

So sánh phương pháp phân tích 2,4,6 – Trinitrotoluen trong nền mẫu đất bằng phương pháp sắc ký khí và sắc ký lỏng ghép nối đầu dò khối phổ

Nguyễn Khắc Mạnh*, Trần Tuấn Việt, Thái Tiến Dũng,
H Wiên Niê, Huỳnh Anh Kiệt, Lê Anh Kiên

Viện Nhiệt đới môi trường, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

*Email liên hệ: manhnk.tt@gmail.com.

Nhận bài ngày 15/9/2021; Hoàn thiện ngày 15/11/2021; Chấp nhận đăng ngày 12/12/2021.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.76.2021.74-81>

TÓM TẮT

Hợp chất 2,4,6 – Trinitrotoluen (TNT) trong nền mẫu đất được chiết siêu âm trong dung môi acetonitril, sau đó, được phân tách và xác định trên hệ thống sắc ký khí với đầu dò khối phổ (GC-MS) và sắc ký lỏng ghép nối đầu dò khối phổ (LC-MS). Kết quả cho thấy phương pháp phân tích TNT bằng phương pháp GC-MS có khoảng tuyến tính từ 5,0 đến 500 ng/mL, độ đúng đạt 80,5%, độ lệch chuẩn tương đối (RSD) nhỏ hơn 7,1%, giới hạn phát hiện (LOD) là 16 ng/g. Trong khi đó, các kết quả khoảng tuyến tính, độ đúng, RSD và LOD của phương pháp LC-MS lần lượt là 5,0 đến 500 ng/mL, 90%, nhỏ hơn 6,2%, và 3,1 ng/g. Các giá trị LOD của cả hai phương pháp đều đủ độ nhạy cho phép tầm soát hàm lượng vết TNT trong mẫu đất khu vực xung quanh địa đạo Củ Chi, huyện Củ Chi, thành phố Hồ Chí Minh.

Từ khóa: TNT; GC-MS; LC-MS; Củ Chi.

1. GIỚI THIỆU

2,4,6 – Trinitrotoluen (TNT) là hợp chất thuộc nhóm nitro vòng thơm, là thành phần nổ trong bom, đạn dược, thuốc súng. TNT có độc tính cao, khả năng gây ung thư và gây nguy hại cho môi trường do khả năng khuếch tán và di chuyển trong các nguồn nước, đất [1, 2]. Hơn nữa, khi TNT phát thải trong môi trường, các quá trình hấp phụ, giảm cấp sinh học [3], giảm cấp quang hóa diễn ra phức tạp [4]. Các sản phẩm phân hủy từ TNT đều gây những ảnh hưởng xấu tới môi trường đất, nước và sức khỏe con người. Trong cuộc kháng chiến chống Mỹ cứu nước, tính từ năm 1954 – 1975, số lượng bom đạn Mỹ trút xuống Củ Chi khoảng 500.000 tấn, trung bình mỗi người dân ở đây hứng chịu 1,5 tấn bom [5]. Ngoài ra, trên các khu quân sự, khu trường bắn các hoạt động luyện tập, sản xuất thuốc phóng, thuốc nổ có khả năng ảnh hưởng đến môi trường đất và nước. Do đó, việc tầm soát TNT và các sản phẩm giảm cấp sinh học và quang hóa của TNT trong đất luôn mang tính cấp thiết.

Phương pháp LC-MS và GC-MS là hai kỹ thuật phổ biến đáp ứng về độ nhạy và độ tin cậy cao được áp dụng cho xác định hàm lượng TNT ở hàm lượng vết trong nền mẫu đất [6-8]. Phương pháp LC-MS có độ nhạy cao cho xác định TNT, nhưng việc ứng dụng thư viện phổ chuẩn còn nhiều hạn chế và phụ thuộc vào độ phân giải cũng như loại thiết bị được sử dụng. Trong khi đó, phương pháp GC-MS có dữ liệu thư viện phổ chuẩn rất lớn có thể thực hiện việc tầm soát TNT và các sản phẩm phân hủy dễ dàng hơn [9]. TNT hấp phụ mạnh và tạo nhiều loại liên kết với các thành phần trong nền mẫu đất [10, 11]. Để chiết tách TNT khỏi nền mẫu đất, việc lựa chọn dung môi chiết và năng lượng chiết đóng vai trò quyết định. Trước đây, phương pháp chiết Soxhlet được sử dụng phổ biến cho chiết tách các hợp chất khỏi nền mẫu trong thời gian khoảng 48 giờ bằng dung môi MeOH [12]. Phương pháp này do tốn nhiều thời gian và cần một lượng lớn dung môi trong quá trình chiết. TNT có thể được chiết siêu âm bằng dung môi acetonitrile trong thời gian 18 giờ trong điều kiện lạnh 6 °C theo phương pháp EPA 8330 A [13]. Phương pháp này cho hiệu suất thu hồi TNT gần 100 %, nhưng việc chiết siêu âm liên tục 18 tiếng với cường độ sóng âm lớn ảnh hưởng rất lớn tới con người và môi trường làm việc của phòng thí nghiệm.

