

Tổng hợp vật liệu sulfonate khâu mạng trên nền polystyrene ứng dụng xác định các hợp chất amine thơm từ phẩm nhuộm azo trong vải sợi

- Nguyễn Hoàng Phú
- Nguyễn Thu Hương
- Nguyễn Ánh Mai

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2016, nhận đăng ngày 28 tháng 11 năm 2017)

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này một loại vật liệu hấp phụ polystyrene khâu mạng chứa nhóm sulfonate dạng hạt tròn được tổng hợp bằng phản ứng polymer hóa nhũ tương với hiệu suất $75 \pm 5 \%$, kích thước dao động từ 30–180 μm . Để có được dung lượng tối ưu cho các amine thơm (1,0 meqv/g) điều kiện sulfonate hóa bằng sulfuric acid được tính toán từ mô hình quy hoạch thực nghiệm. Sản phẩm thu được sử dụng làm pha tĩnh cho cột chiết pha rắn (SPE) để làm giàu 18 amine thơm bị

cấm có nguồn gốc từ phẩm nhuộm azo trong vải sợi có trên thị trường. Kết quả phân tích trên thiết bị HPLC-DAD, cho giới hạn định lượng của phương pháp là 2 ppm, đường chuẩn có hệ số tương quan $R^2 \geq 0,9997$, hiệu suất thu hồi đối với hầu hết các amine thơm > 80% và RSD < 5%. Ngoài ra kết quả phân tích cũng được đối chiếu lại với kết quả phân tích theo tiêu chuẩn quốc tế BS EN 14326-1: 2012 và BS EN 14326-3:2012.

Từ khóa: chiết pha rắn (SPE), polystyrene khâu mạng, sulfonate hóa, amine thơm, phẩm nhuộm azo

MỞ ĐẦU

Ngày nay, việc tách và làm giàu chất phân tích trong quy trình xử lý mẫu, kết hợp với các phương pháp phân tích hiện đại nhằm phát hiện và định lượng các hợp chất ở hàm lượng vết rất được quan tâm. Các phương pháp tách và làm giàu thường được sử dụng như: chiết lỏng-lỏng, kết tủa, cộng kết, chiết pha rắn...trong các phương pháp đó thì phương pháp chiết pha rắn (Solid Phase Extraction-SPE) có nhiều ưu điểm như là độ chọn lọc, hệ số làm giàu cao, sử dụng ít dung môi, thao tác đơn giản, dễ tự động hóa và tương đối rẻ tiền [1, 2].

Silica dạng hạt tròn thường được sử dụng làm vật liệu nên dễ ghép các loại ligand khác nhau tạo thành

nhiều loại vật liệu hấp phụ. Tuy nhiên do khoảng pH hoạt động hẹp (2–8) và có sự hiện diện của các nhóm silanol trên bề mặt của vật liệu tạo nên các tương tác phụ không mong muốn, nhất là đối với các hợp chất có tính base [3]. Do đó, trong nhiều trường hợp silica được thay thế bằng polymer hữu cơ mà phổ biến nhất là polystyrene khâu mạng. Vật liệu poly (styrene-co-divinylbenzene) (PS-DVB) được tổng hợp từ styrene (PS) và divinylbenzene (DVB) bằng phản ứng trùng hợp theo cơ chế gốc tự do. Mức độ khâu mạng của vật liệu PS-DVB phụ thuộc vào hàm lượng DVB. Hàm lượng DVB càng cao vật liệu có độ bền cơ học càng cao và ít bị trương nở trong dung môi hữu cơ. Có nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu PS-DVB như polymer hóa huyền phù [4], polymer hóa dung dịch [5] hay

polymer hóa nhũ tương [6]. Với kỹ thuật polymer hóa nhũ tương, pha dầu chứa monomer, chất khơi mào và dung môi tạo lỗ xốp được phân tán trong nước chứa các polymer như polyvinylalcohol nhằm tránh sự kết tụ lại các hạt dầu. Dưới tác dụng của nhiệt độ và sự khuấy trộn dung dịch liên tục quá trình polymer hóa xảy ra tạo thành hạt polymer tròn với kích thước thích hợp cho ứng dụng SPE (từ 30 – 200 μm) [6]. Polystyrene khâu mạng có thể dùng trong khoảng pH rộng từ 0–14, cấu trúc của vật liệu gồm những vòng benzene cho tương tác π - π và tính kỵ nước cao nên cho tương tác mạnh với các hợp chất không phân cực hợp chất có điện tử tự do hoặc hệ điện tử liên hợp. Một số nhóm chức phân cực, ion được ghép trên vật liệu này nhằm cung cấp các loại tương tác khác cũng như mở rộng phạm vi ứng dụng vào các mẫu nước [7].

