

Ứng dụng vật liệu chiết pha rắn tổng hợp từ chất lỏng ion trong phân tích một số thuốc trừ sâu họ carbamate

Lê Văn Duy, Nguyễn Thái Thế, Trần Hoàng Phương*, Nguyễn Ánh Mai

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh,
227 Nguyễn Văn Cừ, phường 4, quận 5, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 20/9/2022; ngày chuyển phản biện 23/9/2022; ngày nhận phản biện 3/10/2022; ngày chấp nhận đăng 7/10/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu silica gel mang chất lỏng ion $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ được tổng hợp thành công và xác định cấu trúc bằng các phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR), phân tích nhiệt khối lượng (TGA), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Vật liệu này được ứng dụng làm pha tĩnh của cột chiết pha rắn trong quá trình làm giàu lượng thuốc trừ sâu carbamate trong nước. Cột được rửa giải bằng 5 ml acetonitrile (ACN), thổi khô rồi hòa tan lại trong $\text{ACN:H}_2\text{O}$ (40:60, v/v) và phân tích bằng HPLC-UV tại 2 bước sóng 210 và 245 nm. Trong điều kiện đã tối ưu, phương pháp này có thể phân tích các thuốc trừ sâu carbamate với LOQ (giới hạn định lượng) 0,36-2,00 $\mu\text{g/l}$ đối với nước sinh hoạt và 0,4-3,5 $\mu\text{g/l}$ đối với nước sông. Hiệu suất thu hồi nằm trong khoảng 60-110% ở mức nồng độ 10 $\mu\text{g/l}$, độ lặp lại tốt ($\text{RSD}<10\%$), đạt theo tiêu chuẩn của Hiệp hội Quốc tế về Hợp tác phân tích chính thức (AOAC).

Từ khóa: carbamate, chất lỏng ion, HPLC-UV, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$.

Chỉ số phân loại: 2.4

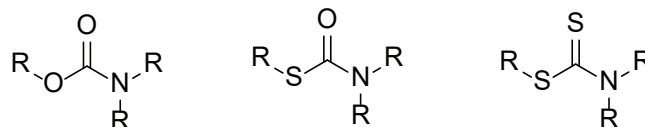
1. Đặt vấn đề

Ngày nay, việc ứng dụng cột chiết pha rắn (SPE) để làm sạch và làm giàu mẫu kết hợp với các phương pháp phân tích hiện đại rất có ý nghĩa đối với việc xác định các chất có hàm lượng vết và siêu vết [1]. Trong đó, hướng nghiên cứu về các vật liệu chiết pha rắn mới, để thay đổi cấu trúc và thành phần pha tĩnh khác nhau để thay thế dần các vật liệu thương mại phải mua từ nước ngoài với giá rất cao. Trong những năm qua, việc lựa chọn chất hấp phụ thích hợp nhất đem lại hiệu quả phân tích cao là vô cùng quan trọng cho sự thành công của phương pháp phân tích [2, 3]. Một loạt vật liệu mới đang được phát triển, bao gồm polymer đánh dấu phân tử (MIP), vật liệu dựa trên nền carbon (graphen, carbon nanotube) và các hợp chất sol-gel [4]. Các hợp chất này góp phần tinh gọn, nâng cao hiệu quả và độ chọn lọc chất cần phân tích. Các vật liệu dùng trong cột SPE này là những vật liệu thân thiện với môi trường khi thải loại.

Gần đây, chất lỏng ion (IL) hay còn được gọi là muối nóng chảy ở nhiệt độ phòng, muối hữu cơ lỏng... đang nhận được sự quan tâm của các nhà hóa học [5]. Việc kết hợp chất lỏng ion trong xử lý mẫu, đặc biệt là cột SPE đã bắt đầu được nghiên cứu trên thế giới [6-8]. Trong lĩnh vực xử lý mẫu phân tích, chất lỏng ion đã được sử dụng làm chất hấp phụ cho chiết lỏng - lỏng [9], (SPE) [4], vi chiết pha rắn (SPME). Vật liệu chiết pha rắn ghép chất lỏng ion (ILSPE) đáp ứng tốt yêu cầu này do có thể dễ biến tính chất lỏng ion bằng cách gắn thêm nhóm định chức phù hợp để có thể lưu giữ, chọn lọc các chất cần phân tích. Loại vật liệu này được

tạo ra bằng cách gắn kết chất lỏng ion lên silica gel để thay thế các cột chiết truyền thống như C18, HLB thương mại đắt tiền và phải nhập khẩu [10].

Carbamate là những loại thuốc trừ sâu sử dụng phổ biến (hình 1), nhất là trong nông nghiệp, lâm nghiệp do ít tồn dư trong môi trường và hiệu quả hơn so với thuốc trừ sâu chlorine hữu cơ [11]. Tuy nhiên, các thuốc trừ sâu này có độc tính cao, đe dọa môi trường, sức khỏe con người và ảnh hưởng đến các sinh vật trong hệ sinh thái nếu tiếp xúc trong thời gian dài [12]. Các hợp chất carbamate chia thành 3 nhóm chính: carbamate, thiocarbamate và dithiocarbamate.



Hình 1. Các loại thuốc trừ sâu họ carbamate.

Phương pháp SPE cho thấy rất hiệu quả trong phân tích thuốc trừ sâu nhóm carbamate vì khả năng làm giàu, làm sạch mẫu tốt và dễ tự động hóa nên dần thay thế cho chiết lỏng - lỏng. Cột C18 thường được dùng để làm giàu thuốc trừ sâu carbamate [13], ngoài ra vật liệu polystyrene-divinylbenzene và carbon hoạt tính cũng được sử dụng nhưng không phổ biến. Về phương pháp phân tích, các kỹ thuật sắc ký khí và sắc ký lỏng đều thích hợp để phân tích các thuốc trừ sâu này. Phương pháp xác định thuốc trừ sâu này đã được quy định rõ trong nhiều tiêu chuẩn quốc tế, khu vực và trong nước [14]. Trong nghiên cứu này, các vật liệu

*Tác giả liên hệ: Email: thphuong@hcmus.edu.vn

Application of solid-phase extraction materials from ion liquids for the analysis of carbamate pesticide

Van Duy Le, Thai The Nguyen,
Hoang Phuong Tran*, Anh Mai Nguyen

Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University - Ho Chi Minh City,
227 Nguyen Van Cu Street, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 20 September 2022; revised 3 October 2022; accepted 7 October 2022

Abstract:

In this study, ionic liquid immobilised onto silica gel material $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ was successfully synthesised and characterised by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). This material was applied as the stationary phase of solid-phase extraction for the enrichment of trace amounts of carbamate pesticides in water. The cartridge was eluted with 5 ml of acetonitrile (ACN), blow-dried with nitrogen gas, and re-dissolved in $\text{ACN}:\text{H}_2\text{O}$ (40:60, v/v) and analysed by high-performance liquid chromatography - ultraviolet (HPLC-UV) at 210 and 245 nm. Within this process, elution of the cartridge with 5 ml of acetonitrile (ACN) was followed by nitrogen gas blow-drying and subsequent re-dissolution in $\text{ACN}:\text{H}_2\text{O}$ (40:60, v/v), culminating in analysis by HPLC-UV at 210 and 245 nm. Optimisation of conditions facilitated the analysis of carbamate pesticides, with the limit of quantitation (LOQ) ranging from 0.36-2.00 $\mu\text{g/l}$ for tap water and 0.4-3.5 $\mu\text{g/l}$ for river water. Furthermore, the method exhibited favourable repeatability, with a relative standard deviation (RSD) of less than 10%, thereby meeting the Association of Official Analytical Collaboration (AOAC) standards.

Keywords: carbamate, high-performance liquid chromatography - ultraviolet, ionic liquid, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$.

Classification number: 2.4

ILSPE với các chất lỏng ion khác nhau được khảo sát và tối ưu để làm giàu và làm sạch mẫu. Phương pháp HPLC-UV được sử dụng để phân tích các thuốc trừ sâu họ carbamate.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Hóa chất dùng cho việc tổng hợp vật liệu pha tĩnh gồm (3-chloropropyl)triethoxysilane (95%), (3-aminopropyl) trimethoxysilane (99%), 1-bromooctane (99%), imidazole (98%), 1-methylpyrrolidine (98%), 1,4-butane sultone (99%) và triphenylphosphine (99%) được mua từ Merck.

