

PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ HÀM LƯỢNG NITRIT VÀ NITRAT CÁC NGUỒN NƯỚC MẶT TRÊN ĐỊA BẢN TỈNH QUẢNG NINH

Trương Thị Thảo¹, Hoàng Thị Phương Lan^{1,2}

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thủ Nguyễn

²Trường THPT&CS Văn Lang, Hạ Long, Quảng Ninh

TÓM TẮT

Trong khi các phương pháp xử lý nitrit, nitrat trong nước chưa thực sự triệt để thì việc xác định hàm lượng của chúng trong nước là rất quan trọng. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phép xác định nitrit với thuốc thử 4 - aminobenzene sulfonamid và nitrat với thuốc thử axit sunfosalicylic bằng phương pháp trắc quang. Đối với nitrit, phương pháp đo đạt giới hạn phát hiện là 0,044 ppm với hiệu suất thu hồi cao (85% - 105%) và có độ lặp lại tốt (độ lệch chuẩn 10,53%). Đối với nitrat, phương pháp đạt giới hạn phát hiện là 0,0049 ppm với hiệu suất thu hồi cao (83% - 100,5%) và độ lặp lại rất tốt (độ lệch chuẩn 0,52%). Phương pháp đo áp dụng trên các mẫu nước mặt là nguồn cấp cho 12 nhà máy xử lý nước trên địa bàn tỉnh Quảng Ninh trong quý I và quý II năm 2016. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng nitrat và nitrit trong các mẫu nghiên cứu đều nằm trong giới hạn cho phép theo QCVN 08-MT.2015/BTNMT về chất lượng nước mặt và QCVN 02/2009/BYT ngày 17/6/2009 về chất lượng nước sinh hoạt. Đây cũng là kết quả về hai chỉ tiêu này của chất lượng các nguồn nước mặt của Quảng Ninh trong giai đoạn 2012 - 2015, một kết quả có ý nghĩa quan trọng với người sử dụng nước.

Từ khóa: nitrit, nitrat, phương pháp trắc quang, thuốc thử 4 - aminobenzene sulfonamid, thuốc thử axit sunfosalicylic, nước mặt, Quảng Ninh

MỞ ĐẦU

Nước có một vai trò hết sức quan trọng để tạo nên sự sống của tất cả những sinh vật. Tuy nhiên nếu chúng ta sử dụng nước không đảm bảo vệ sinh an toàn thì sẽ dẫn đến sự ngộ độc, tác hại không tốt cho sức khỏe.

Viec dù thừa hàm lượng nitrit, nitrat trong nước uống gây ra các hậu quả về mặt sức khỏe của người sử dụng. Nitrat khi đi vào cơ thể sinh vật bị chuyển hóa thành nitrit dưới tác dụng của các enzym. Nitrit ngăn cản các quá trình hít thành và trao đổi oxy của Hemoglobin trong máu dẫn đến việc thiếu hụt oxy trong máu, cơ thể sẽ bị giảm chức năng hô hấp, có các biểu hiện như khó thở, ánh hoàng đèn hệ hô hấp. Đối với trẻ dưới 6 tháng tuổi, nitrit làm chậm quá trình phát triển của trẻ, tích lũy trong cơ thể gây ra các bệnh về đường hô hấp, gây bệnh da xanh rất nguy hiểm. Nitrit được khuyến cáo là có khả năng gây bệnh ung thư ở người. Hàm lượng Nitrit trong cơ thể cao sẽ bị choáng váng và có thể ngất khi đang làm việc. Trường hợp nhiễm

độc trầm trọng nếu không được cứu chữa kịp thời dẫn đến nguy cơ tử vong cao. Ngoài ra, nitrat còn gây ra các căn bệnh về tiêu hóa do gây ra sự kém hấp thụ các chất dinh dưỡng [10], [13], [14]. Do đó, việc xác định hàm lượng nitrit trong nước là rất cần thiết nhằm đảm bảo sự an toàn cho người tiêu dùng.

Tỉnh Quảng Ninh là một tỉnh miền núi, địa hình phức tạp, du lịch và công nghiệp đều khá phát triển ở khu vực trung tâm nhưng các khu vực còn lại với 21 dân tộc thiểu số, 47% dân số toàn tỉnh tập trung ở khu vực nông thôn, mật độ dân cư thấp, phân tán, trình độ không đồng đều, nhiều nơi chưa được sử dụng nước cấp [15]. Nhận thức của người dân nông thôn về nước sạch và vệ sinh môi trường (VSMT) còn nhiều hạn chế. Trong khi các biện pháp xử lý triệt để nitrit chưa hoàn thiện và thực sự hiệu quả như hiện nay, việc xác định hàm lượng nitrit trong nước nguồn có ý nghĩa quan trọng.

