

XÁC ĐỊNH CROM TRONG TRẦM TÍCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN HẤP PHỤ

Đến tòa soạn 13 - 06 - 2016

Nguyễn Thị Huệ, Nguyễn Văn Hợp, Hoàng Thái Long,

Nguyễn Hải Phong, Lưu Thị Hương

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lê Quốc Hùng

Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

SUMMARY

DETERMINATION OF CHROMIUM IN SEDIMENT BY ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY

Square-wave adsorptive stripping voltammetry (SqW-AdSV) with bismuth film electrode (BiFE) was applied to determine chromium (Cr) in Huong river and Cau Hai lagoon sediment samples in Thua Thien Hue province. The method with two types of working electrodes (BiFE in situ và BiFE ex situ) and three kinds of acid mixtures used for wet-oxidation sample digestion prior to analysis were investigated for a certified reference material (fresh-water sediment material NCS DC87101 -GBW 07418). The SqW-AdSV using BiFE ex situ with the sample digestion in the mixture of HCl, HNO₃ and HF gained good repeatability and trueness. The procedure was successfully applied to determination of Cr in the sediment samples collected from seven sites in Cau Hai lagoon (in February 2015) and eleven sites in Huong river (in February 2014). The obtained results shown that chromium content in the river sediment samples (0.01 – 4.5 ppm dry weight) lower than those in the lagoon sediment samples (5.6 – 20.9 ppm dry weight) and both of the contents were lower than the requirement of national technical regulation QCVN 43:2012/BTNMT set up for sediment quality.

1. MỞ ĐẦU

Sông Hương với diện tích lưu vực 2.830 km², chiếm gần 3/5 diện tích tự nhiên của tỉnh Thừa Thiên Huế, chiều dài 104 km, bắt nguồn từ các dãy núi phía Tây của tỉnh và đổ vào đầm phá Tam Giang – Cầu Hai, rồi đổ ra biển qua cửa Thuận An [1]. Hệ thống đầm phá Tam Giang - Cầu Hai, là một hệ sinh thái nước lợ điển hình lớn nhất Đông Nam Á, có diện tích 22.000 ha với chiều dài 68 km, chạy dọc bờ biển và đi qua địa phận 5 huyện: Phong Điền, Quảng Điền, Hương Trà, Phú Vang và Phú Lộc của tỉnh Thừa Thiên Huế. Trong đó, đầm Cầu Hai là lớn nhất, chiếm khoảng 40% tổng diện tích

toàn hệ đầm phá [1]. Do những lo lắng về sự ô nhiễm các kim loại độc trong môi trường nước sông Hương và vùng đầm phá, nên trong nhiều năm qua, đã có một số nghiên cứu xác định các kim loại độc trong nước và trầm tích ở khu vực này [2]. Song, các nghiên cứu đó chủ yếu tập trung vào một số kim loại độc như Cu, Pb, Cd, Zn, Ni... Cho đến nay, hầu như chưa có các số liệu về hàm lượng crom (Cr) trong trầm tích sông Hương và hệ đầm phá Tam Giang – Cầu Hai. Trong khi đó, nhiều hoạt động tự nhiên và nhân tạo trong khu vực có thể phát thải Cr vào môi trường nước sông và đầm phá. Các hoạt động nhân tạo phát thải Cr trong khu vực thường là các cơ sở mạ điện, chế biến kim loại màu (chủ yếu là đồng), dệt nhuộm, thuộc da, khai thác khoáng sản, cơ sở bảo quản gỗ... [3].

Trong môi trường crom thường tồn tại ở mức vết dưới hai trạng thái oxy hóa bền nhiệt động là Cr(VI) và Cr(III). Tính độc của nó phụ thuộc nhiều vào mức oxy hóa: Cr(VI) là tác nhân gây ung thư qua đường thở, độc với người và các động vật có vú khác; Trong khi đó Cr(III) ở nồng độ vết lại cung cấp khoáng chất cần thiết cho cơ thể [4]. Những nghiên cứu liên quan đến dạng tồn tại của crom trong môi trường, sự chuyển hóa và tích lũy sinh học, độc tính của crom... được quan tâm nhiều [5]. Với các lý do đó, việc nghiên cứu xác định hàm lượng crom trong trầm tích sông Hương và đầm Cầu Hai (thuộc hệ đầm phá Tam Giang – Cầu Hai) là rất cần thiết, nhằm đóng góp tích cực vào công tác quản lý môi trường nói chung và kiểm soát ô nhiễm kim loại độc nói riêng.

Có nhiều phương pháp xác định nhạy crom như: phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử, quang phổ phát xạ plasma khối phổ, phương pháp kích hoạt neutron ... và các phương pháp phân tích điện hóa hiện đại, điển hình là phương pháp von-ampe hòa tan.

Trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đã áp dụng thành công phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ (AdSV) để xác định nhạy lượng vết crom, sử dụng nhiều loại điện cực làm việc khác nhau như: điện cực giọt thủy ngân treo (HMDE, với LOD trong khoảng 0,02 – 0,05 ppb) [6], điện cực màng bismut (BiFE, với LOD $\approx$ 0,02 ppb) [7, 8, 9, 10], điện cực màng bismut micro/nano (μ NPs/BiFE, với LOD $\approx$ 0,12 ppt) [11], điện cực sợi hỗn hồng bạc (LOD khoảng 74 – 114 ppt) [12].

