

## **NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI HÀM LƯỢNG 12 NGUYÊN TỐ TRONG NƯỚC BIỂN VEN BỜ Ở NGHỆ AN VÀ HÀ TĨNH BẰNG PHƯƠNG PHÁP ICP-MS**

**Đinh Thị Trường Giang<sup>(1)</sup>, Phan Thị Hồng Tuyết<sup>(1)</sup>, Trần Thị Phương Thu<sup>(2)</sup>**

<sup>1</sup> *Viện Sư phạm Tự nhiên, Trường Đại học Vinh*

<sup>2</sup> *Trường THPT Quế Phong, Nghệ An*

Ngày nhận bài 23/10/2020, ngày nhận đăng 16/12/2020

**Tóm tắt:** Hàm lượng của 12 nguyên tố (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Hg, Pb) trong nước biển ven bờ của hai tỉnh Nghệ An và Hà Tĩnh đã được xác định đồng thời bằng phương pháp chiết - khối phổ, sử dụng hệ chiết APDC/MIBK để làm giàu và loại trừ ảnh hưởng nền mẫu. Hàm lượng phần lớn các nguyên tố nằm trong giới hạn cho phép theo QCVN 10-MT:2015/BTNMT, ngoại trừ hàm lượng Cd trong một mẫu và hàm lượng Hg trong 7 mẫu vượt mức giới hạn cho phép đối với nước vùng bãi tắm, thể thao dưới nước và vùng nuôi trồng thủy sản. Phương pháp phân tích có giới hạn phát hiện theo quy tắc 3 $\sigma$  đạt ngưỡng ppt đối với tất cả các nguyên tố. Độ lệch chuẩn tương đối của 10 phép đo lặp lại bé hơn 7,5%, hiệu suất thu hồi của các nguyên tố đạt từ 65,3 đến 107,7%, đảm bảo yêu cầu theo tiêu chuẩn AOAC.

**Từ khóa:** Xác định đồng thời; nguyên tố; ICP-MS; nước biển ven bờ; Nghệ An, Hà Tĩnh.

### **1. Mở đầu**

Hàm lượng các nguyên tố lượng vết nói chung và các kim loại nặng nói riêng là một trong những chỉ tiêu quan trọng đánh giá chất lượng môi trường biển trong bối cảnh mức độ công nghiệp hóa ở các vùng ven biển ngày càng cao. Phân tích các nguyên tố lượng vết trong nước biển có nền chất tan rất lớn và thành phần phức tạp đòi hỏi việc xử lý mẫu và kỹ thuật phân tích có độ nhạy và độ thu hồi cao [1]. Có nhiều phương pháp xử lý mẫu xác định các nguyên tố trong nước biển, như pha loãng [4], làm giàu bởi cột chelex 100 [5], hay tách chiết [6], [7]. Hiện nay, phương pháp xử lý mẫu bằng phép chiết dùng hệ dung môi hữu cơ APDC/MIBK dựa trên cơ sở chiết các phức tạo thành của các nguyên tố phân tích giúp loại trừ hiệu quả các yếu tố nền cản trở đang tỏ rõ nhiều ưu việt. Khi kết hợp với kỹ thuật phân tích bằng phổ khối lượng cao tần cảm ứng (ICP-MS) có độ nhạy, độ lặp lại cao, xác định đồng thời được nhiều nguyên tố trong thời gian ngắn, phương pháp này sẽ đáp ứng được các yêu cầu phân tích đa nguyên tố lượng vết trong nước biển. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành xây dựng quy trình phân tích nhanh, nhạy và chính xác để xác định đồng thời hàm lượng vết của 12 nguyên tố trong nước biển ven bờ bằng phương pháp chiết kết hợp ICP - MS, sử dụng thiết bị phân tích hiện đại sẵn có tại Trung tâm Thực hành - Thí nghiệm, Trường Đại học Vinh. Các kết quả phân tích góp phần cung cấp dữ liệu phân tích chất lượng nước biển ven bờ dọc bờ biển 2 tỉnh Nghệ An và Hà Tĩnh.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

Các phép đo phổ khối phân tích đều được thực hiện trên máy khối phổ plasma cao tần cảm ứng ICP - MS Agilent 7800, tại Phòng thí nghiệm Phân tích chất lượng và an toàn thực phẩm - Trường Đại học Vinh.

Tất cả các dụng cụ thủy tinh (phễu chiết, bình định mức, cốc...) đều được ngâm rửa sạch bằng nitric acid nồng độ 10% (v/v), tráng lại bằng nước cất đã loại ion, sấy khô trước khi sử dụng.

