

PHÂN TÍCH THỦY NGÂN OXIT (HgO) VÀ THỦY NGÂN SUNPHUA (HgS) TRONG TRẦM TÍCH THUỘC LƯU VỰC SÔNG NHUỆ VÀ SÔNG ĐÁY

Đến tòa soạn 10 - 5 - 2015

Vũ Đức Lợi, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Thị Vân

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phan Thanh Phương

Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

DETERMINATION OF MERCURY(II) OXIDE AND MERCURY (II) SULFIDE IN SEDIMENT OF NHUE AND DAY RIVER BASIN

Sediments collected at Nhue and Day Rivers were analyzed for mercury (II) oxit (HgO) and mercury (II) sulfide through selective extraction followed by cold vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS). Organic mercury was first extracted by shaking a sediment sample with chloroform. In order to separate mercury (II) oxide from mercury (II) sulfide, the residue was treated with 0.05 M sulfuric acid so as to extract only mercury (II) oxide. Mercury (II) sulfide was extracted from the residue with 1M hydrochloric acid containing 3% sodium chloride in the presence of copper (I) chloride. The mercury in each extract was determined by CV-AAS. The recovery of mercury (II) oxide and mercury (II) sulfide were 99.5 and 99.8% respectively.

Keywords: *Mercury speciation, selective extraction, cold vapor atomic absorption spectrometry*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sông Nhuệ và Đáy đang đứng trước sức ép và thách thức nghiêm trọng về ô nhiễm môi trường trong tiến trình công nghiệp hóa và hiện đại hóa Đất nước. Mặc dù đã có nhiều đề án nghiên cứu, đánh giá về các vấn đề môi trường của lưu vực, song kết quả đạt được cho đến nay chưa đủ để ngăn chặn và giảm thiểu nguy cơ ô nhiễm cũng như đánh

giá xu thế diễn biến của môi trường trong lưu vực. Trong số các tác nhân gây ô nhiễm, kim loại nặng trong đó có thủy ngân (Hg) là đối tượng được các nhà khoa học quan tâm nhiều hơn bởi độc tính cao của nó đối với môi trường.

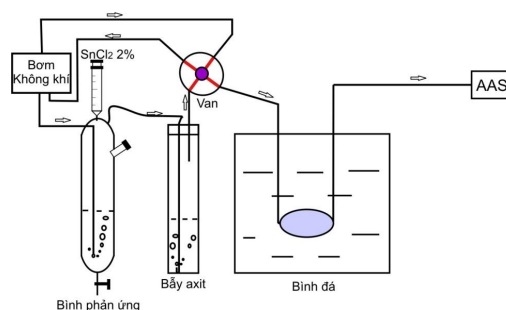
Thủy ngân trong trầm tích có thể bị hòa tan và đi vào môi trường nước tùy thuộc vào các điều kiện hóa lý của nước như hàm

lượng tổng các muối tan, trạng thái oxi hóa khử, các chất hữu cơ tham gia tạo phức, hoặc bị metyl hóa chuyển thành dạng metyl thủy ngân có độc tính cao hơn... [6,7,8,9]. Độc tính và mức độ đáp ứng sinh học của thủy ngân trong trầm tích phụ thuộc vào các dạng hóa học của chúng, khi thủy ngân tồn tại ở metyl thủy ngân hoặc thủy ngân oxit thì khả năng đáp ứng sinh học tốt hơn so với thủy ngân được lưu giữ trong trầm tích ở dạng muối sunphua. Do vậy, trong nghiên cứu ô nhiễm trầm tích nếu chỉ phân tích hàm lượng tổng của các kim loại thì không phản ánh được ảnh hưởng của chúng đến môi trường nước mà thay vào đó phải phân tích các dạng tồn tại của chúng. Hiện nay, đã có nhiều công trình nghiên cứu để chiết chọn lọc các dạng liên kết của kim loại trong trầm tích [1,2,3,4,10,11], tuy nhiên các công trình nghiên cứu về chiết chọn lọc các dạng của thủy ngân thì còn rất ít, chủ yếu các nghiên cứu đi vào xác định hàm lượng metyl thủy ngân và hàm lượng tổng thủy ngân. Thủy ngân sunphua trong trầm tích phản ánh được chu trình chuyển hóa các dạng thủy ngân vô cơ độc hại thành dạng thủy ngân có độ độc tính thấp hơn và khả năng cố định của nguyên tố này trong trầm tích [5,6,9,10]. Trong nghiên cứu này chúng tôi nghiên cứu áp dụng quy trình chiết chọn lọc để xác định các dạng thủy ngân oxit và thủy ngân sunphua trong trầm tích lưu vực sông Nhuệ và Đáy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và dụng cụ

