

XÂY DỰNG PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH TỔNG THỦY NGÂN TRONG MỘT SỐ NGUỒN NƯỚC BỀ MẶT VÀ NƯỚC NGẦM Ở THÀNH PHỐ ĐÀ NẴNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ PHÂN TỬ UV-VIS

DEVELOPING ANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF THE
TOTAL ARSENIC IN SOME SURFACE AND UNDERGROUND WATER
SOURCES IN DANANG CITY USING SPECTROPHOTO-METER ABSORBANCE
MOLECULE METHOD UV-VIS

Lê Thị Mùi

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng

TÓM TẮT

Hiện nay vấn đề ô nhiễm nước bởi kim loại nặng (KLN) độc hại đang được các nhà khoa học trên thế giới cũng như trong nước quan tâm. Nước bề mặt và nước ngầm là một hệ phức tạp bao gồm nhiều chất vô cơ và hữu cơ tồn tại ở nhiều trạng thái khác nhau. Trong đó, phải kể đến hàm lượng kim loại nặng độc hại đặc biệt là thủy ngân (Hg). Kết quả của việc xây dựng phương pháp phân tích hàm lượng Hg trong nước bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS và áp dụng để xác định, đánh giá hàm lượng Hg trong một số nguồn nước trên địa bàn thuộc thành phố Đà Nẵng cho thấy Hg có mặt trong hầu hết các nguồn nước mặt (từ 0,0007mg/lít đến 0,0028mg/lít) và nước ngầm (từ không phát hiện đến 0,00016mg/lít) tuy nhiên mức độ an toàn vẫn nằm trong giới hạn cho phép của QCVN 08:2008/BTNMT ngoại trừ hồ Đàm Rong, Bàu Tràm và Đò Xu.

ABSTRACT

Nowadays, water pollution caused by toxic metals is a matter of concern for most scientists all over the world. Surface and underground water is a sophisticated system containing many organic and inorganic compounds in different forms. Among them, heavy metals are always taken into consideration because of their toxicities, especially mercury (Hg). The protocol for the total Hg content in water using the UV-VIS spectroscopy method has been set up. The results of the quantitative analysis in some water sources in Danang city show that Hg can be found in all the surface water samples (from 0.0007mg/l to 0.0028mg/l) and in the underground water (from an undetected amount to 0.00016mg/l) but the content of Hg is within permissible limits of the Vietnamese standards 08:2008/BTNMT, except for in Damrong, Bautram and Doxu Lakes.

1. Mở đầu

Nước bề mặt và nước ngầm đóng vai trò hết sức quan trọng đối với sự phát triển kinh tế và xã hội của con người, nước bề mặt chủ yếu tập trung ở các ao, hồ, đầm... còn nước ngầm chủ yếu từ các giếng khoan, giếng đóng. Hiện nay trên địa bàn thành phố Đà Nẵng có khoảng 30 hồ, đầm thực hiện các chức năng chính là điều tiết nước, điều hòa vi khí hậu, tạo cảnh quan đẹp và xử lý nước thải đô thị. Vì vậy sự nhiễm bẩn bởi các chất

độc hại và KLN trong nước là điều không thể tránh khỏi. Khi xâm nhập vào cơ thể, thủy ngân sẽ liên kết với những phân tử nucleotit trong cấu trúc protein làm biến đổi cấu trúc và ức chế hoạt tính sinh học của tế bào. Sự nhiễm độc thủy ngân có thể gây nên những thương tổn cho trung tâm thần kinh với các triệu chứng như run rẩy, khó khăn trong diễn đạt và giảm sút trí nhớ, nặng hơn là gây tê liệt, ngẫn ngẫn, nói lắp, và thậm chí có thể dẫn đến tử vong.

Đặc biệt là phụ nữ mang thai khi bị phơi nhiễm với thủy ngân có thể sinh con bị nhiễm độc thủy ngân bẩm sinh gây quái thai, dị tật.

Thủy ngân là chất độc, có khả năng tích lũy sinh học, dễ dàng hấp thụ qua da, các cơ quan hô hấp và tiêu hóa [1,7,8]. Vì vậy phân tích đánh giá hàm lượng Hg trong các nguồn nước là vấn đề quan tâm hàng đầu của các nhà khoa học [3]. Trong đề tài này chúng tôi trình bày quy trình phân tích hàm lượng Hg trong nước bề mặt và nước ngầm bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS. Trên cơ sở phương pháp đã xây dựng áp dụng để phân tích Hg trong một số nguồn nước mặt và nước ngầm trên địa bàn thuộc thành phố Đà Nẵng.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất

2.1.1. Thiết bị, dụng cụ

- Máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS Jasca V-530 của Nhật Bản với cuvet thạch anh.

