

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ ION NỀN CƠ BẢN TỚI QUÁ TRÌNH PHÂN TÍCH AS(III) TRONG NƯỚC NGẦM BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN DI MAO QUẢN SỬ DỤNG DETECTOR ĐỘ DẪN KHÔNG TIẾP XÚC VỚI KỸ THUẬT BƠM MẪU ĐIỆN ĐỘNG HỌC VÀ BIỆN PHÁP KHẮC PHỤC

Đến tòa soạn 22 – 7 – 2014

Dương Hồng Anh

*Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD),
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội*

Nguyễn Kim Diễm Mai

Trường Đại học Sư phạm Tp. Hồ Chí Minh

SUMMARY

STUDY ON THE EFFECTS OF SOME MAJOR IONS TO THE ANALYZING OF AS (III) IN GROUNDWATER BY MEANS OF CAPILLARY ELECTROPHORESIS USING CONTACTLESS CONDUCTIVITY DETECTOR WITH ELECTROKINETIC INJECTION AND THE SOLUTIONS

During sample preparation, 1,10-Phenanthroline is added to complex with iron in order to eliminate the coprecipitation process which may reduce arsenic concentration. After complexation with iron, the sample is washed through strong acid cation exchange column and further aerated by nitrogen to remove bicarbonate. The peak height of 100 $\mu\text{g/L}$ of As (III) will reduce more than 30% with the presence of anion Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} at concentrations higher than 5 mg/L, so the additional standard methods should be taken for analyzing groundwater samples.

1. MỞ ĐẦU

Nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã phát triển quy trình phân tích As (III) trong mẫu nước ngầm bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc với kỹ thuật bơm mẫu

điện động học để hạ giới hạn định lượng xuống thấp hơn 50 $\mu\text{g/L}$. Tuy nhiên, do As (III) (khi phân tích ở dạng H_2AsO_3^-) thường chỉ có mặt trong nước ngầm ở nồng độ cao nhất tới hàng trăm $\mu\text{g/L}$, còn các ion cơ bản khác trong nước

ngầm như Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} và HCO_3^- thường có nồng độ cao hơn nhiều (cỡ mg/L) do vậy sẽ có cạnh tranh trong quá trình bơm mẫu vào mao quản làm giảm tín hiệu arsen. Một tác nhân khác trong nước ngầm có thể gây ảnh hưởng tới việc xác định chính xác arsen là Fe (II) do quá trình oxi hóa và đông kết tủa sẽ làm giảm hàm lượng arsen hòa tan trong mẫu, mặt khác trong nghiên cứu này quá trình xác định As (III) được thực hiện ở pH = 9 nên sự có mặt của sắt có thể dẫn tới kết tủa làm tắc mao quản. Bài báo này sẽ trình bày kết quả nghiên cứu và loại trừ ảnh hưởng của các ion nói trên trong quá trình phân tích As (III) trong mẫu nước ngầm bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc với kỹ thuật bơm mẫu điện động học.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong quá trình phân tích đều là loại tinh khiết phân tích. Các hóa chất pha dung dịch chuẩn, đệm bao gồm: natri meta, 2-(N-morpholin)etansunphonic axit (MES), L-arginine (Arg), hexadexyltrimetyl amonibromua (CTAB), NaAsO_2 , KCl, KNO_2 , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , NaHCO_3 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ của Fluka, Thụy Sĩ. Trong quá trình xử lý mẫu còn sử dụng một số hóa chất: 1,10-Phenathrolin, 4-(pyridyl-Z-azo)-rezoexin (P.A.R), 1-(2-pyridylazo) -2-naphthol (P.A.N), ferroin (Trung Quốc), axit nitric (Merck, Đức), nhựa trao đổi cation H^+ (Wofatit

KPS, Đức). Các dung dịch đều được chuẩn bị trong nước deion.

