

## NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM QUÁ TRÌNH THỦY PHÂN 2-CLOETYLPHENYL SUNFIT TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ

Nguyễn Văn Hoàng<sup>1</sup>, Đỗ Ngọc Khuê<sup>1</sup>, Đinh Ngọc Tấn<sup>2</sup>, Đào Duy Hưng<sup>2</sup>,  
Đỗ Bình Minh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Viện Khoa học-Công nghệ quân sự*

<sup>2</sup>*Viện Hóa học-Môi trường quân sự*

Đến Tòa soạn 6-4-2010

### Abstract

*Sulphureted chlororganic compounds are high toxic agents for human and animals. Some of them was used as warfare agents. Because of lower toxic level, 2-chloroethylphenyl sulfide was used instead of mustard and similar agents in studying nature of decontamination process on contaminated objects. In this work, the feature of hydrolysis process of 2-chloroethylphenyl sulfide in water is described. It is basic of studying nature of disintegrating mustard and similar agents by new watered decontamination substances, which are friendly with environment.*

### 1. MỞ ĐẦU

Hầu hết các hợp chất hữu cơ chứa clo dạng thioete như: bis (2-clo etyl) sunfua (Mustard, Lost-S, yperit-S,...ký hiệu là HD); 2-cloetylclometyl sunfit; bis(2-cloetylthio)-metan; 1,2-bis(2-cloetylthio) etan (sesquimustard); 1,3-bis(2-cloetylthio)-n-propan; 1,4-bis(2-cloetylthio)-n-butan; 1,5-bis(2-cloetylthio)-n-petan; bis(2-cloetylthiometyl) ete; bis(2-cloetylthioetyl) ete (O-mustard), đều là các hợp chất có độc tính cao đối với người và động vật do chúng tác dụng với nhóm chức amino (-NH<sub>2</sub>) trong DNA của cơ thể gây nên phỏng rộp, phù nề có thể dẫn đến tử vong [1]. Xét theo phương diện triệu chứng trúng độc, chúng được xếp vào nhóm chất độc loét da và đã được các nước Đế quốc sử dụng trong chiến tranh Thế giới lần thứ nhất và thứ hai [2].

2-cloetylphenyl sunfit (CEPS) là một trong những hợp chất quan trọng có tính chất hóa học và sinh học tương tự như các chất độc loét da cơ lưu huỳnh, nhưng có độc tính thấp hơn nhiều so với các chất độc sử dụng trong chiến tranh, do đó hợp chất này thường được sử dụng để thay thế cho các chất độc quân sự họ loét da cơ lưu huỳnh trong các nghiên cứu về tiêu độc [3]. Để góp phần làm cơ sở khoa học nghiên cứu bản chất quá trình phân hủy các chất độc loét da cơ lưu huỳnh trong các dung dịch tiêu độc, đặc biệt là các dung dịch tiêu độc mới, sử dụng dung môi là nước. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu về đặc điểm quá trình thủy phân CEPS trong môi trường nước bằng phương pháp sắc ký.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Thiết bị và hoá chất

##### 2.1.1. Thiết bị

- Thiết bị sắc ký lỏng cao áp (HPLC) Agilent HP-1100, cột tách Zobax ODS, detector UV-VIS Diode Array (DAD) (Mỹ);
- Thiết bị sắc ký khí khối phổ (GC-MS) Agilent 5975, cột tách DB-5MS (Mỹ);
- Máy đo pH Hanna, độ chính xác ±0,1 (Hà Lan);
- Máy khuấy từ ổn nhiệt: 85-2 (Trung Quốc);
- Cân phân tích điện tử Mettler hãng Toledo (Thụy Sĩ), độ nhạy 10<sup>-4</sup> gam.

##### 2.1.2. Hoá chất

- 2-cloetyl phenyl sunfit, độ tinh khiết > 98% (Sigma);
- Etanol (Merck);
- Clorofoc (Merck);
- Các hóa chất pha dung dịch đệm có độ tinh khiết Pa.

#### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

##### 2.2.1. Phương pháp chuẩn bị mẫu

- Các dung dịch đệm pH = 3,0; pH = 5,0; pH = 7,0; pH = 9,0 và pH = 10,0 được chuẩn bị theo tài

liệu [6];

- Dung dịch gốc CEPS (A) được chuẩn bị như sau: lấy 240  $\mu$ l CEPS ( $d = 1,182$ ) hòa tan trong 10ml etanol, đậy kín và bảo quản trong bình chống âm;

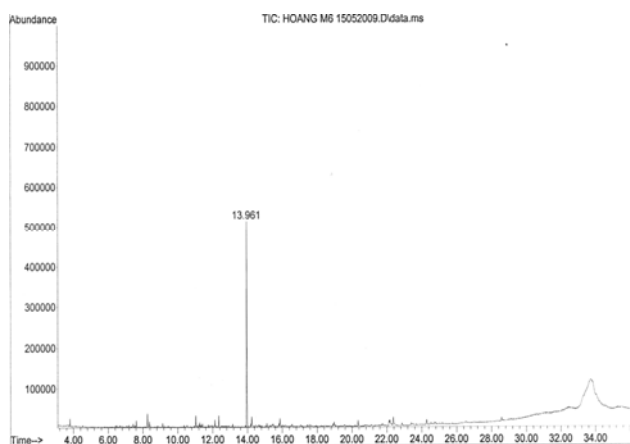
- Chuẩn bị các mẫu khảo sát quá trình thủy phân CEPS: lấy 10  $\mu$ l dung dịch A cho vào lọ thủy tinh chứa 10 ml dung dịch đệm, tương ứng với pH của môi trường cần khảo sát, đã được ổn nhiệt tại giá trị đặt trước. Theo thời gian, lấy mẫu phân tích xác định nồng độ CEPS trên HPLC;

- Chuẩn bị mẫu phân tích xác định sản phẩm thủy phân CEPS: thủy phân hoàn toàn dung dịch CEPS trong nước (sau 12h), chiết bằng dung môi clorofoc với tỷ lệ 2:1 (về thể tích) và đo trên thiết bị GC-MS.

### 2.2.2. Phương pháp xác định nồng độ và các sản phẩm thủy phân CEPS

- CEPS và các sản phẩm thủy phân của nó được phân tích bằng phương pháp GC-MS. Điều kiện đo:

- + Cột tách DB-5MS.
- + Khí mang: heli.
- + Nhiệt độ bắt đầu: 50°C.
- + Nhiệt độ kết thúc: 300°C.
- + Tốc độ gia nhiệt: 10°C/phút.



Hình 1a: Sắc đồ GC của CEPS trước thủy phân

Từ kết quả hình 1a và 1b nhận thấy, trên các sắc đồ GC của mẫu trước và sau thủy phân đều thu được 01 pic duy nhất, có thời gian lưu tương ứng là  $t_1 = 13,961$  phút và  $t_2 = 14,267$  phút. Phổ khối (MS) của tương ứng với các pic trên lần lượt được dẫn ra trên hình 2a và 2b.

Từ kết quả đo phổ khối xác định được chất chính trong mẫu trước và sau thủy phân CEPS lần lượt là CEPS (với các mảnh ion có số khối đặc trưng là 77;

+ Thể phân mảnh: 1172,7 iu.  
- Nồng độ CEPS trong dung dịch được xác định bằng phương pháp HPLC, ở điều kiện:

+ Tín hiệu đo 252 nm.  
+ Tỷ lệ pha động (tính theo thể tích): axetonitril/nước = 40/60.

+ Thể tích bơm mẫu: 5,0  $\mu$ l.

+ Thời gian lưu, ứng với pic của CEPS:  $t_r = 8,934$  phút.

+ Nồng độ CEPS xác định theo biểu thức (1):

$$C = \frac{A + 6,724}{21,458} \quad (1)$$

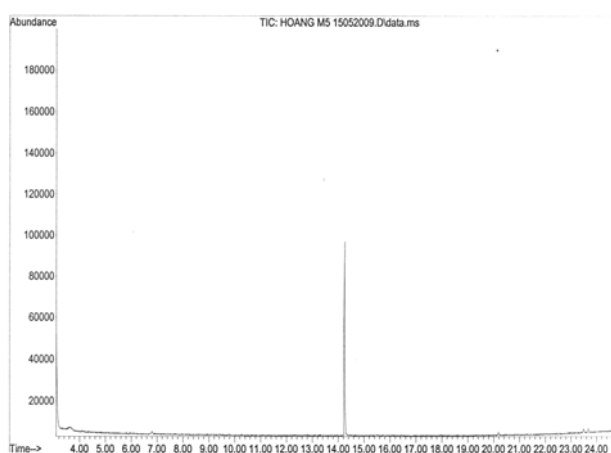
Trong đó:  $C$  - nồng độ CEPS (mg/l)

