

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH DẠNG TỒN TẠI CỦA Cr TRONG MỘT SỐ NGUỒN NƯỚC KHU VỰC THÁI NGUYÊNDương Thị Tú Anh^{1*}, Cao Văn Hoàng², Lê Thu Mai¹¹Trường Đại học Sư phạm – ĐHTN, ²Khoa Hóa học- Trường ĐH Quy Nhơn**TÓM TẮT**

Phương pháp Von-ampe hòa tan hấp phụ xúc tác (CAAdSV) được ứng dụng trong việc nghiên cứu xác định các dạng tồn tại của Cr trong một số mẫu nước tự nhiên khu vực Thái Nguyên. Phương pháp này dựa trên sự tạo phức hấp phụ của Cr^{III} với axit dietylen triamin pentacetic (DTPA) với sự có mặt của muối nitrat làm xúc tác. Có thể xác định các dạng oxi hóa của Crom trong các điều kiện tối ưu của phép đo von-ampe hòa tan hấp phụ xúc tác (CAAdSV), với giới hạn phát hiện đối với Cr^{VI} là 0,024ppb, cũng như việc xác định tổng Crom sau khi phân hủy mẫu bằng UV để oxi hóa hoàn toàn dạng Cr^{III} lên Cr^{VI}. Do tính chất hoạt động điện hóa khác biệt giữa hai dạng Cr, nên phương pháp CAAdSV được dùng để nghiên cứu xác định các dạng Cr^{III} và dạng Cr^{VI}.

Từ khóa: *Stripping voltammetry, adsorptives, speciation, Chromium, method.*

MỞ ĐẦU

Crom khi tồn tại trong môi trường với hàm lượng cao là yếu tố gây ra nhiều ảnh hưởng lâu dài và to lớn đối với môi trường và sinh vật sống. Trong nước tự nhiên crom tồn tại ở hai dạng Cr^{III} và Cr^{VI}, chúng có thể chuyển hóa lẫn nhau [2-10]. Cr^{III} ở nồng độ nhỏ là yếu tố vi lượng cần thiết cho quá trình trao đổi đường, protein, chất béo, nhưng ở nồng độ cao Cr^{III} cũng là chất độc. Trong khi đó Cr^{VI} dù là lượng rất nhỏ cũng gây độc, nó là một trong những tác nhân gây ung thư, khi phơi nhiễm trong thời gian dài sẽ gây tổn thương mắt vĩnh viễn, ở trạng thái dung dịch nó gây viêm da tiếp xúc dị ứng. Trên thực tế có nhiều ngành nghề có thể gây nhiễm độc crom, như: chế tạo ắc quy, luyện kim, sản xuất nệm, sáp, thuốc nhuộm, keo dán, xi măng, đồ gốm, bột màu, men sứ, bản kẽm, xà phòng, hợp kim nhôm, mạ điện, mạ crom... Sự phát triển không ngừng của các ngành này đang làm tăng nguy cơ nhiễm độc crom đối với con người. Do đó việc xác định sự có mặt của Cr và dạng tồn tại của nó trong môi trường nói chung và trong các nguồn nước tự nhiên nói riêng đã và đang là vấn đề được toàn xã hội quan tâm. Chỉ có một số ít các phương pháp phân tích hiện đại: ICP-MS, ET AAS và Von -Ampe hòa tan đủ độ nhạy để xác định nồng độ dạng vết của Crom trong

mẫu nước tự nhiên có khả năng không bị ô nhiễm. Trong số đó phương pháp Von - Ampe hòa tan hấp phụ sử dụng các phối tử có khả năng tạo phức khác nhau và có xúc tác thích hợp làm tăng độ nhạy lên nhiều được áp dụng rộng rãi trong phân tích thực nghiệm [2,3,4]. Trong bài báo này chúng tôi xin trình bày một số kết quả nghiên cứu xác định hai dạng tồn tại chủ yếu của Crom trong nước tự nhiên là Cr^{III} và Cr^{VI} đối với một số nguồn nước thuộc địa bàn Thái Nguyên bằng phương pháp Von-ampe hòa tan hấp phụ xúc tác (CAAdSV). Với kết quả này chúng tôi mong muốn góp phần giải thích mức độ độc hại của các nguồn nước tự nhiên, để từ đó có những biện pháp bảo vệ và sử dụng các nguồn nước tự nhiên một cách có hiệu quả.

