

ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỒNG KHỐI PHỔ ĐỂ NHẬN DIỆN CÁC SẢN PHẨM TRUNG GIAN CỦA CÁC PHẢN ỨNG QUANG PHÂN 2,4,6-TRINITRORESOXIN (TNR)

Đỗ Ngọc Khuê¹, Nguyễn Văn Chất², Phạm Hồng Lâm²

¹*Liên hiệp Khoa học Sản xuất Công nghệ mới (NEWTECSPRO)*

²*Viện Kỹ thuật Hóa - Sinh và Tài liệu nghiệp vụ, Bộ Công an*

Đến Tòa soạn 30-7-2011

Abstract

The study of the mechanism of photochemistry and photocatalytic TNR by application of HPLC-MS combine with methods to examine TOC and quantify TNR with and without oxidants and determining intermediary agents of photochemistry and photocatalytic simultaneously is also discussed.

1. GIỚI THIỆU CHUNG

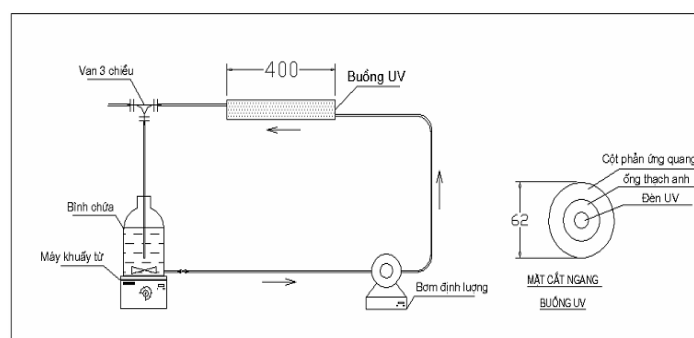
Trong thời gian qua đã có nhiều công trình nghiên cứu về việc ứng dụng phản ứng quang phân để xử lý môi trường đã được công bố [1 - 10]. Tuy nhiên các nghiên cứu ứng dụng phản ứng quang xúc tác và quang phân để xử lý các chất thải, trong đó có nước thải bị nhiễm các hợp chất có tính nổ, thí dụ như 2,4,6-trinitroresoxin (TNR) còn rất hạn chế [8 - 10]. Trong các công trình kể trên các tác giả cũng chưa đi sâu nghiên cứu các vấn đề liên quan đến việc làm rõ các sản phẩm trung gian của quá trình quang phân TNR cũng như cơ chế hình thành chúng. Trong bài báo này chúng tôi sẽ giới thiệu kết quả ứng dụng phương pháp sắc ký lỏng khối phổ hiệu

năng cao (HPLC/MS) và phương pháp xác định tổng cacbon hữu cơ (TOC) để xác định các sản phẩm trung gian quá trình quang hóa và quang xúc tác của TNR, trên cơ sở đó đề xuất sơ đồ cơ chế của các phản ứng quang hóa và quang xúc tác trong dung dịch chứa TNR.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị

- Thiết bị quang phân: sơ đồ hệ thống thiết bị dùng để nghiên cứu phản ứng quang phân được dẫn trên hình 1.



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thiết bị thử nghiệm phản ứng quang hóa

- Thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) sử dụng detector khối phổ (MS) Varian 320-MS hãng Thermo.

- Thiết bị đo tổng các bon hữu cơ (TOC) TOC-V_E hãng Shimadzu; máy đo pH MP 220 hãng pH Meter; cân phân tích Precisa XT 220^a, máy phát

ozon Lin 6D.

2.2. Hóa chất

TNR có độ tinh khiết hóa học (Trung Quốc); TiO₂ loại Degusa P-25A, diện tích bề mặt 50 m²/g, đường

kính trung bình 30 nm; H₂O₂ 30% (Trung Quốc).

2.3. Phương pháp xác định TOC

Bơm màu vào injector, chuyển vào lò đốt, oxy hóa - xúc tác ở 680°C, mẫu được đốt cháy thành CO₂. CO₂ và các sản phẩm cháy qua hệ thống khử ẩm, được làm lạnh để loại nước rồi chuyển qua hệ thống loại halogen trước khi qua điện cực hồng ngoại gần, CO₂ được phát hiện ở dạng tín hiệu pic từ đó xác định được giá trị TOC.