Để góp phần vào việc phát triển phương pháp AdSV, chúng tôi đã có một số nghiên cứu xác định crom bằng phương pháp AdSV dùng điện cực màng thủy ngân (MFE), điện cực BiFE được chế tạo theo 2 kiểu *ex situ*, *in situ* ... [13, 14]. Bài báo này giới thiệu các kết quả nghiên cứu xác định crom trong trầm tích sông Hương và đầm Cầu Hai bằng phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ sóng vuông (SqW-AdSV) dùng điện cực BiFE.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và dụng cụ

- Thiết bị phân tích điện hóa 797 VA Computrace với bình điện phân (80 mL) đi kèm hệ 3 điện cực và ống dẫn, thoát khí của hãng Metrohm (Thụy Sĩ). Điện cực làm việc là điện cực rỗng đĩa quay than thủy tinh tự chế tạo có $d = 2,8 \pm 0,1$ mm, điện cực so sánh và điện cực phụ trợ lần lượt là Ag/AgCl/KCl bão hòa và Pt.

- Máy đo pH (Toledo, MP 120, Thụy Sĩ); Cân phân tích (Prescisa XB 220A, Thụy Sĩ); Máy cất nước 2 lần Aquatron (Anh). Các dụng cụ thủy tinh đều được ngâm trong HCl 2 M và lắc trên máy siêu âm 2 lần, mỗi lần 45 phút (thay HCl 2M sau lần lắc đầu) và rửa lại nhiều lần với nước cất 2 lần trước khi sử dụng.

2.2. Hóa chất

- DTPA (diethylene triamine pentaacetic acid) được dùng làm tác nhân tạo phức với crom, dung dịch làm việc DTPA 50 mM được pha từ DTPA (Merck) và điều chỉnh về pH 6,0 bằng NH_3 25% (w/w).

- Dung dịch gốc Cr(VI) $2,000 \cdot 10^{-1}$ M được pha từ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck); Các dung dịch làm việc Cr(VI) được chuẩn bị hàng ngày từ dung dịch gốc.

- Các dung dịch làm việc Bi(III) được pha từ dung dịch Bi(III) 1000 mg/L (loại dùng cho phân tích quang phổ hấp thụ nguyên tử của hãng Merck).

- Các hóa chất khác như NaNO_3 , NaCH_3COO và CH_3COOH (để pha dung dịch đệm), HCl, HNO_3 , HF và H_2O_2 (để phân hủy mẫu) và KBr đều là loại tinh khiết phân tích của hãng Merck. Dùng nước cất 2 lần để pha chế hóa chất.

2.3. Chuẩn bị mẫu

- *Lấy và bảo quản mẫu:* Các mẫu trầm tích đều được lấy ở lớp mặt (0 – 10 cm) bằng thiết bị chuyên dùng và là mẫu tổ hợp từ 3 điểm tại mỗi vị trí lấy mẫu, gồm: 07 mẫu trầm tích đầm Cầu Hai được lấy vào tháng 02/2015 và 11 mẫu trầm tích sông Hương được lấy vào tháng 02/2014. Mẫu được đựng trong túi nilon sạch, đem về phòng thí nghiệm, phơi khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Sau đó, loại các tạp vật thô rồi thu nhỏ lượng mẫu bằng kỹ thuật chia 4 để có 20 g mẫu. Nghiền mịn lượng mẫu này trên cối mã não và rây qua rây 240 mesh (240 lỗ/cm^2), bảo quản trong bao nilon sạch. Đây là mẫu đầu để phân tích crom (Cr). Vị trí lấy mẫu và thông tin về các mẫu trầm tích được nêu ở hình 1, hình 2 và bảng 4

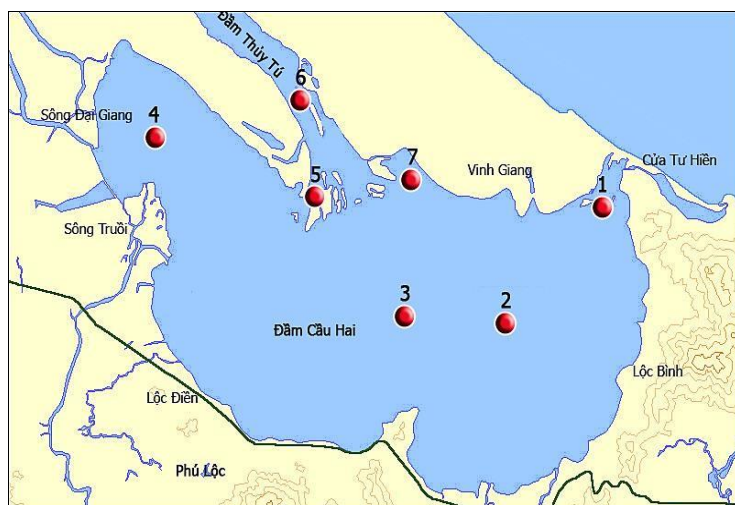
- *Phân hủy mẫu:* Phân hủy mẫu theo kỹ thuật oxi hóa ướt trong 3 hỗn hợp axit khác nhau để lựa chọn hỗn hợp tốt nhất. Cân chính xác 0,2500 g mẫu đầu, phân hủy trong bom Teflon (dung tích 50 mL) trong tủ sấy ở 110°C trong 12 giờ với 3 hỗn hợp axit khác nhau:

Hỗn hợp 1 (HH1): 10 mL HNO_3 33 % + 3 mL H_2O_2 30 % [20];

Hỗn hợp 2 (HH2): 3 mL HCl 37 % + 1 mL HNO_3 65 % [19];

Hỗn hợp 3 (HH3): 3 mL HCl 37 % + 1 mL HNO_3 65 % + 1 mL HF 40 % [20].

