

NGHIÊN CỨU SỰ Ô NHIỄM NITRAT VÀ PHOSPHAT TRONG NƯỚC MẶT TẠI MỘT SỐ ĐỊA ĐIỂM Ở HÀ NỘI SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN DI MAO QUẢN VỚI DETECTOR ĐỘ DẪN KHÔNG TIẾP XÚC

Nguyễn Thị Hoa Mai, Nguyễn Thị Hằng, Nguyễn Thị Kim Dung
Trung tâm Phân Tích, Viện Công Nghệ Xạ Hiếm, 48 – Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội
E-mail: nguyenhoamai888@gmail.com

Tóm tắt: Trong bài báo này, các thông số về điều kiện hóa học và thiết bị nhằm phân tích đồng thời nitrat và phosphat trong mẫu nước môi trường sử dụng thiết bị điện di mao quản detector độ dẫn không tiếp xúc (CE- C4D) được tối ưu như sau: sử dụng mao quản PEEK và hệ đệm Tris/MOPS pH 7,7; Giá trị LOD của Nitrat và photphat tương ứng là 0,18 mg/l và 0,46 mg/l; độ lệch chuẩn tương đối nhỏ hơn 10%; độ thu hồi nằm trong khoảng 95%-113%. Áp dụng các thông số này vào nghiên cứu sự ô nhiễm Nitrat và Photphat trong nước ở 8 hồ khu vực Hà Nội.

Từ khóa: Nitrat, phosphat trong nước mặt khu vực Hà Nội, điện di mao quản, detector độ dẫn không tiếp xúc

STUDY ON THE CONTAMINATION OF NITRATE AND PHOSPHATE IN SURFACE WATER IN HANOI USING A CONTACTLESS CONDUCTIVITY DETECTOR - CAPILLARY ELECTROPHORESIS SYSTEM

Nguyen Thi Hoa Mai, Nguyen Thi Hang, Nguyen Thi Kim Dung
Center for Analytical, Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements,
48 – Lang Ha, Dong Da, Ha Noi

SUMMARY

Abstract: A method for simultaneous analysis of Nitrate and phosphate in environmental water samples using contactless conductivity detector - capillary electrophoresis system was investigated. The bufer of 50mM Tris/ 50 mM MOPS at pH 7,7; -15kV and Peek capillary using was chosen. Limits of detection of Nitrate and Phosphate were relatively low from 0,18 mg/l; 0,46 mg/l; relative standard deviations were lower than 10% and recoveries were in range of 95 % to 112%. Good correlation had been shown between results obtained by developed CE method and those obtained by IC method. This method was applied to study the contamination of nitrate and phosphate in 8 lakes water in Hanoi.

Keywords: Nitrat, phosphat in surface water in Hanoi, capillary electrophoresis, contactless conductivity detector.

I. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường nước trong những năm gần đây là một vấn đề đang nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học ở Việt Nam và thế giới. Trong quan trắc chất lượng môi trường nước, Nitrat và Photphat là hai trong số nhiều chỉ tiêu khác được quan tâm đặc biệt. Bởi hàm lượng Nitrat trong nước cao gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người như gây bệnh da xanh trên trẻ em (Blue baby), bệnh ung thư. Hàm lượng Nitrat, Photphat trong nước cao gây ra hiện tượng phú dưỡng với sự phát triển quá mức của thực vật trong nước dẫn đến ô nhiễm trầm trọng môi trường nước. Do vậy, những quan trắc nhanh hiện trường về hàm lượng Nitrat và Photphat trong môi trường nước là cần thiết để từ đó đưa ra các giải pháp khắc phục, xử lý.

Hiện nay, trên thị trường các thiết bị giá rẻ phổ biến sử dụng trong phân tích đánh giá nhanh chất lượng môi trường nước chủ yếu hoạt động dựa trên phương pháp quang phổ (Hanna HI83225-02, N-P-K Palintest SKW 400 ...). Các thiết bị này chỉ cho phép phân tích một chỉ tiêu

đơn lẻ trong một lần đo, với thao tác phức tạp [1,2]. Trong khi đó, phương pháp điện di mao quản (CE) cho phép phân tích nhiều chỉ tiêu trong một lần đo với chi phí thiết bị và vận hành thấp [3,4].