Có 2 phương pháp biến tính bề mặt vật liệu: sử dụng các monomer đã có sẵn nhóm chức như monomer vinylbenzyl chloride, đây là hợp chất trung gian, là cầu nối cho việc biến tính bề mặt vật liệu PS-DVB sau khi thực hiện phản ứng polymer hóa [8, 9] hoặc biến tính trực tiếp bề mặt vật liệu như sulfonate hóa với sulfuric acid [10].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào việc biến tính bề mặt vật liệu nền PS-DVB bằng phản ứng sulfonate hóa tạo dung lượng hấp phụ phù hợp nhất với nhóm hợp chất amine thơm, đòi hỏi cả 2 loại tương tác π - π và ion-ion. Mô hình quy hoạch thực nghiệm đã được nghiên cứu trước đây được ứng dụng để chọn điều kiện phản ứng sulfonate hóa cho dung lượng mong muốn [11]. Mục tiêu chính của nghiên cứu là ứng dụng sản phẩm vào việc phân tích một số hợp chất amine thơm bị cấm, có trong các sản phẩm dệt may (vải sợi) [12] và so sánh với phương pháp phân tích chuẩn quốc tế như BS EN 14362-1:2012 [13] và BS EN 14362-3:2012 [14].

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất và dụng cụ

Các hóa chất sử dụng thuộc loại tinh khiết cho phân tích gồm styrene, benzoyl peroxide, 1-dodecanol, toluene, sulfuric acid, glacial acetic acid, chlorobenzene, ethyl acetate, sodium hydroxide, ammoniac, nitric acid, ammonium acetate, sodium sulfate, sodium thionite, citric acid, ammonium dihydrogen phosphate, disodium hydrogen phosphate (Merck, Germany), divinylbenzene, polyvinyl alcohol $M_w = 77\,000$ (Sigma-Aldrich, Germany). Các hợp chất amine thơm có độ tinh khiết từ 99–100 % (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany). Dung dịch chuẩn gốc 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pha trong methanol và bảo quản ở $-4\text{ }^\circ\text{C}$. Dung dịch đệm citrate pH 6,0 pha từ citric acid và sodium hydroxide.

Máy đo độ dẫn LF538 (WTW, Germany) sử dụng để xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu.

Máy HPLC 1290 Infinity (Agilent), cột ZORBAX SB-phenyl 5 μm x 4,6 mm x 250 mm (Agilent), thể tích tiêm 10 μL , nhiệt độ cột 25 $^\circ\text{C}$, tốc độ dòng 0,6 mL/phút. Tiến hành đo tại 2 bước sóng 240 và 280 nm, quét phổ từ 190 nm đến 460 nm. Thành phần pha động gồm acetonitrile (A) và đệm phosphate 10 mM pH 6,90 (B) với chương trình gradient pha động thay đổi theo ACN như sau: 0–6 phút (20 % –34 %) giữ 34 % đến phút thứ 15, từ 15–30 phút (34 % –60 %), từ 30–34 phút (60 % –70 %), từ 34 –37 phút (70 % –90 %), từ 37–38 phút (90 % –20 %).

Quy trình tổng hợp vật liệu poly (styrene –co-divinylbenzene) được sulfonate hóa (SPS)

Vật liệu SPS được tổng hợp thông qua 2 giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất là tổng hợp vật liệu nền PS-DVB, giai đoạn thứ hai là biến tính bề mặt vật liệu bằng tác nhân sulfuric acid thành SPS.