Hệ thiết bị điện di mao quản tự chế với bộ nguồn cao thế thương phẩm (CZE 2000R, Spellman, Pulborough, UK) và detector độ dẫn không tiếp xúc thương phẩm của eDAQ, Úc (EA120) được sử dụng để thực hiện các thí nghiệm. Cột mao quản sử dụng loại silica với đường kính trong 50 μm , đường kính ngoài 375 μm (Polymicro Technologies, Phoenix, AZ, USA) có tổng chiều dài 60cm, chiều dài hiệu dụng 52cm. Trước khi sử dụng cột mao quản được rửa bằng dung dịch NaOH 1M, phủ CTAB lên bề mặt mao quản. Sau mỗi lần phân tích, mao quản được rửa lại bằng dung dịch đệm trong 5 phút.

2.2. Quy trình phân tích

Dung dịch đệm 12mM MES - 21mM Arg - 30 μM CTAB (pH = 8,9) được lựa chọn làm pha động trong quá trình tách điện di. Dung dịch chuẩn As(III) được thêm 2mM Arginin để có pH = 9,60. Việc bơm mẫu được thực hiện bằng kỹ thuật bơm điện động học với thế bơm 6kV và thời gian bơm mẫu là 60s. Hiệu điện thế được sử dụng trong quá trình phân tách là 20kV. Khoảng tuyến tính với As (III): 20- 150 $\mu\text{g/L}$.

2.3. Khảo sát ảnh hưởng của các ion tới việc xác định As (III)

Các anion được khảo sát bao gồm: Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^- và Fe (II). Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của các anion trên đến tín hiệu của As(III) 100 $\mu\text{g/L}$, khoảng ảnh

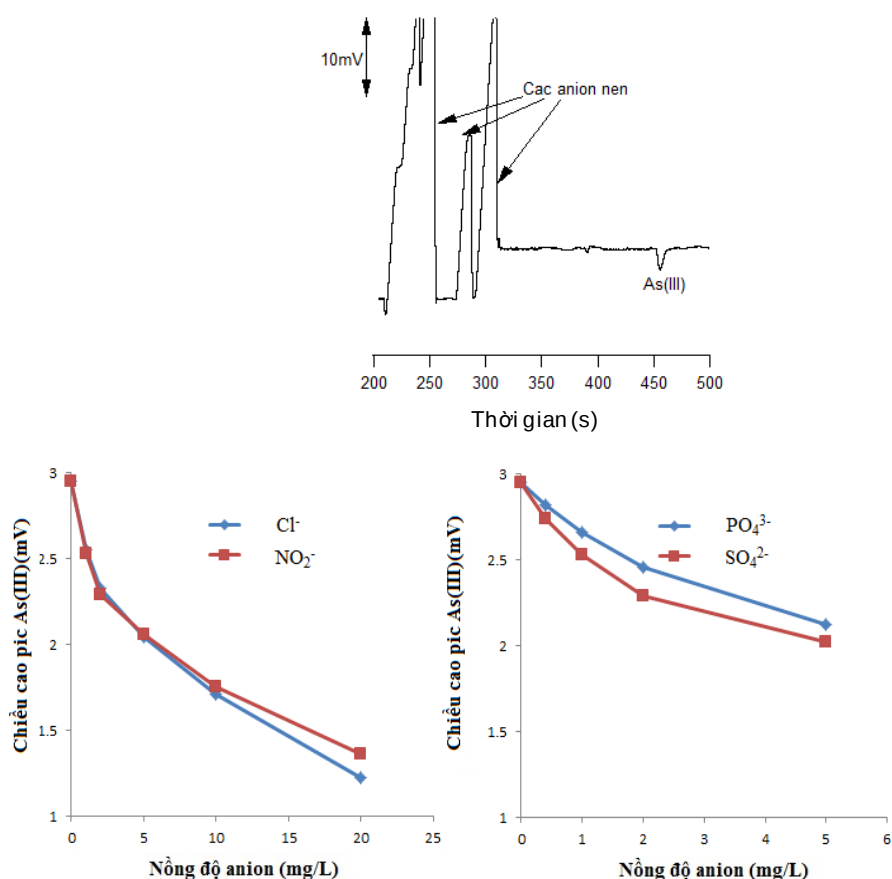
hưởng của các anion được khảo sát dựa trên các kết quả thu được từ những nghiên cứu đã công bố về thành phần thông thường của nước ngầm [1, 2, 3, 4], cụ thể Cl^- và NO_2^- ở các nồng độ: 1, 2, 5, 10 và 20 mg/L, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ở các nồng độ 0,5, 1, 2 và 5 mg/L, bicacbonat ở các nồng độ 100, 200, 500 và 1000 mg/L, Fe(II) ở các nồng độ 1,2,5 và 10 mg/L.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của các anion Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}