Có nhiều phương pháp để xác định nitrat và nitrit [6] và nhiều công trình nghiên cứu về vấn đề này [7], [8], [10], [11]. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả phân tích xác định hàm lượng nitrit và nitrat trong các mẫu

nước nguồn của tỉnh Quảng Ninh bằng phương pháp trắc quang. Trong đó nitrit xác định bằng phản ứng của nitrit trong mẫu thử với thuốc thử 4 - aminobenzen sulfonamid với sự có mặt của axit octophosphoric trong môi trường axit [1] để tạo muối diazo, muối này sẽ tạo thuốc nhuộm màu hồng với N - (1 - naphthyl) - 1,2 - diamonietan dihidroclorua. Nitrit xác định bằng độ phô của hợp chất màu vàng được hình thành bởi phản ứng của axit sunfosalixylic với nitrat trong môi trường axit sulfuric đậm đặc [2] tạo thành phức màu p - nitrosalixylat natri hoặc o - nitrosalixylat natri. Ngoài ra, natri nitrua được thêm vào để khắc phục sự nhiễu của nitrit.

THỰC NGHIỆM

Thiết bị, dụng cụ Máy trắc quang UV- VIS 1601 PC - Shimazu (Nhật Bản); máy đo pH HANNA 211; cân phân tích Scientech SA 210, máy rung siêu âm; các dụng cụ thủy tinh cần thiết.

Hóa chất: Hầu hết các hóa chất có xuất xứ từ Đức, bao gồm: Dung dịch chuẩn gốc NO_2^- , NO_3^- ; cloramin, natripolyphotphat, thiosulfat, Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , PO_4^{3-} ; 1000 ppm, Fe(III) 1000 ppm; $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$; axit octophosphoric, N - (1 - naphthyl) - 1,2 - diamonietan dihidroclorua ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2\text{-2HCl}$);

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các điều kiện tối ưu của phương pháp trắc quang xác định nitrit và nitrat

Các điều kiện xác định nitrit:

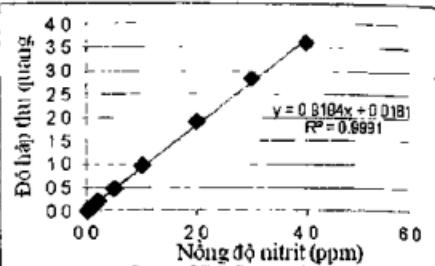
Cực đại hấp thụ quang: $\lambda = 536\text{nm}$

pH dung dịch đo: 2,0 - 2,5

Thể tích thuốc thử (40,00 g aminobenzen sulfonamid; 100 ml axit octophosphoric, 2,00 g N - (- 1 - naphthyl) - 1,2 - diamonietan dihidroclorua trong 11 dung dịch): 0,20 ml thêm vào 10,00 ml dung dịch đo.

Thời gian đạt độ ổn định màu của phức: 10 - 30 phút.

Khoảng tuyển tính: 0,02 - 4 ppm (hình 1)



Hình 1. Đường chuẩn xác định nitrit

Giới hạn phát hiện LOD = 0,0044 ppm;

Giới hạn định lượng LOQ 0,013 ppm (chon 0,02 ppm)

Hiệu suất thu hồi nằm trong khoảng 85,00 - 105,00 % so với yêu cầu (60,00 - 115,00 %); độ lệch chuẩn đạt 10,53 % so với yêu cầu là 21 % là đạt yêu cầu [9]

Các điều kiện xác định nitrat:

Cực đại hấp thụ quang: $\lambda = 414\text{nm}$

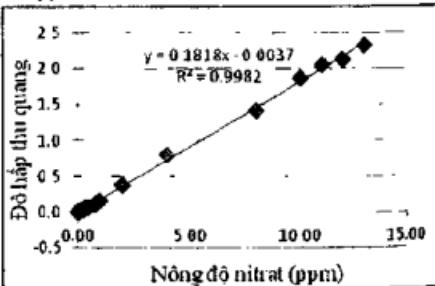
Thời gian đạt độ ổn định màu của phức: 10 phút trở lên.

Hàm lượng dung dịch Na_3N 0,5 g/l trong 25 ml dung dịch mẫu thử: 0,5 ml cho các phép đo có $\text{NO}_2^- < 1,0 \text{ ppm}$.