Vật liệu nền PS–DVB dạng hạt tròn được tổng hợp bằng phương pháp polymer hóa nhũ với pha dầu gồm styrene (33,6 %), divinylbenzene (6,4 %), chất khơi mào benzoyl peroxide (3 %), theo tổng khối lượng 2 monomer) tất cả được hòa tan trong hỗn hợp dung môi

tạo lỗ xốp toluene (19,0 %) và 1-dodecanol (41,0 %). Pha nước poly vinyl alcohol (PVA) 0,25 % (khối lượng/ thể tích, w/v), tỷ lệ pha dầu:pha nước (1:5, khối lượng/ thể tích v/v). Phản ứng xảy ra tại 80 °C trong 12 giờ. Sau khi phản ứng polymer hóa kết thúc, sản phẩm được làm sạch với nước cất tại nhiệt độ 50–60 °C để loại bỏ lượng PVA dư. Sản phẩm tiếp tục được chiết Soxhlet bằng MeOH trong 24 giờ nhằm loại bỏ monomer chưa phản ứng, dung môi tạo lỗ xốp và chất khơi mào phản ứng. Sấy khô sản phẩm qua đêm ở 60 °C.

Giai đoạn biến tính bề mặt vật liệu được thực hiện như sau: cân 0,5 g PS-DVB thấm ướt bằng 1,5 mL acetic acid và làm lạnh trong 15 phút ở 0 °C, thêm từ từ 49,5 mL sulfuric acid và thực hiện phản ứng sulfonate hóa trong 310 phút tại 30 °C (nhiệt độ phòng). Sau khi phản ứng kết thúc, rửa sản phẩm nhiều lần bằng nước cất cho đến khi dung dịch rửa trung tính và sấy qua đêm ở 60 °C.

Kiểm tra dung lượng hấp phụ của vật liệu SPS

Nhồi 100 mg vật liệu SPS vào cột SPE, tiến hành hoạt hóa cột bằng 5 mL HNO₃ 1 M, rửa lại bằng nước cất 2 lần cho đến khi trung tính. Sau đó tải dung dịch Pb²⁺ 150 ppm qua cột, tốc độ 1 mL/phút. Cứ mỗi 10 mL dung dịch qua cột được xác định khối lượng Pb²⁺ đã hấp phụ lên trên vật liệu bằng phương pháp đo độ dẫn điện.

Quy trình xử lý mẫu vải polyester hoặc vải cotton

Đối với vải polyester, cột 1,0 g mẫu vải bằng chỉ trắng (100% cotton) và treo vào bình cầu đã có sẵn 25 mL chlorobenzene và không để mẫu tiếp xúc với dung dịch. Đun hoàn lưu để chiết phẩm nhuộm trong 30 phút hoặc cho tới khi dung môi rút xuống không màu rồi làm lạnh tại nhiệt độ phòng. Cô quay tại nhiệt độ 60 °C, áp suất 60 Pa cho đến khi thể tích chlorobenzene còn lại khoảng 1 mL, chuyển sang ống phản ứng và thổi nhẹ bằng dòng khí N₂ (ở 70 °C) để

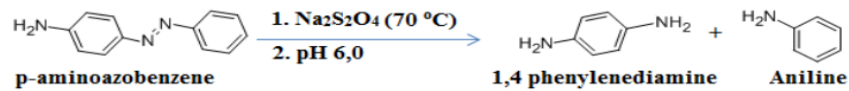
loại hết dung môi. Sau đó thêm 2 mL MeOH vào ống phản ứng, đánh siêu âm để hòa tan hết mẫu bám dính trên ống. Thêm 15 mL dung dịch đệm citrate (đã được ủ 70 °C trước), cho vào bể ủ nhiệt tại 70±2 °C trong 30 ± 1 phút. Thêm tiếp 3 mL dung dịch Na₂S₂O₄ (200 mg/mL, chuẩn bị mới mỗi khi phản ứng), đóng nắp, lắc mạnh để phản ứng xảy ra tại 70±2 °C trong 30±1 phút. Sau đó, lấy mẫu ra làm lạnh tại nhiệt độ phòng trong 2 phút, thêm 1 mL acetic acid [16]. Tải dung dịch mẫu qua cột SPS (100 mg) đã được hoạt hóa lần lượt với 5 mL MeOH, 5 mL H₂O, 5 mL acetic acid 5 % (v/v) rồi tải dung dịch sau khi acid hóa ở trên, tốc độ 1–2 mL/phút. Rửa cột lại với 5 mL H₂O. Sau đó rút khô cột bằng bơm chân không. Rửa giải mẫu bằng 1 mL hỗn hợp MeOH:NH₃ (4:1) (v/v) [11], lọc qua màng lọc 0,22 µm trước khi phân tích bằng HPLC/DAD.