Dựa trên các luận điểm trên, phương pháp chiết siêu âm được chúng tôi sử dụng để tách chiết TNT từ nền mẫu đất. Tuy nhiên, mẫu đất được ngâm với dung môi qua đêm rồi mới dùng chiết siêu âm. Cách làm này đảm bảo được hiệu suất thu hồi TNT từ nền mẫu và giảm thiểu đáng kể thời gian chiết siêu âm. Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi tập trung vào ba nội dung chính cho xác định hàm lượng TNT trong nền mẫu đất được lấy xung quanh khu vực địa đạo Củ Chi: (1) Tối ưu hóa điều kiện chiết tách TNT từ nền mẫu đất bằng cách ngâm và kết hợp chiết siêu âm, (2) tối ưu hóa các thông số LC-MS cho phân tách và xác định TNT, và (3) đánh giá khả năng định lượng TNT bằng phương pháp GC-MS. Nội dung thứ 3 được kết hợp với khả năng tầm soát các sản phẩm giảm cấp sinh học và giảm cấp quang hóa của TNT trong môi trường sẽ là tiền đề cho sự mở rộng nghiên cứu và trình bày trong nghiên cứu tiếp theo của nhóm.

2. PHƯƠNG PHÁP

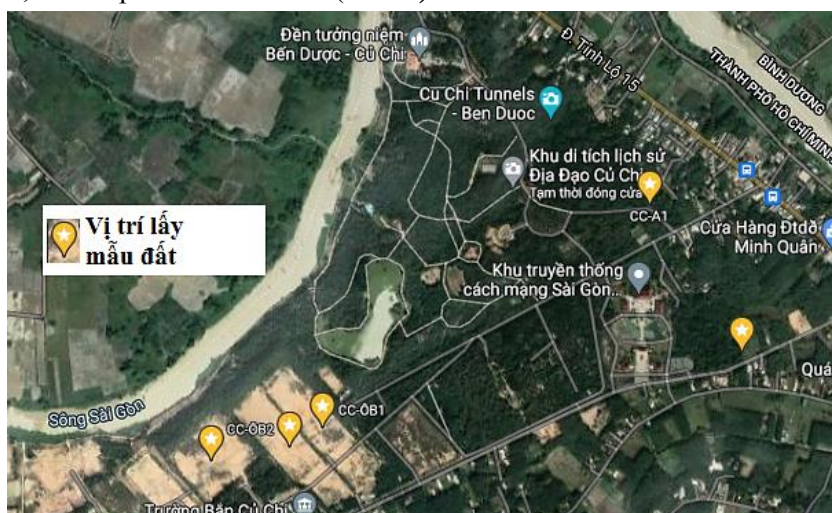
2.1. Hóa chất và thiết bị

Thiết bị chính sử dụng trong nghiên cứu là hệ thống sắc ký khí 7890A với đầu dò khối phổ (GC-MS) của hãng Agilent (USA), cột phân tích DB-5Ht ($30\text{ m} \times 0,25\text{ mm i.d.} \times 0,10\text{ }\mu\text{m}$), khí mang He với độ tinh khiết 99,999%. Hệ thống LC-MS gồm có LC 1200 bao gồm bơm đơn bốn kênh, bộ tiêm mẫu tự động, lò cột được ghép nối với đầu dò MS 6130 single quadrupole của hãng Agilent (USA) với nguồn ion hóa phun điện tử (ESI), cột Zorbax C18 ($150\text{ mm} \times 4,6\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$). Thiết bị ly tâm Hermle Labortechnik (Đức).

Chuẩn 2,4,6- trinitrotoluene (TNT), nội chuẩn triphenyl phosphate (TPP) dùng cho GC-MS, nội chuẩn 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP) dùng cho LC-MS, với độ tinh khiết trên 99% (Merck, Đức). Dung dịch TNT $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ được chuẩn bị trong acetonitrile (ACN) vào bảo quản tại nhiệt độ $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dung dịch nội chuẩn hỗn hợp TPP và 2,4-DNP $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ được chuẩn bị trong ACN và bảo quản tại nhiệt độ $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Các dung môi ACN, methanol (MeOH), dichloromethane (DCM) và acetone loại tinh khiết HPLC (Scharlau, Tây Ban Nha). Acid formic, CaCl_2 loại tinh khiết dùng trong phân tích (Merck, Đức). Nước khử ion được sử dụng cho tất cả các thí nghiệm trong nghiên cứu này.

