



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

# KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

**Vietnam Journal of  
Science and Technology - MOST**

**B**

Tập 57 - Số 4 - Tháng 4 năm 2015

## HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Nguyễn Văn Hiệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam  
Nguyễn Việt Anh - Trường Đại học Xây dựng  
Bùi Chí Bửu - Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp Miền Nam  
Vũ Dũng - Hội Tâm lý học Việt Nam  
Trần Thọ Đạt - Trường Đại học Kinh tế Quốc dân  
Nguyễn Đình Đức - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội  
Vũ Minh Giang - Đại học Quốc gia Hà Nội  
Trương Nam Hải - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam  
Từ Quang Hiến - Trường Đại học Nông lâm Thái Nguyên  
Phạm Huy Khang - Trường Đại học Giao thông Vận tải  
Phạm Gia Khánh - Chủ tịch Hội Ghép tạng Việt Nam  
Hồ Đắc Lộc - Trường Đại học Kỹ thuật Công nghệ TP Hồ Chí Minh  
Nguyễn Thị Mỹ Lộc - Trường Đại học Giáo dục - Đại học Quốc gia Hà Nội  
Bành Tiến Long - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội  
Lê Quan Nghiệm - Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh  
Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội  
Nguyễn Thanh Phương - Trường Đại học Cần Thơ  
Nguyễn Thanh Thủy - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội  
Phạm Hùng Việt - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

## TỔNG BIÊN TẬP

Đặng Ngọc Bảo

## PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

Nguyễn Thị Hải Hằng  
Nguyễn Thị Hương Giang

## TRƯỞNG BAN BIÊN TẬP

Phạm Thị Minh Nguyệt

## TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ

Lương Ngọc Quang Hưng

## TRÌNH BÀY

Đinh Thị Luận

## EDITORIAL COUNCIL

Nguyen Van Hieu - Vietnam Academy of Science and Technology  
Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering  
Bui Chi Bui - Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam  
Vu Dung - Vietnam Association of Social Psychology  
Tran Tho Dat - National Economics University  
Nguyen Dinh Duc - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi  
Vu Minh Giang - Vietnam National University, Hanoi  
Truong Nam Hai - Vietnam Academy of Science and Technology  
Tu Quang Hien - Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry  
Pham Huy Khang - University of Transport and Communications  
Pham Gia Khanh - President of Vietnam Society of Organ Transplantation  
Ho Duc Loc - Ho Chi Minh City University of Technology  
Nguyen Thi My Loc - University of Education, Vietnam National University, Hanoi  
Banh Tien Long - Hanoi University of Science and Technology  
Le Quan Nghiem - University of Medicine and Pharmacy of Ho Chi Minh City  
Mai Trong Nhuan - Vietnam National University, Hanoi  
Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University  
Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi  
Pham Hung Viet - VNU University of Science

## EDITOR-IN-CHIEF

Dang Ngoc Bao

## DEPUTY EDITORS

Nguyen Thi Hai Hang  
Nguyen Thi Huong Giang

## HEAD OF EDITORIAL BOARD

Pham Thi Minh Nguyet

## HEAD OF ADMINISTRATION

Luong Ngoc Quang Hung

## ART DIRECTOR

Dinh Thi Luan

## TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội  
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794  
Email: khcnvn@most.gov.vn  
Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

## EDITORIAL OFFICE

113 Tran Duy Hung Str. - Cau Giay Dist. - Hanoi  
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794  
Email: khcnvn@most.gov.vn  
E-journal: b.vjst.vn

## GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 1153/GP-BTTTT ngày 26/7/2011  
Số 2528/GP-BTTTT ngày 26/12/2012

Giá: 18000<sup>d</sup>

## PUBLICATION LICENCE

No.1153/GP-BTTTT 26th July 2011  
No.2528/GP-BTTTT 26th December 2012

## LỜI NÓI ĐẦU



**T**heo định kỳ, cứ hai năm một lần, Hội nghị Analytica Việt Nam được tổ chức tại Trung tâm Hội chợ và Triển lãm Sài Gòn (SECC), thành phố Hồ Chí Minh cùng với Triển lãm Quốc tế về thiết bị khoa học analytica. Hội nghị Analytica Việt Nam là nơi gặp gỡ của cộng đồng khoa học phân tích trong và ngoài nước. Thành công của Hội nghị và các sự kiện liên quan được tổ chức trong các năm 2009, 2011 và 2013 đã cho thấy, mạng lưới Analytica toàn cầu không phải đơn thuần chỉ là một triển lãm mà còn là một sinh hoạt học thuật quan trọng của những người đang hoạt động trong lĩnh vực phân tích. Hội nghị quốc tế về khoa học phân tích lần thứ ba được tổ chức tại thành phố Hồ Chí Minh từ ngày 17-18.4.2013 đã thành công tốt đẹp với những cuộc trao đổi và thảo luận khoa học sôi nổi của hơn 300 khách tham dự đến từ nhiều

nước như Việt Nam, CHLB Đức, Thụy Điển, Ba Lan, Singapore, Thái Lan...

Nối tiếp thành công của những hội nghị lần trước, năm nay Hội nghị Analytica Việt Nam 2015 lần thứ tư thu hút đông đảo các nhà khoa học đến từ nhiều địa phương trên cả nước cũng như nhiều quốc gia trên thế giới. Tại Hội nghị này, các nhà khoa học hàng đầu của Việt Nam, CHLB Đức, Mỹ, Nhật Bản, Israel, Ba Lan, Italia, Cộng hòa Séc... sẽ trình bày những báo cáo khoa học về những hướng nghiên cứu mới nhất trong lĩnh vực phân tích. Nội dung Hội nghị tập trung vào 4 lĩnh vực sau:

- Những vấn đề cơ bản trong khoa học phân tích: Sắc ký và khối phổ
- Phân tích môi trường và cải thiện chất lượng môi trường
- Phân tích thực phẩm và an toàn thực phẩm
- Phân tích dược phẩm và chẩn đoán lâm sàng.

