

PHÂN TÍCH HÀM LƯỢNG FLORUA TRONG NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG

ANALYSIS OF FLUORIDE CONTENT IN INDUSTRIAL WASTEWATER BY THE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Nguyễn Thị Thu Phương^{1,*}, Nguyễn Thị Kim Thêu¹

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả xây dựng quy trình phân tích florua trong nước thải bằng phương pháp trắc quang sử dụng phức nhôm-xilen da cam, áp dụng quy trình này để phân tích hàm lượng florua trong mẫu nước thải khu công nghiệp. Nguyên tắc của phương pháp dựa trên sự giảm cường độ màu của phức màu Al(III) với xylenol da cam (XO) khi có mặt florua. Phương pháp này được áp dụng cho việc xác định hàm lượng florua dưới các điều kiện thích hợp (Tỉ lệ Al^{3+} và XO là 1 : 1, bước sóng 555nm, pH = 5,0, nền điện ly KNO_3 0,1M). Khoảng tuyến tính của phương pháp từ 0 - 3,0mg/l, LOD = 0,082mg/l, LOQ = 0,273mg/l, RSD% = 0,527% (n = 10). Phương pháp đã được ứng dụng để phân tích hàm lượng florua trong mẫu nước thải công nghiệp cho kết quả tốt.

Từ khóa: Nhôm, xilen da cam, florua, phương pháp trắc quang.

ABSTRACT

This article shows the results of the process of fluoride analysis in waste water by spectrophotometric method using the aluminum - xylenol orange complex, applying this process to analyze the fluoride content in the industrial wastewater samples. The rule of the method is based on a decrease of the color intensity of the complex of Al(III) with xylenol orange (XO) complex in the presence of fluoride. The method was applied to the determination of fluoride under the optimum conditions (Al^{3+} and XO ratio is 1 : 1 wavelength 555nm, pH = 5.0, KNO_3 0.1M). The linear range of method from 0 to 3.0mg/l, LOD = 0.082mg/l, LOQ = 0.273mg/l, RSD% = 0.527% (n = 10).

Key words: Aluminium, xylenol orange, fluoride, spectrophotometric method.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: thuphuongdhn@yahoo.com

Ngày nhận bài: 10/01/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 28/03/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2018

1. MỞ ĐẦU

Florua với hàm lượng cao trong nước thải ra môi trường có thể gây hại trực tiếp đến các loài thủy sinh và gây ô nhiễm nguồn nước. Đối với cơ thể con người florua cần thiết cho chống loãng xương và ngăn ngừa sâu răng, tuy nhiên nếu hàm lượng florua vượt quá ngưỡng cho phép sẽ làm cứng khớp, giảm cân, giòn xương, thiếu máu và suy nhược cơ thể... [1].

Có nhiều phương pháp phân tích florua khác nhau như phương pháp trắc quang, phương pháp điện thế sử dụng điện cực chọn lọc ion, phương pháp chuẩn độ complexon, sử dụng điện thoại thông minh (smartphone) [2-5] trong đó phương pháp trắc quang được sử dụng phổ biến do phương pháp có độ chính xác cao, thiết bị đơn giản, dễ thực hiện. Trong phương pháp trắc quang có nhiều thuốc thử đã được nghiên cứu để phân tích hàm lượng florua trong nước như thuốc thử zirconium-alizarin S, hợp chất xylenol da cam với Zr^{4+} , thuốc thử (sodium 2-parasulfophenylazo)-1,8-dihydroxy-3,6-naphthalene disulfonat (SPADNS), phức nhôm và thuốc nhuộm triphenylmetan (như chrome azurol B và malachite green), phức nhôm - resorcin [2,4,6,7]. Javad Zolgharnein và cộng sự [4] cũng đã đề xuất phương pháp trắc quang sử dụng thuốc thử nhôm - xilen da cam để phân tích florua trong một số mẫu nước khoáng ở Iran [8], tuy nhiên theo các tài liệu mà chúng tôi tra cứu được thì cho đến nay chưa có nghiên cứu nào xây dựng phương pháp trắc quang sử dụng thuốc thử nhôm - xilen da cam để phân tích florua trong đối tượng nước thải tại Việt Nam. Với mục tiêu đa dạng hóa thuốc thử phân tích florua trong nước thải ở Việt Nam, chúng tôi đã tiến hành xây dựng quy trình phân tích florua trong nước thải bằng phương pháp trắc quang sử dụng phức nhôm - xilen da cam.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

- Máy đo quang Spectro Thermo Scientific - Mỹ; Máy đo pH Han Na - Romani; Cân phân tích Sartorius - Đức; Tủ sấy Memmert - Đức; Bể điều nhiệt Memmert - Đức.

