

Đánh giá ô nhiễm các chất cơ Clo mạch ngắn trong nước cấp sinh hoạt tại một số vùng thuộc nội thành Hà Nội

Ngô Thị Minh Tân

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Khoa Hóa học

Luận văn Thạc sĩ ngành: Hóa môi trường; Mã số: 60 44 41

Người hướng dẫn: PGS.TS. Đỗ Quang Huy

Năm bảo vệ: 2012

Abstract. Khảo sát điều kiện tối ưu để chiết các hợp chất cơ clo dễ bay hơi trong môi trường nước sinh hoạt với kỹ thuật không gian hơi. Khảo sát các điều kiện tối ưu để định tính và định lượng hợp chất cơ clo dễ bay hơi trên thiết bị sắc kí khí detector cộng kết điện tử (GC-ECD). Áp dụng qui trình phân tích đã chọn xác định hàm lượng một số chất cơ clo dễ bay hơi như Diclometan; Triclometan; Tricloetylen và Tetracloetylen trong nước cấp sinh hoạt thuộc khu vực nội thành Thành phố Hà Nội.

Keywords. Hóa môi trường; Ô nhiễm Clo; Nước sinh hoạt; Hà Nội

Content

Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển của nền công nghiệp nước ta, tình hình ô nhiễm môi trường cũng gia tăng đến mức báo động. Do đặc thù của nền công nghiệp mới phát triển, chưa có sự quy hoạch tổng thể và nhiều nguyên nhân khác nhau như: điều kiện kinh tế của nhiều xí nghiệp còn khó khăn, hoặc do chi phí xử lý ảnh hưởng đến lợi nhuận nên hầu như chất thải công nghiệp của nhiều nhà máy chưa được xử lý mà thải thẳng ra môi trường. Mặt khác nước ta là một nước đông dân, có mật độ dân cư cao, nhưng trình độ nhận thức của con người về môi trường còn chưa cao, nên lượng chất thải sinh hoạt cũng bị thải ra môi trường ngày càng nhiều. Điều đó dẫn tới sự ô nhiễm trầm trọng của môi trường sống, ảnh hưởng đến sự phát triển toàn diện của đất nước, sức khỏe, đời sống của nhân dân. Trong đó, ô nhiễm nguồn nước là một trong những thực trạng đáng ngại nhất của sự hủy hoại môi trường tự nhiên. Ngày nay vấn đề xử lý nước và cung cấp nước sạch đang là một mối quan tâm lớn của nhiều quốc gia, nhiều tổ chức xã hội và chính bản thân mỗi cộng đồng dân

cur. Và đây cũng là một vấn đề cấp bách cần giải quyết của nước ta trong quá trình công nghiệp hóa, hiện đại hóa đất nước.

Hiện nay, hơn 70% các nhà máy cấp nước ở Việt Nam sử dụng nước mặt là nguồn nước chính, phục vụ cho nhu cầu cấp nước sinh hoạt và sản xuất. Tuy nhiên, ở nhiều nơi, nguồn nước mặt lại là nơi tiếp nhận các loại chất thải sinh hoạt, công nghiệp, nông nghiệp từ các khu đô thị, khu dân cư, nông thôn, các làng nghề sản xuất,... với nhiều loại chất ô nhiễm, kể cả các hợp chất hữu cơ phức tạp, đa dạng, có những dạng tồn tại khó xử lý, nguy hiểm cho sức khỏe con người. Một số nhà máy nước đã có những biện pháp cố gắng giảm thiểu sự tồn tại của các hợp chất hữu cơ trong nước sau xử lý và đảm bảo độ an toàn cho nước sinh hoạt, tuy nhiên còn thiếu những cơ sở khoa học chắc chắn, hiệu quả xử lý phân lớn chưa cao, còn nhiều vấn đề khó khăn trong giải pháp bố trí công trình và trong quản lý vận hành.

Mỗi người mỗi ngày cần khoảng 20 lít nước ngọt để ăn, uống. Ngoài ra cần từ 50 đến 150 lít nước sinh hoạt. Dân số ngày một tăng, nông nghiệp ngày một phát triển vì thế tài nguyên nước ngày càng khan hiếm và ngày càng bị ô nhiễm nặng nề hơn. Hậu quả đối với sức khỏe con người là gây hại đến hệ thống tiêu hóa, bệnh đường ruột. Theo số liệu của Tổ chức Y tế thế giới (WHO) thì ô nhiễm nước là một trong các nguyên nhân chính gây tử vong từ yếu tố môi trường. Xuất phát từ những yêu cầu thực tế cần phải phân tích, kiểm soát các chất cơ clo mạch ngắn trong nước sinh hoạt, chúng tôi đã lựa chọn và tiến hành nghiên cứu đề tài:

“Đánh giá ô nhiễm các chất cơ clo mạch ngắn trong nước cấp sinh hoạt tại một số vùng thuộc nội thành Hà Nội”.

Nội dung thực hiện của đề tài này gồm:

- Khảo sát điều kiện tối ưu để chiết các hợp chất cơ clo dễ bay hơi trong môi trường nước sinh hoạt với kỹ thuật không gian hơi.
- Khảo sát các điều kiện tối ưu để định tính và định lượng hợp chất cơ clo dễ bay hơi trên thiết bị sắc ký khí detector cộng kết điện tử (GC-ECD).
- Áp dụng qui trình phân tích đã chọn xác định hàm lượng một số chất cơ clo dễ bay hơi như Diclometan; Triclometan; Tricloetylen và Tetracloetylen trong nước cấp sinh hoạt thuộc khu vực nội thành Thành phố Hà Nội

TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu về các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi [1,3,4,6,16]

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs, Volatile organic compounds) là các chất hữu cơ dễ bay hơi ở nhiệt độ không khí bình thường. Có hàng nghìn sản phẩm khác nhau chứa VOCs được sử dụng trong cuộc sống hàng ngày như: các sản phẩm công nghiệp, thương mại, đồ dùng gia đình... Sự ô nhiễm VOCs trong môi trường chủ yếu do hoạt động xả thải các chất thải công nghiệp, sản xuất và sử dụng sản phẩm có chứa các dung môi như: sơn, hoá chất làm sạch, xăng, dung môi, mỹ phẩm, chất dính công nghiệp... VOCs thường không hấp phụ vào đất ở nồng độ thấp và dễ dàng bay hơi vào không khí, và từ nước đi vào đất (khi nước được sử dụng cho mục đích tưới tiêu).