Nhằm quảng bá rộng rãi nội dung Hội nghị Analytica Việt Nam 2015 tới cộng đồng khoa học trong nước, chúng tôi xin trân trọng giới thiệu một số Tạp chí đặc biệt về Hội nghị. Số đặc biệt này do **Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam** - Cơ quan ngôn luận, lý luận của Bộ Khoa học và Công nghệ xuất bản, bao gồm những công trình khoa học có giá trị cao, đã được các chuyên gia có kinh nghiệm phản biện và được một hội đồng khoa học có uy tín tuyển chọn.

Thay mặt Ban tổ chức, tôi xin trân trọng cảm ơn các tác giả đã gửi bài đăng, cảm ơn Hội đồng biên tập và Tổng biên tập Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã có những đóng góp quý báu, góp phần vào thành công chung của Hội nghị Analytica Việt Nam 2015. Chúng tôi hy vọng rằng, số Tạp chí đặc biệt này sẽ cung cấp cho các bạn đọc những thông tin khoa học có giá trị.

Trân trọng

**GS.TSKH Đặng Vũ Minh**

Chủ tịch Liên hiệp các Hội Khoa học và Kỹ thuật Việt Nam (VUSTA)  
Chủ tịch Hội KHKT Phân tích Hóa, Lý, Sinh học Việt Nam (VASS)

# Nghiên cứu sự tạo phức giữa Y(III) với thuốc thử 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol bằng phương pháp hấp thụ phân tử

Hoàng Thị Trang<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Cần<sup>2</sup>, Nguyễn Đình Luyện<sup>1\*</sup>, Phạm Yên Khang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

<sup>2</sup>Trường Đại học Nông lâm, Đại học Huế

Ngày nhận bài 15.1.2015, ngày chuyển phản biện 15.1.2015, ngày nhận phản biện 26.2.2015, ngày chấp nhận đăng 31.3.2015

Sự tạo phức giữa Y(III) với 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol (3-Met-PAR) đã được nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử. Phức màu Y(III)-(3-Met-PAR) có thành phần 1:2 tạo thành ở khoảng pH thích hợp là 9,0÷11,0 và có bước sóng hấp thụ cực đại tại 495 nm, trong khi thuốc thử 3-Met-PAR hấp thụ ở 414 nm. Cơ chế tạo phức đã được nghiên cứu và các thông số tạo phức đã được xác định với  $\varepsilon = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ l.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\lg K_p = 5,9 \pm 0,2$  và  $\lg \beta = 22,2 \pm 0,3$ . Phức bền theo thời gian và tuân theo định luật Lambert - Beer trong một giới hạn khá rộng.

**Từ khóa:** định luật Lambert - Beer, phức chất, quang phổ hấp thụ phân tử, Yttri, 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol.

**Chỉ số phân loại 2.4**

## STUDY ON THE COMPLEXATION OF Y(III) WITH REAGENT 4-(3-METHYL-2-PYRIDYL-AZO) RESORCINOL BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

### Summary

The complexation of Y(III) with 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol (3-Met-PAR) has been investigated by spectrophotometric method. The Y(III)-(3-Met-PAR) colour complex, with the composition 1:2, is formed most favourably at pH = 9.0÷11.0 and has the absorption maximum wavelength at 495 nm whereas that of 3-Met-PAR is at 414 nm. The mechanism of complexation has been studied, the parameters of complexation have been found with molar absorption coefficient  $\varepsilon = (1.0 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ l.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\lg K_p = 5.9 \pm 0.2$  and  $\lg \beta = 22.2 \pm 0.3$ . It has been shown that the complex of Y(III)-(3-Met-PAR) is stable with time in accordance with the Lambert - Beer's law in a rather large limit interval.

**Keywords:** Lambert - Beer's law, complex, spectrophotometric, Yttri, 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol.

**Classification number 2.4**

## Mở đầu

Yttri là một trong những nguyên tố đất hiếm được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp, nông nghiệp, y học [6] và có khả năng tạo phức tốt với các phối tử vô cơ, hữu cơ [7]. Các nghiên cứu trước đã cung cấp kết quả nghiên cứu sự tạo phức giữa một số ion kim loại với 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol (3-Met-PAR) [1, 2, 3, 4, 5, 10]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiếp tục cung cấp kết quả nghiên cứu sự tạo phức giữa Y(III) với 3-Met-PAR bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử và thăm dò khả năng sử dụng phức tạo thành vào mục đích phân tích.

## Thực nghiệm

Dung dịch  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  được pha chế bằng cách hòa tan một lượng  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Hãng Merck, CHLB Đức) tương ứng trong dung dịch axit  $\text{HNO}_3$  đậm đặc (có độ sạch PA). Nồng độ Y(III) được xác định bằng phương pháp chuẩn độ dùng chất chuẩn DTPA (axit dietylen triamin pentaaxetic) với chỉ thị Arsenazo III trong môi trường đệm axetat ở pH thích hợp. Nồng độ Y(III) trong dung dịch có nồng độ bé (khi giải chiết pha hữu cơ) được xác định bằng phương pháp đo quang với thuốc thử 3-Met-PAR. Dung dịch 3-Met-PAR (khá bền theo thời gian, sử dụng trong 1 tháng) được pha chế bằng cách cân một lượng chính xác 3-Met-PAR trên cân phân tích, sau đó hòa tan

\* Tác giả chính: Tel: 0914145065, Email: luyensp@yahoo.com; Tel: 0979656970, Email: yenkhang1987@gmail.com

