

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH PHÂN TÍCH PeCB TRONG CHẤT THẢI SAU QUÁ TRÌNH ĐỐT

Đến tòa soạn 17 – 10 – 2014

Nguyễn Thị Huệ, Hoàng Nam

Viện Công nghệ Môi trường, Viện HL KH&CNVN

SUMMARY

STUDY ON ANALYSIS PROCEDURE FOR DETERMINING PeCB IN COMBUSTION WASTE

Pentachlorobenzene (PeCB) is one of Persistent Organic Pollutants (POPs). PeCB was unintended generated by the combustion of the waste from incinerator. Process analysis PeCB after surveys in different conditions of sample processing procedures and setup programs in GC (ECD) device is using soxhlet extraction with solvent mixed acetone-hexane at ratio 1/1 of volume, cleaning by amixed silicagel:carbon active at ratio 9/1 of weight and with DCM/n-hexane solven at ration 1/3 of volume. The influence of Polychlorinated biphenyl (PCB) is negligible, the influence of sulfur is removed with copper powder. The last solution of sample processing procedures was running on the optimal program GC device (ECD) have high recovery (80-120%) and small standard error(<2%). The quantification and detection limits of the method are 1,5 µg/kg and 0,5 µg/kg, respectively. The analysis results show that the PeCB contents in the ash of the four incinerators in the northern region have mean value recovery and coefficient of variation are 92.75% and 10.55%.

Keywords: PeCB, dichloromethane (DCM), acetone, incinerator, waste.

1. GIỚI THIỆU

Pentachlorobenzene là một trong 9 chất POPs độc thuộc bảng A và C trong các chất quy định của công ước Stockholm năm 2011.[1]. Hiện nay PeCB không còn được sử dụng nữa, nhưng PeCB lại phát sinh không chủ định trong quá trình nhiệt phân không hoàn toàn ở hầu hết

các nhiên liệu có chứa gốc clo, đặc biệt là sinh khối và chất thải từ các lò thiêu đốt chất thải y tế, sinh hoạt, công nghiệp...[2,3]. Trên thế giới lượng PeCB phá thải vào môi trường ước khoảng 85.000 kg/năm (số liệu 2007). Nguồn phát thải lớn nhất là từ việc đốt chất thải rắn (33.000 kg/năm)[4]. Nguồn

từ lò đốt chất thải có thể đi vào môi trường ở dạng khí (khói lò), lỏng (nước thải của hệ thống xử lý) hoặc chất thải rắn (tro, xỉ lò).

Việt Nam hiện nay chưa có quy trình chính thức nào được đưa ra để đánh giá, kiểm soát, cũng như phân tích hợp chất PeCB phát sinh do quá trình đốt cháy. Khảo sát các điều kiện tối ưu trong quá trình lấy mẫu, bảo quản, xử lý và phân tích mẫu, ảnh hưởng của các yếu tố liên quan đến quá trình xác định PeCB là được nghiên cứu và thực hiện.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Chất chuẩn Pentachlorobenzene nồng độ 100 µg/ml, nội chuẩn Pentachloronitrobenzene nồng độ 1000 µg/ml và chất chuẩn đồng hành Decachlorobiphenyl nồng độ 100 µg/ml đều được mua từ hãng AccuStandard, Mỹ. Các dung môi như acetone, n-hexane, dichloromethane và methanol cũng được mua từ hãng Merck, Đức.

Một số hóa chất khác như cột làm sạch HyperSepTM Si, FL, C18 của hãng Thermo Scientific, hạt silicagel, than hoạt tính được mua từ hãng Merck, Đức dùng để làm sạch mẫu. Na₂SO₄ dùng để loại nước trong mẫu được hoạt hóa ở nhiệt độ 400°C trong 4 giờ. Hạt silicagel được hoạt hóa ở 130°C trong 16 giờ. Để tăng khả năng làm sạch mẫu hỗn hợp silicagel/than hoạt tính có tỉ lệ 9/1 theo khối lượng được sử dụng. Bột đồng được làm sạch trước khi sử dụng. Khí mang là N₂ 5.0 của Messer, Đức. Trong quá trình xử lý mẫu có sử dụng mẫu nền

là cát được làm sạch ở nhiệt độ 450°C trong 4 giờ.