$A$  - diện tích pic tại  $t_r = 8,934$  phút

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

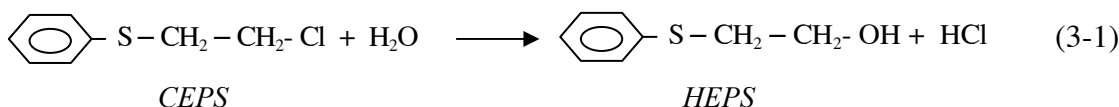
### 3.1. Đặc trưng sắc ký của CEPS và sản phẩm thủy phân của CEPS trong môi trường nước

Kết quả ghi sắc đồ GC của CEPS và sản phẩm sau thủy phân hoàn toàn CEPS được trình bày trên hình 1a và 1b.



Hình 1b: Sắc đồ GC của sản phẩm sau thủy phân CEPS

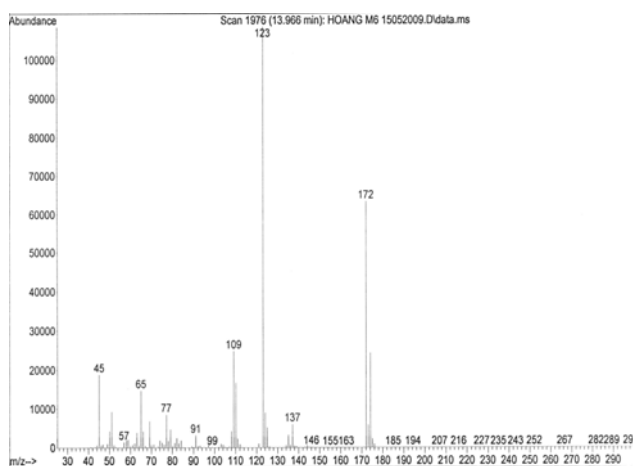
109; 123 và 172) và 2-hydroxyl ethyl phenyl sunfit (HEPS) (với các mảnh ion có số khối đặc trưng là 77; 110; 123; 154). Như vậy, có thể nhận thấy phản ứng thủy phân CEPS hầu như chỉ diễn ra tại vị trí của nguyên tử clo, dẫn đến sự thay thế nguyên tử clo trong phân tử CEPS bằng nhóm hydroxyl (-OH). Phản ứng thủy phân CEPS có thể được biểu diễn bằng phương trình phản ứng sau:



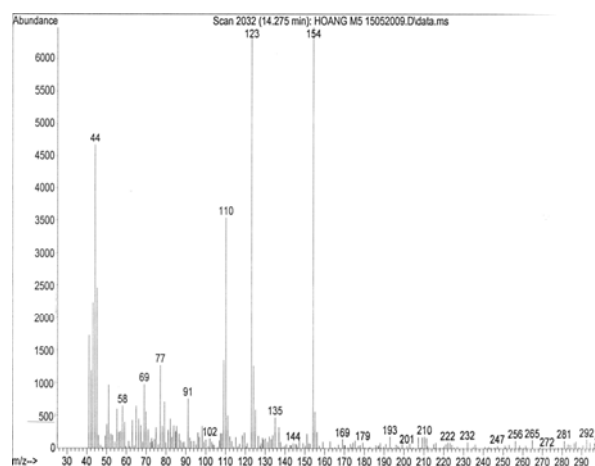
Kết quả nghiên cứu sự thủy phân CEPS bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp cũng cho kết quả tương tự. Trên sắc đồ HPLC, mẫu trước thủy phân thu được 01 pic, tương ứng với hợp chất CEPS có thời gian lưu  $t_R = 8,9$  phút, mẫu sau thủy phân hoàn toàn CEPS cũng thu được 01 pic, có thời gian lưu là

$t_R = 4,3$  phút (hình 3.3a và 3.3b).