Tổng cacbon vô cơ (IC) được xác định bằng cách cho mẫu phản ứng với dung dịch HCl rồi định lượng CO₂ theo phương pháp trên.

Giá trị TOC được tính theo công thức: TOC = TC-IC

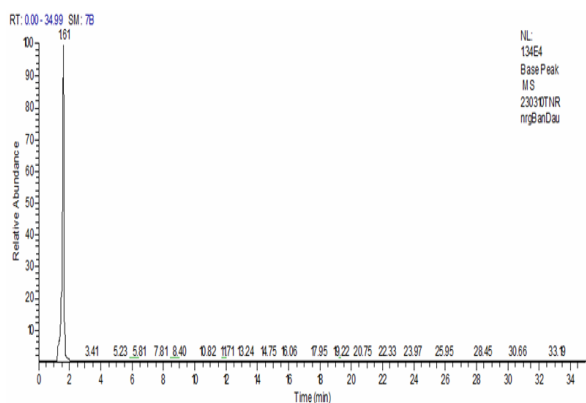
2.4. Phương pháp xác định TNR và các sản phẩm trung gian

TNR và các sản phẩm được phân tích bằng phương pháp HPLC/MS ở điều kiện: cột hypersil-C18; pha động: nước metanol, chế độ gradient trong 35 phút. Detector đọc kết quả khối phổ ghi ở chế độ ISA-pullscan negative, thế ion hóa 4,5 KV, nhiệt độ hóa hơi 300°C, tốc độ khí 60Au, thế phân mảnh 10V. Việc định tên các sản phẩm trung gian quá trình quang phân TNR được thực hiện theo nguyên tắc sau:

Sử dụng phương pháp HPLC để tách biệt TNR và các sản phẩm trung gian có trong dung dịch đã thực hiện phản ứng quang hóa. Trên sắc đồ HPLC sẽ xuất hiện các pick với thời gian lưu (t_R) khác nhau. Bằng cách sử dụng detector MS ghi ở chế độ negative xác định được giá trị số khối (m/z) ứng với từng chất, từ đó dự đoán cấu trúc của sản phẩm và sơ đồ cơ chế tạo thành các sản phẩm quá trình quang phân.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trên các hình từ 1 đến 7 là sắc đồ HPLC của dung dịch sắc đồ HPLC của dung dịch TNR có



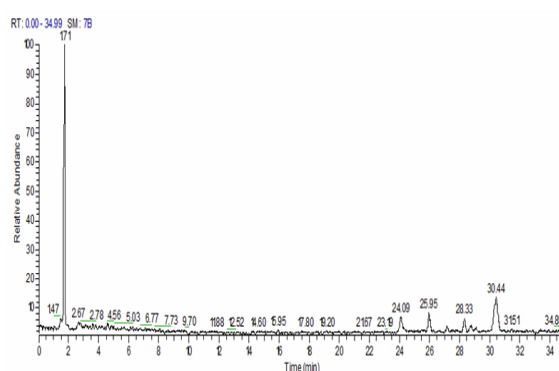
Hình 1: Sắc đồ HPLC của dung dịch TNR 10⁻⁴ M

thành phần khác nhau sau khi chiếu tia UV ta nhận thấy với dung dịch có cùng nồng độ TNR ban đầu, cùng thời gian bức xạ nhưng có các thành phần phản ứng khác ta thu được các sắc đồ khác nhau. Nhìn chung pic TNR (t_R = 18,06 phút) trên sắc đồ đều giảm dần theo thời gian chiếu bức xạ UV. Tuy nhiên trong các hệ có bổ sung thêm chất xúc tác TiO₂ nano hoặc hệ có chứa đồng thời cả TiO₂ và các chất oxy hóa như H₂O₂, O₃ thì tốc độ suy giảm pic TNR luôn cao hơn hệ không có chúng.

Sản phẩm trung gian và cơ chế phản ứng trong các hệ quang hóa và quang xúc tác được chúng tôi nghiên cứu tại 3 thời điểm: giai đoạn sau khi quang phân 15 phút, 30 phút và giai đoạn khi hàm lượng TNR còn lại không đáng kể. Kết quả xác định sự biến đổi hàm lượng TNR và giá trị TOC trong quá trình phản ứng quang hóa của các hệ phản ứng được trình bày trong bảng 1.