Các VOCs đôi lúc được phát thải ngẫu nhiên vào môi trường và trở thành một trong những tác nhân gây ô nhiễm môi trường đất, không khí và nước (nước ngầm hoặc nước mặt). Các VOCs là một trong những tác nhân chính liên quan đến sự hình thành của ozon mặt đất. Một số VOCs phản ứng với NO_x trong không khí khi có ánh sáng mặt trời tạo ra ozon. Ở khí

quyển tầng cao, ozon hấp thụ các tia UV do đó bảo vệ con người, động thực vật khỏi tiếp xúc với bức xạ mặt trời nguy hiểm. Nhưng ở tầng khí quyển thấp hơn chúng lại gây ra mối đe dọa tới sức khoẻ con người bằng việc gây ra các vấn đề về hô hấp. Thêm vào đó, nồng độ cao của ozon ở khí quyển tầng thấp có thể huỷ hoại mùa màng, cây trồng.

Các VOCs có thể xâm nhập vào cơ thể con người thông qua đường hô hấp, qua tiếp xúc với da, qua thực phẩm và các nguồn nước uống. Chúng có thể gây ra những ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khoẻ con người như: đau mắt, viêm họng, đau đầu, gây ung thư, ảnh hưởng đến gan, thận...

Một số VOCs được sử dụng phổ biến cho mục đích công nghiệp và dân dụng như: axeton, diclometan, clorofom, toluen, benzen, etylbenzen, xylen, styren, naphtalen... Trong luận văn tập trung vào nghiên cứu các hợp chất cơ clo mạch ngắn dễ bay hơi (các dẫn xuất clo chứa 1 đến 2 cacbon), đó là: diclometan, clorofom, tricloetylen và tetracloetylen.

1.2. Giới thiệu về các hợp chất cơ clo mạch ngắn dễ bay hơi

Các chất cơ clo mạch ngắn dễ bay hơi là một nhóm chất thuộc các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi. Do độc tính và tác hại đối với môi trường mà người ta đặc biệt chú ý đến các hợp chất này. Một số chất cơ clo mạch ngắn dễ bay hơi thường gặp như: diclometan; clorofom; tricloetylen; tetracloetylen; vinylclo; cacbon tetracloet; 1,1- dicloetan; 1,2 – dicloetan; 1,1 – dicloeten; 2,2 – diclopropan; 1,1,1 – tricloetan; 1,1,2 – tricloetan; 1,2,3 – triclopropan,...

Các chất cơ clo mạch ngắn dễ bay hơi chủ yếu được dùng trong công nghiệp và một số sản phẩm dùng trong gia đình. Do đó, nguồn thải chứa các chất này chủ yếu từ nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp như [5]; hoạt động phân tích hoá học và sử dụng hoá chất trong phòng thí nghiệm; cơ sở giặt khô là hơi; cơ sở sản xuất và pha sơn; cơ sở sản xuất chất tẩy rửa; cơ sở sản xuất các chi tiết kim loại, điện tử; khu vực hoạt động thương mại, dịch vụ, y tế, ...

Với các chất cơ clo mạch ngắn dễ bay hơi nói riêng và các VOCs nói chung, hô hấp là con đường chủ yếu để chúng xâm nhập vào cơ thể con người cũng như động vật, sau đó là sự xâm nhập qua da và qua đường tiêu hoá. Sự lưu chuyển các chất cơ clo mạch ngắn dễ bay hơi trong môi trường và tác động đến hệ sinh thái và con người được chỉ ra trong hình 1.

Một số tiêu chuẩn cho phép các chất cơ clo mạch ngắn dễ bay hơi trong môi trường nước được nêu trong bảng 1.1 dưới đây.

Bảng 1.1 : Một số tiêu chuẩn quy định về nồng độ các chất cơ clo mạch ngắn dễ bay hơi trong nước ăn uống

Stt	Tên chất	CTPT	USEPA (mg/L)	WHO (mg/L)	TCVN (mg/L)
1	Diclometan	CH ₂ Cl ₂	0,005	0,02	0,02
2	Tricloetylen	C ₂ HCl ₃	0,005	0,03	0,03
3	Tetracloetylen	C ₂ Cl ₄	0,005	0,01	0,02
4	Triclometan	CHCl ₃	0,008	0,06	0,02

- USEPA: Tiêu chuẩn về nồng độ các chất cơ clo dễ bay hơi trong nước ăn uống do cơ quan bảo vệ môi trường của Mỹ ban hành.

- WHO: Tiêu chuẩn về nồng độ các chất cơ clo dễ bay hơi trong nước ăn uống do Tổ chức y tế thế giới ban hành [16].
- TCVN: Tiêu chuẩn vệ sinh nước ăn, uống do Bộ Y tế Việt Nam ban hành (QCVN 01 – 2009/BYT) [12].

