NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH LỌC ĐỂ LOẠI BỎ ẢNH HƯỞNG CỦA NỀN MẪU NƯỚC NHIỄM MẶN ỨNG DỤNG ĐỂ PHÂN TÍCH CÁC KIM LOẠI V, Cr, Zn, Sr, Mo BẰNG ICP-MS

Nguyễn Tất Thành*, Trần Tuấn Việt, Dương Nguyễn Cẩm Tú

Tóm tắt: *Trong quá trình phân tích kim loại nặng ảnh hưởng của độ mặn đến chất lượng kết quả là điều cần phải được đề cập. Chúng tôi đã thực hiện nghiên cứu về vấn đề này dựa vào quá trình lọc bằng giấy lọc Cellulose acetate có kích thước lỗ bằng 0.2µm. Thực hiện phân tích các kim loại V, Cr, Zn, Sr, Mo bằng thiết bị ICP-MS. Các yếu tố ảnh hưởng đến tín hiệu đo cũng như quy trình thực hiện lọc được khảo sát để chọn ra điều kiện tối ưu nhất cho quy trình phân tích. Kết quả phân tích cho thấy, đối với mẫu thử có nồng độ các kim loại khoảng 100ppb với độ mặn 30‰ trước khi lọc cho kết quả V (73,25 ppb), Cr (44,72 ppb), Zn(76,30 ppb), Sr (96,03 ppb), Mo(97,61 ppb). Sau khi lọc cho kết quả V (115,50 ppb), Cr (105,40 ppb), Zn (102,20 ppb), Sr (106,90 ppb), Mo(103,10 ppb). Quy trình đã được thử nghiệm và áp dụng trên mẫu nước biển thu thập ở Đà Nẵng.*

Từ khóa: Lọc; Độ mặn; ICP-MS.

1. MỞ ĐẦU

Trong môi trường nước mặn luôn tồn tại các kim loại nặng, trong đó có nhóm V, Cr, Zn, Sr, Mo. Nhóm kim loại này gây độc cho môi trường sinh thái biển ven bờ và con người. Nồng độ các kim loại này trong nước biển ven bờ và cửa sông trong khoảng 0,07 – 25,1µg/L [10]. Các kim loại này được kiểm tra định kỳ để sử dụng nguồn nước cho nuôi trồng thủy sản và bảo tồn thủy sinh biển. Kỹ thuật chủ yếu để xác định kim loại có độ nhạy cao phổ biến trong các nghiên cứu là ICP-MS. Tuy nhiên, thành phần nước biển có các chất anion (Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-},…) và cation (K, Na, Ca,…) khá cao (90%), chúng gây ảnh hưởng lên độ đúng của phương pháp. Có nhiều nghiên cứu về quy trình xử lý mẫu để giảm ảnh hưởng và cản trở lên kết quả phân tích. Quy trình hấp phụ phức Me-PDC giữa kim loại với APDC (amoni purrolidine dithiocarbamate) qua cột nhồi SPE-C_{18} và giải hấp bằng dung môi [1]; quy trình chiết sử dụng cột nhồi chelating resin [11]; sử dụng màng lọc khuếch tán lớp mỏng [8]. Vật liệu lọc cellulose acetate được sử dụng phổ biến trong các hệ thống lọc RO (màng lọc thẩm thấu ngược). Màng lọc cellulose acetate có tính chất bền cơ học, hiệu năng lọc cao, có tính chọn lọc [6].

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Vật liệu

Thiết bị:

- Khối phổ plasma cao tần ICP-MS Agilen 7700 – Mỹ
- Bộ lọc TSS Duran 47mm với phễu lọc 300ml và bơm chân không
- Giấy lọc cellulose acetate 47mm, lỗ lọc 0,2µm của Sartorius – Đức.