Các hóa chất nitric acid (65%), hydrochloric acid (36,5%), acetone và ethanol được mua từ Xilong, Trung Quốc. Silica gel 60 (của Himedia, Ấn Độ) có kích thước trong khoảng 0,04-0,06 mm loại nghiền và rây từ khối silica gel. Các chất chuẩn carbamate bao gồm carbaryl, pirimicarb, methiocarb, carbofuran và isoprocarb đều là loại tinh khiết 100% dành cho phân tích của Supelco (Merck). Dung môi acetonitrile (ACN) (99%) và methanol (99%) thuộc loại dùng cho HPLC của Fisher.

2.2. Thiết bị và dụng cụ

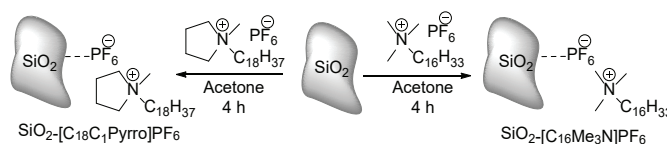
Các hóa chất được cân trên cân phân tích OHAUS 80251621 Explorer Precision Balance. Quang phổ hồng ngoại (FT-IR) được đo trên máy quang phổ IRAffinity-1S (Hãng Shimadzu). Phân tích nhiệt khối lượng (TGA) được thực hiện bằng cách sử dụng máy phân tích nhiệt khối lượng Q-500 dưới luồng không khí có tốc độ gia nhiệt là $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Phân tích quang phổ tia X phân tán năng lượng (EDX) được thực hiện bằng thiết bị EMAX năng lượng EX-400 EDX. Hệ thống sắc ký lỏng HPLC 1260 kết nối đầu dò UV (Shimadzu, Nhật Bản) cột sắc ký pha đảo C18 (150×4,6 mm, 5 μm , Waters) và cột bảo vệ C18 (10×4,6 mm, 5 μm), hệ chiết pha rắn và các dụng cụ thủy tinh thông dụng khác. Máy cất nước Hamilton cung cấp nước khử ion cho các khảo sát trong nghiên cứu này.

2.3. Quy trình hoạt hóa bề mặt silica gel

Quy trình hoạt hóa bề mặt silica gel được thực hiện dựa theo tài liệu tham khảo [15]. Đun hoàn lưu hỗn hợp silica gel và nitric acid (tỷ lệ 1:2) trong 4 giờ. Sau đó, silica gel được rửa bằng nước cất và kiểm tra bằng giấy pH đến môi trường trung tính ($\text{pH} \approx 7$). Tiếp theo, silica gel được khuấy trong dung dịch HCl ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Silica gel hoạt hóa được rửa bằng nước đến môi trường trung tính ($\text{pH} \approx 7$) và sấy khô ở 100°C trong tủ sấy trong 24 giờ.

2.4. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$ và $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$

Vật liệu $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$ và $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$ được tổng hợp theo phương pháp ngâm tẩm (hình 2) [15]. Cụ thể, silica gel đã hoạt hóa (3,0 g) và chất lỏng ion 1-methyl-1-octadecylpyrrolidinium hexafluorophosphate (hoặc hexadecyltrimethylammonium hexafluorophosphate) (1,0 g) được cho vào 20 ml methanol và khuấy đều bằng máy khuấy từ. Sau 4 giờ, hỗn hợp được ly tâm để tách phần rắn. Vật liệu silica gel gắn chất lỏng ion được rửa lại bằng nước cất (3x50 ml) và sấy khô ở 100°C trong tủ sấy trong 4 giờ.

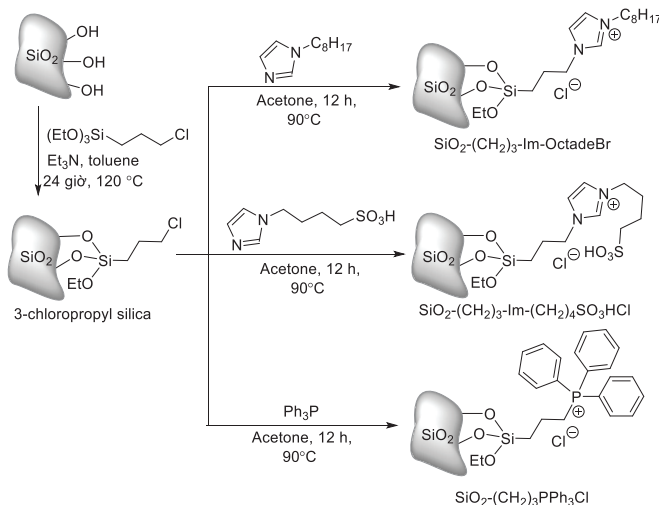


Hình 2. Quy trình tổng hợp $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$, $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$.

2.5. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$

Vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ được tổng hợp thông qua phương pháp tạo liên kết hóa học trong hình 3 [16, 17].

Ban đầu, 3-chloropropyl silica được tổng hợp bằng cách phân tán hỗn hợp bao gồm silica gel đã hoạt hóa bề mặt (5,0 g) và (3-chloropropyl)trimethoxysilane (42,5 mmol) vào dung môi toluene (30 ml) trong điều kiện siêu âm 15 phút, rồi đun hoàn lưu trong 24 giờ, sau khi làm nguội, lọc, rửa bằng ethanol 96%, sấy khô trong tủ sấy trong khoảng nhiệt độ từ 80 đến 100°C trong 8 giờ thu được vật liệu 3-chloropropyl silica dạng bột màu vàng nhạt (hình 3). Trong bước kế tiếp, 3-chloropropyl silica (10 g) và triphenylphosphine (hoặc 1-octylimidazole hoặc 4-(1H-imidazol-1-yl)butane-1-sulfonic acid) (10 mmol) được thêm vào bình cầu đáy tròn 100 ml với 30 ml acetone khan. Hỗn hợp được đun nóng ở 90°C trong 12 giờ. Sau khi kết thúc, chất rắn thu được được lọc và rửa nhiều lần bằng ethanol.

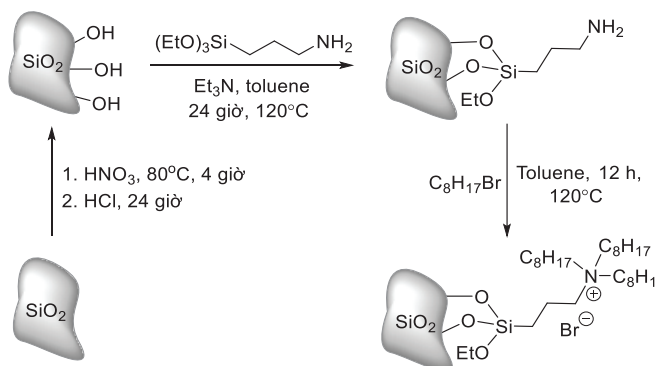


Hình 3. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$.

2.6. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$

Vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$ được tổng hợp theo quy trình ở hình 4. Cầu nối giữa chất lỏng ion và silica gel được mang lên bề mặt silica hoạt hóa thông qua phương pháp tạo liên kết hóa học để tạo thành 3-aminopropyl silica [18, 19]. Hỗn hợp silica gel hoạt hóa và (3-aminopropyl)triethoxysilane (tỷ lệ 3:1) được phân tán trong dung môi toluene với sự có mặt của triethylamine và đun hoàn lưu tại 120°C trong 24 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp thu được làm nguội và lọc lấy chất rắn vàng nhạt. Tiếp theo đó, sản phẩm rắn được rửa bằng ethanol (5×20 ml) và sấy trong tủ sấy ở 100°C trong 6 giờ. Trong giai đoạn cuối cùng của quy trình, cho hỗn hợp 3-aminopropyl silica (10 g), 1-bromooctane (7,3 g), toluene (40 ml) vào bình cầu và phân tán đồng đều bằng chiếu xạ siêu âm trong 15 phút. Hỗn hợp được đun hoàn lưu trong 12 giờ.

Cuối cùng, vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$ được lọc và rửa bằng ethanol, sấy khô trong tủ sấy ở 120°C trong 6 giờ trước khi đem sử dụng làm pha tĩnh.



Hình 4. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$.