Trên thế giới, phương pháp điện di mao quản được thực hiện lần đầu tiên bởi tác giả Hjertén vào năm 1967. Với những cải tiến về kích thước cột tách, detecto, hệ bơm mẫu, nguồn điện ... ngày nay phương pháp điện di mao quản được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như y học, sinh học, dược phẩm, địa chất và môi trường [4,5,6,7] ...

Tại Việt Nam, phương pháp điện di mao quản ứng dụng lần đầu tiên vào năm 2008 bởi Giáo Sư Phạm Hùng Việt, trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên với sự hỗ trợ của các nhà khoa học Trường Đại học Basel (Thụy Sĩ) [5]. Với những ưu điểm như cho phép phân tích đồng thời đa chỉ tiêu, trang thiết bị nhỏ gọn, hoạt động đơn giản, chi phí thấp, có thể tự động hóa và chế tạo thu nhỏ cho mục tiêu phân tích tại hiện trường hoặc hướng đến áp dụng tại các phòng thí nghiệm quan trắc tại địa phương, phương pháp này đã và đang được phát triển, ứng dụng tại Việt Nam trong nhiều lĩnh vực khác nhau như quan trắc chất lượng môi trường nước, dược phẩm, thực phẩm [5,6] ... Các đơn vị nghiên cứu đầu ngành đã và đang triển khai ứng dụng, phát triển thiết bị điện di mao quản tại Việt Nam bao gồm: Khoa Hóa Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội, Trung tâm Nghiên cứu Môi Trường - Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội, Viện Kiểm nghiệm an toàn thực phẩm, Đại học Quy Nhơn (hình 2). Trong khi đó, Tại Trung tâm Phân Tích, viện Công Nghệ Xạ Hiếm là đơn vị có nhiều năm trong nghiên cứu về quan trắc chất lượng môi trường vẫn chưa có những nghiên cứu thực nghiệm trên hệ thiết bị điện di mao quản.

Thêm vào đó các anion NO_3^- , NO_2^- có sự phân bố trong các nguồn nước môi trường với nước mặt, nước ngầm thường ở nồng độ thấp. Việc xác định các ion này bằng thiết bị CE-C⁴D tương đối khó khăn để đạt được giới hạn phát hiện đáp ứng quy chuẩn Việt Nam cho phép đối với các loại nước này [8]. Trong khi đó, dạng tồn tại của anion PO_4^{3-} phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch đệm. Do vậy việc phân tích anion này trên thiết bị CE-C⁴D đòi hỏi khảo sát thành phần dung dịch đệm riêng đặc thù, giá trị pH thích hợp, quy trình tiền xử lý mẫu với các mẫu nước môi trường khác nhau.

Nhằm có thể tiếp cận các ưu điểm của phương pháp điện di mao quản - một phương pháp có chi phí thấp và cho phép phân tích đồng thời các chỉ tiêu trong các lĩnh vực quan trắc chất lượng môi trường nước, trong bài báo này tiến hành nghiên cứu xác định các điều kiện hóa học và các thông số về thiết bị CE-C⁴D tối ưu trong việc phân tích đồng thời Nitrat và Photphat trong nước và ứng dụng trong nghiên cứu sự ô nhiễm Nitrat và Phosphat trong 8 hồ ở khu vực Hà Nội.

II. THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Các dung dịch chuẩn gốc anion nồng độ 1000 mg/L được pha từ các muối tương ứng của Fluka, Thụy Sĩ hoặc Merck, Đức. Các dung dịch chuẩn này được pha trong nước deion và giữ lạnh ở 4°C. Các dung dịch này có thể giữ được trong vòng 1 tháng. Các dung dịch chuẩn làm việc hàng ngày được pha ra từ các dung dịch này bằng nước deion.