Lấy bom Teflon ra, để nguội đến nhiệt độ phòng, chuyển toàn bộ dung dịch mẫu trong bom vào cốc Teflon; Tráng rửa bom bằng nước cất; Cô dung dịch mẫu trong cốc Teflon đến khô ở nhiệt độ 95°C trên bếp cách thủy. Thêm 5 mL HNO_3 2 M vào cốc Teflon để hòa tan cặn khô; Lọc qua màng lọc sợi thủy tinh $0,45 \mu\text{m}$, rửa bằng nước cất, gộp nước rửa và định mức đến 50 mL bằng nước cất. Đây là dung dịch mẫu dùng cho phân tích bằng phương pháp SqW-AdSV (trong dung dịch, crom ở dạng Cr(VI) [20]). Mẫu trắng (0,25 mL nước cất) được phân hủy tương tự như đối với mẫu thực tế.



Hình 1. Các vị trí lấy mẫu trầm tích ở đầm Cầu Hai



Hình 2. Các vị trí lấy mẫu trầm tích ở Sông Hương

2.4. Điện cực làm việc, tiến trình ghi đường von-ampe hòa tan và định lượng crom

Chuẩn bị điện cực làm việc BiFE ex situ: Điện cực màng bismut trên bề mặt đĩa rắn than thủy tinh (GC) được tạo ra theo kiểu ex situ (BiFE ex situ) như sau: Nhúng điện cực GC vào bình điện phân chứa dung dịch đệm axetat 0,1 M, Bi(III) 500 ppb, KBr $4,2 \cdot 10^{-6}$ M; Cho điện cực quay với tốc độ 2000 vòng/phút và tiến hành điện phân ở -1200 mV trong 120 s. Sau đó lấy điện cực ra và tia rửa cẩn thận bằng nước cất 2 lần.

Ghi đường von-ampe hòa tan và định lượng Cr(VI) với BiFE ex situ: Lắp BiFE ex situ vào bình điện phân, chứa điện cực so sánh, điện cực phụ trợ và dung dịch phân tích (đệm axetat 0,4 M, NaNO_3 0,4 M, DTPA $0,4 \cdot 10^{-3}$ M và Cr(VI)). Cho điện cực quay với tốc độ không đổi và điện phân để tập trung chất lên bề mặt điện cực ở thế điện phân làm giàu (E_{dep}) -800 mV trong khoảng thời gian xác định (thời gian điện phân làm giàu t_{dep}). Trong giai đoạn này, Cr(VI) bị khử về Cr(III), Cr(III) mới sinh tạo phức với DTPA có mặt trong lớp dung dịch sát bề mặt điện cực, phức Cr(III) -DTPA được hấp phụ lên bề mặt cực [16, 17]. Kết thúc giai đoạn này, ngừng quay điện cực 30 s – 60 s (thời gian cân bằng t_{equal}). Tiếp theo, quét thế catot từ -800 mV đến -1450 mV, đồng thời ghi đường von-ampe hòa tan theo kỹ thuật von-ampe sóng vuông (SqW) với các thông số kỹ thuật thích hợp. Trong giai đoạn này, Cr(III) trong phức Cr(III)-DTPA bị khử về Cr(II) và tạo thành phức Cr(II) –DTPA làm phát sinh dòng đỉnh hòa tan của crom (I_p) [15, 16, 17]. Nếu không có mặt ion NO_3^- trong dung dịch, I_p sẽ rất nhỏ, nhưng khi có mặt NO_3^- , nó sẽ oxy hóa Cr(II)-DTPA lên Cr(III)-DTPA, Cr(III)-DTPA lại bị khử về Cr(II)-DTPA, chu trình được lặp đi lặp lại như thế đã làm cho I_p tăng lên [15, 16, 17, 18]. Nói cách khác, ion NO_3^- ở đây đóng vai trò như một chất xúc tác [15, 16, 17, 18]. I_p thu được tỉ lệ thuận với nồng độ của Cr(VI) trong dung dịch. Định lượng Cr(VI) theo phương

pháp thêm chuẩn với 3 – 4 lần thêm. Sau mỗi phép đo, làm sạch điện cực ở thế - 200 mV trong 60 s.

Ghi đường von-ampe hòa tan và định lượng Cr(VI) với BiFE in situ: BiFE *in situ* được tạo thành ngay trong quá trình điện phân làm giàu chất phân tích theo cách như sau: Nhúng điện cực GC vào bình điện phân chứa điện cực so sánh, điện cực phụ trợ và dung dịch phân tích (đệm acetat 0,4 M, NaNO_3 0,4 M, DTPA $0,4 \cdot 10^{-3}$ M, Bi(III) 600 ppb, KBr $5,0 \cdot 10^{-6}$ M và Cr(VI)); quay điện cực GC với tốc độ không đổi và điện phân ở -800 mV trong thời gian xác định. Trong quá trình đó, Bi(III) bị khử thành Bi kim loại bám trên bề mặt GC, tạo thành BiFE *in situ*, đồng thời Cr(VI) bị khử về Cr(III). Các quá trình diễn ra sau đó tương tự như khi dùng BiFE *ex situ* đã nêu trên. Sau mỗi phép đo, làm sạch điện cực ở 300 mV trong 100 s để hòa tan Bi kim loại và lượng vết các kim loại khác có thể có trên bề mặt điện cực. Định lượng Cr(VI) theo phương pháp thêm chuẩn với 3 – 4 lần thêm.

Trong tất cả thí nghiệm với nồng độ Cr(VI) cỡ ppb, luôn bỏ đi kết quả của 3 phép đo đầu tiên, vì nó thường không ổn định. Giá trị I_p và thế đỉnh (E_p) được lấy trung bình từ 3 lần đo lặp lại.