2.2. Quy trình xử lý mẫu

Quy trình được ứng dụng trên nền mẫu đất tại các khu vực xung quanh địa đạo Củ Chi, Huyện Củ Chi, Thành phố Hồ Chí Minh (hình 1).



Hình 1. Khu vực và vị trí lấy mẫu xung quanh địa đạo Củ Chi.

Cân chính xác 2 g mẫu vào bình chiết có nắp vận teflon. Thêm 20 mL dung môi ACN, vặn chặt nắp và ngâm chiết qua đêm. Sau đó, siêu âm 1 giờ tại nhiệt độ $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, thêm $\text{CaCl}_2\text{ }0,2\text{ \% w/v}$

để loại nhanh các hạt rắn lơ lửng, ly tâm mẫu tại tốc độ 5000 vòng/phút và chuyển phần dung dịch trong vào bình cô quay chân không loại 100 mL. Lặp lại quá trình chiết 3 lần và cô quay chân không tới khi dung dịch trong bình chiết còn khoảng 1 mL. Thổi khô mẫu bằng dòng không khí, hòa tan mẫu trong 1 mL dung dịch nội chuẩn hỗn hợp TPP và 2,4-DNP 100 ng/mL rồi lọc mẫu qua màng lọc 0,45 μ m trước khi tiêm vào hệ thống GC-MS và LC-MS.

2.3. Chế độ thí nghiệm trên thiết bị sắc ký

Thông số GC cho phân tách TNT được cài đặt theo chương trình như sau: Nhiệt độ buồng tiêm 280 °C, với tỉ lệ chia dòng là 1:5, thể tích tiêm mẫu là 1 μ L, tốc độ dòng khí mang He là 1 mL/min, chương trình nhiệt như trong (bảng 1). Đầu dò khối phổ với nguồn ion hóa EI được cài đặt năng lượng 70 eV, nhiệt độ 230 °C và nhiệt độ bộ phân tích khối tứ cực là 150 °C. Tín hiệu TNT được cài đặt theo chế độ SIM bằng phần mềm Masshunter của hãng Agilent.

Bảng 1. Chương trình nhiệt độ cột.

Tốc độ gia nhiệt (°C/phút)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (phút)
	100	3
20	250	5

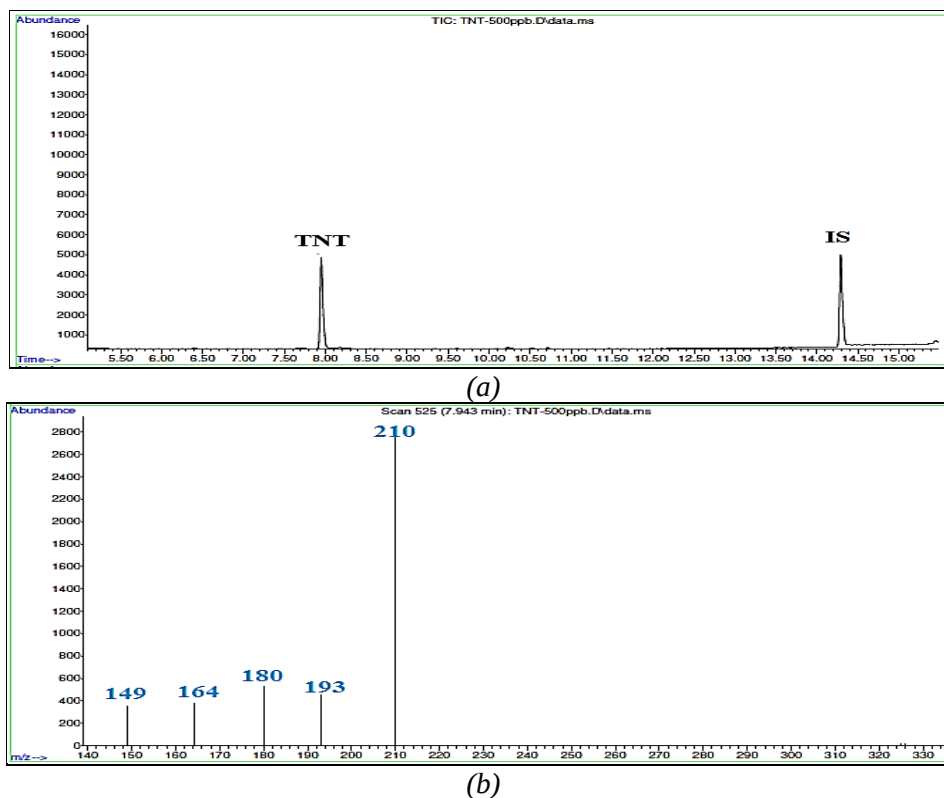
Thông số LC cho phân tách TNT được cài đặt theo chương trình như sau: Pha động A là H₂O và pha động B là MeOH với chương trình đẳng dòng có tỉ lệ pha A:pha B là 50:50 (% v/v) trong thời gian 12 phút. Nhiệt độ lò cột là 40 °C, thể tích tiêm mẫu là 10 μ L và tốc độ dòng pha động là 0,5 mL/min. Thông số MS cho nhận diện TNT được cài đặt theo chương trình sau: Nguồn ion hóa phun điện tử ESI với chế độ ion hóa âm, điện thế +4.000 V, tốc độ dòng khí làm khô 8 L/phút, áp suất phun sương 30 bar tại nhiệt độ buồng ion hóa 275 °C. Tất cả các tín hiệu được ghi theo chế độ SIM cho TNT là ion 226,1 m/z và cho 2,4-dinitrophenol (IS) là 140 m/z bằng phần mềm Chemstation của hãng Agilent.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tách TNT trên hệ thống GC-MS

