

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC NÔNG LÂM

TS. NGUYỄN TUẤN ANH (Chủ biên)
TS. ĐỖ THỊ LAN, TS. NGUYỄN THẾ HÙNG

Giáo trình
PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

NHÀ XUẤT BẢN NÔNG NGHIỆP

Hà Nội - 2008

LỜI MỞ ĐẦU

Môi trường là vấn đề chung của nhân loại đang được toàn thế giới đặc biệt quan tâm. Nhiều nơi trên thế giới và ở Việt Nam môi trường đang bị suy thoái, tài nguyên thiên nhiên trở nên cạn kiệt, hệ sinh thái mất cân bằng, chất lượng cuộc sống suy giảm. Nhu cầu đào tạo các chuyên gia về nghiên cứu và bảo vệ môi trường ở nước ta hiện nay là rất cần thiết.

Môn học Phân tích môi trường là môn học nhằm cung cấp những kiến thức cơ bản nhất về cơ sở của một số phương pháp phân tích môi trường phổ biến trên thế giới và một số phương pháp lấy mẫu, bảo quản mẫu, phân tích mẫu và đánh giá kết quả của các số liệu phân tích cho sinh viên chuyên ngành khoa học môi trường. Giáo trình này còn là tài liệu tham khảo cho những nhà quản lý môi trường, những kỹ thuật viên phân tích trong các phòng thí nghiệm khoa học đất, sinh học, hoá học và môi trường.

Giáo trình phân tích môi trường được tập thể tác giả của trường Đại học Nông Lâm Thái Nguyên biên soạn gồm 7 chương, được phân công như sau:

- TS. Nguyễn Tuấn Anh biên soạn chương 1, 3, 4, 5
- TS. Đỗ Thị Lan biên soạn chương 6, 7
- TS. Nguyễn Thế Hùng biên soạn chương 2

Các tác giả cảm ơn sự giúp đỡ về tài liệu và đóng góp ý kiến cho việc biên soạn cuốn giáo trình này của các đồng nghiệp ở các viện nghiên cứu, trung tâm phân tích và các thầy cô giáo khoa Tài nguyên và Môi trường, trường Đại học Nông Lâm Thái Nguyên.

Trong quá trình biên soạn, chúng tôi đã tham khảo nhiều tài liệu giảng dạy và kết quả nghiên cứu có liên quan đến phân tích môi trường ở trong và ngoài nước. Tuy đã có nhiều cố gắng, song chắc chắn không tránh khỏi những thiếu sót. Tập thể tác giả mong nhận được sự góp ý của các thầy cô giáo, sinh viên và độc giả trong và ngoài nước để giáo trình này ngày càng được hoàn thiện hơn.

Các tác giả

Phần 1

NHỮNG VẤN ĐỀ CHUNG

Chương 1

MỞ ĐẦU

1.1. Môi trường

Môi trường bao gồm tất cả các yếu tố lý học, hoá học, các chất hữu cơ và vô cơ của khí quyển, thạch quyển và đại dương. Môi trường sống là tập hợp các điều kiện xung quanh có ảnh hưởng đến cơ thể sống, đặc biệt là con người. Môi trường quyết định chất lượng và sự tồn tại của cuộc sống.

Một số nhà nghiên cứu đã sử dụng thuật ngữ "vi môi trường" để chỉ rõ môi trường chức năng (functional environment), nghĩa là môi trường riêng biệt của các cá thể đặc biệt. Theo nghĩa đen, thuật ngữ này liên quan đến môi trường nhỏ, nghĩa là môi trường trực tiếp ảnh hưởng của cá thể.

1.2. Phân tích môi trường

Phân tích môi trường có thể được định nghĩa là sự đánh giá môi trường tự nhiên và những suy thoái do con người cũng như do các nguyên nhân khác gây ra. Vì vậy, phân tích môi trường bao gồm các quan trắc về các yếu tố môi trường nói chung. Đây là vấn đề rất quan trọng vì qua đó chúng ta có thể thể được yếu tố nào cần được quan trắc và biện pháp nào cần được áp dụng để quản lý, giúp chúng ta có thể tránh khỏi các thảm hoạ sinh thái có thể xảy ra.

