

ĐO NỒNG ĐỘ THỦY NGÂN VI LƯỢNG TRÊN THIẾT BỊ MVU-1A NỐI KẾT VỚI ỚNG CHỮ T VÀ MÁY HẤP THỤ NGUYÊN TỬ AA/6501S

Nguyễn Văn Định

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

Dương Ái Phương – Nguyễn Văn Đến

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

(Bài nhận ngày 21/02/2000)

TÓM TẮT : Bảo vệ môi trường là một trong những vấn đề cấp bách mà cả thế giới đang quan tâm. Người ta đang đặt trọng tâm vào việc nghiên cứu kỹ thuật đo các vết cực nhỏ các nguyên tố độc hại trong đó có thủy ngân. Các nhà kỹ thuật phân tích đã cho ra đời các thiết bị hiện đại chuyên dùng để phân tích Hg. Phương pháp hấp thụ lạnh sử dụng thiết bị hoá hơi nối kết với máy hấp thụ nguyên tử đang phát triển. Với phương pháp đo theo chế độ tuần hoàn, độ phát hiện có thể đạt 0,1ppb. Để có thể phát hiện các lượng độc tố Hg nhỏ hơn nữa, người ta có thể dùng phương pháp tạo amalgam. Trong phạm vi của bài viết này, chúng tôi sử dụng chế độ hút với một cải tiến : dùng ống chữ T thay cho ống hấp thụ truyền thống sử dụng trong chế độ tuần hoàn để có thể phát hiện được nồng độ Hg tới cỡ 0,01ppb.

I. GIỚI THIỆU PHƯƠNG PHÁP

I.1. ● Sử dụng phương pháp hấp thụ nguyên tử để đo độ hấp thụ của một vài mẫu chuẩn [1]

$$A = - \log \frac{I}{I_0} = klc$$

Trong đó : A : độ hấp thụ

I_0 : cường độ ban đầu của bức xạ

I : cường độ của bức xạ sau khi bị hấp thụ

k : hệ số hấp thụ

l : chiều dài hấp thụ

c : mật độ nguyên tử mà bức xạ đi qua

Trong cùng một điều kiện thí nghiệm có thể xem k, l là hằng số nên mối liên hệ giữa A và c là tuyến tính.

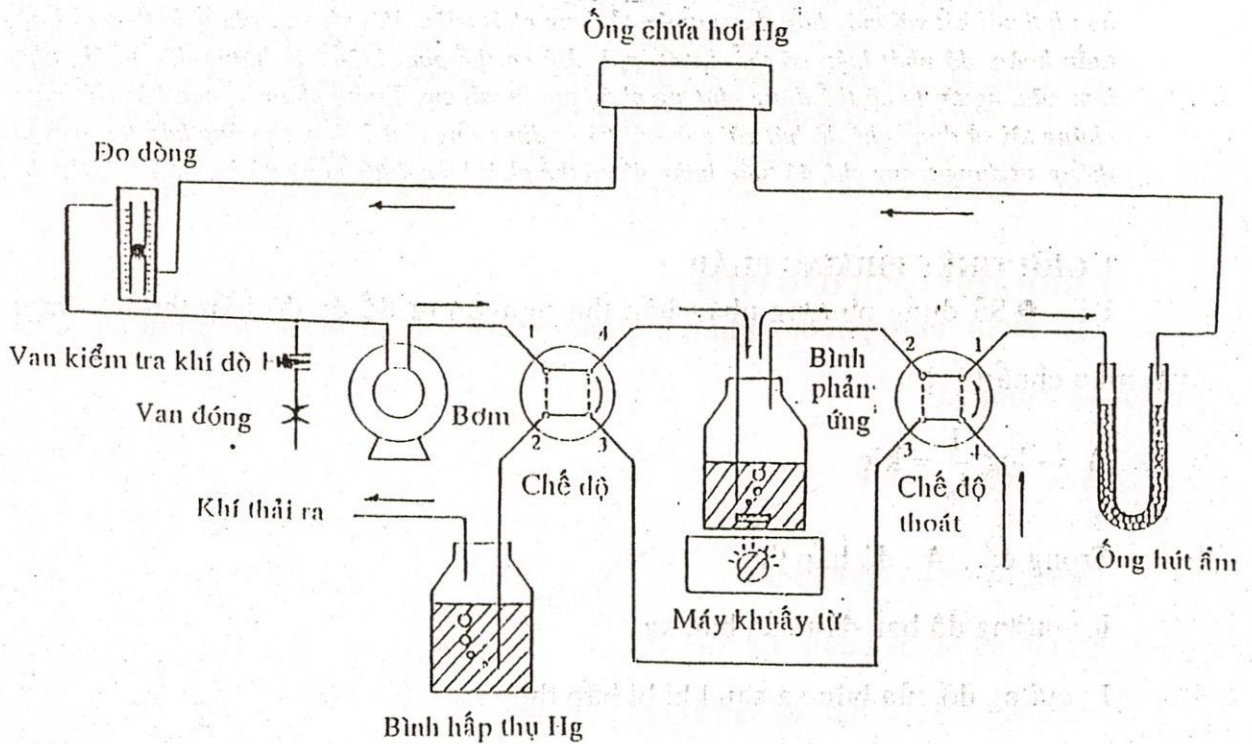
- Dụng đường chuẩn (calibration)
- Trong cùng điều kiện với việc đo mẫu chuẩn, đo độ hấp thụ của mẫu chưa biết. Dựa vào đường chuẩn suy ngược lại mật độ c.