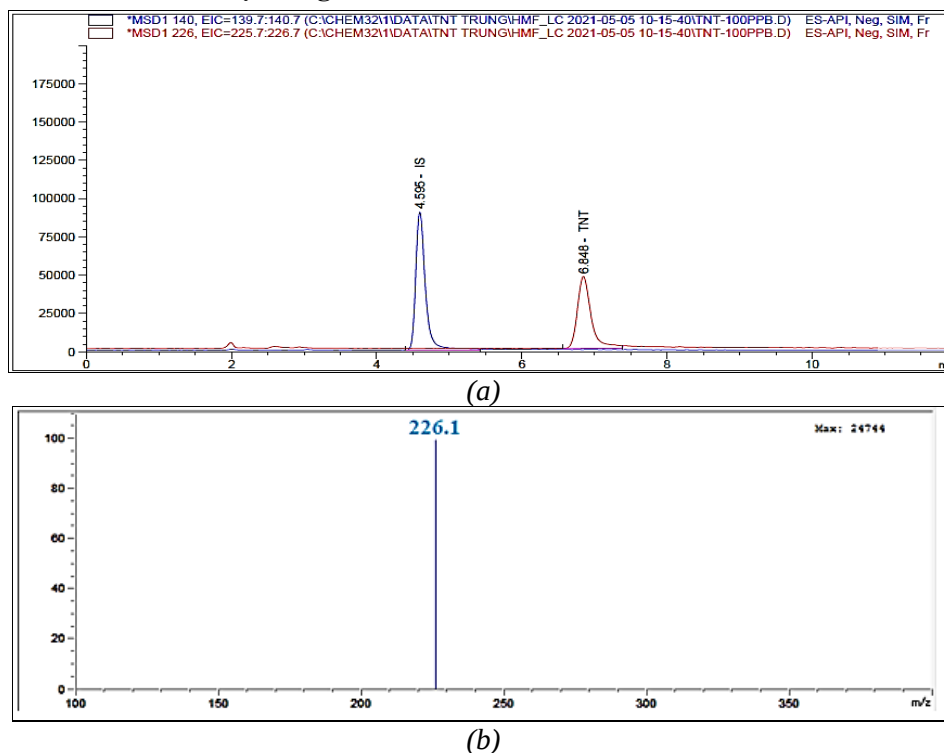
TNT có nhiệt độ sôi cao, hơn nữa dễ bị phân hủy nhiệt tại nhiệt độ cao tạo ra các sản phẩm phân hủy [14]. Vấn đề này được xét đến và kiểm soát trong quá trình phân tích thuộc nghiên cứu này. Dung dịch chuẩn TNT được tiêm vào hệ thống GC-MS và ghi tín hiệu theo chế độ scan. Toàn bộ các tín hiệu xuất hiện trên sắc ký đồ được đánh giá để đảm bảo sự phân hủy nhiệt của TNT ở mức thấp nhất. Trên sắc ký đồ cho thấy TNT được rửa giải tại thời gian 7,9 phút (hình 2) và không xuất hiện các mũi sắc ký khác trên sắc ký đồ. Điều này chứng tỏ chương trình nhiệt cho phân tách TNT trên hệ thống sắc ký được không chế tốt cho sự rửa giải TNT và không làm phân hủy nhiệt. Mảnh ion 210 m/z được chọn làm ion định lượng và các mảnh ion 164, 180 và 193 được chọn làm ion định danh và ghi tín hiệu theo chế độ SIM cho TNT trong các khảo sát tiếp theo.

