

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC NÔNG LÂM

TS. NGUYỄN TUẤN ANH (Chủ biên)
TS. ĐỖ THỊ LAN, TS. NGUYỄN THẾ HÙNG

Giáo trình
PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

NHÀ XUẤT BẢN NÔNG NGHIỆP

Hà Nội - 2008

LỜI MỞ ĐẦU

Môi trường là vấn đề chung của nhân loại đang được toàn thế giới đặc biệt quan tâm. Nhiều nơi trên thế giới và ở Việt Nam môi trường đang bị suy thoái, tài nguyên thiên nhiên trở nên cạn kiệt, hệ sinh thái mất cân bằng, chất lượng cuộc sống suy giảm. Nhu cầu đào tạo các chuyên gia về nghiên cứu và bảo vệ môi trường ở nước ta hiện nay là rất cần thiết.

Môn học Phân tích môi trường là môn học nhằm cung cấp những kiến thức cơ bản nhất về cơ sở của một số phương pháp phân tích môi trường phổ biến trên thế giới và một số phương pháp lấy mẫu, bảo quản mẫu, phân tích mẫu và đánh giá kết quả của các số liệu phân tích cho sinh viên chuyên ngành khoa học môi trường. Giáo trình này còn là tài liệu tham khảo cho những nhà quản lý môi trường, những kỹ thuật viên phân tích trong các phòng thí nghiệm khoa học đất, sinh học, hoá học và môi trường.

Giáo trình phân tích môi trường được tập thể tác giả của trường Đại học Nông Lâm Thái Nguyên biên soạn gồm 7 chương, được phân công như sau:

- TS. Nguyễn Tuấn Anh biên soạn chương 1, 3, 4, 5
- TS. Đỗ Thị Lan biên soạn chương 6, 7
- TS. Nguyễn Thế Hùng biên soạn chương 2

Các tác giả cảm ơn sự giúp đỡ về tài liệu và đóng góp ý kiến cho việc biên soạn cuốn giáo trình này của các đồng nghiệp ở các viện nghiên cứu, trung tâm phân tích và các thầy cô giáo khoa Tài nguyên và Môi trường, trường Đại học Nông Lâm Thái Nguyên.

Trong quá trình biên soạn, chúng tôi đã tham khảo nhiều tài liệu giảng dạy và kết quả nghiên cứu có liên quan đến phân tích môi trường ở trong và ngoài nước. Tuy đã có nhiều cố gắng, song chắc chắn không tránh khỏi những thiếu sót. Tập thể tác giả mong nhận được sự góp ý của các thầy cô giáo, sinh viên và độc giả trong và ngoài nước để giáo trình này ngày càng được hoàn thiện hơn.

Các tác giả

Phần 1

NHỮNG VẤN ĐỀ CHUNG

Chương 1

MỞ ĐẦU

1.1. Môi trường

Môi trường bao gồm tất cả các yếu tố lý học, hoá học, các chất hữu cơ và vô cơ của khí quyển, thạch quyển và đại dương. Môi trường sống là tập hợp các điều kiện xung quanh có ảnh hưởng đến cơ thể sống, đặc biệt là con người. Môi trường quyết định chất lượng và sự tồn tại của cuộc sống.

Một số nhà nghiên cứu đã sử dụng thuật ngữ "vi môi trường" để chỉ rõ môi trường chức năng (functional environment), nghĩa là môi trường riêng biệt của các cá thể đặc biệt. Theo nghĩa đen, thuật ngữ này liên quan đến môi trường nhỏ, nghĩa là môi trường trực tiếp ảnh hưởng của cá thể.

1.2. Phân tích môi trường

Phân tích môi trường có thể được định nghĩa là sự đánh giá môi trường tự nhiên và những suy thoái do con người cũng như do các nguyên nhân khác gây ra. Vì vậy, phân tích môi trường bao gồm các quan trắc về các yếu tố môi trường nói chung. Đây là vấn đề rất quan trọng vì qua đó chúng ta có thể thể được yếu tố nào cần được quan trắc và biện pháp nào cần được áp dụng để quản lý, giúp chúng ta có thể tránh khỏi các thảm hoạ sinh thái có thể xảy ra.

Trong những năm gần đây, nghiên cứu sinh thái không chỉ là sự tiếp cận về chất lượng mà còn cả về số lượng. Để có thể hiểu biết và đánh giá về một hệ sinh thái đòi hỏi phải quan trắc đầy đủ số biến động theo không gian và thời gian của cả các yếu tố môi trường, cả về số lượng và chất lượng có liên quan đến cấu trúc và chức năng của hệ. Đó là các ảnh chơi lý, hoá và sinh học của hệ sinh thái.

1.3. Sự lựa chọn phương pháp để phân tích môi trường

Việc lựa chọn phương pháp và các quy trình trong phân tích môi trường đòi hỏi phải có nhiều kinh nghiệm. Các phương pháp lựa chọn phải trả lời được những câu hỏi sau:

- Sử dụng phương pháp phân tích nào?
- Lượng mẫu có đủ cho nhiều phòng thí nghiệm không?
- Yếu tố nào hạn chế sự phát hiện, độ chính xác của các phương pháp phân tích được sử dụng?

- Người sẽ tiến hành phân tích?
- Những vấn đề gì cần chú ý để tránh làm bẩn mẫu trong quá trình bảo quản mẫu.
- Các chỉ tiêu nào cần phân tích để phản ánh thực tế khả năng độc hại của môi trường? Hàm lượng hay dạng tồn tại của các nguyên tố hoá học?

1.4. Giá trị của các số liệu trong phân tích môi trường

Công việc khó khăn đối với các nhà nghiên cứu là phải xác định được những chỉ tiêu phân tích nào là cần thiết. Việc xác định thành phần các nguyên tố là đủ hay còn cần phải phân tích các phân tử hay các nhóm chức của các chất?

Ví dụ: Khi phân tích hàm lượng tổng số các nguyên tố như: Hg, Pb, P,... có thể sẽ không đánh giá hết được tiềm năng gây hại cho sức khỏe con người. Điều này cũng tương tự như việc đánh giá mối quan hệ giữa hàm lượng tổng số của các chất ở trong đất với khả năng sử dụng của cây trồng.

