

XÁC ĐỊNH THỦY NGÂN VÀ ASEN TRONG NƯỚC NGẦM BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KÍCH HOẠT NƠTRON

Đến Tòa soạn 21-10-2002

NGUYỄN VĂN SỨC¹, NGUYỄN VĂN HÙNG³, NGÔ QUANG HUY¹,
PHAN THANH TÙNG¹, TRỊNH THỊ BÍCH¹, HỒ THỊ BÍCH NGỌC²,
NGUYỄN THỊ NHƯ MAI²

¹Trung tâm Hạt nhân Thành phố Hồ Chí Minh

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Đà Lạt, Lâm Đồng

³Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt, Lâm Đồng

SUMMARY

The preconcentration method of mercury and arsenic in the ground water samples by co-precipitation with PbS was developed. In the range of HCl concentrations from 0.1 - 0.6M and 10 mg of Pb as a collector in the sulphite form after adding 2% thioacetamide solution, the traces of mercury and arsenic were quantitatively separated from a large volume water sample (200 ml). This method has been applied for determination of mercury and arsenic traces in the ground water samples collected in Ho Chi Minh City by neutron activation analysis. The method is simple, rapid and reliable.

I - MỞ ĐẦU

Khi xác định lượng vết thủy ngân (Hg) và asen (As) trong mẫu nước bằng phương pháp phân tích kích hoạt nơtron, quá trình làm giàu hai nguyên tố này từ một thể tích lớn của mẫu phân tích trước khi chiếu xạ trong lò phản ứng hạt nhân là hết sức cần thiết. Chủ yếu là vì các lý do sau đây: (i) hạn chế chiếu xạ mẫu lỏng vì bình chứa mẫu rất dễ bị nổ do áp suất trong bình tăng lên rất lớn trong quá trình chiếu xạ; (ii) thủy ngân là một nguyên tố dễ bay hơi thậm chí ở nhiệt độ phòng nên nguyên tố này thường bị mất do hiệu ứng nhiệt trong các kênh chiếu mẫu của lò phản ứng hạt nhân cho nên phải đưa lượng vết Hg về các hợp chất khó bay hơi trong điều kiện nhiệt độ của lò phản ứng; (iii) lý do cuối cùng và cũng hết sức quan trọng của quá trình tách và làm giàu trước khi chiếu xạ là để nâng cao độ nhạy và độ chọn lọc của phương pháp phân tích kích hoạt nơtron đối với hai

nguyên tố As và Hg trong mẫu nước. Phần lớn các công trình đã công bố về phương pháp tách và làm giàu Hg và As trong mẫu nước trước khi kích hoạt nơtron đều phải tiến hành một cách riêng biệt cho mỗi nguyên tố. Hg được làm giàu từ mẫu nước bằng phương pháp chiết với ditizon trong CCl_4 ở pH = 1 [1]. Tách và làm giàu Hg trong các mẫu môi trường bằng phương pháp chiết trao đổi ion Hg^{2+} với Pb $(\text{DDC})_2$ trong CHCl_3 [2]. Phân tách Hg từ mẫu kích hoạt bằng phương pháp chiết với hỗn hợp của dung dịch 10M H_2SO_4 - 0,025M KI trong CCl_4 với sự có mặt của EDTA [3]. Nguyên tố asen trong mẫu môi trường được tách và làm giàu trước khi kích hoạt nơtron bằng phương pháp đồng kết tủa As(V) với $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [1]. Chiết hợp chất chelat của As(III) với APDC trong CHCl_3 [4]. Kết tủa As dưới dạng kim loại [4].

Thioaxetamid (CH_3CSNH_2) là một tác nhân được sử dụng để kết tủa nhóm kim loại dưới

dạng sunfua. Dựa vào độ tan khác nhau trong môi trường kiềm hoặc axit có thể phân lập được một hoặc nhóm nguyên tố sau khi kết tủa sunfua với tác nhân này. Hơn nữa một số nguyên tố ở lượng lớn sau khi kết tủa sunfua có thể hấp phụ vết ion kim loại khác cũng có khả năng kết tủa sunfua trong cùng một điều kiện. Dựa vào những tính chất như đã nêu ở trên, chúng tôi đã nghiên cứu sử dụng sunfua chì như để làm giàu đồng thời lượng vết As và Hg với mục đích áp dụng để phân tích đồng thời Hg và As trong các mẫu nước ngầm ở tầng Q_{I-III} (tầng nước ngầm nông) tại Tp Hồ Chí Minh bằng phương pháp phân tích kích hoạt neutron.

