

PHÂN TÍCH SELENIUM TRONG NƯỚC THẢI VÀ NƯỚC NGẦM BẰNG QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ

Nguyễn Văn Định**, Dương Ái Phương*, Ngô Thanh Hà**, Nguyễn Văn Đến*

* Trường ĐH Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HCM

** Trung tâm Phân tích-Liên đoàn Bản đồ Địa chất Miền Nam

(Bài nhận ngày 09 tháng 06 năm 2003)

TÓM TẮT: Nghiên cứu chế độ đo nguyên tố selenium trong mẫu nước bằng cách tạo hydride dễ bay hơi trên thiết bị HVG-1. Nguyên tử hóa bằng ngọn lửa và đo Se trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử. Tối ưu hóa các thông số đo đạc để đạt được giới hạn phát hiện cỡ 2ppb Se trong nước. Áp dụng quy trình này để phân tích phát hiện Se trong nước thải và nước ngầm ở một số vị trí nhạy cảm ở thành phố Hồ Chí Minh và đánh giá mức độ ô nhiễm gây nên bởi nguyên tố này.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay vấn đề môi trường mà đặc biệt là môi trường nước đang rất được quan tâm, trong đó chỉ tiêu các kim loại nặng cần phải được nghiên cứu kỹ. Các nguyên tố kim loại độc hại này phải được phát hiện từ những hàm lượng cực bé để có hướng xử lý ô nhiễm hoặc đề phòng ô nhiễm một cách hữu hiệu. Trong dãy các kim loại nặng, Se thường bị bỏ qua do hàm lượng của các nguyên tố này trong nước thường rất nhỏ, đòi hỏi phải có các phương pháp phân tích có độ nhạy cao mới phát hiện được.

Để đạt được giới hạn phát hiện đáp ứng được yêu cầu của nghiên cứu môi trường về nguyên tố Se, cũng như có được kết quả phân tích chính xác và tin cậy, cần phải khảo sát tối ưu hóa các thông số trong phương pháp phân tích Se với thiết bị chuyên dùng là máy hấp thụ nguyên tử AA 6501S và thiết bị tạo hydride HVG-1. Bài báo cũng giới thiệu một số kết quả áp dụng quy trình phân tích được khảo sát để nghiên cứu sơ bộ Se ở một số điểm nước thải trên địa bàn thành phố Hồ Chí Minh và nước ngầm ở trạm quan trắc của Sở Khoa học-Công nghệ-Môi trường T.P Hồ Chí Minh. Qua đó có thể đưa ra các nhận định sơ bộ về tình trạng Se trong môi trường nước của thành phố.

2. ĐỐI TƯỢNG PHÂN TÍCH: NGUYÊN TỐ Se

a. Selen thuộc nhóm các nguyên tố phân tán. Đa phần chúng không tạo thành các mỏ riêng biệt mà thường có lẫn trong quặng của các nguyên tố kim loại khác dưới dạng tạp chất. Do tính chất gần giống với lưu huỳnh nên selen thường có lẫn trong các loại quặng có chứa sunfua. Tỷ lệ S:Se trong các mỏ thường biến động từ 400:1 đến 250000:1. Trong nước biển tỉ lệ này vào khoảng 232:1. Theo một số tài liệu thì hàm lượng clark của selen là $5.10^{-6}\%$. Selen tồn tại trong vỏ trái đất ở cả dạng tự sinh và các khoáng vật độc lập, chúng thường bị lẫn vào các khoáng vật sunfua. Đến nay người ta đã biết khoảng 40 loại khoáng vật riêng của selen, trong đó tiêu biểu nhất là: nguyên tố tự sinh, oxit selenia, selenit, selenat ... Khác với lưu huỳnh, có thể tạo thành khoáng vật với trên 40 nguyên tố hoá học, selen chỉ hoá hợp với một số ít các nguyên tố có số thứ tự cao trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học như: Pb, Hg, Bi, Ag, Cu, Co, Fe, Tl, Ni,... Các khoáng vật đặc trưng gồm có: naumanit (Ag_2Se), agvilarit ($Ag[Se, S]$), becselianit (Cu_2Fe), klauxtalit ($PbSe$), timanit ($MgSe$), ferroselit ($FeSe_2$), chancomenit ($Cu[SeO_3].2H_2O$), ahlfeldit ($Ni[SeO_4].6H_2O$)... Sau

