

**ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH SẮC KÝ LỎNG HIỆU NĂNG CAO
NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM PHẢN ỨNG PHÂN HỦY PENTRIT
BẰNG MỘT SỐ TÁC NHÂN OXY HÓA NÂNG CAO**

Đến tòa soạn 31 – 3 – 2015

Đào Duy Hưng, Đỗ Ngọc Khuê, Nguyễn Văn Hoàng

Viện Công nghệ mới, Viện KH&CN quân sự

Đinh Ngọc Tấn

Viện Hoá học - Môi trường quân sự, BTL Hoá học

SUMMARY

**ANALYSIS APPLICATIONS HAIGH-PERFORMANCE LIQUID
CHROMATOGRAPHY COMPARATIVE STUDY RESPONSE CHARACTERISTICS
BY SOME PENTRIT DECOMPOSITION OXIDIZING AGENT ADVANCED**

This paper introduces the results of the application method of high performance liquid chromatography studies on the kinetic characteristics of the oxidation decomposition pentrit infection in some countries by improving oxidizing agent in conditions with and without the use of UV radiation at a wavelength of 254nm. The study results showed that in the process of advanced oxidation using UV radiation can decompose PETN performance and higher speed than is the case do not use this radiation. Test results also showed that the decomposition reaction PETN by oxidizing agents improve follow the rules of this reaction most authors.

1. MỞ ĐẦU

Pentrit (PETN) là một trong các hợp chất hữu cơ có tính nổ đặc trưng cho nhóm thuốc nổ mạnh dạng este nitrat thường bị nhiễm trong nước thải ngành công nghiệp sản xuất vật liệu nổ. Đây là hợp chất có độc tính với môi trường và khó phân hủy.

Hiện nay để xử lý nước thải bị nhiễm các hợp chất hữu cơ khó phân hủy trong đó có các hợp chất hữu cơ có tính nổ đã thử nghiệm nhiều giải pháp khác nhau, trong đó

có giải pháp sử dụng các quá trình oxi hóa nâng cao (AOPs). Tuy nhiên các kết quả nghiên cứu về khả năng phân hủy PETN bằng các tác nhân H_2O_2 , UV- H_2O_2 , Fenton, UV-Fenton trong môi trường nước hầu như chưa được công bố.

Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu đặc điểm động học phản ứng phân hủy PETN bằng một số tác nhân oxi hóa nâng cao như H_2O_2 , UV- H_2O_2 , Fenton, UV-Fenton nhằm tìm kiếm giải pháp thích hợp

để ứng dụng các quá trình oxi hóa nâng cao cho mục đích xử lý nguồn nước bị nhiễm các loại thuốc nổ nhóm este nitrat.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất dùng cho nghiên cứu

2.1.1 Thiết bị

Các thiết bị phân tích chính được sử dụng trong nghiên cứu là:

- Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao HP 1100 sử dụng detector chuỗi (DAD).
- Máy đo pH: OAKLON, serie 510 (Mỹ) có độ chính xác $\pm 0,01$.
- Cân phân tích độ chính xác $\pm 0,1\text{mg}$ CHYO (Nhật Bản).

2.1.2 Hoá chất

Dung dịch PETN với nồng độ gốc là $0,032\text{mM}$ trong nước cất 2 lần.

Các dung môi có độ sạch dùng cho phân tích HPLC: axetonitryl, etanol, hexan, diclometan (Merk).

H_2O_2 có độ sạch phân tích, nồng độ 30% (Merk).

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, loại có độ sạch phân tích.

HNO_3 , NaOH , Na_3PO_4 , Na_2SO_4 khan có độ sạch phân tích (Merk).

2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chuẩn bị dung dịch nghiên cứu

Dung dịch Fenton được chuẩn bị bằng cách pha loãng các dung dịch gốc đã chuẩn bị sẵn sao cho nồng độ trong dung dịch bảo đảm đúng theo từng thí nghiệm cụ thể.

Các thí nghiệm nghiên cứu hiệu quả và tốc độ chuyển hóa PETN bằng các tác nhân H_2O_2 , UV- H_2O_2 , Fenton, UV-Fenton được tiến hành ở điều kiện phòng thí nghiệm (25°C), nồng độ PETN ban đầu $C_0 = 0,032\text{mM}$; nồng độ $\text{Fe}^{2+} = 0,4\text{mM}$; nồng độ

$\text{H}_2\text{O}_2 = 10\text{mM}$; pH = 3; thời gian khảo sát từ 0 đến 40 phút.