Phương pháp GC-MS được liên kết với các thư viện phổ chuẩn (NIST MS search 2014) với số lượng dữ liệu rất lớn. Dựa trên cơ sở này, GC-MS vừa có đủ độ chính xác, độ nhạy cho phân tích TNT ở hàm lượng vết, vừa tầm soát được các sản phẩm biến đổi của TNT trong quá trình phân tích cũng như sản phẩm phân hủy sinh học, hóa học xảy ra trong tự nhiên. Nhằm tầm soát đồng thời các sản phẩm giảm cấp của TNT, các mảnh ion được cài đặt đồng thời và ghi tín hiệu theo chế độ SIM như sau: 1,3,5-Trinitrobenzen (213, 167, 120, 75 m/z); 2,4- Diamino-6-Nitrotoluen (167, 150, 121, 94 m/z); 2-Amino-4,6-Dinitrotoluen (197, 180, 104, 78 m/z); 2,6-Diamino- 4- Nitrotoluen (167, 121, 94, 77 m/z) và 4-Amoni-2,6-Dinitrotoluen (197, 180, 104, 78 m/z). Trong quá trình phân tích, sự xuất hiện của các cặp ion m/z tương ứng và tỉ lệ cường độ của các mảnh ion được so sánh với phổ chuẩn của thư viện được là cơ sở cho tầm soát sự có mặt của các sản phẩm trên trong mẫu.



Hình 2. Sắc ký đồ phân tách TNT bằng GC-MS (a) và biểu đồ khối phổ (b).

3.2. Phân tách TNT trên hệ thống LC-MS



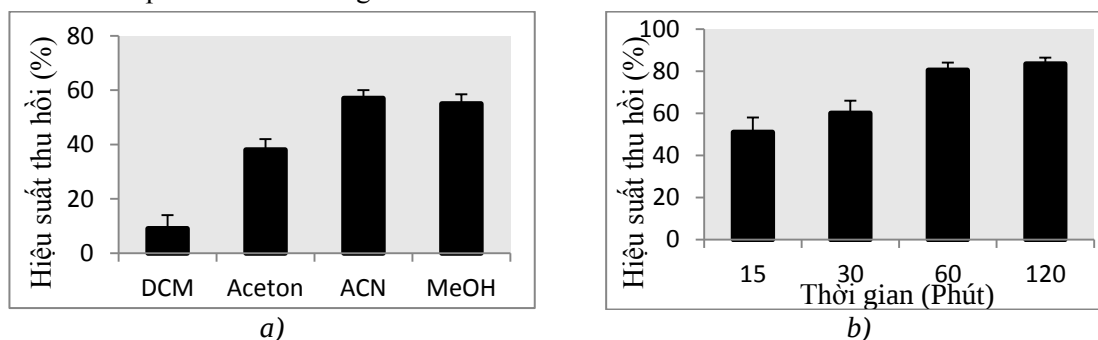
Hình 3. Sắc ký đồ phân tách TNT bằng LC-MS (a) và biểu đồ khối phổ (b).

Acid formic được sử dụng phổ biến cho phương pháp LC-MS là thành phần đệm cũng như chất hỗ trợ tạo ion cho chất phân tích tại nguồn ion hóa ESI. Tuy nhiên, acid formic lại đóng vai trò xúc tác làm phân hủy nhanh chóng TNT [15]. Hiện tượng này được quan sát khi chúng tôi tiến hành chuẩn bị dung dịch chuẩn TNT trong pha động MeOH và H₂O chứa 0,1 % acid formic. Tín hiệu sắc ký của TNT xuất hiện không ổn định và mất hoàn toàn sau chỉ một lần tiêm lặp. Hơn nữa, một số tín hiệu sắc ký xuất hiện tại vị trí khác trên sắc ký đồ thể hiện sự chuyển hóa TNT trong điều kiện trên. Thành phần và pH của pha động được kiểm tra và thay đổi nhằm ổn định sự rửa giải TNT trên hệ thống sắc ký. Chúng tôi nhận thấy rằng, trong thành phần pha động chỉ bao gồm MeOH và H₂O, cấu trúc liên hợp của các điện tử π trên vòng benzene và các điện tử trên nhóm $-\text{NO}_2$ được ổn định cấu trúc nên tín hiệu sắc ký của TNT xuất hiện ổn định và có độ nhạy và độ lặp lại tốt. Trên sắc ký đồ LC-MS cho thấy (hình 3), TNT được rửa giải tại thời gian 6,8 phút tại chế độ đẳng dòng MeOH:H₂O tại tỉ lệ 50:50 (% v/v), và ghi tín hiệu theo chế độ SIM ion 226,1 m/z được lựa chọn làm ion định lượng cho TNT.

