCl vào, đóng nắp lại.

2.2.3. Phân tích trên thiết bị GC-MS

Trihalomethanes (THMs) là các hợp chất đơn

^(*) Trường Cao đẳng Công Thương miền Trung.

^(**) Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Thành phố Hồ Chí Minh.

carbon chứa các nhóm thế halogen với công thức chung CHX_3 , trong đó X là các nguyên tố halogen như F, Cl, Br, I hoặc là kết hợp các nguyên tố này với nhau (H. A. Marie, 2014). Các THMs có mặt phổ biến trong nước uống gồm các dạng khác nhau như: chloroform ($CHCl_3$), bromodichloromethane hay dichlorobromomethane ($CHBrCl_2$) (BDCM), dibromochloromethane hay chlorodibromomethane ($CHClBr_2$) (DBCM) và bromoform ($CHBr_3$).

- Chương trình nhiệt: nhiệt độ đầu: $40^\circ C$, tốc độ gia nhiệt là $10^\circ C$ /phút, nhiệt độ cuối $200^\circ C$ giữ 3 phút. Tỷ lệ chia dòng: 1:10.

- Nhiệt độ inlet: $200^\circ C$, khí mang He 99,9999%.

- Đầu dò MS: Nhiệt độ nguồn ion hóa $230^\circ C$, nhiệt độ bộ tứ cực $150^\circ C$, thời gian trễ dung môi: 9 phút. Mảnh ion sim: Chloroform (83, 85 m/z), BDCM (83, 85), DBCM (129,127), Bromoform (173, 254), IS (95, 174).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tối ưu điều kiện

Với mục tiêu tìm điều kiện hóa hơi chất phân tích tốt nhất để thu độ nhạy cao. Chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của ba yếu tố nhiệt độ, thời gian nung và nồng độ muối đồng thời bằng ma trận yếu tố toàn phần. Sau đó, tối ưu hóa các điều kiện bằng phương pháp leo dốc Box-Wilson [1], [4].

3.1.1. Các bước thực hiện bài toán quy hoạch

Chọn các yếu tố ảnh hưởng: Z_1 : Nhiệt độ nung trong bộ không gian hơi, $^\circ C$; Z_2 : Thời gian nung, phút; Z_3 : nồng độ muối (g/10 ml). Chọn các hàm mục tiêu Y: tổng diện tích bốn chất THMs.

Chọn miền khảo sát: Theo tài liệu tham khảo và điều kiện giới hạn của headspace, chúng tôi tiến hành khảo sát trong các điều kiện sau (Bảng 1).

Xây dựng ma trận quy hoạch với biến ảo x_0 , $TYT.2_3$ (Bảng 2).

Bảng 1. Miền khảo sát các yếu tố ảnh hưởng

Các mức	Các yếu tố ảnh hưởng		
	Nhiệt độ (Z_1), $^\circ C$	Thời gian (Z_2), phút	Nồng độ muối (Z_3), (g/10 ml)
Mức trên (+1)	100	60	3,5
Mức cơ sở (0)	70	35	1,75
Mức dưới (-1)	40	10	0
Khoảng biến thiên (Δ)	30	25	1,75

Bảng 2. Ma trận quy hoạch thực nghiệm 2^3

Số TN	X_0	X_1	X_2	X_3	X_{12}	X_{13}	X_{23}	X_{123}	Y
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	534461
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	490417
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	612423
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	387614
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1480768
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	967816
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1731153
8	1	1	1	1	1	1	1	1	1261470
9	1	0	0	0	0	0	0	0	1600678
10	1	0	0	0	0	0	0	0	1557601
11	1	0	0	0	0	0	0	0	1555343
12	1	0	0	0	0	0	0	0	1586726

Qua các tính toán ta được phương trình hồi quy mô tả gần đúng nhất với thực nghiệm nói lên ảnh hưởng của 3 yếu tố đến quá trình có dạng:

$$Y = 933265 - 156436X_1 + 64900X_2 + 427037X_3 - 89223X_{13} + 71110X_{23} + 28004X_{123}$$

Kết quả khảo sát cho thấy nhiệt độ và nồng độ muối có ảnh hưởng qua lại với nhau. Chúng tương tác nghịch. Hàm đạt giá trị max khi nhiệt độ giảm và nồng độ muối tăng.

