

PHÁT TRIỂN QUY TRÌNH PHÂN TÍCH MỘT SỐ DẪN XUẤT CHÍNH CỦA PHENOL TRONG NƯỚC THẢI CỐC TRÊN GC/MS

Đến tòa soạn 2 - 6 - 2017

Nguyễn Thanh Thảo, Lê Trung Việt

Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Nguyễn Quang Trung

Trung tâm Đào tạo, Tư vấn và Chuyển giao Công nghệ,

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

DEVELOPMENT OF METHOD FOR ANALYSING MAJOR PHENOL DERIVATIVES IN COKE WASTEWATER

This paper aims to develop the method for analysis nine phenol derivatives in coke wastewater by liquid-liquid extraction combined with GCMS. The results show optimum conditions for pre-treatment and analysis by GCMS. Volume of sample for extraction 1000mL, pH sample below 2. Mean recoveries of nine phenolic compounds spiked at 100 µg/L between 79.82 and 94.74 %. The detection and quantification limit were calculated for all compounds ranged between 3.60-9.10 ng/L(LOD) and 10.79-27.31µg/L(LOQ) respectively.

Key words: *phenols, coke wastewater, phenol derivatives*

1. MỞ ĐẦU

Quá trình luyện cốc là quá trình luyện than mỡ, than đá, than cám thành than cốc trong điều kiện yếm khí ở nhiệt độ 950-1050°C. Sau luyện cốc, sản phẩm than cốc thu được có thể dùng làm nguyên liệu, nhiên liệu cho các ngành như đúc, luyện kim lò cao, khí hóa, hóa công nghiệp... Công đoạn

dập cốc là công đoạn cuối cùng của quá trình luyện cốc [2]. Ở Việt Nam phương pháp dập cốc ướt được lựa chọn do giá thành rẻ nhưng đây cũng chính là nguồn phát sinh nước thải chứa nhiều chất ô nhiễm COD, CN-, phenol, PAHs...Nồng độ phenols trong nước thải cốc thường dao động trong khoảng từ 300-1500mg/l tùy

thuộc vào công nghệ của từng nhà máy cũng như nguồn than sử dụng. Theo một số nghiên cứu nước ngoài thì phenol, dimetyl phenol, metyl phenol là ba dẫn xuất phenol chủ yếu của nước thải cốc [1]. Bài báo này nhằm phát triển phương pháp phân tích dẫn xuất metyl phenol và dimetyl phenol có trong nước thải cốc để giúp cho các nhà nghiên cứu hiểu rõ hơn về bản chất, phục vụ cho công tác nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất

- Metylene chloride, n-hexane, acetone, NaCl, Na_2SO_4 , K_2CO_3 , Silicagel 100/200 mesh Merck, Đức
- Chất chuẩn 2-metylphenol, 3-metylphenol, 4-metylphenol, 2,6-dimetylphenol, 2,5-dimetylphenol, 2,4-dimetylphenol, 3,5-dimetylphenol, 2,3-dimetylphenol, 3,4-dimetylphenol, Pentafluorobenzyl bromide Sigma – Aldrich.

Thiết bị, dụng cụ: máy sắc kí GCMS-QP2010, Shimadzu, Nhật; máy cắt quay chân không Buchi R-200, hệ thổi khí nitơ; cột làm sạch 30 cm x 10mm và các dụng cụ thủy tinh khác...

2.2. Lấy mẫu, bảo quản, xử lý mẫu

Lấy mẫu, bảo quản

2 mẫu nước đập cốc trước xử lý tại Công ty Cổ phần Gang thép Thái Nguyên, phường Cam Giá, thành phố

Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên được lấy vào ngày 09/ 3/ 2017. Mẫu được chứa trong chai thủy tinh có nút xoáy và bảo quản ở nhiệt độ $< 5^\circ\text{C}$. Mẫu M1 (nước thải cốc đã pha loãng trước khi đưa vào hệ thống xử lý, mẫu M2 (nước thải cốc đậm đặc).