I.2. Kỹ thuật tạo hơi nguyên tử Hg [2]

Thủy ngân là nguyên tố dễ bị khử về dạng kim loại và rất dễ bay hơi ngay cả ở nhiệt độ phòng. Hg trong dung dịch mẫu được khử về dạng kim loại nhờ chất khử SnCl_2 theo phản ứng : $\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^{\uparrow} + \text{Sn}^{4+}$.

Sau đó nhờ dòng khí đẩy đưa hơi Hg đến buồng đo trên máy hấp thụ nguyên tử. Buồng đo là một ống hình trụ bằng thạch anh, nằm ngang trên đường sáng của đèn catod rỗng.

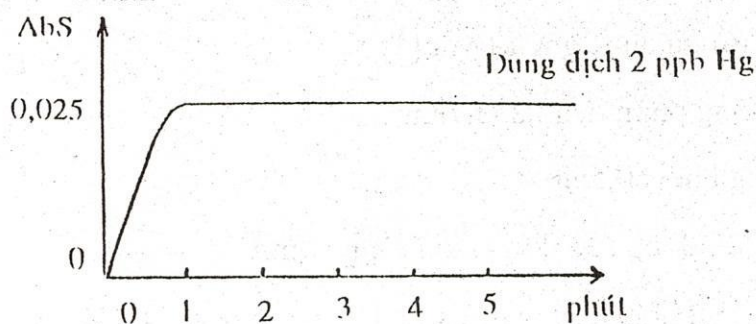
Tiến hành phản ứng khử trong một bình kín có máy khuấy từ và sục không khí liên tục để dẫn hơi Hg đến buồng đo hấp thụ trên thiết bị MVU-1A. Sơ đồ của nguyên tắc tạo hơi cho trên hình 1.



Hình 1 : Sơ đồ khối của thiết bị tạo hơi Hg

I.3. Đo Hg theo chế độ tuần hoàn (circulation mode) [4]

Với chế độ này, đường đi của hơi Hg đi theo đường liền nét. Sau khoảng 1 phút, tín hiệu hấp thụ của Hg đạt cực đại và duy trì trong khoảng thời gian khá lâu. Việc đo đặc chiều cao của tín hiệu thuận tiện và cho phép có thể đo lặp. Với những điều kiện tối ưu về máy, dung môi, dung dịch, độ phát hiện có thể đạt 0,1ppb.



