

PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ HÀM LƯỢNG Cu, Pb, Cd, Ni TRONG CÁC NGUỒN NƯỚC MẶT TẠI THỊ XÃ HƯƠNG THỦY TỈNH THỪA THIÊN HUẾ

NGÔ VĂN TỬ

HÀ THUY TRANG, NGÔ NGỌC NỮ

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

Tóm tắt: Trong bài báo này chúng tôi thông báo kết quả phân tích xác định hàm lượng Cu, Pb, Cd và Ni trong các nguồn nước mặt tại thị xã Hương Thủy, tỉnh Thừa Thiên Huế bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử. Kết quả phân tích Cu, Pb, Cd và Ni trong một số mẫu nước mặt ở thị xã Hương Thủy, tỉnh Thừa Thiên Huế cho thấy hàm lượng các kim loại Cu, Pb, Cd và Ni đều thấp hơn so với Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng nước mặt QCVN 08-MT:2015/BTNMT.

Từ khóa: xác định Cu, Pb, Cd và Ni trong nước mặt, quang phổ hấp thụ nguyên tử

1. MỞ ĐẦU

Thị xã Hương Thủy nằm về phía Đông Nam, sát thành phố Huế, trên địa bàn thị xã có hệ thống sông ngòi phân bố đều với các sông lớn như sông Lợi Nông, sông Như Ý, sông Đại Giang, sông Phù Bài, sông Vực. Ngoài các sông tự nhiên, thị xã Hương Thủy còn có các hồ nhân tạo như: Hồ Châu Sơn và Hồ Phù Bài.

Ngày nay với sự phát triển của khoa học kỹ thuật và sự gia tăng dân số, môi trường nước ngày càng bị ô nhiễm. Đặc biệt trên địa bàn Hương Thủy có Khu công nghiệp Phú Bài, một trong những khu công nghiệp trọng điểm của tỉnh Thừa Thiên Huế trong quá trình hoạt động đã ảnh hưởng đến môi trường trong khu vực và các vùng lân cận. Nhà máy xử lý rác thải Thủy Phương, nơi thu gom và xử lý hàng trăm tấn rác thải của tỉnh Thừa Thiên Huế mỗi ngày cùng với cụm công nghiệp Thủy Phương trong quá trình hoạt động đã xả ra nguồn nước thải xuống hệ thống sông ngòi trong khu vực.

Nước đóng vai trò vô cùng quan trọng trong đời sống của con người và động thực vật. Nguồn nước mặt tại thị xã Hương Thủy được người dân sử dụng chủ yếu vào sản xuất nông nghiệp và nuôi trồng thủy sản. Khi nguồn nước bị ô nhiễm sẽ ảnh hưởng đến chất lượng thực phẩm sạch trong vùng. Các kim loại nặng như Cu, Ni, Cd, Pb thường không tham gia hoặc ít tham gia vào quá trình sinh hóa mà chủ yếu tích lũy trong cơ thể sinh vật thông qua chuỗi thức ăn, hậu quả gây ra các bệnh như: ung thư, quái thai, vô sinh [1]. Vì vậy, việc phân tích, đánh giá mức độ ô nhiễm các kim loại nặng trong môi trường nước để phục vụ cho nhu cầu phát triển kinh tế xã hội khu vực này đang được quan tâm hiện nay.

Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử là một trong những phương pháp phân tích hiện đại đang được áp dụng tại nhiều phòng thí nghiệm để xác định lượng vết các kim loại nặng trong các mẫu môi trường vì phương pháp này có nhiều ưu điểm như có độ chính xác cao, độ nhạy và độ chọn lọc cao và giới hạn phát hiện thấp, là một trong những phương pháp chuẩn phân tích để xác định lượng vết các kim loại độc [2], [3].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

2.1.1. Thiết bị và dụng cụ

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử hiệu AA-7000 Shimadzu (Nhật) cùng với hệ ghép nối thiết bị tự động bơm mẫu (ASC-6100) vào lò GFA-EX7.
- Thiết bị lọc nước siêu sạch (EASYpure RF của hãng Barnstead (Mỹ)). Đèn catot rỗng loại dùng cho Cu, Pb, Cd, Ni. Các dụng cụ thủy tinh như bình định mức, phễu, pipet, cốc thủy tinh.