3.1.2. Tối ưu hóa thực nghiệm

Tối ưu tối hóa quy trình khảo sát hàm mục tiêu bằng phương pháp leo dốc.

Yếu tố Z_1 có hệ số $b_1\Delta_1$ lớn nhất nên bước chuyển động của yếu tố Z_1 được tính như sau: $\delta_1 = 0,3 * \Delta Z_1 = 0,3 * 30 = 9$.

Các bước chuyển động của yếu tố Z_2, Z_3 được tính theo công thức:

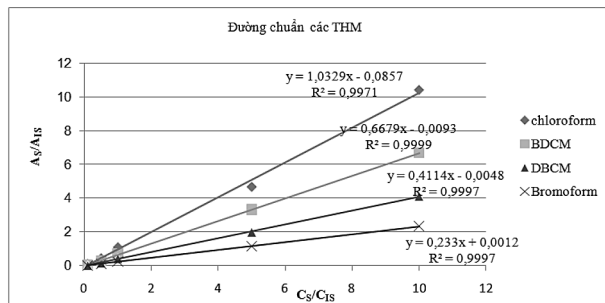
$$\delta_2 = \delta_1 \frac{b_2\Delta_2}{b_1\Delta_1} = 3; \quad \delta_3 = \delta_1 \frac{b_3\Delta_3}{b_1\Delta_1} = 1,4.$$

Trong đó δ_i là bước nhảy của yếu tố thứ i ; b_i là hệ số hồi qui của các yếu tố tương quan; Δ_i là khoảng biến thiên của từng yếu tố tương ứng. Các giá trị tính toán thể hiện trong Bảng 3. Diện tích bốn chất THMs là cao nhất với nhiệt độ nung $52^\circ C$ trong thời gian 41 phút và nồng độ muối là 3,5 g/10 ml.

Bảng 3. Tối ưu hóa các thí nghiệm từ tâm ma trận

	Thí nghiệm kế tiếp			Đáp ứng Y
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	
TN9	61	28	3,2	2271016
TN10	52	41	3,5	2440568
TN11	43	44	3,5	2206356

3.2. Xây dựng đường chuẩn



Hình 1. Đường chuẩn các THMs

Đường chuẩn xác định các chất THMs được tiến hành trên dãy dung dịch chuẩn có nồng độ từ 1 đến 100 µg/l với nội chuẩn 1-bromo-4-fluorobenzene có nồng độ 10 µg/l (Hình 1). Trong đó: C_S/C_{IS} là tỷ lệ nồng độ chất chuẩn/ nồng độ nội chuẩn; A_S/A_{IS} là tỷ lệ diện tích pic của chất chuẩn/điện tích pic của nội chuẩn.

3.3. Giới hạn phát hiện và định lượng

Giới hạn phát hiện LOD (Limit of detection) và định lượng LOQ (Limit of quantitation) được tiến hành bằng cách đo nhiều lần dung dịch có nồng độ nhỏ gần bằng giới hạn phát hiện. Các giới hạn phát hiện được tính theo công thức sau:

$$LOD = 3 * \frac{C_{min}}{S/N}; \quad LOQ = 10 * \frac{C_{min}}{S/N}.$$

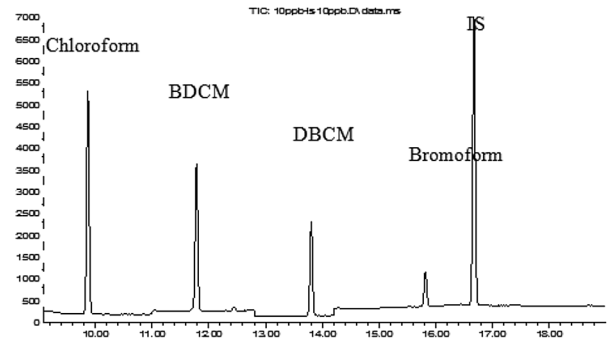
Trong đó S/N: là tỷ lệ tín hiệu trên nền (3 < S/N < 10), C là nồng độ đo (Bảng 4).