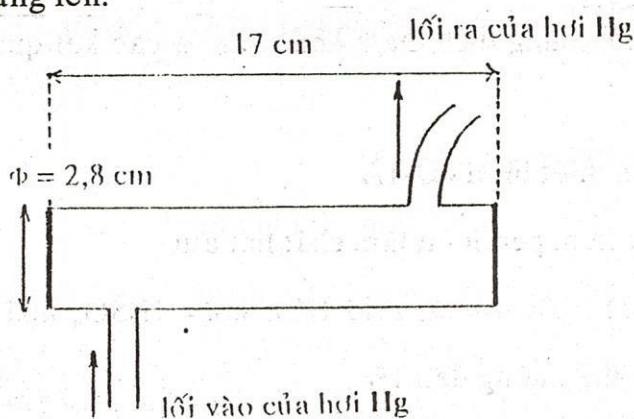
Hình 2 : Tín hiệu hấp thụ Hg theo chế độ tuần hoàn

I.4. Đo Hg theo chế độ hút (suction mode) có cải tiến

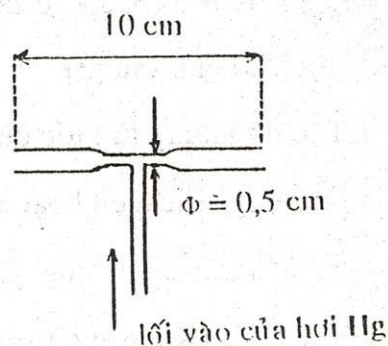
- Đường đi của hơi thủy ngân theo đường nét chấm. Hơi thủy ngân được tạo ra từ bình khuấy từ trong khoảng 30 giây hoặc hơn vẫn được giữ trong bình phản ứng. Sau khi phản ứng khử đã hoàn toàn, mở van đo, hơi Hg được dòng khí đưa toàn bộ lên ống đo. Đường cong hấp thụ sẽ là dạng chuông có đỉnh. Độ hấp thụ được tính theo diện tích của mũi hấp thụ đó.

- Điều chỉnh van khí trên MVU-1A để có thể thay đổi vận tốc di chuyển của hơi Hg, lưu lượng 1,5 l/phút là thích hợp trong đa số các trường hợp.

- Theo thiết kế, hơi thủy ngân được đưa vào ống hấp thụ bằng thạch anh có kích thước $\varnothing = 2,8\text{cm}$ $l = 10\text{cm}$. Chúng tôi cải tiến bằng cách đưa hơi thủy ngân vào ống hấp thụ hình chữ T (dùng trong phương pháp tạo hơi hydride) có kích thước $\varnothing = 0,5\text{cm}$ $l = 17\text{cm}$. Với cải tiến và độ hấp thụ tính theo diện tích cũng tăng lên.



Hình 3a : Ống hấp thụ thường



Hình 3b : Ống hấp thụ chữ T

II. THIẾT BỊ SỬ DỤNG

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA-6501S với chế độ microsampling.
- Thiết bị tạo hơi thủy ngân MVU-1A.
- Ống chữ T bằng thạch anh của thiết bị HVG-1.

III. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

III.1. Các điều kiện đo phổ hấp thụ nguyên tử của Hg được khảo sát và các thông số máy tối ưu được ghi lại sau [3]

