

XÁC ĐỊNH TỔNG ASEN VÀ TỈ LỆ As(III)/As(V) TRONG NƯỚC MÔI TRƯỜNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP KÍCH HOẠT NƠTRON CÓ XỬ LÝ MẪU

Nguyễn Mộng Sinh, Nguyễn Ngọc Tuấn, Nguyễn Giảng, Nguyễn Thanh Tâm

Viện nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt

Bùi Duy Cam

Trường đại học Tổng hợp Hà Nội

Asen là một trong số ít nguyên tố rất độc đối với người và động vật. Trong nước Asen tồn tại dưới dạng các hợp chất chứa Asen hóa trị 3 và hóa trị 5. Vì vậy, việc xác định tổng hàm lượng cũng như việc xác định tỉ lệ As(III)/As(V) trong các mẫu nước môi trường là điều hết sức cần thiết và có ý nghĩa thực tiễn vô cùng quan trọng [1].

Đã có một số công trình công bố về việc phân tích Asen bằng các phương pháp hóa học thuần túy [2, 3].

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu phương pháp phân tích hóa phóng xạ để phân tích trong các mẫu nước môi trường. Phương pháp có độ nhạy và độ chính xác cao. Phương pháp này đã được áp dụng để phân tích hàng loạt các mẫu nước môi trường.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Các hóa chất chính dùng trong thí nghiệm là dung dịch FeCl_3 5 mg/ml, HNO_3 1M, CH_3OH , NH_4OH , KI, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, than hoạt tính không chứa Asen, dung dịch Dibenzin Dithiocabamat natri (DCNa) 1% trong metanol. Dung dịch As(III) chuẩn có hàm lượng 1 mg/ml được pha bằng hòa tan muối NaAsO_2 trong HCl 0,1N. Các hóa chất đều có độ sạch PA và nước cất là nước cất lần. Mẫu nước là nước Hồ Xuân Hương Đà Lạt

Thiết bị

Nguồn nơtron là kênh 13-2 của lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt có thông lượng 5.10^{12} nơtron/cm².giây.

Máy phân tích biên độ nhiều kênh với detector Ge(Li) có độ phân giải cao.

Hệ máy tính để ghi và xử lý phổ.

Phương pháp phân tích

Tổng Asen có trong mẫu được tách ra bằng phương pháp đồng kết tủa với $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Chiếu nơtron kết tủa thu được để thực hiện phản ứng hạt nhân.



Đo hoạt độ phóng xạ của đồng vị As-76 sinh ra trên máy phân tích biên độ nhiều kênh tại năng lượng 559 Kev và 657 Kev. Kết hợp với kết quả phân tích kích hoạt mẫu chuẩn, sẽ

tính toán được tổng hàm lượng As có trong mẫu phân tích.

Để xác định riêng rẽ hàm lượng As(III) và As(V) trong mẫu, trước hết kết tủa toàn bộ As(III) bằng dung dịch DBDCNa 1% trong metanol. Lọc thu lấy kết tủa để đem đi chiếu xạ. Thêm vào phần nước lọc còn lại có chứa As(V) dung dịch KI và dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ để khử As(V) về As(III). Tiến hành kết tủa As(III) sinh ra bằng DBDCNa 1%. Thu lấy kết tủa.

Chiếu xạ đồng thời mẫu chuẩn và mẫu phân tích. Từ kết quả đo hoạt độ phóng xạ sẽ suy ra được hàm lượng As(III) và As(V) trong mẫu.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Xác định tổng hàm lượng Asen trong mẫu nước

Cho 100ml mẫu nước đã được lọc qua giấy lọc vào cốc 250ml. Thêm vào 0,5 ml FeCl_3 5 mg/ml, khuấy đều và thêm từ từ NH_4OH tới pH = 7 (vừa thêm vừa khuấy). Đun nhẹ trên bếp (tiếp tục khuấy) để kết tủa hoàn toàn. Sau 10 phút, lọc kết tủa bằng micropor; rửa sạch kết tủa bằng nước cất. Để mẫu khô ngoài không khí; cho mẫu vào túi polyetylen và hàn kín.