Trong những năm gần đây, nghiên cứu sinh thái không chỉ là sự tiếp cận về chất lượng mà còn cả về số lượng. Để có thể hiểu biết và đánh giá về một hệ sinh thái đòi hỏi phải quan trắc đầy đủ số biến động theo không gian và thời gian của cả các yếu tố môi trường, cả về số lượng và chất lượng có liên quan đến cấu trúc và chức năng của hệ. Đó là các ảnh chơi lý, hoá và sinh học của hệ sinh thái.

1.3. Sự lựa chọn phương pháp để phân tích môi trường

Việc lựa chọn phương pháp và các quy trình trong phân tích môi trường đòi hỏi phải có nhiều kinh nghiệm. Các phương pháp lựa chọn phải trả lời được những câu hỏi sau:

- Sử dụng phương pháp phân tích nào?
- Lượng mẫu có đủ cho nhiều phòng thí nghiệm không?
- Yếu tố nào hạn chế sự phát hiện, độ chính xác của các phương pháp phân tích được sử dụng?

- Người sẽ tiến hành phân tích?
- Những vấn đề gì cần chú ý để tránh làm bẩn mẫu trong quá trình bảo quản mẫu.
- Các chỉ tiêu nào cần phân tích để phản ánh thực tế khả năng độc hại của môi trường? Hàm lượng hay dạng tồn tại của các nguyên tố hoá học?

1.4. Giá trị của các số liệu trong phân tích môi trường

Công việc khó khăn đối với các nhà nghiên cứu là phải xác định được những chỉ tiêu phân tích nào là cần thiết. Việc xác định thành phần các nguyên tố là đủ hay còn cần phải phân tích các phân tử hay các nhóm chức của các chất?

Ví dụ: Khi phân tích hàm lượng tổng số các nguyên tố như: Hg, Pb, P,... có thể sẽ không đánh giá hết được tiềm năng gây hại cho sức khỏe con người. Điều này cũng tương tự như việc đánh giá mối quan hệ giữa hàm lượng tổng số của các chất ở trong đất với khả năng sử dụng của cây trồng.

Chỉ có một phần trong hàm lượng tổng số là dễ tiêu đối với thực vật. Do vậy vấn đề khó khăn là sử dụng phương pháp hoá học nào để phản ánh đúng các hoạt động của hệ rễ thực vật. Trên thực tế kết quả này thường rất hạn chế. Ví dụ đối với cây rau diếp (lettuce), hàm lượng chì trong cây có quan hệ với lượng chì chiết rút từ đất bằng HNO₃ im. Trong khi với cây yến mạch (Oat), hàm lượng chì trong cây lại tương quan với chì chiết rút bằng HNO₃ 0,01M hoặc CH₃COONH₄ 1M. Việc phun dung dịch CuSO₄ lên là hoặc đất làm tăng hàm lượng đồng trong cây lúa mì, nhưng hàm lượng đồng trong cây lại không có tương quan với lượng đồng dễ tiêu được xác định trong dung dịch chiết rút CH₃COONH₄ 1M, axit mạnh hoặc chất tạo phức (EDTA).

Mặc dù có những hạn chế nhất định, việc quan trắc các yếu tố riêng biệt vẫn cần được tiến hành như xác định các vùng bị ô nhiễm để ghi nhận các thay đổi về mức độ các chất ô nhiễm và các dẫn liệu của các yếu tố bên ngoài như: gió, mưa, địa hình... Để nghiên cứu xu hướng biến đổi có thể xác định một chuỗi quan trắc. Ví dụ: số liệu ở bảng 1.1 đưa ra mức độ ô nhiễm ở 4 loại chỉ thị đã được phân tích.

Bảng 1.1. Ảnh hưởng của hướng từ nguồn đối với sự tích lũy của ion kim loại trong mẫu

| Điểm lấy mẫu | Mẫu | | | |
|--------------|-----|-------|------|-----|
| | Cỏ | Địa y | Rêu | Đất |
| Pb (ppm) | | | | |
| A | 10 | 130 | 120 | - |
| B | 49 | 1528 | 1200 | - |
| C | 86 | - | - | 270 |
| D | 150 | - | - | 230 |
| Zn (ppm) | | | | |
| A | 102 | 675 | 1213 | - |
| B | 146 | 1135 | 4870 | - |
| C | 350 | - | - | 450 |
| D | 270 | - | - | 416 |

| Cd (ppm) | | | | |
|----------|----|----|-----|-----|
| A | 8 | 68 | 93 | - |
| B | 13 | 83 | 137 | - |
| C | 9 | - | - | 7,1 |
| D | 9 | - | - | 7,7 |

Số liệu bảng 1.1 cho thấy mức độ ô nhiễm thay đổi theo hướng địa lý (hướng A,B,C,D). Tuy nhiên nếu việc lựa chọn có định hướng sẽ cho thấy mức độ nhiễm so với các vùng khác.