2.2.2 Phương pháp thực hiện phản ứng phân hủy PETN bằng một tác nhân oxi hóa nâng cao

Phản ứng phân hủy PETN bằng các tác nhân H_2O_2 , UV- H_2O_2 , Fenton, UV-Fenton được thực hiện trong hệ thiết bị có cấu tạo tương tự thiết bị thực hiện phản ứng quang hóa đã được nêu trong tài liệu [2, 3] (hình 1).

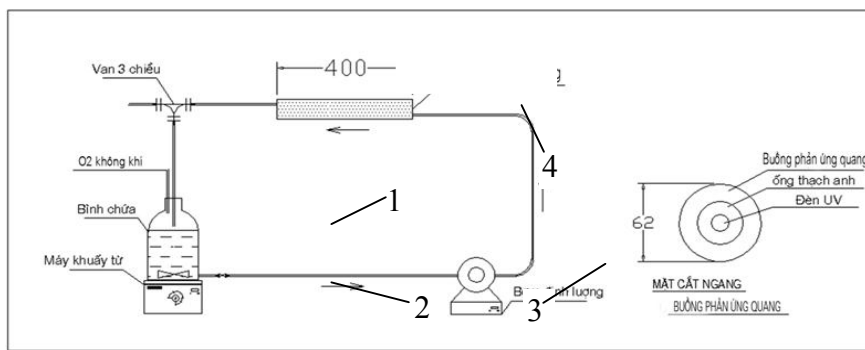
Hệ thiết bị này gồm bình thủy tinh (1) có dung tích 1 lít dùng để thực hiện phản ứng, có thể kiểm soát được nhiệt độ và theo dõi pH thay đổi trong quá trình phản ứng. Bình chứa dung dịch phản ứng (1) được để hở để bão hòa oxi không khí. Dung dịch phản ứng được khuấy liên tục trong quá trình thí nghiệm bằng máy khuấy từ 300 vòng/phút (2) và tuần hoàn nhờ máy bơm định lượng (3) tốc độ 750ml/phút . Bơm định lượng (3) được kết nối giữa bình chứa dung dịch và buồng phản ứng quang (4) để tuần hoàn dung dịch. Buồng phản ứng quang (4) gồm 1 đèn UV công suất 15W bước sóng 254 nm nằm giữa cột phản ứng phân cách bằng ống thạch anh bao quanh đèn, chiều dày lớp chất lỏng là 10cm.

Trong trường hợp cần đo tốc độ và độ chuyển hóa các quá trình AOPs không sử dụng bức xạ UV thì trước khi thực hiện phản ứng AOPs cần tắt đèn UV, sau đó mới cho các dung dịch nghiên cứu vào bình (1) để thực hiện phản ứng. Trình tự cho các dung dịch như sau: cho dung dịch chứa PETN, cho tiếp dung dịch chất phản ứng và bật máy khuấy từ sau đó bật máy bơm định lượng để tuần hoàn hỗn hợp dung dịch.

Sau từng khoảng thời gian nhất định sẽ lấy mẫu từ bình phản ứng (1) đưa đi phân tích

xác định hàm lượng PETN bằng phương pháp HPLC. Trong trường hợp cần tiến hành phản ứng có sử dụng bức xạ UV thì

trình tự cho dung dịch vẫn như trên tuy nhiên quá trình này thực hiện trong điều kiện đèn UV (4) đã được bật.

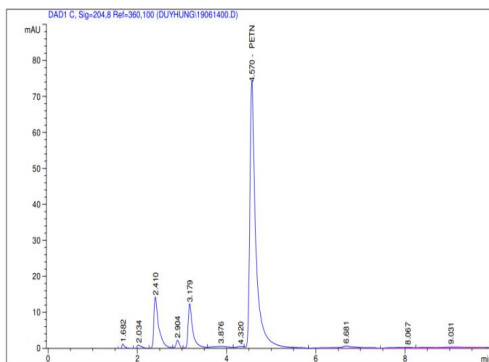


Hình 1. Mô hình hệ thống thiết bị để thực hiện phản ứng oxi hóa PETN trong điều kiện không có và có bức xạ UV.