2.7. Quy trình làm giàu trên cột chiết ILSPE

Hoạt hóa cột chiết pha rắn bằng 10 ml ACN và 10 ml nước khử ion. Tải 50 ml mẫu nước qua cột chiết với tốc độ 1-3 ml/phút bằng hệ chiết pha rắn chuyên dụng. Sau khi tải mẫu lên cột, rửa cột với 3 ml nước, thổi khô và rửa giải bằng 5 ml ACN. Dung dịch rửa giải được thổi khô, hòa tan lại bằng 1,5 ml hỗn hợp ACN:H₂O (40:60, v/v) và lọc qua màng lọc PTFE 0,45 μm trước khi tiêm vào hệ HPLC-UV.

2.7.1. Thông số hoạt động của hệ HPLC-UV

Pha động gồm 2 dung dịch: A (đệm phosphate pH 3, 10 mM NaH₂PO₄) và B (ACN).

Thể tích mẫu tiêm là 100 μl. Đầu dò UV thu nhận tín hiệu ở 2 bước sóng 210 và 245 nm. Chương trình gradient pha động được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Chương trình gradient pha động.

Thời gian (phút)	% ACN	% đệm
0	40	60
7,5	70	60
12,5	70	30
13,5	70	30
14	40	60
17	40	60

2.7.2. Khảo sát khả năng lưu giữ các thuốc trừ sâu họ carbamate trên các ILSPE khác nhau

Tải 100 ml dung dịch gồm các thuốc trừ sâu carbamate nồng độ 100 μg/l qua cột ILSPE được nhồi sẵn 200 mg vật liệu để khảo sát. Thu phân đoạn từng 5 ml dung dịch sau cột và phân tích bằng HPLC-UV để đánh giá khả năng lưu giữ các thuốc trừ sâu và chọn vật liệu ILSPE tối ưu trong 6 loại vật liệu được tổng hợp (hình 3). Các chất lỏng ion được

gắn trên nền silica gel bằng liên kết hóa học $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N}(\text{Oct})_3\text{Br}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ và bằng cách hấp phụ vật lý $\text{SiO}_2\text{-[C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro]PF}_6$, $\text{SiO}_2\text{-[C}_{16}\text{Me}_3\text{N]PF}_6$.

2.7.3. Tối ưu quy trình làm giàu mẫu trên vật liệu $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-N}(\text{Oct})_3\text{Br}$

Thực hiện các khảo sát bao gồm xác định dung lượng động, thể tích mẫu tối đa tải qua cột, thể tích dung môi ACN rửa giải, điều kiện thổi khô và đánh giá hiệu suất thu hồi, độ lặp lại của quá trình làm giàu thuốc trừ sâu carbamate.

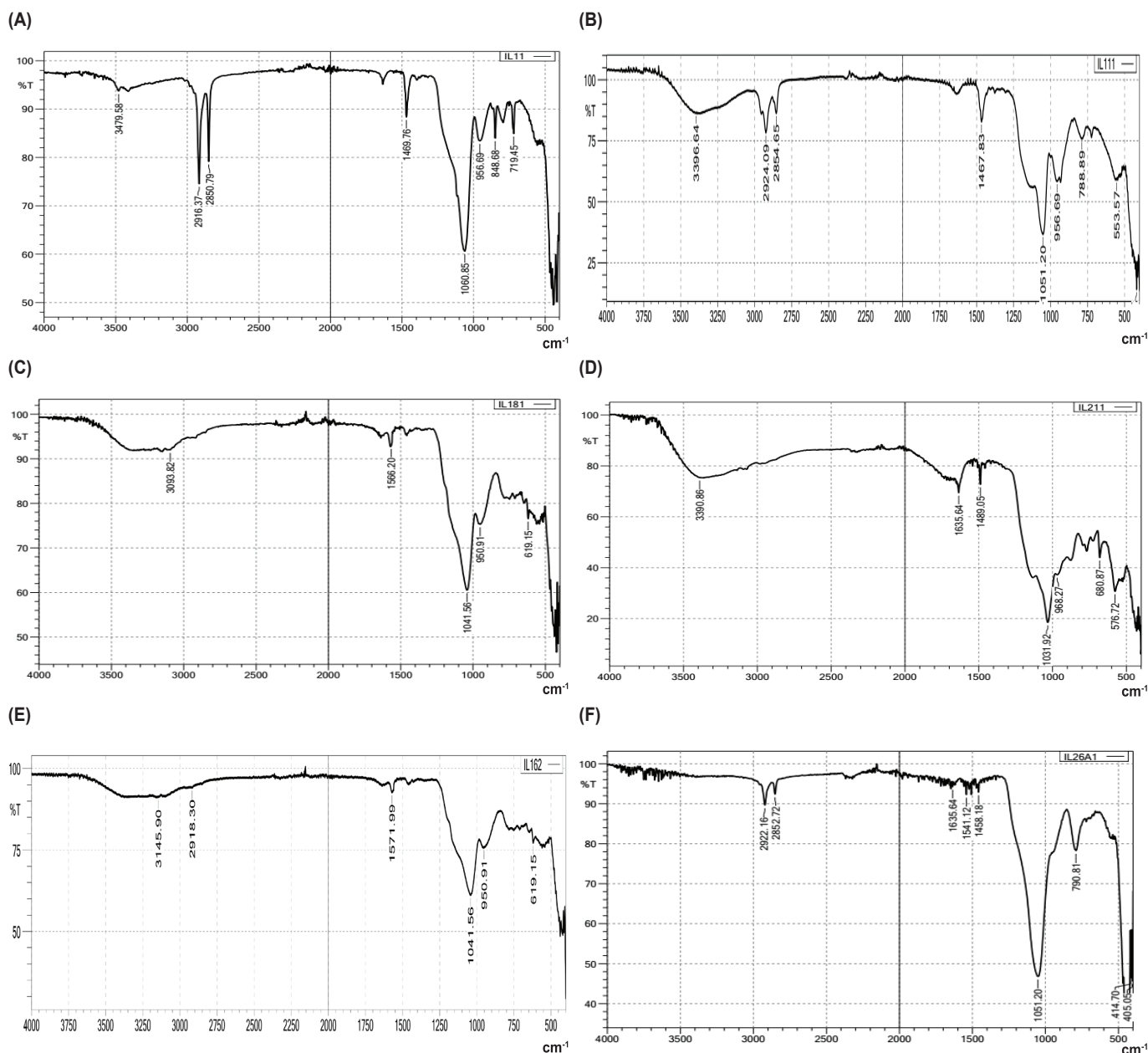
2.7.4. Thẩm định phương pháp

Quy trình phân tích sau khi tối ưu được thẩm định với các tiêu chí như giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) trong các nền mẫu thực, khoảng tuyến tính, đánh giá độ lặp lại, độ ổn định của phương pháp và hiệu suất thu hồi trên một số mẫu thực tế.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xác định cấu trúc và tính chất của các vật liệu ILSPE

Các loại vật liệu $\text{SiO}_2\text{-[C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro]PF}_6$, $\text{SiO}_2\text{-[C}_{16}\text{Me}_3\text{N]PF}_6$, $(\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im-OctCl})$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2\text{-}$



Hình 5. Phổ hồng ngoại của của vật liệu ILSPE: $\text{SiO}_2\text{-[C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro]PF}_6$ (A), $\text{SiO}_2\text{-[C}_{16}\text{Me}_3\text{N]PF}_6$ (B), $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-Im-OctCl}$ (C), $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$ (D), $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ (E), $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ (F).