Chỉ có một phần trong hàm lượng tổng số là dễ tiêu đối với thực vật. Do vậy vấn đề khó khăn là sử dụng phương pháp hoá học nào để phản ánh đúng các hoạt động của hệ rễ thực vật. Trên thực tế kết quả này thường rất hạn chế. Ví dụ đối với cây rau diếp (lettuce), hàm lượng chì trong cây có quan hệ với lượng chì chiết rút từ đất bằng HNO_3 im. Trong khi với cây yến mạch (Oat), hàm lượng chì trong cây lại tương quan với chì chiết rút bằng HNO_3 0,01M hoặc $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1M. Việc phun dung dịch CuSO_4 lên là hoặc đất làm tăng hàm lượng đồng trong cây lúa mì, nhưng hàm lượng đồng trong cây lại không có tương quan với lượng đồng dễ tiêu được xác định trong dung dịch chiết rút $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1M, axit mạnh hoặc chất tạo phức (EDTA).

Mặc dù có những hạn chế nhất định, việc quan trắc các yếu tố riêng biệt vẫn cần được tiến hành như xác định các vùng bị ô nhiễm để ghi nhận các thay đổi về mức độ các chất ô nhiễm và các dẫn liệu của các yếu tố bên ngoài như: gió, mưa, địa hình... Để nghiên cứu xu hướng biến đổi có thể xác định một chuỗi quan trắc. Ví dụ: số liệu ở bảng 1.1 đưa ra mức độ ô nhiễm ở 4 loại chỉ thị đã được phân tích.

Bảng 1.1. Ảnh hưởng của hướng từ nguồn đối với sự tích lũy của ion kim loại trong mẫu

Điểm lấy mẫu	Mẫu			
	Cỏ	Địa y	Rêu	Đất
Pb (ppm)				
A	10	130	120	-
B	49	1528	1200	-
C	86	-	-	270
D	150	-	-	230
Zn (ppm)				
A	102	675	1213	-
B	146	1135	4870	-
C	350	-	-	450
D	270	-	-	416

Cd (ppm)				
A	8	68	93	-
B	13	83	137	-
C	9	-	-	7,1
D	9	-	-	7,7

Số liệu bảng 1.1 cho thấy mức độ ô nhiễm thay đổi theo hướng địa lý (hướng A,B,C,D). Tuy nhiên nếu việc lựa chọn có định hướng sẽ cho thấy mức độ nhiễm so với các vùng khác.

Những quan trắc tương tự cũng có thể được áp dụng với môi trường nước. Nhưng việc phân tích đơn thuần các mẫu nước lọc sẽ hạn chế ý nghĩa của các số liệu phân tích. Trên thực tế các chất lơ lửng và các chất lắng đọng ở các hồ nước có thể giải phóng các chất độc hại trong các chuỗi thức ăn hoặc đời sống của các sinh vật thủy sinh.

Cặn lơ lửng thường là những hỗn hợp phức tạp bao gồm các chất hữu cơ, vô cơ và phức hữu cơ - vô cơ. Giữa chúng lại có sự tương tác khác nhau như các keo kết trong nước mặn có thể hấp phụ trên 2,5% axit mùn. Sự có mặt của các axit humic sẽ làm tăng khả năng hấp phụ của các chất lơ lửng. Sự thay đổi của các chất điện ly sẽ làm thay đổi quá trình này (trong nước ngọt lượng axit humic được hấp phụ là nhỏ hơn 0,4%). Do vậy tại nơi tiếp giáp giữa các vùng nước ngọt và nước mặn (vùng cửa sông) sẽ có sự biến đổi đột ngột về sự phân bố của các kim loại nặng giữa pha rắn và lỏng.

Vì các sinh vật biển có xu hướng tích lũy các kim loại nặng khi sống trong một trường ô nhiễm nên chúng có thể được coi như các vật chỉ thị. Các số liệu này có thể so sánh với kết quả điều tra trung bình trong động vật giáp xác (tôm, cua...). Đối với thực vật hàm lượng lớn kim loại của một sinh vật có biến động lớn (hàng chục lần) so với vị trí tương đối của nó đối với nguồn ô nhiễm, nhưng hàm lượng này là tương đối ổn định trong vùng lấy mẫu và có sự khác nhau lớn so với các giá trị đã được xác định.

Tại một nơi xác định sự dao động hàm lượng của một chất có thể là 20%. Vì vậy sự khác nhau ở những nơi khác nhau phải lớn hơn để số liệu thống kê có ý nghĩa γ.

1.5. Ảnh hưởng của cân bằng

Các số liệu trong bảng 1. 1 được xem xét trên cơ sở các cân bằng như dưới đây:

Vì rễ là vật bám trên cây nên sự tích lũy các ion kim loại có thể trước hết là từ bụi và khí xung quanh. Vì vậy, hàm lượng của một số chất có thể bị giảm do nước mưa rửa trôi. Các cây mọc trên đất có khả năng sử dụng các chất rất khác nhau và phụ thuộc vào các tính chất của đất. Khả năng hấp phụ các chất của cây cũng bị giảm sút khi có sự cạnh tranh giữa các chất hấp thu. Nếu hệ thống không quá phức tạp, quá trình hấp thu các chất có thể được biểu diễn bằng phương trình toán học như sau:

$$(x/m)_a = k_1.C_a.S_v/(1+k_1C_a + k_2C_b+ k_3C_c+...)$$

Trong đó: $(x/m)_a$: số lượng mà loài a hút thu trên 1g chất;

S_v : Giá trị cực đại (hoặc bão hoà);

$C_a C_b C_c$: hàm lượng của các loài cạnh tranh a, b, c;