Dung dịch chuẩn gốc chứa đồng thời các nguyên tố nghiên cứu ở nồng độ 10 ppm, HNO<sub>3</sub> đặc 65%, NaOH, Ammonium pyrrolidine-1-dithiocarboxylate APDC) loại PA đều thuộc hãng Merck sản xuất. Metyl iso butyl ketone (MIBK) xuất xứ Hàn Quốc loại PA.

Dãy dung dịch chuẩn làm việc của các nguyên tố có nồng độ 1,0 - 500 ppb được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn gốc 10 ppm trong bình định mức 50 ml, pha loãng bởi dung dịch HNO<sub>3</sub> 0,1%.

### 2.2. Chuẩn bị mẫu phân tích

Các mẫu (10 mẫu - tương ứng 10 địa điểm) được lấy theo TCVN 5998:1995 vào chai PE tại các vùng biển ven bờ trên địa bàn tỉnh Nghệ An, Hà Tĩnh cách nhau ít nhất 10 km. Thời điểm lấy mẫu là tháng 10/2019, nhiệt độ thời điểm lấy mẫu 22-24<sup>0</sup>C; pH các mẫu khi lấy từ 8,1 - 8,5. Mẫu được lấy cách bờ 30 mét, độ sâu 1 mét, lấy đầy bình chứa bằng PE. Tại mỗi địa điểm tiến hành lấy 3 mẫu cách nhau 50 mét, sau đó đồng nhất thành một mẫu đại diện để phân tích.

Mẫu phân tích sau khi đem về phòng thí nghiệm được xử lý theo các bước: lọc hút chân không qua màng lọc cỡ 0,45 μm, thêm dung dịch HNO<sub>3</sub> đặc để giảm pH của mẫu đạt từ 1÷2 để bảo quản mẫu. Trước khi chiết, sử dụng dung dịch NaOH 2,5M để tăng pH mẫu lên 3,5, sau đó tiến hành chiết mẫu trong phễu chiết bằng dung dịch APDC 1% pha trong MIBK. Tách pha hữu cơ rồi giải chiết bằng 10 ml dung dịch HNO<sub>3</sub> 4M để chuyển toàn bộ nguyên tố phân tích vào pha nước chứa HNO<sub>3</sub>. Dung dịch phân tích thu được được bảo quản lạnh ở 4<sup>0</sup>C đến khi tiến hành phân tích bằng phương pháp ICP-MS.

Các mẫu thêm chuẩn và mẫu trắng được xử lý hoàn toàn tương tự mẫu phân tích. Mẫu thêm chuẩn là mẫu thực có thêm một lượng chính xác dung dịch chuẩn chứa đồng thời các nguyên tố phân tích có nồng độ 10 ppm; mẫu trắng không chứa mẫu thực mà thay bằng nước cất đã loại ion.

## 3. Kết quả nghiên cứu

### 3.1. Kết quả nghiên cứu thông số đo tối ưu

Một số thông số đo được thay đổi và lựa chọn tối ưu (độ sâu mẫu, tốc độ khí tạo plasma, khí mang, khí phụ trợ), các thông số khác (tốc độ phun sương, công suất...) áp dụng theo khuyến nghị của nhà sản xuất. Các thông số đo trên máy được thống kê trong Bảng 1.

**Bảng 1:** Các thông số đo trên thiết bị ICP-MS

Thông số	Giá trị
Thế cộng hưởng cuộn cảm	1,6 V
Công suất cao tần	1550 W
Độ sâu mẫu (sample depth)	8,0 mm
Tốc độ khí tạo plasma, Ar	15,0 l/ph
Tốc độ khí mang (makeup gas), He	0,001 l/ph
Tốc độ khí phụ trợ (auxiliary gas), Ar	0,90 l/ph
Tốc độ bơm phun (nebulizer pump)	0,10 rps
Tốc độ khí phun sương	1,07 l/ph

### 3.2. Kết quả xây dựng đường chuẩn

Dãy dung dịch chuẩn đồng thời các nguyên tố phân tích được chuẩn bị bao gồm các nguyên tố Cr, Mn, Fe, Cu, Co, Zn, As, Se, Ag, Cd, Hg, Pb từ nồng độ 1,00 - 500 ppb. Đo cường độ tín hiệu phân tích (y) biến thiên theo nồng độ chất chuẩn (X) để xây dựng các đường chuẩn. Thực nghiệm đo phổ dựa trên việc lựa chọn các đồng vị  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  để tránh các hiện tượng trùng khối [5]. Số liệu và kết quả được thể hiện ở Bảng 2.