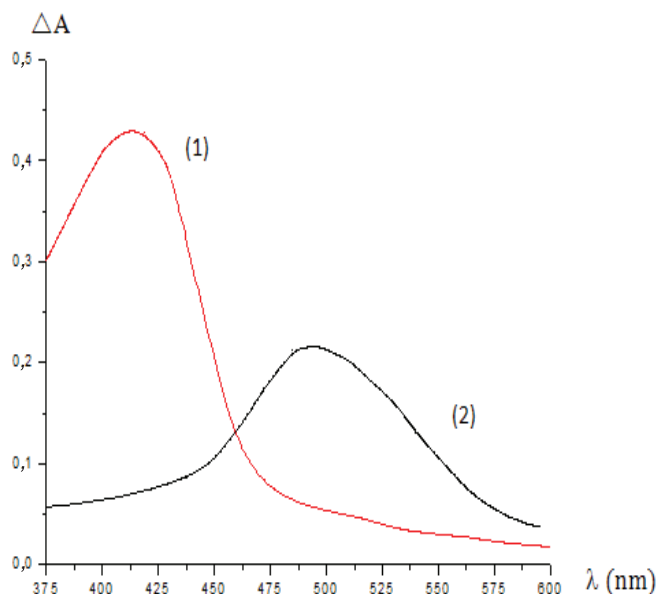
bằng nước cất và định mức đến vạch. Nồng độ ban đầu của 2 dung dịch này là  $1.10^{-3}M$ . Các dung dịch loãng hơn được pha chế từ dung dịch gốc. Các hoá chất được pha chế từ hoá chất tinh khiết phân tích của Hãng Merck. Độ pH của dung dịch được đo trên máy model pH5 (5-Martini Instrument, Rumani). Độ hấp thụ quang của dung dịch được đo trên máy UV Mini 1240 của Hãng Shimadzu (Nhật Bản).

Dung dịch phức Y(III)-(3-Met-PAR) cũng như dung dịch 3-Met-PAR được pha chế trong bình định mức 10 ml bằng cách lấy chính xác thể tích dung dịch các chất để được nồng độ cần pha; thêm nước cất 2 lần cho tới vạch và đo pH, dùng NaOH hoặc  $HNO_3$  để điều chỉnh pH cần thiết, chuyển dung dịch vào cuvet và đo độ hấp thụ quang.

## Kết quả và thảo luận

### Sự tạo phức trong hệ Y(III)-(3-Met-PAR)

Phổ hấp thụ của dung dịch thuốc thử 3-Met-PAR và dung dịch phức Y(III)-(3-Met-PAR) ở pH = 10,0 với  $C_{Y(III)} = 2.10^{-5}M$ ,  $C_{3-Met-PAR} = 4.10^{-5}M$  được thể hiện ở hình 1.

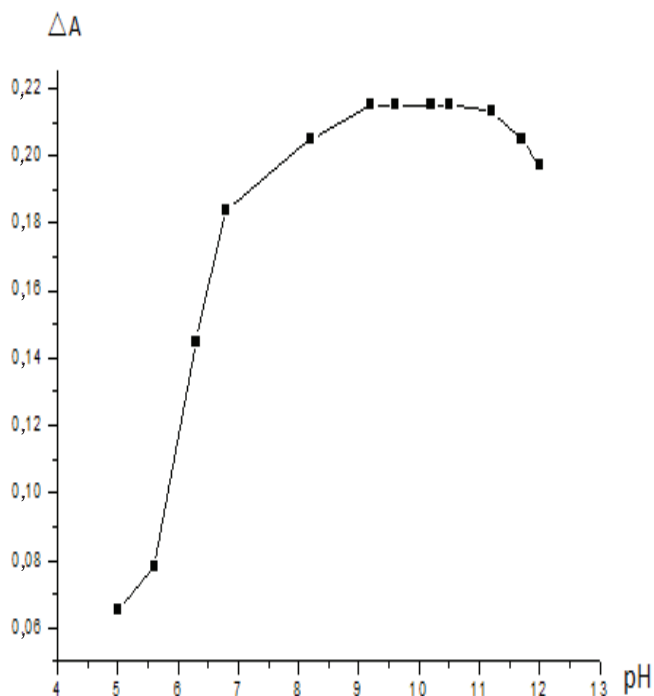


Hình 1: phổ hấp thụ electron của dung dịch 3-Met-PAR (1) và dung dịch phức Y(III)-(3-Met-PAR) (2)

Từ hình 1 cho thấy, dung dịch thuốc thử 3-Met-PAR có độ hấp thụ quang cực đại tại  $\lambda_{max} = 414$  nm, sự hấp thụ của phức giữa Y(III) với 3-Met-PAR chuyển về bước sóng dài hơn và có cực đại ở bước sóng  $\lambda_{max} = 495$  nm. Sự dịch chuyển bước sóng hấp thụ cực đại chứng tỏ đã có sự tạo phức đơn phối tử giữa Y(III) với 3-Met-PAR. Giá trị  $\lambda = 495$  nm được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

### Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của phức vào thời gian và pH

Kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của phức Y(III)-(3-Met-PAR) vào thời gian cho thấy, phức ổn định sau 10 phút pha chế và bền theo thời gian. Ảnh hưởng của pH đến độ hấp thụ quang của phức được thể hiện ở hình 2.