Sau một loạt phép đo, điện cực đĩa than thủy tinh được làm sạch bằng cách đánh bóng bề mặt với bột Al_2O_3 mịn chuyên dụng (kích thước hạt 0,6 μm), sau đó rửa bằng nước cất, rồi bằng NaOH 1 M để loại bỏ hết các hạt Al_2O_3 trên bề mặt glassy carbon, rồi nhúng điện cực vào dung dịch HCl 1M và sau cùng rửa lại bằng nước cất nhiều lần và làm khô điện cực bằng giấy lọc mềm.

- Tính toán hàm lượng crom trong mẫu (C_{Cr}) (tính theo khối lượng khô) theo công thức:

$C_{\text{Cr}} \text{ (ppm)} = k \cdot [\text{Cr(VI)}] \cdot V_3 \cdot V_1 / (1000 \cdot V_2 \cdot a)$. Trong đó, $[\text{Cr(VI)}]$ là nồng độ Cr(VI) trong bình điện phân đã trừ đi mẫu trắng (ppb), được xác định theo phương pháp thêm chuẩn. Mẫu trắng có $[\text{Cr(VI)}] = 0,08$ ppb; V_1 : Thể tích dung dịch mẫu trong bình định mức (mL), V_2 : Thể tích dung dịch mẫu lấy ra để phân tích (mL); V_3 : Thể tích dung dịch trong bình điện phân (= 10 mL); a : Khối lượng mẫu (g); k : Hệ số khô kiệt và $k = 100 / (100 - A)$ với $A(\%)$ là độ ẩm của mẫu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trước đây, đã xác định được các điều kiện thí nghiệm thích hợp xác định Cr(VI) bằng phương pháp SqW-AdSV dùng điện cực BiFE *ex situ* (viết tắt là SqW-AdSV/BiFE *ex situ*) hoặc BiFE *in situ* (viết tắt là SqW-AdSV/BiFE *in situ*) như nêu ở bảng 1.

Bảng 1. Các điều kiện thí nghiệm thích hợp đối với phương pháp SqW-AdSV dùng điện cực BiFE *ex situ* hoặc BiFE *in situ* xác định Cr(VI) [13, 14]

STT	Thông số (đơn vị đo)	Kí hiệu	SqW-AdSV/BiFE <i>ex situ</i>	SqW-AdSV/BiFE <i>in situ</i>
1	Nồng độ DTPA (mM)	[DTPA]	0,40	0,40
2	Nồng độ đệm Axetat (pH=6) (M)	[Ax]	0,40	0,40
3	Nồng độ NaNO ₃ (M)	[NaNO ₃]	0,40	0,40
4	Nồng độ KBr (mM)	[KBr]	0,004	0,005
5	Nồng độ Bi (III) (ppb)	[Bi(III)]	500	600
6	Thế làm sạch (mV)	E _{clean}	- 200	300
7	Thời gian làm sạch (s)	t _{clean}	60	100
8	Tốc độ quay điện cực (vòng/phút)	ω	2000	2000
9	Thế điện phân làm giàu (mV)	E _{dep}	-800	-800
10	Thời gian điện phân làm giàu (s)	t _{dep}	250	200
11	Thời gian nghỉ/cân bằng (s)	t _{equal}	50	50
12	Khoảng quét thế (mV)	E _{range}	-800 ÷ -1450	-800 ÷ -1450
13	Các thông số kỹ thuật SqW • Biên độ sóng vuông (mV) • Bước thế (mV) • Tốc độ quét thế (mV/s) • Tần số (Hz)	ΔE U _{step} v f	30 6 210 35	30 6 210 35

3.1. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp SqW-AdSV

- Độ lặp lại:

Kết quả ghi lặp lại 7 đường von-ampe hòa tan ($n = 7$) theo phương pháp SqW-AdSV/BiFE *ex situ* và SqW-AdSV/ BiFE *in situ* trong cùng một dung dịch nghiên cứu cho thấy: Đối với điện cực BiFE *ex situ*, I_p đạt được độ lặp lại tốt với RSD = 0,9 % ($n = 7$), thế đỉnh hòa tan của crom (E_p) thay đổi không đáng kể và $E_p = -1067$ mV; Đối với điện cực BiFE *in situ*, I_p cũng đạt được độ lặp lại tốt với RSD < 3 % ($n = 7$) và $E_p = -1047$ mV, dương hơn khoảng 20 mV so với khi dùng điện cực BiFE *ex situ*.

- Khoảng tuyến tính:

+ Đối với phương pháp SqW-AdSV/BiFE *ex situ*: Giữa I_p và nồng độ Cr(VI) ([Cr(VI)]) có tương quan tuyến tính tốt trong khoảng [Cr(VI)] = 0,2 - 1,8 ppb với $R = 0,996$.

+ Đối với phương pháp SqW-AdSV/BiFE *in situ*: Giữa I_p và [Cr(VI)] có tương quan tuyến tính tốt trong khoảng [Cr(VI)] = 0,2 - 2,0 ppb với hệ số tương quan $R = 0,997$.

- Độ nhạy, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ):

+ Phương pháp SqW-AdSV/BiFE *in situ* đạt được độ nhạy 54,3 $\mu A/ppb$, cao hơn khoảng 2,5 lần so với phương pháp SqW- AdSV/BiFE *ex situ* (21,5 $\mu A/ppb$).

+ Đối với cả 2 phương pháp SqW-AdSV/BiFE *in situ* (khi $E_{\text{dep}} = -800 \text{ mV}$, $t_{\text{dep}} = 200 \text{ s}$) và SqW- AdSV/BiFE *ex situ* (khi $E_{\text{dep}} = -800 \text{ mV}$, $t_{\text{dep}} = 250 \text{ s}$), LOD đạt được là 0,2 ppb và LOQ = 0,6 - 0,8 ppb.