Lưu ý nếu mẫu vải sau khi chiết bằng chlorobenzene vẫn còn màu thì giữ lại phần mẫu vải đó, làm khô bằng khí N₂. Sau đó cắt mẫu nhỏ lại với kích thước 3 mm x 3 mm và cho trực tiếp vào ống phản ứng chứa dịch chiết sau khi đã được hòa tan bằng MeOH.

Đối với vải loại cotton tự nhiên thì không cần chiết bằng chlorobenzene mà chỉ cần cắt nhỏ mẫu (3 mm x 3 mm). Cho trực tiếp vào ống phản ứng, thêm 2mL MeOH, thực hiện tiếp từ bước thêm đệm citrate như trong quy trình trên.

Quy trình xử lý mẫu xác định *p*-aminoazobenzene đối với vải polyester hoặc cotton

Nếu kết quả phân tích các amine ở quy trình trên phát hiện 1,4-phenylenediamine và aniline hoặc chỉ có aniline (> 10 ppm) hoặc có *p*-aminoazobenzene thì chuẩn bị lại mẫu đó, thực hiện quy trình xác định riêng *p*-aminoazobenzene vì có thể *p*-aminoazobene có thể bị phân hủy thành 1,4-phenylenediamine và aniline (Hình 1).



Hình 1. Phản ứng phân hủy của *p*-aminoazobenzene

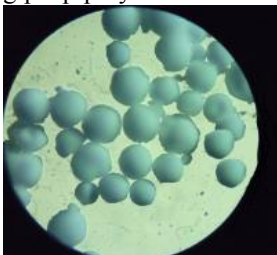
Đối với vải polyester, mẫu thực hiện được chiết với chlorobenzene và thổi khô bằng khí N_2 như quy trình trên. Sau đó thêm lần lượt 9 mL dung dịch NaOH 2 % (w/v), 1 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (200 mg/mL), đóng nắp, lắc mạnh. Cho vào bể ủ nhiệt ngay lập tức, phản ứng xảy ra tại $40 \pm 2^\circ\text{C}$ trong 30 ± 1 phút. Khi phản ứng kết thúc, lấy mẫu ra làm lạnh tại nhiệt độ phòng trong 2 phút rồi tải dung dịch qua cột SPS, rửa giải và phân tích bằng HPLC/DAD như quy trình cho các amine thơm khác.

Đối với vải cotton tự nhiên thì không cần chiết bằng chlorobenzene mà chỉ cần cắt nhỏ mẫu (3 mm x 3 mm). Cho trực tiếp vào ống phản ứng, thêm 2 mL MeOH, thực hiện tiếp từ bước thêm dung dịch NaOH 2 % tương tự như trên vải polyester.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Vật liệu hấp phụ SPS

Vật liệu nền PS-DVB sau khi tổng hợp bằng phương pháp polymer hóa nhũ tương có dạng hạt, màu

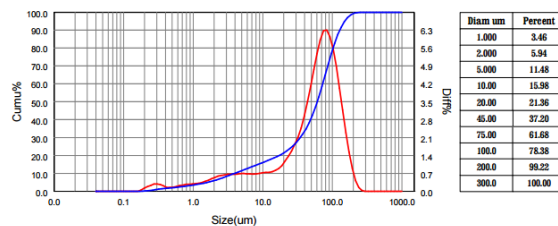


Hình 2. Hình ảnh hạt vật liệu nền PS-DVB dưới kính hiển vi quang học độ phóng đại 200 lần

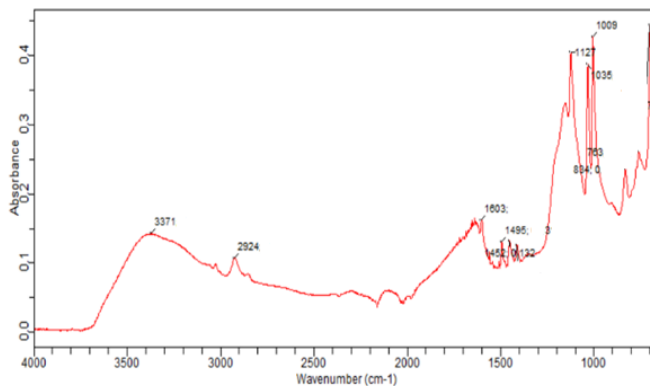
trắng và kỵ nước. 75 % hạt có kích thước từ 30–180 μm , phù hợp để làm pha tĩnh cho cột SPE (Hình 2, 3).