Từ kết quả dẫn ra trong bảng 1 cho thấy tốc độ quang phân TNR trong hệ không có chất oxy hóa hoặc không có xúc tác TiO₂ luôn thấp hơn so với hệ có bổ sung chất oxy hóa hoặc chất xúc tác.

Kết quả nghiên cứu các sản phẩm trung gian quang phân bằng phương pháp HPLC cho thấy quá trình quang phân TNR hệ TNR/UV có sự giảm hàm lượng TNR cùng với sự khoáng hóa các sản phẩm trung gian tức là TNR quang phân thành các sản phẩm trung gian đồng thời với sự khoáng hóa các sản phẩm trung gian này vì vậy mà khi TNR bị phân hủy hết thì các sản phẩm trung gian cũng bị khoáng hóa hoàn toàn nên giá trị khảo sát hàm lượng TNR và TOC ở các thời điểm chiếu UV đều có sự giảm đồng thời tương ứng tỉ lệ. Đối với các hệ quang và quang xúc tác có mặt chất xúc tác thì hàm lượng TNR giảm rất nhanh trong khi giá trị TOC luôn giảm chậm, đặc biệt là các thời điểm đầu do TNR chỉ bị quang phân thành các chất hữu cơ khác trong khi tốc độ khoáng hóa các sản phẩm trung gian lại xảy ra chậm. Kết quả phân tích sắc đồ 6 hệ quang hóa ở các thời điểm quang phân 15 phút, 30 phút và khi TNR còn không đáng kể được trình bày trong bảng 2.



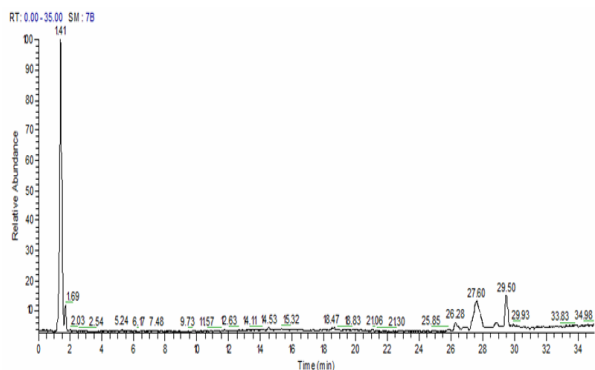
Hình 2: Sắc đồ HPLC hệ TNR/UV sau 210 phút chiếu UV

Bảng 1: Kết quả xác định (%)TNR và TOC còn lại sau quá trình quang phân

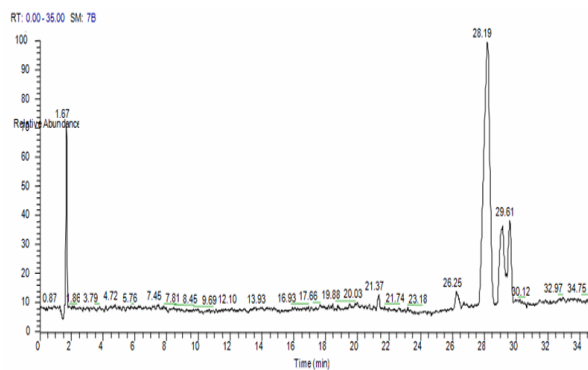
STT	Hệ	Thời gian	Thời điểm			
			0 phút	15 phút	30 phút	Kết thúc chiếu UV
1	TNR/UV	%TNR	100	94,12	85,83	2,02 (210 phút)
		%TOC	100	98,45	90,02	25,53 (210 phút)
2	TNR/UV /TiO ₂	%TNR	100	53,75	43,23	1,89 (120 phút)
		%TOC	100	79,60	70,99	14,45 (120 phút)
3	TNR/UV/O ₃	%TNR	100	81,90	62,12	1,30 (120 phút)
		%TOC	100	90,10	80,31	20,52 (120 phút)
4	TNR/UV/H ₂ O ₂	%TNR	100	2,97	0,0	0,00 (90 phút)
		%TOC	100	75,38	60,24	1,54 (90 phút)
5	TNR/UV/TiO ₂ /O ₃	%TNR	100	64,72	12,81	0,0 (90 phút)
		%TOC	100	70,70	65,23	17,35 (90 phút)
6	TNR/UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	%TNR	100	45,04	0,0	0,0 (60 phút)
		%TOC	100	72,10	56,83	1,28 (60 phút)