- Bộ lọc hút chân không; các dụng cụ thủy tinh dung tích khác nhau như cốc thủy tinh, bình định mức, bình tam giác, lọ thủy tinh, pipet; Bếp điện, nồi nhôm, mặt kính đồng hồ, giấy lọc.

- Dung dịch gốc florua (F) có nồng độ 1000ppm, XO $5.10^{-3}M$, Al^{3+} $5.10^{-3}M$, KNO_3 0,1M, HNO_3 0,1M, NaOH 0,1M.

2.2. Khảo sát bước sóng thích hợp

Khảo sát bước sóng hấp thụ cực đại của XO: Tiến hành đo quang ở bước sóng từ 300nm đến 600nm của dung dịch XO $10^{-5}M$, pH = 5,0, nền điện ly KNO_3 0,1M.

Khảo sát bước sóng hấp thụ cực đại của phức màu Al^{3+} -XO: Tiến hành đo quang ở bước sóng từ 300nm đến 600nm của dung dịch gồm Al^{3+} $10^{-5}M$, XO $10^{-5}M$, pH = 5,0, nền điện ly KNO_3 0,1M.

Khảo sát bước sóng hấp thụ cực đại của phức màu sau khi cho F tác dụng với phức màu Al^{3+} - XO: Tiến hành đo quang ở bước sóng từ 300nm đến 600nm của dung dịch gồm F 0,5mg/l, Al^{3+} $10^{-5}M$, XO $10^{-5}M$, pH = 5,0, nền điện ly KNO_3 0,1M.

2.3. Khảo sát các thông số thích hợp cho quá trình tạo màu Al^{3+} - XO

Quá trình khảo sát các thông số thích hợp (thời gian tạo màu, pH, tỉ lệ Al^{3+} - XO) cho quá trình tạo màu Al^{3+} - XO được thực hiện theo quy trình phân tích chung sau (quy trình 1): Hút $V_1\mu l$ Al^{3+} $5.10^{-3}M$, $V_2\mu l$ XO $5.10^{-3}M$, điều chỉnh pH bằng dung dịch HNO_3 0,1M và NaOH 0,1M tới khi pH thích hợp. Chuyển vào bình định mức 50ml sau đó định mức 50ml bằng KNO_3 0,1M. Tiến hành đo quang ở bước sóng 555nm ở thời gian nhất định.

2.4. Khảo sát các thông số thích hợp cho quá trình tạo màu Al^{3+} - XO khi có mặt F

Quá trình khảo sát các thông số thích hợp (thời gian tạo màu, pH, tỉ lệ giữa F và Al^{3+} - XO) cho quá trình tạo màu Al^{3+} - XO khi có mặt F được thực hiện theo quy trình phân tích chung sau (quy trình 2): Hút 1,25ml dung dịch gốc F 20 mg/l vào cốc 100ml, thêm $V_1\mu l$ Al^{3+} $5.10^{-3}M$, $V_2\mu l$ XO $5.10^{-3}M$, điều chỉnh pH bằng dung dịch HNO_3 0,1M và NaOH 0,1M tới khi pH thích hợp. Chuyển vào bình định mức 50 ml sau đó định mức 50ml bằng KNO_3 0,1M. Tiến hành đo quang ở bước sóng 555nm ở thời gian nhất định.

2.5. Khảo sát khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn

Tiến hành khảo sát sự phụ thuộc của mật độ quang vào nồng độ florua trong dung dịch trong khoảng từ 0 - 4mg/l theo quy trình 2 với các thông số thích hợp đã được khảo sát. Từ kết quả thu được xây dựng khoảng tuyến tính, sau đó xây dựng đường chuẩn trong khoảng tuyến tính thu được.

2.6. Xác định độ lặp lại, giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp

Tiến hành xác định độ lặp lại của phương pháp bằng cách đo lặp lại 10 lần dung dịch florua nồng độ 1mg/l theo quy trình 2 với các thông số thích hợp đã được khảo sát ở mục 2.4.

Tiến hành xác định LOD, LOQ bằng cách tiến hành làm thí nghiệm song song 10 lần trên mẫu trắng theo quy trình 2 (không cho florua) với các thông số thích hợp đã được khảo sát ở mục 2.4.