Tín hiệu của các anion nền thường xuất hiện trong khoảng từ 150 đến 250s và là

pic dương, trong khi, As(III) cho pic âm ở 460s (hình 1); do đó, về cơ bản, các anion nền này không ảnh hưởng đến sự xuất hiện của pic As(III) trên điện di đồ. Tuy nhiên, do các anion này có kích thước bé và điện tích lớn nên khi áp dụng phương pháp bơm mẫu bằng điện động học, chúng sẽ cạnh tranh vào mao quản trước, làm hạn chế lượng anion H_2AsO_3^- bơm vào mao quản và do đó làm cho tín hiệu pic As(III) bị giảm chiều cao so với khi không có anion ảnh hưởng trong mẫu.



Hình 1. Ảnh hưởng của các anion nền cơ bản đến chiều cao tín hiệu pic As(III) 100 $\mu\text{g/L}$. Điều kiện tách điện di: đệm 12mM MES/21mM Arg/30 μM CTAB, bơm mẫu bằng điện 60s với thế bơm -6Kv, thế tách -15kV

Hình 1 trình bày sự thay đổi điện tích tín hiệu As (III) khi có sự hiện diện của từng ion Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} trong nước với các nồng độ khác nhau. Từ số liệu thực nghiệm có thể tính được đối với mỗi ion Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , khi hàm lượng của chúng trong mẫu lớn hơn 5mg/L thì điện tích và chiều cao pic As(III) bị sai khác hơn 30% so với khi trong mẫu không có các anion nền. Để khắc phục ảnh hưởng của các anion nền đến việc xác định nồng độ của As(III) trong mẫu thật, chúng tôi đề nghị hai giải pháp sau: (1) Áp dụng phương pháp thêm chuẩn để loại ảnh hưởng của nền mẫu; (2) Đối với những mẫu không phát hiện được As(III) nhưng hàm lượng anion trong mẫu rất cao hoặc mẫu As(III) có nồng độ vượt quá khoảng tuyến tính thì phải pha loãng mẫu.

3.2. Ảnh hưởng của bicacbonat

Cũng như các anion khác, sự xuất hiện của bicacbonat trong mẫu với nồng độ lớn sẽ làm giảm tín hiệu pic As(III); hơn thế nữa, khi nồng độ của bicacbonat vượt quá 50mg/L, pic As(III) 100 $\mu\text{g/L}$ gần như không thể quan sát được nữa. Thông thường, để loại trừ bicacbonat