**Bảng 2:** Đường chuẩn của các nguyên tố xác định bằng ICP-MS

STT	Nguyên tố	Đường chuẩn (X:ppb)	Hệ số tương quan R
1	Cr	$y = 55999,803 X$	1,0000
2	Mn	$y = 75773,239 X$	0,9993
3	Fe	$y = 14994,094 X$	0,9963
4	Co	$y = 67115,205 X$	1,0000
5	Cu	$y = 38832,427 X$	0,9997
6	Zn	$y = 25795,373 X$	0,9995
7	As	$y = 10013,223 X$	0,9982
8	Se	$y = 1238,032 X$	1,0000
9	Ag	$y = 43929,892 X$	0,9999
10	Cd	$y = 9063,537 X$	0,9996
11	Hg	$y = 105,833X$	0,9907
12	Pb	$y = 26670,314X$	0,9996

Các giá trị  $R \approx 1$  trong Bảng 2 cho thấy độ tuyến tính cao giữa cường độ tín hiệu và nồng độ ion của các nguyên tố (X). Do đó có thể sử dụng các phương trình đường chuẩn trên để xác định hàm lượng của các nguyên tố trong mẫu nước biển.

### 3.3. Đánh giá kết quả và phương pháp phân tích

Độ lặp lại của các kết quả phân tích được thể hiện qua các giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD%) của 10 phép đo lặp lại tại nồng độ 0,5 ppb của các nguyên tố trong dung dịch chuẩn.

Độ đúng của quá trình phân tích và phương pháp phân tích được thể hiện qua giá trị hiệu suất thu hồi. Tiến hành xác định hiệu suất thu hồi bằng cách thêm một lượng dung dịch chuẩn đã biết trước nồng độ vào mẫu nước biển Nghi Thiết, sau đó xác định hàm lượng các nguyên tố nghiên cứu trong mẫu thêm chuẩn này.

Độ nhạy của phương pháp phân tích được phản ánh qua giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) theo quy tắc 3σ. Các giá trị này thu được từ thực nghiệm qua việc sử dụng đường chuẩn và kết quả đo RSD ở vùng nồng độ thấp gần với mẫu trắng. Công thức tính như sau:  $LOD = \frac{3,3 \cdot RSD}{a}$ ; với a là độ dốc của đường chuẩn;  $LOQ = 10/3 LOQ$ .

Kết quả thực nghiệm và tính toán độ lặp lại (RSD%), hiệu suất thu hồi (H%), độ nhạy (LOD, LOQ) được tổng hợp ở Bảng 3.

**Bảng 3:** Kết quả tính toán các giá trị đánh giá phương pháp phân tích

STT	Thông số		RSD (%)	Hiệu suất thu hồi (%)	LOD (ppt)	LOQ (ppt)
	Nguyên tố					
1	Cr		3,490	72,2	0,206	0,686
2	Mn		3,458	65,7	0,151	0,502
3	Fe		6,569	65,3	1,446	4,819
4	Co		3,704	89,5	0,182	0,607
5	Cu		6,457	86,5	0,549	1,829
6	Zn		7,269	76,8	0,930	3,100
7	As		5,882	96,1	1,938	6,462
8	Se		5,645	80,4	15,047	50,157
9	Ag		4,383	88,7	0,329	1,098
10	Cd		7,083	105,6	2,579	8,597
11	Hg		5,301	107,7	165,285	550,952
12	Pb		7,206	80,3	0,892	2,972

Độ lệch chuẩn lớn nhất của 10 phép đo lặp lại của các nguyên tố nghiên cứu từ 3,490 - 7,269%, đáp ứng tốt yêu cầu theo tiêu chuẩn AOAC (< 30% với vùng nồng độ 1 ppb) [3].

Các giá trị LOD của các nguyên tố từ 0,151 đến 165,285 ppt; LOQ đạt từ 0,502 - 550,952 ppt. Qua kết quả thực nghiệm và tính toán các giá trị LOD, LOQ của các nguyên tố đều đạt ngưỡng nồng độ ppt nên phương pháp ICP-MS có độ nhạy cao.

Kết quả xác định hiệu suất thu hồi 12 nguyên tố có giá trị từ 65,3 - 107,7%. Theo tiêu chuẩn AOAC [3] về hiệu suất thu hồi vùng nồng độ nghiên cứu 1 ppb là 40 - 120%, vì thế phương pháp phân tích ở trên có đủ tin cậy.