THỰC NGHIỆM**Thiết bị dụng cụ và hoá chất**

Các phép ghi đo được thực hiện trên hệ thiết bị phân tích cực phổ VA 797 do hãng Metrohm (Thụy sỹ) sản xuất, có hệ thống sục khí tự động với hệ 3 điện cực: Điện cực làm việc là điện cực giọt thủy ngân treo; Điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl, KCl (3M) và điện cực phụ trợ là điện cực platin. Bình điện phân dung tích 100ml làm bằng thủy tinh thạch anh, nắp bình điện phân làm từ Teflon có lỗ nhám chuẩn dùng làm giá giữ điện cực bảo đảm kín khí, ống dẫn và thoát khí. Tất cả các thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng, các phép đo pH được tiến hành theo

* Tel: 0988 760319, Email: haianhsptn@gmail.com

các mục đích thí nghiệm trên máy pH- metter Toledo 220 (Anh).

Sự phân hủy mẫu được thực hiện trên thiết bị chiếu UV 705 Digester có các ống nghiệm đựng mẫu bằng thủy tinh thạch anh đi kèm do hãng Metrohm (Thụy sỹ) sản xuất, với đèn hơi Thủy ngân công suất 500W.

Tất cả các dụng cụ bằng thủy tinh được làm sạch bằng cách ngâm trong HNO₃ 2M và tráng lại qua hỗn hợp rửa K₂Cr₂O₇ và H₂SO₄ đặc. Sau đó tráng lại bằng nước cất và nước cất siêu sạch nhiều lần trước khi sử dụng.

Tất cả các hóa chất được sử dụng trong quá trình nghiên cứu đều là hóa chất tinh khiết phân tích, loại “Suprapure” của Merck.

Quy trình phân tích Cr theo phương pháp von –ampe hòa tan hấp phụ (CAdSV)

Lần lượt lấy một thể tích nhất định của các dung dịch: dung dịch nghiên cứu, dung dịch NaNO₃ 1M, dung dịch đệm axetat 0,1M (pH=6) đến tổng thể tích là 20 ml sao cho nồng độ NaNO₃ trong dung dịch là 2,5.10⁻¹M.

Thêm vào đó một thể tích nhất định dung dịch DTPA 0,2M sao cho nồng độ DTPA trong dung dịch là 10⁻¹M. Sau đó chuyển toàn bộ dung dịch vào bình điện phân và nhúng hệ điện cực vào dung dịch cần đo. Sục khí nito tinh khiết 5.0 (Mersser) để đuổi oxi hòa tan với thời gian 180s. Việc định lượng Cr được thực hiện bằng phép đo xung vi phân sử dụng phương pháp thêm tiêu chuẩn. Quá trình làm giàu được thực hiện bằng cách áp vào điện cực làm việc một điện thế U= - 0,95V với thời gian 60s, đồng thời khuấy dung dịch với tốc độ 2000 vòng/phút , sau đó để hệ thống nghỉ trong 10s và ghi lại đường von-ampe hòa tan với khoảng quét thế từ -0,95 đến -1,45V. Các thông số khác được sử dụng trong các phép ghi đo là : biên độ xung 50mV; bề rộng xung 40ms; thời gian bước nhảy thế bằng 0,2s; bước nhảy thế bằng 5mV; tốc độ quét thế bằng 25mV/s.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tiến trình phân tích các dạng của Cr trong nước tự nhiên bằng phương pháp CAdSV