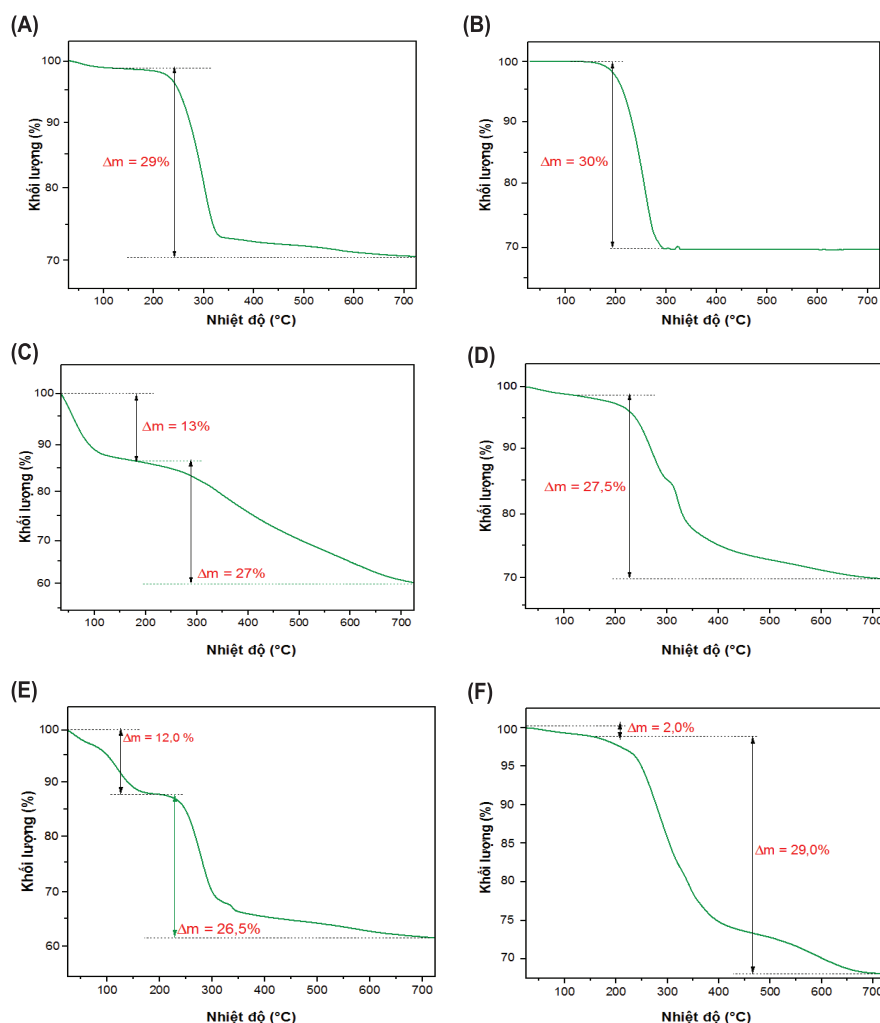
$(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$, được tổng hợp qua các bước đã mô tả ở phần thực nghiệm. Trong giai đoạn đầu, bề mặt silica gel được hoạt hóa thông qua phản ứng thủy giải các nối Si-O-Si trên bề mặt để tạo ra các nối Si-OH tự do [15]. Với 2 loại vật liệu $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$ và $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$ thì chất lỏng ion tương tác vật lý với silica gel thông qua liên kết hydrogen và tương tác van der Waals [20]. Với 4 loại vật liệu còn lại thì các liên kết O-H tự do của silica gel sẽ tham gia phản ứng thế thân hạch với nhóm $-\text{OEt}$ (và tách loại phân tử ethanol qua phản ứng $\text{R-OH} + \text{EtO-R}' \rightarrow \text{R-O-R}' + \text{EtOH}$) để giúp chất tạo cầu nối là (3-chloropropyl)triethoxysilane hoặc (3-aminopropyl)triethoxysilane được mang lên trong bước thứ hai với sự có mặt của xúc tác base là triethylamine [19, 21, 22]. Cuối cùng, xảy ra quá trình thế thân hạch với tác nhân thích hợp để mang chất lỏng ion lên silica gel. Cụ thể, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$ phản ứng với tác nhân thân hạch là 1-bromooctane, 4-(1H-imidazol-1-yl)butane-1-sulfonic acid hoặc triphenylphosphine để tạo thành, $(\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im-OctCl})$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$. Riêng với $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ thì nhóm amino NH_2 đóng vai trò là tác nhân thân hạch sẽ tác động vào carbon thân điện tử gắn trực tiếp với bromine trong lượng thừa 1-bromooctane. Sản phẩm cuối cùng là chất lỏng ion ammonium bậc bốn được gắn lên bề mặt hạt silica gel $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ thông qua các liên kết hóa học.

Dữ liệu trên phổ hồng ngoại FT-IR (hình 5) chứng minh cấu trúc của các vật liệu đã được tổng hợp. Các tín hiệu tại vùng $1090-1030\text{ cm}^{-1}$ và $900-700\text{ cm}^{-1}$ là do sự hấp thụ dao động bất đối xứng và đối xứng của liên kết Si-O-Si trên bề mặt silica gel. Ngoài ra, tín hiệu tại vùng $3700-3200\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết Si-OH cũng được quan sát thấy trên phổ hồng ngoại [23]. Khi chất lỏng ion được phủ lên bề mặt silica gel, thì có sự chuyển dịch tín hiệu của dao động nối Si-OH từ xuống thấp hơn. Điều này có thể được giải thích là do việc hình thành liên kết hydrogen giữa các anion và một số nguyên tử hydrogen tự do chưa phản ứng hoàn hoặc do tín hiệu của hơi nước bị chất lỏng ion hấp thụ trong không khí.

Nhìn chung, tất cả các vật liệu đều có các tín hiệu yếu tại vùng $2950-2800\text{ cm}^{-1}$ là do các dao động của các loại nối H-Csp^3 trong nhóm methylene hoặc methyl của chất lỏng ion [18, 22]. Các tín hiệu của các loại nối H-Csp^3 được quan sát rõ hơn khi các nhóm alkyl chứa nhiều nhóm methylene được gắn lên nitrogen (SiO_2-

$(\text{CH}_2)_3-\text{Im-OctCl}$) [16]. Ngoài ra, với vật liệu khung imidazole và triphenylphosphine ($\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$) có nối H-Csp^2 cũng được quan sát thấy trong vùng $3080-3030\text{ cm}^{-1}$ [16, 17]. Bên cạnh đó, tín hiệu của liên kết C-N cũng được quan sát rõ trong khoảng $1400-1100\text{ cm}^{-1}$ trong 5 loại vật liệu chứa nguyên tử nitrogen [22]. Với $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ thì tín hiệu của dao động nối C-P yếu trong vùng $800-700\text{ cm}^{-1}$ cũng được quan sát thấy. Ngoài ra, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$ còn có tín hiệu trong vùng $1225-980\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nối S=O [22]. Cụ thể, mỗi vật liệu được quy kết các tín hiệu chính xác trên phổ hồng ngoại (bảng 2). Do đó, với những kết quả thu được thì có thể thấy rằng, vật liệu pha tinh có chất lỏng ion gắn trên bề mặt silica gel thông qua các tương tác vật lý hoặc hóa học đã được điều chế thành công.

Kế đó, thành phần lớp chất lỏng ion được mang lên bề mặt silica gel và độ bền nhiệt của các vật liệu được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA) (hình 6). Kết quả



Hình 6. Giản đồ phân tích nhiệt khối lượng của ILSPs: $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$ (A), $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$ (B), $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im-OctCl}$ (C), $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$ (D), $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ (E), $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ (F).

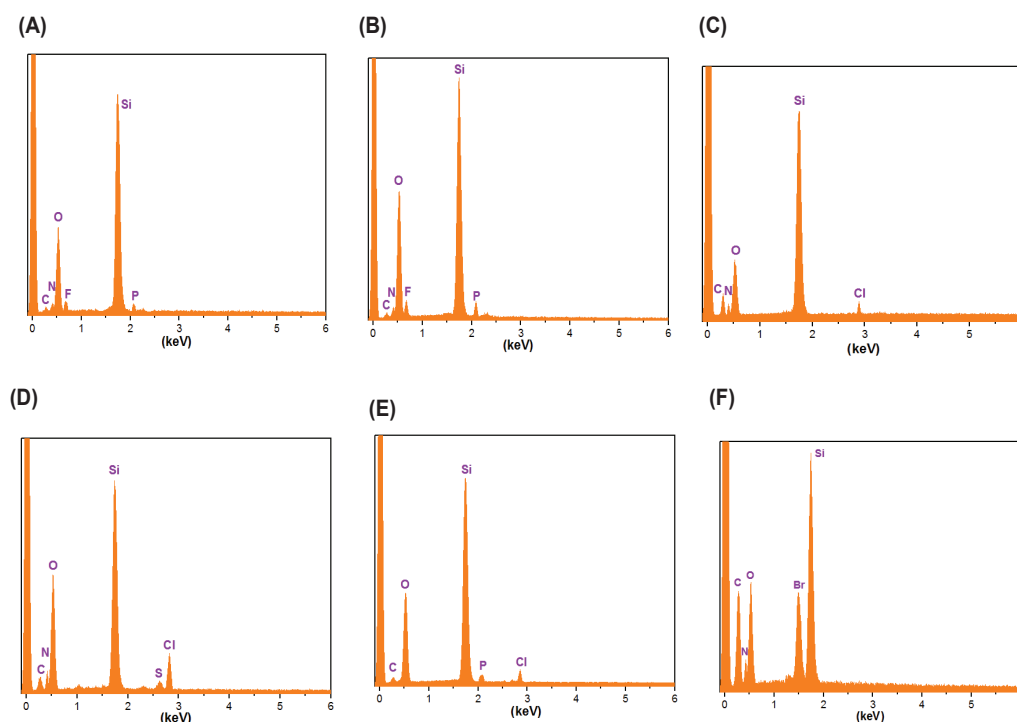
Bảng 2. Tổng hợp dữ liệu phân tích cấu trúc các vật liệu ILSPE.