- Hệ thống máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS-3300 của hãng Perkin Elmer, có sử dụng kỹ thuật nguyên tử hóa bằng hóa hơi lạnh cải tiến, nguyên tắc hoạt động của thiết bị được mô tả như hình sau:



Hình 1: Sơ đồ hoạt động của thiết bị phân tích thủy ngân cải tiến

Mẫu phân tích (khoảng 5 ml) được đưa vào bình phản ứng, sau đó thêm 1 ml SnCl_2 2% để khử ion thủy ngân về thủy ngân nguyên tử ở trạng thái hơi. Hơi thủy ngân được tạo ra từ bình phản ứng được làm giàu bằng cách chạy tuần hoàn trong hệ với khoảng thời gian nhất định (thông thường là 30 giây), hơi axit kéo theo được loại bỏ nhờ bình chứa dung dịch NaOH 5M. Sau đó, quay van bốn chiều một góc 90° , hơi thủy ngân được dẫn qua bình đá để loại bỏ hơi nước rồi chuyển vào cuvet thạch anh nằm trên chùm sáng của đèn catốt rỗng và đo thủy ngân tại bước sóng 253,7 nm.

- Các loại dụng cụ thủy tinh đều được ngâm rửa bằng dung dịch KMnO_4 1% trong H_2SO_4 0,5M, sau đó rửa sạch bằng nước cất trước khi sử dụng.

2.2. Hóa chất

Do yêu cầu nghiêm ngặt của phép đo, các loại hóa chất được sử dụng đều là hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck. Các loại dung dịch chuẩn được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn gốc 1000 ppm của Merck.

2.3. Địa điểm nghiên cứu

Địa điểm nghiên cứu là lưu vực sông Nhuệ - Hạ lưu sông Đáy thuộc các tỉnh: Hà Nội và Hà Nam có diện tích tự nhiên khoảng 7665 km^2 và dân số ước tính khoảng trên 8 triệu người. Đây là vùng có điều kiện tự nhiên, tài nguyên thiên nhiên, môi trường

phong phú và đa dạng, có vị thế địa lý đặc biệt quan trọng trong chiến lược phát triển kinh tế - xã hội của vùng đồng bằng sông Hồng, trong đó có thủ đô Hà Nội. Cùng với xu thế phát triển kinh tế - xã hội những năm gần đây, dưới tác động của các yếu tố tự nhiên và hoạt động của con người, môi trường lưu vực sông Nhuệ - sông Đáy đã và đang bị ô nhiễm nghiêm trọng. Mẫu trầm tích được lấy tại lưu vực sông Nhuệ và Đáy, vị trí lấy mẫu được đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1: Mô tả vị trí lấy mẫu

Điểm lấy mẫu	Địa giới hành chính	Vị trí lấy mẫu
Mai Lĩnh	Hà Nội	Sông Đáy
Tế tiêu	Hà Nội	Sông Đáy
Đập Phùng	Hà Nội	Sông Đáy
Thanh Liệt	Hà Nội	Điểm giao cắt giữa sông Nhuệ và Tô Lịch
Cầu Diễn	Hà Nội	Sông Nhuệ
Khe tang	Hà Nội	Sông Nhuệ
Ba Đa	Hà Nam	Sông Nhuệ
Cầu Độ	Hà Nam	Sau khi hợp lưu giữa sông Nhuệ và Đáy

2.4. Lấy mẫu, xử lý mẫu và phân tích mẫu

Mẫu trầm tích được lấy bằng dụng cụ chuyên dụng Eckman với độ sâu 20 cm từ bề mặt của trầm tích. Mẫu sau khi lấy tại hiện trường được chuyển về phòng thí nghiệm và sấy khô ở nhiệt độ phòng. Sau khi sấy khô, mẫu được nghiền thô và sàng qua rây có đường kính lỗ 2 mm để loại bỏ đá, sạn, rễ cây... sau đó mẫu tiếp tục được nghiền mịn đến cỡ hạt nhỏ hơn 0,16 mm. Quy trình chiết phân tích các dạng thủy ngân được mô tả như sau:

- Quy trình chiết để loại bỏ các dạng thủy ngân hữu cơ: Cân 5 gam mẫu trầm tích cho vào ống ly tâm 50 ml, thêm 20 ml cloroform (CHCl_3), sau đó lắc trong vòng 5 phút và ly tâm ở tốc độ 3000 vòng/phút, loại bỏ pha cloroform có chứa thủy ngân hữu cơ, quy trình chiết được lặp lại 2 lần để loại bỏ toàn bộ thủy ngân hữu cơ. Cặn không tan trong ống ly tâm được sử dụng để chiết các dạng thủy ngân oxit và thủy ngân sunphua.

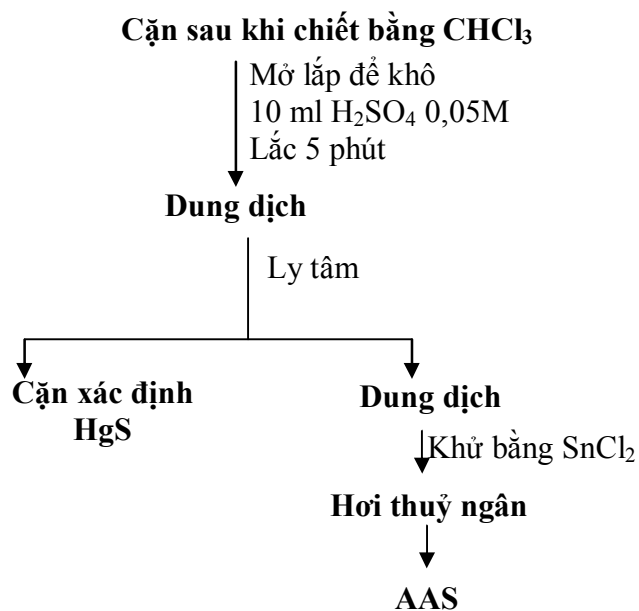
- Quy trình chiết thủy ngân oxit: Cặn không tan sau khi loại bỏ thủy ngân hữu cơ được cho bay hơi đến khô để loại bỏ hoàn toàn cloroform, sau đó thêm 10ml dung dịch H_2SO_4 0,05M, lắc trong vòng 5 phút và ly tâm ở tốc độ 3000 vòng/phút. Thủy ngân trong dịch chiết được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật hóa hơi lạnh. Cặn không tan được sử dụng để tiếp tục chiết dạng thủy ngân sunphua.

- Quy trình chiết thủy ngân sunphua: Cặn không tan từ quy trình chiết bằng H_2SO_4 0,05M được thêm 0,5g đồng(I) clorua (CuCl) và 20 ml dung dịch HCl 1M có chứa 3% NaCl, sau đó lắc trong vòng 5 phút và ly tâm ở tốc độ 3000 vòng/phút, thu hồi dịch chiết và chuyển vào bình định mức 50 ml. Tiếp tục chiết 3 lần, mỗi lần 10ml dung dịch HCl 1M có chứa 3% NaCl. Gộp toàn bộ dịch chiết trong 4 lần chiết và xác định hàm lượng thủy ngân trong dịch chiết bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật hóa hơi lạnh.