Xử lý mẫu [4,5]

01 L mẫu, điều chỉnh $\text{pH} \leq 2$ bằng H_2SO_4 rồi chuyển vào bình chiết. Thêm 30g NaCl, lắc mẫu bằng thiết bị lắc đứng. Thêm tiếp 50 mL diclome và lắc 10-15 phút. Để phân pha 15 phút. Lặp lại quá trình này hai lần. Gộp các dịch chiết sau đó loại nước bằng Na_2SO_4 khan. Cô cất quay và chuyển dịch chiết sang n-hexane và cô còn 1mL. Định mức lên 4mL bằng acetone (dịch chiết A). Hút 100 μL dịch chiết A, định mức lên 8 mL. Thêm 100 μL PFBBR 5% và 100 μL K_2CO_3 10% vào ống, đậy kín nắp, đun ở 60°C trong 1 giờ (dịch chiết B). Loại nước dịch chiết B bằng Na_2SO_4 khan, cô còn 1mL (dịch chiết C). Chuẩn bị cột làm sạch có chứa 2g Na_2SO_4 khan và 4g silicagel, hoạt hóa cột bằng 6mL n-hexan với tốc độ 2mL/phút. Sau hoạt hóa, đưa dịch chiết C vào cột; thêm 10 mL hexan chảy qua cột. Loại bỏ toàn bộ phần dịch chiết này (phân đoạn 1). Cho 10 mL hỗn hợp 15% toluene trong hexan (phân đoạn 2); 10 mL hỗn hợp 40% toluene trong hexan (phân đoạn 3); 10 mL hỗn hợp 75% trong hexan; và 10

mL hỗn hợp 15% 2- propanol trong toluen (phân đoạn 4). Toàn bộ dịch chiết từ phân đoạn 2,3,4 được gộp lại và cô đặc, chuyển dung môi hexan về 1mL trước khi bơm trên GC/MS.

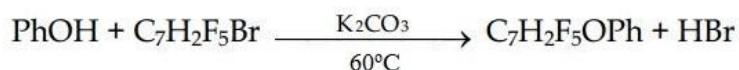
Điều kiện sắc kí: chương trình nhiệt độ 100⁰C (8 phút), tăng đến 220⁰C (5⁰C/phút). Tổng thời gian là 32 phút. Thể tích bơm mẫu 1μL, chế độ splitless mode, khí mang He với vận tốc 40cm/giây, tốc độ dòng không đổi. Nhiệt độ cổng bơm mẫu, nguồn ion và interface tương ứng là 230⁰C, 220⁰C và 220⁰C. Áp suất lò cột 69Kpa.