lưu huỳnh thì đồng là nguyên tố đứng hàng thứ hai có quan hệ gần gũi với selen. Người ta cũng rất chú ý tới tập hợp địa hoá selen-uran-đồng-coban.

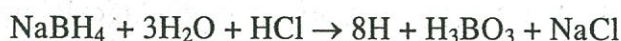
b. Trong nước tự nhiên Se có hàm lượng nhỏ, chỉ khi nước bị ô nhiễm bởi các nguồn nước thải công nghiệp thì mới có hàm lượng cao hơn. Ở dạng siêu vi lượng Se là nguyên tố cần thiết cho sự sống nhưng khi vượt giới hạn nó là nguyên tố gây độc hại. Nó sẽ gây các chứng bệnh về phổi, rối loạn tiêu hoá, thần kinh và bệnh ngoài da. Se hoà tan dưới dạng muối vô cơ và thường tồn tại ở dạng selenat (SeVI), ion selenit (Se IV). Một số hợp chất của Se dễ bay hơi như dimetyl selenid và dimetyl diselenid.

Trong nước thiên nhiên hàm lượng Se khoảng 10ppb. Đặc biệt có những con sông, giếng sâu hàm lượng lên đến 100-200ppb. Hải sản chứa khoảng 0,30-0,55mg/l. Theo tiêu chuẩn Việt Nam, OMS, Mỹ, Pháp hàm lượng giới hạn cho phép Se có trong nước ngầm là 10ppb. Nước dùng trong nông nghiệp hàm lượng không được quá 0.5ppm.

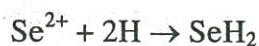
3. NGUYÊN LÝ CỦA PHƯƠNG PHÁP

Một số nguyên tố như As, Bi, Hg, Sb, Se, Te khi phản ứng với hydorzen dư trong nước sẽ tạo thành dạng hydride dễ bay hơi. Cho hơi hydride kim loại vào buồng nguyên tử hoá và dùng nhiệt (ngọn lửa) để nguyên tử hoá. Kỹ thuật tạo hydride dựa trên phương pháp: dung dịch có chứa As, Bi, Sb, Se, Te sẽ tạo ra hydride kim loại dễ bay hơi nhờ tác dụng với chất thử mạnh NaBH_4 dưới môi trường axit, ở đây là HCl. Phản ứng diễn ra như sau:

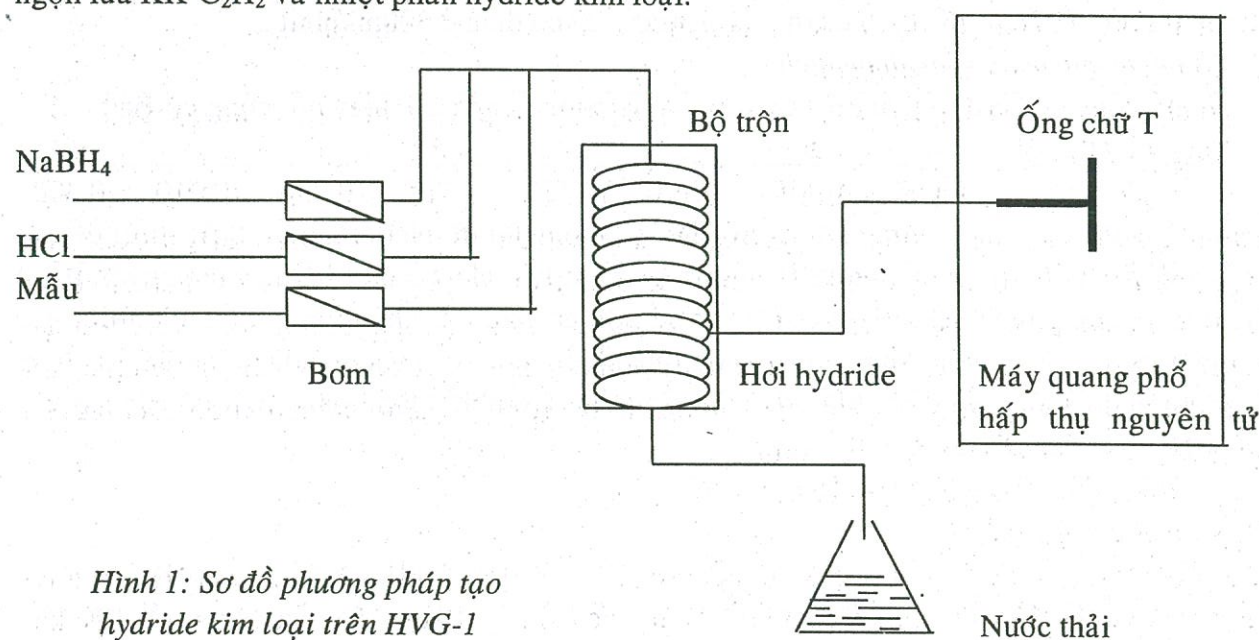
Trước tiên:



Sau đó:



Trong thực nghiệm dung dịch mẫu, HCl, NaBH_4 được bơm vào buồng manifold bằng bơm nhu động. Hỗn hợp được trộn lẫn ở buồng và được dẫn đến cuộn phản ứng (reaction coil) để tạo hydride. Hỗn hợp sau phản ứng gồm hydride kim loại SeH_2 , khí hydro, hơi nước và cặn của các chất phản ứng được khí mang argon dẫn vào buồng tách chiết khí/ chất lỏng ở buồng tách, pha khí được tách ra khỏi chất lỏng và lại được khí mang dẫn vào buồng nguyên tử hoá, phân nước sẽ bị thải ra theo ống thải. Ống hấp thụ được nung nóng bằng ngọn lửa KK- C_2H_2 và nhiệt phân hydride kim loại.



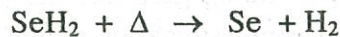
Hình 1: Sơ đồ phương pháp tạo hydride kim loại trên HVG-1

4. CÁC KHẢO SÁT VỀ ĐIỀU KIỆN ĐO Se

Căn cứ vào các tài liệu đã công bố kết hợp với các kết quả thí nghiệm thăm dò, dung dịch dùng để khảo sát thí nghiệm điều kiện tối ưu cho phân tích Se được chọn là 20ppb. Để tạo hợp chất hydride, chọn điều kiện nồng độ NaBH₄ là 0.5% pha trong NaOH 0.1N, tốc độ dẫn NaBH₄ là 2.5ml/phút và tốc độ dẫn mẫu là 7.0ml/phút. Các điều kiện đo phổ hấp thụ nguyên tử của Se được tiến hành nghiên cứu trên máy HTNT AA 6501S và thiết bị tạo hydride HVG-1. Khảo sát bước sóng phân tích, khe sáng, cường độ đèn catod rỗng, hấp thụ nền và hiệu chỉnh nền, chiều cao đầu đốt, ghi nhận thông số tối ưu.

a. Lưu lượng C₂H₂

Hỗn hợp KK-C₂H₂ với nhiệt độ khoảng 2600°C sẽ nhiệt phân SeH₂ thành các nguyên tử Se tự do theo sơ đồ:



Khảo sát thực nghiệm lưu lượng C₂H₂

Lưu lượng C ₂ H ₂ (l/p)	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
Δbs	0.290	0.280	0.260	0.230	0.220	0.210