Lấy 5 microlit dung dịch Asen chuẩn (1 mg/ml) cho vào cốc chứa sẵn 100 ml nước cất. Thêm vào 0,5 ml dung dịch FeCl_3 và lặp lại thao tác giống thí nghiệm trên cho đến khi cho mẫu vào túi polyetylen rồi hàn kín.

Chiếu xạ đồng thời mẫu chuẩn và mẫu phân tích trong 5 phút. Sau một ngày, tiến hành đo hoạt độ phóng xạ của mẫu và chuẩn trên máy phân tích biên độ nhiều kênh tại đỉnh năng lượng 559 Kev và 657 Kev.

Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Kết quả xác định tổng hàm lượng As trong mẫu nước

Số thứ tự	Thời gian đo (giây)	Ký hiệu mẫu	Hoạt độ phóng xạ	Hàm lượng
1	100	As chuẩn trên giấy	1851	5 μg
2	100	As chuẩn trong $\text{Fe}(\text{OH})_3$	1830	5 μg
3	100	As trong mẫu	309	84 $\mu\text{g}/\text{l}$

Như vậy, việc dùng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ để đồng kết tủa As là rất định lượng. Hiệu suất kết tủa đạt 100%. Một điều quan tâm là các đồng vị của Fe liệu có ảnh hưởng đến phép xác định không. Đồng vị có thể ảnh hưởng là Fe-58. Khi chiếu xạ Fe-58 chuyển lên Fe-59. Đây là đồng vị có chu kỳ bán rã khá dài $T_{1/2} = 46$ ngày. Hệ số phân bố của đồng vị này chỉ có 0,3%, trong khi đó đồng vị As-76 có chu kỳ bán rã rất ngắn ($T_{1/2} = 1,1$ ngày) và độ phổ biến là 100%. Mặt khác, thời gian chiếu lại ngắn nên thực tế sắt hoàn toàn không ảnh hưởng đến việc xác định As.

2. Khảo sát khả năng kết tủa As(III) với DBDCNa

Để khảo sát khả năng kết tủa As(III) bằng DBDCNa, chúng tôi đã tiến hành với 5 micro dung dịch As chuẩn. Đưa dung dịch lên 200ml bằng nước cất. Thêm vào 1 ml HNO_3 1M, 1 ml dung dịch DBDCNa 1%, 0,1 gam than hoạt tính. Khuấy liên tục trong 10 phút. Lọc kết tủa bằng micropor. Để khô kết tủa ngoài không khí, cho mẫu vào túi polyetylen và hàn kín.

Sau khi chiếu xạ neutron và phân tích hoạt độ phóng xạ của mẫu, chúng tôi nhận thấy hiệu suất kết tủa As(III) đạt ~ 100%. Như vậy kết tủa As(III) bằng DBDCNa là hoàn toàn định lượng (hình 2).

Tiếp theo, chúng tôi khảo sát khả năng khử As(V) về As(III) bằng dung dịch KI và Na₂S₂O₃.

Chiều 20 microlit dung dịch chuẩn As trên lò phản ứng trong 5 phút. Sau một ngày đo hoạt độ phóng xạ của mẫu.

Dùng HCl để hòa tan mẫu đã chiếu xạ, đưa dung dịch lên 200ml bằng nước cất. Tiến hành kết tủa phần As(III) có trong mẫu bằng DBDCNa theo phương pháp vừa trình bày ở trên. Sau thu kết tủa để đem đi chiếu xạ neutron.

Thêm vào phần nước lọc 1ml dung dịch KI 20% và 1ml dung dịch Na₂S₂O₃ 25%. Khuấy liên tục trong 10 phút để khử As(V) về As(III). Tiến hành kết tủa As(III) vừa sinh ra bằng DBDCNa 1%.

Đo hoạt độ của 2 mẫu (mẫu chứa As(III) và mẫu chứa As(V)) trên máy biên độ nhiều kênh định năng lượng 559 Kev và 667 Kev. Kết quả được trình bày trên bảng 2.