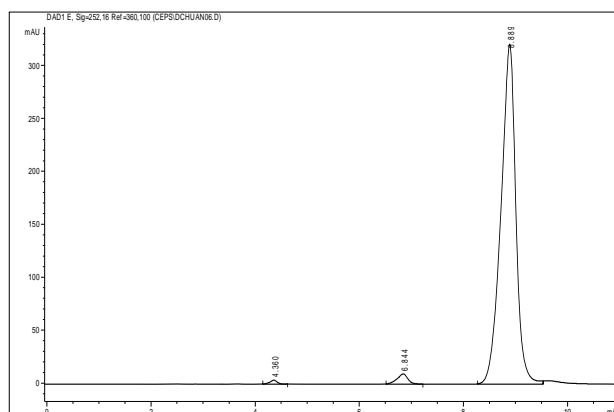
Như vậy, quá trình thủy phân CEPS diễn ra theo cơ chế tương tự như các chất độc chiến tranh họ loét đa cơ lưu huỳnh, hầu như chỉ diễn ra sự thay thế các nguyên tử clo trong phân tử bằng nhóm hydroxyl (-OH) (phản ứng thế nucleophin) [2, 4].



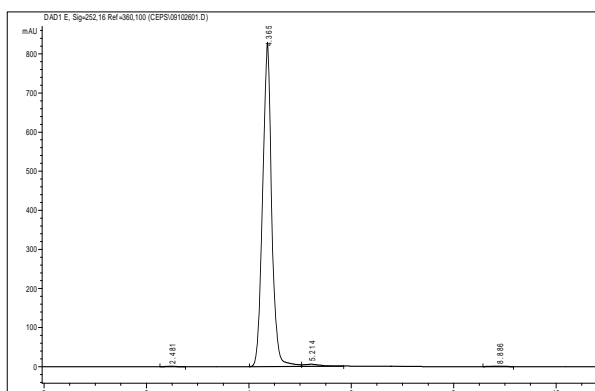
Hình 2a: Phổ khối (MS) của chất tương ứng với pic 13,96 phút



Hình 2b: Phổ khối (MS) của chất tương ứng với pic 14,26 phút



Hình 3a: Sắc đồ HPLC của CEPS trước thủy phân



Hình 3b: Sắc đồ HPLC của sản phẩm sau thủy phân CEPS

### 3.2. Ảnh hưởng của một số yếu tố môi trường đến quá trình thủy phân CEPS

#### 3.2.1. Ảnh hưởng của pH môi trường

Thí nghiệm được tiến hành với các dung dịch có giá trị pH lần lượt là: 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 và 10,0 ở nhiệt độ 30°C, nồng độ CEPS ban đầu 28,368 mg/l. Kết quả khảo sát sự biến thiên nồng độ CEPS theo thời gian và mối quan hệ giữa logarit nồng độ CEPS ( $\ln C$ ) với thời gian  $t$ , lần lượt được trình bày trong bảng 1 và hình 4.

Từ hình 4 nhận thấy, trong điều kiện đẳng nhiệt và pH không thay đổi, logarit nồng độ CEPS ( $\ln C$ ) trong dung dịch tỷ lệ tuyến tính với thời gian phản ứng ( $t$ ). Điều này chứng tỏ phản ứng thủy phân

CEPS, trong môi trường pH không đổi xảy ra theo qui luật phản ứng bậc 1, nghĩa là tốc độ phản ứng thủy phân phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ CEPS trong dung dịch. Khi đó, hằng số tốc độ phản ứng thủy phân và thời gian bán thủy của CEPS, được xác định theo các biểu thức (2) và (3):

$$\text{Log}C = -\frac{k}{2,303}t + b \quad (2)$$

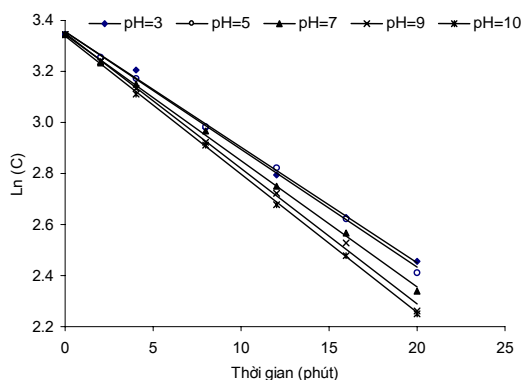
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (3)$$

Trong đó:  $C$  - nồng độ CEPS trong dung dịch tại thời điểm  $t$ ;  $k$  - hằng số tốc độ phản ứng;  $b$  - hằng số;  $t_{1/2}$  - thời gian bán thủy (phút).