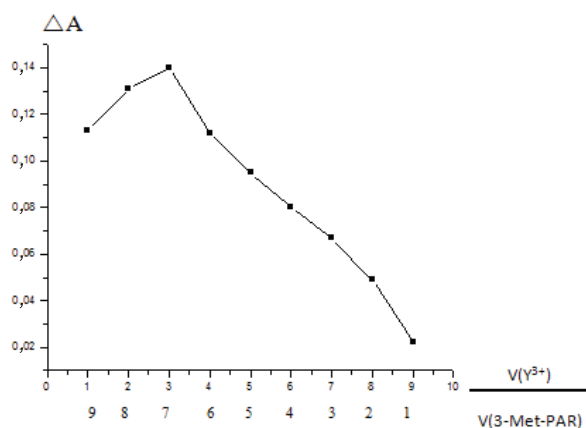


Hình 2: sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của phức vào pH

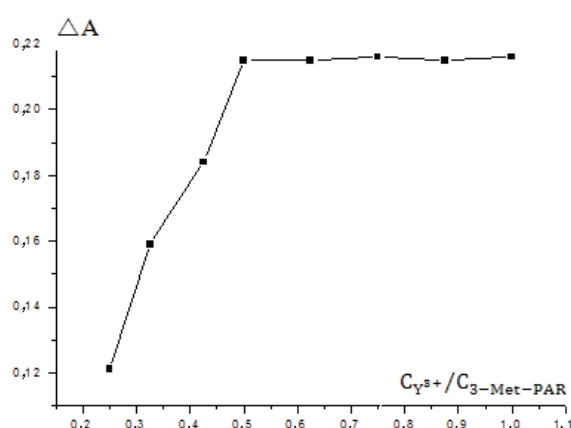
Kết quả ở hình 2 cho thấy, khoảng pH thích hợp của sự tạo phức là  $9,0 \pm 11,0$ . Khi pH < 9,0 và khi pH > 11,0 thì xảy ra sự proton hóa thuốc thử và sự tạo phức hydroxo kim loại, một cách tương ứng. Điều này dẫn đến độ hấp thụ quang của phức giảm đáng kể. Vì vậy, các thí nghiệm tiếp theo được thực hiện ở pH = 10,0 và đo sau 10 phút pha chế.

### Xác định thành phần phức Y(III)-(3-Met-PAR)

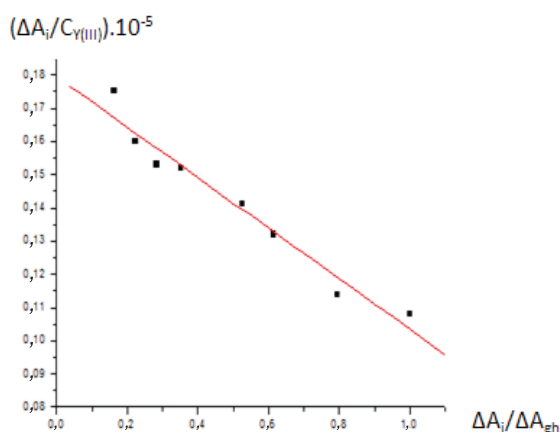
Kết quả xác định thành phần phức theo phương pháp hệ đồng phân tử gam và phương pháp tỷ số mol được thể hiện ở hình 3 và 4. Từ hình 3 và 4 cho thấy, phức tạo thành có tỷ lệ Y(III):(3-Met-PAR) = 1:2. Để biết phức tạo thành là đơn nhân hay đa nhân, chúng tôi dùng phương pháp Staric-Bacbanen [8], kết quả nhận được là  $m = 1$ ,  $n \approx 2$  (hình 5). Vậy phức chất tạo thành là đơn nhân, tương tự như thuốc thử PAR.



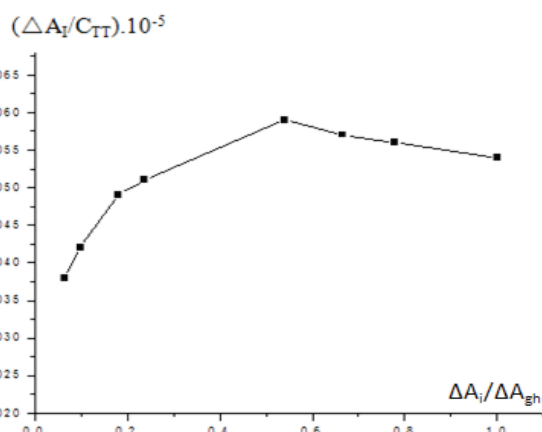
Hình 3: xác định thành phần phức theo phương pháp hệ đồng phân tử gam



Hình 4: xác định thành phần phức theo phương pháp tỷ số mol

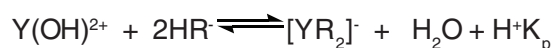


Hình 5: xác định thành phần phức theo phương pháp Staric-Bacbanen



### Nghiên cứu cơ chế tạo phức và xác định các trị số $\epsilon$ , $\beta$ , $K_p$

Phương pháp nghiên cứu cơ chế tạo phức trong hệ Y(III)-(3-Met-PAR) theo [8], kết quả cho thấy, ion kim loại đi vào phức dạng  $Y^{3+}$ , thuốc thử 3-Met-PAR đi vào phức dạng  $R^{2-}$ . Ở pH thích hợp, ion kim loại tồn tại chủ yếu dạng  $Y(OH)^{2+}$ , thuốc thử ở dạng  $HR^-$ , nên phương trình phản ứng tạo phức có thể viết:

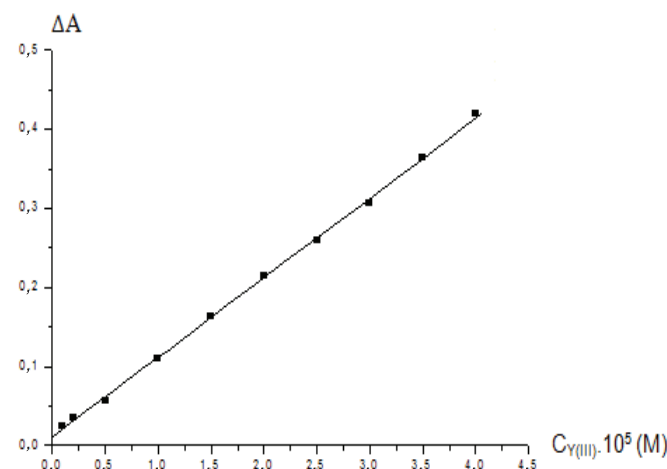


Hệ số hấp thụ phân tử gam của phức được xác định theo phương pháp Komar [8], thu được kết quả  $\epsilon = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ l.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $n = 5$ ). Giá trị  $K_p$  và hằng số bền của phức ( $\beta$ ) sau khi xử lý thống kê theo [9] thu được  $\lg K_p = 5,9 \pm 0,2$  và  $\lg \beta = 22,2 \pm 0,3$  ( $n = 5$ ).

### Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang vào nồng độ Y(III)

Kết quả nghiên cứu thể hiện ở hình 6 cho thấy, có quan hệ tuyến tính tốt giữa độ hấp thụ quang của

phức và nồng độ Y(III) với khoảng tuyến tính khá rộng  $(0,1 \div 4,0) \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Phương trình đường chuẩn có dạng  $\Delta A = 10056 C_{Y(III)} + 0,011$  ( $R = 0,9996$ ) với  $C_{Y(III)}$  là nồng độ mol/l của Y(III).



Hình 6: sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của phức  $[YR_2]^+$  vào nồng độ Y(III)

## Xác định Yttri bằng thuốc thử 3-Met-PAR khi nghiên cứu chiết bằng dung môi hữu cơ

Trong phương pháp chiết, hệ số phân bố D của

$$Yttri \text{ được tính theo công thức } D = \frac{C_{Y(h\ddot{u}u \text{ cơ})}}{C_{Y(v\ddot{o} \text{ cơ})}}$$

Kết quả tính hệ số phân bố theo 2 phương pháp khi khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit HX (axit axetic và các dẫn xuất clo của nó) đến hệ số D trong hệ  $Y^{3+} - X^-$  (TPPO 0,1M + HDEHP 0,1M) - Toluene được ghi ở bảng 1. Ở đây, sai số q được tính theo

$$\text{công thức } q = \left| \frac{D_{tt} - D_{dq}}{D_{dq}} \right| \cdot 100\%, \text{ trong đó } D_{tt} \text{ là hệ}$$

số phân bố xác định được khi  $C_{Y(v\ddot{o} \text{ cơ})}$  tính theo phương pháp chuẩn độ; còn  $C_{Y(h\ddot{u}u \text{ cơ})}$  tính theo công thức  $C_{Y(h\ddot{u}u \text{ cơ})} = C_{Y(ban \text{ đầu})} - C_{Y(v\ddot{o} \text{ cơ})}$ ;  $D_{dq}$  là hệ số phân bố khi  $C_{Y(v\ddot{o} \text{ cơ})}$  tính theo phương pháp chuẩn độ;  $C_{Y(h\ddot{u}u \text{ cơ})}$  được xác định bằng cách giải chiết 5 lần bằng  $HNO_3$  1M, tạo phức với 3-Met-PAR rồi đo quang để xác định nồng độ.

Bảng 1: ảnh hưởng của nồng độ HX đến hệ số D trong hệ  $Y^{3+} - X^-$  (TPPO 0,1M + HDEHP 0,1M) - Toluene

| TT           |            | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|--------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $C_{HX} (M)$ |            | 0,25  | 0,50  | 0,75  | 1,00  | 1,25  | 1,5   | 2,00  |
| $CCl_3COOH$  | $D_{(tt)}$ | 2,426 | 2,194 | 1,970 | 1,860 | 1,574 | 1,199 | 0,902 |
|              | $D_{(dq)}$ | 2,434 | 2,179 | 1,957 | 1,852 | 1,560 | 1,188 | 0,889 |
|              | q%         | 0,33  | 0,68  | 0,66  | 0,43  | 0,89  | 0,92  | 1,44  |
| $CHCl_2COOH$ | $D_{(tt)}$ | 1,401 | 0,167 | 0,892 | 0,792 | 0,512 | 0,427 | 0,376 |
|              | $D_{(dq)}$ | 1,389 | 0,165 | 0,901 | 0,789 | 0,515 | 0,425 | 0,374 |
|              | q%         | 0,86  | 1,2   | 1     | 0,38  | 0,59  | 0,47  | 0,53  |
| $CH_2ClCOOH$ | $D_{(tt)}$ | 1,257 | 1,063 | 0,807 | 0,613 | 0,451 | 0,392 | 0,367 |
|              | $D_{(dq)}$ | 1,247 | 1,057 | 0,804 | 0,610 | 0,449 | 0,389 | 0,368 |
|              | q%         | 0,80  | 0,56  | 0,37  | 0,49  | 0,44  | 0,77  | 0,27  |
| $CH_3COOH$   | $D_{(tt)}$ | 1,126 | 1,002 | 0,723 | 0,643 | 0,504 | 0,398 | 0,312 |
|              | $D_{(dq)}$ | 1,129 | 0,997 | 0,716 | 0,645 | 0,501 | 0,393 | 0,309 |
|              | q%         | 0,27  | 0,50  | 0,97  | 0,31  | 0,60  | 1,26  | 0,96  |

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, hệ số phân bố D tính theo 2 phương pháp không khác nhau đáng kể ( $q < 1,5\%$ ), nghĩa là phương pháp đo quang ứng dụng phức tạo thành giữa Y(III) với 3-Met-PAR được chấp nhận. Đặc biệt, khi pha hữu cơ có nồng độ Yttri rất bé, phương pháp đo quang đã khẳng định được tính ưu việt, thuận lợi và nhanh chóng.