Sự hiện diện và tỷ lệ giữa hai dạng Cr^{III} và Cr^{VI} trong các nguồn nước tự nhiên phụ thuộc vào các quá trình khác nhau, trong đó bao gồm các quá trình hóa học và quang hóa, các quá trình oxihóa – khử, lượng mưa, sự hấp phụ, sự giải hấp ... Sự phân biệt Cr^{III} và Cr^{VI} chủ yếu dựa vào khả năng tạo phức khác nhau của chúng với DTPA trong dung dịch chứa ion NO₃⁻ [4]. Việc xác định chính xác lượng Cr^{VI} hoạt động xảy ra trong cấu trúc phức vô cơ, có thể được thực hiện bằng cách thêm một lượng nhất định DTPA và NaNO₃ vào dung dịch phân tích, sau đó tiến hành phép đo CAdSV. Hơn nữa, các mẫu nước tự nhiên hoặc nhân tạo thường có chứa các phối tử hữu cơ như axit humic và axit fulvic, phenol, NTA... Với dung dịch có các chất trên, Cr^{III} tạo phức với các phối tử này mạnh hơn so với DTPA. Những thuộc tính khác nhau của hai dạng Cr có thể được dùng để nghiên cứu phân loại chúng. Để xác định các dạng Crom trong mẫu nghiên cứu, chúng tôi tiến hành theo tiến trình sau [3]:

- Trước hết, lấy lượng mẫu phân tích nhất định vào bình chứa mẫu. Thêm vào đó một lượng DTPA và NaNO₃, thêm tiếp vào dung dịch đó đệm axetat pH = 6, rồi tiến hành ghi đo đường CAdSV. Hàm lượng Cr^{VI} trong mẫu phân tích được xác định theo phương pháp thêm chuẩn.

- Phần 2 được chiếu xạ bằng UV trong thời gian nhất định để chuyển tất cả Cr^{III} có trong mẫu phân tích thành Cr^{VI}. Sau đó hàm lượng Cr tổng số được xác định bằng phép đo CAdSV.

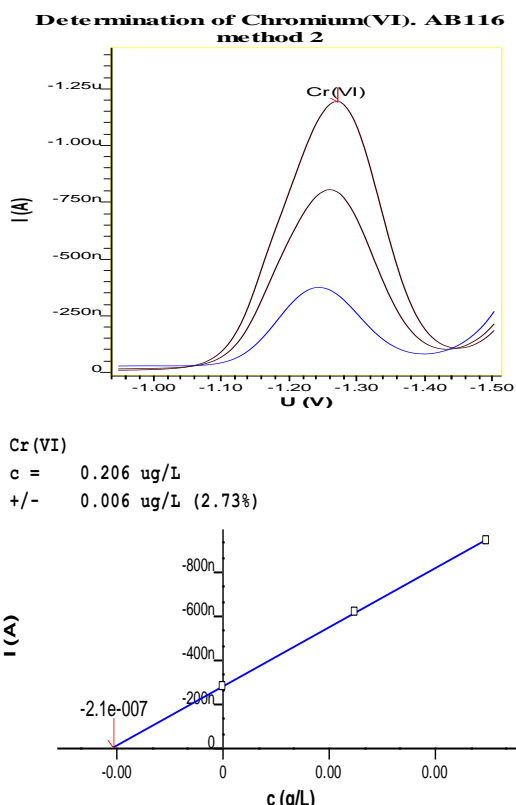
Hàm lượng của Cr^{III} trong mẫu phân tích được tính bằng hiệu giữa hàm lượng Cr tổng số và Cr^{VI} đã xác định được ở trên.