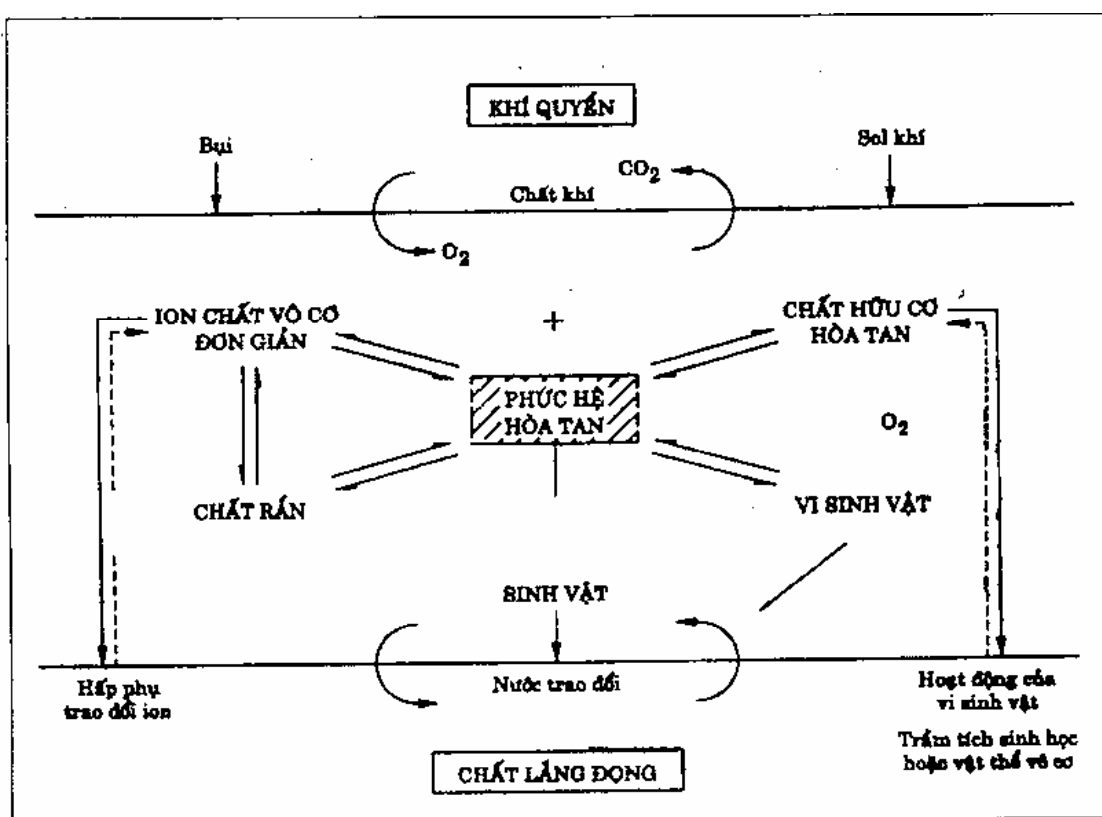
$k_1 k_2 k_3$: hệ số hút thu tương ứng;

Trong trường hợp $k_2 C_b$ hoặc $k_3 C_c \gg k_1 C_a$ thì $(x/m)_a$ sẽ giảm rất mạnh.

Các quá trình trong hệ thống cân bằng được trình bày ở hình 1.1.

Vai trò quan trọng trong hệ thống này là sự hoạt động của vi khuẩn, như ở trường hợp ô nhiễm thủy ngân (Hg). Sự chuyển hoá giữa hợp phần thủy ngân vô cơ thành ion methyl thủy ngân (CH_3Hg^+) xảy ra rất phổ biến ở tầng mặt của các chất trầm tích hoặc các phân hữu cơ lơ lửng.

Tốc độ chuyển hoá phụ thuộc vào quá trình thủy ngân xâm nhập vào chất hữu cơ dạng liên kết hữu cơ - kim loại sẽ nhanh chóng được cá và thực vật sử dụng, chúng có xu hướng tích lũy trong cơ thể sinh vật. Sự tích lũy Hg trong hệ thống hồ hoặc vùng cửa sông như sau: Chất trầm tích chứa 90 - 99% thủy ngân (khoảng 10% là CH_3Hg^+), pha nước từ 1 đến 10% (hầu hết ở dạng liên kết vô cơ với các chất lơ lửng), sinh vật < 0,1% (chủ yếu là CH_3Hg^+). Đặc biệt các loại giáp xác trong sinh quyển biển (như trai, sò tôm, cua...) có khả năng tích lũy thủy ngân rất cao.



Hình 1.1. Sơ đồ hệ thống cân bằng và tác động qua lại giữa chúng trong hệ nước tự nhiên

Một số vi khuẩn có khả năng chống chịu với nồng độ Hg cao và có thể chuyển

hoá các hợp chất hữu cơ - thủy ngân thông dạng thủy ngân tự do không hòa tan. Hơn nữa trong điều kiện kỵ khí, các vi khuẩn khử sunphat cũng có khả năng sinh ra hiđrosunfua để cố định Hg^{2+} dưới dạng sunfua, vi khuẩn không chuyển hoá hợp chất này thành metyl thủy ngân.

Xem xét các cân bằng phức tạp trong hầu hết các hệ thống tự nhiên, điều cần lưu ý không chỉ là việc lựa chọn các chỉ thị mà còn khó khăn trong công việc lấy, vận chuyển và bảo quản mẫu. Về lý thuyết, điều cần thiết là làm ngừng trệ tất cả các quá trình hoá học cũng như sinh học bằng các phương pháp thích hợp. Các quá trình biến đổi này sẽ được giảm tới mức tối thiểu ở nhiệt độ thấp hoặc sử dụng những phòng thí nghiệm di động. Tuy nhiên tồn tại một vấn đề là hệ thống cân bằng trong tự nhiên luôn luôn bị xáo trộn. Ví dụ như lấy một mẫu nước ở phía trên trầm tích (hoặc tách các chất lơ lửng) sẽ làm cho một hợp phần hoặc các chất hoà tan thiết lập một cân bằng mới. Tuy nhiên, về mặt tổng số vẫn không thay đổi và số là các dẫn liệu cho sự ô nhiễm.

Vấn đề tiếp theo cần chú ý để đánh giá mức độ ô nhiễm là phải lựa chọn phương pháp phân tích có độ chính xác thích hợp và cần được tiến hành trong thời gian nhất định

Chương 2

ĐỘ CHÍNH XÁC VÀ ĐỘ TIN CẬY CỦA PHÉP PHÂN TÍCH

2.1. Bảo đảm và kiểm soát chất lượng trong phân tích môi trường

Bảo đảm và kiểm soát chất lượng đòi hỏi tất cả các phòng thí nghiệm phải tuân thủ theo các hướng dẫn đã được đưa ra để đảm bảo kết quả phân tích có độ tin cậy cao. Bảo đảm chất lượng thông qua hàng loạt các nguyên tắc và sự giám sát chặt chẽ để độ chính xác của kết quả phân tích có độ tin cậy và tính pháp lý cao. Vấn đề bảo đảm chất lượng bao gồm cả việc lấy mẫu và lo quản mẫu của các phòng thí nghiệm và trách nhiệm cũng như kỹ năng của các cá nhân phân tích và người chịu trách nhiệm. Với ý nghĩa rộng hơn thì cả kế hoạch cũng được bao gồm trong việc kiểm soát chất lượng.