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

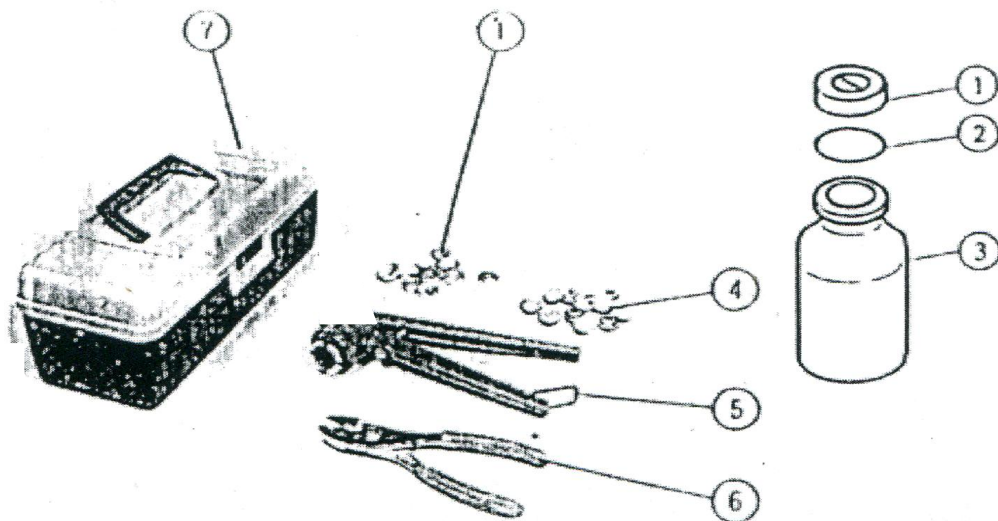
2.1. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ

2.1.1. Hóa chất

- Dung môi: n-Hexan, Axeton, Toluen... loại tinh khiết dùng cho sắc kí của các hãng Merck (Đức).
- Các hóa chất: Muối NaCl tinh khiết, được nung ở nhiệt độ 300⁰C trong thời gian 3 giờ để loại bỏ các chất cơ clo hấp phụ, sau đó để nguội, bảo quản trong lọ thủy tinh đầy kín.
- Các chất chuẩn: Diclometan (CH₂Cl₄); Triclometan (CHCl₃); Tricloetylen (C₂HCl₃); Tetracloetylen (C₂Cl₄) loại tinh khiết dùng cho sắc kí của hãng Merck (Đức).
- Khí N₂ có độ tinh khiết 99,999%.

2.1.2. Thiết bị và dụng cụ

- Thiết bị: sắc kí khí GC HP-5890 của Mỹ với detector cộng kết điện tử (ECD), cột mao quản DB5 chiều dài 30 m, đường kính trong 0,25 mm, độ dày lớp pha tĩnh 0,25μm.
- Bình nhựa lấy mẫu (nhựa polyetylen) có dung tích 500 mL.
- Tủ sấy.
- Cân điện tử với độ chính xác ± 0,0001g (Nhật).
- Lọ thủy tinh dung tích 26mL, có nút silicon và nắp nhôm.
- Các pipet 1mL, 5mL, 10mL. Cốc thủy tinh dung tích 100 mL.
- Kim Hamilton loại: 5, 10, 100 μL.
- Bộ điều nhiệt được điều khiển theo từng nấc nhiệt độ.
- Tất cả các dụng cụ thủy tinh sử dụng trong các thí nghiệm đều được làm sạch bằng cách ngâm trong dung dịch rửa (H₂SO₄ đặc + K₂Cr₂O₇) khoảng 24 giờ. Sau đó tráng lại bằng nước cất hai lần và axeton, sấy dụng cụ đã rửa ở nhiệt độ 150⁰C trong 1 giờ trước khi sử dụng.
- Toàn bộ lọ và thiết bị dùng cho kỹ thuật không gian hơi được mô tả ở hình 2.1.



Hình 2.1. Bộ dụng cụ dùng cho kỹ thuật không gian hơi

Trong đó:

- | | |
|-----------------|-------------------------|
| 1. Nút nhôm | 5. Dụng cụ đập nắp nhôm |
| 2. Nút silicon | 6. Kìm mở nắp nhôm |
| 3. Lọ thủy tinh | 7. Hộp đựng dụng cụ |
| 4. Nút cao su | |

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Quy trình xác định các chất cơ clo mạch ngắn dễ bay hơi bao gồm nhiều bước: lấy mẫu, bảo quản mẫu, chuẩn bị mẫu, tách chất, xác định trên máy và cuối cùng là báo cáo kết quả.

2.3.1. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu

Dựa vào mục đích của quá trình xác định chất để chọn phương pháp lấy mẫu, vận chuyển và bảo quản đảm bảo mẫu là đại diện.

Lưu lượng và đặc tính của nước cấp sinh hoạt ít biến động theo thời gian, nên việc lấy mẫu nước cấp sinh hoạt trong trường hợp chất ô nhiễm phân phối tương đối đồng đều trong nước tiến hành như sau: dùng chai sạch (chai nhựa hoặc thủy tinh) để đựng mẫu, lấy mẫu.

+ Dụng cụ chứa mẫu.

Mẫu nước được đựng vào các bình nhựa polyetylen có dung tích 500 mL. Các bình chứa mẫu phải đảm bảo các yêu cầu sau:

- Không được là nguyên nhân gây nhiễm bẩn mẫu;
- Không hấp phụ các chất cần xác định;
- Không phản ứng với các chất trong mẫu;

+ Kỹ thuật lấy mẫu.

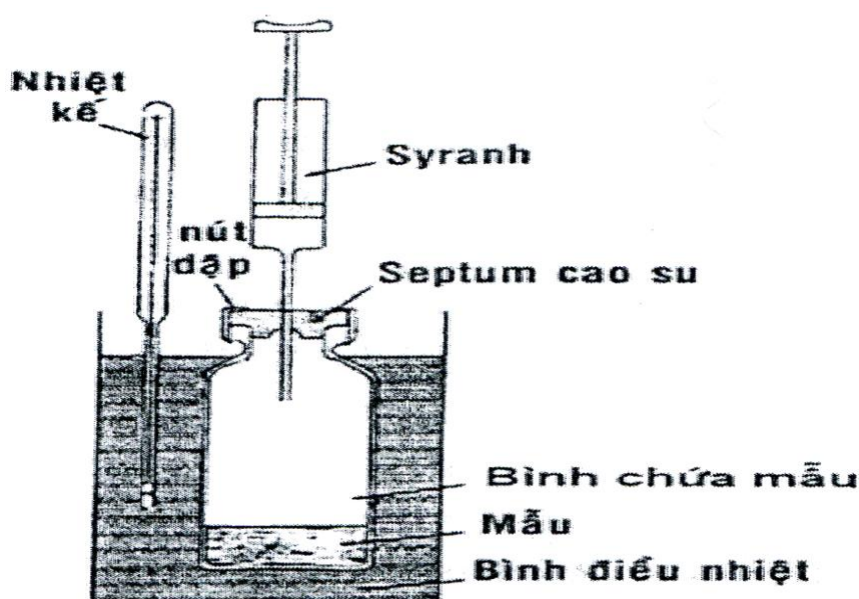
Mẫu nước được lấy từ vòi nước của các hộ dân. Trước khi lấy, phải cho nước chảy tự do trong khoảng từ 2-3 phút cho đến khi đạt trạng thái ổn định. Sau khi van nước đã mở, nếu nước có nhiều cặn lắng cần phải xả nước cho đến khi hết cặn. Khi lấy mẫu, nắp mẫu đầy bình chứa và đập nút sao cho không có bọt khí, đập kín nắp chai để loại trừ sự thoát khí từ mẫu. Các mẫu thu được cho vào hộp bảo ôn chứa nước đá lạnh, mẫu được đưa về phòng thí