### 3.4. Kết quả xác định hàm lượng nguyên tố trong các mẫu nước biển

Các mẫu nước biển được xử lý bằng phương pháp chiết thể hiện trong mục 2.2, sau đó được đo trên máy ICP - MS theo các thông số ở Bảng 1 và sử dụng các đường chuẩn thể hiện ở Bảng 2. Kết quả xác định hàm lượng các nguyên tố được thể hiện ở Bảng 4 và Bảng 5

**Bảng 4:** Kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong nước biển (ppb)

STT	Mẫu	Nguyên tố					
		Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn
1	Xuân Thành	0,010	176,690	151,455	1,390	14,760	73,025
2	Xuân Hải	6,835	4,395	61,250	0,100	5,955	KPH
3	Cửa Hội	0,023	1,510	28,770	0,035	6,000	KPH
4	Cửa Lò	KPH	1,885	96,165	0,305	10,810	51,865
5	Nghi Thiết	KPH	KPH	KPH	0,140	1,220	125,070
6	Nghi Tiến	KPH	203,630	104,580	0,160	8,765	40,145
7	Bãi Lữ	0,018	6,330	58,990	0,085	10,260	32,205
8	Diễn Thành	KPH	9,895	39,130	0,165	8,030	24,275
9	Quỳnh Long	0,008	11,735	129,260	0,295	30,510	303,805
10	Quỳnh Thọ	KPH	16,585	73,860	0,210	26,205	117,955
Giá trị cho phép theo QCVN 10-MT:2015/BTNMT		200*	500*	500*	-	500*	1000*
		100**	500**	500**	100**	200**	500**

\* Đối với vùng bãi tắm, thể thao dưới nước; \*\* Đối với vùng nuôi trồng thủy sản, bảo tồn thủy sinh

Kết quả cho thấy hàm lượng đa số các nguyên tố nằm trong giới hạn cho phép theo QCVN 10-MT:2015/BTNMT [1] áp dụng cho vùng bãi tắm, thể thao dưới nước, ngoại trừ hàm lượng Cd trong mẫu nước biển Quỳnh Long vượt mức 3,02 lần và hàm lượng Hg trong 7 mẫu vượt mức từ 1,70 - 2,67 lần. Nếu so với giá trị giới hạn áp dụng cho vùng nuôi trồng thủy sản và bảo tồn sinh học, thì có 9/10 mẫu có hàm lượng Hg vượt giới hạn từ 1,88 đến 4,97 lần, 1 mẫu có Cd vượt 3 lần và 1 mẫu As vượt 1,1 lần. Tuy nhiên, để có kết luận chính xác hơn, cần có phân tích đối sánh bằng các phương pháp khác nhau để có số liệu tin cậy hơn.

So với kết quả quan trắc môi trường tại Nghệ An công bố ngày 25/7/2019 [2], đối với 3 chỉ tiêu Fe, Mn và As ở vùng biển Cửa Hội đều có kết quả cao hơn kết quả phân tích. Tuy nhiên tại vùng biển Cửa Lò (hàm lượng As < 4 ppb; hàm lượng Mn là 189 ppb; hàm lượng Fe < 60 ppb) đối sánh với các kết quả phân tích cho thấy hàm lượng As tương ứng với nhau, hàm lượng Mn thấp hơn, nhưng hàm lượng Fe lại có kết quả cao hơn 1,6 lần. Điều này cũng có thể được lý giải là sự khác nhau giữa 2 thời điểm lấy mẫu, thời điểm mà công trình nghiên cứu (10/2019) là thời điểm sau khi biển vừa tiếp nhận mùa mưa, các điều kiện khác cũng không tương đương như nhiệt độ, pH.

**Bảng 5:** Kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố trong các mẫu nước biển (ppb)

STT	Nguyên tố						
	Mẫu	As	Se	Ag	Cd	Hg	Pb
1	Xuân Thành	2,160	0,045	3,050	0,840	4,853	28,620
2	Xuân Hải	22,000	KPH	0,680	0,335	4,700	3,260
3	Cửa Hội	1,450	0,007	1,295	0,410	3,435	26,000
4	Cửa Lò	2,610	KPH	5,750	0,475	4,977	24,060
5	Nghi Thiết	3,255	KPH	1,245	0,640	KPH	17,525
6	Nghi Tiến	1,180	0,028	KPH	0,180	4,760	1,035
7	Bãi Lũ	1,825	KPH	0,740	0,260	1,970	2,840
8	Diễn Thành	KPH	0,025	0,400	0,320	5,310	25,885
9	Quỳnh Long	16,845	0,015	1,090	15,140	1,880	39,730
10	Quỳnh Thọ	1,260	KPH	0,330	1,320	3,390	14,125
Giá trị cho phép theo QCVN 10-MT:2015/BTNMT		40*	-	-	5*	2*	50*
		20**	-	-	5**	1**	50**