II - THỰC NGHIỆM

1. Thu thập và chuẩn bị mẫu cho phân tích

Các mẫu nước ngầm ở tầng giếng khoan Q_{I-III} (tầng nước ngầm nông) tại một số khu vực của Tp Hồ Chí Minh được thu thập trong các bình polyetylen có thể tích 1 lít. Trước khi tiến hành phân tích, các mẫu nước được lọc qua giấy lọc CNF (cellulose nitrate filter) có kích thước lỗ 0,4 µm để loại bỏ các hạt keo. Axit hóa dung dịch mẫu bằng vài giọt axit HNO₃.

Tọa độ vị trí và độ sâu lấy mẫu nước ngầm trong một số khu vực của Tp Hồ Chí Minh được đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1: Tọa độ vị trí và độ sâu của các mẫu nước thu thập tại các khu vực khác nhau trong Tp Hồ Chí Minh

TT	Tên mẫu	Tọa độ vị trí lấy mẫu	Độ sâu lấy mẫu
1	DL01	703790E; 1195490N	(Q _{I-III}), 30 m
2	ĐL02	703464E; 1198144N	(Q _{I-III}), 24 m
3	TP49	700238E, 1195726N	(Q _{I-III}), 35 m
4	TP44	696054E; 119682N	(Q _{I-III}), 24 m
5	TP20	670091E; 1190791N	(Q _{I-III}), 30 m
6	TP26	674176E; 1189433N	(Q _{I-III}), 30 m
7	DL06	660362E; 1231588N	(Q _{I-III}), 22 m
8	ĐL07	661883E; 1230710N	(Q _{I-III}), 20 m
9	DLSF3	658798E; 1233581N	Nước sông Sài Gòn
10	TTD01	674804E; 1210387N	(Q _{I-III}), 30 m

Q_{I-III} - tầng nước ngầm

2. Nghiên cứu quá trình làm giàu Hg và As với PbS

Cho 1 ml dung dịch thioaxetamid 2% và 0,1 ml dung dịch vết đồng vị phóng xạ ²⁰³Hg và ⁷⁶As (hoạt độ phóng xạ trong 0,1 ml của ²⁰³Hg và ⁷⁶As bằng 2000 và 1500 xung/phút và có hàm lượng bằng 10 µg, 15 µg của hai nguyên tố tương ứng trong đó lượng As(V) bằng 10 µg và As(III) bằng 5 µg) vào 5 cốc thủy tinh dung tích 100 ml (mỗi cốc có 20 ml dung dịch chứa 10 mg Pb²⁺). Điều chỉnh nồng độ axit HCl trong mỗi cốc lần lượt theo thứ tự 0,1M, 0,4M,

0,6M, 0,8M và 1M. Đun các cốc trên bếp cách thủy. Khi thấy xuất hiện kết tủa màu đen (kết tủa của PbS), tiếp tục đun dung dịch cho đến sôi, để nguội dung dịch. Lọc kết tủa sunfua chì bằng giấy lọc polyvinylaxetat có kích thước lỗ 0,4 µm. Rửa kết tủa bằng dung dịch HCl có nồng độ tương ứng trong các cốc thí nghiệm, sau cùng rửa kết tủa bằng 50 ml nước cất. Sấy khô kết tủa dưới đèn hồng ngoại. Đo hoạt độ phóng xạ của đồng vị ²⁰³Hg và ⁷⁶As trong các mẫu tách trên detecto HPGe có độ phân giải 1,72 keV tại đỉnh 1332 keV của đồng vị phóng xạ ⁶⁰Co. Detecto được nối với phổ kế gamma của hãng

CANBERRA (USA). Hiệu suất tách Y của Hg và As được tính theo công thức sau:

$$Y (\%) = \frac{A_0 - A_s}{A_0} \times 100$$

với A_0 là hoạt độ phóng xạ ban đầu trong dung dịch thí nghiệm (trong 20 ml dung dịch ban đầu) của ^{203}Hg hoặc ^{76}As (số đếm/phút) và A_s là hoạt độ phóng xạ của ^{203}Hg và ^{76}As trong kết tủa sunfua chì (số đếm / phút).