- Các loại phễu chiết: 150ml, 250ml. Pipét chia độ đến 0,02ml; 0,1ml, bình định mức các loại và một số dụng cụ khác.

2.1.2. Hóa chất

Các hóa chất thuộc loại tinh khiết hóa học của Cộng hòa Pháp, Cộng hòa Đức: Dung dịch gốc Cu^{2+} 1000ppm trong HNO_3 2%, NH_3 đặc, CHCl_3 . Tinh thể: HgCl_2 , đithizon, KMnO_4 , KSCN , CH_3COONa , hydroxylamin sunfat, AgNO_3 . Axit: HCl đặc, HNO_3 đặc, CH_3COOH đặc. Nước cất hai lần.

2.2. Lấy mẫu và xử lý mẫu

Các mẫu nước được lấy ở các ao, hồ, đầm, giếng khoan, giếng đóng trên địa bàn thành phố Đà Nẵng theo hướng dẫn của TCVN [6] trong tháng 8/2009 và tháng 9/2009. Mẫu nước đựng trong chai nhựa polyetylen và được xử lý sơ bộ bằng HNO_3 đặc.

2.3. Phương pháp phân tích hóa học

Trong đề tài này để phân tích hàm lượng Hg trong nước chúng tôi sử dụng phương pháp chiết trắc quang UV-VIS.

3. Kết quả và thảo luận

Nguyên tắc của phương pháp chiết trắc quang đithizon là sau khi vô cơ hóa mẫu nước bằng KMnO_4 và H_2SO_4 đặc theo TCVN 4580-88 thì toàn bộ lượng Hg được chiết

bằng dithizon trong CHCl_3 , dung dịch thu được có màu vàng da cam và hấp thụ cực đại ở bước sóng 490 nm.

3.1. Lập dựng phương pháp phân tích

Để lập dựng phương pháp phân tích hàm lượng Hg trong nước chúng tôi đã tiến hành khảo sát một số điều kiện tối ưu như chọn thể tích dithizon dùng để chiết, chọn thời gian chiết, chọn thể tích NH_3 5% tối đa dùng để rửa dithizon dư, sự thay đổi cường độ màu của phức theo thời gian, ảnh hưởng của sự có mặt các chất khác đến sự xác định Hg như Ag^+ , Cu^{2+} và đề xuất phương pháp loại trừ.

Để chọn thể tích dithizon dùng để chiết chúng tôi sử dụng 100 ml dung dịch Hg^{2+} 0.3 ppm và lấy các thể tích dithizon là 5, 10, 15, 20, 25, 30 ml, kết quả cho thấy khi thể tích dithizon là 10 ml thì mật độ quang của phức màu là lớn nhất.

Qua việc tham khảo tài liệu [2,4] cho thấy cường độ màu của phức thủy ngân dithizonat phụ thuộc vào thời gian chiết, do đó chúng tôi tiến hành khảo sát tìm thời gian chiết tối ưu mà ở đó mật độ quang là lớn nhất. Thời gian chiết khảo sát lần lượt là 0,5 phút, 1 ph, 2 ph, 2,5 ph và 3 phút. Kết quả khảo sát cho thấy chiết từ 2 phút trở đi mật độ quang lớn nhất và hầu như không thay đổi.

Kết quả khảo sát cho thấy phản ứng giữa Hg^{2+} với dithizon bị cản trở bởi Ag^+ và Cu^{2+} vì chúng phản ứng với thuốc thử tạo thành hợp chất có màu tương tự. Do vậy để loại trừ Ag^+ và Cu^{2+} chúng tôi dùng các chất che là 10ml dung dịch complexon III (H_2Y^{2-}) 0.025 M và 10ml dung dịch KSCN 0.1M. Do lượng thừa complexon III và KCN không ảnh hưởng đến mật độ quang của phức màu, nên để loại trừ triệt để chúng tôi thêm các chất che vào 2 giai đoạn chiết.