Lưu lượng C₂H₂ được chọn từ 0.6 → 0.8 lít/phút.

b. Tốc độ hút mẫu

Dung dịch mẫu, HCl 4N, và dung dịch NaBH₄ được đưa vào bộ trộn nhờ bơm nhu động. Tốc độ quay của motor và áp lực đặt vào các dây dẫn quyết định tốc độ hút dung dịch trên từng dây. Khảo sát tốc độ quay của motor chọn thông số tối ưu, cố định thông số này, khảo sát tốc độ hút dung dịch NaBH₄ và HCl bằng ốc điều chỉnh. Đo mức hút mẫu bằng thời gian bấm giây (mẫu được chứa trong ống đong có chia độ)

Tốc độ hút NaBH ₄ và HCl (ml/phút)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Δbs	0.150	0.270	0.238	0.289	0.278

Tốc độ hút NaBH₄ và HCl được chọn là 2.5 → 3.0 ml/phút.

Tốc độ của luồng khí argon: Độ hấp thụ còn phụ thuộc vào tốc độ dẫn của luồng khí argon. Trên thiết bị HVG-1, tốc độ dẫn khí argon được đặt cố định ở 300ml/phút.

c. Nồng độ của acid trong dung dịch

Cố định nồng độ NaBH₄ là 0.5%, khảo sát độ hấp thụ bằng cách thay đổi nồng độ HCl

Nồng độ HCl (N)	1	2	3	4	5	6	7	8
Δbs	0.094	0.110	0.120	0.180	0.208	0.290	0.310	0.300

Khi nồng độ acid thấp, lượng khí hydro sinh ra không đủ để phản ứng tạo SeH₂ triệt để. Từ nồng độ HCl 7N trở đi, số lượng H⁺ tạo ra để đảm bảo chuyển hết lượng các nguyên tố có mặt trong dung dịch thành hợp chất hydride nên độ hấp thụ không tăng nữa. Nếu tiếp tục tăng nồng độ HCl, lượng khí hydro sinh ra quá nhiều, tạo ra các bóng khí không liên tục làm cho phép đo không ổn định. Mặt khác lượng khí hydro nhiều làm loãng mật độ các nguyên tố phân tích, dẫn đến độ hấp thụ giảm.

Nồng độ HCl được chọn: HCl 6 – 7N.

d. Nồng độ của NaBH₄

Có nhiều chất khử có thể sử dụng để đưa Se (IV) về dạng SeH₂. Sử dụng NaBH₄ tỏ ra có hiệu quả về tốc độ khử và hiệu suất khử. Dung dịch khử NaBH₄ được điều chế mới trước khi sử dụng. Dung dịch NaBH₄ được pha trong NaOH 0.1N.

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NaBH_4 vào độ hấp thụ cho ta:

Nồng độ NaBH_4 (%)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8
Δabs	0.040	0.187	0.300	0.302	0.301	0.280	0.192

Độ hấp thụ ổn định và đạt cực đại khi nồng độ NaBH_4 từ 0.4 \rightarrow 0.5%. Ở các giá trị nồng độ NaBH_4 thấp, phản ứng không triệt để, lượng hydride Se được tạo ra ít. Ở nồng độ NaBH_4 cao từ 0.6 trở lên lượng dư hydro sinh ra nhiều đi theo đường ống làm mật độ nguyên tử Se giảm, đồng thời tạo sự không ổn định trong ống thạch anh chữ T do các bóng khí tạo ra.