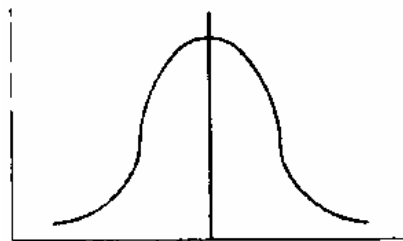
Kiểm soát chất lượng phòng thí nghiệm bao gồm: các tài liệu và phương pháp tiêu chuẩn các phép thử, chuẩn bị các đường chuẩn và kiểm tra thường xuyên các thuốc thử, máy móc, xác định độ chính xác và độ tin cậy của phép phân tích, chuẩn bị sơ đồ kiểm tra.

Chuẩn bị đường chuẩn:

Các đường chuẩn được xây dựng trên cơ sở các phép đo màu hoặc sắc ký khí ở các nồng độ khác nhau và được chuẩn bị hàng ngày trước khi phân tích mẫu. Nếu kết quả đo có sai số 15% thì cần phải xây dựng lại đường chuẩn.

2.2. Sai số và độ chính xác

Sai số được thể hiện qua kết quả phân tích của các lần lặp lại. Nếu một mẫu được phân tích lặp lại nhiều lần trong cùng một điều kiện thì kết quả cũng sẽ khác nhau do sai số thí nghiệm hoặc do thao tác. Các kết quả này sẽ phân bố một cách ngẫu nhiên xung quanh một giá trị trung bình là giá trị trung bình cộng của các phép đo. Khi các kết quả đo phân bố như dáng hình quả chuông được gọi là đường cong phân bố chuẩn hoặc đường Gauss (Gaussian Curve) như hình 2.1 (trong nhiều mẫu môi trường bị nhiễm bẩn thì kết quả sẽ không theo sự phân bố chuẩn).



Hình 2.1. Đường cong phân bố chuẩn

Giá trị trung bình ($\bar{x}$) được tính bằng $\frac{\sum x}{n}$ (x : các giá trị đo; n : số lần đo)

Độ lệch chuẩn (S) sẽ xác định chiều rộng của đồ thị phân bố và được tính như sau:

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Trong trường hợp hàm phân bố chuẩn thứ 68,27% diện tích nằm trong khoảng $\bar{x} \pm 1S$; 95,45% nằm trong khoảng $\bar{x} \pm 2S$ và 99,70% nằm trong khoảng $\bar{x} \pm 3S$. Giá trị 3S xung quanh giá trị trung bình là giới hạn trên và dưới trong đồ thị kiểm tra. Tất cả các giá trị nằm ngoài $\bar{x} \pm 3S$ được xem độ là không bình thường. Điều này chứng tỏ rằng có vấn đề nào đó trong quá trình phân tích cần phải được xem xét ngay.

Độ lệch chuẩn cũng có thể được tính theo công thức như sau:

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum x^2 - (\sum x)^2}{n-1}}$$

Trong đó: $\sum x^2$: tổng bình phương của các giá trị đo;

$\sum x$: tổng các giá trị đo;

n: số phép đo

Mặc dù số liệu hoặc kết quả phân tích lặp lại có thể được biểu diễn dưới dạng của độ lệch chuẩn nhưng độ lớn giá trị phân tích có thể làm thay đổi đáng kể độ lệch chuẩn lên các giá trị tương ứng. Có thể minh họa điều này qua 2 ví dụ sau đây:

Ví dụ 1: Hàm lượng tổng số hiđrocacbon dầu mỏ - TPH (total petroleum hiđrocacbon, TPH) trong mẫu bị nhiễm bẩn với 6 lần phân tích là 5,3 - 4,9 - 5,1 - 5,5 - 4,7 và 5,0 mg/l. Xác định độ lệch chuẩn như sau:

X	x^2
5,3	28,09
4,9	24,01
5,1	26,01
5,5	30,25
4,7	22,09
5,0	25,00
30,5	155,45

$$\sum x = 30,5$$

$$\sum x^2 = 155,45$$

$$(\sum x)^2 = 930,25$$

$$n = 6$$

$$S = \sqrt{\frac{155,45 - \frac{930,25}{6}}{6-1}} = 0,29 \text{ mg/l.}$$

Ví dụ 2: Nếu kết quả phân tích TPH trong mẫu có giá trị lớn gấp 10 lần nghĩa là 53 - 49 - 51 - 55 - 47 và 50 mg/l thì độ lệch chuẩn sẽ là:

$$S = \sqrt{\frac{15545 - \frac{93025}{6}}{5}} = 2,86 \text{ mg/l}$$

Nếu giá trị đo được lớn hơn, ví dụ như 530 - 490 - 510 - 550 - 470 và 500mg/l thì $S = 28,6 \text{ mg/l}$. Như vậy độ lệch chuẩn khi biến đổi theo độ lớn các giá trị đo được là không có ý nghĩa trừ khi độ lớn của giá trị phân tích được xác định trước.

Nói một cách khác, sai số phân tích sẽ luôn có giá trị khi liên quan với giá trị của mẫu đo. Một cách biểu thị khác là độ lệch chuẩn tương đối (relative standard deviation - RSD) hoặc hệ số biến thiên (Coefficient of variance - CV). Đây là tỷ số giữa độ lệch chuẩn và giá trị trung bình đại số:

$$\text{RSD} = \frac{S}{x} \cdot 100\%$$

Trong ví dụ 1 và 2 ở trên, RSD sẽ là:

$$\frac{0,29}{5,08} \cdot 100 = 5,708\%; \quad \frac{2,86}{50,8} \cdot 100 = 5,708\%$$

Như vậy RSD ở hai ví dụ này là bằng nhau trong khi S có sự khác nhau rõ rệt (0,29 và 2,8mg/l.)

Một cách khác biểu thị sai số là sai số chuẩn của giá trị trung bình (M), đây là tỷ số giữa S và căn bậc hai của số lần đo (n).

$$M = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Trong phân tích môi trường, thông thường việc lặp lại nhiều lần là khó thực hiện được. Vì vậy sai số của phép tính được tính toán thông qua độ khác nhau phần trăm tương đối (Relative percent difference - RPD). Tỷ số này được xác định thông qua sự phân tích lặp lại hệ lần mẫu trong một điều kiện xác định. Đó là tỷ lệ phần trăm giữa hiệu số của kết quả giữa hai lần phân tích với giá trị trung bình cộng của chúng.

$$\text{RPD} = \frac{(a_1 - a_2) \cdot (a_2 - a_1)}{\left(\frac{a_1 + a_2}{2}\right)} \times 100\%$$