Khoảng tuyển tính: 0,2 - 13 ppm (hình 2).

Giới hạn phát hiện LOD = 0,049 ppm;

Giới hạn định lượng LOQ 0,147 ppm (chon 0,2 ppm)



Hình 2. Đường chuẩn xác định nitrat

Hiệu suất thu hồi nằm trong khoảng 83,00 - 100,50 % so với yêu cầu (80,00 - 110,00 %); độ lệch chuẩn đạt 0,52 % so với yêu cầu là 15,00 % là đạt yêu cầu [9].

Ảnh hưởng của các ion cản trở

Sự ảnh hưởng của hàm lượng các ion sắt (III), cloramin, clo, natripolyphotphat, thiosulfat

tối thiểu xác định hàm lượng nitrit đã được khảo sát trong vùng nông thôn khác nhau cho thấy: Khi hàm lượng các ion cần gấp NO_3^- 6 lần và 0,6 lần với clo, 6 lần và 0,6 lần với cloramin, 14 lần với polyphosphat thì bắt đầu gây ảnh hưởng đến phép xác định. Các ion thiosulfat, $\text{Fe}^{(III)}$ gần như không ảnh hưởng đến phép xác định nitrit.

Với mục đích xác định nitrat trong nước nguồn, chúng tôi chỉ khảo sát ảnh hưởng của các ion gây nhiễu tiềm tàng chủ yếu là Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , PO_4^{3-} . Kết quả nghiên cứu cho thấy: Khi hàm lượng các ion cần gấp NO_3^- 400 lần với Cl^- , 40 lần với PO_4^{3-} , 200 lần với Mg^{2+} , 0,8 lần với Mn^{2+} thì bắt đầu gây ảnh hưởng đến phép xác định nitrat.

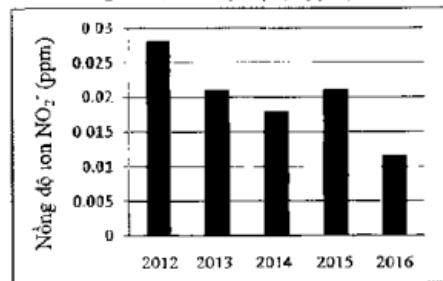
Ứng dụng phân tích mẫu thực tế

Các mẫu nước được lấy ở 12 nguồn nước cấp cho các nhà máy xử lý nước của tỉnh Quảng Ninh ở hai thời điểm (quý I và quý II năm 2016), mẫu cho vào bình polietilen đã tráng rửa sạch và bảo quản theo tiêu chuẩn [3]. Mẫu nào bị có cặn cần lọc trước khi tiến hành thí nghiệm. Tiến hành chuẩn bị và đo độ hấp thu quang xác định hàm lượng nitrit, nitrat của các mẫu theo các thông số khảo sát được ở trên. Với các mẫu thử có hàm lượng nhỏ hơn giới hạn định lượng, dung dịch được tiến hành làm giàu (cố cạn) 20 lần rồi tiến hành đo lặp lại kết quả chính xác. Kết quả được trình bày trong bảng 1.

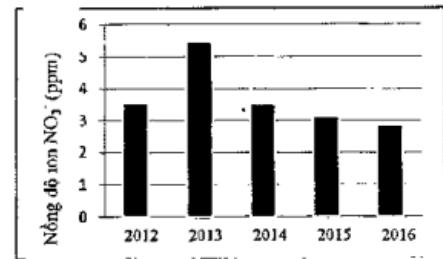
Kết quả cho thấy: Các mẫu nước nguồn trong hai quý đầu năm 2016 của tỉnh Quảng Ninh đều có hàm lượng nitrit nằm trong khoảng hàm lượng cho phép theo QCVN 08-MT:2015/BTNMT về chất lượng nước mặt [4]; theo QCVN 02:2009/BYT ngày 17/6/2009 về chất lượng nước sinh hoạt [5]. Nhiều mẫu có nồng độ thấp hơn giới hạn phát hiện, do đó, những mẫu này phải làm giàu tiếp lần hai rồi đo lại (các mẫu số 4 – 10, 13 – 17 và các mẫu 19 – 24). Điều này đồng nghĩa với việc không phải xử lý nitrit trong quy trình xử lý nước cấp cho sinh hoạt và sản xuất cũng như đảm bảo cho việc sử dụng nước của đồng bào các khu vực mà hệ thống nước cấp chưa đến nơi.