Bảng 2: Sản phẩm trung gian của các hệ quang hóa

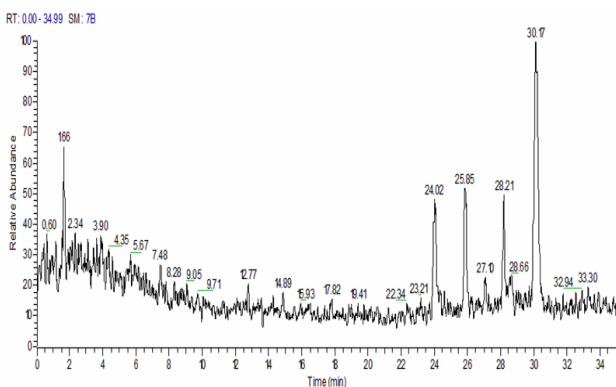
Hệ	Thời gian lưu và số khối tương ứng	
TNR/UV	15 phút	1,60 (245); 27,43 (255); 29,71 (229)
	30 phút	1,58 (245); 27,49 (255); 29,46 (229)
	210 phút	1,71 (245); 13,15 (311); 14,76 (326); 24,09 (234); 25,95 (251); 27,17 (299); 28,33 (229); 28,86 (281); 30,44 (257)
TNR/UV/TiO ₂	15 phút	1,67 (245); 26,33 (233); 27,34 (257); 28,69 (281); 29,61 (229)
	30 phút	1,64 (245); 26,23 (233); 27,52 (257); 28,69 (281); 29,48 (229)
	120 phút	1,41 (147); 1,69 (202); 26,28 (233); 27,60 (257); 29,50 (229)
TNR/UV/O ₃	15 phút	1,71 (245); 19,34 (313); 20,32 (326); 21,75 (294); 26,21 (234); 28,20 (256); 29,32 (282); 29,71 (229)
	30 phút	1,59 (245); 26,24 (233); 28,18 (257); 29,23 (281); 29,61 (229)
	120 phút	1,67 (147); 26,25 (233); 28,19 (257); 29,19 (282); 29,61 (229)
TNR/UV/H ₂ O ₂	15 phút	1,62 (245); 19,34 (313); 20,33 (325); 21,88 (293); 26,29 (233); 28,40 (257); 29,37 (281); 29,80 (229)
	30 phút	1,85 (245); 21,49 (325); 26,21 (233); 27,93 (257); 29,02 (281); 29,62 (229)
	90 phút	1,85 (147); 2,75 (121); 26,24 (233); 27,85 (257); 29,54 (229)
TNR/UV/TiO ₂ /O ₃	15 phút	1,60 (245); 26,17 (233); 27,64 (257); 29,47 (229)
	30 phút	1,60 (245); 19,10 (313); 20,77 (325); 26,15 (233); 27,52 (257); 29,42 (229)
	90 phút	1,77 (147, 232, 315); 18,98 (313); 19,98 (326); 21,19 (294); 26,36 (233); 27,83 (299); 29,56 (283)
TNR/UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	15 phút	1,904 (245); 2,54 (297); 21,27 (325); 26,25 (233); 28,13 (257); 29,12 (281); 29,79 (229)
	30 phút	1,94 (245); 18,75 (313); 21,26 (325); 26,23 (233); 27,83 (257); 29,03 (281); 29,72 (229)
	60 phút	1,66 (147); 26,22 (233); 27,55 (299); 29,50 (283)



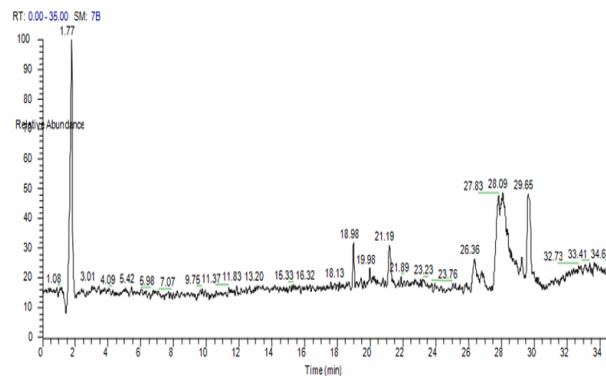
Hình 3: Sắc đồ HPLC hệ TNR/UV/TiO₂ sau 120 phút chiếu UV