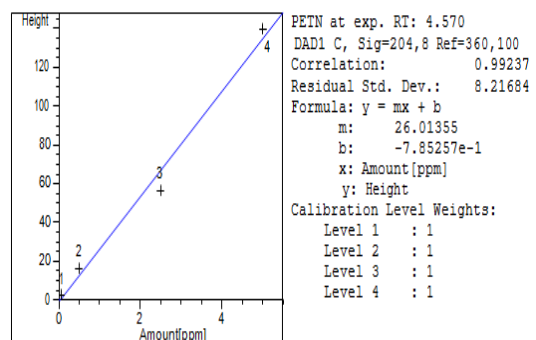
2.2.3. Phương pháp phân tích, đánh giá hiệu quả phân hủy PETN bằng các tác nhân oxi hóa nâng cao

Để phân tích định tính, định lượng PETN trong dung dịch thử nghiệm và đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố đã sử dụng thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) Agilent 1100 (Mỹ) với detector chuỗi (DAD). Điều kiện đo: cột sắc ký Hypersil

C18 (200x4mm), tỷ lệ pha động axetonitril/nước = 70/30 (theo thể tích); tốc độ dòng: 1ml/phút; áp suất: 110bar; tín hiệu đo của PETN ở bước sóng: 204nm. Hàm lượng PETN được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn [4]. Sắc đồ HPLC và đường chuẩn xác định PETN bằng thiết bị HPLC như thể hiện ở hình 2 và 3.



Hình 2. Sắc đồ HPLC của PETN



Hình 3. Đường chuẩn xác định PETN

2.2.4. Phương pháp xác định bậc phản ứng oxi hóa của PETN bằng các tác nhân oxi hóa nâng cao

Phương pháp nghiên cứu động học và xác định bậc phản ứng oxi hóa của PETN bằng các tác nhân oxi hóa nâng cao dựa vào kết

quả đo sự biến đổi nồng độ PETN theo thời gian phản ứng.

Cơ sở của phương pháp này là phương trình động học giả bậc nhất:

$$\ln(C/C_0) = -k'.t \quad (1)$$

Ở đây: C và C₀ là nồng độ PETN tại thời điểm t và t=0 trong quá trình phản ứng với tác nhân H₂O₂, UV-H₂O₂, Fenton, UV-Fenton, k' là hằng số tốc độ phản ứng giả bậc nhất, t- thời gian phản ứng. Dựa trên kết quả đo sự biến đổi chỉ số C và C₀ và xây dựng đồ thị phụ thuộc $-\ln(C/C_0)$ - t sẽ tính được hằng số tốc độ phản ứng giả bậc nhất (k'). Phương pháp này đã được một số tác giả áp dụng để nghiên cứu động học phản ứng oxi hóa đối với một số hợp chất hữu cơ độc hại [2,3,6].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu khả năng chuyển hóa PETN trong một số hệ phản ứng oxi hóa nâng cao

Kết quả nghiên cứu sự biến đổi nồng độ, hiệu suất và tốc độ trung bình chuyển hóa PETN bằng các tác nhân: H₂O₂; UV-H₂O₂; Fenton; UV-Fenton được dẫn trong bảng 1 và 2.

Từ kết quả dẫn trong bảng 1 và 2 nhận thấy: các tác nhân H₂O₂; UV-H₂O₂; Fenton; UV-Fenton đều có khả năng chuyển hóa PETN. Đối với hệ phản ứng PETN/H₂O₂ trong khoảng thời gian phản ứng 20 phút đầu tốc độ chuyển hóa hợp chất PETN là cao nhất, sau khoảng thời gian này quá trình chuyển hóa PETN diễn ra rất chậm. Hiệu quả chuyển hóa PETN bằng tác nhân