3.3. Điều kiện tách chiết TNT từ nền mẫu đất

Cấu trúc TNT chứa nhóm $-\text{NO}_2$ có độ phân cực cao gắn trên vòng thơm với các liên kết π liên hợp. Do đó, trong nền mẫu đất, TNT có thể hình thành nhiều lực tương tác với các thành phần trong đất như tương tác Van Der Waals, liên kết hydrogen, tương tác tĩnh điện và tương tác không phân cực. Do đó, để cắt đứt các liên kết nêu trên nhằm tách chiết TNT khỏi nền mẫu đất, dung môi thích hợp và năng lượng chiết đủ mạnh được khảo sát trong nghiên cứu này.

Các dung môi có độ phân cực từ kém tới cao được khảo sát gồm có DCM, acetone, ACN và MeOH và thực hiện chiết siêu âm trong thời gian 60 phút. Thí nghiệm được thực hiện trên nền mẫu đất thêm chuẩn và đánh giá hiệu suất chiết dựa trên hiệu suất thu hồi TNT ở mức nồng độ 50 ng/g, mỗi thí nghiệm được tiến hành lặp 3 lần. Kết quả cho thấy, các dung môi phân cực như ACN, MeOH cho hiệu suất chiết cao hơn các dung môi kém phân cực (hình 4a). Trong đó, ACN được lựa chọn do có độ tương thích cao với thành phần pha động của LC-MS và thể tích hóa hơi của ACN thấp hơn MeOH trong GC-MS.



Hình 4. Khảo sát dung môi chiết (a) và thời gian chiết siêu âm (b) TNT từ mẫu đất thêm chuẩn nồng độ 50 ng/g thực hiện trên GC-MS.

Theo quy trình chiết tách TNT từ nền mẫu đất của phương pháp tiêu chuẩn U.S.EPA 8330 B, mẫu được chiết siêu âm 18 giờ tại nhiệt độ lạnh 6 °C và đạt hiệu suất thu hồi gần 100%. Điều kiện hoạt động liên tục của sóng siêu âm trong thời gian dài gây ảnh hưởng tiếng ồn tới môi trường phòng thí nghiệm. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp ngâm chiết mẫu qua đêm trong dung môi hữu cơ và khảo sát thời gian chiết siêu âm và đánh giá hiệu suất thu hồi nhằm giảm thiểu tối đa thời gian dùng máy siêu âm. Mẫu đất được thêm chuẩn TNT, và thêm dung môi ACN được ngâm qua đêm trước khi chiết siêu âm. Sau đó, mẫu được chiết siêu âm trong các điều kiện khác nhau trong các khoảng thời gian 30, 60, 120 và 180 phút, mỗi thí nghiệm được tiến hành lặp 3 lần. Kết quả khảo sát (hình 4b) cho thấy rằng, quá trình ngâm mẫu qua đêm trước khi chiết siêu âm làm tăng đáng kể hiệu suất thu hồi TNT từ gần 60 % lên hơn 80%.

Hơn nữa, sau 60 phút chiết siêu âm cho hiệu suất thu hồi TNT thay đổi không đáng kể nên thời gian 60 phút được sử dụng cho các khảo sát tiếp theo của nghiên cứu.

3.4. Xác nhận giá trị sử dụng phương pháp

Độ chính xác (%RSD): Thực hiện 7 mẫu lặp chứa TNT ở mức nồng độ 50 ng/g và tiến hành chiết siêu âm tại điều kiện tối ưu và ghi tín hiệu GC-MS và LC-MS. Độ chính xác của phương pháp được đánh giá thông qua giá trị %RSD (bảng 2).

Độ đúng: Đánh giá độ đúng dựa trên phần trăm hiệu suất thu hồi (%HSTH) của các mẫu thêm chuẩn TNT trên nền mẫu đất với nồng độ 50 ng/g và tiến hành chiết siêu âm tại điều kiện tối ưu, ghi tín hiệu GC-MS và LC-MS. Các giá trị % HSTH được thể hiện trên (bảng 2).