2.2. Thiết bị

Hệ thống sắc ký khí GC-2010, Shimadzu, Nhật Bản có hệ bơm mẫu tự động được kết nối với detector cộng kết điện tử (ECD) với cột mao quản SPB-608TM (30m × 0,25mm × 0,25µm). Một số thiết bị khác như máy lắc KS501, IKA-Werke, Đức. Máy khuấy trộn MSI Minishaker, Ika-Werke, Đức, máy cắt quay chân không Buchi, Đức, v.v. cũng được sử dụng trong tách chiết mẫu.

2.3. Khảo sát điều kiện tối ưu trên thiết bị phân tích GC 2010.

Tiến hành phân tích mẫu chuẩn PeCB trên thiết bị GC (ECD) với cột SPB – 608TM. Lựa chọn chương trình nhiệt độ cho cổng bơm, cột và detector ECD. Khảo sát chế độ chạy chia dòng và không chia dòng, tốc độ dòng khí mang. Xây dựng đường chuẩn nội chuẩn cho việc phân tích PeCB, xác định giới hạn phát hiện của thiết bị.

2.4. Khảo sát các điều kiện tối ưu trong quá trình xử lý mẫu.

a. Khảo sát phương pháp chiết

Lựa chọn 3 phương pháp phổ biến nhất để tiến hành chiết PeCB có trong mẫu là phương pháp chiết lắc thông thường(1), chiết siêu âm(2) và chiết Soxhlet(3). Việc chiết mẫu được thực hiện dựa trên 10 gam mẫu cát nền có bổ sung chất chuẩn PeCB và chuẩn đồng hành (PCBs 209) có cùng nồng độ 100 µg/Kg. Được lặp lại ít nhất 5 lần để xác định độ lệch chuẩn.

Tiến hành khảo sát đồng thời dung môi

chiết với hỗn hợp dung môi khác nhau như Acetone–n-Hexane (A), Dichloromethane–n-Hexane (B), Dichloromethane– Acetone (C) với các tỉ lệ 1/1, 1/3 theo thể tích cho từng hỗn hợp dung môi.

Ví dụ: Mẫu chiết bằng phương pháp chiết soxhlet với hỗn hợp dung môi acetone –n-hexane tỉ lệ 1-1 theo thể tích có kí hiệu mẫu có dạng M3-A-1/1.

b. Khảo sát phương pháp làm sạch.

Mẫu được thông qua phương pháp soxhlet với hỗn hợp dung môi acetone – n-hexane tỉ lệ 1-1 theo thể tích. Được làm sạch qua các cột HyperSep™ Si, FL, C18 (60mg) và cột nhồi silicagel - than hoạt tính (10g). Sử dụng hỗn hợp dung môi A hoặc B với thể tích 40, 60, 100ml để rửa giải. Mẫu sau đó được cô về 1ml, tiến hành phân tích hàm lượng PeCB theo chương trình đã được tối ưu trên thiết bị GC (ECD). Đánh giá quy trình phân tích tối ưu thông qua kết quả định lượng PeCB, độ thu hồi, độ lặp lại

2.5. Khảo sát ảnh hưởng của tạp chất hữu cơ và lưu huỳnh và phương pháp làm sạch.

Sản phẩm đốt của rác thải có chứa PCB và lưu huỳnh. Để khảo sát sự ảnh hưởng của tạp chất hữu cơ và lưu huỳnh bằng cách thêm một lượng xác định hàm lượng PCB và Na₂S vào trong mẫu cát nền. Phân tích mẫu theo quy trình đã tối ưu.