nghiệm bảo quản ở nhiệt độ 4°C và được phân tích trong vòng 2-3 ngày. Các điểm lấy mẫu được liệt kê trong bảng 2.1.

2.3.2. Phương pháp tách chất bằng kỹ thuật không gian hơi

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trong nước được định tính và định lượng bằng thiết bị phân tích sắc ký khí hoặc sắc ký khí khối phổ. Điểm khác nhau giữa các phương pháp phân tích VOCs là kỹ thuật tách những hợp chất này ra khỏi nước. Có nhiều kỹ thuật được sử dụng để tách chiết các VOCs khỏi mẫu nước như: kỹ thuật chiết lỏng - lỏng; các kỹ thuật dựa trên nguyên tắc phân bố VOCs giữa 2 pha lỏng - hơi, bao gồm các kỹ thuật: sục khí và bão hòa, sục khí tuần hoàn và không gian hơi [1]. Trong luận văn lựa chọn kỹ thuật không gian hơi để tách các chất cơ clo mạch ngắn dễ bay hơi ra khỏi mẫu nước.

Kỹ thuật không gian hơi (Headspace technique - HS) được sử dụng để tách chất trong các mẫu ở thể rắn hoặc thể lỏng. Kỹ thuật này dựa trên cơ sở cân bằng phân bố các chất hữu cơ cần phân tích giữa pha lỏng và pha hơi. Nồng độ các chất cần phân tích trong pha lỏng được xác định bằng cách đo nồng độ của chúng trong pha hơi nằm ở trạng thái cân bằng nhiệt động học với mẫu lỏng trong một lọ đựng mẫu kín hình 2.2. Bằng một số giải pháp như: tăng nhiệt độ, sử dụng bão hòa muối vô cơ và khuấy làm thay hằng số phân bố Henry của chất tan giữa pha khí và pha lỏng (ở đây pha lỏng là nước), chuyển chất từ pha lỏng lên pha hơi nhiều hơn trong một lọ đựng mẫu kín. Sau một thời gian đạt được cân bằng giữa hai pha, lấy phần hơi phía trên pha lỏng, bơm phần hơi này vào thiết bị sắc ký khí để phân tích định tính và định lượng các chất có trong mẫu lỏng. Thiết bị sử dụng trong kỹ thuật này được nêu ở hình 2.2.



Hình 2.2. Thiết bị lấy mẫu không gian hơi

Tính toán nồng độ chất phân tích: Giả sử trong lọ đựng mẫu chứa thể tích pha lỏng là V_L có nồng độ ban đầu của chất cần phân tích là C_L^0 , thể tích pha hơi là V_G . Tại nhiệt độ T xác định, trong lọ mẫu diễn ra cân bằng nhiệt động học giữa hai pha, nồng độ của chất cần phân tích trong pha lỏng và pha hơi ở trạng thái cân bằng tương ứng là C_L và C_G . Như vậy, phương trình bảo toàn khối lượng biểu diễn cân bằng chất có trong lọ mẫu có thể viết dưới dạng:

$$C_L^0 \cdot V_L = C_G \cdot V_G + C_L \cdot V_L \quad [2.1]$$

Các ưu điểm cơ bản của kỹ thuật không gian hơi: Kỹ thuật xử lý mẫu đơn giản, không đòi hỏi thêm thiết bị, dung môi, tốn ít thời gian. Đây là kỹ thuật rất hữu ích đối với phân tích các VOCs. Có thể sử dụng với nhiều loại nền mẫu khác nhau, ví dụ: phân tích vết cặn trong máu, phân tích vết monome trong polime, các chất dễ bay hơi trong đất. Mẫu lấy ra ở thể khí, không sử dụng dung môi nên tránh được việc nhiễm bẩn bộ phận injector của máy sắc ký khí, giảm nhiễu nền (do các tạp chất trong dung môi), tiết kiệm thời gian phân tích sắc ký do các chất có nhiệt độ sôi cao không xuất hiện.

Tuy nhiên kỹ thuật này có một số nhược điểm: giới hạn phát hiện thường kém hơn, nhất là đối với những hợp chất có nhiệt độ sôi cao. Nền mẫu có ảnh hưởng đến khả năng bay hơi của các cấu tử.

Các bước thực hiện kỹ thuật không gian hơi được tiến hành như sau: [4]

- Lấy 10 mL mẫu nước từ bình đựng mẫu cho vào lọ xử lý mẫu có thể tích 26 mL, tiếp theo cho cẩn thận vào mẫu 3g NaCl.
- Đóng kín lọ xử lý mẫu bằng nút silicon, giữ nút silicon bằng nắp nhôm nhờ dụng cụ đập nắp chuyên dụng, lắc nhẹ cho muối tan hết.
- Lọ xử lý mẫu được đặt trong bể điều nhiệt, duy trì nhiệt độ lọ xử lý mẫu ở 60°C trong thời gian nhất định.
- Sau một thời gian xác định, dùng xy lanh đâm xuyên qua phần nút silicon tới sát bề mặt mẫu nước để hút một thể tích khí nhất định ở không gian hơi trong lọ. Lượng mẫu này được bơm trực tiếp vào thiết bị sắc ký khí detector ECD để định tính và định lượng các VOCs.