\* Đối với vùng bãi tắm, thể thao dưới nước; \*\* Đối với vùng nuôi trồng thủy sản, bảo tồn thủy sinh

#### 4. Kết luận

Quy trình phân tích đồng thời 12 nguyên tố bằng phương pháp phân tích khối phổ ICP-MS sử dụng hệ chiết APDC/MIBK để xử lý mẫu đã được xây dựng và đánh giá, cho độ chính xác và độ lặp cao, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng đạt đến mức nồng độ ppt, đáp ứng yêu cầu phân tích lượng vết các nguyên tố trong nước biển, đồng thời tiết kiệm thời gian phân tích.

Kết quả phân tích 10 mẫu nước biển ven bờ thuộc hai tỉnh Nghệ An và Hà Tĩnh cho thấy đa số các nguyên tố phân tích có hàm lượng trong giới hạn cho phép theo QCVN 10/2015/BTNMT, tuy nhiên hàm lượng một số nguyên tố kim loại nặng vượt mức cho phép ở một số mẫu, đặc biệt là Hg, Cd. Do đó, cần phân tích thường xuyên các mẫu nước biển ven bờ, đồng thời cần có thêm các phép xác định riêng biệt Hg bằng các phương pháp phân tích khác nhau để khẳng định và có cơ sở tìm hiểu nguồn phát sinh Hg trong nước biển.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bộ Tài nguyên và Môi trường, *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước biển*, QCVN 10-MT:2015/BTNMT.

- [2] Sở Tài nguyên và Môi trường Nghệ An, Trung tâm Quan trắc tài nguyên và môi trường, *Kết quả thử nghiệm*, 25/7/2019.
- [3] AOAC International, *Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements*, 2016.
- [4] Esin Bozkurt, Öner Eliri, Mehmet Kesiktas, “Analysis of heavy metals in seawater samples collected from beaches of Asian side of Istanbul,” *Journal of recreation and tourism research (IRTR)*, 1 (1), 39-47, 2014.
- [5] Jens Søndergaard, Gert Asmund, Martin M. Larsen, “Trace elements determination in seawater by ICP-MS with on-line pre-concentration on a Chelex-100 column using a standard instrument setup,” *Elsevier*, 323-330, 2015.
- [6] 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), 71-75, 2007.
- [7] Pieter Dehouck, James Snell, Fernando Cordeiro, Aneta Cizek-Stroh, Beatriz de la Calle, *IMEP-40: Determination of trace elements in seawater, Interlaboratory Comparison Report, Joint Research Centre - European Commission*, 2015.

## SUMMARY

### STUDY ON THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TWELVE ELEMENTS IN COASTAL SEAWATER IN NGHE AN AND HA TINH PROVINCES BY ICP -MS METHOD

**Dinh Thi Truong Giang<sup>(1)</sup>, Phan Thi Hong Tuyet<sup>(1)</sup>, Tran Thi Phuong Thu<sup>(2)</sup>**

<sup>1</sup> *School of Natural Sciences Education, Vinh University*

<sup>2</sup> *Que Phong High School, Nghe An Province*

Received on 23/10/2020, accepted for publication on 16/12/2020

The concentrations of 12 elements (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Hg, Pb) in ten coastal seawater samples collected from Nghe An and Ha Tinh Provinces were simultaneous determined by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry method (ICP - MS), using APDC/MIBK solvent extraction to preconcentrate and separate the elements from high dissolved solid matrix of the samples. The method has low detection limits with ppt level, the relative standard deviations (% RSD) are less than 7.5%, and the recovery of elements are in the range from 63.5% to 107.7%, which meets AOAC requirements for trace analysis. The results of analysis showed that most of the elements are in the limited range of concentration according to Vietnamese regulation (QCVN 10-MT:2015/BTNMT), except cadmium in one sample and mercury in seven samples are higher.

**Keywords:** Simultaneous determination; element; ICP-MS; coastal seawater; Nghe An; Ha Tinh.