Nồng độ NaBH_4 được chọn 0.3 – 0.5%.

e. Khử Se (VI) và Se (IV)

Những biện pháp xử lý mẫu trước khi đo phổ hấp thụ được nhiều tác giả nghiên cứu. Các tài liệu đều khẳng định: khi đo phổ hấp thụ có thể thu được những độ nhạy rất khác nhau tùy thuộc vào trạng thái hoá trị của các nguyên tố cần phân tích. Do vậy cần phải đưa Se (VI) và Se (IV) để khả năng tạo hợp chất hydride tốt hơn. Khảo sát thực nghiệm điều kiện để khử Se (VI) và Se (IV) được thực hiện như sau:

Dùng dung dịch tiêu chuẩn Se(VI) có nồng độ 1ppm vào các cốc có dung tích 100 ml. Thêm vào mỗi cốc 10ml HClO_4 70%, đun nhẹ đến gần khô, thêm 25ml HCl có nồng độ từ 1N, 2N, 3N, 4N, 5N, 6N, 7N, 8N vào từng cốc tương ứng. Đặt lên bếp cách thủy đun 40 phút. Lấy xuống để nguội, chuyển sang bình định mức dung tích 50ml, thêm các lượng HCl và nước cất đến vạch sao cho nồng độ acid HCl sau cùng đều đạt 6N. Lắc đều và đo độ hấp thụ của Se

Nồng độ HCl (N)	1	2	3	4	5	6	7	8
Δabs	0.116	0.210	0.246	0.292	0.310	0.310	0.307	0.301

Phản ứng khử xảy ra hoàn toàn khi nồng độ HCl là 5 – 6N

Trong giai đoạn đặt lên bếp cách thủy, khảo sát thời gian khử theo thực nghiệm sau:

Thời gian (phút)	10	20	30	40	50	60
Δabs	0.185	0.290	0.305	0.308	0.310	0.312

Thời gian khử được chọn 30-40 phút.

f. Ảnh hưởng của các nguyên tố cản trở trong dung dịch phân tích

Như đã biết, sau S thì Cu và Fe là 2 nguyên tố thường đi với Se. Cu và Fe cũng là các nguyên tố kim loại trong danh mục được khảo sát trong nước. Khảo sát thực nghiệm dung dịch Se 20ppb trong các nồng độ Cu khác nhau cho kết quả

Nồng độ Cu trong dd (ppm)	0	10	20	50	100	200
Δabs	0.310	0.305	0.280	0.264	0.198	0.079

Từ kết quả khảo sát, ta thấy rằng khi Cu có nồng độ từ 10ppm trong dung dịch đã gây suy giảm độ hấp thụ của Se. Nồng độ Cu càng cao độ suy giảm càng mạnh và gây cản trở trong phép xác định Se.

Khảo sát tương tự để tìm sự ảnh hưởng của Fe lên phép đo Se :

Nồng độ Fe trong dd (ppm)	0	10	20	50	100	200
Δabs	0.308	0.305	0.306	0.304	0.300	0.284

Độ hấp thụ bắt đầu giảm khi nồng độ Fe trong dung dịch từ 200 ppm trở lên.

g. Loại trừ ảnh hưởng của Cu, Fe

Có thể loại trừ ảnh hưởng của Cu, Fe bằng phương pháp kết tủa hydroxid. Selenat natri có thể tan tốt trong môi trường kiềm mạnh, còn các nguyên tố cản Cu, Fe đều bị kết tủa hydroxit, lợi dụng tính chất này để tách Fe, Cu ra khỏi mẫu phân tích Se.

Có thể sử dụng phương pháp cộng kết với $LaCl_2$ để tách và làm giàu Se.

h. Kiểm tra độ bền của dung dịch

Độ bền của dung dịch được kiểm tra bằng cách đo dung dịch trong 1 tuần lễ. Kết quả nồng độ Se tìm được không suy giảm rõ rệt.