## Kết luận

Có sự tạo phức giữa Y(III) với 3-Met-PAR, trong các điều kiện thích hợp, thành phần phức, cơ chế tạo phức, kết quả tính  $lgK_p$ ,  $lg\beta$ ,  $\varepsilon$  đã được nghiên cứu và xác định. Đã áp dụng kết quả nghiên cứu để xác định hàm lượng Yttri khi nghiên cứu chiết bằng dung môi hữu cơ cho kết quả tốt.

## Tài liệu tham khảo

- [1] Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Minh Đạo, Nguyễn Hữu Hiền (2010), "Nghiên cứu sự tạo phức của Fe(III) với 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp trắc quang", *Tạp chí Khoa học - Đại học Huế*, **59**, tr.81-86.
- [2] Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Đức Vượng, Phimpavong Kanit (2013), "Nghiên cứu sự tạo phức của Zn(II) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp trắc quang", *Tạp chí Khoa học - Đại học Huế*, **81(2)**, tr.85-91.
- [3] Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Hữu Hiền, Nguyễn Thị Thủy Giang (2013), "Nghiên cứu sự tạo phức của Co(II) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp trắc quang", *Tạp chí Khoa học và Giáo dục - Trường Đại học Sư phạm Huế*, **26(2)**, tr.51-56.
- [4] Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Đức Vượng, Trần Kim Ngân (2013), "Nghiên cứu sự tạo phức giữa Ni(II) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp trắc quang", *Tạp chí Hóa học*, **51(6ABC)**, tr.455-458.
- [5] Nguyễn Đình Luyện, Phạm Yên Khang, Trương Thị Huệ Anh (2014), "Nghiên cứu sự tạo phức giữa La(III) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo) rezocxin bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử", *Tạp chí Khoa học - Đại học Huế*, **97(9)**, tr.125-133.
- [6] Đặng Vũ Minh (1992), *Tình hình nghiên cứu công nghệ và ứng dụng đất hiếm*, Viện Khoa học Việt Nam, Trung tâm Thông tin Tư liệu.
- [7] Hoàng Nhâm (2007), *Hóa học các nguyên tố chuyển tiếp*, Tập 3, Nhà xuất bản Giáo dục.
- [8] Hồ Viết Quý (1999), *Các phương pháp phân tích quang học trong hoá học*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [9] Hồ Viết Quý (2010), *Cơ sở hoá học phân tích hiện đại*, Tập 4, Nhà xuất bản Đại học Sư phạm.
- [10] Nguyễn Đức Vượng, Nguyễn Đình Luyện, Trương Minh Hiếu (2012), "Nghiên cứu sự tạo phức của Cu(II) với thuốc thử 4-(3-metyl-2-pyridylazo)rezocxin bằng phương pháp trắc quang", *Tạp chí Hóa học*, **50(3)**, tr.340-342.

# Phân tích hàm lượng PCBs trong dầu biến thế bằng hai phương pháp thử nhanh và sắc ký khí khối phổ

Phạm Thị Chung, Vi Thị Mai Lan, Nguyễn Thúy Ngọc,

Dương Hồng Anh\*, Phạm Hùng Việt\*

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 10.1.2015, ngày chuyển phản biện 15.1.2015, ngày nhận phản biện 24.2.2015, ngày chấp nhận đăng 27.2.2015

Nghiên cứu đã phân tích PCBs trong mẫu dầu biến thế sử dụng hai phương pháp là phương pháp phân tích nhanh sử dụng điện cực chọn lọc ion và phương pháp phân tích sắc ký khí kết nối đầu dò khối phổ (GC-MS). Kết quả cho thấy, nếu đo bằng phương pháp phân tích nhanh, 61 trong tổng số 152 mẫu dầu biến thế có nồng độ tổng PCBs (Aroclor 1260) lớn hơn 50 ppm. Các mẫu này cùng với 14 mẫu khác cho kết quả phân tích nhanh nhỏ hơn 5 ppm được định lượng lại PCBs bằng phương pháp sắc ký khí. Để phục vụ việc đánh giá hàm lượng PCBs với ngưỡng giới hạn chất thải nguy hại của PCBs là 5 ppm, phương pháp phân tích nhanh tỏ ra là giải pháp chi phí thấp, tiết kiệm thời gian và có độ tin cậy khi cho kết quả ở khoảng nồng độ PCBs dưới 5 ppm và trên 200 ppm. Nếu kết quả của phương pháp phân tích nhanh trong khoảng 5-200 ppm, sau khi sàng lọc mẫu cần được định lượng lại bằng phương pháp sắc ký khí.

**Từ khóa:** dầu biến thế, PCBs, phương pháp phân tích sàng lọc, phương pháp sắc ký khí.

**Chỉ số phân loại 2.4**

## DETERMINATION OF PCBs IN TRANSFORMER OIL BY USING TWO METHODS - QUICK TEST AND GAS CHROMATOGRAPHY WITH MASS SPECTROMETRY DETECTOR (GC-MS)

### Summary

In this study, PCBs in transformer oil samples have been analysed by using two methods which are the quick test performed with ion selective electrode and the gas chromatography with mass spectrometry detector (GC-MS). As results of quick test method, there are 61 oil samples in the total of 152 transformer oil samples have reached PCBs concentration (Aroclor 1260) over 50 ppm. These samples and adding to 14 other oil samples, having results of quick test method lower than 5ppm, have been analysed for PCBs by GC-MS method. At the threshold limit of PCBs in oil of 5 mg/kg, the study results have shown that the quick test method spends low expenses, saves time and has high reliability and precision data in two ranges of PCB concentration: under 5 ppm and upper 200 ppm (with  $R^2 \approx 0.95$ ). However, PCB concentration in the range from 5 to 200 ppm could be detected by using GC-MS method after screening by the ion selective electrode method.