Những quan trắc tương tự cũng có thể được áp dụng với môi trường nước. Nhưng việc phân tích đơn thuần các mẫu nước lọc sẽ hạn chế ý nghĩa của các số liệu phân tích. Trên thực tế các chất lơ lửng và các chất lắng đọng ở các hồ nước có thể giải phóng các chất độc hại trong các chuỗi thức ăn hoặc đời sống của các sinh vật thủy sinh.

Cặn lơ lửng thường là những hỗn hợp phức tạp bao gồm các chất hữu cơ, vô cơ và phức hữu cơ - vô cơ. Giữa chúng lại có sự tương tác khác nhau như các keo sét trong nước mặn có thể hấp phụ trên 2,5% axit mùn. Sự có mặt của các axit humic sẽ làm tăng khả năng hấp phụ của các chất lơ lửng. Sự thay đổi của các chất điện ly sẽ làm thay đổi quá trình này (trong nước ngọt lượng axit humic được hấp phụ là nhỏ hơn 0,4%). Do vậy tại nơi tiếp giáp giữa các vùng nước ngọt và nước mặn (vùng cửa sông) sẽ có sự biến đổi đột ngột về sự phân bố của các kim loại nặng giữa pha rắn và lỏng.

Vì các sinh vật biển có xu hướng tích lũy các kim loại nặng khi sống trong một trường ô nhiễm nên chúng có thể được coi như các vật chỉ thị. Các số liệu này có thể so sánh với kết quả điều tra trung bình trong động vật giáp xác (tôm, cua...). Đối với thực vật hàm lượng lớn kim loại của một sinh vật có biến động lớn (hàng chục lần) so với vị trí tương đối của nó đối với nguồn ô nhiễm, nhưng hàm lượng này là tương đối ổn định trong vùng lấy mẫu và có sự khác nhau lớn so với các giá trị đã được xác định.

Tại một nơi xác định sự dao động hàm lượng của một chất có thể là 20%. Vì vậy sự khác nhau ở những nơi khác nhau phải lớn hơn để số liệu thống kê có ý nghĩa γ.

1.5. Ảnh hưởng của cân bằng

Các số liệu trong bảng 1. 1 được xem xét trên cơ sở các cân bằng như dưới đây:

Vì rêu là vật bám trên cây nên sự tích lũy các ion kim loại có thể trước hết là từ bụi và khí xung quanh. Vì vậy, hàm lượng của một số chất có thể bị giảm do nước mưa rửa trôi. Các cây mọc trên đất có khả năng sử dụng các chất rất khác nhau và phụ thuộc vào các tính chất của đất. Khả năng hấp phụ các chất của cây cũng bị giảm sút khi có sự cạnh tranh giữa các thất hấp thu. Nếu hệ thống không quá phức tạp, quá trình hấp thu các chất có thể được biểu diễn bằng phương trình toán học như sau:

$$(x/m)_a = k_1.C_a.S_v/(1+k_1C_a + k_2C_b+ k_3C_c+...)$$

Trong đó: $(x/m)_a$: số lượng mà loài a hút thu trên 1g chất;

S_v : Giá trị cực đại (hoặc bão hoà);

$C_a C_b C_c$: hàm lượng của các loài cạnh tranh a, b, c;