Trong đó: a_1 và a_2 là giá trị của hai lần phân tích một mẫu

Ví dụ 3: Hàm lượng Cl^- trong hai lần phân tích một mẫu là 9,7 và 11,1 mg/l. Sai số sẽ được xác định như sau:

$$RPD = \frac{(11,1 - 9,7)}{\frac{11,1 + 9,7}{2}} \times 100\% = 13,5\%$$

Độ chính xác của giá trị phân tích là mức độ chính xác của nó so với hàm lượng thực tế có trong mẫu. Độ chính xác được đánh giá qua việc cho thêm vào mẫu một lượng nhất định dung dịch chuẩn có nồng độ đã biết. Dựa trên phần trăm của nồng độ cho thêm được phát hiện để điều chỉnh độ chính xác cho kết quả phân tích. Nhìn chung trong phân tích mẫu môi trường không yêu cầu các phép tính điều chỉnh độ sai số của kết quả phân tích. Tuy nhiên trong những phép phân tích đặc biệt nào đó, việc điều chỉnh độ sai số có thể được đặt ra. Khi phân tích một số chất hữu cơ trong nước thải, USEPA- (The United States Environment Protection Agency) đã đưa ra bốn vùng cho lượng phần trăm được xác định. Nếu giá trị của bất kỳ một phép phân tích nào đó nằm ngoài các vùng này thì các chỉ số QC cho phép phân tích đó sẽ không được đáp ứng.

Một ma trận lượng bổ sung phát hiện được có thể xác định bằng hữu cách: Phương pháp xác định phần trăm thu hồi từ lượng tiêu chuẩn thêm vào, chẳng hạn như phương pháp của U.S.EPA(I) và phương pháp tính phần trăm thu hồi giữa mẫu cần đo và dung dịch chuẩn(2) Lượng tìm thấy được tính toán bởi hai phương pháp sẽ cho các giá trị khác nhau.

Cách xác định 1 (U.S.EPA):

$$\% \text{ lượng tìm được} = \frac{(x_i - x_u)}{k} \times 100 \%$$

Trong đó x_i : giá trị đo được cho mẫu đã hoà trộn;

x_u : giá trị đo được cho mẫu không hoà trộn ở thể tích sau khi hoà trộn; k : giá trị đã biết nồng độ của mẫu chuẩn trong mẫu hoà trộn.

Cách xác định 2:

$$\% \text{ lượng tìm được} = \frac{\text{Nồng độ đo được}}{\text{Nồng độ lý thuyết}} \times 100 \%$$

Nồng độ lý thuyết có thể tính như sau:

$$\frac{(C_u \times V_u)}{(V_u + V_s)} + \frac{(C_s \times V_s)}{(V_u + V_s)}$$

Trong đó: C_u : nồng độ đo được của mẫu;

C_s : nồng độ của dung dịch tiêu chuẩn;

V_u, V_s : thể tích của mẫu và dung dịch tiêu chuẩn.

Phần trăm lượng thu hồi theo các cách tính trên đây có thể được minh họa trong các ví dụ sau đây:

Ví dụ 4: Một mẫu nước thể được xác định có nồng độ xianua là 3,8 mg/l. Sau khi cho thêm 10 ml dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ xianua là 50 mg/l vào 100 ml mẫu nước thải trên. Nồng độ của xianua trong hỗn hợp thu được là 8,1 mg/l.

Tính phần trăm lượng thu hồi từ dung dịch này (sau khi pha loãng) theo cách tính 1.

+ Dựa theo nồng độ xác định:

$$x_i = 8,10 \text{ mg/l}$$

$$x_u = \frac{(3,8 \text{ mg/l} \times 100 \text{ ml})}{110 \text{ ml}} = 3,454 \text{ mg/l}$$

$$k = \frac{(50 \text{ mg/l} \times 10 \text{ ml})}{110 \text{ ml}} = 4,545 \text{ mg/l}$$

$$\% \text{ lượng thu hồi} = \frac{(8,1 \text{ mg/l} - 3,454 \text{ mg/l})}{4,545 \text{ mg/l}} \times 100\% = 102,2 \%$$

+ Dựa trên khối lượng (phương pháp chuyển đổi) khối lượng tổng số của ion CN^- trong 110 ml mẫu và dung dịch tiêu chuẩn là:

$$8,1 \text{ mg/l} \times 0,110 \text{ l} = 0,891 \text{ mg}$$

Khối lượng ion CN^- tính theo phần trăm trong 100 ml mẫu cần xác định ban đầu:

$$3,8 \text{ mg/l} \times 0,100 \text{ l} = 0,38 \text{ mg}$$

Khối lượng ion CN^- trong 10 ml dung dịch tiêu chuẩn là:

$$50 \text{ mg/l} \times 0,010 \text{ l} = 0,500 \text{ mg}$$

Tính phần trăm lượng tìm được như trong cách xác định 2.

+ Tính toán dựa trên nồng độ:

Nồng độ CN^- đo được sau khi được bổ sung thêm bằng dung dịch chuẩn là 8,1 mg/l. Nồng độ thực tế của CN^- sau khi pha trộn sẽ có giá trị bằng nồng độ CN^- ban đầu trong mẫu + nồng độ CN^- trong lượng dung dịch tiêu chuẩn bổ sung thêm. Hay:

$$\frac{(3,8 \text{ mg/l} \times 100 \text{ ml} + 50 \text{ mg/l} \times 10 \text{ ml})}{110 \text{ ml}} = 8,00 \text{ mg/l}$$

$$\% \text{ lượng tìm được} = \frac{8,10 \text{ mg/l}}{8,00 \text{ mg/l}} \times 100\% = 101,2 \%$$

+ Tính toán dựa trên khối lượng (phương pháp chuyển đổi):

Khối lượng xianua đo được trong tổng số 110 ml dung dịch (100 ml mẫu + 10 ml dung dịch chuẩn bổ sung thêm) sẽ là:

$$8,1 \text{ mg/l} \times 0,110 \text{ l} = 0,891 \text{ mg}$$

Khối lượng thực tế của xianua trong 110 ml dung dịch này là:

$$(3,8 \text{ mg/l} \times 0,100 \text{ l}) + (50 \text{ mg/l} \times 0,01 \text{ l}) = 0,880 \text{ mg}$$

$$\% \text{ lượng tìm được} = \frac{0,891 \times 100}{0,88} = 101,2\%$$

Ví dụ 5: Một mẫu đo được 11,7 mg/l. Nếu bổ sung thêm 5 ml dung dịch chuẩn có nồng độ 100 mg/l vào 50 ml dung dịch này sẽ được dung dịch có nồng độ đo được là 18,8 mg/l.

Tính lượng bổ sung tìm thấy được như trong cách tính 1 và 2 (tính trên cơ sở nồng độ).