Dung dịch kiểm chứng anion IC-multielement Standard I (Merck) chứa các anion F⁻ 100 mg/L; Cl⁻ 250 mg/L; NO_3^- 500 mg/L; SO_4^{2-} 500 mg/L; PO_4^{3-} 1000 mg/L.

Các hóa chất pha đệm và dung môi: Tris(hydroxymetyl)aminometan (Tris), axit lactic, histidine, axit axetic, cetyltrimetyl ammonium bromua (CTAB), (2-hydroxypropyl)- β -cyclodextrin (H β -CD), axetonitril loại dùng cho HPLC, các axit, bazơ: HCl, NaOH (Sigma, Aldrich). Các dung dịch đệm nghiên cứu được pha và sử dụng trong ngày. Các dung dịch đệm được pha trong nước deion, siêu âm 10 phút để loại bọt khí trước khi sử dụng. Đối với các dung dịch đệm sử dụng ở hiện trường được pha sẵn ở phòng thí nghiệm.

2. Thiết bị

Sử dụng hệ thiết bị CE 1 kênh (hình 1).

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

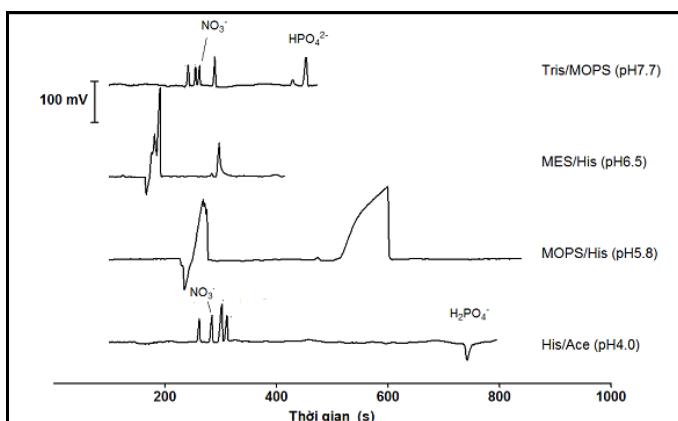
1. Các thông số về điều kiện hóa học và thiết bị trong phép đồng thời nitrat và photphat trong mẫu nước môi trường sử dụng hệ thiết bị CE-C4D

a, Lựa chọn hệ đệm điện di

Kết quả khảo sát bốn hệ đệm His/ Axe pH 4,0; MOPS/His pH 5,8; MES/His pH 6,5 và Tris/MOPS pH 7,7 cho thấy chỉ có hai hệ His/Axe và Tris/MOPS cho phân tách tốt giữa các pic. Trong đó, hệ đệm Tris/MOPS cho chiều cao pic của HPO_4^{2-} cao hơn so với đệm His/ Axe (giá trị tương ứng 65,78mV; -38,42mV) (hình 2).



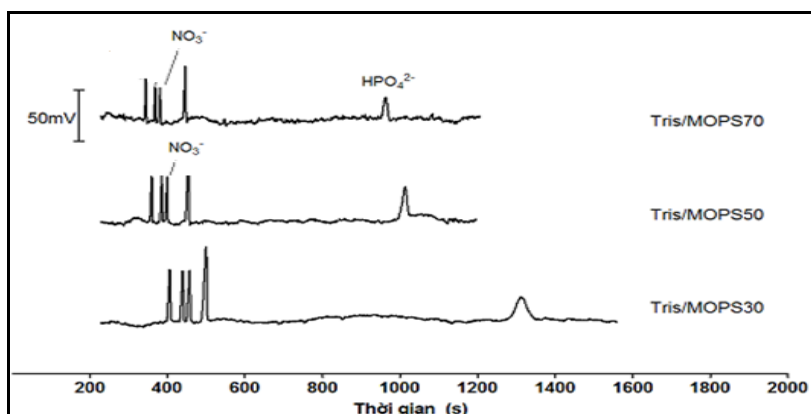
Hình 1: Hệ thiết bị CE – C4D



Hình 2. Kết quả khảo sát trên bốn hệ đệm: His/ Axe pH 4,0; MOPS/His pH 5,8; MES/His pH 6,5 và Tris/MOPS pH 7,7