Vật liệu	Dữ liệu cấu trúc trên phổ FT-IR (cm ⁻¹)	Nhiệt độ phân hủy (°C)	Hàm lượng IL (%)	Thành phần nguyên tố
SiO ₂ -[C ₁₈ C ₁ Pyrro]PF ₆	2916, 2851 (H-Csp ³), 1630 (Si-OH), 1470 (C-N), 1061, 849 (Si-O-Si)	250	29,0	Si, O, C, N, P, F
SiO ₂ -[C ₁₆ Me ₃ N]PF ₆	2924, 2855 (H-Csp ³), 1650 (Si-OH), 1468 (C-N), 1051, 789 (Si-O-Si)	265	30,0	Si, O, C, N, P, F
SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -Im-OctCl	3094 (H-Csp ²), 2927, 2862 (H-Csp ³), 1644 (Si-OH), 1566 (C=N), 1472 (C-N), 1042, 951 (Si-O-Si)	235	27,0	Si, O, C, N, Br
SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -Im-(CH ₂) ₄ SO ₃ HCl	3391 (O-H), 3087 (H-Csp ²), 2945 (H-Csp ³), 1636 (Si-OH), 1489 (C-N), 1150 (S=O), 1032, 890 (Si-O-Si), 873 (S-O), 681 (C-S)	240	27,5	Si, O, C, N, S, Cl
SiO ₂ -(CH ₂) ₃ PPh ₃ Cl	3145 (H-Csp ²), 2918 (H-Csp ³), 1572 (Si-OH), 1042, 950 (Si-O-Si), 619 (C-P)	275	26,5	Si, O, C, P, Cl
SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -N(Oct) ₃ Br	2922, 2853 (H-Csp ³), 1636 (Si-OH), 1541, 1458 (C-N), 1051, 791 (Si-O-Si)	290	29,0	Si, O, C, N, Br

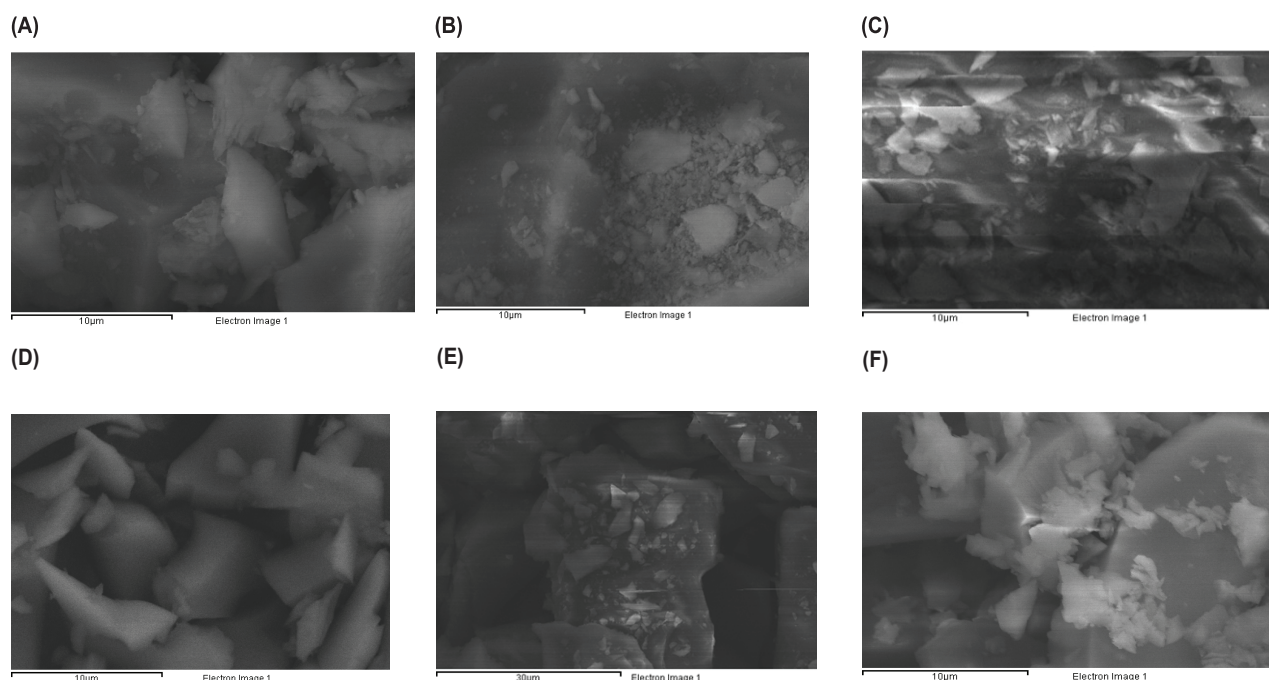
cho thấy, hầu hết các vật liệu pha tĩnh đều bền ở nhiệt độ dưới 235°C. Ngoài ra, đường cong nhiệt khối lượng cho thấy hai tín hiệu đáng chú ý. Thứ nhất, dưới 150°C có sự giảm nhẹ khối lượng là do dung môi và hơi nước. Kế đó, khối lượng của vật liệu giảm mạnh ở khoảng nhiệt độ 240-700°C được cho là thành phần hữu cơ do lớp chất lỏng ion được mang lên bề mặt silica gel (khoảng 26,5-30,0%). Kết quả độ bền nhiệt và hàm lượng chất lỏng ion của từng loại vật liệu silica gel tẩm chất lỏng ion được trình bày ở bảng 2.

Thành phần hóa học của các vật liệu được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Hình 7 xác nhận sự hiện diện của các nguyên tố C, O, Si, N hoặc P, Br hoặc Cl trong các vật liệu. Thành phần nguyên tố tương ứng với từng loại vật liệu được liệt kê trong bảng 2.

Ngoài ra, các vật liệu này sau khi được điều chế sẽ được rây qua hai rây 50 và 100 μm trước khi nhồi vào cột SPE. Các vật liệu này được sử dụng làm pha tĩnh có kích thước 50-100 μm, tương đối đồng đều. Ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) của mỗi vật liệu được trình bày ở hình 8.



Hình 7. Phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu ILSPE: SiO₂-[C₁₈C₁Pyrro]PF₆ (A), SiO₂-[C₁₆Me₃N]PF₆ (B), SiO₂-(CH₂)₃-Im-OctCl (C), SiO₂-(CH₂)₃-Im-(CH₂)₄SO₃HCl (D), SiO₂-(CH₂)₃PPh₃Cl (E), SiO₂-(CH₂)₃-N(Oct)₃Br (F).