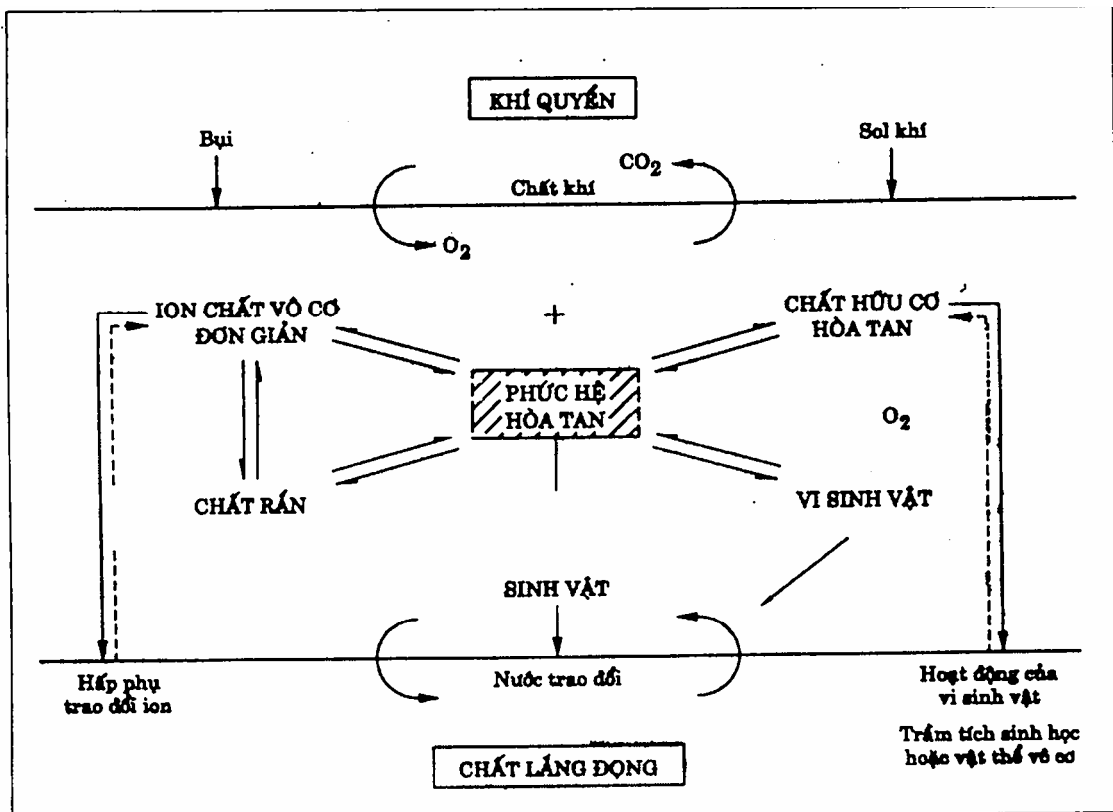
$k_1 k_2 k_3$: hệ số hút thu tương ứng;

Trong trường hợp $k_2 C_b$ hoặc $k_3 C_c \gg k_1 C_a$ thì $(x/m)_a$ sẽ giảm rất mạnh.

Các quá trình trong hệ thống cân bằng được trình bày ở hình 1.1.

Vai trò quan trọng trong hệ thống này là sự hoạt động của vi khuẩn, như ở trường hợp ô nhiễm thủy ngân (Hg). Sự chuyển hoá giữa hợp phần thủy ngân vô cơ thành ion methyl thủy ngân (CH_3Hg^+) xảy ra rất phổ biến ở tầng mặt của các chất trầm tích hoặc các phần hữu cơ lơ lửng.

Tốc độ chuyển hoá phụ thuộc vào quá trình thủy ngân xâm nhập vào chất hữu cơ dạng liên kết hữu cơ - kim loại sẽ nhanh chóng được cá và thực vật sử dụng, chúng có xu hướng tích lũy trong cơ thể sinh vật. Sự tích lũy Hg trong hệ thống hồ hoặc vùng cửa sông như sau: Chất trầm tích chứa 90 - 99% thủy ngân (khoảng 10% là CH_3Hg^+), pha nước từ 1 đến 10% (hầu hết ở dạng liên kết vô cơ với các chất lơ lửng), sinh vật < 0,1% (chủ yếu là CH_3Hg^+). Đặc biệt các loại giáp xác trong sinh quyển biển (như trai, sô tôm, cua...) có khả năng tích lũy thủy ngân rất cao.



Hình 1.1. Sơ đồ hệ thống cân bằng và tác động qua lại giữa chúng trong hệ nước tự nhiên

Một số vi khuẩn có khả năng chống chịu với nồng độ Hg cao và có thể chuyển

hoá các hợp chất hữu cơ - thủy ngân thông dạng thủy ngân tự do không hòa tan. Hơn nữa trong điều kiện kỵ khí, các vi khuẩn khử sunphat cũng có khả năng sinh ra hidrosulfua để cố định Hg^{2+} dưới dạng sunfua, vi khuẩn không chuyển hoá hợp chất này thành metyl thủy ngân.