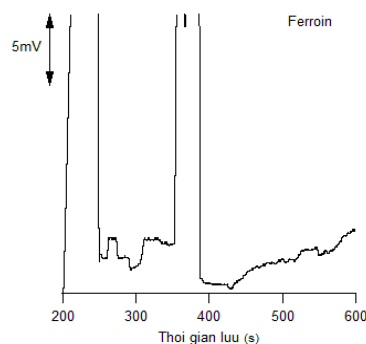
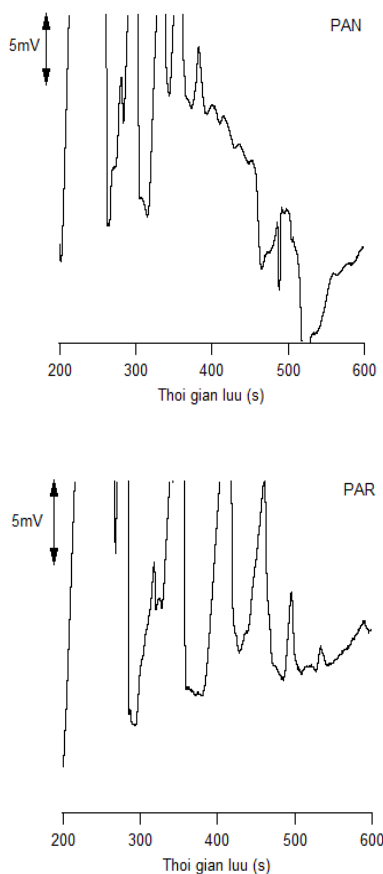
trong nước người ta thường điều chỉnh pH của mẫu xuống nhỏ hơn 4 bằng cách cho một lượng nhỏ axit vô cơ vào mẫu nước, khi đó bicacbonat trong nước sẽ bị loại bỏ dưới dạng CO_2 . Tuy nhiên, như đã trình bày ở mục 3.1, các gốc anion khác như Cl^- , SO_4^{2-} ,... đều ảnh hưởng lớn đến tín hiệu As(III), do đó không thể áp dụng phương pháp axit hóa mẫu để loại trừ bicacbonat. Trong trường hợp này, chúng tôi sử dụng nhựa trao đổi cation gốc axit mạnh với ion trao đổi là H^+ như một tác nhân làm giảm pH của mẫu và loại bicacbonat nhưng không đưa thêm gốc anion khác vào mẫu. Để nghiên cứu hiệu quả của phương pháp này, chúng tôi tiến hành phân tích các mẫu As(III) 100 $\mu\text{g/L}$ có pha thêm vào một lượng HCO_3^- với nồng độ từ 100 đến 1000mg/L; sau đó tiến hành rửa mẫu qua cột nhựa trao đổi cation gốc axit mạnh (3mL nhựa) cuối cùng, cho khí N_2 sục qua mẫu để loại CO_2 . Các kết quả về chiều cao tín hiệu As (III) và nhiễu nền thu được trình bày bảng.

Bảng 1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của quá trình loại bicacbonat bằng nhựa trao đổi cation đến tín hiệu của As(III) 100 $\mu\text{g/L}$

Nồng độ HCO_3^- (mg/L)	Chiều cao pic HCO_3^- (mV)	Chiều cao pic As(III) (mV)	Tín hiệu nhiễu đường nền (mV)
0	40,33 $\pm$ 0,21	2,94 $\pm$ 0,07	0,13
100	39,75 $\pm$ 0,31	2,91 $\pm$ 0,06	0,10
200	40,04 $\pm$ 0,36	2,96 $\pm$ 0,11	0,14
500	40,02 $\pm$ 0,26	2,93 $\pm$ 0,10	0,15
1000	39,71 $\pm$ 0,30	2,93 $\pm$ 0,04	0,15

3.3. Ảnh hưởng của Fe(II)

Để khắc phục ảnh hưởng của sắt có thể sử dụng phương pháp loại bỏ sắt dưới dạng kết tủa hay dùng các thuốc thử để tạo phức với sắt. Việc tạo kết tủa là không phù hợp với yêu cầu phân tích, do đó, chúng tôi đã tiến hành khảo sát và lựa chọn thuốc thử để tạo phức với Fe(II). Yêu cầu để lựa chọn các chất tạo phức là các phức chất tạo thành phải bền trong khoảng pH từ 6 – 10. Dựa vào tài liệu tham khảo [5] các thuốc thử sau: 4-(pyridyl-Z-azo)-rezoexin (P.A.R), 1-(2-pyridylazo) –2-naphthol (P.A.N), ferroin và 1,10 – phenantrolin (2mM) là phù hợp với yêu cầu đặt ra.



Hình 2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các chất tạo phức với sắt đến tín hiệu của As(III) 100µg/L

Kết quả khảo sát (hình 2) cho thấy chỉ khi sử dụng 1,10-phenantrolin mới có sự xuất hiện của pic As(III) trên sắc đồ, còn khi sử dụng các chất tạo phức khác lại có sự xuất hiện của nhiều pic lạ nên không thể xác định được tín hiệu của asen. Do đó, 1,10 – phenantrolin (1,7 mM) được lựa chọn làm chất tạo phức để loại ảnh hưởng của sắt trong quá trình phân tích As(III).