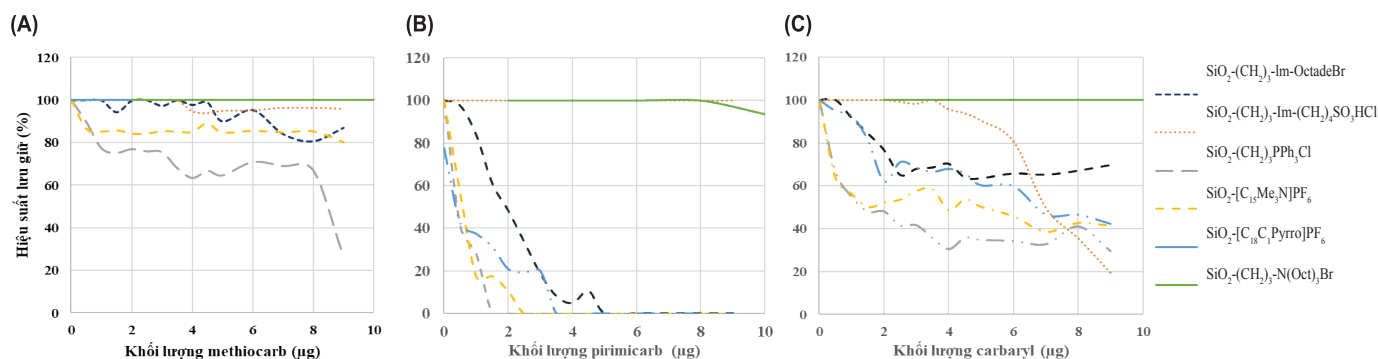
Hình 8. Ảnh SEM của vật liệu ILSPE: $\text{SiO}_2\text{-[C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro]PF}_6$ (A), $\text{SiO}_2\text{-[C}_{16}\text{Me}_3\text{N]PF}_6$ (B), $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Im-OctCl}$ (C), $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Im-(CH}_2\text{)}_4\text{SO}_3\text{HCl}$ (D), $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ (E), $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$ (F).

3.2. Khảo sát khả năng lưu giữ các thuốc trừ sâu họ carbamate trên các ILSPE khác nhau

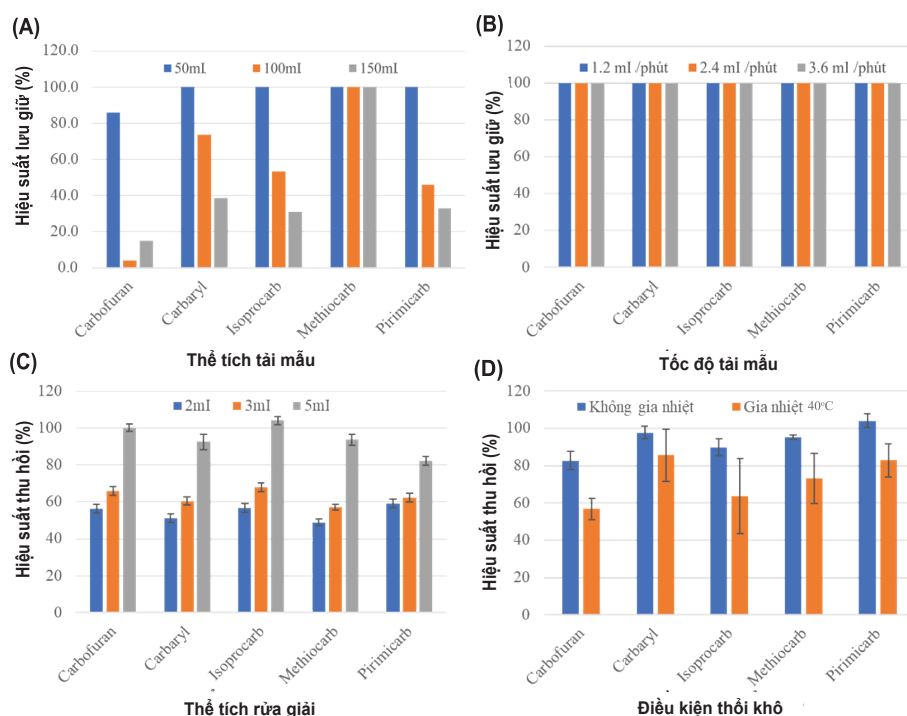
Đầu tiên, chúng tôi tiến hành tổng hợp nhiều loại vật liệu ILSPE khác nhau trên nhiều khung chất lỏng ion. Sau khi phân tích TGA của các vật liệu, kết quả cho thấy có 6 loại vật liệu ($\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Im-(CH}_2\text{)}_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$, $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{PPh}_3\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-[C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro]PF}_6$, $\text{SiO}_2\text{-[C}_{16}\text{Me}_3\text{N]PF}_6$) có hàm lượng chất lỏng ion gần như nhau (25-30%). Do đó, 6 loại ILSPE này được lựa chọn để tiến hành các thực nghiệm khảo sát khả năng lưu giữ các thuốc trừ sâu họ carbamate (hình 9).

Các hợp chất thuốc trừ sâu carbamate được lưu giữ trên các vật liệu ILSPE theo các tương tác kém phân cực (kỵ nước), phân cực và tĩnh điện. Các vật liệu $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{PPh}_3\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-[C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro]PF}_6$, $\text{SiO}_2\text{-[C}_{16}\text{Me}_3\text{N]PF}_6$

PF_6 chỉ lưu giữ các hợp chất thuốc trừ sâu thông qua tương tác kém phân cực nên lưu giữ không tốt các thuốc trừ sâu hơi phân cực (pirimicarb và carbaryl). Khối lượng lưu giữ của pirimicarb ($\log P=1,4$) trên các ILSPE này dưới 2 µg, hiệu suất giữ dưới 20% cho thấy khả năng lưu giữ rất kém. Carbaryl ($\log P=2,36$) được lưu giữ với hiệu suất 60-70% nhưng quá trình lưu giữ không hoàn toàn, bị rửa giải trong quá trình tải mẫu qua cột. Có thể thấy, methiocarb ($\log P=2,92$) được lưu giữ tốt trên các pha tĩnh gắn dây alkyl kỵ nước (hiệu suất lưu giữ trên 90%). Với pha tĩnh chỉ gắn nhóm phenyl $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ (ít phân cực hơn), khả năng lưu giữ hợp chất này cũng giảm đi đáng kể (hiệu suất lưu giữ 60%). Khi sử dụng vật liệu ($\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$) mang đồng thời 3 nhóm octyl (C8) gắn trên nguyên tử nitrogen, khả năng lưu giữ các hợp chất này tăng lên đáng kể và lưu giữ tốt toàn bộ các hợp chất. $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Im-(CH}_2\text{)}_4\text{SO}_3\text{HCl}$ có thêm tương tác tĩnh điện nên giữ hoàn toàn



Hình 9. Hiệu suất lưu giữ các thuốc trừ sâu carbamate: methiocarb (A), pirimicarb (B) và carbaryl (C) trên các ILSPE.



Hình 10. Biểu đồ tối ưu các thông số quy trình làm giàu mẫu với $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$.

pirimicarb ($\text{pK}_b=4,53$) trong môi trường acid và phản tương tác phân cực của nhóm imidazole thể hiện rõ hơn do pha tĩnh của ILSPE này có mạch carbon ngắn, ít bị chướng ngại lập thể nên cải thiện được khả năng lưu giữ carbaryl (hiệu suất lưu giữ 100%) nhưng dung lượng không cao. Vì vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ lưu giữ tốt tất cả các chất phân tích nên được sử dụng cho quy trình làm giàu mẫu các thuốc trừ sâu họ này.

3.3. Tối ưu quy trình làm giàu mẫu trên $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$

Các thuốc trừ sâu có độ phân cực khác nhau nên khả năng lưu giữ trên $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ cũng có sự khác biệt rõ rệt (bảng 3). Các hợp chất càng kém phân cực càng lưu giữ mạnh trên $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$, dung lượng tương đối cao (carbaryl, isoprocarb và methiocarb). Đối với hợp chất hơi phân cực dung lượng lưu giữ trên cột còn thấp và dễ bị rửa giải trong quá trình tải mẫu (carbofuran và pirimicarb). Sau 50 ml mẫu tải qua cột, 2 hợp chất này hầu như bị rửa giải đáng kể trong quá trình tải mẫu qua cột (hình 10A). Vì vậy thể tích mẫu tải qua cột tối đa là 50 ml.

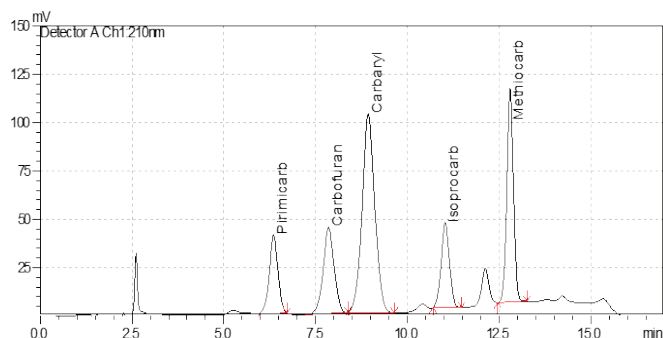
Bảng 3. Dung lượng động của các thuốc trừ sâu họ carbamate trên 200 mg vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$.