H₂O₂ sau 40 phút đạt hơn 31%. Khi có kết hợp bức xạ UV (trong hệ phản ứng PETN/UV-H₂O₂) tốc độ chuyển hóa PETN tăng lên gấp 1,5 lần so với hệ PETN/H₂O₂ (trong thời gian 10 phút đầu), hiệu quả chuyển hóa PETN đạt hơn 48% sau 40 phút phản ứng. Đối với hệ phản ứng PETN/Fenton hiệu quả và tốc độ chuyển hóa trung bình cũng tăng mạnh trong khoảng thời gian 10 phút đầu phản ứng, hiệu quả chuyển hóa PETN trong hệ PETN/Fenton đạt hơn 64% sau 40 phút phản ứng. Trong hệ PETN/UV-Fenton thì hiệu quả và tốc độ phân hủy PETN cũng tăng mạnh và cao hơn nhiều với các hệ phản ứng PETN/H₂O₂; PETN/UV-H₂O₂, PETN/Fenton. Sau 40 phút hiệu suất chuyển hóa PETN đạt giá trị 100%.

Từ các kết quả này còn nhận thấy sự biến đổi tốc độ trung bình chuyển hóa PETN bằng các tác nhân H₂O₂; UV-H₂O₂, Fenton; UV-Fenton tuân theo quy luật sau:

$$V_{\text{PETN}}(\text{mM/ph}): \text{PETN/UV-Fenton} > \text{PETN/Fenton} > \text{PETN/UV-H}_2\text{O}_2 > \text{PETN/H}_2\text{O}_2$$

Như vậy từ các kết quả thu được có thể rút ra nhận xét khi được bổ xung bức xạ UV thì hiệu suất và tốc độ chuyển hóa PETN tăng lên rõ rệt so với trường hợp không sử dụng bức xạ UV. Tuy nhiên quy luật biến đổi của hiệu suất và tốc độ chuyển hóa PETN theo thời gian bằng các hệ này là giống nhau bởi chúng cùng dựa trên cơ sở sử dụng tác nhân oxi hóa nâng cao là gốc hydroxyl (*OH).

Bảng 1. Sự biến đổi nồng độ PETN (C_{PETN} , mM), hiệu suất (H, %) và tốc độ trung bình (V_{tb} , mM/ph) chuyển hóa PENT theo thời gian phản ứng trong hệ PETN/H₂O₂ và hệ PETN/UV-H₂O₂

Thời gian (ph)	PETN/H ₂ O ₂			PETN/UV- H ₂ O ₂		
	[PETN], mM	H,%	V, mM/phút	[PETN], mM	H,%	V, mM/phút
0	0.0320	-	-	0.0320		
5	0.0925	5.00	0.0004	0.0290	9.38	0.0006
10	0.0281	12.19	0.0004	0.0260	18.75	0.0006
20	0.0249	22.19	0.0004	0.0223	30.31	0.0005
30	0.0234	26.88	0.0003	0.0197	38.44	0.0004
40	0.0220	31.25	0.0003	0.0165	48.44	0.0004

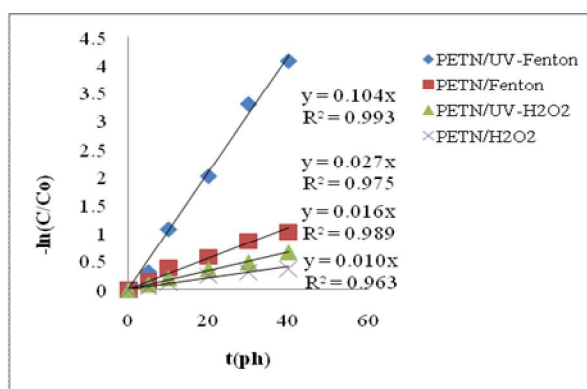
Bảng 2. Sự biến đổi nồng độ PETN (C_{PETN} , mM), hiệu suất (H, %) và tốc độ trung bình (V_{tb} , mM/ph) chuyển hóa PENT theo thời gian phản ứng trong hệ PETN/Fenton và hệ PETN/UV-Fenton

Thời gian (ph)	PETN/Fenton			PETN/UV-Fenton		
	[PETN], mM	H,%	V, mM/phút	[PETN], mM	H,%	V, mM/phút
0	0.0320	0	-	0.0320	0	-
5	0.0265	17.19	0.0011	0.0203	36.56	0.0023
10	0.0219	31.56	0.0010	0.0108	66.25	0.0021
20	0.0180	43.75	0.0007	0.0042	86.88	0.0014
30	0.0136	57.50	0.0006	0.0005	98.44	0.0011
40	0.0115	64.06	0.0005	-	100	0.0008