Các điều kiện tối ưu cho phép ghi đo xác định Cr^{VI} bằng phương pháp CAdSV

Để có thể xác định được Cr^{VI}, từ đó xác định được Cr tổng và Cr^{III} trong các nguồn nước

bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ xúc tác, trước hết chúng tôi đã tiến hành khảo sát các điều kiện tối ưu cho phép ghi đo xác định Cr^{VI} trong điều kiện thực tế tiến hành các thí nghiệm nghiên cứu.

Qua khảo sát, chúng tôi xác định được các điều kiện tối ưu cho phép xác định Cr^{VI} bằng phương pháp Von-Ampe hòa tan hấp phụ xúc tác như đã được trình bày trong bài báo[2], đó là : Dung dịch điện li làm nền là dung dịch đệm axetat; pH dung dịch đệm 6; Thế điện phân -0,95V; thời gian hấp phụ 10s; tốc độ khuấy dung dịch 2000r/pm; tốc độ quét thế 25mV/s; nồng độ DTPA 10⁻²M ; Nồng độ NaNO₃ 2,5.10⁻²M.; thời gian sục khí 180s.



Hình 1. Phổ đồ DP- CAdSV và đồ thị xác định hàm lượng Cr^{VI} trong mẫu chuẩn

Các kết quả khảo sát của chúng tôi khá phù hợp với kết quả của các tác giả khác[3, 4]. Dựa vào các điều kiện tối ưu đã tìm được, chúng tôi tiến hành xác định khoảng tuyến tính và giới hạn phát

hiện. Kết quả nghiên cứu cho thấy, trong khoảng nồng độ khảo sát đối với Cr^{VI} từ 0 ppb ÷ 10 ppb, I_p phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ Cr^{VI}. Giới hạn phát hiện của phương pháp xác định theo quy tắc 3σ là 0,024ppb đối với Cr^{VI}.

Để đánh giá độ chính xác của phép đo chúng tôi tiến hành quá trình phân tích tương tự như đã nêu trong mục 2.2 với mẫu chuẩn của Merck, ở nồng độ 0,2ppb. Mẫu được xác định theo phương pháp thêm chuẩn, mỗi lần ghi đo thêm 0,2ppb Cr^{VI}. Kết quả ghi đo được thể hiện trên hình 1.

Kết quả phân tích cho thấy độ lệch chuẩn tương đối của phép xác định Cr^{VI} nồng độ 0,2 ppb trong mẫu chuẩn là 2,73%. Với nồng độ rất nhỏ, cỡ ppb thì sai số như trên là hoàn toàn có thể chấp nhận được. Vậy có thể kết luận rằng phương pháp có độ chính xác tốt.

Phân tích một số mẫu nước tự nhiên

Lấy mẫu và bảo quản mẫu trước khi phân tích
 Mẫu được lấy vào các chai polyetylen bền vững về mặt hóa học và ít hấp phụ các ion trong dung dịch nước lên thành bình nên hầu như không ảnh hưởng đến quá trình phân tích. Trước khi lấy mẫu các chai đã được được ngâm, tráng, rửa sạch bằng axit và nước cất siêu sạch, sau đó tráng lại nhiều lần bằng chính mẫu sẽ được lấy, nhằm để mẫu trước khi phân tích giữ nguyên trạng thái ban đầu của nó, tức là có thành phần, hàm lượng của của các hợp phần và các tính chất giống như khi lấy nó tại thời điểm, địa điểm lấy mẫu, khi lấy và bảo quản mẫu phải tuân theo quy tắc nghiêm ngặt. Trong trường hợp phải bảo quản thì tiến hành xử lí mẫu bằng cách thêm axit HCl đặc, tinh khiết phân tích (0,5 ml HCl cho 100ml nước mẫu) hoặc dùng axit HNO₃ đặc, tinh khiết phân tích. Các mẫu nước trước khi phân tích đều được lọc qua màng siêu lọc teflon có kích thước lỗ 0,45 μm để loại các tạp chất .