Hình 4: Sắc đồ HPLC hệ TNR/UV/O₃ sau 120 phút chiếu UV

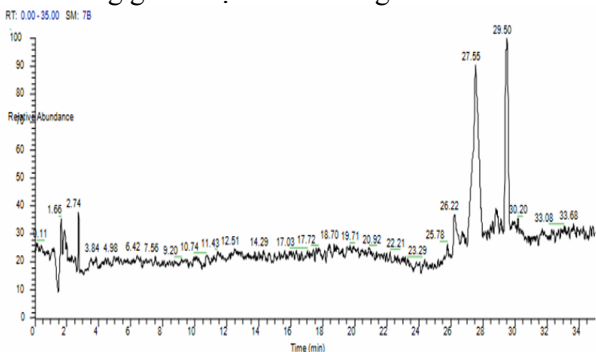


Hình 5: Sắc đồ HPLC hệ TNR/UV/H₂O₂ sau 120 phút chiếu UV



Hình 6: Sắc đồ HPLC hệ TNR/UV/TiO₂/O₃ sau 90 phút chiếu UV

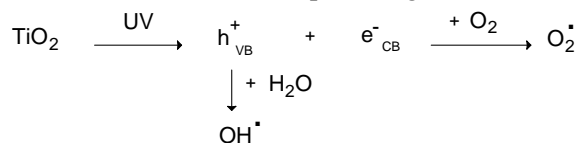
Dựa vào tác nhân phản ứng cho thấy, quang hóa hệ TNR không sử dụng xúc tác và chất oxy hóa xảy ra theo cơ chế quang phân trực tiếp tức là TNR nhận năng lượng bức xạ UV chuyển sang trạng thái kích thích và từ trạng thái này hình thành các gốc tự do như C₆H(NO₂)₃(OH)₂^{*}, C₆(NO₂)₃(OH)₂^{*}, O₂^{*}, HO^{*}.... Đây là các tác nhân ban đầu để khơi mào phản ứng quang phân TNR, cơ chế hình thành các sản phẩm trung gian được mô tả trong sơ đồ hình 8.



Hình 7: Sắc đồ HPLC hệ TNR/UV/TiO₂/H₂O₂ sau 90 phút chiếu UV

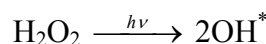
Đối với hệ phản ứng quang xúc tác (TNR/UV/TiO₂) xảy ra theo cơ chế quang phân gián tiếp. Dưới tác dụng của bức xạ UV, TiO₂ nano nhận

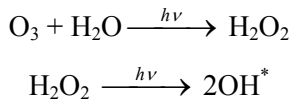
năng lượng hình thành các electron quang sinh (e⁻_{CB}) và lỗ trống (h⁺_{VB}). Các tác nhân này phản ứng với oxy không khí và nước hình thành các gốc tự do mới. Cơ chế hình thành tác nhân phản ứng như sau:



Trung tâm phản ứng của các tác nhân là sự chuyển hóa các nhóm -NO₂ thành các nhóm -N(OH)₂, -N(OOH)₂, -NO và -NH₂ và nhóm -OH thành các nhóm -OOH, =O hoặc sự tách loại các nhóm -NO₂ và -OH cùng sự hidro hóa vòng thơm vì vậy mà cơ chế và các sản phẩm trung gian so với hệ TNR/UV. Cơ chế quang phân có thể được hình thành theo như sơ đồ hình 9.