2.7. Khảo sát sự ảnh hưởng của một số ion tới phức màu Al^{3+} - XO khi có mặt F

Trong nước, ngoài florua còn có một số các ion khác như Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , CO_3^{2-} , Cl^- , vì vậy chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các ion này đến quá trình phân

tích florua trong nước bằng cách tiến hành theo quy trình 2 với các thông số thích hợp đã được khảo sát ở mục 2.4, trong đó dung dịch phân tích được bổ sung hàm lượng từng chất khảo sát ảnh hưởng với nồng độ tăng dần từ 0 - 1000ppm.

2.8. Phân tích hàm lượng F có trong mẫu nước thải công nghiệp theo phương pháp quang phổ hấp thụ của phức màu Al^{3+} và XO

Mẫu nước thải được lấy ngày 16/3/2017 tại hồ thải khu công nghiệp Tăng Loỏng, huyện Bảo Thắng, tỉnh Lào Cai. Mẫu nước sau khi lấy mẫu, bảo quản và xử lý mẫu theo TCVN 6663 - 3 : 2008; ISO 5667 - 3: 2003 bằng cách lọc sơ bộ, chuyển vào lọ PE, bảo quản đông lạnh trong thùng đá, đem về phòng thí nghiệm bảo quản tiếp trong tủ đông, mẫu đã bảo quản sử dụng trong vòng 1 tháng [9]. Trước khi thí nghiệm tiến hành giải đông, lọc mẫu qua màng lọc 0,45 μm bằng bộ lọc hút chân không, hút 5ml mẫu cho vào cốc 100ml, thêm vào 100 μl Al^{3+} $5.10^{-3}M$, 100 μl XO $5.10^{-3}M$, điều chỉnh pH của dung dịch bằng hai dung dịch HNO_3 0,1M và dung dịch NaOH 0,1M tới khi pH của dung dịch bằng 5,0, thêm 5ml axit ascorbic 10%, chuyển vào bình định mức 50ml, định mức 50 ml bằng KNO_3 0,1M. Tiến hành đo quang mẫu tại bước sóng 555nm với mẫu trắng tương ứng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát bước sóng thích hợp

Kết quả khảo sát bước sóng hấp thụ cực đại của XO thu được bước sóng hấp thụ cực đại của XO là 440nm. Tại bước sóng 555nm XO hầu như không bị hấp phụ ($A = 0,008$).

Kết quả khảo sát bước sóng hấp thụ cực đại của phức màu Al^{3+} - XO thu được bước sóng hấp thụ cực đại của Al^{3+} -XO là 555nm.

Kết quả khảo sát bước sóng hấp thụ cực đại của phức màu sau khi cho F tác dụng với phức màu Al^{3+} - XO thu được bước sóng hấp thụ cực đại là 555nm.

Như vậy, XO có bước sóng hấp thụ cực đại nhỏ hơn bước sóng hấp thụ cực đại của phức Al^{3+} - XO và phức khi cho F tác dụng với phức màu Al^{3+} - XO tương đối nhiều (115nm). Đồng thời phức Al^{3+} - XO có bước sóng hấp thụ cực đại trùng với bước sóng hấp thụ cực đại của phức màu khi cho F tác dụng với phức Al^{3+} - XO. Như vậy nghiên cứu quá trình F tác dụng với phức màu Al^{3+} - XO là nghiên cứu sự giảm màu của phức Al^{3+} -XO do phức này tác dụng với F. Điều này có thể được giải thích như sau:

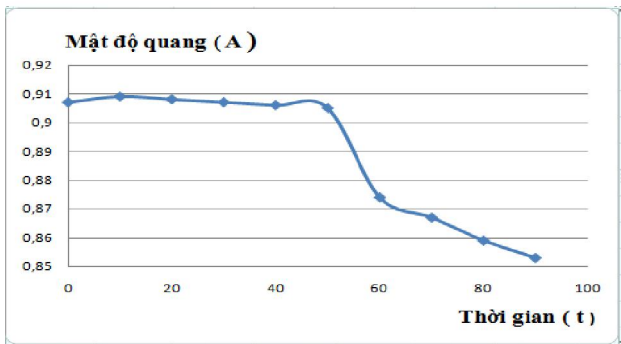
$Al^{3+} + XO \rightarrow$ phức Al^{3+} - XO (phản ứng tạo phức màu vàng cam)

Phức Al^{3+} - XO + 6F $^- \rightarrow$ AlF_6^{3-} + XO (phản ứng làm giảm màu của phức màu vàng cam)

Các nghiên cứu tiếp theo chúng tôi khảo sát quá trình xác định hàm lượng F bằng phức màu Al^{3+} - XO tại bước sóng 555nm.