Hóa chất:

- Acid nitrite đậm đặc (Merck)
- Chất chuẩn: ICP multi-element standard IV (23 elements in diluted nitrite acid) 1000 mg/L.
- Mẫu nước lấy từ vùng biển ven bờ thành phố Đà Nẵng.

2.2. Phương pháp

Chuẩn bị mẫu:

- Chuẩn bị 100ml mẫu cho vào phễu lọc đã có sẵn giấy lọc, tiến bỏ đi 20ml mẫu sau lọc. Lấy phần mẫu còn lại điều chỉnh pH < 2 bằng nitrite acid rồi mang đi phân tích bằng IPC-MS.

- Đồng thời chuẩn bị 100ml không qua lọc, sau đó, acid hòa mẫu pH< 2 như trên và phân tích ICP-MS cùng lúc với mẫu qua lọc.

- Phương pháp phân tích mẫu theo SMEWW 3125.B:2017 [5].

Xác định hiệu suất thu hồi:

- Chuẩn bị một mẫu nền đã qua xử lý cột nhồi Chelating resin [11].

- Thêm một lượng chuẩn lần lượt là 10ppb, 50ppb, 100ppb vào nền mẫu;

- Tiến hành phân tích mẫu bằng IPC-MS các mẫu đã xử lý và chưa xử lý để xác định hiệu suất thu hồi theo công thức:

$$HSTH\% = \frac{C_{mau} - C_{nen}}{C_{spkie}} \times 100$$

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Quá trình chuẩn bị mẫu và lọc

Thời gian lọc mẫu diễn ra dài, mẫu nước biển đi qua màng lọc có kích thước lỗ 0,2 µm chậm. Chúng tôi phải ngừng máy bơm áp suất liên tục để đảm bảo an toàn.

Mẫu sau khi lọc trong và không có màu. Để quá trình lọc được nhanh hơn, nên xử lý sơ bộ trước khi lọc hoặc gạn phần trong của mẫu và chọn thể tích chuẩn bị nhỏ lại.

3.2. Phương trình hồi quy tuyến tính và hệ số tương quan

Bảng 1. *phương trình hồi quy và* R^2.

Tên chất	Phương trình hồi quy	R^2
V	y = 0,9748x + 0,0068	0,9977
Cr	y = 0,9777x + 0,006	0,9972
Zn	y = 0,9964x + 0,001	0,9992
Sr	y = 0,9942x + 0,0016	0,9999
Mo	y = 0,9942x + 0,0016	0,9997

Kết quả thu được từ phương trình đường chuẩn của các chất V, Cr, Zn, Sr, Mo có hệ số tương quan cao. Từ đó, thiết bị và hóa chất đủ điều kiện để thực hiện khảo sát hiệu suất thu hồi của các chất.

3.3. Kết quả hiệu suất thu hồi

Bảng 2. *Kết quả phân tích ICP-MS các kim loại của mẫu lọc và không lọc.*

	Nền mẫu(SD) n=7	Mẫu SPIKE không lọc(SD) n=7			Mẫu SPIKE qua lọc (SD) n=7		
		10ppb	50ppb	100ppb	10ppb	50ppb	100ppb
V (ppb)	10,69 (1,5)	1,332 (7,9)	10,05 (2,6)	73,25 (6,5)	21,67 (1,0)	63,47 (1,7)	115,54 (12)
Cr (ppb)	4,396 (10)	1,28 (7,5)	9,997 (2,4)	44,73 (6,9)	27,13 (2,5)	52,39 (3,4)	105,35 (12)
Zn (ppb)	8,157 (6)	1,048 (4,8)	9,942 (0,9)	76,3 (2,5)	36,54 (1,9)	61,09 (2,1)	102,17 (4,9)

Sr (ppb)	11,02 (4,9)	1,065 (6,7)	10,16 (1,8)	96,04 (2,4)	25,29 (1,5)	59,7 (1,5)	106,93 (3,4)
Mo (ppb)	0	1,466 (1,5)	10,21 (1,2)	97,62 (2,5)	10,31 (4,4)	48,39 (1,7)	103,14 (3,7)