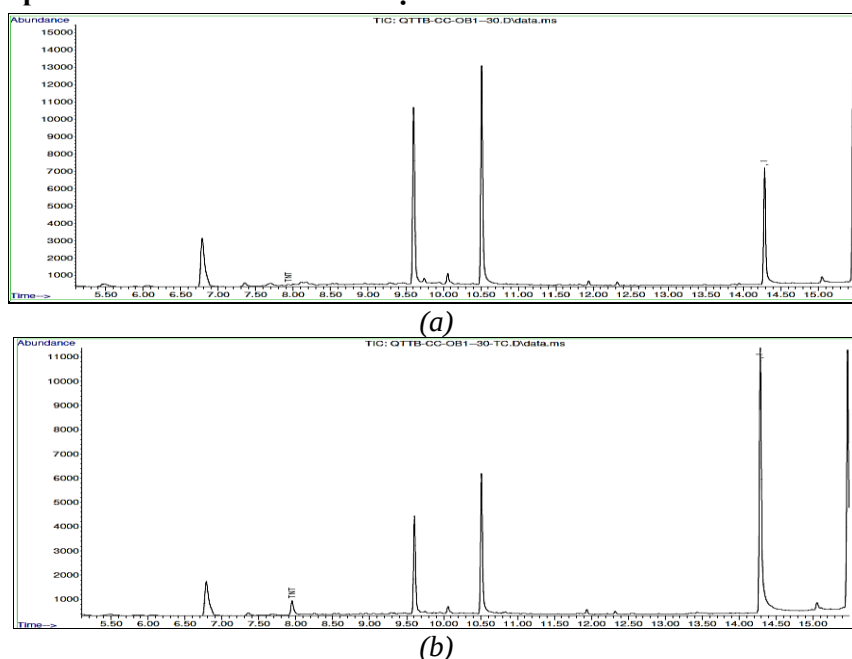
Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ): Tiến hành ghi 7 sắc ký đồ của mẫu chuẩn chứa nồng độ TNT 50 ng/g, các giá trị LOD và LOQ được tính theo công thức: $LOD = t_{0.99, f=6} * SD$ và $LOQ = 10 * SD$. Trong đó, SD là độ lệch chuẩn của tỉ số giữa tín hiệu chất phân tích so với tín hiệu của nội chuẩn [16]. Các giá trị LOD và LOQ được thể hiện trên (bảng 2)

Bảng 2. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp.

Thông số	GC-MS	HPLC-MS
Thời gian lưu (phút)	7,94	6.85
Khoảng tuyến tính (ng/mL)	5,0-500,0	5,0-500,0
Phương trình đường chuẩn	$Y = 8,0 \times 10^{-4} X - 1,26 \times 10^{-2}$	$Y = 7,818 \times 10^{-3} X - 5,276 \times 10^{-2}$
R^2	0,9975	0,9996
% RSD	7,1	6,2
HSTH (%)	80,5	90,0
SD	5,1	0,99
LOD (ng/g)	16	3,1
LOQ (ng/g)	51	9,9

Cả hai phương pháp đều cho thấy khả năng phân tích hàm lượng vết TNT trong mẫu đất khu vực xung quanh địa đạo Củ Chi, huyện Củ Chi, thành phố Hồ Chí Minh.

3.5. Kết quả phân tích TNT trên mẫu đất tại Củ Chi



Hình 5. Sắc ký đồ GC-MS (a) mẫu đất và (b) mẫu đất thêm chuẩn TNT.

Quy trình phân tích được ứng dụng trên nền mẫu đất được lấy tại các khu vực xung quanh địa đạo của Chi và trường Bản Quân sự Củ Chi, Huyện Củ Chi, Thành phố Hồ Chí Minh. Kết quả phân tích cho thấy không phát hiện TNT trong các mẫu đất. Đất có dung lượng hấp thụ TNT cao tùy nhiên chu kỳ bán hủy của TNT trong đất lại tương đối ngắn, chỉ khoảng 1-6 tháng tùy thuộc vào mùa, vĩ độ. Trong các điều kiện thích hợp, chu kỳ bán hủy của TNT diễn ra nhanh hơn và nhanh chóng chuyển hóa thành các sản phẩm giảm cấp: phân hủy quang hóa của TNT tạo thành 1,3,5-trinitrobenzen; phân hủy sinh học của TNT tạo thành các sản phẩm như 2-amino-4,6-dinitrotoluene, 2,6-diamino-4-nitrotoluene, 4-amino-2,6-dinitrotoluene and 2,4-diamino-6-nitrotoluene.

Tất cả các mũi tín hiệu xuất hiện trên sắc ký đồ đều được kiểm tra đối chiếu với thư viện phổ chuẩn để tầm soát sự có mặt của các sản phẩm phân hủy của TNT và kết quả ghi nhận đều không phát hiện (hình 5).