Để loại bỏ ảnh hưởng của lưu huỳnh, sau khi chiết mẫu cô cạn về 5ml, ly tâm tách phần kết tủa, chuyển toàn bộ dịch chiết sang vial khác, thêm vào đó 2g bột

đồng, lắc dung trong một vài phút bằng thiết bị vortex. Thu lấy toàn bộ dịch chiết, cô về thể tích 1ml bằng dòng khí Nitơ. Phân tích mẫu theo quy trình đã tối ưu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Điều kiện tối ưu trên GC (ECD) để định tính PeCB

a. Chương trình phân tích trên thiết bị GC (ECD)

Chương trình tối ưu như sau: Nhiệt độ cổng bơm là 220°C, nhiệt độ detector là 300°C, thể tích bơm mẫu là 1.0μL. Khí mang là N₂/không khí. Chương trình nhiệt độ lò cột là: 150°C (giữ 5 phút), tăng (8°C/phút) đến 290°C (giữ 8 phút), chế độ chia dòng, tốc độ dòng qua cột là 0.87 ml/min.

Với chương trình này việc phân tích PeCB có thời gian tiến hành phân tích ngắn, Peak có hình dáng đẹp và cách đều nhau trong cả sắc ký đồ. Số lượng peak nhiều hạn chế, độ nhiễu nền của peak thấp. Ngoài ra còn giúp rửa sạch các cấu tử nhiễm bẩn trong cột ở lần phân tích trước

b. Xây dựng đường chuẩn nội chuẩn để định lượng PeCB

Đường chuẩn được dựng với dải nồng độ PeCB từ 25 μg/L đến 400 μg/L, nội chuẩn nồng độ 100ppb. Phương trình đường chuẩn có dạng $f(x) = 6.65e^{-3}x - 4.50e^{-2}$ với $R^2 = 0.9999$. Thời gian lưu của PeCB là 8.943 phút, HCB là 12.393 phút, nội chuẩn IS là 13.817 phút và chuẩn đồng hành là ở 29.118 phút.

3.2. Điều kiện tối ưu của quá trình xử lý mẫu

a. Phương pháp chiết.

Bảng 1: Một số kết quả tốt nhất của thử nghiệm phương pháp chiết

STT	Kí hiệu mẫu	PeCB ($\mu\text{g/Kg}$)	Độ thu hồi(%)	Sai số(%)
3	M3-A-1/1	99.48	100.19	0.36
6	M3-A-1/3	110.75	115.2	12.98
7	M1-B-1/1	106.39	103.43	4.91
8	M2-B-1/1	88.895	91.54	9.78
9	M3-B-1/1	108.45	106.32	7.38
18	M3-C-1/3	80.4	84.23	17.68

Kết quả thử nghiệm ở bảng 1 cho ta thấy mẫu M3-A-1/1 có kết quả trung bình chính xác nhất ($99.48\mu\text{g/Kg}$), độ thu hồi trung bình cao ($100.19\mu\text{g/Kg}$), sai số trung bình của phép đo là 0.36%. Như

vậy phương pháp chiết soxhlet với hỗn hợp dung môi chiết là acetone – hexane tỉ lệ 1-1 theo thể tích được lựa chọn cho quy trình xử lý mẫu.

b. *Phương pháp làm sạch.*

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm lựa chọn cột làm sạch

STT	Cột làm sạch	PeCB ($\mu\text{g/Kg}$)	Độ thu hồi(%)	Sai số (%)
1	HyperSep TM Si	59.89	50.32	44.895
2	HyperSep TM C18	67.58	58.43	36.995
3	HyperSep TM Fl	86.83	85.43	13.87
4	Silicagel-than hoạt tính	106.79	96.43	1.61

Bảng 2 cho thấy cột silicagel-than hoạt tính cho kết quả tốt nhất với độ thu hồi cao (96.43%), sai số trung bình thấp 1.61%.

c. *Giới hạn phát hiện (LOL) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp*

Giới hạn phát hiện của phương pháp được xác định khi tiến hành phân tích 5 mẫu thử có nồng độ $0.5\mu\text{g/kg}$ trên 10g mẫu cát nền. Kết quả cho thấy, phương pháp phân tích PeCB có giới hạn định lượng $\text{LOQ} = 1,5 \mu\text{g/kg}$ và giới hạn phát hiện $\text{LOD} = 0,5 \mu\text{g/kg}$.