Bảng 3. *Tính hiệu suất thu hồi (HSTH) các kim loại của mẫu lọc và không lọc.*

	Mẫu SPIKE không lọc			**Mẫu SPIKE qua lọc**		
	10ppb	**50ppb**	**100ppb**	**10ppb**	**50ppb**	**100ppb**
V (%)	-94	-1	63	110	106	105
Cr %)	-31	11	40	227	96	101
Zn (%)	-71	4	68	284	106	94
Sr (%)	-100	-2	85	143	97	96
Mo (%)	15	20	98	103	97	103

Kết quả phân tích nền mẫu từ bảng 1 có Cr và Zn tương đồng với kết quả thu thập được tại vịnh Nha Trang của tác giả Phạm Hữu Tâm [10] nhưng có Cr cao hơn của nhóm Hoàng Thị Quỳnh Diệu và *et al* thu được tại biển Tiền Giang [1]. Trong mẫu nước biển tại Đà Nẵng không tìm thấy kim loại Mo. Độ lặp lại của mẫu nền và mẫu thêm chuẩn đều đạt yêu cầu của *ISO 17025: 2015.* Nhưng có V, Cr khi thêm chuẩn 100ppb và qua lọc thì RSD% lại tăng lên mà nhóm nghiên cứu chưa tìm ra nguyên nhân và bỏ qua vì vẫn đạt yêu cầu.

Trong các lô mẫu thêm chuẩn qua lọc và không qua lọc thu được kết quả rất khác nhau. Điều này thể hiện rõ ở HSTH ở bảng 2. Các mẫu thêm chuẩn không qua lọc đều có hiệu suất không đạt yêu cầu thậm chí còn mất mẫu chuẩn thêm vào, khi tăng lượng thêm chuẩn thì kết quả định lượng được tốt hơn. Điều này có thể nói là các anion và cation trong nước đã gây ra cản trở thu nhận tín hiệu của thiết bị.

Khi các mẫu thêm chuẩn đi qua lọc cellulose acetate, thu được hiệu suất tốt hơn và đạt yêu cầu theo *ISO 17025: 2015*. Tuy nhiên, có Cr, Zn khi thêm chuẩn thì HSTH tăng lên lần lượt là 227%, 284%; nhóm nghiên cứu đã xem xét kỹ nhưng chưa tìm ra nguyên nhân.

4. KẾT LUẬN

Quy trình xử lý mẫu nước biển ven bờ bằng màng lọc cellulose acetate kích thước lỗ lọc 0,2µm đê phân tích các kim loại V, Cr, Zn, Sr, Mo bằng ICP-MS ở nồng độ thêm chuẩn 100ppb có HSTH lần lượt 105%, 101%, 94%, 96%, 103%. Kết quả thu được cho thấy, việc xử lý qua màng lọc có khả năng xử lý loại bỏ các ảnh hưởng cản trở và trong bài này chỉ dừng lại ở nghiên cứu khảo sát. Để ứng dụng quy trình xử lý mẫu bằng màng lọc cellulose acetate và thực tế càn phải thẩm định phương pháp một các đầy đủ để đưa ra các giá trị giới hạn phát hiện, khoảng định lượng, độ lặp và độ tái lập.

Bài báo này đã được báo cáo tại Hội thảo Quốc gia *"Ứng dụng Công nghệ cao vào thực tiễn – 60 năm phát triển Viện KH-CN quân sự"*.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Bùi Thị Nga, Nguyễn Văn Tho, *Hàm Lượng Zn, Cu, Pb Trong Trầm Tích, Đất Và Nước Tại Vùng Ven Biển Bán Đảo Cà Mau*, Tạp chí Khoa học 2009:11 356-364.