2.3.3. Phương pháp sắc ký khí detector cộng kết điện tử GC/ECD.

Sắc ký khí với detector cộng kết điện tử (GC/ECD) là một phương pháp phân tích có độ nhạy cao và rất thích hợp cho việc định tính và định lượng các hợp chất cơ clo dễ bay hơi. Sắc ký khí là một phương pháp tách hóa lý nhờ sự phân bố khác nhau của các cấu tử cần phân tách giữa 2 pha: pha tĩnh với diện tích bề mặt rộng và pha động (khí) dịch chuyển dọc theo pha tĩnh.

Sắc ký khí tách chất dựa vào sự phân bố của các chất giữa hai pha khác nhau là pha tĩnh và pha động dịch chuyển tương đối trên pha tĩnh đó. Hai bộ phận quan trọng nhất của thiết bị sắc ký khí là hệ thống cột tách và detector. Nhờ có khí mang mẫu từ buồng bay hơi được dẫn vào cột tách nằm trong buồng điều nhiệt. Quá trình sắc ký xảy ra trong cột tách. Chất lần lượt rời khỏi cột tách tại các thời điểm khác nhau đi vào detector. Detector chuyển định lượng chất thành tín hiệu điện. Trên sắc đồ nhận được tín hiệu ứng với lượng chất được tách ra từ cột gọi là pic. Thời gian xuất hiện pic là đại lượng định tính cho từng chất cần xác định. Còn diện tích pic là thước đo định lượng cho từng chất có trong hỗn hợp chất cần nghiên cứu [17].

Detector của một máy sắc ký là bộ phận phát hiện các cấu tử sau khi được tách ra khỏi cột. Nguyên tắc hoạt động chung nhất của các loại detector là chuyển hóa đại lượng không điện (là nồng độ các chất) thành các đại lượng điện [1]. Các detector hay được sử dụng trong sắc ký khí là: detector ion hóa ngọn lửa (FID), detector cộng kết điện tử (ECD), detector khối phổ (MS), detector quang hóa ngọn lửa (FPD). Trong luận văn nghiên cứu sử dụng detector

ECD, vì detector ECD chuyên dụng để xác định các hợp chất cơ clo, độ nhạy cao, đạt tới 10^{-12} g [2, 3, 4].

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định điều kiện phân tích các chất nghiên cứu bằng phương pháp sắc ký khí.

Qua nghiên cứu, tham khảo tài liệu [1, 2, 3, 4, 6, 11, 30] và khảo sát một số chương trình sắc ký khác nhau, đã lựa chọn được điều kiện để phân tích các chất nghiên cứu bằng phương pháp GC-ECD như sau:

- Cột tách : Cột mao quản BD5, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m.
- Detector: ECD
- Khí mang: N₂ có độ tinh khiết 99,999%.
- Khí 보조: N₂ 30 mL/phút.
- Tốc độ dòng khí mang: 1 mL/phút
- Chia dòng: 1/50
- Nhiệt độ injector: 150⁰C
- Nhiệt độ detector: 250⁰C
- Chương trình nhiệt độ cột: nhiệt độ đầu 35⁰C, giữ đẳng nhiệt trong 20 phút, tăng 20⁰C/phút đến 200⁰C, giữ đẳng nhiệt trong 2 phút.

Với các điều kiện sắc ký như trên, khi tiến hành bơm 1 μ L dung dịch mỗi chất chuẩn và hỗn hợp dung dịch chuẩn nồng độ C₀ vào thiết bị GC/ECD sẽ xác định được thứ tự rửa giải các chất trên sắc ký đồ và giá trị thời gian lưu của từng chất, kết quả nhận được nêu ở bảng 3.1.

Bảng 3.1 : Giá trị thời gian lưu của các chất nghiên cứu

Số TT	Tên chất	Thời gian lưu (phút)
1	Diclometan	11,15
2	Triclometan	12,12
3	Tricloetylen	15,33
4	Tetracloetylen	16,10

Các sắc ký đồ phân tích riêng rẽ từng chất được chỉ ra trong hình 3.1, 3.2, 3.3 và hình 3.4

3.2.2. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

3.2.2.1. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của thiết bị phân tích

Xác định 4 chất nghiên cứu và thực hiện xác định LOD và LOQ như đã nêu ở phần 2.4.1.1; kết quả thu được nêu ở bảng 3.4.

Bảng 3.4. Giá trị LOD, LOQ của thiết bị phân tích

Tên chất	LOD (x 10 ⁻⁹ mg/L)	LOQ (x 10 ⁻⁹ mg/L)
Diclometan	2,9	9,7
Triclometan	2,6	8,7
Tricloetylen	1,4	4,7
Tetracloetylen	3,0	9,9

3.2.2.2. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp phân tích.

Các giá trị LOD_M và LOQ_M của phương pháp phân tích được xác định trên các mẫu thực tế, bao gồm toàn bộ quá trình chuẩn bị mẫu và thiết bị phân tích được thực hiện theo các bước nêu ở phần 2.4.1.2; kết quả nhận được nêu ở bảng 3.5.

Bảng 3.5. Giá trị LOD_M , LOQ_M của phương pháp phân tích

Tên chất	LOD_M (x 10^{-8} mg/L)	LOQ_M (x 10^{-8} mg/L)
Diclometan	2,9	9,7
Triclometan	2,6	8,7
Tricloetylen	1,4	4,7
Tetracloetylen	3,0	9,9

3.2.3. Độ chính xác của phương pháp phân tích

Để đánh giá sai số và độ lặp lại của phương pháp phân tích ta dựng đường chuẩn, pha 3 mẫu có nồng độ ở điểm đầu, điểm giữa và điểm cuối của khoảng tuyến tính. Thực hiện đo mỗi mẫu 4 lần. Các kết quả được tính theo công thức nêu ở phần 2.4.2 và 2.4.3 đưa ra ở bảng 3.6.