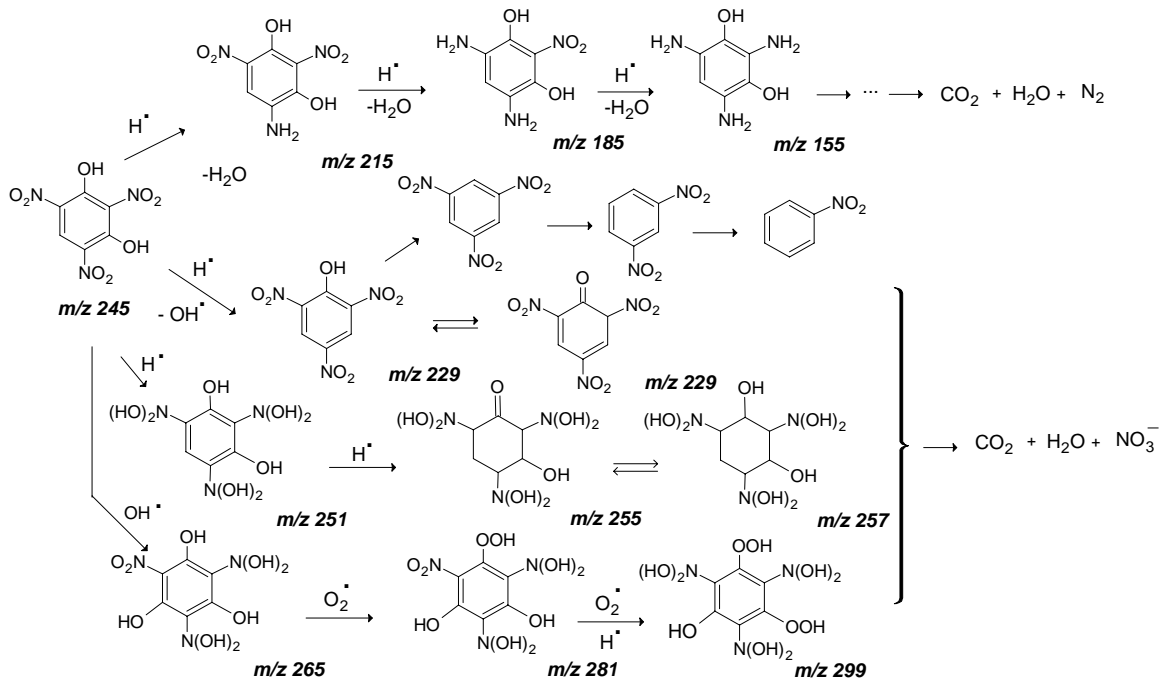
Để nghiên cứu ảnh hưởng của chất oxy hóa, chúng tôi đã khảo sát và cho thấy nồng độ tối ưu cho quá trình quang hóa TNR trong hệ TNR/UV/O₃ và TNR/UV/H₂O₂ là O₃ 50 ml/phút và H₂O₂ 0,01 M. Theo [1], cơ chế hình thành các tác nhân phản ứng xảy ra như sau:



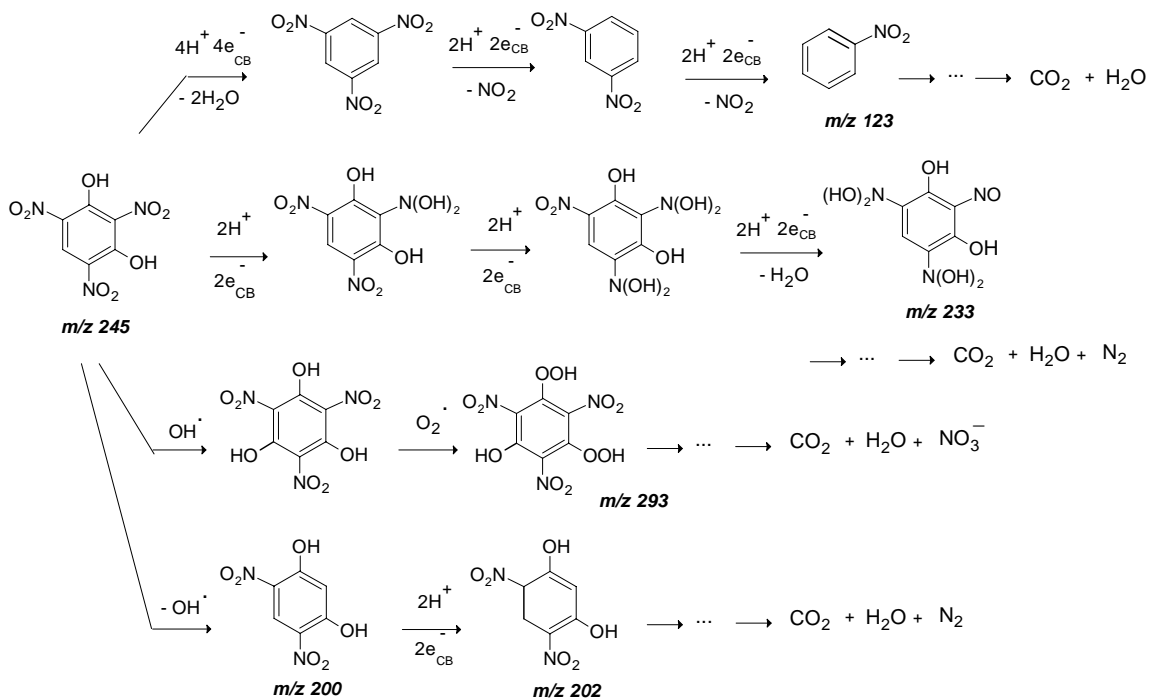


Như vậy tác nhân quang hóa TNR hệ TNR/UV/O₃ và TNR/UV/H₂O₂ không có gì khác biệt ngoài quá trình hình thành nhóm OH* của H₂O₂ là trực tiếp còn O₃ là gián tiếp. Nguyên nhân này