Xem xét các cân bằng phức tạp trong hầu hết các hệ thống tự nhiên, điều cần lưu ý không chỉ là việc lựa chọn các chỉ thị mà còn khó khăn trong công việc lấy, vận chuyển và bảo quản mẫu. Về lý thuyết, điều cần thiết là làm ngừng trệ tất cả các quá trình hoá học cũng như sinh học bằng các phương pháp thích hợp. Các quá trình biến đổi này sẽ được giảm tới mức tối thiểu ở nhiệt độ thấp hoặc sử dụng những phòng thí nghiệm di động. Tuy nhiên tồn tại một vấn đề là hệ thống cân bằng trong tự nhiên luôn luôn bị xáo trộn. Ví dụ như lấy một mẫu nước ở phía trên trầm tích (hoặc tách các chất lơ lửng) sẽ làm cho một hợp phần hoặc các chất hoà tan thiết lập một cân bằng mới. Tuy nhiên, về mặt tổng số vẫn không thay đổi và số là các dẫn liệu cho sự ô nhiễm.

Vấn đề tiếp theo cần chú ý để đánh giá mức độ ô nhiễm là phải lựa chọn phương pháp phân tích có độ chính xác thích hợp và cần được tiến hành trong thời gian nhất định

Chương 2

ĐỘ CHÍNH XÁC VÀ ĐỘ TIN CẬY CỦA PHÉP PHÂN TÍCH

2.1. Bảo đảm và kiểm soát chất lượng trong phân tích môi trường

Bảo đảm và kiểm soát chất lượng đòi hỏi tất cả các phòng thí nghiệm phải tuân thủ theo các hướng dẫn đã được đưa ra để đảm bảo kết quả phân tích có độ tin cậy cao. Bảo đảm chất lượng thông qua hàng loạt các nguyên tắc và sự giám sát chặt chẽ để độ chính xác của kết quả phân tích có độ tin cậy và tính pháp lý cao. Vấn đề bảo đảm chất lượng bao gồm cả việc lấy mẫu và lo quản mẫu của các phòng thí nghiệm và trách nhiệm cũng như kỹ năng của các cá nhân phân tích và người chịu trách nhiệm. Với ý nghĩa rộng hơn thì cả kế hoạch cũng được bao gồm trong việc kiểm soát chất lượng.

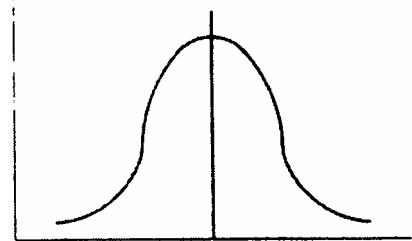
Kiểm soát chất lượng phòng thí nghiệm bao gồm: các tài liệu và phương pháp tiêu chuẩn các phép thử, chuẩn bị các đường chuẩn và kiểm tra thường xuyên các thuốc thử, máy móc, xác định độ chính xác và độ tin cậy của phép phân tích, chuẩn bị sơ đồ kiểm tra.

Chuẩn bị đường chuẩn:

Các đường chuẩn được xây dựng trên cơ sở các phép đo màu hoặc sắc ký khí ở các nồng độ khác nhau và được chuẩn bị hàng ngày trước khi phân tích mẫu. Nếu kết quả đo có sai số 15% thì cần phải xây dựng lại đường chuẩn.

2.2. Sai số và độ chính xác

Sai số được thể hiện qua kết quả phân tích của các lần lặp lại. Nếu một mẫu được phân tích lặp lại nhiều lần trong cùng một điều kiện thì kết quả cũng sẽ khác nhau do sai số thí nghiệm hoặc do thao tác. Các kết quả này sẽ phân bố một cách ngẫu nhiên xung quanh một giá trị trung bình là giá trị trung bình cộng của các phép đo. Khi các kết quả đo phân bố như dáng hình quả chuông được gọi là đường cong phân bố chuẩn hoặc đường Gauss (Gaussian Curve) như hình 2.1 (trong nhiều mẫu môi trường bị nhiễm bẩn thì kết quả sẽ không theo sự phân bố chuẩn).



Hình 2.1. Đường cong phân bố chuẩn

Giá trị trung bình (\bar{x}) được tính bằng $\frac{\sum x}{n}$ (x : các giá trị đo; n : số lần đo)

Độ lệch chuẩn (S) sẽ xác định chiều rộng của đồ thị phân bố và được tính như sau:

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Trong trường hợp hàm phân bố chuẩn thứ 68,27% diện tích nằm trong khoảng $\bar{x} \pm 1S$; 95,45% nằm trong khoảng $\bar{x} \pm 2S$ và 99,70% nằm trong khoảng $\bar{x} \pm 3S$. Giá trị 3S xung quanh giá trị trung bình là giới hạn trên và dưới trong đồ thị kiểm tra. Tất cả các giá trị nằm ngoài $\bar{x} \pm 3S$ được xem độ là không bình thường. Điều này chứng tỏ rằng có vấn đề nào đó trong quá trình phân tích cần phải được xem xét ngay.