3. KẾT QUẢ, THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát chương trình nhiệt độ

Các hợp chất metyl phenol và dimetyl phenol được dẫn bằng PFBBBr trong

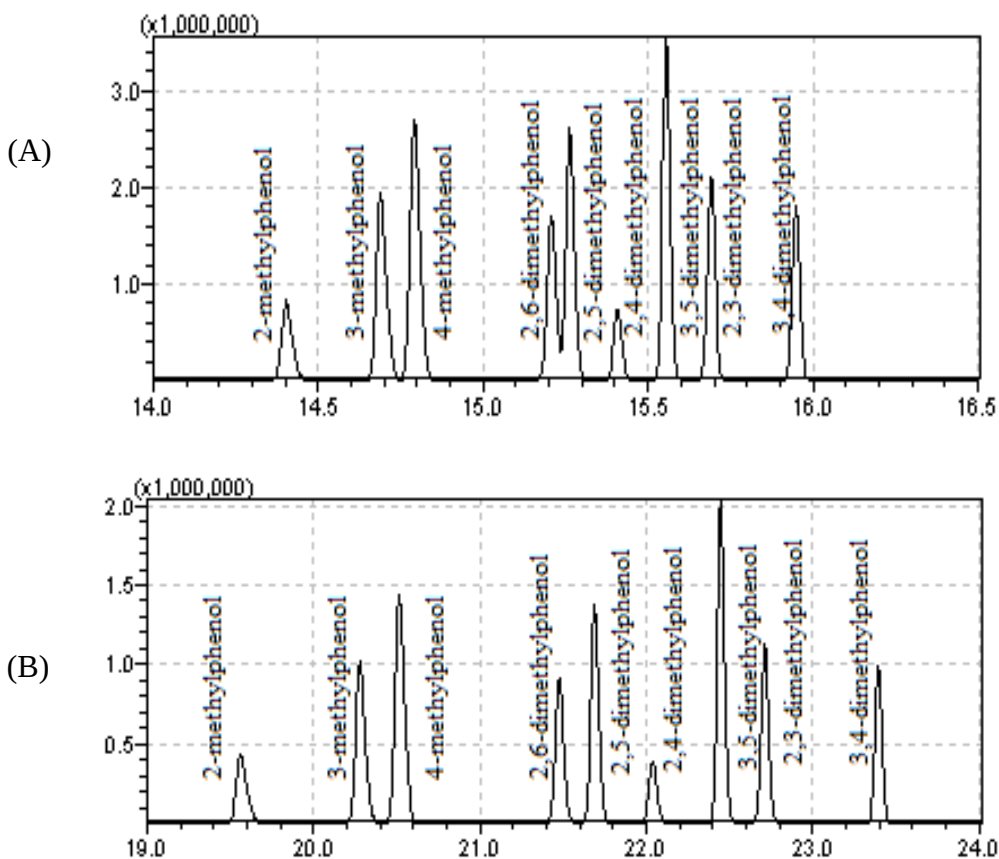
mẫu được phân tách bằng cột mao quản DB-5MS có thời gian lưu và cường độ pic ổn định hơn so với khi chưa được dẫn xuất hóa do đã thay thế nguyên tử H nhóm –OH bằng nhóm -C₇H₂F₅. Chính vì thế sản phẩm trở nên ít phân cực hơn và làm tăng khả năng tách trong cột sắc ký khí. Quá trình phân tách bằng sắc ký khí phụ thuộc nhiều vào sự bay hơi của mẫu, việc dẫn xuất hóa các metyl phenol và dimetyl phenol từ chất phân cực mạnh trở thành các hợp chất phân cực yếu sẽ dễ bay hơi, đồng thời tách dễ dàng hơn bằng các chương trình nhiệt độ lò cột. Các phản ứng trong quá trình dẫn xuất hóa được mô tả trong phản ứng sau:



Tiến hành phân tích hỗn hợp 9 dẫn xuất phenol có nồng độ 1ppm đã được dẫn xuất hóa với các chương trình gia nhiệt thay đổi như sau: ban đầu giữ 100⁰C trong 8 phút, tốc độ gia nhiệt cho đến 220⁰C được thay đổi lần lượt là 5, 8, 11, 14⁰C/phút.

Kết quả cho thấy ở tốc độ gia nhiệt 5⁰C phút các pic của 2,6-

dimetylphenol và 2,5-dimetylphenol được phân tách dễ dàng hơn, pic cân xứng, chân pic không bị đổãng. Ở các tốc độ gia nhiệt 8, 11, 14⁰C/phút thì xảy ra hiện tượng các pic trên bị dính liền nhau do thời gian lưu của các chất có thay đổi lớn.



Hình 1: Sắc ký đồ các metyl phenol và dimetyl phenol đã được dẫn xuất hóa với tốc độ gia nhiệt: (a) 5°C/phút; (b) 14°C/phút

Kết quả cho thấy ở tốc độ gia nhiệt 5°C/phút các pic được phân tách dễ dàng hơn, không có hiện tượng chồng pic như ở các lần đo với tốc độ gia nhiệt cao hơn.