giải thích vì sao tốc độ quang phân hệ TNR/UV/H₂O₂ nhanh hơn hệ TNR/UV/O₃. Gốc HO* có thể oxi hóa 2,80 V trong khi thế của H₂O₂ là 1,78 V và O₃ là 2,07 V, trung tâm phản ứng của các tác nhân chủ yếu là các nhóm -NO₂ và nhóm -OH vì vậy mà các sản phẩm trung gian của hai hệ này cơ bản giống nhau và khác nhiều cơ chế hình thành các sản phẩm trung gian của hệ TNR và TNR/TiO₂.



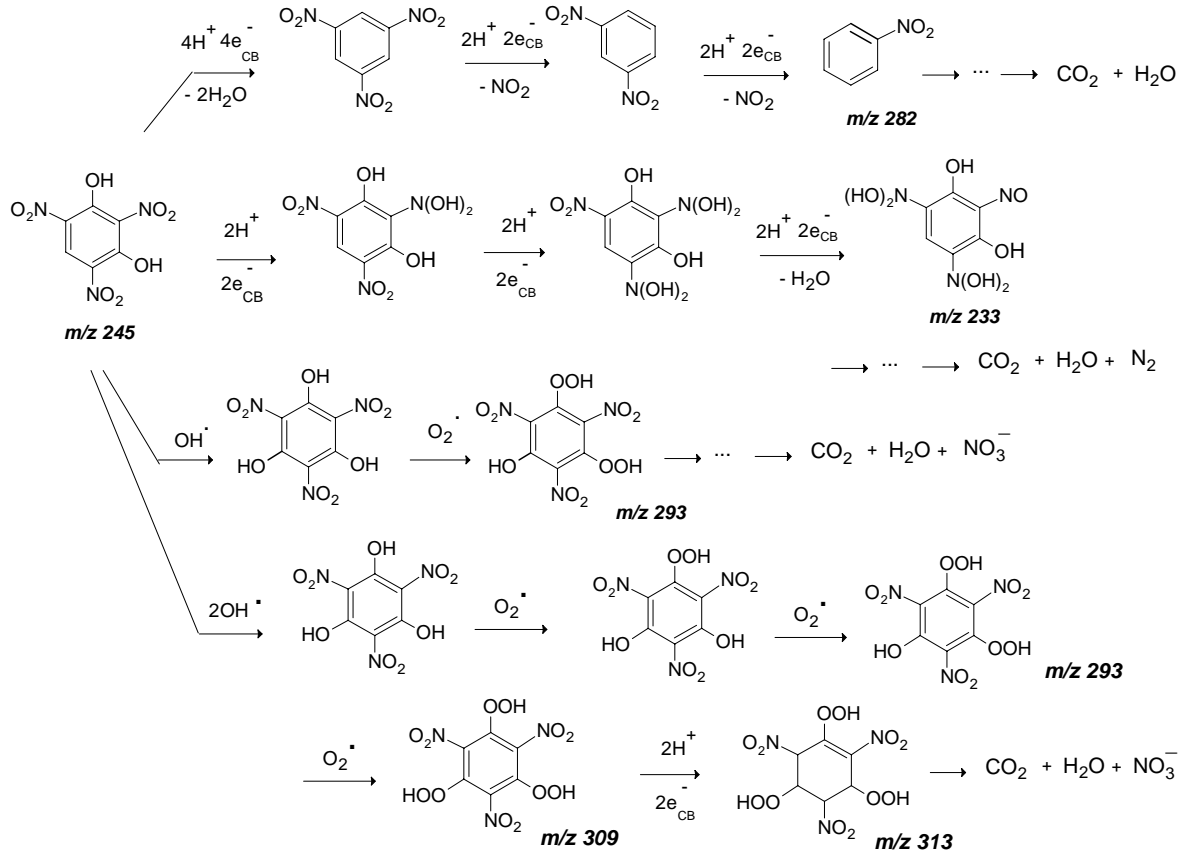
Hình 8: Cơ chế hình thành các sản phẩm trung gian trong hệ TNR/UV