**Keywords:** gas chromatography, PCBs, screening method, transformer oil.

**Classification number 2.4**

### Mở đầu

Polyclo biphenyl (PCBs) đã từng được sử dụng rộng rãi làm chất phụ gia trong các chất làm nguội, vật liệu cách nhiệt và chất bôi trơn trong các thiết bị điện như máy biến thế và tụ điện, trong các chất lỏng thủy lực, chất hoá dẻo và sơn phủ bề mặt. Theo Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POP) có hiệu lực vào ngày 17.5.2004, PCBs là một trong 12 hóa chất/nhóm hóa chất POP có tiềm năng gây hại cho sức khỏe con người và môi trường, là mục tiêu phải loại bỏ theo cam kết của Công ước. Việt Nam ký Công ước Stockholm vào ngày 23.5.2001, phê chuẩn ngày 22.7.2002, và ban hành kế hoạch hành động quốc gia (NIP)

\*Tác giả chính: Tel: 0912380373, E-mail: hoanggianga0@gmail.com; Tel: 0913572589, E-mail: phamhungviet@hus.edu.vn

vào ngày 10.8.2006 [1]. Kế hoạch này đã đưa ra 15 lĩnh vực hành động ưu tiên tại Việt Nam nhằm đáp ứng nghĩa vụ của mình khi tham gia Công ước Stockholm. Quản lý PCBs là hành động ưu tiên số 5 (khắc phục hậu quả các khu vực bị nhiễm PCBs) và số 6 (loại bỏ PCBs trong sử dụng công nghiệp, đặc biệt là trong các thiết bị điện). Chương trình hành động quốc gia cũng đưa ra lộ trình loại bỏ việc sử dụng các thiết bị chứa PCBs vào năm 2020 và xử lý an toàn chúng trước năm 2028 [2].

Việt Nam không sản xuất PCBs nhưng đã nhập khẩu khoảng 27000 đến 30000 tấn các loại dầu có PCBs từ cuối những năm 1940 đến năm 1985 từ các nước như Liên Xô cũ, Trung Quốc, Rumani và Úc [3]. Một lượng đáng kể các chất PCBs vẫn còn tồn tại ở Việt Nam, chủ yếu trong các loại dầu được sử dụng trong máy biến thế điện và tụ điện, một phần đã đi vào môi trường đất, trầm tích xung quanh [4, 5].

Nghiên cứu này sẽ đưa ra mối tương quan kết quả của hai phương pháp: phân tích nhanh và phân tích sắc ký ở các khoảng nồng độ khác nhau, từ đó đưa ra khoảng nồng độ nên áp dụng cả hai phương pháp phân tích cho kết quả phù hợp với mục tiêu quản lý PCBs tại Việt Nam so với Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại [6], trong đó ngưỡng nồng độ PCBs trong dầu được quy định là 5 ppm.

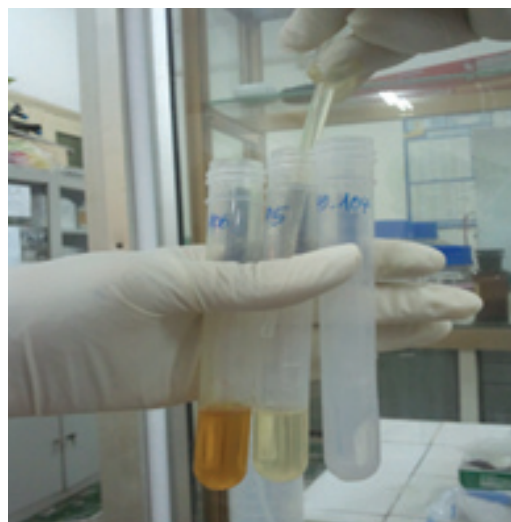
## Thực nghiệm

### Thu thập và bảo quản mẫu

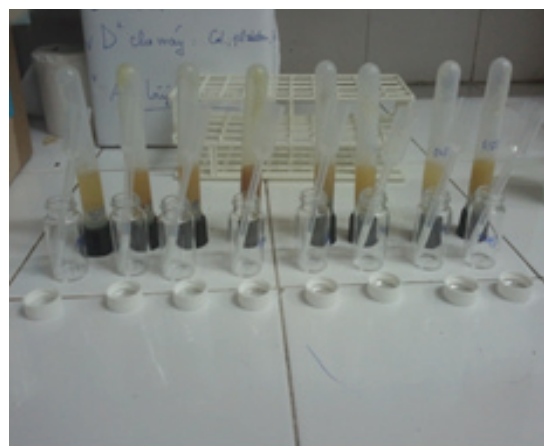
152 mẫu dầu biến thế được thu thập tại một số máy biến thế, các kho điện lực tại một số tỉnh, thành phố ở cả 3 miền Bắc, Trung và Nam bao gồm: Hà Nội, Ninh Bình, Thái Bình, Hà Tĩnh, thành phố Hồ Chí Minh. Mẫu được chứa trong các lọ thủy tinh cỡ 200 ml, có dán nhãn code của từng vùng, mẫu được đóng gói cẩn thận bằng túi nilon để tránh đổ vỡ và được bảo quản trong điều kiện nhiệt độ phòng.