Kết quả phân tích một số mẫu nước tự nhiên khu vực Thái nguyên

Dựa trên các điều kiện tối ưu đã lựa chọn và quy trình phân tích đã xây dựng, chúng tôi

tiến hành phân tích hàm lượng các dạng Cr(VI) và Cr(III) trong một số mẫu nước tự nhiên khu vực Thái nguyên. Mỗi phép xác định được lặp lại 3 lần. Sau khi xử lý thống kê các kết quả thực nghiệm, kết quả cuối cùng được chỉ ra ở bảng 2 và hình 2.

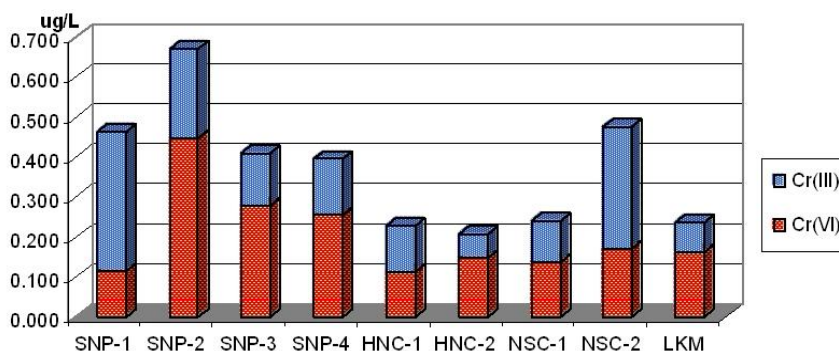
Qua các kết quả trên chúng tôi nhận thấy: Trong các mẫu phân tích đều có chứa cả Cr^{VI} và Cr^{III}, tuy nhiên thành phần hai dạng này thay đổi rất nhiều tùy thuộc vào nguồn nước. Nhìn chung trong các mẫu phân tích hàm lượng Cr^{VI} đều lớn hơn so với Cr^{III}. Xét về hàm lượng Cr tổng số chúng tôi nhận thấy trong nước hàm lượng Cr tổng số trong

Bảng 1. Địa điểm và thời gian lấy mẫu của các mẫu phân tích

TT	Kí hiệu mẫu	Địa điểm lấy mẫu	Thời gian lấy mẫu
1	SNP-1	Suối khu Núi Pháo 1 – Xã Hà Thượng- Huyện Đại Từ	07/12/2010
2	SNP-2	Suối khu Núi Pháo 2 – Xã Hà Thượng- Huyện Đại Từ	07/12/2010
3	SNP-3	Suối khu Núi Pháo 3 – Xã Hà Thượng- Huyện Đại Từ	07/12/2010
4	SNP-4	Suối khu Núi Pháo 4 – Xã Hà Thượng- Huyện Đại Từ	07/12/2010
5	HNC-1	Khu bắc Hồ Núi Cốc (phía sau nhà nghỉ Người Có Công)	16/12/2010
6	HNC-2	Khu nam hồ Núi Cốc (khai thác thủy lợi HNC xã Tân Cương)	16/12/2010
7	NSC-1	Sông Cầu, trên cửa xả nhà máy giấy Hoàng Văn Thụ	03/01/2011
8	NSC-2	Sông Cầu, dưới cửa xả nhà máy giấy Hoàng Văn Thụ	03/01/2011
9	LKM	Suối khu nhà máy Luyện kim màu- Thái Nguyên	23/01/2010