Với các kết quả trên, có thể sử dụng cả 2 kiểu điện cực BiFE *in situ* và BiFE *ex situ* cho phương pháp

SqW – AdSV xác định Cr(VI) trong các mẫu thực tế.

3.2. Lựa chọn hỗn hợp axit phân hủy mẫu

Để lựa chọn hỗn hợp axit phân hủy mẫu thích hợp, tiến hành phân hủy mẫu vật liệu so sánh được cấp chứng chỉ (CRM) NCS DC87101 (GBW 07418) (mẫu trầm tích nước ngọt của Trung tâm Phân tích Quốc gia Trung Quốc, có hàm lượng crom $\pm$ biên giới tin cậy 95% được thông báo là $93 \pm 5 \text{ ppm}$) trong 3 hỗn hợp axit khác nhau: HH1, HH2 và HH3 như ở mục 2.3. Sau đó xác định crom (Cr) trong mẫu CRM đó (lặp lại 3 lần, $n = 3$) bằng phương pháp SqW-AdSV/BiFE *ex situ* và SqW-AdSV/ BiFE *in situ* với các điều kiện thí nghiệm thích hợp như ở bảng 1.

Kết quả ở bảng 2 cho thấy:

– Về độ lặp lại: Người ta cho rằng, khi phân tích trong nội bộ một phòng thí nghiệm, nếu đạt được $RSD \leq \frac{1}{2} RSD_H$ (RSD_H được tính theo phương trình Horwitz $RSD_H = 2^{(1 - 0,5 \lg C)}$ với C được biểu diễn bằng phân số), thì phương pháp đạt được độ lặp lại tốt [23]. Như vậy, với $C = 93 \text{ ppm}$, nếu $RSD \leq 4\%$, thì phương pháp đạt được độ lặp lại tốt (với $C = 93 \text{ ppm}$, $RSD_H = 8\%$). Từ bảng 2 cho thấy:

+ Phương pháp SqW-AdSV/BiFE *ex situ* với hỗn hợp axit phân hủy mẫu HH2 và HH3 đạt được độ lặp lại tốt với $RSD \leq 4\%$ ($n = 3$);

+ Phương pháp SqW-AdSV/BiFE *in situ*: Với cả 3 hỗn hợp axit phân hủy mẫu HH1, HH2 và HH3, phương pháp có độ lặp lại kém với $RSD = 7 - 14\%$.

– Về độ đúng:

Phương pháp phân tích đạt được độ đúng tốt khi kết quả trung bình thu được nằm trong khoảng tin cậy 95% của giá trị được thông báo trong chứng chỉ đi kèm mẫu CRM, tức là nằm trong khoảng 88 – 98 ppm. Kết quả ở bảng 2 cho thấy:

+ Phương pháp SqW-AdSV/BiFE *ex situ* với hỗn hợp axit phân hủy mẫu HH2 có độ đúng kém, nhưng với hỗn hợp HH1 và HH3, phương pháp có độ đúng tốt. Cũng có thể khẳng định điều này khi sử dụng t – test: Giá trị t tính đối với HH1 và HH3 tương ứng là 0,99 và 2,60, nhỏ hơn giá trị $t_{(p = 0,05; f = n - 1 = 2)} = 4,3$; Nói cách khác, hàm lượng Cr thu được khi dùng phương pháp với hỗn hợp axit phân hủy mẫu HH1, HH3 và hàm lượng Cr trong mẫu CRM là như nhau với mức ý nghĩa thống kê $P > 0,05$.

+ Đối với phương pháp SqW-AdSV/BiFE *in situ*, với cả 3 hỗn hợp axit phân hủy mẫu HH1, HH2 và HH3, phương pháp có độ đúng kém do hàm lượng Cr xác định được nằm ngoài khoảng tin cậy 95% của mẫu CRM.

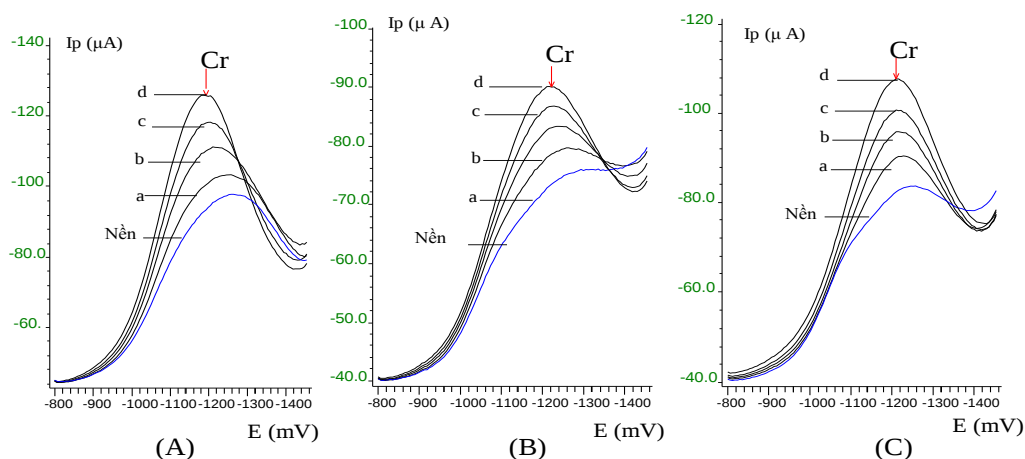
Bảng 2. Kết quả phân tích crom trong mẫu CRM bằng phương pháp SqW-AdSV/BiFE ex situ và SqW-AdSV/BiFE in situ với các hỗn hợp axit phân hủy mẫu khác nhau (*)