d. *Xác định độ thu hồi, hệ số biến thiên của phương pháp*

Để tính toán độ thu hồi, thí nghiệm được

tiến hành như sau: thêm chất chuẩn ở 2 nồng độ khác nhau là $50\mu\text{g/L}$ và $200\mu\text{g/L}$ vào mẫu nền. Tiến hành phân tích lặp lại 5 lần. Độ thu hồi và hệ số biến thiên của phương pháp phân tích PeCB như sau: Nồng độ $50\mu\text{g/L}$ có độ thu hồi và hệ số biến thiên là 90,2% và 10%; Nồng độ $200\mu\text{g/L}$ có độ thu hồi và hệ số biến thiên là 109,7% và 5%. Sau khi thử nghiệm nhiều lần có thể kết luận độ thu hồi của phương pháp nằm trong khoảng 80 – 120% và hệ số biến thiên trong khoảng 3 – 20%.

e. *Phương trình tính kết quả PeCB trong mẫu tro thải lò đốt*

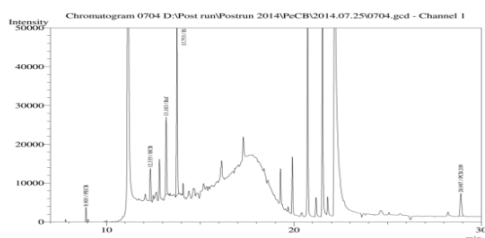
$$C_{\text{mg/Kg}} = \frac{C_d \times F \times V_t}{1000 \times m_s \times \% \text{crk}}$$

Trong đó: C_d : nồng độ đo được trên thiết bị ($\mu\text{g/L}$); V_t : thể tích mẫu định mức cuối: (L); F : hệ số pha loãng; m_s : khối lượng mẫu (Kg); $\% \text{crk}$: phần trăm chất rắn khô.

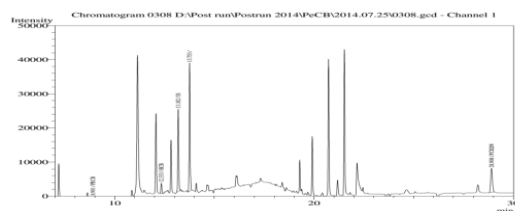
3.3. Ảnh hưởng của hợp chất tạp chất hữu cơ và lưu huỳnh.

Mẫu cát nền sau khi bổ sung thêm PCB và Na_2S được phân tích bằng quy trình tối ưu khi không có sự xử lý bằng bột đồng và có xử lý bằng bột đồng cho ta nhận thấy ảnh hưởng của lưu huỳnh là nền peak bị dâng lên cao ở khoảng thời gian 10 phút đến 20 phút, tuy không gây ảnh hưởng trực tiếp đến peak PeCB nhưng gây tác động đến việc nhận diện peak HCB, chất nội chuẩn, gây khó khăn cho việc tính toán kết quả PeCB (Hình 3) Sau khi xử dụng bộ đồng để loại bỏ lưu huỳnh thì nền peak có sự ổn định hơn (Hình 4), sự ảnh hưởng của nền là không đáng kể đến việc nhận diện peak HCB, cũng như chất nội chuẩn.