+ Cách xác định 1:

$$x_i = 18,8 \text{ mg/l}$$

$$x_u = \frac{(11,7 \text{ mg/l} \times 50 \text{ ml})}{55 \text{ ml}} = 10,64 \text{ mg/l}$$

$$k = \frac{(100 \text{ mg/l} \times 5 \text{ ml})}{55 \text{ ml}} = 9,09 \text{ mg/l}$$

$$\% \text{ lượng tìm được} = \frac{(18,80 \text{ mg/l} - 10,64 \text{ mg/l})}{9,09 \text{ mg/l}} \times 100 \% = 89,8 \%$$

+ Cách xác định 2:

$$\text{Nồng độ đo được} = 18,8 \text{ mg/l}$$

$$\text{Nồng độ thực} = \frac{(11,7 \text{ mg/l} \times 50 \text{ ml} + 100 \text{ mg/l} \times 5 \text{ ml})}{55 \text{ ml}} = 19,7 \text{ mg/l}$$

$$\% \text{ tìm được} = \frac{18,8 \text{ mg/l}}{19,7 \text{ mg/l}} \times 100 \% = 95,3 \%$$

Khi lượng tìm thấy là nhỏ hơn 100% theo U.S.EPA (cách tính 1) sẽ cho giá trị thấp hơn khi tính theo cách 2 (ví dụ 5). Tuy nhiên nếu lượng tìm lại được mà lớn hơn 100% sẽ cho giá trị ngược lại (ví dụ 4).

Đối với việc phân tích các mẫu đất và chất thải rắn thì không cần phải điều chỉnh như đối với mẫu nước vì đất và chất thải rắn phải dùng một chất lỏng để chiết rút, như ở ví dụ 6 dưới đây.

Ví dụ 6: Một mẫu đất được chiết rút để xác định hiđrocacbon dầu mỏ (PHC) bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại. Hàm lượng PHC trong mẫu xác định được là 285 mg/kg. Thêm 2 ml dung dịch chuẩn PHC có nồng độ 1000 mg/l vào 40 g mẫu. Nồng

độ PHC mẫu này đo được là 326 mg/kg. Xác định độ tin cậy của phép phân tích theo phần trăm lượng tìm được từ lượng bổ sung của dung dịch chuẩn.

Khối lượng của PHC trong mẫu đã thêm dung dịch chuẩn là:

$$40g \times \frac{326mg}{1000g} = 13,04 \text{ mg}$$

Khối lượng của PHC trong mẫu trước khi bổ sung dung dịch tiêu chuẩn chứa PHC là:

$$40g \times \frac{285mg}{1000g} = 11,40mg$$

$$\text{Lượng bổ sung} = 2ml \times \frac{1000mg}{1000ml} = 2,00 \text{ mg}$$

$$\% \text{ tìm được} = \frac{13,04mg - 2,00mg}{11,40mg} \times 100\% = 96,8\%$$

Như vậy, khối lượng mẫu đã được bổ sung bằng dung dịch PHC chuẩn là 40g chứ không phải 43g (thêm 2 ml dung dịch chuẩn có tỷ trọng khoảng 1,5 g/ml) theo tính toán ở trên. Thực tế là 2 ml dung môi thêm vào sẽ trộn lẫn vào chất chiết rút.

Vì vậy khối lượng của mẫu sau khi chiết rút (tức là khối lượng của phần chất rắn còn lại) hầu như không thay đổi so với trước khi chiết rút chúng.

Phần trăm phát hiện được từ lượng bổ sung thêm vào mẫu nói trên có thể được xác định theo công thức US.EPA như sau:

$$x_i = 326 \text{ mg/kg}$$

$$x_u = 285 \text{ mg/kg}$$

$$k = \frac{\left(2ml \times \frac{1000mg}{1000ml} \right)}{40g} \times \frac{1000g}{1kg} = 50mg / kg$$

$$\% \text{ phát hiện được} = \frac{(326mg / kg - 285mg / kg)}{50mg / kg} \times 100\% = 82,0\%$$

Không có sự điều chỉnh chính xác về khối lượng hoặc thể tích nào được đưa vào trong cách tính toán trên. Vì vậy, x_u đã được lấy là 285 mg/kg.

Phần trăm lượng tìm được trong ví dụ trên được tính theo cách 2 sẽ là:

$$\frac{326mg / kg}{(285mg / kg) + (50mg / kg)} \times 100\% = 97,3 \%$$

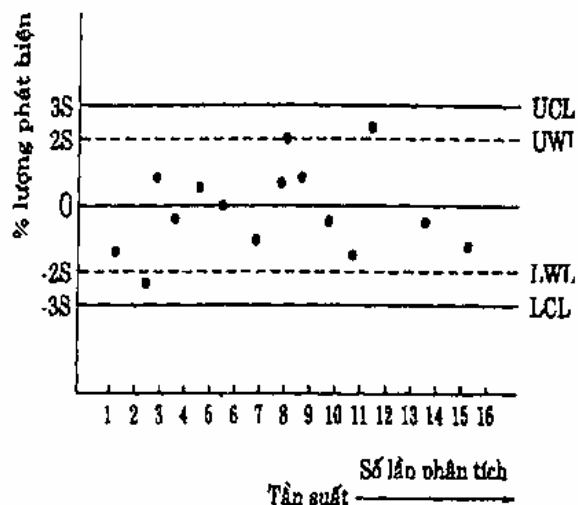
2.3. Đồ thị kiểm tra

Có hai loại đồ thị kiểm tra là kiểm tra độ chính xác và đồ thị kiểm tra sai số. Đồ thị kiểm tra độ chính xác được xây dựng từ các lượng phát hiện được (%) trong các phân tích thông thường. Đồ thị kiểm tra sai số có thể được xây dựng trên cơ sở sự khác nhau phần trăm tương đối (RPD) của nồng độ phân tích trong mẫu và số liệu phân tích lặp lại. Các khác nhau phần trăm tương đối (RPDS) được tính toán cho phần trăm lượng phát hiện được trong ma trận các nồng độ tiêu chuẩn và phân tích lặp lại các ma trận chất chuẩn trong mỗi đợt. Khoảng 20 điểm (hoặc một số lượng hợp lý các điểm số liệu) được đưa ra sẽ phản ánh tần suất hoặc số lần phân tích. Nếu những mẫu không phát hiện được, cần phải pha thêm dung dịch chuẩn có chứa các chất phân tích và RPD cần phải được xác định cho một ma trận các lượng phát hiện được. Các số liệu này có thể được kiểm tra dựa vào các thông tin có sẵn trên đồ thị kiểm tra. Bất kỳ một vấn đề nào xuất hiện trong phép phân tích có thể được nhận biết thông qua độ lệch lớn so với giá trị trung bình.