3. Quy trình tách và làm giàu As và Hg trong các mẫu nước ngầm

Lấy 200 ml mẫu nước. Điều chỉnh dung dịch mẫu có nồng độ axit HCl bằng 0,5 - 0,6 M. Thêm 10 mg Pb^{2+} , 2 ml dung dịch thioaxetamid 0,5% trong nước cất. Đun dung dịch mẫu trên bếp cách thủy. Khi thấy xuất hiện kết tủa màu đen (PbS) tiếp tục đun dung dịch mẫu cho đến gần sôi. Lọc kết tủa sunfua Pb mang các kết tủa sunfua của As và Hg trên giấy lọc milipore polivinylaxetat có kích thước lỗ 0,4 μm , rửa kết tủa vài lần bằng dung dịch HCl 0,5 M sau đó bằng 50 ml nước cất. Sấy khô giấy lọc chứa kết tủa dưới đèn hồng ngoại. Mẫu chuẩn As và Hg cũng được chuẩn bị bằng cách thêm 5 μg Hg và 5 μg As (từ dung dịch chuẩn SPEC của Mỹ có nồng độ ban đầu 1 mg/ml) vào 200 ml nước cất trong cốc thủy tinh 500 ml. Các bước tiếp theo được tiến hành tương tự như trong mẫu phân tích. Mẫu chuẩn và mẫu phân tích được đóng gói cẩn thận trong túi polyetylen và chiếu xạ trong lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt trong thời gian 10 giờ với dòng neutron $2,5 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Sau khi để nguội mẫu (khoảng 48 giờ), đo phổ gamma của mẫu phân tích và mẫu chuẩn trên hệ phổ kế gamma nối với detecto HPGe. Hàm lượng As và Hg trong một lít mẫu phân tích được tính toán bằng phương pháp so sánh theo công thức dưới đây sau khi xác định diện tích thực của đỉnh 279 keV của đồng vị ^{203}Hg và 559 keV của ^{76}As trong mẫu phân tích và mẫu chuẩn:

$$m_x = \frac{A_s}{A_{ST}} \times \frac{m_{ST} \cdot e^{\lambda t_{ST}}}{e^{\lambda t_s}} \times \frac{1000}{V_{xd}}$$

với m_x là hàm lượng của Hg hoặc As trong một lít dung dịch mẫu (g), A_s là hoạt độ phóng xạ của đồng vị ^{203}Hg hoặc ^{76}As tại đỉnh 279 keV và

559 keV của hai nguyên tố Hg và As tương ứng trong mẫu phân tích (xung / 100 giây), A_{ST} là hoạt độ phóng xạ của đồng vị ^{203}Hg hoặc ^{76}As tại đỉnh 279 keV và 559 keV của hai nguyên tố Hg và As tương ứng trong mẫu chuẩn (xung / 100 giây), m_{ST} là hàm lượng mẫu chuẩn (g), λ là hằng số phân rã, t_{ST} là thời gian phân rã của mẫu chuẩn tính từ thời điểm kết thúc chiếu xạ cho đến thời điểm đo phóng xạ (giờ), t_s là thời gian phân rã của mẫu phân tích tính từ thời điểm kết thúc chiếu xạ cho đến thời điểm đo phóng xạ (giờ) và V_{xd} là thể tích mẫu phân tích được lấy để làm giàu As và Hg (200 ml).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các kết quả về sự phụ thuộc của hiệu suất tách hai nguyên tố Hg và As vào nồng độ axit HCl được đưa ra trong bảng 2. Theo các kết quả thu được, hiệu suất tách của Hg và As với 10 mg Pb^{2+} khi kết tủa sunfua bằng dung dịch 2% thioaxetamid đạt 99,5% ở khoảng nồng độ axit HCl từ 0,1 M đến 0,6 M và hiệu suất tách của As và Hg bị giảm ở nồng độ axit HCl bằng và lớn hơn 0,8 M - điều này có thể giải thích ở pH thấp PbS kết tủa không hoàn toàn và không kết tủa khi nồng độ axit lớn hơn 1 M. Trên thực tế, PbS kết tủa hoàn toàn với thioaxetamid ở môi trường trung tính hoặc môi trường axit và kiềm yếu, đồng thời sẽ hấp phụ nhiều nguyên tố trong đó có As(III), As(V) và Hg(II). Tuy nhiên phổ gamma của mẫu làm giàu sẽ rất phức tạp, có thời gian chết lớn do sự đóng góp phổ phóng xạ của nhiều đồng vị phóng xạ có mặt trong mẫu sau khi chiếu xạ và gây khó khăn cho việc định lượng diện tích thực của các đỉnh năng lượng 279 keV (^{203}Hg) và 559 keV (^{76}As). Để tăng thêm sự chọn lọc và loại bỏ phần lớn các nguyên tố không mong muốn, quá trình kết tủa PbS với thioaxetamid trong mẫu nước chứa As và Hg được lựa chọn ở nồng độ axit HCl bằng 0,5 - 0,6 M.