Bảng 4. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

Giá trị	Chloroform	BDCM	DBCM	Bromoform
C _{min} (µg/l)	0,2	0,5	0,5	0,5
S/N	6,2	9,5	8,2	7,8
LOD (µg/l)	0,10	0,19	0,18	0,18
LOQ (µg/l)	0,32	0,64	0,61	0,60

3.4. Đánh giá độ chính xác của phương pháp

Phân tích sắc ký đồ của dung dịch chuẩn THMs được mô tả như Hình 2.



Hình 2. Sắc ký đồ dung dịch chuẩn THMs 10 µg/l phân tích bằng phương pháp HS-GC-MS

Độ đúng được đánh giá qua hiệu suất thu hồi. Thí nghiệm xác định hiệu suất thu hồi được tiến hành tại ba mức nồng độ là 5, 10 và 50 µg/l. Thực nghiệm tiến hành bằng cách thêm chuẩn vào các nền mẫu thực tế. Mỗi mức được thực hiện lặp lại ba lần. Kết quả khảo sát trình bày trong Bảng 5.

Bảng 5. Kết quả khảo sát độ lặp lại và hiệu suất thu hồi

Chất	Nồng độ thêm vào 5 µg/l		Nồng độ thêm vào 10 µg/l		Nồng độ thêm vào 50 µg/l	
	HSTH (%)	RSD (%)	HSTH (%)	RSD (%)	HSTH (%)	RSD (%)
Chloroform	99,5	11,7	105,5	12,6	109,8	5,1
BDCM	108,8	16,6	104,6	8,1	104,1	9,0
DBCM	103,7	5,5	110,6	10,1	106,6	8,8
Bromoform	103,8	4,5	105,2	11,9	109,3	9,1

Hiệu suất thu hồi các chất trihalomethanes của phương pháp không gian hơi tại các nồng độ khảo sát trong khoảng từ 99 -110% và thuộc khoảng cho phép theo quy định của AOAC (Association of Official Analytical Chemists - Hiệp hội các nhà hoá học phân tích). Theo kết quả đạt được, độ lệch chuẩn tương đối RSD (Relative Standard Deviation) của các phép phân tích cao nhất là 16,6%, thấp hơn khoảng RSD chấp nhận được theo yêu cầu của AOAC về đánh giá tiêu chí độ lặp (<21%). Như vậy, quy trình phân tích đã xây dựng để xác định các hợp chất trihalomethane có độ lặp đảm bảo tin cậy.

3.5. Kết quả phân tích một số mẫu nước máy trên địa bàn thành phố Hồ Chí Minh

Kết quả phân tích một số mẫu nước trên địa bàn thành phố Hồ Chí Minh cho thấy Chloroform, BDCM có hàm lượng nhỏ hơn so với tiêu chuẩn cho phép của Bộ Y tế Việt Nam (Bảng 6). Theo

hướng dẫn của Tổ chức Y tế Thế giới và Bộ Y tế Việt Nam quy định giới hạn nồng độ các Trihalomethane cho phép có trong nước như sau: chloroform 200 µg/l, Bromodichloromethane 60 µg/l, Dibromochloromethane 100 µg/l và bromoform 100 µg/l.