3.2. Kết quả khảo sát các thông số thích hợp cho quá trình tạo màu Al³⁺ - XO

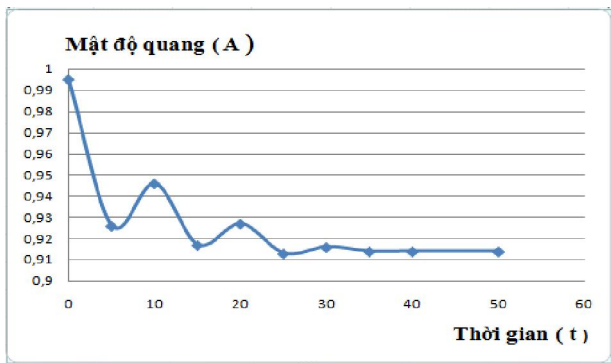
Kết quả khảo sát các thông số thích hợp cho quá trình tạo màu Al³⁺ - XO là: Tỷ lệ Al³⁺ và XO thích hợp là 1 : 1, pH thích hợp là 5 - 5,5, thời gian bền màu thích hợp là 0 - 50 phút (hình 1), nền điện ly là KNO₃ 0,1M.



Hình 1. Đồ thị biểu thị sự ảnh hưởng của thời gian đến mật độ quang của phức màu Al³⁺ - XO

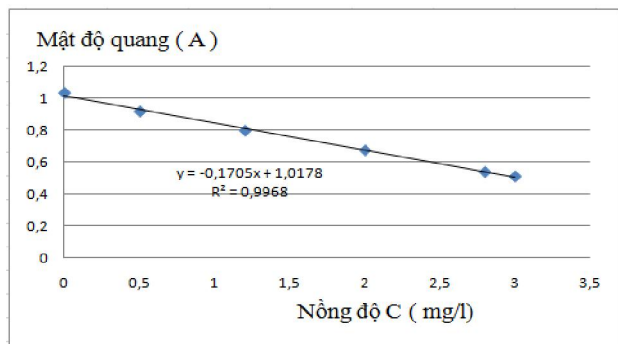
3.3. Khảo sát các thông số thích hợp cho quá trình tạo màu Al³⁺ - XO khi có mặt F⁻

Kết quả khảo sát thông số thích hợp cho quá trình F⁻ phản ứng với phức màu Al³⁺ - XO là: Lượng phức màu Al³⁺ - XO dư so với lượng F⁻, pH thích hợp là 5 - 5,5, thời gian F⁻ phản ứng với phức màu Al³⁺ - XO thích hợp là 35-50 phút sau khi tạo màu (hình 2), nền điện ly là KNO₃ 0,1M.



Hình 2. Đồ thị biểu thị sự ảnh hưởng của thời gian đến mật độ quang của phức màu Al³⁺ - XO khi có mặt F⁻

3.4. Kết quả xác định khoảng tuyến tính và xây dựng đường chuẩn



Hình 3. Đường chuẩn của F⁻

Khoảng tuyến tính thu được của phương pháp rộng từ 0 - 3mg/l. Tiến hành xây dựng đường chuẩn trong khoảng tuyến tính này thu được phương trình đường chuẩn có dạng $y = - 0,1705x + 1,0178$ với $R^2 = 0,9968$ (hình 3). Từ giá trị của R² cho thấy đường chuẩn thu được có độ tuyến tính cao, có thể sử dụng để phân tích florua trong mẫu thật.

3.5. Kết quả khảo sát độ lặp lại, LOD, LOQ

Kết quả khảo sát cho giá trị LOD = 0,082mg/l, LOQ = 0,273mg/l, RSD% = 0,527% (n = 10). Vậy phương pháp có độ lặp lại tốt, giới hạn định lượng, giới hạn phát hiện thấp.

3.6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của một số ion tới phức màu Al³⁺ - XO khi có mặt F⁻

Trong khoảng nồng độ của Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, CO₃²⁻, Cl⁻ được khảo sát, kết quả cho thấy sự ảnh hưởng của các ion này tới phức màu Al³⁺ - XO khi có mặt F⁻ là không đáng kể, riêng Fe³⁺ là gây ảnh hưởng đáng kể. Ngay khi nồng độ Fe³⁺ là 5ppm thì giá trị mật độ quang thu được đã giảm 53,91% so với khi không có Fe³⁺. Khi thí nghiệm cho thêm axit ascorbic 10% thì ảnh hưởng của sắt gần như đã bị loại trừ (mật độ quang giảm trong sai số cho phép 2,4%). Vì vậy, khi phân tích mẫu thật chúng tôi loại bỏ ảnh hưởng của sắt bằng axit ascorbic 10%.