b, Lựa chọn nồng độ hệ đệm điện di

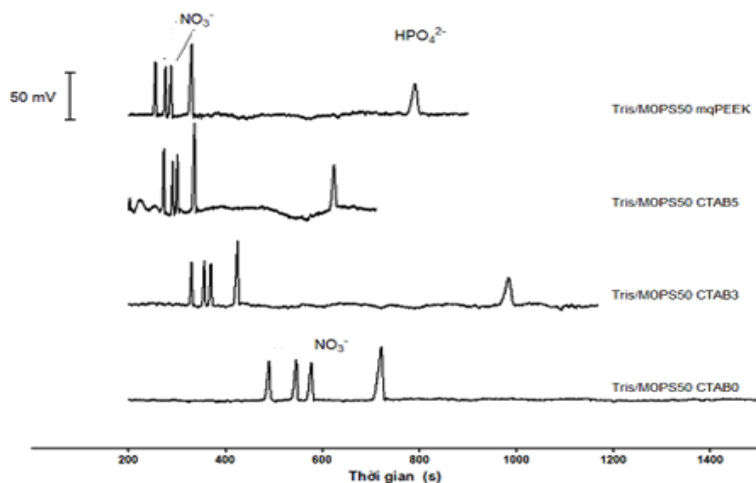
Nồng độ đệm 50 mM Tris, 50 mM MOPS là phù hợp cho việc phân tách pic, đảm bảo về độ phân giải và chiều cao pic so với chiều cao nhiễu nền.



Hình 3. Kết quả khảo sát nồng độ đệm: Tris/MOPS 30 mM, Tris/MOPS 50 mM, Tris/MOPS 70 mM

c. Lựa chọn mao quản

Mao quản Silica truyền thống và Mao quản làm từ vật liệu Polime PEEK được khảo sát. Kết quả trong hình 4 cho thấy mao quản PEEK cho kết quả chiều cao pic tốt hơn, hình ảnh đường nền phẳng hơn so với sử dụng mao quản silica, đồng thời không chịu tác động của dòng điện thẩm EOF nên độ lặp lại của thời gian lưu cũng tốt hơn.



Hình 4. Điện di đồ phân tách các anion khi thay đổi vận tốc dòng EOF (Tris/MOPSS50 CTAB0: 50 mM Tris, 50 mM MOPS, 0 μ M CTAB; Tris/MOPSS50 CTAB3: 50 mM Tris, 50 mM MOPS, 3 μ M CTAB; Tris/MOPSS50 CTAB5: 50 mM Tris, 50 mM MOPS, 5 μ M CTAB; Tris/MOPSS50 mqPEEK: 50 mM Tris, 50 mM MOPS sử dụng mao quản PEEK).

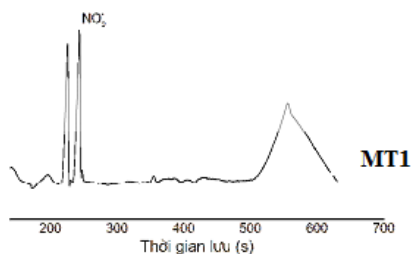
d. Khoảng đường chuẩn, giới hạn phát hiện và độ lặp lại trong phân tích đồng thời Nitrat và Photphat sử dụng hệ CE- C4D

Các điều kiện tối ưu cho phép phân tích đồng thời Nitrat và Photphat trên thiết bị CE – C4D trong mẫu nước như sau: Sử dụng mao quản PEEK và hệ đệm Tris/MOPS pH 7,7; Giá trị LOD của Nitrat và photphat tương ứng là 0,18 và 0,46 mg/l (bảng 1).