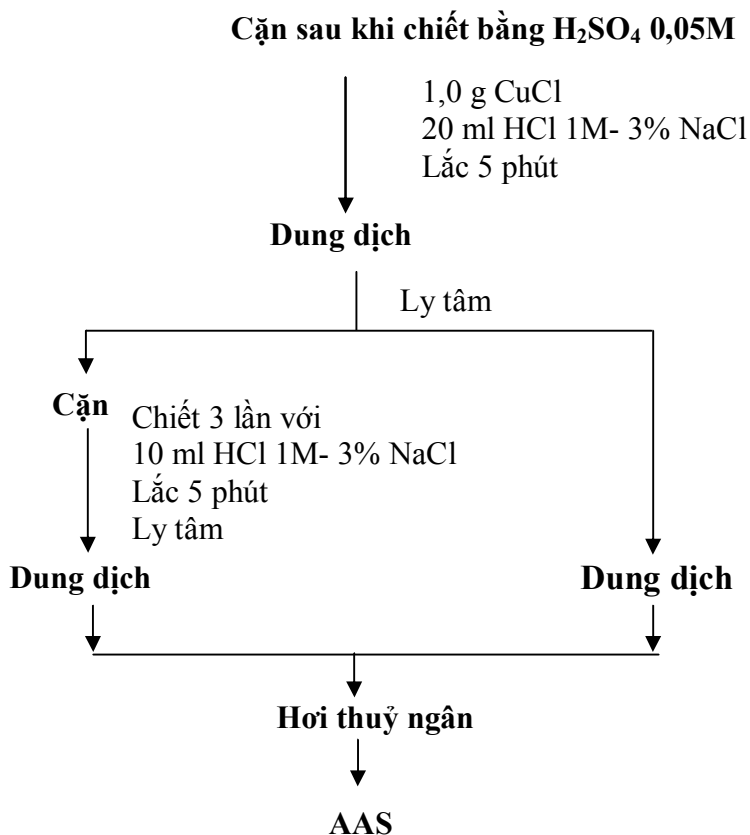
- Quy trình phân tích thủy ngân tổng số: Cân chính xác 0,2 gam mẫu trầm tích vào bình phản ứng 50 ml, lần lượt cho vào bình 2 ml hỗn hợp axit HNO_3 - HClO_4 đậm đặc tỉ lệ 1:1, 5 ml dung dịch H_2SO_4 đặc và đun ở nhiệt

độ 250°C trong 30 phút. Mẫu sau khi được phân huỷ hết để nguội và định mức đến 50 ml

sau đó đo phổ hấp thụ nguyên tử của thủy ngân theo kỹ thuật hoá hơi lạnh.



Hình 2: Quy trình phân tích HgO

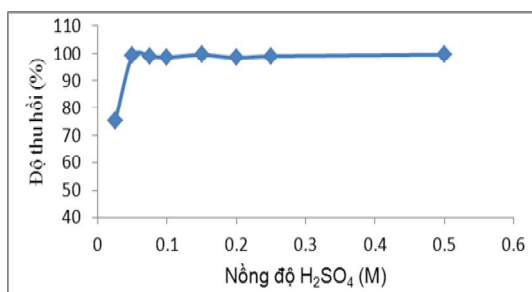


Hình 3: Quy trình phân tích HgS

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1 Lựa chọn dung dịch chiết chọn lọc HgO

Thủy ngân(II) oxit tan tốt trong hầu hết các dung dịch axit đã được khảo sát như HCl, HNO₃, H₂SO₄ trong khi thủy ngân(II) sunfua ít tan. Do vậy để tách chọn lọc hai hợp chất trên, nghiên cứu này dựa vào độ tan trong từng loại axit của chúng. Mẫu trầm tích ban đầu được thêm 1,16 mg thủy ngân sunphua HgS tương đương với 1 mg Hg, tiến hành chiết bằng cloroform để loại bỏ thủy ngân hữu cơ, sau đó chiết theo quy trình chiết oxit thủy ngân sử dụng các loại dung dịch chiết khác nhau dung dịch HCl nồng độ từ 0,05 đến 1M; dung dịch H₂SO₄ nồng độ 0,025 đến 0,5M; dung dịch HNO₃ nồng độ từ 0,05 đến 1M. Kết quả cho thấy chỉ có dung nhất dung dịch HCl có sự hòa tan của HgS với độ thu hồi từ 1,8 đến 52%, trong khi đó khi sử dụng các dung dịch dung dịch H₂SO₄ nồng độ 0,025 đến 0,5M; dung dịch HNO₃ nồng độ từ 0,05 đến 1M không có sự hòa tan của HgS, do vậy trong các nghiên cứu tiếp theo axit sunphuaric được lựa chọn để chiết HgO. Ảnh hưởng của nồng độ H₂SO₄ đến quá trình chiết chọn lọc HgO được đưa ra ở hình 4:



Hình 4: Hiệu suất thu hồi của HgO

Kết quả ở hình 4 cho thấy, khi nồng độ H₂SO₄ tăng thì độ thu hồi của HgO tăng và đạt giá trị cao nhất khi nồng độ H₂SO₄ đạt

0,05M với độ thu hồi 99,2%, nếu tiếp tục tăng nồng độ H₂SO₄ thì độ thu hồi vẫn không tăng. Do vậy trong các nghiên cứu tiếp theo, nồng độ H₂SO₄ đạt 0,05M được sử dụng để chiết chọn lọc HgO.