Ngoài ra, khi so sánh kết quả nghiên cứu với kết quả lưu trữ của Trung tâm y tế dự phòng tỉnh Quảng Ninh về hàm lượng nitrat, nitrit trung bình trong các nguồn nước mặt cấp cho 12 nhà máy xử lý nước của tỉnh Quảng Ninh trong các năm từ 2012 đến 2015, lập được đồ thị hình 3 và hình 4.

Hình 3 cho thấy hàm lượng nitrit trong nước mặt ở 12 nguồn nước cấp cho các nhà máy xử lý nước trong địa bàn tỉnh Quảng Ninh từ năm 2012 đến năm 2016 có xu hướng giảm dần, cao nhất là năm 2012 đạt 0,028 ppm, thấp hơn nhiều lần giới hạn cho phép (3 ppm).



Hình 3. Nồng độ ion nitrit trung bình các năm 2012 đến 2016



Hình 4. Hàm lượng ion nitrat trung bình các năm 2012 đến 2016

Hình 4 cho thấy, hàm lượng nitrat trong các nguồn nước này khá ổn định từ năm 2012 đến năm 2016, cao nhất là năm 2013, đạt 5,451 ppm, cũng thấp hơn nhiều so với quy chuẩn (50 ppm).

Kết quả này cho thấy, chất lượng nước mặt ở 12 nguồn trên về chỉ tiêu nitrat, nitrit là tốt, đảm bảo an toàn cho người sử dụng mà không phải thực hiện các bước xử lý hai anion này. Trên thực tế các công nghệ áp dụng hiện nay

hiệu quả loại trừ nitrat, nitrit chưa thực sự triệt để nên các kết quả này rất có ý nghĩa đối với người dân.

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV-VIS xác định hàm lượng nitrit và nitrat có độ tin cậy cao, giới hạn phát hiện nitrit đạt 0,0044 ppm; giới hạn phát hiện nitrat đạt 0,049 ppm. Hàm lượng nitrit và nitrat trong các mẫu nước mặt cung cấp cho 12 nhà máy

Bảng 1. Thời gian, địa điểm lấy mẫu và kết quả đo quang xác định nitrit, nitrat trong nước nguồn tinh Quảng Ninh

Số	Địa điểm lấy mẫu	Kí hiệu mẫu	Ngày lấy mẫu	$C_{NO_2^{-}, tb}$ (ppm)	$C_{NO_3^{-}, tb}$ (ppm)
1	Nước đập Lán Tháp	LT1 - UB	06/04/2016	0,0170	3,433
2		LT2 - UB	30/06/2016	0,0350	4,524
3	Nước hồ Đồng Mây	DM1 - UB	06/04/2016	0,0347	1,798
4		DM2 - UB	30/06/2016	0,0510	1,615
5	Nước hồ Mát Rồng	MR1 - VĐ	04/04/2016	0,0033	3,352
6		MR2 - VĐ	04/07/2016	0,0028	2,321
7	Nước nguồn đập Cao	CV1 - VĐ	04/04/2016	0,0027	1,828
8	Vân	CV2 - VĐ	04/07/2016	0,0035	0,885
9	Nước nguồn Đồng Ho	DH1 - UB	06/04/2016	0,0038	5,407
10		DH2 - UB	30/06/2016	0,0036	4,586
11	Nước nguồn sông Trung	TL1 - UB	06/04/2016	0,0530	3,047
12	Lương	TL2 - UB	30/06/2016	0,0300	3,289
13	Nước sông Ba Chẽ	BC1 - HH	07/04/2016	0,0029	0,704
14		BC2 - HH	06/07/2016	0,0027	0,521
15	Nước sông Tiên Yên	TY1 - HH	07/04/2016	0,0017	1,504
16		TY2 - HH	06/07/2016	0,0021	1,451
17	Nước sông Bắc Lương	BL1 - HH	07/04/2016	0,0033	2,482
18		BL2 - HH	06/07/2016	0,0130	1,852
19	Nước trước xử lý NMN	NHM1 - HH	07/04/2016	0,0029	1,763
20	Hải Hà	NHM2 - HH	06/07/2016	0,0032	1,539
21	Nước trước xử lý NMN	NMN1 - HB	06/04/2016	0,0130	4,005
22	Hoành Bồ	NMN2 - HB	30/06/2016	0,0040	3,648
23	Nước trước xử lý NMN	NMN1 - QY	06/04/2016	0,0018	7,372
24	Quảng Yên	NMN2 - QY	30/06/2016	0,0026	5,447