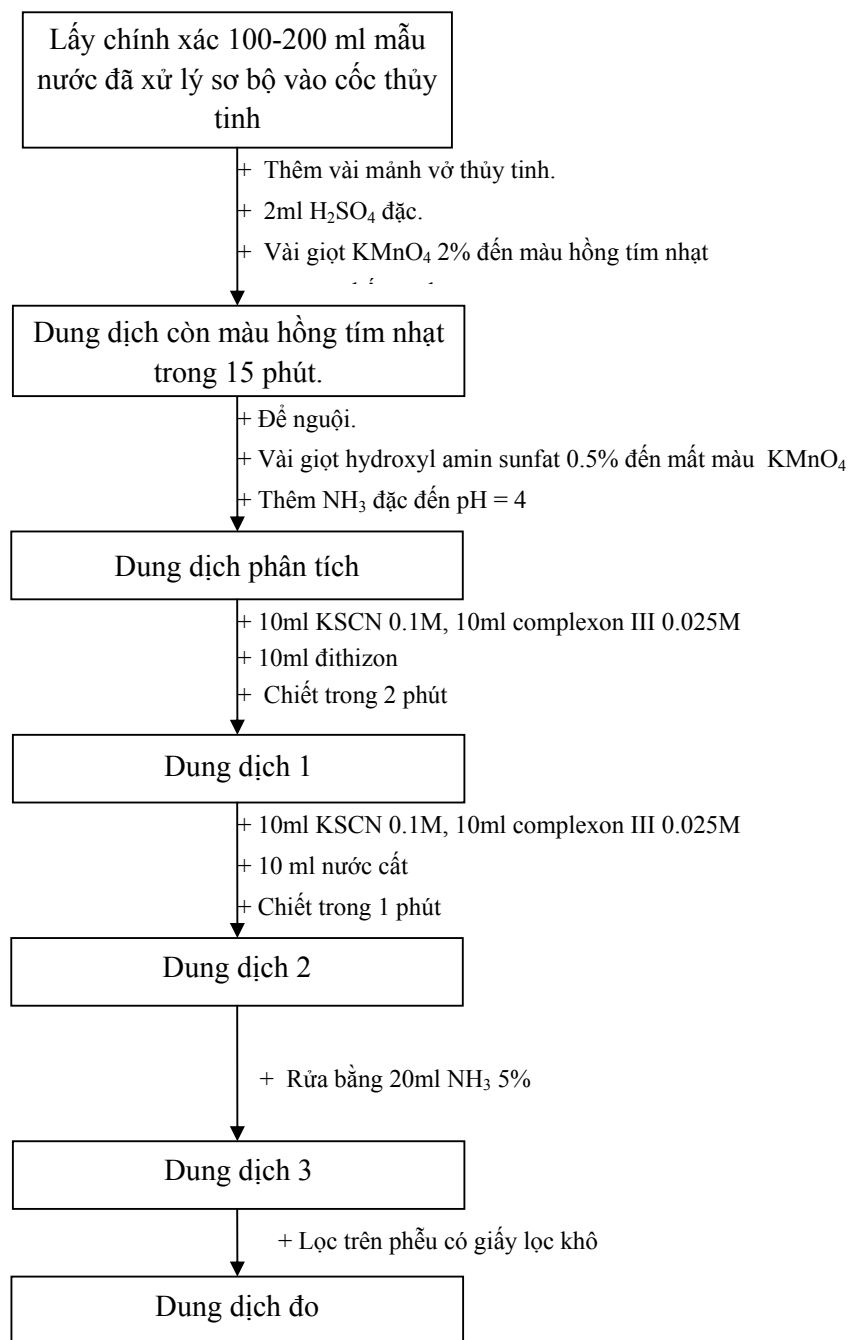
Như vậy, qua kết quả khảo sát cho thấy điều kiện tối ưu cho quá trình phân tích Hg như sau: Thể tích dithizon: 10ml. Thời gian chiết: 2 phút Màu của phức ổn định theo thời gian. Loại trừ ảnh hưởng của Ag^+ và Cu^{2+} bằng H_2Y^{2-} và KSCN.