Vật liệu sulfonate SPS sau khi phản ứng chuyển từ trắng sang màu vàng nâu, phân tán dễ dàng trong môi trường nước. Trong khi đó vật liệu nền PS-DVB, không thấm nước và nổi lên trên hoàn toàn. Kết quả này còn cho thấy vật liệu SPS đã được gắn các nhóm thế sulfonate phân cực lên trên vòng benzene không phân cực, giảm tính kỵ nước của vật liệu ban đầu xuống cách rõ rệt.

Đo phổ hồng ngoại (IR) của vật liệu SPS (Hình 4) cho thấy tại mũi ở vị trí 3371 cm^{-1} có dạng tù của O-H, mũi $\text{S}=\text{O}$ ở 1127 cm^{-1} , có các nhóm mũi từ 763 cm^{-1} đến 1035 cm^{-1} của nối S-O. Điều đó chứng tỏ cấu trúc vật liệu có nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$. Ngoài ra còn có các nhóm mũi đặc trưng của vòng benzene như mũi 2950 cm^{-1} (yếu) của nối C-H, mũi $1400\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ (yếu) của nối C=C và mũi 700 cm^{-1} (mạnh) của các nhóm thế *para*, *meta*.



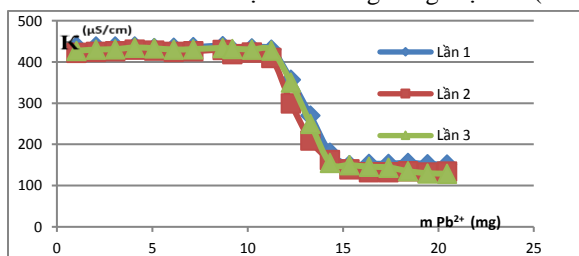
Hình 3. Phân bố kích thước hạt PS-DVB



Hình 4. Phổ IR của vật liệu SPS

Kết quả xác định dung lượng cho thấy vật liệu SPS có dung lượng 1,04 meq/g (RSD < 1,31%) phù hợp với giá trị dung lượng mong muốn là 1,00 meq/g cần thiết cho tương tác đa cơ chế với các amine thơm. Việc

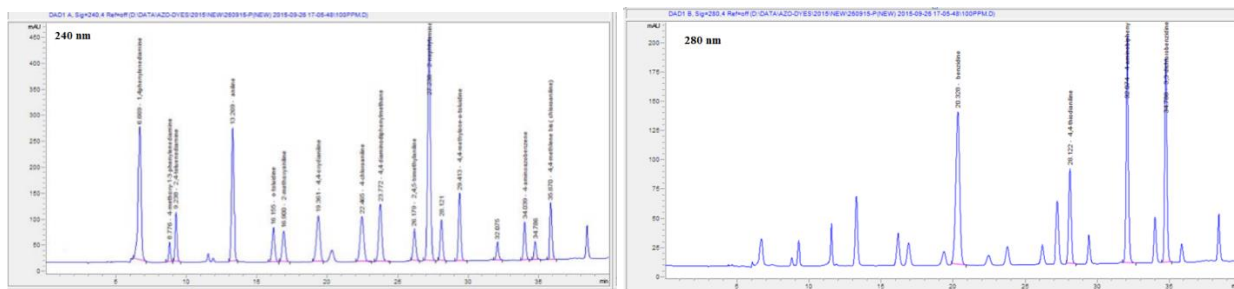
giảm đột ngột của độ dẫn trên đồ thị động học hấp phụ chứng tỏ tốc độ truyền khối cũng như cân bằng hấp phụ xảy ra nhanh và có độ lặp lại cao giữa các cột SPE trong cùng một mẻ (Hình 5).