Bảng 2. Hiệu suất kết tủa As(III) bằng DBDCNa

Số TT	Ký hiệu mẫu	Thời gian đo (giờ)	Lượng đưa vào (μg)	Hoạt độ phóng xạ	Lượng tìm thấy (%)
1	Chuẩn As(III) được kết tủa với DBDCNa	1000	5	15842	99,80
2	Chuẩn As(III) được kết tủa với DBDCNa	1000	5	15860	100,00
3	Chuẩn As(III) sau chiếu xạ	100	20	7857	99,84
4	As(III) có trong chuẩn 3 sau chiếu xạ	100		281	3,57
5	As (V) có trong chuẩn 3 sau chiếu xạ	100		7564	96,27

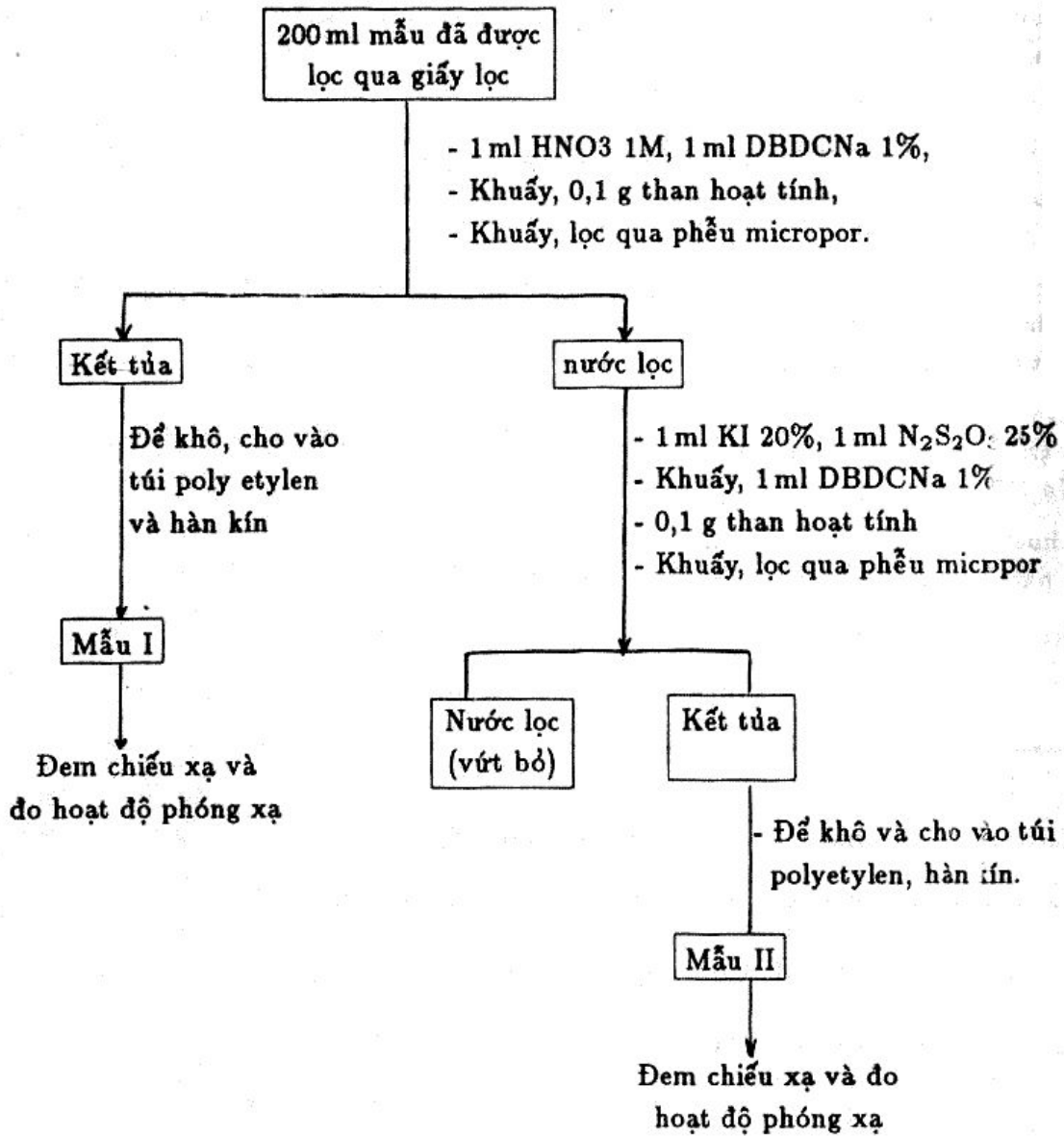
Bằng việc phân tích mẫu giả, kết quả cho thấy: trong quá trình chiếu xạ neutron, phần lớn As(III) đã chuyển lên trạng thái hóa trị (V) (> 96%). Đồng thời, việc sử dụng KI 20% và Na₂S₂O₃ để khử As(V) về As(III) là rất thích hợp và cho hiệu quả khử cao.