Bảng 3.6. Sai số tương đối và độ lặp lại của phương pháp phân tích tại các nồng độ khác nhau

Tên chất	Nồng độ (x 10^{-7} mg/L)	% X_{tb}	CV (%)
Diclometan	1,48	7,6	6,4
	5,92	6,7	6,6
	10,36	6,0	6,2
Triclometan	1,33	1,4	1,2
	5,23	2,1	1,8
	9,31	1,6	1,3
Tricloetylen	1,46	2,1	1,8
	5,84	7,2	7,0
	10,22	4,5	4,4
Tetracloetylen	1,52	3,5	3,1
	6,08	4,5	4,4
	10,64	1,4	1,6

Nhận xét: Phần trăm sai số tương đối X_{tb} nằm trong khoảng 1,4 - 7,6% và hệ số biến thiên CV của phương pháp phân tích tại các mức nồng độ có giá trị từ 1,2 – 7,0 % đều nằm trong giới hạn cho phép của AOAC.

3.3.4. Độ lặp lại và độ thu hồi của phương pháp phân tích

Một phương pháp phân tích tốt phải có độ lặp lại và hệ số thu hồi cao. Để đánh giá hai yếu tố trên, chúng tôi tiến hành khảo sát trên nền mẫu thực. Sử dụng mẫu trắng, thêm chuẩn

tại các mức nồng độ . Mỗi mức tiến hành làm lặp lại 3 lần. Độ lặp lại và độ thu hồi được xác định theo công thức nêu ở phần 2.4.3, kết quả tính toán đưa ra ở bảng 3.7

Bảng 3.7. Kết quả độ lặp lại và độ thu hồi của phương pháp phân tích

Tên chất	Nồng độ ($\times 10^{-7}$ mg/L)	R (%)	CV (%)
Diclometan	2,96	88,0	4,9
	4,44	91,2	6,8
	5,92	89,3	5,9
	7,4	90,0	5,5
Triclometan	2,66	88,7	2,8
	3,99	92,4	3,3
	5,23	90,2	3,5
	6,65	92,2	2,7
Tricloetylen	2,92	85,9	1,8
	4,38	92,0	5,1
	5,84	90,8	2,4
	7,3	90,6	3,4
Tetracloetylen	1,62	88,7	2,8
	3,24	85,9	1,8
	4,86	90,2	3,5
	6,48	92,2	2,7

Nhận xét: Độ thu hồi của phương pháp tại 4 mức nồng độ trong khoảng từ 85,9 đến 92,9% và độ lặp lại của phương pháp CV (%) nằm trong khoảng từ 1,8 đến 6,8% nằm trong giới hạn cho phép của AOAC.

Như vậy, phương pháp có độ thu hồi lớn và độ lặp lại cao như đã nêu có thể áp dụng để phân tích hàm lượng cơ clo mạch ngắn trong nước cấp sinh hoạt tại một số vùng nội thành Hà Nội.

3.3. Xác định hàm lượng các cơ clo mạch ngắn trong các mẫu thực tế

Trong khu vực nội thành Hà Nội có 10 nhà máy nước chính thuộc Công ty TNHH một thành viên nước sạch Hà Nội. Đó là các nhà máy nước: Cáo Đình (CĐ) Mai Dịch (MD), Ngọc Hà (NH), Ngô Sĩ Liên (NSL), Yên Phụ (YP), Lương Yên (LY), Tương Mai (TM), Pháp Vân (PV), Nam Đồng (ND) và Hạ Đình (HĐ). Các nhà máy nước này đều sử dụng nước ngầm làm nguồn khai thác và có qui trình xử lý nước ngầm khá giống nhau để sản xuất nước cấp. Ở một vài phường có các trạm nước trung chuyển, đó là các trạm nhỏ lưu nước vào bể rồi từ đó mới bơm cho các khu tập thể: Trạm Quỳnh Mai, Bách Khoa, Bạch Mai, Giáp Bát, Khương Trung, Kim Giang và Thụy Khuê.

Ngoài ra còn có công ty cổ phần Đầu tư xây dựng và Kinh doanh nước sạch (VIWACO) lấy nước trực tiếp từ Nhà máy nước Sông Đà, nhà máy này sử dụng nguồn nước mặt làm nguồn khai thác. Nguồn nước được đưa đến cung cấp cho các hộ dân trực tiếp qua đường ống và không có các trạm trung chuyển.

64 mẫu nước sinh hoạt tại các hộ dân thuộc 4 quận nội thành thuộc Thành phố Hà Nội đã được lấy để nghiên cứu. Các mẫu nước đều được lấy trực tiếp từ vòi nước tại mỗi hộ gia đình, nước được lấy qua đường ống dẫn từ các nhà máy nước hoặc các trạm đến các hộ gia đình không qua bể chứa. Áp dụng phương pháp phân tích đã xây dựng để tiến hành phân tích mẫu nước thực tế. Kết quả phân tích thu được nêu ở bảng 3.8 cho thấy tất cả các mẫu nước máy đều thấy có mặt các chất cơ clo mạch ngắn nhưng đều thấp hơn tiêu chuẩn cho phép của Bộ Y Tế Việt Nam (TCVN là $0,02 \pm 0,003$ mg/L). So sánh nồng độ các chất cơ clo mạch ngắn trong các mẫu nước lấy ở các phường trên cùng một quận cho thấy: Cùng trên địa bàn quận Hai Bà Trưng và cùng nguồn cung cấp nước là nhà máy nước Lương Yên, những mẫu nước lấy ở hai phường Bách Khoa và Thanh Nhàn có nồng độ các chất cơ clo mạch ngắn thấp hơn so với nồng độ các chất này trong các mẫu nước lấy ở các phường khác còn lại là phường Phạm Đình Hồ và phường Đồng Nhân.