Hình 5. Đường động học hấp phụ Pb²⁺ lên vật liệu 2MS với dung lượng 1,04 meq/g

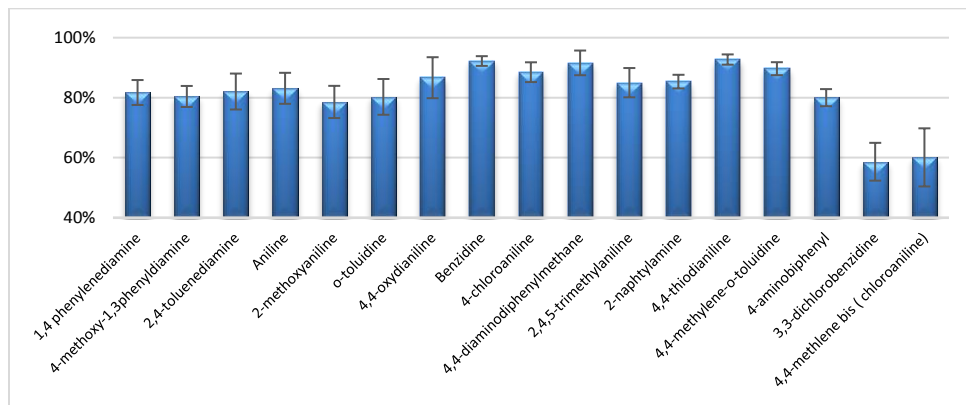
Xây dựng đường chuẩn cho các amine thơm

Khoảng tuyến tính của hỗn hợp 18 amine thơm có nồng độ từ 2,0–80,0 ppm. Giới hạn định lượng (LOQ) áp dụng cho tất cả 18 amine thơm đều từ 2,0 ppm. Sắc ký đồ thể hiện thời gian lưu các amine thơm (Hình 6).



Hình 6. Sắc ký đồ của các amine thơm ở 2 bước sóng 240 nm và 280 nm

Hiệu suất thu hồi các amine thơm trong mẫu vải.



Hình 7. Hiệu suất thu hồi các amine thơm các mẫu vải khác nhau (n=9)

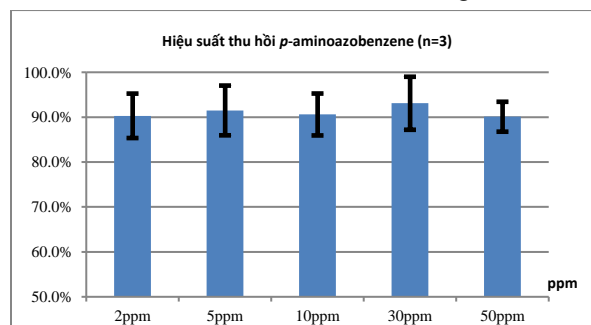
Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng 9 mẫu vải khác nhau (100 % polyester và 98 % cotton) mẫu sau khi được thực hiện phản ứng amine hóa, thêm chuẩn nồng độ 10 ppm để xác định hiệu suất thu hồi trên nền mẫu thực. Kết quả được trình bày ở Hình 7.

Hiệu suất thu hồi đối với các mẫu tương đối tốt, hầu hết trên 70 %, đáp ứng được so với yêu cầu trong tiêu chuẩn BS EN 14362-1:2012 (Hình 7). Tuy nhiên với 2 amine thơm 3,3-dichlorobenzidine và 4,4-methylenebis (chloroaniline), hiệu suất thu hồi chỉ đạt lần lượt 58 % và 68 %. Nguyên nhân là do giá trị pKa của 3,3-dichlorobenzidine là 2,70 và 4,4-methylenebis (chloroaniline) < 3,50 trong khi đó khi acid hóa bằng acetic acid pH~3,50 chưa đủ để proton hóa 2 amine này

nên liên kết tĩnh điện giữa nhóm amine proton hóa với nhóm sulfonate kém. Lúc này tương tác giữa vật liệu và chất phân tích chủ yếu theo cơ chế π - π của vòng benzene nên khả năng hấp phụ đối với 2 hợp chất này có phần hạn chế.

Hiệu suất thu hồi đối với *p*-aminoazobenzene

Không chỉ lưu giữ được các amine thơm trong môi trường acid mà ngay cả trong môi trường kiềm cao (pH~12) thì vật liệu SPS vẫn có khả năng lưu giữ tốt đối với chất *p*-aminoazobenzene với hiệu suất thu hồi ~90 % (Hình 8). Điều này có thể lý giải do nhóm phenyl trong phân tử *p*-aminoazobenzene tương tác chính với nhóm phenyl có trong cấu trúc vật liệu SPS hơn là tương tác tĩnh điện.