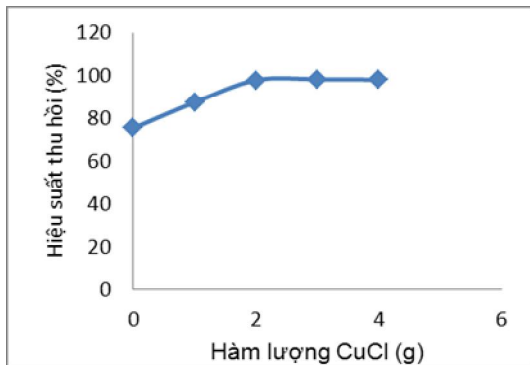
3.2 Nghiên cứu quá trình chiết HgS.

Để nghiên cứu chiết chọn lọc HgS trong trầm tích sau khi đã chiết dạng thủy ngân ở dạng HgO đã được nhiều tác giả đề cập, tác giả Wallschlager et al và Han et al đã sử dụng dung dịch Na₂S bão hòa để hòa tan thủy ngân sunphua ở dạng phức thủy ngân polysunphua hòa tan trong nước, tuy nhiên quy trình này có khó khăn là phải tiếp tục xử lý mẫu để loại bỏ sunphua và sau đó xác định bằng phương pháp CV-AAS, Tác giả Sakamoto lại sử dụng HCl và muối NaCl để hòa tan thủy ngân sunphua ở dạng phức HgCl₄²⁻, để tăng tốc độ của quá trình chiết HgS trong trầm tích, các tác giả đề xuất sử dụng CuCl để hình thành hợp chất Cu₂S có tích số tan là $2,5.10^{-48}$ và đồng (I) sunphua được giữ lại trong phần cặn không tan. Trong nghiên cứu này, quy trình tách sunphua thủy ngân được sử dụng hỗn hợp 2 tác nhân chiết là HCl-NaCl và dung dịch muối CuCl.

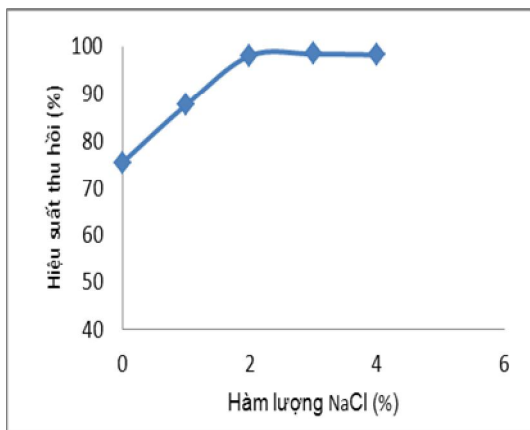
3.2.1. Ảnh hưởng của CuCl đến hiệu suất chiết HgS

Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CuCl đến hiệu suất thu hồi HgS, mẫu trầm tích được thêm 1,16 mg thủy ngân sunphua HgS tương đương với 1 mg Hg, sau đó thêm CuCl với hàm lượng từ 0,5 đến 2g và chiết bằng dung dịch HCl 1M, mẫu được lắc trong 5 phút, sau đó ly tâm, thu dung dịch và xác định bằng phương pháp CV-

AAS. Ảnh hưởng của nồng độ CuCl đến hiệu suất thu hồi HgS được đưa ra ở hình 5:



Hình 5: Ảnh hưởng của hàm lượng CuCl đến hiệu suất thu hồi HgS



Hình 6: Ảnh hưởng của hàm lượng NaCl đến hiệu suất thu hồi HgS

Kết quả ở hình 5 cho thấy khi tăng hàm lượng muối CuCl thì hiệu suất thu hồi HgS tăng lên, tuy nhiên hiệu suất thu hồi HgS cao nhất khi lượng CuCl thêm vào trong khoảng từ 0,5 đến 1g/5g mẫu trầm tích. Hiệu suất thu hồi giảm khi tăng lượng CuCl là do một phần HgS sẽ liên kết với Cu_2S và bị giữ lại ở trong cặn dư dẫn đến hiệu suất thu hồi HgS giảm. Do vậy trong các nghiên cứu tiếp theo lượng CuCl thêm vào được giữ ở hàm lượng 0,5g/5g mẫu.