3.2. Đặc điểm động học quá trình phân hủy PETN bằng các tác nhân oxi hóa nâng cao

Trên hình 4 dẫn kết quả đo sự phụ thuộc $-\ln(C/C_0)$ - t đối với PETN trong hệ PETN/H₂O₂; PETN/UV-H₂O₂, PETN/Fenton; zPETN/UV-Fenton ở các điều kiện nồng độ PETN ban đầu $C_0 = 0.032\text{mM}$; nồng độ $\text{Fe}^{2+} = 0.4\text{mM}$; nồng độ $\text{H}_2\text{O}_2 = 10\text{mM}$; pH = 3. Từ hình 4 ta nhận thấy đồ thị biểu diễn mối quan hệ $-\ln(C/C_0)$ - t có dạng đường thẳng đi qua gốc tọa độ, tức là phù hợp với phương trình (1), do đó

có thể coi phản ứng oxi hóa PETN bằng tác nhân H₂O₂; UV-H₂O₂, Fenton; UV-Fenton có đặc trưng của phản ứng giả bậc nhất. Điều này có thể giải thích là do nồng độ H₂O₂ hay nồng độ Fe^{2+} trong các tác nhân sử dụng (10mM và 0.4mM) đều lớn hơn nhiều lần nồng độ của PETN trong dung dịch (0.032mM). Vì vậy mà hàm lượng tác nhân oxi hóa (*OH) tạo ra trong suốt quá trình khảo sát phản ứng được bảo đảm dư thừa so với cơ chất PETN, do đó mô hình phương trình phản ứng giả bậc một (1) là phù hợp trong trường hợp này.



Hình 4. Đồ thị sự phụ thuộc $-\ln(C/C_0) - t$ của PETN trong các hệ phản ứng PETN/H₂O₂; PETN/UV-H₂O₂; PETN/Fenton và PETN/UV-Fenton

Phương trình động học và hằng số tốc độ phản ứng giả bậc nhất tính được cho các hệ oxi hóa nâng cao kể trên được dẫn ra như trong bảng 3.

Bảng 3. Hằng số tốc độ phản ứng giả bậc nhất (k') của các hệ phản ứng PETN/H₂O₂; PETN/UV-H₂O₂, PETN/Fenton; PETN/UV-Fenton ($C_0 = 0,032\text{mM}$; nồng độ $\text{Fe}^{2+} = 0,4\text{mM}$; nồng độ $\text{H}_2\text{O}_2 = 10\text{mM}$; $\text{pH} = 3$)

Hệ phản ứng	Phương trình động học	Hằng số k' (ph ⁻¹)
PETN/H ₂ O ₂	$Y = 0.01X$; $R^2 = 0.963$	0.01
PETN/UV-H ₂ O ₂	$Y = 0.016X$; $R^2 = 0.989$	0.016
PETN/Fenton	$Y = 0.027X$; $R^2 = 0.975$	0.027
PETN/UV-Fenton	$Y = 0.104$; $R^2 = 0.993$	0.104

Từ kết quả bảng 3 nhận thấy hằng số tốc độ phản ứng (k') cũng tuân theo quy luật giảm dần đối với các tác nhân: $k'(\text{ph}^{-1})$: UV-Fenton > Fenton > UV-H₂O₂ > H₂O₂.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu đặc điểm quá trình phân hủy PETN trong môi trường nước bằng tác nhân H₂O₂; Fenton trong điều kiện không và có sử dụng bức xạ UV. Kết quả cho thấy các phản ứng oxi hóa trong hệ PETN/H₂O₂; PETN/UV-H₂O₂, PETN/Fenton; PETN/UV-Fenton đều có đặc trưng của phản ứng giả bậc nhất.

Hiệu suất, tốc độ trung bình và hệ số tốc độ phản ứng chuyển hóa PETN bằng tác nhân H₂O₂; Fenton trong điều kiện có bức xạ UV lớn hơn so với trường hợp chỉ sử dụng tác nhân H₂O₂ hoặc Fenton.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.04_2014.25.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Ngọc Khuê, (2010) “Công nghệ xử lý các chất thải nguy hại phát sinh từ hoạt động quân sự”, NXB Quân đội nhân dân.

(tiếp theo tr. 217)