2.1.2. Hóa chất

- Dung dịch HNO₃ nồng độ 65%, D = 1,39 g/mL của hãng Merck (Đức).
- Các dung dịch chuẩn làm việc của Cu^{II}, Pb^{II}, Cd^{II} và Ni^{II} pha từ các dung dịch chuẩn gốc 1000 mg/L của hãng Merck (Đức) chuyên dùng cho AAS.

2.2. Chuẩn bị mẫu và xử lý mẫu

2.2.1. Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Mẫu nghiên cứu là mẫu nước mặt được lấy tại các sông, hồ ở thị xã Hương Thủy, tỉnh Thừa Thiên Huế. Chúng tôi tiến hành phân tích trong 3 đợt với 63 mẫu nước vào tháng 1, tháng 3 và tháng 5 năm 2018. Mỗi đợt phân tích 21 mẫu tại năm sông: sông Lợi Nông, sông Như Ý, sông Đại Giang, sông Phù Bài, sông Vực và hai hồ lớn: hồ Châu Sơn, hồ Phù Bài. Tại mỗi sông, hồ vào mỗi đợt phân tích, lấy 3 mẫu khác nhau ở đầu, giữa và cuối sông, hồ. Vị trí lấy mẫu ở giữa dòng, cách mặt nước 10 cm.

Bình lấy mẫu là bình nhựa polyetylen sạch có dung tích 1,5 lít được tráng lại vài lần bằng chính mẫu đó trước khi lấy.

Mẫu sau khi lấy được bảo quản bằng cách thêm 1 mL dung dịch HNO₃ 65 % (Merck, Đức) vào 0,5 lít mẫu nước, đậy nắp kín, bảo quản nơi thoáng mát ở nhiệt độ thường [4].

2.2.2. Chuẩn bị mẫu phân tích

Mẫu phân tích: Mẫu trước khi đem phân tích, tiến hành lọc bằng giấy lọc băng xanh và định mức đến 20,0 mL

Mẫu trắng: Tiến hành thử mẫu trắng theo trình tự như mẫu phân tích bằng nước cất hai lần và định mức đến 20,0 mL.

2.2.3. Kỹ thuật đo cường độ vạch phổ

Các thông số máy để xác định Cu, Pb, Cd và Ni được trình bày trong bảng sau [3], [5].

Bảng 1. Các thông số máy tối ưu để xác định Cu, Pb, Cd, Ni

Nguyên tố		Cu	Pb	Cd	Ni
Các yếu tố Thông số Máy đo	Cường độ đèn (mA)	6	10	12	12
	Bước sóng (nm)	324,8	283,3	228,8	232,0
	Độ rộng khe đo (nm)	0,5	1,0	0,5	0,2
	Khí	Không khí nén & Acetylen	Argon	Argon	Không khí nén & Acetylen
	Kiểu đèn	BGC – D2	BGC – D2	BGC – D2	BGC – D2

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xây dựng đường chuẩn xác định Cu, Pb, Cd, Ni

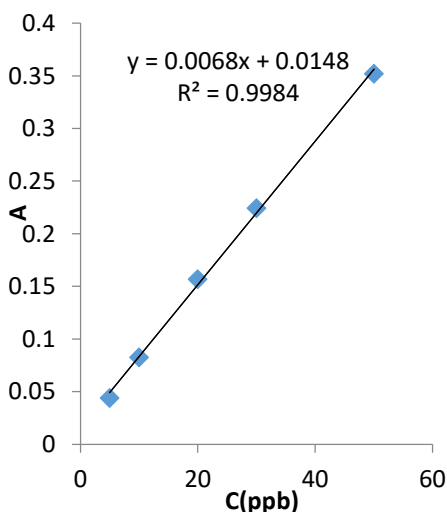
Đường chuẩn được xây dựng với nồng độ Cu và Ni từ 5 đến 50 ppb, Pb từ 2 đến 20 ppb và Cd từ 0,2 đến 5,0 ppb. Từ số liệu thực nghiệm xây dựng được phương trình đường chuẩn của các Me như sau:

Phương trình đường chuẩn của Cu: $A = 0,0068C + 0,0148$ với $R^2 = 0,9984$

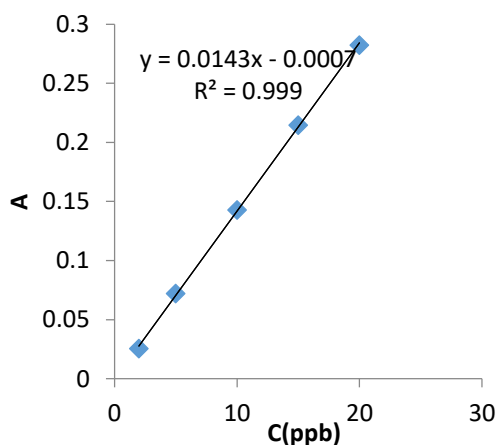
Phương trình đường chuẩn của Pb: $A = 0,0143C - 0,0007$ với $R^2 = 0,9998$

Phương trình đường chuẩn của Cd: $A = 0,1682C + 0,0121$ với $R^2 = 0,9998$

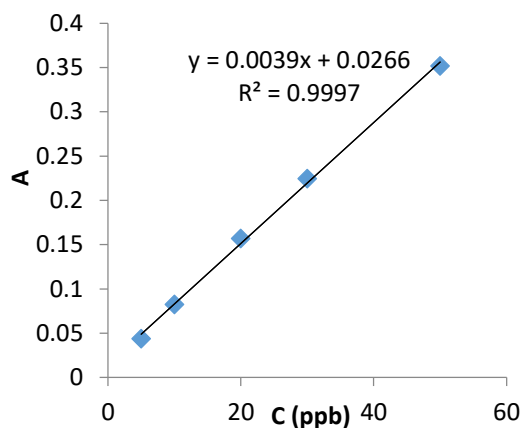
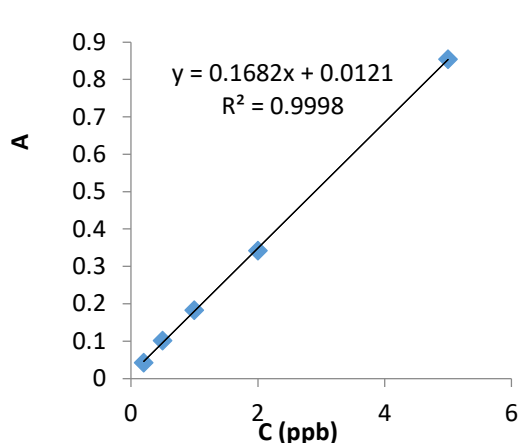
Phương trình đường chuẩn của Ni: $A = 0,0039C + 0,0266$ với $R^2 = 0,9997$



Hình 1a. Đồ thị đường chuẩn xác định Cu



Hình 1b. Đồ thị đường chuẩn xác định Pb



Hình 1c. Đồ thị đường chuẩn xác định Cd Hình 1d. Đồ thị đường chuẩn xác định Ni

3.2. Đánh giá phương pháp định lượng

Độ tin cậy của phương pháp được đánh giá qua giới hạn phát hiện LOD và giới hạn định lượng LOQ [6], [7]. Để tính toán hai giá trị này, chúng tôi sử dụng công thức:

$$\text{LOD} = 3S_y/b \text{ và } \text{LOQ} = 10S_y/b$$

Bảng 2. Các giá trị a , b , S_y , LOD , LOQ tính từ phương trình đường chuẩn $A = bC + a$

Me	a	b (ppb ⁻¹)	S_y	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
Cu	0,0148	0,0068	0,0058	2,56	8,45
Pb	-0,0007	0,0143	0,0022	0,46	1,51
Cd	0,0121	0,1682	0,0052	0,09	0,31
Ni	0,0266	0,0039	0,0016	1,20	3,96

3.3. Độ lặp lại và độ đúng của phương pháp

3.3.1. Độ lặp lại

Để đánh giá độ lặp lại chúng tôi chọn mẫu $N_{19,1}$ và $N_{21,1}$ để nghiên cứu.