Thời gian	Sau 1 ngày	Sau 2 ngày	Sau 3 ngày	Sau 4 ngày	Sau 5 ngày	Sau 6 ngày	Sau 7 ngày
Nồng độ Se (ppb)	20.1	19.8	20.0	19.4	19.5	19.7	19.6

Dung dịch Se khá bền, có thể thực hiện phân tích mẫu trong vòng 1 tuần lễ sau khi lấy mẫu

5. PHÂN TÍCH Se TRONG NƯỚC THẢI VÀ NƯỚC NGẦM

a. Vị trí lấy mẫu

Các mẫu nước thải được lấy ở các kênh thoát chính trong nội thành. Vị trí các điểm lấy mẫu trên hệ thống kênh mương tiêu thoát của thành phố được trình bày trong bảng kết quả phân tích mẫu nước thải. Dự án Quản lý Môi trường TP Hồ Chí Minh VIE/96/023 đã giúp lấy các mẫu nước ngầm ở các trạm giám sát để khảo sát.

b. Kết quả phân tích

Sử dụng quy trình phân tích với các thông số máy đã khảo sát ở phần trên để phân tích Se theo phương pháp tạo hydride. Kết quả được ghi lại như sau:

* Các mẫu nước thải:

Stt	Mẫu	Vị trí	Kênh	Se (ppb)
1	C 1	Lê văn Sỹ	Nhiều Lộc - Thị Nghè	5
2	C 2	Điện Biên Phủ	Nhiều Lộc - Thị Nghè	6
3	C 3	An Lộc	Tham Lương- Bến Cát-Vàm Thuật	9
4	C 4	Tham Lương	Tham Lương- Bến Cát-Vàm Thuật	10
5	C 5	Hoà Bình	Tân Hoà - Lò Gốm	9
6	C 6	Ông Buồng	Tân Hoà - Lò Gốm	10
7	C 7	Rạch Ngựa	Tàu Hủ -Bến Nghé	10
8	C 8	Phú Định	Đôi -Tẻ	16
9	C 9	Chà Và	Đôi - Tẻ	7
10	C 10	Nhị Thiên Đường	Tàu Hủ -Bến Nghé	5

* Các mẫu nước ngầm:

Stt	Mẫu	Độ sâu (m)	Se (ppb)	Stt	Mẫu	Độ sâu (m)	Se (ppb)
1	GMS 1 A	13	2	14	GMS 6 A	19	<2
2	B	23	2	15	B	27	<2
3	C	39	<2	16	C	42	<2
4	GMS 2 A	25	<2	17	GMS 7 A	40	<2
5	B	32	<2	18	GMS 8 A	17	<2

6	C	40	<2	19	B	27	<2
7	GMS 3 A	12	2	20	C	41	<2
8	B	70	<2	21	GMS 9 A	40	<2
9	GMS 4 A	41	<2	22	B	145	<2
10	B	54	<2	23	GMS10 A	45	<2
11	GMS 5 A	16	3	24	B	119	<2
12	B	31	2	25	GMS 11A	169	<2
13	C	43	<2	26	B	206	<2

c. Nhận xét về các kết quả đo

- Các số liệu đo đặc hàm lượng Se trên máy khá ổn định. Đường chuẩn tuyến tính từ 0-50 ppb, thích hợp cho phép xác định Se trong nước thải và nước ngầm. Giới hạn phát hiện theo đo đặc thực tế là 2ppb.

- Các kết quả cho trên bảng được đo lặp 3 lần với coefficient variation là 10%. Sai số toàn phương trung bình tương đối của một mẫu đo dao động từ 18 đến 25%. Sai số toàn phương trung bình của toàn bộ 36 mẫu đo là 20%. Độ không đảm bảo của phép phân tích cũng được tính toán.

- Có thể sử dụng phương pháp phân tích này để phân tích các đối tượng khác như mẫu thực phẩm, mẫu đất đá ... sau khi xử lý mẫu thích hợp.

- Trong nước thải ở cả 10 điểm lấy mẫu đều có Se xuất hiện. Hàm lượng trung bình của Se trong nước thải ở các kênh rạch T.P Hồ Chí Minh là 8.7ppb còn nhỏ hơn tiêu chuẩn cho phép của nước mặt và nước thải.