Các kết quả phân tích không cho thấy nguy cơ ô nhiễm TNT cho môi trường đất tại khu vực xung quanh địa đạo Củ Chi. Tuy nhiên, cần phân tích đồng thời các sản phẩm phân hủy của TNT trong nền mẫu đất, nước mặt và nước ngầm để có được đánh giá tổng quát nhất về mức độ gây ô nhiễm và ảnh hưởng của TNT tới môi trường tại khu vực này.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, phương pháp ngâm chiết kết hợp với chiết siêu âm TNT từ nền mẫu đất cho thấy hiệu suất và độ ổn định cao. Phương pháp LC-MS và GC-MS đều có khả năng tầm soát TNT ở hàm lượng vết trong nền mẫu đất và có độ tin cậy cao. Các mẫu đất được thu thập quanh khu vực địa đạo Củ Chi không phát hiện TNT, đây là một tín hiệu tích cực tới sức khỏe con người và môi trường tại khu vực này. Với kết quả này, hướng nghiên cứu có thể được mở rộng các tầm soát TNT và các sản phẩm giảm cấp của TNT trong mẫu nước ngầm hoặc nguồn nước, trầm tích ao hồ tại các khu vực xung quanh địa đạo Củ Chi, nhằm có các đánh giá tổng thể ngăn chặn sự ô nhiễm của TNT tới môi trường và sức khỏe người dân.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. U.S. EPA 505-F-14-009, Technical fact sheet – 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), 2014.
- [2]. U.S. EPA 505-F-10-010, Emerging Contaminants – 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT), 2011.
- [3]. J. C. Spain, J. B. Hughes and H. J. Knackmuss, "Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives", CRC Press LLC, pp 185-239, 2000.
- [4]. Thenmozhi, M. Decasena, "Remediation of 2,4,6-trinitrotoluene Persistent in the Environment – A review", Soil and Sediment Contamination, 2019.
- [5]. <http://dsvh.gov.vn/di-tich-lich-su-dia-dao-cu-chi-1490#>
- [6]. S. Campbell1, R. Ogoshi, G. Uehara, and Q.X. Li, "Trace Analysis of Explosives in Soil: Pressurized Fluid Extraction and Gas and Liquid Chromatography–Mass Spectrometry", Journal of Chromatographic Science, 2003
- [7]. M. E. Sigman, Cheng-Yu Ma, "Detection limit for GC/MS analysis of organic explosives", Journal of forensic sciences, pp 6-11, 2001.
- [8]. A. Ostrinskaya, R. R. Kunz, M. Clark, R. P. Kingsborough, Ta-Hsuan Ong, and S. Deneault, "Rapid Quantitative Analysis of Multiple Explosive Compound Classes on a Single Instrument via Flow-Injection Analysis Tandem Mass Spectrometry", J Forensic Sci, 2018.
- [9]. <https://sciencesolutions.wiley.com/solutions/technique/gc-ms/>
- [10]. N. Singh, D. Hennecke, J. Hoerner, W. Koerdel, A. Schaeffer, "Sorption–Desorption of Trinitrotoluene in Soils: Effect of Saturating Metal Cations", Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, pp 443-446, 2008.
- [11]. P. Sharma, M. A. Mayes, G. Tang, "Role of soil organic carbon and colloids in sorption and transport of TNT, RDX and HMX in training range soils", Chemosphere, pp 993-1000, 2013.
- [12]. S. D. Harvey, R. J. Fellows, J. A. Campbell, D. A. Cataldo, "Determination of the explosive 2,4,6-trinitrophenylmethyl nitramine (tetryl) and its transformation products in soil". Journal of Chromatography A, pp 227-240, 1992.

- [13].U.S. EPA, Method 8330B (SW-846), “Nitroaromatics, Nitramines, and Nitrate Esters by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)”, 2006.
- [14].M. F. Ahmad, “Thermal decomposition and kinetic evaluation of decanted 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) for reutilization as composite material”, IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2016.
- [15].Sangjo Jeong, Hyungjin Choi, Sangjin Park, and Juneil Lee, “A Study on the Degradation Properties of Aqueous Trinitrotoluene by Palladium Catalyst and Formic Acid”, Journal of Korean Society on Water Environment, pp 468-475, 2015.
- [16].Trần Cao Sơn, “Thẩm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật”, Viện Kiểm nghiệm An toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia, (2010).

ABSTRACT

COMPARATIVE ANALYSIS METHODS 2,4,6 - TRINITROTOLUENE IN SOIL BY GAS AND LIQUID CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) in soil was recovered with ultrasonic extraction and measured with liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results obtained with the GC-MS method had a linear concentration range of TNT from 5.0 to 500 ng/mL with a limit of detection was 16 ng/g, the relative standard deviations (RSD) under 7.1%, and the recovery was 80.5%. While, The Linear concentration, recovery, RSD, and LOD with the LC-MS method were 5.0- 500 ng/mL, 90%, under 6.2%, and 3.1 ng/g. The results obtained with this procedure agree well sensitivity to detect at trace TNT levels in the soil around Cu Chi tunnel, Cu Chi District, Ho Chi Minh City.

Keywords: TNT; GC-MS; LC-MS; Cu Chi.