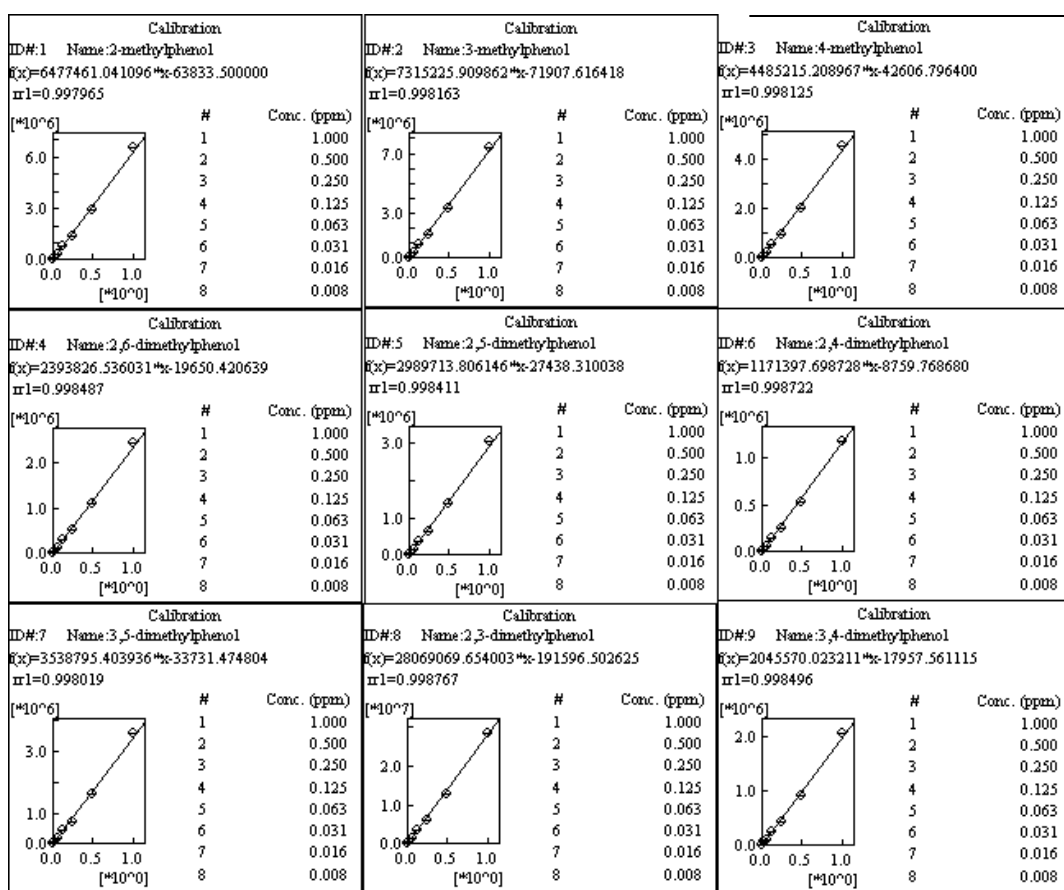
3.2. Xây dựng đường chuẩn

Hỗn hợp chuẩn các dẫn xuất gồm các metyl phenol và dimetyl phenol được

pha ở nồng độ 1 mg/L trong hexan, sau đó được dẫn xuất hóa bằng PFBBR với các bước như quy trình phân tích và đo trên GC/MS. Đường chuẩn được xây dựng tại 8 điểm (từ 0,008 – 1 mg/L). Kết quả cho thấy đường chuẩn của các chất đều có hệ số hồi quy tuyến tính $R^2 \geq 0,99$.

Bảng 1: Kết quả xây dựng đường ngoại chuẩn

Tên chất	Phương trình đường chuẩn	R	Tên chất	Phương trình đường chuẩn	R
2-metylphenol	$Y = 6477461x - 63833,5$	0,997	2,4-dimetylphenol	$Y = 1171398x - 8759,76$	0,998
3-metylphenol	$Y = 7315226x - 71907,62$	0,998	3,5-dimetylphenol	$Y = 3538795x - 33734,42$	0,998
4-metylphenol	$Y = 4485215x - 42606,8$	0,998	2,3-dimetylphenol	$Y = 2806907 - 19265,41$	0,998
2,6-dimetylphenol	$Y = 2393827x - 19650,42$	0,998	3,4-dimetylphenol	$Y = 2045570x - 17957,56$	0,998
2,5-dimetylphenol	$Y = 298714x - 27438,37$	0,998			