[2]. Byeong-Heon Jeong, Eric M.V. Hoek, Yushan Yan, Arun Subramani, Xiaofei Huang, Gil Hurwitz, Asim K. Ghosh, Anna Jawor, *Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes*, Journal of Membrane Science 294 (2007) 1–7.

[3]. Clara Turetta, Giulio Cozzi, Carlo Barbante, Gabriele Capodaglio, Paolo Cescon,

Trace element determination in seawater by ICP-SFMS coupled with a microflow nebulization/desolvation system, Anal Bioanal Chem (2004) 380: 258–268.

[4]. Hoàng Thị Quỳnh Diệu, Nguyễn Thành Nho, Nguyễn Văn Đông, *Nghiên cứu quy trình chiết đồng thời As, Cd, Cr và Pb trong nước nhiễm mặn và phân tích bằng phổ hấp thu nguyên tử không ngọn lửa (GF-AAS)*, Tạp Chí Phát Triển KH&CN, tập 17, số T3-2014.

[5]. Interrnation Organition for Standard, *ISO 17025:2015 – General requirements for the com PETense of testing and calibration laboratories*.

[6]. Mathias Ulbricht, *Advanced functional polymer membranes*, Polymer 47 (2006) 2217–2262.

[7]. M. Satyanarayanan, V. Balaram, T. Gnaneshwar Rao, B. Dasaram, S. L. Ramesh, Ramavati Mathur & R. K. Drolia, *Determination of trace metals in seawater by ICP-MS after preconcentration and matrix separation by dithiocarbamate complexes*, Indian Journal of Marine Sciences Vol. 36(1), March 2007, pp. 71-75.

[8]. Niels C. Munksgaard and David L. Parry, *Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films*, J. Environ. Monit., 2003, 5, 145–149.

[9]. Rodger B.Baird, Andrew D.Eaton, Edgene W.Rice. *Standard methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition*, 3125.B (2017).

[10]. Phạm Hữu Tâm, *Chất lượng nước biển ven bờ từ dữ liệu các trạm quan trắc môi trường phía Nam Việt Nam (2013 - 2017)*, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Các Khoa học Trái đất và Môi trường, Tập 34, Số 2 (2018) 95-109.

[11]. Yanbei Zhu, Eiji Fujimori, Akihide Itoh, Tomonari Umemura, *Multielement Determination of Trace Metals in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Tandem Preconcentration Using a Chelating Resin*, Bulletin of the Chemical Society of Japan 78(4):659-667, April 2005.

ABSTRACT

A STUDY OF PROCESS FILTERING FOR REMOVAL OF THE EFFECTS OF SALTWATER CONTAMINATED WATER SAMPLES FOR ANALYSIS OF METALS V, CR, ZN, SR, SR, ICP WITH ICP - MS

In the process of analysing the influence of the heavy metals' salinity on the outcomes is a critical factor to be discussed. The issue is conducted based on the filtration process, using Cellulose acetate filter paper which has a 0.2 diameter. V, Cr, Zn, Sr, Mo metals are analysed with Icp-ms. Other factors that affect the measurement signals and the filtration process are carried out thoroughly in order to maximise the analysing process's conditions. Analysis results show that for the sample with metal conc around 100ppb with 30% salinity bf filtering produce V (73,25 ppb), Cr (44,72 ppb), Zn (76,30 ppb), Sr (96,03 ppb), Mo(97,61 ppb). After filtering, the results are V (115,50 ppb), Cr (105,40 ppb), Zn (102,20 ppb), Sr (106,90 ppb), Mo(103,10 ppb). The procedure was tested and applied on the sea samples collected in Da Nang.

Keywords: Filter; Salinity; Icp – ms.

Nhận bài ngày 29 tháng 7 năm 2020
Hoàn thiện ngày 09 tháng 10 năm 2020
Chấp nhận đăng ngày 15 tháng 10 năm 2020

Địa chỉ:Viện Nhiệt đới môi trường.
*Email:Thanh.vittep@gmail.com.