Trong nước ngầm, hàm lượng của sắt thường dao động trong khoảng từ 0 đến 20mg/L [2,4]. Các mẫu khảo sát là hỗn hợp của As(III) 100µg/L, muối $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ở các nồng độ khác nhau được pha trong dung dịch Arginine 2mM (pH = 9,6). Tuy nhiên, do có kèm theo gốc anion axetat ở nồng độ vài mg/L (lớn hơn rất nhiều so với nồng độ của As(III)) nên vẫn gây ảnh hưởng đến tín hiệu của As(III) (tương tự như các anion nền). Trong trường hợp này sẽ làm thêm mẫu so sánh là mẫu gồm As(III) 100µg/L cùng với lượng CH_3COO^- (CH_3COONa) tương đương với lượng CH_3COO^- ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$) như trong mẫu khảo sát.

Bảng 2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của Fe^{2+} đến tín hiệu As(III) 100 μ g/L

Nồng độ Fe^{2+} (mg/L)	Chiều cao pic As(III) (mV)	Tín hiệu nhiễu nền (mV)
0	2,95 $\pm$ 0,03	0,16
1	2,75 $\pm$ 0,01	0,15
2	2,43 $\pm$ 0,03	0,15
5	2,20 $\pm$ 0,01	0,13
Mẫu so sánh (~10mg/L CH_3COO^-)	2,18 $\pm$ 0,05	0,16
10	1,645 $\pm$ 0,04	0,14
Mẫu so sánh (~20mg/L CH_3COO^-)	1,623 $\pm$ 0,02	0,17

Các kết quả trong bảng 2 cho thấy dù tín hiệu của As(III) trong các mẫu có sắt có giảm nhưng nguyên nhân gây ra không phải do ảnh hưởng của sắt mà là do hàm lượng các gốc axit ta có trong mẫu quá lớn. Điều này cũng đã chứng minh việc sử dụng 1,10-phenantrolin đã loại bỏ được ảnh hưởng của Fe(II) trong quá trình phân tích As(III).

4. KẾT LUẬN

Để loại trừ ảnh hưởng của bicacbonat và sắt tới việc phân tích As (III) trong mẫu nước ngầm bằng phương pháp CE/C⁴D với kỹ thuật bơm mẫu điện động học trước khi phân tích cần có bước xử lý mẫu như sau: các mẫu nước ngầm được lấy trong điều kiện không có oxi và được lọc nhanh qua màng xenlulo axetat 0,45 μ m; mẫu nước sau khi lọc được thêm 1,10-Phenanthrolin để tạo phức với sắt; sau đó, mẫu nước sẽ được qua cột chứa nhựa trao đổi cation loại axit mạnh để loại bỏ thành phần bicacbonat. Để tránh sự oxi hóa As(III) thành As(V) phải tiến hành sục khí nitơ trong suốt quá trình xử lý mẫu. Cuối cùng, các mẫu này được cho vào lọ kín, chứa đầy mẫu và được bảo quản ở nhiệt độ 4°C cho đến khi phân tích.

Mẫu được phân tích theo phương pháp thêm chuẩn để hạn chế ảnh hưởng của các anion Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} trong nền mẫu. Đối với những mẫu không phát hiện được As(III) nhưng hàm lượng anion trong mẫu rất cao hoặc mẫu As(III) có nồng độ vượt quá khoảng tuyến tính thì phải pha loãng mẫu.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả trân trọng cảm ơn Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia (đề tài mã số 104.07-210.21) đã tài trợ cho nghiên cứu này. Các tác giả trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ của các đồng nghiệp thuộc Trung tâm CETASD trong quá trình thực hiện nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyen Minh Phuong, Yumei Kang, Katsutoshi Sakurai, Miyuki Sugihara, Chu Ngoc Kien, Nguyen Dinh Bang, Ha Minh Ngoc (2012), *Arsenic contamination in groundwater and its possible sources in Hanam, Vietnam*, Environmental monitoring and assessment, Vol. 184(7), pp. 4501-4515.

(xem tiếp tr.37)