3.7. Kết quả phân tích hàm lượng F⁻ có trong mẫu nước thải công nghiệp theo phương pháp phương pháp trắc quang sử dụng thuốc thử Al³⁺ và XO

Hàm lượng florua trong nước ban đầu là C₀ (mg/l) được tính toán theo công thức:

$$C_0 = \frac{V_{dm}}{V_{xd}} \times C$$

Trong đó:

C: nồng độ florua tính theo đường chuẩn (mg/l)

V_{dm}: thể tích dung dịch định mức (ml)

V_{xd}: thể tích dung dịch florua lấy để phân tích (ml)

Kết quả phân tích thu được hàm lượng florua trong các mẫu nước từ 3,92mg/l - 4,84mg/l. Theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT [9] hàm lượng florua trong các mẫu nước thải tại hồ thải cụm công nghiệp Tăng Loỏng, Lào Cai đều nằm trong tiêu chuẩn cho phép.

Tiến hành phân tích florua trong 3 mẫu trên theo phương pháp trắc quang sử dụng thuốc thử Alizarin Sunfonat - Ziconi để đối chứng, kết quả cho thấy sai số tương đối giữa hai phương pháp nhỏ (sai số tương đối cao nhất là 3,43%). Điều đó cho thấy phương pháp trắc quang sử dụng phức màu Al³⁺ - XO để xác định hàm lượng florua trong nước thải là đáng tin cậy, có độ chính xác cao.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu đã khảo sát được các điều kiện thích hợp để sử dụng phức màu Al(III) với xyleneol da cam (XO) phân tích florua trong nước bằng phương pháp trắc quang:

bước sóng hấp thụ cực đại là 555nm, tỉ lệ hỗn hợp Al^{3+} - XO thích hợp là 1:1, thời gian tạo màu thích hợp là 35 - 50 phút ở pH = 5,0 - 5,5, nền đệm KNO_3 0,1M. Phương pháp có độ lặp lại tốt, giới hạn định lượng, giới hạn phát hiện thấp (LOD = 0,082mg/l, LOQ = 0,273mg/l, RSD% = 0,527% (n = 10)). Phương pháp được ứng dụng để phân tích hàm lượng florua trong nước thải công nghiệp cho kết quả tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Đức Huệ, 2011. *Giáo trình độc học môi trường*. NXB Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [2]. Lương Thanh Thảo, 2014. *Nghiên cứu chế tạo thử nghiệm bộ phân tích nhanh Florua trong nước*. Luận văn thạc sĩ khoa học, Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [3]. M. B. Rajković and Ivana D. Novaković, 2007. *Determination of fluoride content in drinking water and tea infusions using fluoride ion selective electrode*. Journal of Agricultural Sciences Vol. 52, No 2, Pages 155-168.
- [4]. Javad Zolgharnein, Akram Shahrjerdi, Gholamhassan Azimi, and Jahanbakhsh Ghasemi, 2009. *Spectrophotometric determination of trace amounts of fluoride using an Al-xylene orange complex as a colored reagent*. The Japan society for analytical chemistry, Vol.25, 1249 - 1253.
- [5]. Saurabh Levin, Sunderrajan Krishnan, Samuel Rajkumar, Nischal Halery, Pradeep Balkunde, 2016. *Monitoring of fluoride in water samples using a smartphone*. Science of The Total Environment, Volumes 551–552, 101-107.
- [6]. Zaher Barghouthi, Sameer Amereih, 2012. *Spectrophotometric Determination of Fluoride in Groundwater Using Resorcin Blue Complexes*. American Journal of Analytical Chemistry, 3, 651-655.
- [7]. Zaher Barghouthi, Sameer Amereih, 2012. *Spectrophotometric determination of fluoride in drinking water using aluminium complexes of triphenylmethane dyes*. Water SA vol.38 n.4, 543-548.
- [8]. TCVN 6663 - 3 : 2008; ISO 5667 - 3: 2003; TCVN 6494-1:2011 (ISO 10304-1:2007); QCVN 40:2011/BTNMT, 64 TCN 116:1999.