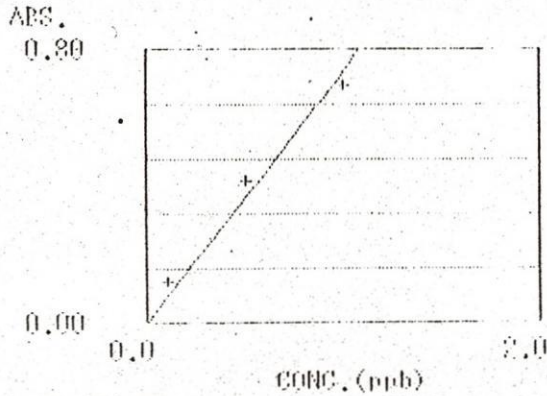
- a. Bước sóng phân tích : 253,7nm
- b. Độ rộng khe : 0,5nm
- c. Cường độ dòng của đèn catod rỗng : 4mA
- d. Chế độ : BGC-D2
- e. Chiều cao đầu đốt : 25mm đối với ống hấp thụ thường
16mm đối với ống hấp thụ chữ T
- f. Thời gian chuẩn bị : 3 sec
- g. Thời gian đo : 10 sec đối với ống hấp thụ thường
3 sec đối với ống hấp thụ chữ T
- h. Chế độ máy : micro sampling
- i. Phương pháp tính : đường chuẩn
- j. Số điểm chuẩn : 3 (0,1 ; 0,5 ; 1ppb)
- k. Bậc đường cong : 1 hoặc 2
- l. Chế độ MVU-1A : hút
- m. Tốc độ khí : 1,5 l/phút

III.2. Các điều kiện về dung môi, dung dịch được khảo sát và các kết quả tối ưu được cho như sau [3]

- a. Tốc độ khuấy từ : tốc độ 4 trên thiết bị MVU-1A
- b. Sử dụng silicagen hoặc magnesium perchlorat làm chất hút ẩm
- c. Tiến hành phản ứng khử trong môi trường acid HCl, hoặc H₂SO₄ hoặc HNO₃ 10%. Với HCl nồng độ acid có thể xuống đến 1%
- d. Thể tích dung dịch : tối đa 200ml, thông thường 50ml
- e. Lượng chất khử SnCl₂ 5% là 5ml

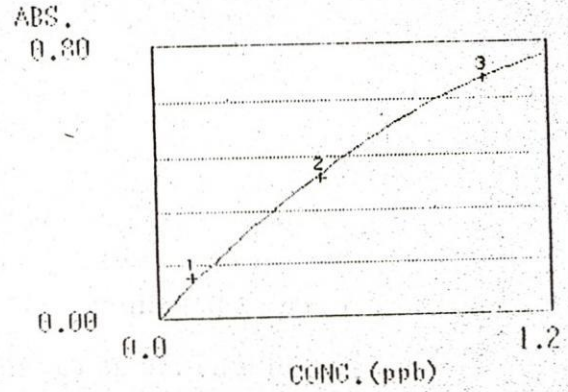
III.3. Khảo sát 3 dung dịch chứa Hg với hàm lượng 0,1 ; 0,5 ; 1ppb theo 3 cách đo : Tuần hoàn, hút với ống hấp thụ thường, hút với ống hấp thụ chữ T. Kết quả cho bảng sau :

Nồng độ Hg (ppb)	Độ hấp thụ (Abs)		
	Tuần hoàn	Hút (thường)	Hút (ống chữ T)
0,1	0,002	0,049	0,121
0,5	0,007	0,195	0,420
1	0,012	0,278	0,702



$$[ABS] = K_1 + [C] + K_0$$

$$K_0 = 0.0000, K_1 = 0.7334$$



$$[ABS] = K_2 + [C]^2 + K_1 + [C] + K_0$$

$$K_0 = 0.0000, K_1 = 1.0127, K_2 = -0.3126$$

Hình 4a : Đường chuẩn bậc 1

Hình 4b : Đường chuẩn bậc 2

III.4. Dựa vào kết quả trên tính độ phát hiện

Do dung dịch 0,1ppb 10 lần, tính các thông số

Độ hấp thụ trung bình :

$$A_{tb} = \frac{\sum_i A_i}{n} = 0,121$$

Với A_i : Độ hấp thụ đo lần thứ i

n : Số lần đo

Độ lệch chuẩn :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (A_i - A_{tb})^2}{n - 1}} = 0,022$$