Dựa trên các điều kiện tối ưu đã chọn chúng tôi xác định giới hạn nồng độ phát hiện Hg^{2+} là 10^{-6} ppm và khoảng nồng độ tuyến tính của thủy ngân là 10^{-6} ppm ÷ 0.3ppm. Kết quả xác định sai số thống kê của phương pháp trên 2 mẫu giả cho thấy hiệu suất thu hồi của phương pháp đạt 87.6%, sai số nhỏ, tức độ chính xác cao và hệ số biến động nhỏ, chứng tỏ độ lặp lại tốt (bảng 3.1).

Bảng 3.1. Một số giá trị đánh giá sai số thống kê của phương pháp

Các đại lượng đặc trưng	Hg^{2+} 0,15 ppm	Hg^{2+} 0,2 ppm
Phương sai S^2	$8.50.10^{-8}$	$4.50.10^{-8}$
Độ lệch chuẩn S	$2.80.10^{-4}$	$2.12.10^{-4}$
Hệ số biến động C_v (%)	0.23	0.13
Độ sai chuẩn S_x	$2.3.10^{-4}$	$5.40.10^{-4}$
Biên giới tin cậy ϵ	$\pm 4.12.10^{-4}$	$\pm 3.05.10^{-4}$
Sai số tương đối $\Delta \%$	± 0.34	± 0.19

Dựa vào kết quả đã khảo sát ở trên, chúng tôi đã lập dựng được quy trình phân tích tổng lượng Hg trong nước bề mặt và nước ngầm, sơ đồ được trình bày trên hình 3.1.



Hình 3.1. Quy trình phân tích Hg trong nước

3.2. Kết quả phân tích mẫu nước thực tế

Áp dụng quy trình đã được lập dựng ở trên, chúng tôi tiến hành xác định hàm lượng Hg trong một số mẫu nước bề mặt thuộc địa bàn Thành phố Đà Nẵng trong tháng 8 và 9/2009. Kết quả phân tích được thể hiện trong bảng 3.2 và 3.3.

Bảng 3.2. Nồng độ thủy ngân trung bình trong một số mẫu nước bề mặt thuộc địa bàn Thành phố Đà Nẵng trong tháng 8/2009.

Stt	Ngày lấy mẫu	Địa điểm lấy mẫu	Nồng độ Hg^{2+} (mg/l)
1	2/8/ 2009	Hồ công viên 29/3	$0.0017 \pm 2.3.10^{-4}$
2	2/8/ 2009	Hồ Thạc Gián – Vĩnh Trung	$0.0012 \pm 2.27.10^{-4}$
3	2/8/2009	Hồ Đàm Rong (phía bên phải đê ngăn dòng)	$0.0028 \pm 2.12.10^{-4}$
4	2/8/2009	Hồ Đàm Rong (phía bên trái đê ngăn dòng)	$0.0024 \pm 2.10.10^{-4}$
5	8/8/2008	Hồ Xuân Hà A	$0.0007 \pm 1.68.10^{-5}$
6	8/8/2008	Phía nam Bàu Tràm	$0.0036 \pm 2.25.10^{-4}$
7	8/8/2008	Phía bắc Bàu Tràm	$0.0009 \pm 2.11.10^{-5}$
8	9/8/2008	Hồ Điều Tiết Thanh Khê Tây	$0.00098 \pm 2.22 . 10^{-5}$
9	12/ 8/ 2008	Hồ Đò Xu	0.0027 ± 2.10^{-4}
QCVN 09 : 2008/BTNMT			0.002

Bảng 3.3. Nồng độ thủy ngân trung bình trong một số mẫu nước ngầm thuộc địa bàn Thành phố Đà Nẵng trong tháng 9/2009.

Stt	Ngày lấy mẫu	Địa điểm lấy mẫu	Nồng độ Hg^{2+} (mg/l)
1	08/09/2009	K297/H85 Điện Biên Phủ	$0.0007 \pm 1.49.10^{-5}$
2	08/09/2009	K480/10 Tôn Đức Thắng	KPH
3	10/09/2009	Lô 10/ B3 Hòa Minh	KPH
4	10/09/2009	K05/4 Lê Trọng Tấn	$0.0003 \pm 2.24.10^{-5}$
5	10/09/2009	K75/12 Lê Hồng Phong	$0.00016 \pm 3.15.10^{-5}$
6	10/09/2009	569 Hoàng Diệu	$0.0008 \pm 1.47.10^{-5}$
7	10/09/2009	298 Lê Văn Hiến	KPH
QCVN 09 : 2008/BTNMT			0,001