Bảng 1: Khoảng đường chuẩn, giới hạn định lượng và độ lặp lại trong phân tích đồng thời Nitrat và Photphat sử dụng hệ CE- C4D

Ion	LOD		Khoảng đường chuẩn (μ M)	R ² đường chuẩn	Hiệu suất thu hồi (%)	RSD1 (%) (n = 7, 50 μ M)	RSD1 (%) (n = 7, 100 μ M)	RSD1 (%) (n = 7, 200 μ M)
	μ M	mg/l						
NO ₃ ⁻	5	0,18	20-600	0,9980	111 \pm 5	4	5	6
PO ₄ ³⁻	15	0,46	50-600	0,9992	96 \pm 6	10	6	5

2. Sự ô nhiễm nitrat và photphat trong nước mặt tại một số địa điểm ở Hà Nội sử dụng hệ thiết bị CE-C4D



Hình 5. Giản đồ điện di phân tích mẫu thật trên hệ CE-C⁴D.

Bảng 1: Kết quả phân tích Nitrat và Photphat tại 8 hồ khu vực Hà Nội sử dụng hệ thiết bị CE- C4D

Hồ	Hoàn Kiếm	Hồ Tây	Thanh nhân	Đống Đa	Thành Công	Giảng Võ	Bảy Mẫu	Văn Quán	QCVN 08-MT:2015/BTNMT	
									A2	B2
NO_3^- mgN/l	0,52	0,38	32,02	7,34	<0,2	0,23	1,84	5,03	5,0	15
PO_4^{3-} mgP/l	0,23	0,21	2,34	3,07	0,31	1,49	1,84	4,05	0,2	0,5

Kết quả cho thấy hầu hết hàm lượng Photphat trong các mẫu nước hồ ở khu vực Hà Nội đều cao hơn so với quy định cho phép của QCVN 08-MT:2015/BTNMT - A2. Hàm lượng Nitrat hồ Thanh Nhân, hồ Đống Đa vượt so với quy định cho phép của QCVN 08-MT:2015/BTNMT - A2.

Kết luận: Nghiên cứu đã tối ưu các điều phân tích đồng thời Nitrat và Photphat trên thiết bị CE – C4D trong mẫu nước sử dụng mao quản PEEK và hệ đệm ở pH 7,7 và ứng dụng vào đánh giá sự ô nhiễm Nitrat và Photphat trong mẫu nước môi trường ở khu vực Hà Nội. Các kết quả đo trên thiết bị CE-C4D được kiểm chứng với phương pháp trao đổi ion cho kết quả không có sự khác biệt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. <http://3bscitech.vn/may-phan-tich-dat-92967.html>
2. <http://tincay.com/san-pham/may-do-ham-luong-dinh-duong-n-p-k-trong-dat-hanna-hi83225-02/>
3. <http://www.ce-vietnam.com/News.php>
4. Mai, Thanh Duc, et.al. "Capillary electrophoresis with contactless conductivity detection: an efficient and inexpensive solution for routine analysis, portable and monitoring applications." Conference: Analytica Vietnam 2013
5. Duong, Hong Anh, et al. "Inexpensive and versatile measurement tools using purpose-made capillary electrophoresis devices coupled with contactless conductivity detection: A view from the case study in Vietnam." *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 1.3 (2016): 273-281.
6. Le, Minh Duc, et al. "Screening determination of pharmaceutical pollutants in different water matrices using dual-channel capillary electrophoresis coupled with contactless conductivity detection." *Talanta* 160 (2016): 512-520.
7. Nguyen, Thi Anh Huong, et al. "Simple semi-automated portable capillary electrophoresis instrument with contactless conductivity detection for the determination of β -agonists in pharmaceutical and pig-feed samples." *Journal of chromatography A* 1360 (2014): 305-311.
8. Dương Hồng Anh, Nguyễn Thị Bích Ngọc, Nguyễn Văn Tăng, Nguyễn Văn Quân, Quan trắc liên tục không giám sát các anion vô cơ trong mẫu nước môi trường sử dụng hệ CE kết hợp với bộ bơm mẫu tuần tự. Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội, 2013.