Hình 8. Hiệu suất thu hồi *p*-aminoazobenzene bằng vật liệu SPS

Xác định amine thơm có trên nền mẫu dương tính

Phân tích 4 mẫu vải dương tính ký hiệu Positive1, 2, 3, 4 và so sánh kết quả với quy trình thực hiện theo tiêu chuẩn BS EN 14362-1:2012 [13] và BS EN 14362-3:2012 [14]. Kết quả được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phân tích 4 mẫu vải dương tính

Ký hiệu	Thông tin về mẫu		Quy trình thực hiện	Kết quả phân tích mg.kg ⁻¹			
	Thành phần	Màu sắc		Chất phát hiện	HPLC/DAD ¹	GC/MS ²	Phòng TN khác ³
Positive 1	100 % Cotton	xanh rêu	2.4.1	2,4-toluenediamine	88,12	54,02	-
Positive 2	PE và sợi khác	xanh nước biển	2.4.1	Benzidine	16,44	13,92	15,56
Positive 3	100 % PE	đen	2.4.1	4,4-diaminodiphenylmethane	51,14	42,00	-
Positive 4	PE và sợi khác	đỏ đô	2.4.2	<i>p</i> -aminoazobenzene	220,40	238,50	256,30

1: Xử lý mẫu trên cột chiết SPS, phân tích bằng HPLC/DAD.

2: Xử lý mẫu theo tiêu chuẩn BS EN 14362-1:2012 và BS EN 14362-3:2012

3: Kết quả được so sánh với phòng Thí nghiệm thuộc công ty TNHH TUV-SUD VIETNAM

Từ các kết quả trên cho thấy việc hấp phụ lên vật liệu SPS tự tổng hợp cho kết quả tốt hơn là sử dụng phương pháp chiết lỏng-lỏng khi phân tích bằng GC/MS. Đối với mẫu Positive 1 phát hiện 2,4-toluenediamine, đây là hợp chất dễ bị phân hủy trong quá trình xử lý mẫu. Khi sử dụng phương pháp chiết lỏng-lỏng [13], sau đó lại cô quay chân không, thổi khô bằng khí N₂ thì việc mất mẫu không dễ tránh khỏi. Do đó BS EN 14362-3:2012 chỉ quy định hiệu suất thu hồi chỉ có 50 %. Khi hấp phụ lên cột SPS thì hạn chế quá trình mất mẫu. Nhưng đối với mẫu Positive 4, kết quả khi sử dụng cột SPS thấp hơn là do mẫu hấp phụ vượt quá dung lượng vật liệu, nhưng kết quả vẫn đảm bảo không chệch quá 20 % cho phép của BS EN 14362-3:2012 [14]. Bên cạnh đó, phương pháp còn bị hạn chế về số lượng chất cần phân tích, thời gian phân tích. Do đó cần tối ưu, chuyển sang hệ dung môi rửa giải mới có

thể phân tích bằng GC/MS, thuận lợi về mặt thời gian và cả tính kinh tế.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu nền PS-DVB bằng phương pháp polymer hóa nhũ tương với hiệu suất tương đối cao. Sản phẩm thu được phù hợp để ứng dụng làm vật liệu cho cột chiết pha rắn. Với ưu điểm tốc độ hấp phụ và giải hấp nhanh, rút ngắn thời gian xử lý mẫu, khoảng pH làm việc rộng cho phép phân tích trên nhiều loại nền mẫu khác nhau với các chất phân tích từ phân cực đến cả không phân cực. Nghiên cứu đã ứng dụng thành công vật liệu trong việc hấp phụ các amine thơm có trong nền mẫu vải phân tích trên HPLC/DAD cho kết quả tin cậy so với phương pháp tham chiếu GC/MS. Những kết quả này là tiền đề cho việc phát triển và hoàn thiện sản phẩm sử dụng làm vật liệu cho cột sắc ký lỏng.

Synthesis of sulfonated crosslinked polystyrene applied to the determination of aromatic amines derived from azo dyes in textile

- Nguyen Hoang Phu
- Nguyen Thu Huong
- Nguyen Anh Mai

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Sulfonated microsphere material based on crosslinked polystyrene was synthesized by emulsification polymerization, the polymerization yield was of 75 % ± 5 % and the size of microspheres was ranging from 30–180 μm. In order to obtain the suitable capacity for the enrichment of aromatic amines (1.0 meqv/g) the condition for sulfonation process were derived from the model based on an experimental design. The products were used as a stationary phase in solid phase extraction (SPE) to

enrich 18 aromatic amines derived from banned azo dyes in textile. In this study, an analytical method has been developed, with LOQ of 2 ppm. The correlation coefficient R^2 of the calibration curve was ≥ 0.9997 , most of the aromatic amines had the recoveries $> 80\%$ and $RSD < 5\%$. In addition, a comparison between obtained results by the developed method and those by international standard methods BS EN 14326-1: 2012 and BS EN 14326-3:2012, was also done.