Hàm lượng của Hg và As trong các mẫu nước ngầm được đưa ra trong bảng 3, trong đó bao gồm các kết quả thu được sau khi cho thêm một lượng As và Hg vào mẫu nước cất (không có As và Hg) và mẫu phân tích với mục đích để kiểm tra độ chính xác của phương pháp phân tích.

Bảng 2: Hiệu suất tách Hg và As bằng phương pháp đông kết tủa với PbS sử dụng thioacetamid như là một tác nhân để kết tủa sunfua

Nồng độ axit HCl (M)	Hiệu suất tách Hg (Y, %)	Hiệu suất tách As(III) và As(V) (Y, %)
0,1	99,5	99,3
0,4	99,4	99,3
0,6	99,5	99,5
0,8	85,0	87,5
1,0	78,9	80,7

Bảng 3: Kết quả phân tích hàm lượng As và Hg trong các mẫu nước ngầm của Tp Hồ Chí Minh

Tên mẫu	Hàm lượng As ($\mu\text{g/l}$)	Hàm lượng Hg ($\mu\text{g/l}$)
ĐL01	21,9	0,16
ĐL02	3,27	0,26
TP49	0,19	0,54
TP44	0,22	0,02
TP20	0,59	0,32
TP26	0,25	0,05
ĐL06	0,08	0,37
ĐL07	0,01	0,02
ĐLSF3	0,19	0,20
TTD01	0,09	0,50
Mẫu nước cất (200 ml + 5 μg As + 1 μg Hg)	4,98	1,02
Mẫu nước cất (200 ml + 10 μg As + 5 μg Hg)	9,98	4,97
Mẫu nước ngầm TP26 (200 ml + 5 μg As và 2 μg Hg)	5,27	2,24
Mẫu nước ngầm TTD01 (200 ml + 10 μg As và 5 μg Hg)	10,10	5,09

Hàm lượng Hg và As trong tất cả các mẫu nước ngầm ở tầng Q_{II-III} ở các khu vực nghiên cứu đều thấp hơn giá trị cho phép. Tuy nhiên có thể quan sát được sự bất bình thường về hàm lượng As trong mẫu ĐL01 (As = 21,9 $\mu\text{g/l}$), mẫu ĐL02 (As = 3,27 $\mu\text{g/l}$) và mẫu TP20 (As = 0,59 $\mu\text{g/l}$). Các mẫu có hàm lượng As bất bình

thường này đều là các mẫu lấy ở các giếng nước khoan bị nhiễm phèn. Những kết quả ban đầu thu được về hàm lượng As trong nước ngầm có thể mở ra một hướng nghiên cứu về mối liên hệ giữa sự tồn tại lượng vết As trong các nguồn nước ngầm bị nhiễm phèn ở các khu vực tại Tp Hồ Chí Minh.

IV - KẾT LUẬN

Phương pháp tách và làm giàu đồng thời hai nguyên tố Hg và As trong mẫu nước bằng đồng kết tủa với chì sunfua cho phân tích kích hoạt neutron đã khắc phục được những khó khăn lâu nay các nhà phân tích thường gặp phải là tiêu tốn nhiều thời gian và hóa chất để tách và làm giàu riêng biệt hai nguyên tố này. Quy trình tách và làm giàu đơn giản và có thể áp dụng cho hầu hết các đối tượng môi trường và sinh học với độ tin cậy cao của kết quả phân tích. Kết quả nghiên cứu đang được áp dụng để nghiên cứu và đánh giá một cách có hệ thống về sự ô nhiễm arsen

trong nước ngầm của Tp Hồ Chí Minh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyen Van Suc. J. of Radioanal. Nucl. Chem., Letters, Vol. 213, P. 65 - 70 (1996).
2. J. M. Lo, J. C. Wei, M. H. Yang, S. J. Yeh. J. of Radioanal. Chem., Vol. 72, No. 1 - 2, P. 571 - 585 (1982).
3. A. P. Grimani et al.. J. of Radioanal. Chem., Vol. 72, No. 1 - 2, P. 587 - 595 (1982).
4. G. M. Comparetto, G. D. Knias. J. of Radioanal. Chem., Vol. 72, No. 1 - 2, P. 479 - 487 (1982).