Hình 2: Đường chuẩn của các dẫn xuất phenol được xây dựng trên GC/MS

3.3. Khảo sát thể tích dung môi chiết

Các mẫu nước sau khi lấy về phòng thí nghiệm được tiến hành tách chiết bằng metylen. Tiến hành khảo sát 3 lần tách chiết bằng metylen và thể tích dung môi chiết lần lượt là 30, 40, 50 và 60 mL rồi tiến hành các bước tương tự như trong quy trình xử lý. Lặp lại 03 mẫu cho mỗi sự thay đổi thể tích dung môi chiết, sau đó tính hiệu suất thu hồi trung bình. Kết quả khảo sát cho thấy khi tách chiết 3 lần với 30 mL Methylene chloride hiệu suất đạt thấp hơn 65%. Tăng dần lượng dung môi Methylene chloride cho mỗi lần chiết 40, 50, 60 mL thì hiệu suất thu hồi trung bình lần lượt là 73,4; 82,5; 84,21 %... Kết quả này được

chứng minh qua công thức (1), khi càng tăng thể tích dung môi chiết thì tỷ lệ các dẫn xuất phenol được phân bố vào pha dung môi nhiều hơn, khi càng tăng thể tích dung môi chiết (V_2) đến một giá trị tới hạn thì lượng dẫn xuất phenol chiết tách (E_n) bị giảm dần [3]. Như vậy chúng tôi lựa chọn thể tích dung môi chiết cho mỗi lần chiết tách là 50 mL để đảm bảo hiệu suất thu hồi cũng như tiết kiệm chi phí xử lý.

$$E_n = 1 - \left[\frac{1}{1 + D_C \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} \right]^n \quad (1)$$

Trong đó

E_n : lượng dẫn xuất phenol tách chiết được sang Methylene chloride (mg)

V_1 : thể tích nước (mL)

V₂: thể tích dung môi Methylene chloride (mL)

n: số lần tách chiết

D_C: Tỷ lệ của hệ số phân bố của chất cần chiết tách giữa hai pha V₂ và V₁

3.4. Xác định giá trị sử dụng của phương pháp

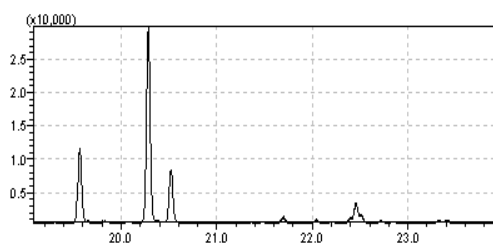
Độ thu hồi: Chuẩn bị các mẫu trắng với thể tích 1L vào các bình chiết, thêm chất chuẩn ở nồng độ 100 ng/L và tiến hành xử lý với các bước như trên. Làm lặp lại 5 lần và mỗi mẫu phân tích 5 lần. Kết quả thu được tại bảng 1 cho thấy độ thu hồi thấp nhất là 3,5 - dimetylphenol 79,82% và cao nhất là 2,5-dimetylphenol 94,74%.

Xác định giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ):

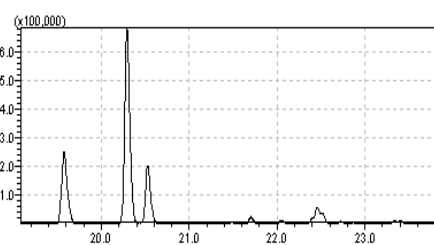
Bảng 2: Kết quả xác định giá trị sử dụng của phương pháp

Tên chất	Độ thu hồi trung bình(%)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Tên chất	Độ thu hồi trung bình(%)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
2-metylphenol	89,28	5,36	16,09	2,4-dimetylphenol	85,72	5,89	17,66
3-metylphenol	87,83	3,60	10,79	3,5-dimetylphenol	79,82	9,10	27,31
4-metylphenol	84,71	5,03	15,08	2,3-dimetylphenol	88,47	7,27	21,82
2,6-dimetylphenol	88,81	7,36	22,07	3,4-dimetylphenol	88,90	7,47	22,41
2,5-dimetylphenol	94,74	6,69	20,08				

3.5. Kết quả phân tích một số mẫu nước thải cốc hóa tại Thái Nguyên



(M1)



(M2)

Hình 3: Sắc ký đồ mẫu nước thải cốc hóa tại Công ty Gang thép Thái Nguyên.