3. Xác định As(III) và As(V) trong mẫu nước

Tiến hành tách riêng As(III) và As(V) có trong mẫu nước theo sơ đồ hình 1

Lấy 5 microlit Asen chuẩn cho vào 200ml nước cất, sau đó tiến hành kết tủa As(III) bằng DBDCNa 1% như đã mô tả ở trên. Thu lấy kết tủa, để khô, cho vào túi polyetylen và hàn kín.

Chiều đồng thời mẫu chuẩn, mẫu I và mẫu II trên kênh 13-2 của lò phản ứng hạt nhân Đà Nẵng trong 5 phút. Sau 1 ngày đo hoạt độ phóng xạ trên máy phân tích biên độ nhiều kênh tại năng lượng 559 Kev và 657 Kev. Kết quả được trình bày ở hình 2 và bảng 3.

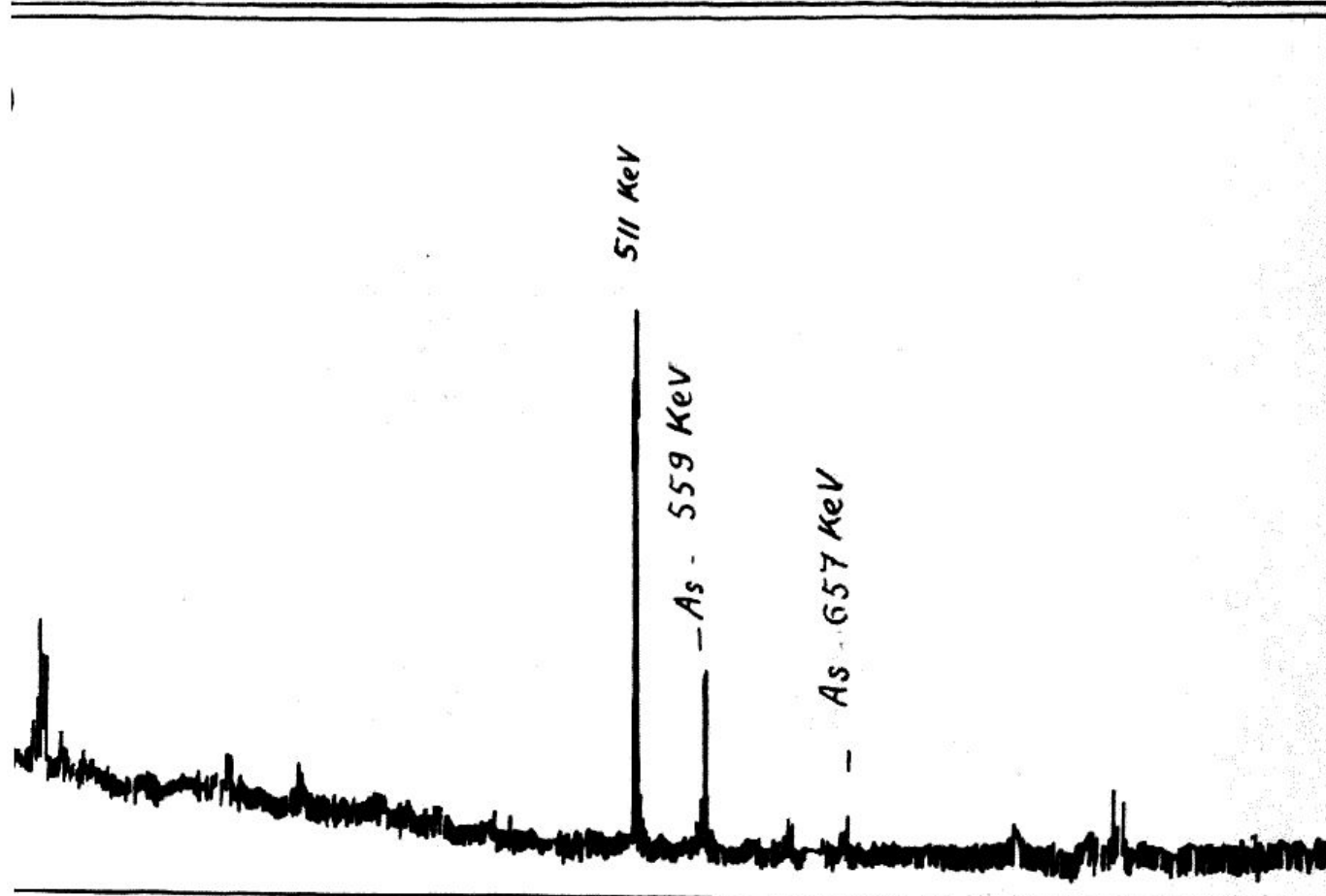
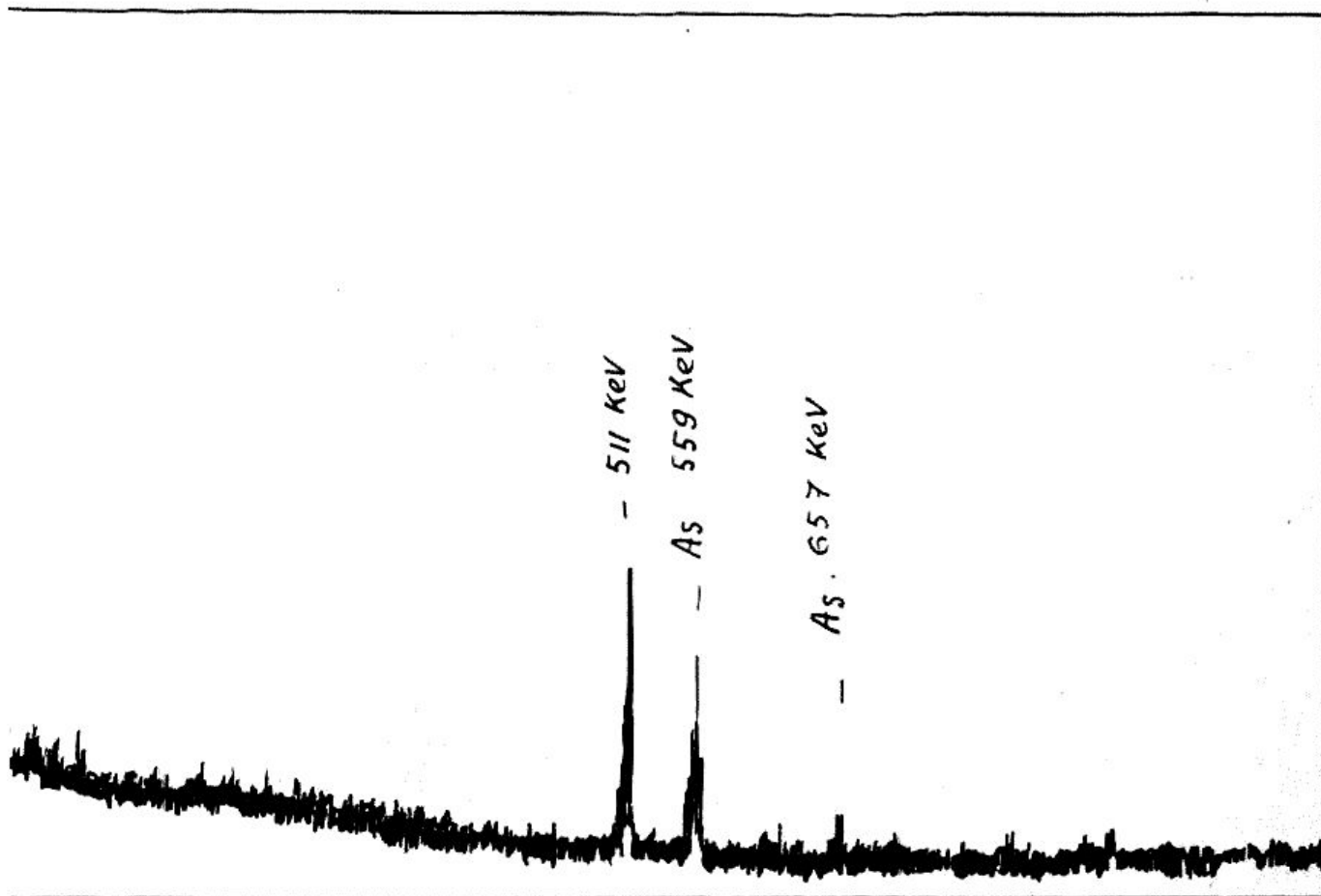