Keywords: solid phase extraction (SPE), poly(styrene-co-divinylbenzene), sulfonation, aromatic amines, azo dyes

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. Zagorodni, Ion Exchange Materials Properties and Applications, Elsevier Science, Royal Institute of Technology (2007).
- [2]. N. Fontanals, C. David, M. Rosa, M. Marcé, Weak anion-exchange hypercrosslinked sorbent in on-line solid-phase extraction–liquid chromatography coupling to achieve automated determination with an effective clean-up, *Journal of Chromatography A*, 12, 17, 2855–2861 (2010).
- [3]. M. Mills, E. Thurman, J. Pedersen, Application of mixed-mode, solid-phase extraction in environmental and clinical chemistry: Combining hydrogen-bonding, cation-exchange and Van der Waals interactions, *Journal of Chromatography A*, 629, 11–21 (1993).
- [4]. V. Eduardo, E. Archie, P. Hamielec, An updated Review on Suspension Polymerization, *Ind English Chemisical*, 36, 939–965 (1997).
- [5]. J. Urban, M. Jean, J. Fréchet, Hypercrosslinking: New approach to porous polymer monolithic capillary columns with large surface area for the highly efficient separation of small molecules, *Journal of Chromatography A*, 1217, 8212–8221 (2010).
- [6]. J. Wolska, M. Brisk, Preparation of poly(styrene-co-divinylbenzene) microspheres by membrane emulsification, *Desalination*, 241, 331–336 (2009).
- [7]. C. Sychova, V. Davankova, K. Sochilina, Elucidation of retention mechanisms on

- hypercrosslinked polystyrene used as column packing material for high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1030, 17–24 (2004).
- [8]. X. Zheng, W. Zhang, B. Pan, J. Chen, Sorption enhancement of aromatic sulfonates onto an aminated hyper-cross-linked polymer, *Environment Science Technology*, 39, 3308–3313 (2005).
- [9]. A. Sanagi, A. Hussain, Development and application of new modified poly(styrene divinylbenzene) adsorbents and chromatography stationary phases, *Faculty of Science University Teknologi Malaysia*, 1, 1–245 (2006).
- [10]. K. Chambers, J.S. Fritz, Effect of polystyrene–divinylbenzene resin sulfonation on solute retention in high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 797, 139–147 (1998).
- [11]. P. Nguyễn, N. Hà, Ứng dụng quy hoạch thực nghiệm trong tổng hợp vật liệu đa cơ chế pha đảo và trao đổi cation mạnh dùng cho phân tích amine thơm, Khóa luận tốt nghiệp, Khoa Hóa, Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, (2013).
- [12]. Bộ Công Thương, Số: 32/2009/TT-BCT, Quy định tạm thời về giới hạn cho phép đối với hàm lượng formaldehyde, các amine thơm có thể giải phóng ra từ thuốc nhuộm azo trong các điều kiện khử trên sản phẩm dệt may (2009).
- [13]. European Standard Norme Européenne Europa'ische Norm, BS EN 14362-1:2012, Textiles - Methods for the determination of certain aromatic amines derived from azo colorants (2012).
- [14]. European Standard Norme Européenne Europa'ische Norm, BS EN 14362-3:2012, Textiles - Methods for the determination of certain aromatic amines derived from azo colorants-Part 3: Detection of the use of certain azo colorants which may release 4-aminoazobenzene (2012).
- [15]. C. Huỳnh, D. Phạm, K. Đỗ, M. Nguyễn, Tổng hợp và ứng dụng vật liệu sulfonated siêu khâu mạng trong hóa phân tích, *Tạp chí Phát Triển Khoa học và Công nghệ*, 18, 2, 31–36 (2013).
- [16]. M. Aznar, N. Cristina, Quantitative determination of 22 primary aromatic amines by cation-exchange solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1216, 5176–5181 (2009).