Kết quả		HH1		HH2		HH3	
		BiFE ex situ	BiFE in situ	BiFE ex situ	BiFE in situ	BiFE ex situ	BiFE in situ
C _{Cr} (ppm)	Thí nghiệm 1	82	69	82	77	96	61,3
	Thí nghiệm 2	92	79	76	81	94	74,7
	Thí nghiệm 3	94	79	76	69	98	81,3
	TB ± S (n = 3)	89 ± 6	76 ± 5	78 ± 4	76 ± 6	96 ± 2	72 ± 10
RSD (%), n = 3		7	7	4	8	2	14
Hàm lượng Cr trong mẫu CRM (ppm)		93 ± 5 (Khoảng tin cậy 95% = 88 - 98 ppm)					

(*) Thể tích dung dịch mẫu lấy ra để phân tích (V_2) khi dùng điện cực BiFE ex situ và BiFE in situ tương ứng

là 10 μ L và 15 μ L; TB và S là trung bình số học và độ lệch chuẩn. Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): như ở bảng 1.

So sánh 03 hỗn hợp axit phân hủy mẫu và 02 kiểu điện cực làm việc (BiFE ex situ và BiFE in situ), có thể cho rằng, phương pháp SqW – AdSV/ BiFE ex situ với hỗn hợp axit phân hủy mẫu HH3 cho kết quả tốt hơn cả: Độ lặp lại tốt nhất với RSD = 2% (n=3) và độ đúng tốt nhất. Sở dĩ phương pháp SqW – AdSV/BiFE in situ có độ lặp lại và độ đúng kém, theo chúng tôi, có thể là do trong quá trình điện phân làm giàu ở -800 mV, màng Bi kim loại được tạo thành đồng thời với các kim loại có sẵn trong dung dịch phân tích (chẳng hạn, Zn, Cd, Cu, Pb...) và do vậy, bề mặt điện cực BiFE in situ bị nhiễm bẩn và không lặp lại trong các phép đo liên tiếp, dẫn đến làm giảm hiệu quả quá trình làm giàu và làm giảm độ lặp lại của phép đo. Phương pháp SqW – AdSV/BiFE ex situ với phân hủy mẫu bằng kỹ thuật oxy hóa ướt dùng hỗn hợp axit HH3 được chọn để phân tích các mẫu thực tế.



Hình 3. Các đường von-ampe hòa tan SqW- AdSV của crom khi dùng điện cực làm việc BiFE ex situ.(A). Với hỗn hợp axit phân hủy mẫu HH1; (B). Với hỗn hợp HH2 và (C). Với hỗn hợp HH3; a, b, c, d. 4 lần thêm, mỗi lần thêm 0,2 ppb Cr(VI). ĐKTN: như ở bảng 1.

3.3. Áp dụng thực tế

3.3.1. Kiểm soát chất lượng phương pháp phân tích

Mặc dù phương pháp SqW – AdSV/BiFE *ex situ* với hỗn hợp axit phân hủy mẫu HH3 đạt được độ lặp lại và độ đúng tốt như đã đề cập ở trên, song để khẳng định thêm về độ tin cậy của phương pháp phân tích khi áp dụng vào thực tế, ở đây tiến hành đánh giá độ lặp lại và độ đúng của phương pháp khi phân tích mẫu thực tế. Mẫu thực tế phân tích được chọn ngẫu nhiên là mẫu trầm tích CH₃. Kết quả ở bảng 3 cho thấy, phương pháp đạt được độ lặp lại tốt với RSD = 4 % (n = 3) (do RSD đó nhỏ hơn $\frac{1}{2} RSD_H = 11,4/2 = 5,7$ % với hàm lượng Cr trong mẫu là 9,7 ppm). Mặt khác, theo AOAC (Hiệp hội các nhà hóa học phân tích của Mỹ) khi phân tích những hàm lượng cỡ 1 – 10 ppm, nếu đạt được Rev = 80 -110% thì độ đúng của phương pháp là chấp nhận được [21]. Như vậy, phương pháp đạt được độ đúng tốt với Rev = 108%.

Bảng 3. Độ lặp lại và độ đúng của phương pháp SqW – AdSV/ BiFE ex situ với hỗn hợp phân hủy mẫu HH3 khi phân tích mẫu thực tế ()*

	Thí nghiệm	C _{Cr} (ppm)	TB ± S (ppm)	RSD (% , n=3)
Độ lặp lại	1	10,1	9,7 ± 0,4	4
	2	9,3		
	3	9,8		
Độ đúng	Hàm lượng Cr trong mẫu (ppm) x_1	Hàm lượng Cr thêm chuẩn (ppm) x_0	Hàm lượng Cr trong mẫu đã thêm chuẩn (ppm) x_2	Rev (%)
	9,72	10,00	20,50	108

(*) Thể tích dung dịch mẫu lấy ra để phân tích (V_2) là 50 μ L; TB và S là trung bình số học và độ lệch chuẩn với n = 3. Độ thu hồi (Rev) = $(x_2 - x_1).100/x_0$. ĐKTN: như ở bảng 1.

3.3.2. Hàm lượng crom (Cr) trong trầm tích

Kết quả phân tích hàm lượng Cr trong trầm tích đầm Cầu Hai và trầm tích sông Hương ở bảng 4.