Bảng 6. Kết quả phân tích các THM tại một số địa điểm ở thành phố Hồ Chí Minh

Tên mẫu	Đơn vị	Chloroform	BDCM	DBCM	Bromoform
Trần Khánh Dư - Quận 1	µg/l	21,7	5,2	0	0
Lương Nhữ Ngọc - Quận 5	µg/l	90,0	15,9	0	0
Trịnh Đình Trọng - Quận Tân Phú	µg/l	128,1	14,4	0	0
Lê Đại Hành - Quận 11	µg/l	95,6	12,6	0	0
Đường 3/2 - Quận 10	µg/l	31,6	7,4	0	0
Xô Viết Nghệ Tĩnh - Quận Bình Thạnh	µg/l	30,7	7,3	0	0
Bà Huyện Thanh Quan - Quận 3	µg/l	20,4	4,6	0	0
Đất Mới - Quận Bình Tân	µg/l	162,4	15,1	0	0
Thanh Lộc - Quận 12	µg/l	109,4	14,2	0	0
Trương Định - Quận 1	µg/l	27,7	6,5	0	0

4. Kết luận

Nhóm nghiên cứu đã tìm được một số điều kiện thực nghiệm khi sử dụng phương pháp sắc kí khí ghép khối phổ kết hợp kỹ thuật không gian hơi để tiêm mẫu. Áp dụng phân tích chính xác hàm lượng các hợp chất Trihalomethanes-THMs trong các mẫu nước trên địa bàn thành phố Hồ

Chí Minh. Độ lệch chuẩn tương đối khi tính toán hiệu suất thu hồi giữa các lần đo dưới 20% chứng tỏ các kết quả đo sai lệch không lớn và cho độ chính xác cao.

Kết quả nghiên cứu khẳng định hàm lượng các chất THMs trong các mẫu nước vẫn ở mức cho phép theo QCVN 01:2009/BYT./.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Nguyễn Cảnh (1993), *Quy hoạch thực nghiệm*, Nhà xuất bản ĐHBK TP. Hồ Chí Minh.
- [2]. A. C. Gonzalez (2011), “Gas Chromatography Analyses for Trihalomethanes: An Experiment Illustrating Important Sources of Disinfection By-Products in Water Treatment”, *Journal of Chemical Education*, (No.78), pp. 123-131.
- [3]. H. A. Marie (2014), Trihalomethane Definition, *Journal of International Education*, (No.23), pp. 235-241.
- [4]. C. S. Sa, R. A Boaventura, I. B. Pereira (2011), “Analysis of trihalomethanes in water and air from indoor swimming pools using HS-SPME/GC/ECD”, *Journal of Environ Science Health*, (No.46), pp. 355-363.
- [5]. Ngô Văn Tứ (2009), “Sử dụng kỹ thuật không gian hơi kết hợp GC-ECD (HS-GCECD) để xác định Trihalomethanes trong nước máy tại Thừa Thiên Huế”, *Tạp chí khoa học Đại học Huế*, (Số 50), tr. 165-174.

**STUDYING THE GAS CHROMATOGRAPHY OF SPECTROMETRY MASS
COMBINED WITH THE HEAD-SPACE TECHNIQUE TO ANALYZE
TRIHALOMETHANES IN HO CHI MINH CITY**

Summary

The gas chromatography of spectrometry mass is one of the selected methods for analyzing trihalomethanes (THMs) in supplied water. Today, the combination of this method with the head-space technique (HS-GC-MS) has been found to have many advantages. It is a modern method for analyzing THMS in water without the solvent extraction step, which makes environmental pollution. The results showed the greatest sensitivity obtained in the following conditions: incubation temperature 52°C, incubation time 41 mins, NaCl concentration 3,5g/10ml. These optimal conditions are used to analyze THMS in some supplied water samples in Ho Chi Minh city.

Keywords: Chlorine, trihalomethanes, THMs, HS-GC-MS, headspace technique.

Ngày nhận bài: 01/7/2019; Ngày nhận lại: 19/8/2019; Ngày duyệt đăng: 05/12/2019.