Lấy mẫu $N_{19,1}$ và $N_{21,1}$ thêm chuẩn vào mẫu với mức nồng độ của Cu, Pb, Ni 20 ppb và Cd là 2 ppb, mỗi mẫu đo 3 lần, phân tích kết quả được như sau:

Bảng 3. Kết quả độ lặp lại của Cu, Pb, Cd, Ni

Mẫu nước		Mẫu $N_{19,1}$	Mẫu $N_{21,1}$
Cu ^{II}	Nồng độ Cu trong mẫu sau khi thêm (ppb)	25,87	28,96
	RSD (%)	1,95	2,08
	$\frac{1}{2}\text{RSD}_{\text{Horwitz}}$ (%)	14,93	16,27

Pb^{II}	Nồng độ Pb trong mẫu sau khi thêm (ppb)	23,72	24,84
	RSD (%)	0,65	0,37
	$\frac{1}{2}$ RSD_{Horwitz} (%)	18,57	17,85
Cd^{II}	Nồng độ Cd trong mẫu sau khi thêm (ppb)	2,95	3,23
	RSD (%)	0,24	0,14
	$\frac{1}{2}$ RSD_{Horwitz} (%)	22,82	21,93
Ni^{II}	Nồng độ Ni trong mẫu sau khi thêm (ppb)	37,08	31,70
	RSD (%)	0,54	0,66
	$\frac{1}{2}$ RSD_{Horwitz} (%)	17,76	15,63

Từ số liệu bảng 3 chúng ta nhận thấy độ lệch chuẩn tương đối RSD luôn nhỏ hơn $\frac{1}{2}$ RSD_{Horwitz} nên trong nội bộ một phòng thí nghiệm có thể chấp nhận được, tức là phương pháp AAS xác định hàm lượng Cu, Pb, Cd, Ni có độ lặp lại tốt.

3.2.2. Độ đúng

Độ đúng của phương pháp được đánh giá bằng độ thu hồi (Rev) khi phân tích mẫu N_{7.1} được thêm chuẩn. Kết quả phân tích độ đúng được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Kết quả kiểm tra độ đúng của phương pháp đo AAS

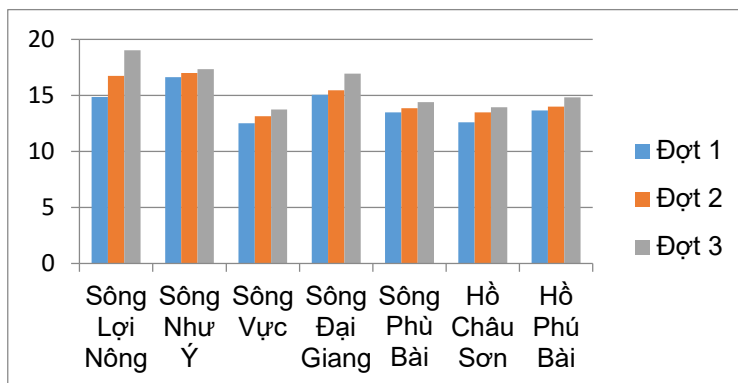
Me^{II}	Nồng độ Me^{II} ban đầu (ppb)	Nồng độ Me^{II} thêm vào (ppb)	Nồng độ Me^{II} trong mẫu sau khi thêm (ppb)	Rev %
Cu^{II}	10,20	5	14,27	81,4
		20	28,67	92,3
		30	39,89	99,0
Pb^{II}	4,84	2	6,509	83,6
		10	13,98	91,4
		15	19,38	97,0
Cd^{II}	1,15	0,5	1,62	93,6
		1	2,10	95,2
		2	3,22	103,4
Ni^{II}	17,06	5	21,83	95,4
		20	35,35	91,5
		30	44,42	91,2

Kết quả ở bảng 4 cho thấy phương pháp đạt được độ đúng tốt với độ thu hồi nằm trong khoảng từ 81,4 % đến 99,0 % đối với Cu; 83,6 % đến 97,0 % đối với Pb; 93,6 % đến 103,4 % đối với Cd ; 91,2 % đến 95,4 % đối với Ni, tất cả đều nằm trong khoảng cho phép từ 80,0 %