Bảng 4. Hàm lượng Cr trong các mẫu trầm tích đầm Cầu Hai và sông Hương ()*

Trầm tích đầm Cầu Hai			Trầm tích Sông Hương		
STT	Ký hiệu mẫu	TB ± ε (ppm khối lượng khô)	STT	Ký hiệu mẫu	TB ± ε (ppm khối lượng khô)
1	CH ₁	20,9 ± 0,4	1	SH ₁	0,1 ± 0,01
2	CH ₂	5,6 ± 2,0	2	SH ₂	0,01 ± 0,02
3	CH ₃	9,7 ± 0,9	3	SH ₃	2,5 ± 0,1
4	CH ₄	12,2 ± 5,0	4	SH ₄	2,1 ± 0,2
5	CH ₅	12,6 ± 0,8	5	SH ₅	1,1 ± 0,1
6	CH ₆	13,4 ± 6,1	6	SH ₆	3,9 ± 0,1
7	CH ₇	10,8 ± 1,9	7	SH ₇	0,8 ± 0,1
			8	SH ₈	3,2 ± 0,2
			9	SH ₉	3,5 ± 0,2
			10	SH ₁₀	4,5 ± 0,5
			11	SH ₁₁	0,74 ± 0,03

(*) CH₁: Nằm gần cửa Tư Hiền; CH₂: lấy ngẫu nhiên; CH₃: Nằm ở trung tâm đầm phá; CH₄: Nằm giữa cửa sông Đại Giang và cửa sông Truồi, và nằm trong đầm phá; CH₅: Tiếp giáp giữa đầm Thủy Tú và đầm Cầu Hai; CH₆: Lấy ngẫu nhiên; CH₇: Lấy ngẫu nhiên. (Các mẫu trầm tích đầm Cầu Hai được lấy vào 2/2015); SH₁: Phía thượng lưu đập Thảo Long; SH₂, SH₃: Thượng và hạ lưu khu vực thị trấn Bao Vinh; SH₄, SH₅: Hai đoạn sông bao bọc Cồn Hén; SH₆, SH₇: Thượng và lưu cồn Giả Viên; SH₈, SH₉: Thượng và hạ lưu trạm bơm cấp nước Vạn Niên; SH₁₀: Nhánh sông Hữu Trạch; SH₁₁: Nhánh sông Tả Trạch. (Các mẫu trầm tích sông Hương được lấy vào 2/2014); ε: Biên giới tin cậy ở mức ý nghĩa P= 0,95. ĐKTN: như ở bảng 1.

Các kết quả ở bảng 5 về áp dụng phương pháp phân tích phương sai 1 yếu tố (one-way ANOVA) cho các số liệu về hàm lượng Cr trong các mẫu trầm tích nêu ở bảng 4 cho thấy:

- Hàm lượng Cr giữa các vị trí lấy mẫu ở đầm Cầu Hai là khác nhau với mức ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$ ($F_{\text{tính}} = 37,46 > F_{(p = 0,05; 6, 14)} = 2,85$); So sánh độ lệch giữa 2 hàm lượng Cr trung bình ở bảng 4 (sau khi sắp xếp các giá trị hàm lượng Cr trung bình tăng dần) với độ lệch nhỏ nhất có ý nghĩa thống kê (Least Significant Deviation/LSD) = 2,3 ppm, thấy rằng, hàm lượng Cr trong các mẫu CH₄, CH₅, CH₆, CH₇ là như nhau ($\equiv$) với $p > 0,05$ với trung bình chung là 12,3 ppm; Nhưng hàm lượng Cr trong các mẫu CH₁, CH₂, CH₃ và các mẫu đó (CH₄ – CH₇) lại khác nhau ($\neq$) với $p < 0,05$;

- Hàm lượng Cr giữa các vị trí lấy mẫu ở sông Hương cũng khác nhau với $p < 0,05$ ($F_{\text{tính}} = 202,20 > F_{(p = 0,05; 10, 22)} = 2,29$); theo cách tương tự trên, so sánh độ lệch giữa 2 hàm lượng Cr trung bình ở bảng 4 với LSD = 0,33 ppm, thấy rằng, hàm lượng Cr trong các mẫu SH₁ $\equiv$ SH₂; SH₅ $\equiv$ SH₇ $\equiv$ SH₁₁; SH₈ $\equiv$ SH₉ (với $p > 0,05$); Hàm lượng Cr trong các mẫu SH₃ $\neq$ SH₄ $\neq$ SH₅ $\neq$ SH₆ $\neq$ SH₈ $\neq$ SH₁₀ và khác với hàm lượng Cr trong các mẫu trên với $p < 0,05$.

Bảng 5. Kết quả đánh giá Anova 1 yếu tố cho các số liệu về hàm lượng Cr trong các mẫu trầm tích

Nguồn phương sai		Tổng bình phương (SS)	Bậc tự do (f)	Phương sai (MS)	Giá trị F
Trầm tích Cầu Hai	Giữa các vị trí lấy mẫu	391,1	6	65,2	$F_{\text{tính}} = 37,46$ $F_{(p = 0,05; 6, 14)} = 2,85$
	Sai số thí nghiệm	24,4	14	1,7	
	Tổng cộng	415,5	20		
Trầm tích Sông Hương	Giữa các vị trí lấy mẫu	75,6	10	7,6	$F_{\text{tính}} = 202,20$ $F_{(p = 0,05; 10, 22)} = 2,29$
	Sai số thí nghiệm	0,8	22	0,04	
	Tổng cộng	76,4			

Với các kết quả trên, có thể cho rằng, hàm lượng Cr trong trầm tích sông Hương dao động trong khoảng 0,01 – 4,5 ppm và có xu thế giảm dần từ thượng nguồn (SH₁₀ trên nhánh Hữu Trạch và SH₈, SH₉ ở khu vực trạm bơm cấp nước Vạn Niên) đến hạ nguồn (SH₂ ở hạ lưu thị trấn Bao Vinh và SH₁ ở gần đập Thảo Long). So với hàm lượng Cr trong trầm tích sông Hương, hàm lượng Cr trong trầm tích đầm Cầu Hai cao hơn nhiều, dao động trong khoảng 5,6 – 20,9 ppm. Sở dĩ như vậy có thể là do đầm Cầu Hai là nơi nhận vật chất từ các dòng chảy trong lưu vực các sông ở lục địa đổ vào (như sông Truồi, sông Đại Giang...) và từ phá Tam Giang, đầm Thủy Tú đổ vào, nên nhiều vật chất, trong đó có Cr đã lắng đọng hay tích tụ đáng kể ở vùng này. Nói chung, hàm lượng Cr trong các mẫu trầm tích khảo sát đều thấp hơn so với quy định trong Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 43: 2012/BTNMT về chất lượng trầm tích (quy định hàm lượng Cr ≤ 90 ppm) [22].