Hợp chất	Dung lượng (μg)
Carbofuran	6
Carbaryl	16
Isoprocarb	16
Methiocarb	40
Pirimicarb	10

Vì tương tác giữa các thuốc trừ sâu với $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ là tương tác kém phân cực nên khi tăng thể tích ACN, hiệu suất thu hồi tăng. Thể tích ACN để rửa giải hoàn toàn các thuốc trừ sâu tương đối lớn, khi sử dụng 5 ml cho thấy, các thuốc trừ sâu này được rửa giải tốt ra khỏi cột $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ (hình 10C). Để cải thiện hiệu quả làm giàu, dung dịch rửa giải được thổi khô ở nhiệt độ thường (hình 10D) để hạn chế mất mẫu và sau đó hòa tan lại với 1,5 ml dung môi ACN:H₂O (40:60, v/v). Khi đó mẫu được làm giàu khoảng 33 lần, cải thiện đáng kể khả năng phân tích hàm lượng các thuốc trừ sâu họ carbamate ở hàm lượng vết. Hiệu suất thu hồi của toàn quá trình trên chuẩn đều trên 70% (hình 10D), đáp ứng yêu cầu khi phân tích các thuốc trừ sâu này theo tiêu chuẩn AOAC, độ lặp lại của phương pháp tốt ($\text{RSD}<10\%$). Ngoài ra, quá trình tương tác giữa chất phân tích với vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ xảy ra nhanh, thuận lợi để rút ngắn thời gian tải mẫu, kết quả cho thấy tải mẫu với tốc độ 3,6 ml/phút mà hiệu suất vẫn cao như tốc độ 1,2 ml/phút (hình 10B).

3.4. Thẩm định phương pháp

Sắc ký đồ của chuẩn hỗn hợp các thuốc trừ sâu carbamate 1000 $\mu\text{g/l}$ được trình bày ở hình 11. Đường chuẩn của các carbamate trong khoảng 20-1000 $\mu\text{g/ml}$ có độ tuyến tính cao ($\text{R}^2>0,999$) đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn AOAC (bảng 4).



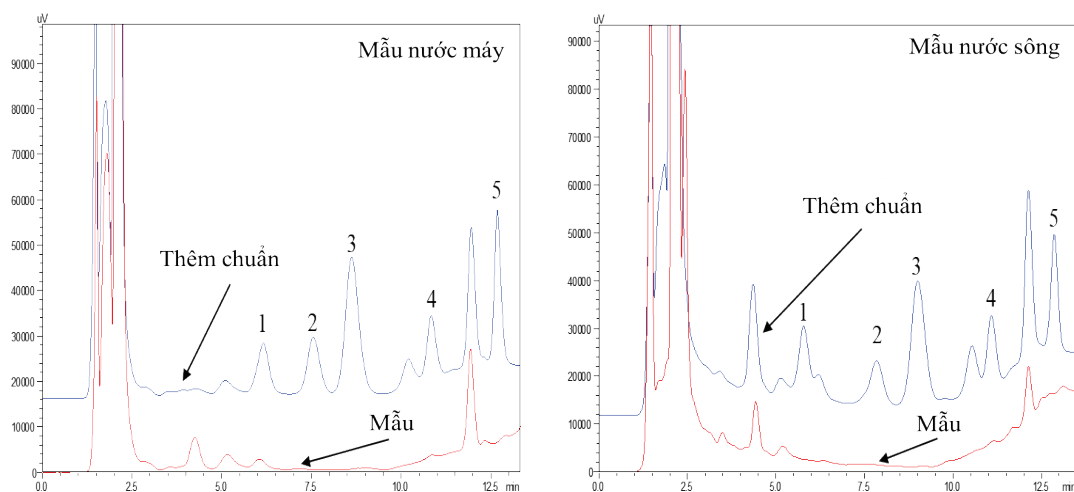
Hình 11. Sắc ký đồ chuẩn hỗn hợp thuốc trừ sâu carbamate 1000 µg/l.

Bảng 4. Các thông số của đường chuẩn.

Chất	Nồng độ (µg/l)	Phương trình đường chuẩn	R ²
Carbofuran	20-1000	944,77x-1694,8	0,9994
Carbaryl	20-1000	2457,4x-7418,5	0,9995
Isoprocarb	20-1000	737,19x-1734,1	0,9993
Methiocarb	20-1000	1376,5x-3535	0,9997
Pirimicarb	20-1000	1226,8x-4393,3	0,9992

Bảng 5. Kết quả nồng độ (µg/l) thuốc trừ sâu họ carbamate trên mẫu nước.

		Carbofuran	Carbaryl	Isoprocarb	Methiocarb	Pirimicarb
Nước sinh hoạt	Tỉnh lộ 10, quận Bình Tân	KPH	KPH	KPH	KPH	63,0 ± 3,0
	Trường Đại học Khoa học Tự nhiên	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH
Nước sông	Sài Gòn	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH
	Kênh Tàu Hủ	KPH	LOD	KPH	KPH	KPH



Hình 12. Sắc ký đồ mẫu và mẫu thêm chuẩn 10 µg/l mỗi thuốc trừ sâu. 1: Pirimicarb, 2: Carbofuran, 3: Carbaryl, 4: Isoprocarb, 5: Methiocarb.

Bảng 6. Hiệu suất thu hồi, độ lặp lại, LOD, LOQ của phương pháp trên các mẫu nước.

Chất	Mẫu nước sông Sài Gòn		Mẫu nước kênh Tàu Hủ		LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)
	Hiệu suất thu hồi (%)	Độ lặp lại (%RSD)	Hiệu suất thu hồi (%)	Độ lặp lại (%RSD)		
Carbofuran	65,5	4,0	61,2	10,1	0,4	1,4
Carbaryl	80,3	2,6	60,2	8,2	0,2	0,6
Isoprocarb	96,4	6,5	95,5	5,7	0,4	1,5
Methiocarb	84,1	3,5	69,2	10,5	1,0	3,5
Pirimicarb	103,7	4,2	106,8	5,0	0,2	0,6

Chất	Mẫu nước máy của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên		Mẫu nước máy tỉnh lộ 10		LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)
	Hiệu suất thu hồi (%)	Độ lặp lại (%RSD)	Hiệu suất thu hồi (%)	Độ lặp lại (%RSD)		
Carbofuran	61,2	7,1	88,9	3,7	0,3	0,9
Carbaryl	78,6	6,2	94,9	5,5	0,1	0,4
Isoprocarb	89,4	7,1	90,7	7,7	0,2	0,8
Methiocarb	69,2	2,7	84,6	7,3	0,6	2,0
Pirimicarb	97,4	2,7	108,0	4,8	0,1	0,4

Áp dụng quy trình đã tối ưu để phân tích các mẫu nước sinh hoạt và nước sông. Các mẫu nước này được lấy theo TCVN 6663:2016, mẫu đựng trong chai nhựa PE và bảo quản ở 4°C trong phòng thí nghiệm, mẫu được lọc cạn rắn bằng giấy lọc định tính trước khi tải qua cột. Kết quả nồng độ thuốc trừ sâu họ carbamate trên mẫu nước được mô tả ở bảng 5. Đối với mẫu nước sinh hoạt ở tỉnh lộ 10, quận Bình Tân có phát hiện thuốc trừ sâu pirimicarb ở mức nồng độ 63 µg/l. Mẫu nước sinh hoạt lấy tại Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh và mẫu nước sông Sài Gòn không phát hiện các thuốc trừ sâu này. Mẫu nước kênh Tàu Hủ, quận 5 phát hiện có mặt isoprocarb nhưng dưới ngưỡng định lượng. Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp trên nền mẫu được xác định tại nồng độ cho tín hiệu S/N>3 (LOD) và S/N>10 (LOQ).