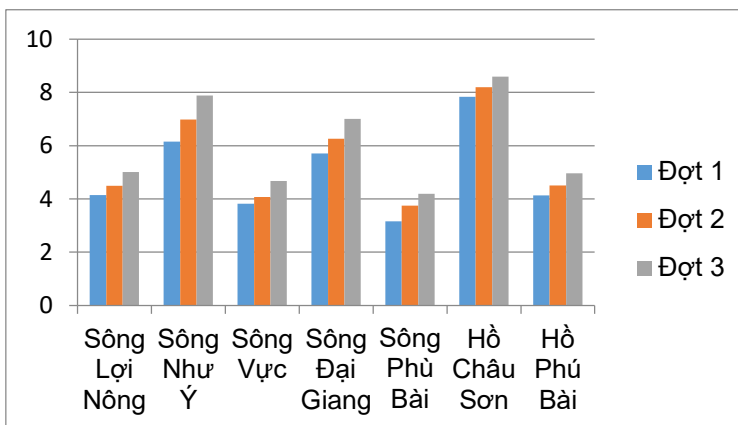
đến 110,0 % theo AOAC ở ba mức nồng độ. Chứng tỏ phương pháp phân tích đã chọn là hoàn toàn phù hợp để định lượng vết Cu, Pb, Cd và Ni trong các mẫu nước.

3.4. Kết quả xác định hàm lượng Cu, Pb, Cd, Ni trong các mẫu nước mặt

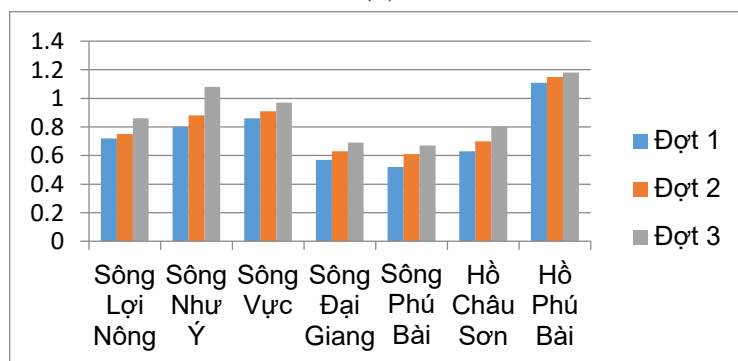
Từ những kết quả nghiên cứu ở trên, chúng tôi đã áp dụng để xác định hàm lượng Cu, Pb, Cd và Ni trong các mẫu nước mặt ở thị xã Hương Thủy. Kết quả xác định hàm lượng Cu, Pb, Cd, Ni được thể hiện ở hình 2a, 2b, 2c và 2d.



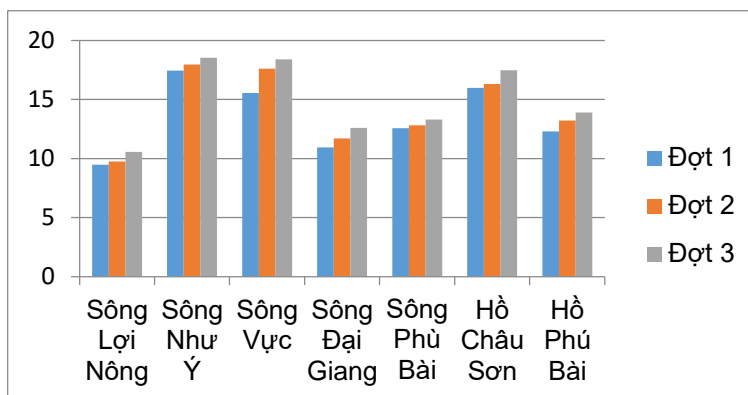
(a)



(b)



(c)



(d)

Hình 2. Biểu đồ biểu diễn hàm lượng Me trung bình trong nước mặt ở từng sông, hồ theo các đợt lấy mẫu khác nhau. (a) Cu; (b) Pb; (c) Cd; (d) Ni

Kết quả phân tích Cu, Pb, Cd và Ni trong một số mẫu nước mặt ở thị xã Hương Thủy, tỉnh Thừa Thiên Huế cho thấy hàm lượng các kim loại Cu, Pb, Cd và Ni trong các mẫu nước đều thấp hơn giá trị hàm lượng cho phép theo Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng nước mặt QCVN 08-MT:2015/BTNMT [8].