4. KẾT LUẬN

Phương pháp SqW – AdSV dùng điện cực BiFE *ex situ* phân hủy mẫu bằng kỹ thuật oxy hóa ướt dùng hỗn hợp axit HCl, HNO₃ và HF có thể áp dụng để phân tích tin cậy Cr trong các mẫu trầm tích nước ngọt và nước lợ. Hàm lượng Cr trong trầm tích đầm Cầu Hai cao hơn đáng kể so với trầm tích sông Hương, nhưng vẫn thấp hơn nhiều so với quy định hiện hành của quốc gia về chất lượng trầm tích.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Ủy ban Nhân dân tỉnh Thừa thiên Huế - Địa chí Thừa Thiên Huế, (2005).
- [2]. Nguyễn Văn Hợp và cộng sự (2008), “Đánh giá chất lượng nước và trầm tích đầm phá Tam Giang - Cầu Hai”, Báo cáo hợp phần Hóa học Môi trường, thuộc dự án Quản lý tổng hợp các hoạt động đầm phá Thừa Thiên Huế (IMOLA), (giai đoạn 1: 2006 – 2007).
- [3]. M.E. Losi, C. Amrhein, W.T. Frankenberger, Rev. Environ. Cont. and Toxicol., 136, 91–121, (1994).
- [4]. Yijun Li, Hanbin Xue, Anal. Chim. Acta., 448, 121-134, (2001).
- [5]. Vitale R.J., Muss oline G.R., Petura J.C., James B.R., J.Environ. Qual., 23, 1249, (1994).
- [6]. Torrance K. and Gatford C., Talanta, 34, 934 – 944, (1987).
- [7]. Li Yong, Kristie C. Armstrong, Royce N. Dansby -Sparks, Nathan A. Carrington, James Q. Chambers, and Zi – Ling Xue , Analytical Chemistry, 78, 7582 – 7587, (2006).
- [8]. Linlin, Nathan S. Lawrence, Sompong Thongngamdee, Joseph Wang, Yuehe Wang, Yuehe Lin, Talanta, 65, 144 – 148, (2005).
- [9]. E. O. Jorge, M. M. Rocha, I.T.E Fonseca, M. M. M. Neto, Talanta, 11003, 1 – 9, (2010).
- [10]. Eleni Chatzitheodorou, Anastassios Economou, Anastasios Voulgaropoulos, Electroanalysis, 21, 1745 – 1754, (2004).
- [11]. Ruizhuo Ouyang, Wangyao Zhang, Shilin Zhoua, Zi-Ling Xu, Lina Xua, Yingying Gua, Yuqing Miaoa, Electrochimica Acta., 113, 686-693, (2013).
- [12]. Estrella Espada-Bellido 1, Zhaoshun Bi, Constant M.G.vandenBergn, Talanta, 105, 287-291, (2013).

- [13]. Nguyễn Thị Huệ, Nguyễn Văn Hợp, Hoàng Thái Long, Nguyễn Hải Phong, Trần Hà Uyên, Lê Quốc Hùng, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Tập 53, 1B, 403-412, (2015).
- [14]. Nguyen Thi Hue, Nguyen Van Hop, Hoang Thai Long, Nguyen Hai Phong, Le Quoc Hung, The 4th Analytica Vietnam Conference 2015, 32 – 40, (2015).
- [15]. Li Yong, Kristie C. Armstrong, Royce N. Dansby -Sparks, Nathan A. Carrington, James Q. Chambers, and Zi – Ling Xue , Analytical Chemistry, 78, 7582 – 7587, (2006).
- [16]. Linlin, Nathan S. Lawrence, Sompong Thongngamdee, Joseph Wang, Yuehe Wang, Yuehe Lin, Talanta, 65, 144 – 148, (2005).
- [17]. E. O. Jorge, M. M. Rocha, I.T.E Fonseca, M. M. M. Neto, Talanta, 11003, 1 – 9, (2010).
- [18]. Eleni Chatzitheodorou, Anastassios Economou, Anastasios Voulgaropoulos, Electroanalysis, 21, 1745 – 1754, (2004).
- [19]. John R. Dean, *Method for Environment Trace Analysis*, John Wiley, pp. 53, (2003).
- [20]. Bettinelli M., Beone G.M., Spezia S., Baffi C., Analytica Chimica Acta, Vol.425, pp. 289 – 296, (2000).
- [21]. Isabel Taverniers, Marc De Loose, Erik Van Bockstaele, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23, No.8, 535-555 (2004).
- [22]. Bộ Tài nguyên và Môi trường - Qui chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng trầm tích, QCVN 43: 2012/BTNMT.
- [23]. J.C. Miller, J.N. Miller - *Statistics for analytical chemistry* - 2nd Ed, Ellis Horwood Ltd, Greateain, pp.18-20, 53-57, 101-134, (1998).