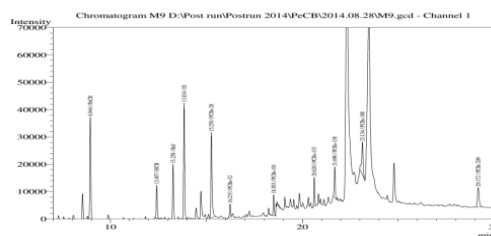
Ảnh hưởng của PCB là không đáng kể do thời gian lưu của hình dạng peak của PeCB, HCB không bị tác động. Nhưng nền của sắc đồ sẽ bị tăng độ nhiễu (Hình 5)



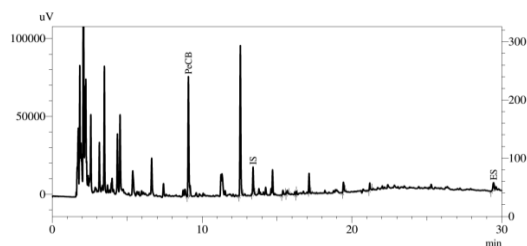
Hình 3: Mẫu nhiễm lưu huỳnh



Hình 4: Mẫu xử lý lưu huỳnh bằng bột đồng



Hình 5: Mẫu nhiễm PCBs



Hình 6: Mẫu tro xỉ lò đốt chất thải y tế và công nghiệp - Bãi rác Nam Sơn - Sóc Sơn - Hà Nội

3.4. Kết quả một số mẫu tro, xỉ của lò đốt rác ở phía bắc Việt Nam.

Kết quả đo thử nghiệm một số các mẫu tro xỉ được lấy tại 04 lò đốt rác ở phía Bắc Việt Nam được trình bày trong bảng 1. Trong mẫu tro xỉ có xuất hiện rất nhiều peak chưa xác định và đường nền bị nhiễu hơn so với mẫu cát nền thử nghiệm nhưng vẫn không có ảnh hưởng lớn đến việc định xác định các peak của PeCB, Peak PeCB, nội chuẩn, chuẩn đồng hành. Như vậy ta có thể định lượng hàm lượng của PeCB một cách dễ dàng với sự kiểm soát độ thu hồi thông qua tính toán hàm lượng của chuẩn đồng hành kèm theo.

Bảng 3. Kết quả mẫu tro tại 4 lò đốt rác

Vị trí lấy mẫu	Loại mẫu	Kết quả (mg/Kg)	Độ thu hồi (%)	Độ lệch chuẩn	CV (%)
Lò đốt chất thải y tế và công nghiệp Nam Sơn	Tro bụi	0.22	92	0.021	3.16
Lò đốt chất thải công nghiệp 2000, Nam Sơn	Tro xỉ	0.049	86	0.007	8.27
Lò đốt chất thải C.ty TNHH Hùng Hưng	Tro xỉ	0.024	105	0.004	20.28
Lò đốt rác thải sinh hoạt C.ty TNHH MTX 2	Tro thải	0.088	88	0.005	10.48
Trung Bình	-	-	92.75	0.009	10.55

4. KẾT LUẬN

Đã xác định được quy trình tối ưu cho việc phân tích định lượng PeCB trong tro thải lò đốt rác với độ thu hồi nằm trong khoảng 80-120%. Phương trình đường chuẩn nội chuẩn tuyến tính với $R^2 > 99.99\%$. Quy trình đưa ra biện pháp hạn chế sự ảnh hưởng của lưu huỳnh bằng việc bổ sung bột đồng vào giai đoạn chiết mẫu. Sự ảnh hưởng của PCBs là không đáng kể. Kết quả phân tích mẫu tro tại 4 lò đốt rác là khả quan với độ thu hồi cao (92.75%), hệ số biến thiên nhỏ (10.55%).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Belfroid, A., van der Aa, E. and Balk (2005), *Addendum to the risk profile of Pentachlorobenzene*. Royal Haskoning

report R5744.01/R0005/ABE/CKV/Nijm, [2]. Denis J. Reen (1994), *Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA)*, *Methods in Molecular Biology*, 32, 461-466.

[3]. Environment Canada (2005), *Risk management strategy for Pentachlorobenzene (QCB) and tetrachlorobenzenes (TeCBs)*.

[4]. Extracted from Bailey (2007) *Pentachlorobenzene - Sources, environmental fate and risk characterisation*, Euro Chlor Science Dossier.

LỜI CAM ĐOAN

Nhóm tác giả xin cam đoan bài báo này chưa từng được đăng tải ở bất kỳ tạp chí nào!