Mẫu được thêm chuẩn ở mức nồng độ 10 µg/l để đánh giá hiệu suất thu hồi, độ lặp lại và LOD, LOQ trên nền mẫu. Sắc ký đồ của mẫu và mẫu thêm chuẩn 10 µg/l của các thuốc trừ sâu được

trình bày ở hình 12. Các thuốc trừ sâu đều có hiệu suất thu hồi cao trên các nền mẫu nước sông, nước kênh và nước máy (bảng 6), đạt hiệu suất thu hồi theo tiêu chuẩn AOAC ở mức nồng độ 10 µg/l (60-110%). Các chất carbofuran, carbaryl dễ bị mất trong quá trình thổi khô do nhiệt độ sôi tương đối thấp nên hiệu suất thu hồi chưa thật sự tốt. Độ lặp lại trên các nền mẫu này cũng nằm trong mức cho phép khi phân tích hàm lượng vết thuốc trừ sâu (RSD<15%). LOD và LOQ của phương pháp thấp, dưới mức giới hạn cho phép của các thuốc trừ sâu này trong mẫu nước bề mặt và nước sinh hoạt nên đảm bảo phân tích tốt các mẫu có nồng độ thấp.

4. Kết luận

Vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ đã được tổng hợp thành công và được xác định cấu trúc bằng các phương pháp hóa lý (FT-IR, TGA, SEM, EDX). Nghiên cứu này đã xây dựng được quy trình làm giàu mẫu bằng vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ và phân tích thuốc trừ sâu carbamate bằng phương pháp HPLC-UV trên nền mẫu nước. Phương pháp có giới hạn định lượng thấp, độ lặp lại và hiệu suất thu hồi tốt. Khả năng làm giàu của vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ đối với các hợp chất đại diện cho nhóm carbamate trong nghiên cứu này là 33 lần, LOQ đạt ngưng một vài ppb. Nếu sử dụng đầu dò MS có độ chọn lọc cao hơn thì chắc chắn sẽ cải thiện được rất nhiều độ nhạy của phương pháp [24, 25]. Nghiên cứu cho thấy tiềm năng rất lớn của $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ trong xử lý mẫu phân tích, tuy nhiên cần thêm những khảo sát về độ bền của vật liệu theo thời gian bảo quản và kiểm chứng thêm trên nhiều nền mẫu nước khác.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ Sở Khoa học và Công nghệ TP Hồ Chí Minh, mã số 102/2020/HĐ-QPTKHCN. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] B. Buszewski, M. Szultka (2012), "Past, present, and future of solid phase extraction: A review", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **42**(3), pp.198-213, DOI: 10.1080/07373937.2011.645413.

[2] J.P. Wasylka, N. Szczepańska, M.D.L. Guardia, et al. (2016), "Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **77**, pp.23-43, DOI: 10.1016/j.trac.2015.10.010.

[3] F. Augusto, L.W. Hantao, N.G. Mogollón, et al. (2013), "New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **43**, pp.14-23, DOI: 10.1016/j.trac.2012.08.012.

[4] M. Nasiri, H. Ahmadzadeh, A. Amiri (2020), "Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **123**, DOI: 10.1016/j.trac.2019.115772.

[5] C.A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao (2012), "Ionic liquids: Past, present and future", *Faraday Discussions*, **154**, pp.9-27, DOI: 10.1039/C1FD00112D.

[6] A.A. Eiroa, M. Canle, V.L. Cancellieri, et al. (2016), "Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I)", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **80**, pp.641-654, DOI: 10.1016/j.trac.2015.08.014.

[7] N. Fontanals, F. Borrull, R.M. Marcé (2012), "Ionic liquids in solid-phase extraction", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **41**, pp.5-26, DOI: 10.1016/j.trac.2012.08.010.

[8] A.A. Eiroa, M. Canle, V.L. Cancellieri, et al. (2016), "Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **80**, pp.655-667, DOI: 10.1016/j.trac.2015.08.014.

[9] W. Liu, J. Quan (2020), "A novel ionic liquid of [BeMIM][Tf₂N] for extracting pesticides residues in tea sample by dispersive liquid-liquid microextraction", *Chromatographia*, **83**(1), pp.41-51, DOI: 10.1007/s10337-019-03819-5.

[10] L. Vidal, M.L. Riekkola, A. Canals (2012), "Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation: A review", *Analytica Chimica Acta*, **715**, pp.19-41, DOI: 10.1016/j.aca.2011.11.050.

[11] J. Weber, V. Sharypov (2009), "Ethyl carbamate in foods and beverages - A review", *Climate Change, Intercropping, Pest Control and Beneficial Microorganisms*, pp.429-452, DOI: 10.1007/978-90-481-2716-0_15.

[12] J.F. Risher, F.L. Mink, J.F. Stara (1987), "The toxicologic effects of the carbamate insecticide aldicarb in mammals: A review", *Environmental Health Perspectives*, **72**, pp.267-281, DOI: 10.1289/ehp.8772267.

[13] J.M. Soriano, B. Jiménez, G. Font, et al. (2001), "Analysis of carbamate pesticides and their metabolites in water by solid phase extraction and liquid chromatography: A review", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **31**(1), pp.19-52, DOI: 10.1080/20014091076677.

[14] J. Szpylka, N. Thiex, B. Acevedo, et al. (2018), "Standard method performance requirements (SMPRs®) 2018.001: Sugars in animal feed, pet food, and human food", *Journal of AOAC International*, **101**(4), pp.1280-1282, DOI: 10.5740/jaoacint.SMPR2018.001.

[15] M. Gharehbaghi, F. Shemirani (2012), "Ionic liquid modified silica sorbent for simultaneous separation and preconcentration of heavy metals from water and tobacco samples prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry", *Analytical Methods*, **4**(9), pp.2879-2886, DOI: 10.1039/C2AY25171J.

[16] T.T. Nguyen, T.H.D. Nguyen, T.T.T. Huynh, et al. (2022), "Ionic liquid-immobilized silica gel as a new sorbent for solid-phase extraction of heavy metal ions in water samples", *RSC Advances*, **12**(31), pp.19741-19750, DOI: 10.1039/D2RA02980D.

[17] P. Wang, A. Kong, W. Wang, et al. (2010), "Facile preparation of ionic liquid functionalized magnetic nano-solid acid catalysts for acetalization reaction", *Catalysis Letters*, **135**(1), pp.159-164, DOI: 10.1007/s10562-010-0271-x.

[18] I. Berktaş, A.N. Ghafar, P. Fontana, et al. (2020), "Facile synthesis of graphene from waste tire/silica hybrid additives and optimization study for the fabrication of thermally enhanced cement grouts", *Molecules*, **25**(4), DOI: 10.3390/molecules25040886.

[19] Z. Yang, X. Chen, S. Li, et al. (2020), "Effective removal of Cr (VI) from aqueous solution based on APTES modified nanoporous silicon prepared from kerf loss silicon waste", *Environmental Science and Pollution Research*, **27**(10), pp.10899-10909, DOI: 10.1007/s11356-019-07427-6.

[20] M. Vafaezadeh, A. Fattahi (2014), "Interaction of ionic liquids with the surface of silica gel using nanocluster approach: A combined density functional theory and experimental study", *Journal of Physical Organic Chemistry*, **27**(2), pp.163-167, DOI: 10.1002/poc.3243.

[21] F. Adam, H. Osman, K.M. Hello (2009), "The immobilization of 3-(chloropropyl) triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis", *Journal of Colloid and Interface Science*, **331**(1), pp.143-147, DOI: 10.1016/j.jcis.2008.11.048.

[22] A.S. Amarasekara, O.S. Owereh (2010), "Synthesis of a sulfonic acid functionalized acidic ionic liquid modified silica catalyst and applications in the hydrolysis of cellulose", *Catalysis Communications*, **11**(13), pp.1072-1075, DOI: 10.1016/j.catcom.2010.05.012.

[23] H. Xu, H. Zhao, H. Song, et al. (2015), "Functionalized ionic liquids supported on silica as mild and effective heterogeneous catalysts for dehydration of biomass to furan derivatives", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **410**, pp.235-241, DOI: 10.1016/j.molcata.2015.09.020.

[24] Q. Wu, X. Zhou, Y. Li, et al. (2009), "Application of dispersive liquid-microextraction combined with high-performance liquid chromatography to the determination of carbamate pesticides in water samples", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **393**(6), pp.1755-1761, DOI: 10.1007/s00216-009-2625-z.

[25] H. Chen, R. Chen, R. Feng, et al. (2009), "Simultaneous analysis of carbamate and organophosphorus pesticides in water by single-drop microextraction coupled with GC-MS", *Chromatographia*, **70**(1), pp.165-172, DOI: 10.1365/s10337-009-1154-4.