3.2.2. Ảnh hưởng của muối NaCl đến hiệu suất chiết HgS

Để nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng NaCl đến hiệu suất thu hồi HgS, mẫu trầm tích được thêm 1,16 mg thủy ngân sunphua HgS tương đương với 1 mg Hg, sau đó thêm 0,5 g CuCl và chiết bằng dung dịch HCl 1M với nồng độ NaCl thay đổi từ 1 đến 4%, mẫu được lắc trong 5 phút, sau đó ly tâm, thu dung dịch và xác định bằng phương pháp CV-AAS. Ảnh hưởng của nồng độ NaCl đến hiệu suất thu hồi HgS được đưa ra ở hình 6, kết quả cho thấy khi tăng dần nồng độ NaCl thì hiệu suất thu hồi HgS tăng lên và hiệu suất thu hồi đạt giá trị cao nhất khi hàm lượng NaCl đạt trên 2%. Do vậy trong các nghiên cứu tiếp theo hàm lượng NaCl được giữ ở mức nồng độ 3%.

3.3 Đánh giá hiệu suất chiết các dạng HgO và HgS

Để đánh giá hiệu suất chiết các dạng HgO và HgS, mẫu trầm tích được thêm 1 mg Hg ở dạng HgO và 1mg Hg ở dạng HgS, sau đó thực hiện quy trình chiết được mô tả ở hình 2 và 3. Hiệu suất thu hồi thủy ngân oxit (HgO) là 99,1% và thủy ngân sunphua (HgS) là 98,0%.

3.4. Kết quả phân tích hàm lượng T-Hg, HgO và HgS trong mẫu trầm tích.

Mẫu trầm tích được lấy trên sông Nhuệ và sông Đáy theo mục 2.3 và tiền xử lý theo mục 2.4, sau đó tiến hành phân tích hàm lượng tổng thủy ngân (T-Hg), thủy ngân oxit (HgO) và thủy ngân sunphua theo quy trình phân tích đã thiết lập ở trên. Kết quả phân tích được đưa ra ở bảng 2:

Bảng 2: Kết quả phân các dạng thủy ngân trong trầm tích

Vị trí lấy mẫu	Hàm lượng (ppm)		
	Hg - tổng số	HgS	HgO
Mai lĩnh	0,556	0,405	0,001
Tế tiêu	0,298	0,265	0,003
Đập Phụng	0,127	0,093	0,004
Thanh liệt	0,865	0,663	0,004
Cầu Diên	0,341	0,326	0,002
Khe tang	0,744	0,684	0,001
Ba Đa	0,305	0,262	0,002
Cầu Độ	0,123	0,081	0,005

Kết quả phân tích ở bảng 2 cho thấy, trên sông Nhuệ, hàm lượng tổng thủy ngân tăng dần từ thượng lưu đến hạ lưu và đạt giá trị lớn nhất tại điểm Thanh Liệt (0,865 ppm) là điểm giao nhau giữa sông Nhuệ và sông Tô Lịch. Sau đó, hàm lượng thủy ngân có xu hướng giảm dần xuống hạ lưu khi giao cắt với sông Đáy.

Trên sông Đáy, hàm lượng tổng thủy ngân tăng dần từ đập Phụng đến Mai Lĩnh, sau đó giảm dần đến vị trí cầu Độ. Hàm lượng thủy ngân tổng lớn nhất được xác định trên sông Đáy tại điểm Mai Lĩnh là 0,556 ppm. Kết quả phân tích thủy ngân tổng số tại các điểm trên sông Đáy và Sông Nhuệ cho thấy hàm lượng thủy ngân tổng số tại tất cả các điểm trên sông Đáy đều thấp hơn so với sông Nhuệ ngoại trừ điểm Mai Lĩnh. Sự khác nhau này có thể do mật độ dân cư và các khu sản xuất tiểu thủ công nghiệp, công nghiệp trên sông Đáy thấp hơn nhiều so với các địa điểm tại lưu vực sông Nhuệ

dẫn đến lưu lượng thủy ngân thải vào môi trường khác nhau.