- Hàm lượng Se cao nhất là ở đoạn kênh Đồi-Tẻ, mẫu có hàm lượng 16ppb. Khu vực này có nhiều cơ sở nấu kim loại và gia công chế biến. Kết quả Se ở khu vực này khá phù hợp với thực tế. Các kim loại nặng khác (Cu, Pb, Zn, Fe) cũng có hàm lượng cao hơn so với ở những khu vực khác.

- Hàm lượng Se ở khu vực kênh Tham Lương, Hòa Bình, Ong Buông, Rạch Ngựa cũng khá cao dù chưa vượt tiêu chuẩn cho phép. Một số nhà máy chế biến kim loại hoặc có liên quan đến lưu huỳnh đổ nước thải ra kênh có thể là nguồn gây ô nhiễm Se.

- Toàn bộ 26 mẫu nước ngầm ở các giếng khoan đều có hàm lượng Se rất bé, ngay ngưỡng của phương pháp phân tích (2ppb), thấp hơn nhiều so với tiêu chuẩn cho phép. Hàm lượng Se trong nước ngầm ở các giếng là bình thường. Khả năng ô nhiễm Se ở các tầng nước ngầm Pleistocen và Pliocen là không có.

6. KẾT LUẬN

Đề tài này góp phần ứng dụng kỹ thuật phân tích siêu vi lượng bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử cho nguyên tố Se bằng thiết bị chuyên dùng. Các khảo sát cơ bản về điều kiện tối ưu để thực hiện phép đo giúp đạt được mục tiêu đưa độ phát hiện xuống tới dưới mức ngưỡng cho phép của tiêu chuẩn nhiều lần. Đặc biệt các khảo sát về nồng độ acid trong dung dịch, nồng độ chất khử, ảnh hưởng của các nguyên tố cản trở được thực hiện khá tỉ mỉ và chính các điều kiện này đóng vai trò quan trọng trong việc hoàn chỉnh phương pháp đo đặc. Quy trình phân tích được kiểm chứng qua việc áp dụng phân tích hàm lượng Se trong nước thải và các giếng ngầm trong phạm vi thành phố Hồ Chí Minh.

DETERMINATION OF SELENIUM IN WASTE WATER AND SURROUNDING RESIDENT WATER WELLS IN HCM CITY

Nguyen Van Dinh, Duong Ai Phuong, Ngo Thanh Ha, Nguyen Van Den

ABSTRACT: Parameters for analysing selenium in water by applying atomic absorption spectrophotometry method, especially with the help of hydride vapor generator HVG-1 are optimized. The detection limit achieved by this method is approximately 2ppb, lower than the maximum allowable concentration of selenium pollutant. Applying this suggested method to analyse selenium concentration in waste water and resident water wells in some sensitive places in Ho Chi Minh city.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ISO 9965 – 1993 Water quality – Determination of Selenium. 1993
2. Shimazu – Shimazu Application News 203. 1994
3. Diệp Ngọc Sương – Các phương pháp phân tích kim loại trong nước và nước thải 1998
4. Nguyễn Anh – Xây dựng quy trình phân tích các nguyên tố Hg, As, Sb, Se, Te bằng kỹ thuật hydrua hoá. 1999
5. Nhà Xuất Bản KHKT – Bảo vệ môi trường. 1996
6. AA Xaukov – Địa hoá (Hoàng Trọng Mai, Phan Văn An dịch). 1980
7. Liên đoàn bản đồ địa chất miền nam – Địa chất Tài nguyên Môi trường Nam Việt Nam. 2000
8. Đoàn Ngọc Toàn Mạng giám sát chất lượng nước dưới đất. 2001
9. Nguyễn Văn Định – Nghiên cứu phân tích Hg và As (luận văn Thạc sĩ). 1999
10. Dương Ai Phương, Nguyễn Văn Định – Phân tích Hg và As trong nước thải và nước ngầm bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử. 2000
11. Nguyễn Văn Lân – Tính độ không đảm bảo trong phân tích hoá học. 2001
12. Eurachem/Citac – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 2000