Hai công ty cung cấp nước cho khu vực nội thành Hà Nội có sự khác biệt về nguồn nước dùng để khai thác, Công ty TNHH một thành viên nước sạch Hà Nội dùng nguồn nước ngầm, còn Công ty VIWACO dùng nguồn nước mặt. Do đặc điểm nước mặt thường có chứa các chất hữu cơ cao hơn nước ngầm nên khi dùng clo để diệt khuẩn thường dẫn đến hình thành các chất cơ clo, trong các chất cơ clo mạch ngắn như CH_2Cl_2 , CHCl_3 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4 tồn tại ở nồng độ cao. Công ty TNHH một thành viên nước sạch Hà Nội đều sử dụng các giếng khai thác nước trong địa bàn Hà Nội và khoảng cách cấp nước từ các nhà máy nước đến các hộ dân tương đối gần và thường có các trạm trung chuyển chứa nước trước khi cấp nước cho các hộ dân nên nồng độ các chất cơ clo mạch ngắn thấp.

Từ các kết quả xác định nồng độ các chất cơ clo mạch ngắn CH_2Cl_2 , CHCl_3 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4 trong nước sinh hoạt lấy ở các hộ dân thuộc nội thành Hà Nội, và so sánh với TCVN có rút ra một số nhận xét sau:

1. Các mẫu nước sinh hoạt lấy ở 4 quận thuộc nội thành Thành phố Hà Nội đều phát hiện thấy 4 hợp chất CH_2Cl_2 , CHCl_3 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4 . Tuy nhiên, nồng độ trung bình của chúng đều nhỏ hơn giá trị nồng độ tối đa cho phép theo TCVN (tiêu chuẩn của Bộ y tế Việt Nam) là CH_2Cl_2 : 0,02 mg/L; C_2HCl_3 : 0,03 mg/L; C_2Cl_4 : 0.02 mg/L và CHCl_3 : 0,02 mg/L.
2. Do có sự khác biệt về nguồn nước dùng để khai thác cấp cho các nhà máy cấp nước sinh hoạt nên nồng độ CH_2Cl_2 , CHCl_3 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4 trong các mẫu nước sinh hoạt cũng khác nhau.

KẾT LUẬN

Những kết quả thu được trong quá trình nghiên cứu cho phép rút ra một số kết luận sau:

1. Kỹ thuật không gian hơi kết hợp với GC/ECD đã được lựa chọn để xác định các chất cơ clo mạch ngắn dễ bay hơi trong nước sinh hoạt. Phương pháp tách chất bằng kỹ thuật không gian hơi đã sử dụng 10 mL nước sinh hoạt và 3g NaCl.
2. Độ thu hồi của phương pháp phân tích đối với các chất diclometan (CH_2Cl_2), clorofom (CHCl_3), tricloetylen (C_2HCl_3), tetracloetylen (C_2Cl_4) khi sử dụng kỹ thuật không gian hơi và điều kiện phân tích GC/ECD đã xác định là khá cao từ 85,9 đến 92,2%; giá trị LOD và LOQ của thiết bị trong khoảng từ $1,4 \cdot 10^{-9}$ đến $3 \cdot 10^{-9}$ mg/L và

từ $4,7.10^{-9}$ đến $9,9.10^{-9}$ mg/L; giá trị LOD_M và LOQ_M của phương pháp phân tích nằm trong khoảng từ $1,4.10^{-8}$ đến 3.10^{-8} mg/L và từ $4,7.10^{-8}$ đến $9,9.10^{-8}$ mg/L

3. Đã sử dụng kỹ thuật không gian hơi và GC/ECD để phân tích 64 mẫu nước sinh hoạt thuộc nội thành Hà Nội, kết quả cho thấy:
 - ❖ Các mẫu nước sinh hoạt lấy ở 4 quận thuộc nội thành Hà Nội đều phát hiện thấy 4 chất CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, C_2HCl_3 và C_2Cl_4 . Nồng độ của 4 chất này nằm trong khoảng từ 0,002 đến 0,018 mg/L, thấp hơn giá trị tối đa cho phép theo Tiêu chuẩn của Việt Nam.
 - ❖ Nước sinh hoạt sử dụng nguồn nước mặt làm nguồn khai thác có nồng độ 4 chất CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, C_2HCl_3 và C_2Cl_4 cao hơn so với nồng độ 4 chất này trong nước sinh hoạt sử dụng nước ngầm làm nguồn khai thác.

References

TIẾNG VIỆT

1. Dương Hồng Anh (2003), *Phân tích đánh giá một số chất ô nhiễm hữu cơ trong nước ngầm cung cấp cho các nhà máy nước tại khu vực Hà Nội và khả năng hình thành những sản phẩm phụ có độc tính cao trong nước máy do quá trình khử trùng bằng clo*, Luận án tiến sĩ Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội.
2. Nguyễn Xuân Cường (2005), *Nghiên cứu sử dụng phương pháp vi chiết pha lỏng kết hợp với sắc ký khí – detector cộng kết điện tử xác định hàm lượng tetrachloetylen trong môi trường nước*, Luận văn thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội.
3. Nguyễn Mai Dung (2008), *Nghiên cứu xác định hợp chất clo bay hơi trong không khí bằng phương pháp vi chiết pha rắn kim rỗng kết hợp với sắc ký khí (GC-ECD)*, Luận văn thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội.
4. Đặng Văn Đoàn (2009), *Xác định hàm lượng các hợp chất cơ clo dễ bay hơi trong nước của hệ thống sông thuộc khu vực nội thành Thành phố Hà Nội (Khảo sát sông Sét, sông Lừ, sông Kim Ngưu)*, Luận văn thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội.
5. Vũ Thị Quỳnh Hoa (2004), *Nghiên cứu xây dựng phương pháp xác định tetrachloetylen trong môi trường nước*, Luận văn thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội.
6. Nguyễn Đức Huệ (2005), *Các phương pháp phân tích hữu cơ*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
7. Nguyễn Đức Huệ (2006), *Độc học môi trường*, Giáo trình chuyên đề, ĐHQG Hà Nội.
8. Nguyễn Đức Huệ (2006), *Hoá học hữu cơ*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội.
9. Nguyễn Đức Huệ, Trần Mạnh Trí (2005), *Nghiên cứu phương pháp vi chiết pha lỏng trong không gian hơi kết hợp với sắc ký khí xác định một số ancol, ete, este trong nước*, Tạp chí phân tích Hoá, Lý và Sinh học Tập 10 (số 3).
10. Nguyễn Thị Minh Ngọc, *Tiếp xúc nghề nghiệp với dung môi hữu cơ trong không khí và một số biểu hiện độc hại thần kinh*, Luận văn thạc sĩ khoa học, Hà Nội, 2000.