Biên độ tin cậy :

$$\varepsilon = \frac{ts}{\sqrt{n}} = 0,02 \text{ ppb}$$

Với t : hệ số student tương ứng với xác suất $P = 95\%$

$$\text{Giới hạn phát hiện} = \frac{2s \times C}{A_{tb}} = 0,04 \text{ ppb}$$

IV. MỘT SỐ NHẬN XÉT TỪ KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

IV.1. Sử dụng ống chữ T làm ống hấp thụ là một cải tiến và nhờ đó có thể đo được những nồng độ thủy ngân cực nhỏ có trong dung dịch. Điều này có ý nghĩa lớn trong phân tích phục vụ cho sinh học, y học, thực phẩm, môi trường.

IV.2. Trong các kết quả trên : lượng dung dịch đem phân tích là 50ml. Nếu tăng dung dịch phân tích thì độ hấp thụ cũng tăng. Trong đo đạc thực tế ta có thể sử dụng khoảng 200ml dung dịch (thể tích bình phản ứng khử là 250ml) lúc đó có thể phát hiện tới cỡ 0,01ppb.

IV.3. Kết quả thực nghiệm nhận được cũng khá phù hợp với lý luận phương pháp. Ống chữ T có tiết diện bé hơn rất nhiều so với ống hấp thụ thường nên mật độ nguyên tử Hg tự do luôn lớn hơn. Điều này lý giải cho độ hấp thụ tăng đáng kể khi sử dụng ống chữ T cũng lớn hơn, do vậy mũi hấp thụ cao hơn và thời gian tích phân cũng ngắn hơn nhiều.

IV.4. Tuy nhiên việc đo các mũi hấp thụ theo chế độ hút thường khó đo và ít ổn định hơn so với việc đo chiều cao tín hiệu hấp thụ trong chế độ tuần hoàn. Do đó để kết quả được tin cậy, cần phải đo nhiều lần và lấy giá trị trung bình. Thao tác cũng phải thật chính xác để có thể đo được diện tích phổ hấp thụ với thời gian tích phân thật ngắn 3 sec.

V. KẾT LUẬN

Thiết bị MVU-1A là thiết bị chuyên dùng để phân tích Hg theo phương pháp bay hơi lạnh. Các điều kiện về áp suất khí, tốc độ khuấy từ, lưu lượng khí có thể được điều chỉnh chính xác khiến các kết quả đo khá ổn định nhất là với chế độ tuần hoàn. Việc cải tiến đưa hơi Hg vào ống chữ T trong chế độ hút được thực hiện bằng các khảo sát đầy đủ, từ các khảo sát về điều kiện máy đến các thí nghiệm về dung môi, dung dịch. Kết quả là độ phát hiện có thể đạt đến 0,01ppb. Điều này góp phần trong kỹ thuật phân tích vi lượng và cũng khẳng định được vị trí của phương pháp hấp thụ nguyên tử – một phương pháp kinh điển và truyền thống trong phân tích nguyên tố.

ANALYSE MERCURY BY TECHNIQUE OF COLD VAPOR SYSTEM AND USING T-ABSORPTION CELL EQUIPPED WITH MVU-1A

Nguyen Van Dinh – Duong Ai Phuong – Nguyen Van Den

ABSTRACT : Mercury is an element causing harm to environment and that is why analyzing mercury always takes interest and concern. Detecting trace of mercury in minor concentration is carried out by technique of mercury cold vapor system. Using circulation mode in analyzing, we can determine approximately 0,1ppb mercury in water. The detection limit can be improved to 0,01ppb by taking advantage of suction mode and using T-absorption cell instead of the ordinary cell equipped MVU-1A.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Jon C. Van Loon – Analytical AAS (Selected Method) 1980
- [2] Shimadzu – Shimadzu Application News 203 1993
- [3] Nguyễn Văn Định – Luận Văn Thạc Sĩ : Nghiên cứu phân tích Hg và As vi lượng 1999
- [4] Shimadzu – Instruction Manual MVU-1A – P/N 204-21932-011993