4. KẾT LUẬN

- Đã xây dựng được qui trình phân tích định lượng Cu, Pb, Cd và Ni trong các mẫu nước bằng phương pháp GF - AAS. Kết quả cho thấy, phương pháp GF-AAS dùng để xác định hàm lượng Cu, Pb, Cd và Ni trong các mẫu nước mặt đạt giới hạn phát hiện thấp (2,56 ppb đối với Cu; 0,46 ppb đối với Pb; 0,09 ppb đối với Cd và 1,2 ppb đối với Ni). Với giới hạn phát hiện này, có thể xác định lượng vết Cu, Pb, Cd và Ni trong các mẫu nước.

- Phương pháp có độ lặp lại và độ đúng tốt với độ thu hồi nằm trong khoảng từ 81,4 % đến 99,0 % đối với Cu; 83,6 % đến 97,0 % đối với Pb; 93,6 % đến 103,4 % đối với Cd ; 91,2 % đến 95,4 % đối với Ni. Chứng tỏ phương pháp phân tích đã chọn là hoàn toàn phù hợp để định lượng vết Cu, Pb, Cd và Ni trong các mẫu nước.

- Áp dụng quy trình phân tích xác định được hàm lượng Cu, Pb, Cd và Ni trong 63 mẫu nước mặt ở thị xã Hương Thủy, tỉnh Thừa Thiên Huế.

- Đã so sánh hàm lượng các kim loại Cu, Pb, Cd và Ni trong các nguồn nước mặt với Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng nước mặt QCVN 08-MT:2015/BTNMT. Kết quả cho thấy, các mẫu nước mặt có hàm lượng Cu, Pb, Cd và Ni nằm dưới giới hạn cho phép.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trịnh Thị Thanh (2003). *Độc học môi trường và sức khỏe con người*, NXB Đại học Quốc gia, Hà Nội.

- [2] Trịnh Thị Hạnh (2013). *Phân tích và đánh giá hàm lượng các kim loại nặng trong nước giếng ở vùng Ngũ Điện huyện Phong Điền tỉnh Thừa Thiên Huế*, Luận văn thạc sĩ, Đại học sư phạm Huế.
- [3] Ngô Văn Tứ - Lê Thị Thanh Ngân (2016). Nghiên cứu xác định hàm lượng đồng, chì trong môi trường đất và nước ở làng nghề đúc đồng phường đúc thành phố Huế bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử. *Tạp chí Khoa học và Giáo dục, Trường Đại học Sư phạm Huế*, Số 4, trang 69 -75.
- [4] Nguyễn Văn Hợp (2005). *Xử lý số liệu và kế hoạch hóa thực nghiệm*, trường Đại học Khoa học – Đại học Huế.
- [5] Bộ tài nguyên môi trường (2015). *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt*, Hà Nội (QCVN 08-MT:2015/BTNMT).
- [6] Miller, J.C. and Miller, J.N. (1998). *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood Limited. New York, Brisbane, Toronto.
- [7] Somenath M. (2003). *Sample preparation Techniques in analytical chemistry*, John Wiley – interscience, publicaiton, Hoboken, New Jersey.

Title: DETERMINATION AND EVALUATION OF Cu, Pb, Cd, Ni CONTENTS IN SURFACE WATER SOURCES IN HUONG THUY TOWN, THUA THIEN HUE PROVINCE

Abstract: In this study, we report analysis results of Cu, Pb, Cd, Ni contents in surface water sources in Huong Thuy town, Thua Thien Hue province by atomic absorption spectrometry method. The results of Cu, Pb, Cd, Ni analysis showed that the content of Cu, Pb, Cd, Ni is within the limits of the Ministry of Natural Resources and Environment.

Keywords: Surface water, atomic absorption spectrometry.