Hình 1. Sơ đồ tách As(III) và As(V) từ mẫu nước

Bảng 3. Kết quả xác định As(III) và As(V) trong mẫu nước

Số TT	Ký hiệu mẫu	Thời gian đo (giây)	Hoạt độ phóng xạ	Hàm lượng
1	Mẫu chuẩn	1000	15836	5 µg
2	Mẫu I	2000	3860	3,34 µg/l
3	Mẫu II	1000	3250	5,13 µg/l

Kết quả cho thấy việc xác định tổng hàm lượng As có trong mẫu nước bằng phương pháp đồng kết tủa với Fe(OH)₃ cũng như bằng phương pháp xác định riêng rẽ hàm lượng As(III) và As(V) đều cho kết quả phù hợp. Giá trị nhận được là 8,4 µg/l (bảng 1) và 8,17 µg/l (bảng 2). Như vậy việc lựa chọn phương pháp nào là tùy thuộc vào yêu cầu thực tế.



Hình 2. Phổ ghi hoạt độ phóng xạ của As trong mẫu nước Hồ Xuân Hương
 A. Phổ ghi hoạt độ phóng xạ của As(III) trong mẫu nước
 B. Phổ ghi hoạt độ phóng xạ của As (V) trong mẫu nước

KẾT LUẬN

1. Phương pháp xác định Asen trong mẫu nước môi trường bằng kích hoạt neutron có mẫu là phương pháp cho độ nhạy cao ($1\% \mu\text{g}/\ell$) và độ chính xác lớn.
2. Để tách tổng As khỏi mẫu nước, phép đồng kết tủa với $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cho hiệu suất tách và không gây ảnh hưởng đến phép xác định As.
3. Có thể phân tích riêng rẽ hàm lượng As(III) và As(V) có trong mẫu nhờ phép kết As(III) với DBDCNa 1% và quá trình khử As(V) về As(III) bằng dung dịch KI và $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
4. Hàm lượng As trong mẫu nước Hồ Xuân Hương là $8,4 \mu\text{g}/\ell$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N. Howell furman. Standard method of chemical analysis, volume one, 106. Prited in USA (1987).
2. I. A. Kullskii., U. T. Garonopski. A. M. Koganovskii, M. A. Shepchenko. Spravochni Svoistvam, methodam analiza i artistke Vodui. 316 - 317, Kiev "Nauka" (1987).
3. IU. IU. Lure. Anlychitreskaia khimia promuislennuix stotrnuix vod. 131 - 133, Maxcova, "khim" (1984).
4. I. Starui. Extrasia khelatov. 230 - 244. Izdachenstvo "Mir" Maxcova (1966).

DETERMINATION OF TOTAL ARSENIC AND As(III)/As (V) IN ENVIRONMENTAL WATER BY RADIOCHEMICAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Nguyen Mong Sinh, Nguyen Ngoc Tuan, Nguyen Giang, Nguyen Thanh T
Dalat nuclear research Institute

Bui Duy Cam
Hanoi University

Radiochemical Neutron Activation Analysis (RNAA) for the determination of total Arsenic and As(III)/As(V) in water has been developed.

Total Arsenic in water was determined by using $\text{Fe}(\text{OH})_3$ for co-precipitation.

As(III) has been precipitated with Dibenzin dithio cacbamate natri (DBDCNa).

As(V) was reduced to As(III) by solution mixture (1:1) 20% KI and 25% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. The determination of As-samples was irradiated in Dalat Nuclear Research Reactor and the activities of As-samples has been measured.

With detection limit for As about 1 Mcrg/lit, this method can be applied for the determination of As in water samples.