Trong các dạng tồn tại của thủy ngân trong trầm tích thì HgS chiếm một tỉ lệ lớn với trên 60% so với hàm lượng thủy ngân tổng số, tại Cầu Diên và Khe Tang tỉ lệ này đạt trên 90%. Thủy ngân oxit (HgO) trong trầm tích có hàm lượng rất thấp, trong các mẫu phân tích, hàm lượng HgO đều nhỏ hơn 0,005 ppm và chiếm dưới 5% tổng hàm lượng thủy ngân.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu và áp dụng quy trình chiết chọn lọc để xác định dạng thủy ngân oxit (Hg) và thủy ngân sunphua (HgS) trong trầm tích và xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật hóa hơi lạnh.

Các kết quả phân tích hàm lượng tổng thủy ngân, thủy ngân oxit (HgO) và thủy ngân sunphua (HgS) trong mẫu trầm tích sông Nhuệ và Sông Đáy cho thấy thủy ngân trong trầm tích tồn tại chủ yếu ở dạng thủy ngân sunphua (HgS) chiếm trên 60% so với hàm lượng thủy ngân tổng số, dạng HgO chiếm tỉ lệ dưới 5%. Hàm lượng thủy ngân tổng số tăng từ thượng lưu đến hạ lưu sông Nhuệ và đạt giá trị lớn nhất tại điểm Thanh Liệt là điểm giao cắt với sông Tô Lịch. Để đánh giá sự chuyển hóa của các dạng thủy ngân trong trầm tích cần có nhưng nghiên cứu sâu hơn về các dạng thủy ngân hữu cơ, đặc biệt là metyl thủy ngân.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. Álvarez-Iglesias, B. Rubio and F. Vilas, (2003) Pollution in intertidal sediments of San Simón Bay (Inner Ría de Vigo, NW of Spain): total heavy metal

concentrations and speciation, *Marine Pollution Bulletin*, 46, 491–521,.

2. I. Riba, T.A. DelValls, J.M. Forja, A. (2002) Gómez-Parra, Influence of the Aznalcóllar mining spill on the vertical distribution of heavy metals in sediments from the Guadalquivir estuary (SW Spain), *Marine Pollution Bulletin*, 44, 39-47.

3. Herbert E. Allen, (1993) The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards, *The Science of the Total Environment*, Supplement.

4. K. Fytianos and A. Lourantou, (2004) Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece, *Environment International*, 30, 11 - 17.

5. Hammerschmidt C.R., Fitzgerald W.F., Balcom P.H., Visscher P.T. (2008) Organic matter and sulfide inhibit methylmercury production in sediments of New York/New Jersey Harbor, *Marine Chemistry*, 109, pp 165–182.

6. Japan Public Health Association . Preventive Measures against environmental mercury pollution and its health effects. Japan, 2001.

7. Shoham-Frider E., Shelef G., Kress N. (2007) Mercury speciation in sediments at a municipal sewage sludge marine disposal site, *Marine Environmental Research*, 64, pp 601–615.

8. Shuvaeva O.V., Gustaytis M. A., Anoshin G. N., (2008) Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection. *Analytica Chimica Acta*, 621, pp 148–154.

9. Uria J.E.S. and Sanz-Medel A. (1998) Inorganic and methylmercury speciation in environmental samples, *Talanta*, 47, pp. 509-524.

10. Tomiyasu T., Nakano A., Sakamoto H., Yonehara N. (1996) Differential determination of organic mercury and inorganic mercury in sediment, soil and aquatic organisms by cold-vapor atomic absorption spectrometry, *Analytical Sciences*, 12, pp. 477-481.

11. Vu Duc Loi, Le Lan Anh, Trinh Anh Duc, Tran Van Huy, Pham Gia Mon, (2005) Nicolas Prieur, Jorg Schafer, Gilbert Lavaux and Gerard Blanc. Speciation of Heavy metals in sediment of Nhue and Tonkin rivers in Hanoi, Vietnam. *Journal of Chemistry*, 43 (5), 600-604.