11. Trịnh Xuân Lai (2004), *Xử lý nước cấp sinh hoạt và công nghiệp*, Nhà xuất bản xây dựng, Hà Nội.
12. Quy chuẩn Việt Nam QCVN 01: 2009/BYT, *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống*, CHXHCHVN.
13. Quy chuẩn Việt Nam QCVN 24: 2009/BYT, *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp*, CHXHCHVN.
14. Lê ngọc Thạch, *Sổ tay dung môi hữu cơ*, NXB Giáo Dục, 1999.
15. Trịnh Thị Thanh (2003), *Độc học môi trường và sức khoẻ con người*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
16. Tạ Thị Thảo (2006), *Bài giảng chuyên đề thống kê trong hoá phân tích*.
17. Trần Mạnh Trí (2010), *Nghiên cứu phát triển phương pháp vi chiết kết hợp với sắc kí khí phân tích hợp chất hữu cơ bay hơi*, Luận án tiến sỹ hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội.
18. Phạm Hùng Việt (2005), *Sắc kí khí cơ sở lý thuyết và khả năng ứng dụng*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.

TIẾNG ANH

19. Chunrong Jia, Stuart Batterman, Christopher Godwin, (2008), *VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 1: indoor and outdoor concentrations, variation and risk drivers*, Atmospheric Environment 42, pp 2083 – 2100.
20. Chunrong Jia, Stuart Batterman, Christopher Godwin, (2008), *VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 2: Factors affecting indoor and outdoor concentrations*, Atmospheric Environment 42, pp. 2101 – 2116.
21. D. P. De Schutter, D. Saison, F. Delvaux, G. Derdelinckx, J. Marie Rock, h. Neven, Freddy R. Delvaux, (2008), *Optimisation of worth volatile analysis by headspace solid phase microextraction in combination with gas chromatography and mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, 1179, pp. 75-80.
22. D. Saison, D. P. De Schutter, D. Saison, F. Delvaux, J. Marie Rock, h. Neven, Freddy R. Delvaux, (2008), *Optimisation of a complete method for the analysis of volatiles involved in the flavour stability of beer by solid phase microextraction in combination with gas chromatography and mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, 1190, pp. 342-349.
23. Dewulf, herman van Langenhove, (1997), *Chlorinated C₁ and C₂ Hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in marine waters: an overview on fate processes, sampling, analysis and measurements*, Wat. Res. Vol 31, No 8, pp. 1825 - 1838.
24. Environmental Protection Agency (2002), *Ground water and drinking water*.
25. Ervoine Eder, (1990), *Toxicology of C₁ - C₃ Chlorinated hydrocarbons, Chlorinated dioxins and related compounds*, part 2.
26. Hiroshi Ito, Takashi Sugiura, Hidenori Nagai, Atsushi Murase, Shuji Kodama, Yoshinori Inoue, Atsushi Yamamoto, Kazuichi Hayakawa, (2007), *Specific separation of polar analytes on a medium polar stationary phase by gas chromatography with carrier gas containing vaporous modifiers*, Chromatography, Vol 28, No1.

27. Hiroyuki Kataoka, (2005), *Recent advances in solid phase microextraction and related techniques for pharmaceutical and biomedical analysis*, School of Pharmacy, Shujitsu University, Nishigawara, Okayama 703-8516, pp. 65-84.
28. Jinxin Wang, pei Qin, Shucun Sun, (2007), *The flux of chloroform and tetrachloromethane along, an elevational gradient of a coastal salt marsh*, East China, Environmental Pollution 148, pp. 10-20.
29. Jo Dewulf, Tom Huybrechts, Herman van Langehove, (2006), *Developments in the analysis of volatile halogenated compounds*, Trends in Analytical Chemistry, Vol 25, No 4, pp. 300-309.
30. K. Sakai, D. Norback, Y. Mi, E. Shibata, M. Kamijima, T. Yamada, Y. Takeuchi, (2004), *A comparison of indoor air pollutants in Japan and Sweden: Fomaldehyde, Nitrogen dioxide, and chlorinatef volatile organic compounds*, Environment research, 94, pp 75-85.
31. Supleco, (2000), *Chromatography products for analysis and purification. Australia*, pp. 258-265.
32. Shimadzu, Analysis Guidebook - Environmental Analysis.
33. R. Keymeulen, A. Voutetaki, H. Van Langenhove, (1995), *Determination of volatile chlorinnated hydrocarbons in plant leaves by gas chromatography - mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, 699, pp. 223 - 229.
34. Rhew C. R., Miller R. B., Weiss F. R., (2008), *Chloroform, carbon tetrachloride and methyl chloroform fluxes in southern California ecosystems*, Atmospheric Environment, 42, pp. 7135-7140.
35. Roose P., Brinkman T. A. U., (1998), *Determination of volatile organic compounds in marine biota*, Journal of Chromatography, 799, pp. 233-248.
36. Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M. (1993), *Environmental Organic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, New York.
37. Smith M. J., (1981), *Chemical Engineering Kinetics*, 3th edition, University of California at Davis.
38. Vaclav janda, Petr Vasek, Jana Bizova, Zdenek belohlav, (2004), *Kinetic models volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron*, Chemosphere, 54, pp. 917-925.
39. Zadora S.M., Grochowalski A., (2008), *Using a membrane technique (SPM) for high fast food sample preparation in the determination of chlorinated persistent organic pollutants by a GC/ECD method*, Food Che., 111, pp. 230-235.
40. Zoccolillo L., Amendola L., Cafaro C., Insogna S. (2005), *Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by pure and trap with gas chromatography and mass spectrometric detection*, Journal of chromatography A, 1077, pp. 181-187.