Độ lệch chuẩn cũng có thể được tính theo công thức như sau:

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum x^2 - (\sum x)^2}{n-1}}$$

Trong đó: $\sum x^2$: tổng bình phương của các giá trị đo;

$\sum x$: tổng các giá trị đo;

n: số phép đo

Mặc dù số liệu hoặc kết quả phân tích lặp lại có thể được biểu diễn dưới dạng của độ lệch chuẩn nhưng độ lớn giá trị phân tích có thể làm thay đổi đáng kể độ lệch chuẩn lên các giá trị tương ứng. Có thể minh họa điều này qua 2 ví dụ sau đây:

Ví dụ 1: Hàm lượng tổng số hiđrocacbon dầu mỏ - TPH (total petroleum hiđrocacbon, TPH) trong mẫu bị nhiễm bẩn với 6 lần phân tích là 5,3 - 4,9 - 5,1 - 5,5 - 4,7 và 5,0 mg/l. Xác định độ lệch chuẩn như sau:

| X | x^2 |
|------|--------|
| 5,3 | 28,09 |
| 4,9 | 24,01 |
| 5,1 | 26,01 |
| 5,5 | 30,25 |
| 4,7 | 22,09 |
| 5,0 | 25,00 |
| 30,5 | 155,45 |

$$\sum x = 30,5$$

$$\sum x^2 = 155,45$$

$$(\sum x)^2 = 930,25$$

$$n = 6$$

$$S = \sqrt{\frac{155,45 - \frac{930,25}{6}}{6-1}} = 0,29 \text{mg/l.}$$

Ví dụ 2: Nếu kết quả phân tích TPH trong mẫu có giá trị lớn gấp 10 lần nghĩa là 53 - 49 - 51 - 55 - 47 và 50 mg/l thì độ lệch chuẩn sẽ là:

$$S = \sqrt{\frac{15545 - \frac{93025}{6}}{5}} = 2,86 \text{mg/l}$$

Nếu giá trị đo được lớn hơn, ví dụ như 530 - 490 - 510 - 550 - 470 và 500mg/l thì $S = 28,6\text{mg/l}$. Như vậy độ lệch chuẩn khi biến đổi theo độ lớn các giá trị đo được là không có ý nghĩa trừ khi độ lớn của giá trị phân tích được xác định trước.

Nói một cách khác, sai số phân tích sẽ luôn có giá trị khi liên quan với giá trị của mẫu đo. Một cách biểu thị khác là độ lệch chuẩn tương đối (relative standard deviation - RSD) hoặc hệ số biến thiên (Coefficient of variance - CV). Đây là tỷ số giữa độ lệch chuẩn và giá trị trung bình đại số:

$$\text{RSD} = \frac{S}{x} \cdot 100\%$$

Trong ví dụ 1 và 2 ở trên, RSD sẽ là:

$$\frac{0,29}{5,08} \cdot 100 = 5,708\%; \quad \frac{2,86}{50,8} \cdot 100 = 5,708\%$$

Như vậy RSD ở hai ví dụ này là bằng nhau trong khi S có sự khác nhau rõ rệt (0,29 và 2,8mg/l.)

Một cách khác biểu thị sai số là sai số chuẩn của giá trị trung bình (M), đây là tỷ số giữa S và căn bậc hai của số lần đo (n).

$$M = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Trong phân tích môi trường, thông thường việc lặp lại nhiều lần là khó thực hiện được. Vì vậy sai số của phép tính được tính toán thông qua độ khác nhau phần trăm tương đối (Relative percent difference - RPD). Tỷ số này được xác định thông qua sự phân tích lặp lại hệ lần mẫu trong một điều kiện xác định. Đó là tỷ lệ phần trăm giữa hiệu số của kết quả giữa hai lần phân tích với giá trị trung bình cộng của chúng.

$$\text{RPD} = \frac{(a_1 - a_2) \cdot (a_2 - a_1)}{\left(\frac{a_1 + a_2}{2}\right)} \times 100\%$$