Bảng 1: Sự biến thiên nồng độ CEPS theo thời gian (ở các giá trị pH khác nhau)

Thời gian (phút) \ pH	Nồng độ CEPS, mg/l				
	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0
2	25,985	25,899	25,294	25,516	25,542
4	24,670	23,864	23,272	22,896	22,397
8	19,687	19,757	19,391	18,631	18,388
12	16,378	16,838	15,661	15,199	14,592
16	13,834	13,783	13,008	12,510	11,921
20	11,652	11,146	10,381	9,603	9,506

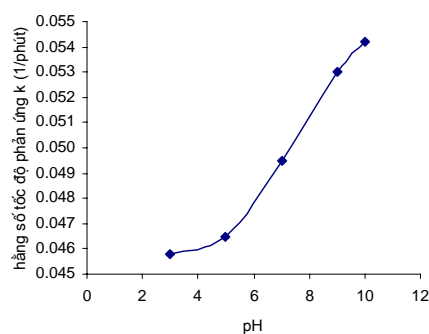
Hình 4: Đồ thị mô tả mối quan hệ  $\ln C - t$ , ở giá trị pH khác nhau

Đồ thị mô tả sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng thủy phân ( $k$  - được xác định dựa trên đồ thị hình 4) vào pH của dung dịch được dẫn ra trên hình 5.

Từ hình 5 nhận thấy, hằng số tốc độ phản ứng thủy phân CEPS phụ thuộc vào độ pH của môi trường. Khi pH của môi trường  $< 5$  thì hằng số tốc độ phản ứng tăng chậm khi pH tăng, tuy nhiên nếu pH của môi trường  $> 5$ , đặc biệt là trong môi trường kiềm thì hằng số tốc độ phản ứng tăng nhanh và gần như tuyến tính với pH của môi trường. Như vậy, môi trường kiềm thúc đẩy sự thủy phân CEPS. Tuy nhiên, CEPS là chất rất ít tan trong nước (độ tan ở  $30^\circ\text{C}$  là  $85 \text{ mg/l}$ ), tốc độ phân hủy CEPS thực tế bằng nước rất thấp (khoảng  $4 - 5 \text{ mg.l}^{-1}.\text{ph}^{-1}$  ở nhiệt độ  $30^\circ\text{C}$ , nồng độ CEPS bão hòa), do đó nước và các dung dịch kiềm thuần túy sẽ không đáp ứng được yêu cầu làm dung dịch tiêu độc cho các đối tượng bị ô nhiễm bởi CEPS nói riêng và các chất độc loét da cơ lưu huỳnh nói chung.

### 3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Thí nghiệm được tiến hành ở các nhiệt độ:  $25,5^\circ\text{C}$ ;  $30^\circ\text{C}$ ;  $35^\circ\text{C}$  và  $45^\circ\text{C}$ , với nồng độ CEPS ban đầu là  $28,368 \text{ mg/l}$ , dung dịch đệm pH = 7,0. Kết quả khảo sát sự biến thiên nồng độ CEPS theo thời



Hình 5: Đồ thị mô tả sự ảnh hưởng của pH đến hằng số tốc độ thủy phân CEPS

gian thủy phân và sự biến thiên hằng số tốc độ phản ứng, thời gian bán thủy vào nhiệt độ, lần lượt được trình bày trong bảng 2 và bảng 3.

Kết quả dẫn ra trên bảng 3 cho thấy, tốc độ phản ứng thủy phân CEPS phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ, khi nhiệt độ tăng lên  $10^\circ\text{C}$ , tốc độ phản ứng tăng khoảng 3 - 4 lần, theo đó, thời gian bán thủy của CEPS trong dung dịch cũng giảm đáng kể. Như vậy, CEPS là hợp chất không bền khi tan vào trong nước, đặc biệt là ở nhiệt độ cao. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng thủy phân CEPS được xác định dựa trên cơ sở phương trình Arrhenius (4):

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

Trong đó:  $E_a$  - năng lượng hoạt hóa (kJ/mol)

$A$  - hằng số

$R$  - hằng số khí (kJ/K)

$T$  - Nhiệt độ (K).