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bộ Khoa học và Công nghệ Môi trường (1996), *Chất lượng nước – xác định nitrat – phương pháp trắc phổ dùng axit sulfosalicylic*, TCVN 6180: 1996
- Bộ Khoa học và Công nghệ Môi trường (1996), *Chất lượng nước – xác định nitrit – phương pháp trắc phổ hấp thụ phân tử*, TCVN 6178: 1996
- Bộ Khoa học và Công nghệ Môi trường, *Chất lượng nước, lấy mẫu*. Bộ TCVN 6663
- Bộ Tài nguyên và Môi trường (2015), *Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng nước mặt*, QCVN 03-MT: 2015/BTNMT
- Bộ Y tế (2009), *Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng nước ăn uống*, QCVN 01: 2009/BYT
- Trần Tú Hiếu (2003), *Phân tích trắc quang*, Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội
- Trần Thị Lý (2010), *Xác định nitrat, nitrit trong một số mẫu nước mặt và nước ngầm xung quanh khu vực nhà máy phân đạm Bắc Giang bằng phương pháp trắc quang và phương pháp phân tích dòng chảy*. Luận văn thạc sĩ Hóa học – Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

xử lý nước trên địa bàn tỉnh Quảng Ninh quý I và quý II năm 2016 đều nhỏ hơn giá trị cho phép theo QCVN 08-MT: 2015/BTNMT về chất lượng nước mặt và QCVN 02: 2009/BYT ngày 17/6/2009 về chất lượng nước sinh hoạt. Chất lượng các vùng nước mặt này khá ổn định và đảm bảo an toàn về các chỉ tiêu nitrit và nitrat đối với người sử dụng trong giai đoạn 2012 – 2016.

8. Lê Thị Ánh Nguyệt (2012), *Nghiên cứu xác định nitrat, nitrit bằng phương pháp trắc quang – động học xúc tác*, Luận văn thạc sĩ Hóa học, Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế
9. Ta Thu Thảo (2005), *Giáo trình Thống kê trong Hóa phân tích*, Trường ĐH KHTN, ĐHQG Hà Nội
10. ASTDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2015), What Are the Health Effects from Exposure to Nitrates and Nitrites?
11. Badiadka N. and Kenchaiah S (2009), "A Spectrophotometric Method for the Determination of Nitrite and Nitrat", *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 4(2), pp 204-214.
12. Bernhard S., Carola L. (2014), "Determination of nitrate plus nitrite in small volume marine water samples using vanadium(III)chloride as a reduction agent", *Marine Chemistry*, vol 160, p 91-98
13. NAS (National Academy of Science) (1981), *The health effects of nitrate, nitrite and N-nitrosa compounds* Assembly of Life Sciences National Academy Press, Washington
14. Nathan S Bryan et al (2012), "Ingested nitrate and nitrite and stomach cancer risk. An updated review", *Food and Chemical Toxicology*, Volume 50, Issue 10, pp 3646-3665
15. Điều kiện tự nhiên và xã hội Quảng Ninh (cập nhật ngày 31/12/2015), *Cổng thông tin điện tử tỉnh Quảng Ninh*, <http://www.quangninh.gov.vn>

SUMMARY

ANALYZE AND APPRAISE THE CONTENT OF NITRITE AND NITRATE IN THE SURFACE WATER IN QUANG NINH PROVINCE

Thao Truong Thi^{1*}, Lan Hoang Thi Phuong^{1,2}

¹College of Sciences - TNU

²Tan Lang Secondary school and high school, Ha Long, Quang Ninh

The factors those would affect to the determination of nitrite with 4 -aminobenzen sulfonamid reagents and nitrate with sulfosalicylic acid reagent by spectrophotometry method have been examined. For nitrite, the limit of detection is 0,044mg/l with high recovery efficiency (85% - 105%) and good repeatability (standard deviation of 10.53%). For nitrate, the method detection limit is achieved 0,0049mg/l with high recovery efficiency (83% - 100.5%) and very good repeatability (standard deviation 0.52%). Real samples are surface water samples which are taken from the source water supply for 12 water treatment factories all over the Quang Ninh province in the first quarter and second quarter of 2016. The results showed that nitrite and nitrate contents in real samples are smaller than those of the permitted limits by NTR 08-MT- 2015/ BTNMT on surface water quality and NTR 02: 2009/ BYT dated 17/6/2009 of water quality. This is also the result of these two indicators of quality of surface waters in Quang Ninh in the period 2012 - 2015.

Keyword: nitrates, nitrites, spectrophotometry method, 4 - aminobenzen sulfonamid, sulfosalicylic acid, surface water, Quang Ninh