Trong phép phân tích bình thường, một mẫu phân tích sẽ được pha với một nồng độ chuẩn đã biết và sẽ xác định được phần trăm lượng phát hiện được. Đồ thị kiểm tra được xây dựng như ở hình 2.2.

Giới hạn cảnh báo cận trên UWL (Upper Warning Limits) và cận dưới LWL (Lower warning limits) được xác định ở mức $\pm 2S$. Giới hạn kiểm tra cận trên UCL (Upper Control Limits) và cận dưới LCL (Lower Control Limits) được xác định ở mức $\pm 3S$ xung quanh giá trị trung bình. Nếu số liệu nào đó nằm ngoài vùng UCL và LCL, thì sai số phân tích cần phải được xác định và được làm chính xác lại.

Lượng thu hồi tốt nhất là nằm trong giới hạn giữa UWL và LWL. Nếu có 7 số liệu liên tiếp nằm ở phía trên hoặc phía dưới giá trị trung bình sẽ chứng tỏ có sai số trong phân tích. Cần thiết phải có 2/3 số điểm phân tích nằm trong phạm vi của độ lệch chuẩn quanh giá trị trung bình.



Hình 2.2: Đồ thị kiểm tra độ chính xác

Đồ thị kiểm tra được trình bày ở trên xác định cả sai số và độ chính xác của phép phân tích, nhưng độ chính xác không được thể hiện rõ rệt, ví dụ khi đồ thị được xây dựng không chính xác. Tuy nhiên đồ thị kiểm tra là rất hữu ích trong đánh giá chất lượng số liệu phân tích môi trường. Đồ thị kiểm tra sai số cũng có được xây dựng trên cơ sở các giá trị RPD từ kết quả phân tích lặp lại các mẫu. Giá trị trung bình và độ lệch

chuẩn sẽ được xác định Các giới hạn UWL, LWL,UCL và LCL cũng được xác định tại $\pm 2S$ và $\pm 3S$. Phương pháp này được coi như hình thức kiểm tra sai số bổ sung cùng với đồ thị kiểm tra lượng thu hồi ở trên. Các đồ thị kiểm tra là một phần quan trọng của chương trình kiểm tra chất lượng (QC programs) trong phân tích môi trường.

TaiLieu.vn

Phần 2

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP

DÙNG TRONG PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

Chương 3

PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG

3.1. Phương pháp so màu quang điện

Phương pháp so màu quang điện và phương pháp phân tích dựa trên sự so sánh cường độ màu của dung dịch nghiên cứu với cường độ màu của dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ xác định.

Phương pháp này được dùng chủ yếu để xác định lượng nhỏ của các chất, tốn ít thời gian so với các phương pháp hóa học khác.

3.1.1. Định luật coban của phương pháp so màu

Nếu chiếu một dòng sáng (cường độ I_0) vào một cuvet đựng dung dịch thì một phần của nó (cường độ I_r) bị phản xạ từ mặt cuvet, một phần khác (cường độ I_a) bị dung dịch hấp thụ, phần còn lại (cường độ I_t) đi qua cuvet. Ta có:

$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

Khi sử dụng một loại cuvet có thể xem cường độ dòng ánh sáng phản xạ và không đổi và thường không lớn nên có thể bỏ qua. Khi đó phương trình trên có dạng

$$I_0 = I_a + I_t$$

I_0 và I_t có thể đo trực tiếp còn I_a tìm được theo công thức $I_a = I_0 - I_t$. Dựa trên nghiên cứu thực nghiệm Bugơ (Bouguier) và Lămbe (Lambert) đã thiết lập định luật và phát biểu như sau: *Những lớp chất có chiều dày đồng nhất trong những điều kiện khác như nhau, luôn hấp thụ một tỷ lệ bằng nhau của chùm ánh sáng chiếu vào những lớp chất đó.*

Biểu thức toán học của định luật là:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kl}$$

Trong đó:

I_0 : là chiều dày lớp hấp thụ

k : hệ số tắt, hệ số này chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất tan và bước sóng ánh sáng chiếu vào dung dịch. Do đó định luật hấp thụ ánh sáng Bugơ - Lămbe chỉ đúng cho tia đơn sắc.

Khi nghiên cứu sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch, Bia (Beer) đã thiết lập được mối tương quan giữa hệ số tắt k với nồng độ chất hấp thụ theo phương trình:

$$k = \epsilon \cdot C$$

Kết hợp những nghiên cứu của Bugơ- Lăm be- Bia thì:

Nếu nồng độ C được tính theo mol/l; Chiều dày lớp dung dịch (l) đo bằng cm thì ϵ được gọi là hệ số tắt phân tử hay hệ số hấp thụ phân tử; ϵ là một đại lượng không đổi phụ thuộc vào bước sóng ánh sáng, bản chất của chất tan, nhiệt độ dung dịch.

3.1.2. Các đại lượng thường dùng trong phương pháp so màu

Tỉ số giữa cường độ chùm sáng sau khi đi qua dung dịch (I_t) với cường độ chùm sáng chiếu vào dung dịch (I_0) gọi là độ truyền qua, kí hiệu bằng T .

$$T = \frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon Cl}$$

Đại lượng T ứng với chiều dày lớp dung dịch bằng 1 cm gọi là hệ số truyền qua.

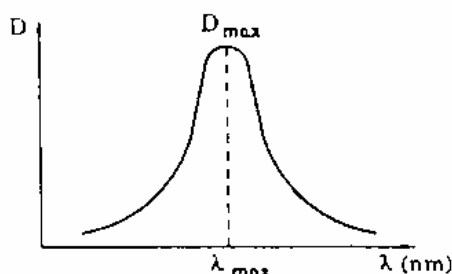
Logarit của đại lượng nghịch đảo với độ truyền qua gọi là mật độ quang D hay độ tắt E (extinction):

$$D = E = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I_t} = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Từ định nghĩa này thấy rằng mật độ quang D tỷ lệ thuận với nồng độ chất tan trong dung dịch

3.1.3. Vùng quang phổ hấp thụ

Đặc điểm hấp thụ ánh sáng của các hợp chất màu là sự hấp thụ chọn lọc. Hệ số hấp thụ phân tử của hợp chất màu và mật độ quang của dung dịch khác nhau đối với chùm ánh sáng đi qua có bước sóng khác nhau. Vì vậy phổ hấp thụ cũng là một đặc trưng điển hình của các hợp chất màu.