(M1) Mẫu nước thải cốc pha loãng; (M2) Mẫu nước thải cốc đậm đặc

Dựa trên quy trình phân tích đã xây dựng và điều kiện phân tích sắc ký khí đã khảo sát ở trên. Chúng tôi tiến hành phân tích 02 mẫu nước được lấy tại Công ty Cổ phần Gang thép Thái

Thêm 1L nước cất vào phễu chiết, thêm hỗn hợp chuẩn để tạo mẫu thử nghiệm có nồng độ cuối cùng 25ng/L và tiến hành xử lý với các bước như trên, làm lặp lại 5 lần. Kết quả tính toán giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng thể hiện trên bảng 1 cho thấy tín hiệu phát hiện của 3-metylphenol cho tín hiệu tốt nhất, từ nồng độ 3,6 ng/L đã phát hiện được và ở nồng độ 10,79 ng/L cho phép định lượng được với độ tin cậy chấp nhận. Khả năng phát hiện của 3,5-dimetylphenol là thấp nhất, ở nồng độ 9;10 ng/L bắt đầu phát hiện thấy và ở nồng độ 27,31 ng/L kết quả phân tích mới đáng tin cậy.

Nguyên: Nước thải cốc đã pha loãng (M1), nước thải cốc đậm đặc (M2). Kết quả phân tích các dẫn suất được thể hiện trong bảng 4.

*Bảng 3: Kết quả phân tích mẫu nước thải cốc hóa tại
Công ty Gang thép Thái Nguyên*

Tên chất	M1 (mg/L)	M2(mg/L)	Tên chất	M1 (mg/L)	M2 (mg/L)
2-metylphenol	9,11	105,21	2,4-dimetylphenol	1,78	21,12
3-metylphenol	17,26	222,50	3,5-dimetylphenol	3,21	35,37
4-metylphenol	10,82	109,74	2,3-dimetylphenol	0,40	4,75
2,6-dimetylphenol	0,74	8,75	3,4-dimetylphenol	1,20	14,36
2,5-dimetylphenol	1,83	20,78			

Kết quả trong bảng 4 cho thấy tất cả các chất thuộc 2 nhóm dẫn xuất đều được phát hiện. Trong đó 3-metylphenol có nồng độ lớn nhất 220,5 mg/L, sau đó là 4-metylphenol và 2-metylphenol. Như vậy các metylphenol là một trong các sản phẩm chính sau quá trình đập cốc. Tổng nồng độ các metylphenol tại Công ty Cổ phần Gang thép Thái Nguyên đạt 437,45 mg/L lớn hơn so với nước thải cốc ở Shanxi – nhà máy sản xuất cốc chiếm 40% sản lượng tại Trung Quốc (334 mg/L) [6].

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng được quy trình phân tích hai nhóm dẫn xuất gồm 9 hợp chất: 2-metylphenol, 3-metylphenol, 4-metylphenol, 2,6-dimetylphenol, 2,5-dimetylphenol, 2,4-dimetylphenol, 3,5-dimetylphenol, 2,3-dimetylphenol, 3,4-dimetylphenol trong nước thải cốc hóa bằng phương pháp chiết lỏng lỏng kết hợp sắc ký khí ghép nối khối phổ. Giới hạn định lượng của 3-metylphenol thấp nhất (10,79ng/L) và cao nhất là 3,4-dimetylphenol (22,41ng/L).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chu L., Wang J., Dong J., Liu H., Sun X. (2012), “*Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxid*”, Chemosphere (86), pp. 409-414.
2. Nguyễn Chí Linh (2012), *Nghiên cứu phân tích và xử lý phenol trong nước Suối Cốc – phường Cam Giá, thành phố Thái Nguyên*, Đại học Thái Nguyên.
3. Honor S., Pedersen S., Rasmussen K. (2011), “*Introduction to Pharmaceutical Chemical Analysis*”, Wiley.
4. Environmental Protection Agency (2007). *Method 8041A: Phenols by Gas Chromatography* (2007).
5. Environmental Protection Agency (2007). *Method 3630C: Silica Gel Cleanup* (1996).
6. Wei X., Zhang Z., Fan Q., Yuan X., Guo D. (2012), “*The effect of treatment stages on the coking wastewater hazardous compounds and their toxicity*”, Journal of Hazardous Materials (239-240), pp. 135-141.