Từ kết quả trên bảng 3.2 và 3.3 cho thấy hầu hết trong các mẫu nước bề mặt đều có mặt của thủy ngân còn trong các mẫu nước ngầm thì ở một số địa điểm không phát hiện được. Tuy nhiên tùy theo từng vị trí địa lý và đặc điểm của từng địa điểm mà hàm lượng thủy ngân là khác nhau. Các hồ như công viên 29/3, Xuân Hà A, Thạc Gián-Vĩnh Trung, Điều Tiết Thanh Khê Tây có hàm lượng thủy ngân nằm trong giới hạn cho phép của quy chuẩn Việt Nam (QCVN). Điều này cũng phù hợp với thực tế là hồ Điều Tiết làm nhiệm vụ điều tiết nước mưa, góp phần tạo cảnh quan và điều hòa khí hậu cho khu vực dân cư xung quanh.

Các hồ khác như Đàm Rong, Bàu Tràm, Đò Xu có hàm lượng thủy ngân cao hơn tiêu chuẩn cho phép, do hồ rất bẩn, nước trong hồ ngả màu vàng. Mặt khác, cùng trong 1 hồ như Bàu Tràm mà hàm lượng thủy ngân ở phía bắc và phía nam khác nhau là do phía nam gần khu công nghiệp hơn, chịu ảnh hưởng của nước thải khu công nghiệp Hòa Khánh.

Các mẫu nước ngầm đều có hàm lượng Hg nằm trong giới hạn cho phép của QCVN.

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu quá trình xây dựng phương pháp phân tích hàm lượng Hg trong nước cho phép đưa ra những kết luận sau:

1. Khảo sát được các điều kiện tối ưu cho quy trình chiết Hg trong nước: Thể tích đithizon: 10ml. Thời gian chiết: 2 phút. Màu của phức ổn định theo thời gian. Loại trừ ảnh hưởng của Ag^+ và Cu^{2+} bằng H_2Y^{2-} và KSCN
2. Xác định được giới hạn phát hiện Hg^{2+} là 10^{-6} ppm và khoảng nồng độ tuyến tính của thủy ngân là 10^{-6} ppm ÷ 0.3ppm. Kết quả đánh giá sai số thống kê của quy trình phân tích cho thấy được mức độ chính xác của phương pháp.
3. Nghiên cứu xây dựng thành công quy trình phân tích tổng Hg trong nước bề mặt và nước ngầm bằng phương pháp chiết trắc quang đithizon.
4. Áp dụng quy trình đã xây dựng phân tích một số mẫu nước bề mặt và nước ngầm thuộc địa bàn Thành phố Đà Nẵng để đánh giá mức độ ô nhiễm nước bởi Hg. Kết quả cho thấy ngoại trừ vài địa điểm nước mặt hầu hết hàm lượng Hg trong các mẫu nước đều nằm trong giới hạn cho phép theo QCVN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Huy Bá, *Độc học môi trường*, NXB Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh (2000).
- [2] Nguyễn Trọng Biều, Từ Văn Mạc (2002), *Thuốc thử hữu cơ*, NXB khoa học và kỹ thuật Hà Nội.

- [3] Trần Hồng Côn (khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN Đại học Quốc gia Hà Nội), Nguyễn Thị Chuyên (khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN Đại học Quốc gia Hà Nội), Đồng Kim Loan (khoa Môi trường, ĐHKHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội), *Khảo sát và bước đầu đánh giá tình hình nhiễm kim loại nặng trong nước ngầm khu vực Hà Nội*, Hội nghị khoa học phân tích Hóa, Lý và Sinh học Việt Nam lần thứ nhất, Hà Nội 26/09/2000.
- [4] Từ Vọng Nghi – Huỳnh Văn Trung – Trần Tử Hiếu (1986), *Phân tích nước*, NXB kỹ thuật Hà Nội.
- [5] Hồ Viết Quý (1999), *Các phương pháp phân tích quang học trong hóa học*, NXB Đại học quốc gia Hà Nội.
- [6] http://www.vinachem.com.vn/TIEU_CHUAN/TCN/96-96.htm.
- [7] <http://choicungbe.com/tre-thong-minh/ngo-doc-thuy-ngan-o-tre-em.ccb>.
- [8] http://vi.wikipedia.org/wiki/Th%E1%BB%A7y_ng%C3%A2n.