Hình 3.1: Vùng quang phổ hấp thụ

Khi sử dụng phương pháp so màu để định lượng một chất cần phải dùng tia đơn sắc nào mà khi chiếu qua dung dịch, dung dịch có khả năng hấp thụ lớn nhất. Để xác

định bước sóng ánh sáng hấp thụ cực đại người ta đo giá trị mật độ quang hoặc hệ số hấp thụ phân tử của dung dịch màu với những bước sóng khác nhau, cách nhau 10-20nm. Ở giá trị bước sóng nào mà mật độ quang đo được là lớn nhất thì đó là bước sóng ánh sáng thích hợp để định lượng hợp chất màu này.

3.1.4. Kính lọc màu

Để đảm bảo độ nhạy và độ chính xác của phép xác định, người ta không cho dung dịch hấp thụ một chùm ánh sáng mà chỉ cho những tia đơn sắc bị dung dịch màu hấp thụ cực đại đi qua. Muốn tách được những tia sang này người ta phải dùng kính lọc sáng (kính lọc màu).

Kính lọc sáng là tên gọi chung các môi trường như: thủy tinh, màng tổng hợp... chỉ cho những tia sáng thuộc một vùng xác định của quang phổ đi qua.

Kính lọc sáng trong phương pháp so màu phải đảm bảo cho ánh sáng đơn sắc truyền qua đạt cực đại ở những bước sóng trùng với bước sóng hấp thụ cực đại và đi qua kính lọc màu phải bị dung dịch hấp thụ chọn lọc cao nhất. Muốn vậy, trước khi đo mật độ quang dung dịch một hợp chất màu chưa biết $\lambda_{\max}$ (bước sóng ánh sáng bị hấp thụ cực đại) cần tiến hành phương pháp thực nghiệm: quay các kính lọc màu xem kính nào cho ánh sáng màu bị hấp thụ mạnh nhất, hoặc có thể dựa vào màu sắc của dung dịch xác định để tìm kính lọc màu thích hợp theo bảng sau:

Sáng 3. 1. Các kính lọc sử dụng cho các dung dịch màu

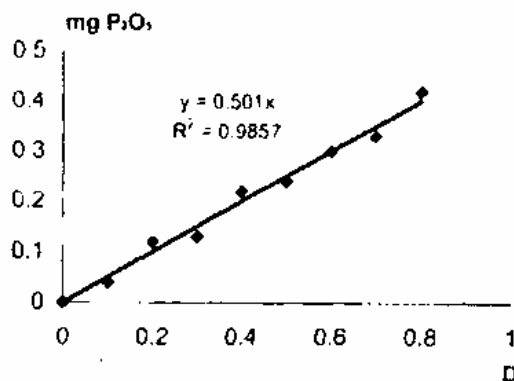
Màu của dung dịch	Màu của kính lọc sáng
Tím	Lục vàng
Xanh	Vàng
Xanh lục	Đỏ nâu
Lục xanh	Đỏ
Lục	Đỏ nâu
Lục vàng	Tím
Vàng	Xanh

3.1.5. Phương pháp xác định nồng độ các chất

Khi tiến hành một loạt phép xác định, phương pháp thuận lợi nhất là phương pháp đường chuẩn. Để xây dựng đường chuẩn ta đo màu các dung dịch chuẩn của chất đó với các nồng độ hoặc hàm lượng đã biết.

Tiến hành đo giá trị mật độ quang D (hay phần trăm độ truyền qua) của dãy dung dịch chuẩn này và xây dựng đường chuẩn bằng phương pháp hồi quy tuyến tính. Tác hoành biểu diễn giá trị D, trục tung biểu diễn giá trị nồng độ hoặc hàm lượng của chất chuẩn.

Nếu nồng độ dung dịch màu nằm trong khoảng tuân theo định luật Bugơ- Lăm be- Bia thì tất cả giá trị mật độ quang nhận được nằm trên một đường thẳng Sau đó đo giá trị mật độ quang của dung dịch màu nghiên cứu với cùng cuvet và kính lọc màu sử dụng để đo các dung dịch chuẩn. Dựa vào đường chuẩn, ta xác định được nồng độ dung dịch màu nghiên cứu. Hình 3.2 sẽ minh họa việc xây dựng một thang chuẩn trong xác định hàm lượng photpho (P_2O_5) bằng phép hồi quy tuyến tính, điểm chấm là điểm thực nghiệm và đường thẳng là đường hồi quy.



Hình 3.2. Đường chuẩn trong phương pháp xác định photpho

Về lý thuyết các điểm khu xây dựng đường chuẩn phải nằm trên một đường thẳng, nhưng trong thực tế do có những sai số khó tránh khỏi, chúng có chênh lệch ít nhiều. Vì màu của dung dịch biến đổi theo thời gian (thường bị nhạt dần), do vậy không nên kéo dài thời gian đo, do đó số lượng mẫu phải hạn chế. Nhưng nếu dung dịch có màu bền thì không đòi hỏi khắt khe như vậy.

3.2. Phương pháp quang kế ngọn lửa (Flamephotomet)

Phương pháp quang kế ngọn lửa là một dạng phân tích quang phổ phát xạ. Nguyên lý cơ bản của phương pháp như sau: Dưới tác dụng của nhiệt độ ngọn lửa các nguyên tử phân tử hoặc ion của các chất bị kích thích sẽ chuyển sang trạng thái các dao động của điện tử phát xạ. Cường độ phát xạ này được đo bằng dụng cụ quang học rồi từ đó tính ra nồng độ chất cần xác định. Phạm vi sử dụng quang kế ngọn lửa rất lớn. Rất nhiều nguyên tố có thể dùng phương pháp này để xác định gián tiếp hoặc trực tiếp với tốc độ nhanh và có độ chính xác cao.

3.2.1. Cơ sở lý thuyết

Sự hấp thụ hoặc phát xạ năng lượng ánh sáng làm cho nguyên tử (hoặc phân tử, ion) chuyển từ trạng thái bình thường sang trạng thái kích thích và ngược lại.

Ở trạng thái bình thường nguyên tử có năng lượng nhỏ nhất, khi hấp thụ năng lượng chúng chuyển sang trạng thái kích thích. Thời gian nguyên tử ở trạng thái kích thích rất ngắn (thường là 10^{-8} giây) rồi lại chuyển về trạng thái cân bằng kèm theo sự phát xạ. Sự phát xạ phụ thuộc vào mức năng lượng của chúng ở trạng thái bình thường và trạng thái kích thích.