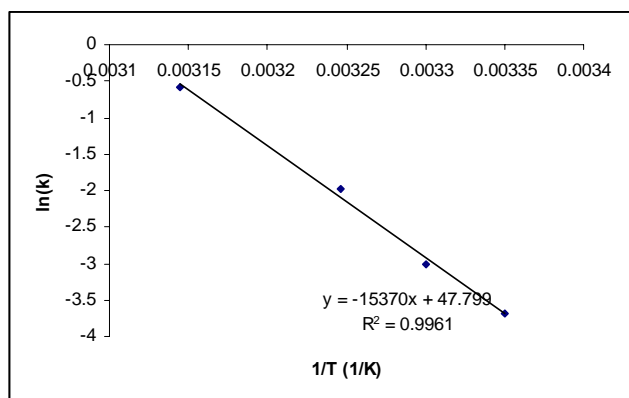
Sự phụ thuộc của  $\ln(k)$  vào  $1/T$  là tuyến tính và được thể hiện trên hình 5.

Bảng 2: Sự biến thiên nồng độ CEPS theo thời gian (ở nhiệt độ khác nhau)

Thời gian, phút	Nhiệt độ, °C	Nồng độ CEPS, mg/l			
		25,5	30,0	35,0	45,0
2		27,109	25,294	22,483	9,231
4		25,638	23,272	16,001	3,580
8		23,245	19,391	9,812	0,280
12		21,162	15,661	5,084	0,032
16		19,170	13,008	3,270	0,004
20		17,179	10,381	1,873	0,000

Bảng 3: Sự phụ thuộc của hằng số tốc độ và thời gian bán thủy vào nhiệt độ

Nhiệt độ, °C	25,5	30,0	35,0	45,0
Tham số				
k, 1/phút	0,0249	0,0495	0,1369	0,5617
t <sub>1/2</sub> , phút	27,87	14,00	5,06	1,23



Hình 5: Đồ thị mô tả sự phụ thuộc của ln(k) vào 1/T

Từ đồ thị hình 5, năng lượng hoạt hóa của phản ứng thủy phân CEPS trong môi trường nước, được xác định là: 127,7 kJ/mol.

#### 4. KẾT LUẬN

- Bằng phương pháp sắc ký đã khảo sát đặc điểm quá trình thủy phân 2-cloetylphenyl sunfit trong môi trường nước. Kết quả cho thấy trong môi trường nước 2-cloetylphenyl sunfit thủy phân tạo thành 2-hydroxyletylphenyl sunfit, quá trình phản ứng là bất thuận nghịch, theo cơ chế phản ứng thể nucleophin.

- Thời gian bán thủy của CEPS trong môi trường nước tương đối nhỏ và phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ và pH của môi trường. Điều này cho thấy, khi tan vào

trong nước 2-cloetylphenyl sunfit không bền, đặc biệt là ở điều kiện nhiệt độ và pH môi trường cao.

- Tốc độ thủy phân 2-cloetylphenyl sunfit trong nước rất thấp (khoảng 4-5mg.l<sup>-1</sup>.ph<sup>-1</sup> ở nhiệt độ 30°C và nồng độ CEPS bão hòa). Như vậy có nghĩa là để tăng tốc độ phân hủy CEPS (hay các chất độc loét da cơ lưu huỳnh) bằng dung dịch sử dụng dung môi nước cần thiết phải bổ sung các tác nhân làm tăng hằng số tốc độ phân hủy và tăng độ tan của chúng vào trong dung dịch. Đây cũng chính là cơ sở để nghiên cứu chế tạo chất tiêu độc mới hiệu quả cao và thân thiện với môi trường.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Toxicological profile for sulfur mustard. US Department of health and human services. 8-2003.
2. John Eldridge. Jane's nuclear, biological and chemical defence. USA, 2000-2001.
3. Shannon L. Bartelt-Hunt, Detlef R.U.Knappe and Morton A. Barlaz., *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 38(2), 112 - 146 (2008).
4. Alternative technologies for destructions of chemical agents and munitions. Washington DC, 1993.
5. Department of Defense USA. Militarily Critical Technologies (MCT), part II: Weapon of mass destruction technologies (WMD) (2001).
6. Tiêu chuẩn Việt Nam 4320-86 về thuốc thử và chuẩn bị các dụng dịch đệm.