Bảng 2. Hàm lượng trung bình các dạng Cr trong các mẫu phân tích

Mẫu	Hàm lượng trung bình các dạng Crom (ppb)						
	Tổng Cr	RSD (%)	Cr(VI)	RSD (%)	% hàm lượng	Cr(III)	% hàm lượng
SNP-1	0,464±0,013	2,88	0,115 ±0,005	4,05	24,87	0,348	75,13
SNP-2	0,669 ±0,043	6,37	0,448 ±0,017	3,79	66,93	0,221	33,07
SNP-3	0,410 ±0,018	4,47	0,278 ±0,007	2,63	67,83	0,132	32,17
SNP -4	0,395 ±0,025	6,33	0,255 ±0,014	5,50	64,53	0,140	35,47
HNC-1	0,227 ±0,013	5,87	0,113 ±0,007	6,49	49,71	0,114	50,29
HNC-2	0,207 ±0,008	3,71	0,148 ±0,004	2,48	71,45	0,059	28,55
NSC-1	0,240 ±0,016	6,53	0,137 ±0,007	4,87	57,08	0,103	42,92
NSC-2	0,476 ±0,015	3,15	0,169 ±0,008	4,74	35,43	0,307	64,57
LKM	0,237 ±0,011	4,51	0,162 ±0,004	2,67	68,59	0,074	31,41



Hình 3. Đồ thị biểu diễn hàm lượng các dạng crom trong mẫu thực

khoảng 0,020 ÷ 0,025 ppb, khi có các nguồn phát thải crom thì hàm lượng Cr tổng số tăng nhanh, cùng với đó là hàm lượng Cr^{VI} cũng tăng. Điển hình trong mẫu nước sông Cầu: với mẫu NSC-1 phía trên cửa xả nhà máy giấy hàm lượng Cr tổng mức trung bình 0,240µg/L, sau cửa xả hàm lượng Cr tổng số gần như gấp đôi lên tới 0,476µg/L. Đối với mẫu nước suối núi Pháo mẫu SNP-2 có nồng độ Cr tổng và Cr(VI) tăng nhiều so với mẫu SNP-1, tỉ lệ Cr(VI) cũng tăng đột biến lên tới 66,93% sau đó với các mẫu SNP-3 và SNP-4 hàm lượng Cr tổng và Cr^{VI} giảm. Điều này có thể được giải thích do sự xả thải nước từ các hoạt động khai thác quặng làm tăng hàm lượng crom từ SNP-1 đến SNP-2, crom ở cả 2 dạng Cr^{III} và Cr^{VI} đều bị sa lắng do quá trình vật lý hoặc do phản ứng tạo kết tủa với các chất có trong nước làm giảm nồng độ của chúng ở các mẫu phía dưới dòng. Riêng với mẫu LKM tuy hàm lượng Cr tổng không cao như mẫu SNP-2 nhưng tỉ lệ Cr^{VI} rất lớn 68,59%, như vậy nước thải nhà máy luyện kim màu cũng có tác động làm tăng tỉ lệ Cr^{VI} trong nước.

Tuy nhiên để đánh giá mức độ ô nhiễm nguồn nước do crom cần phải dựa vào các văn bản pháp quy. Theo tiêu chuẩn Việt Nam QCVN - 24:2009/BTNMT [1] hàm lượng cho phép của Cr^{VI} là 0,05mg/L trong nước sinh hoạt và 0,1mg/L trong nước thải, các giá trị tương ứng của Cr^{III} là 0,2mg/L và 1mg/L. Các mẫu nước nghiên cứu đều có hàm lượng các dạng crom < 0,05mg/L, như vậy hàm lượng của

Cr^{VI} và Cr^{III} trong các mẫu phân tích đều nằm dưới giới hạn cho phép.

KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu thực nghiệm, chúng tôi rút ra một số kết luận sau:

1. Đã khảo sát và lựa chọn được các điều kiện tối ưu cho phép phân tích hàm lượng vết Cr^{VI}, để từ đó có thể xác định được lượng Cr^{VI}, Cr tổng số và Cr^{III} trong mẫu phân tích.
2. Đã xây dựng được quy trình phân tích xác định dạng Cr^{III}, Cr^{VI} và tổng Cr trong mẫu phân tích, với thế điện phân làm giàu chất phân tích là -0,95V, thời gian hấp phụ lớp hợp chất phức là 10s, đệm Axetat pH = 6; nồng độ DTPA 10⁻²M; nồng độ NaNO₃ 2,5.10⁻²M ...
3. Tính khoa học, độ tin cậy của phương pháp và quy trình phân tích đã được xác nhận thông qua việc đánh giá chính xác các kết quả phân tích mẫu chuẩn của Merck và xác định giới hạn phát hiện đối với Cr^{VI}.
- 4- Quy trình trên đã được áp dụng để phân tích dạng Cr^{III}, Cr^{VI} và tổng Cr trong một số mẫu nước tự nhiên trên địa bàn Thái nguyên và cho kết quả lặp lại tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Bộ Tài nguyên Môi trường, (2009) *Tiêu chuẩn Việt Nam*,
 [2]. Dương Thị Tú Anh, Trịnh Xuân Gián, Tống thị Thanh Thủy (2010), “Nghiên cứu xác định một số dạng tồn tại của Cr trong nước bằng phương pháp von -ampe hòa tan”, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học – Tập 15, số 4*, trang 11-16.

- [3]. Andrej Bobrowski, Boguslaw Baś, Janusz Dominik, Ewa Niewiara, Ewa Szalińska, Davide Vignati, Jerzy Zarębski, (2004), “Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration”, *Talanta* 1003-1012
- [4]. Marc Boussemart, Constans M G vanden Berg, Mohammed, Ghaddaf, (1992), “The determination of the chromium speciation in the sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry”, *Analytica Chimica Acta*, 262, pp103-105.
- [5]. H.Elderfield, (1970), “Chromium speciation in the sea water”, *Earth and planetary science letters* 910-916 (North-Holland Publishing company)
- [6]. Miquel Esteban, Cristina Ariuro, José, M.Dyáz, Cruz and Enric Casassas, (1993), “Voltammetric of metal ion-macromolecule interactions application to speciation problem”, *Trends in analytical chemistry*, vol 12, no 7, pp 276-285.
- [7]. V.Gómez, M.P. Callao, (2006), *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 25, No.10.
- [8]. J.Kotas, Z.Stasicka, (2000), *Environmental Pollution*, vol 107, pages 263-283.
- [9]. Mieczyslaw, (2000), “Voltammetric determination of traces of Cr^{VI} in the presence of Cr^{III} and humic acid”, M.Korolczuk/ *Analytica Chimica Acta* 414, pp 165-171.
- [10]. Tanashi Sumida, Taniami Ikenoue, Kazuhide Hamada, (2005), “One line preconcentration using dual mini columns for the speciation of Cr^{III} and Cr^{VI} and its application to water samples as studied by ICP-MS”, *Talanta*, vol 68, pp 388-393

SUMMARY

RESEARCH ON SPECIATION OF SOME CHEMICAL SPECIES OF CHROMIUM IN NATURAL WATERS BY CATALYTIC ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY (CA_dSV)

Dương Thị Tú Anh^{1*}, Cao Văn Hoàng², Lê Thu May¹

¹ College of Education – TNU, Faculty of Chemistry – Quy Nhon University

The catalytic adsorptive stripping voltammetry (CA_dSV) method has been applied to chemical chromium speciations study in the natural water samples of Thai Nguyen. The method is based on the adsorptive preconcentration of the Cr^{III}-diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) complex and the utilization of the catalytic reaction in the presence of nitrate. Under optimized conditions the CA_dSV enables the oxidation state speciation study of Cr content by direct determination of Cr^{VI} in the presence of the predominant Cr^{III} concentration with the detection limit for chromium^{VI} of 0,024 ppb, as well as the determination of total Cr after UV oxidation of Cr^{III} to Cr^{VI}. Due to the difference in the chemical properties of different chromium species the CA_dSV method makes possible a speciation study of Cr^{III} and Cr^{VI} oxidation state.

Key words: *Stripping voltammetry, adsorptives, speciation, Chromium, method.*

* Tel: 0988 760319, Email: haianhsptn@gmail.com