Hình 9: Cơ chế sự quang phân TNR trong hệ TNR/UV/TiO₂

Đối với phản ứng quang xúc tác có cả chất oxy hóa diễn ra nhanh hơn các phản ứng quang xúc tác và phản ứng quang có mặt chất oxy hóa trên cả phương diện khoáng hóa và phân hủy TNR (xem bảng 1). Về cơ chế phản ứng cơ bản do tác nhân OH^* làm chất khơi mào và duy trì phản ứng dây chuyền để phân hủy TNR và các sản phẩm trung gian. Do đó kết quả phân tích trên sắc đồ HPLC-MS cho thấy các hệ quang đều tạo ra các sản phẩm tương tự nhau, sự khác biệt chỉ là hướng ưu tiên tạo

ra các sản phẩm nào là chủ đạo hơn. Ví dụ các phản ứng có mặt chất oxy hóa thì sản phẩm có $m/z = 256$ được ưu tiên tạo ra nên các sắc đồ ghi tại các thời điểm khác nhau pic sản phẩm này luôn lớn hơn các sản phẩm trung gian khác còn các phản ứng quang xúc tác ngoài sản phẩm có giá trị $m/z = 256$ còn sản phẩm có $m/z = 228$ ưu tiên được tạo ra. Cơ chế quang phân TNR hệ TNR/UV/O₃, TNR/UV/H₂O₂, TNR/UV/O₃/TiO₂ và TNR/UV/H₂O₂/TiO₂ có thể được mô tả như sau:



Hình 10: Cơ chế hình thành sản phẩm trung gian hệ TNR/UV/O₃, TNR/UV/H₂O₂, TNR/UV/O₃/TiO₂ và TNR/UV/H₂O₂/TiO₂

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp đo TOC đã so sánh được tốc độ khoáng hóa TNR trong 6 hệ quang hóa, trong đó tốc độ khoáng hóa TNR trong hệ TNR/UV/TiO₂/H₂O₂ là cao nhất.

Bằng phương pháp xác định hàm lượng TNR còn lại sau các thời điểm chiếu UV khác nhau đã xác định được tốc độ quang phân của TNR trong đó tốc độ quang phân trong hệ TNR/UV/TiO₂/H₂O₂ là cao nhất.

Sử dụng phương pháp HPLC/MS đã xác định các sản phẩm trung gian và đề xuất cơ chế hình thành chúng trong quá trình quang phân ở các hệ quang hóa khác nhau.

Công trình được hoàn thành với sự tài trợ kinh phí của Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Minh Trí, Trần Mạnh Trung. Các quá trình oxy hóa nâng cao trong xử lý nước thải và nước thải, cơ sở khoa học và ứng dụng, Nxb. Khoa học và Ứng dụng (2005).
2. A. E. Cassano, O. M. Alfano. Catal. Today, Vol. 58, 167 - 197 (2000).
3. Archis A Yawalkar, D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar and ANTHONY a Beenackers. Environ. Sci. Technol. Vol. 76, 363 - 370 (2001).

4. M. R. Prairie, L. R. Evans, B. M. Stange, S. L. Martinez. Environ. Sci. Technol., Vol. 27(9), 1776 - 1782 (1993).
5. Wang, Y., Hong. Water Res., Vol. 33, 2031 - 2036 (1999).
6. Wen et al. Chemosphere, Vol. 50, 111 - 119 (2003).
7. Nguyễn Văn Chất. Nghiên cứu xử lý 2,4,6-trinitrotoluen trong nước thải bằng tia cực tím, Luận văn Thạc sỹ kỹ thuật, Học viện KTQS (2004).
8. Dhananjay S. Bhatkhande et al. Chem. Eng. J., Vol. 102, 283 - 290 (2004).
9. Ralf Dillert, Iris Fornefett et al. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 94, 231 - 236 (1996).
10. Hyun-Seok Son et al. Chemosphere, Vol. 57, 309 - 317 (2004).

Liên hệ: **Nguyễn Văn Chất**

Viện Kỹ thuật Hóa - Sinh và Tài liệu nghiệp vụ
Bộ Công an.