### Phương pháp xác định tổng clo bằng điện cực chọn lọc ion

Ban đầu, các mẫu dầu biến thế sẽ được sàng lọc bằng phương pháp thử nhanh - Phương pháp



Hình 1: mẫu được hút vào ống phản ứng



Hình 2: mẫu đã xử lý và để lắng

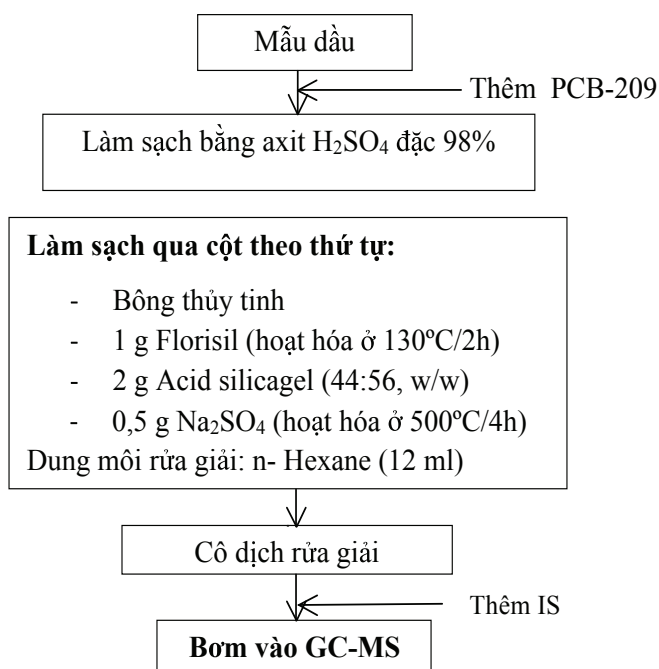
xác định tổng clo bằng điện cực chọn lọc ion. Cơ chế của phản ứng xảy ra trong quá trình phân tích nhanh PCBs đó là chuyển hóa các nguyên tử clo của PCBs thành clorua. Ion clorua được chiết vào dung dịch nước và đo tín hiệu điện hóa bằng điện cực chọn lọc với ion clo của Hãng Thermo Scientific (Mỹ). Các dung dịch chiết, rửa, chuẩn, ống phản ứng được đi kèm theo thiết bị L2000DX [7].

Quy trình phân tích nhanh cụ thể như sau: hút một lượng chính xác 5 ml dầu vào ống phản ứng, trong ống phản ứng chứa một ampul được chia làm 2 phần: ampul phía dưới và ampul phía trên. Bẻ gãy lần lượt 2 phần ampul và lắc đều lần lượt trong vòng 10 giây. Sau đó lắc từng đợt khoảng 1 phút. Khi phá vỡ ampul dưới thì Natri kim loại sẽ phản ứng PCBs trong dầu với sự có mặt của naphthalene và dung dịch Diglyme để chuyển hóa clo hữu cơ về clo vô cơ.

Thêm 5 ml dịch chiết (pha nước) vào ống phản ứng và lắc mạnh trong 20 giây. Lật để ống ngược lại trong vòng 2 phút. Quá trình này sẽ giúp tách hoàn toàn hai pha dầu và nước. Pha nước sẽ được chiết vào lọ thủy tinh 20 ml. Mẫu sẽ được đo trên thiết bị L2000DX. Hàm lượng clorua đo được sẽ được chuyển sang tổng PCBs theo hệ số quy đổi Aroclor 1260. Khoảng đo của thiết bị L2000DX từ 0 đến 5000 ppm [7].

### Phương pháp sắc ký khí

Quá trình chuẩn bị mẫu đối với phân tích sắc ký được thực hiện theo sơ đồ hình 3.



Hình 3: các bước xử lý mẫu cho phân tích sắc ký

Dịch chiết sau đó được bơm trên thiết bị sắc ký khí khối phổ (GCMS-QP2010, Shimadzu, Nhận Bản) sử dụng cột tách BPX5 (60 m, 0,25 mm×0,25 µm, SGE, Úc) với chương trình nhiệt độ tăng từ 110°C tới 200°C với tốc độ tăng 10°C/phút, sau đó tăng 30°C/phút lên 270°C và tăng tiếp 5°C/phút lên 320°C, giữ trong 10 phút. Nhiệt độ cổng bơm mẫu là 280°C và nhiệt độ của detector là 280°C, thể tích bơm mẫu là 2 µl. Khí mang là khí Heli. Sử dụng chuẩn PCB Mix1 bao gồm 6 cấu tử đơn là PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180 với nồng độ 10 ng/µl của Hãng Dr. Ehrenstorfer, Đức để lập đường

chuẩn. Nồng độ trong mẫu dầu được định lượng theo phương pháp nội chuẩn sử dụng chrysen-d12 làm chất nội chuẩn. Chất PCB-209, 100 ng/µl Dr. Ehrenstorfer, Đức làm chất đồng hành. Giới hạn phát hiện đối với PCBs trong mẫu dầu của phương pháp phân tích sắc ký là 0,42 ppm.

### QA/QC

Trước khi tiến hành đo mẫu trên máy L2000DX, kiểm tra điện cực bằng cách nhúng điện cực vào dung dịch rửa (Rinse), điện cực phải đạt 140 mV trong 1 phút. Sau đó, điện cực sẽ được đặt vào dung dịch chuẩn (CAL). Dung dịch chuẩn là một dung dịch 50 ppm clorua. Giá trị điện thế cho phép trong khoảng 58-68 mV, quá trình chuẩn sẽ được thực hiện sau 20 lần phân tích hoặc 15 phút. Với những mẫu cho kết quả trên 50 ppm, tiến hành chuẩn lại điện cực bằng cách nhúng điện cực vào dung dịch rửa để kiểm tra. Giới hạn phát hiện của phương pháp đo nhanh 0-5000 ppm. Để kiểm tra độ lặp lại của phương pháp phân tích nhanh, chúng tôi tiến hành phân tích 4 mẫu dầu (đại diện cho kết quả PCBs ở các cỡ nồng độ khác nhau, từ vài ppm tới vài nghìn ppm), mỗi mẫu làm lặp 5 lần. Sau khi để lắng 2 phút, mẫu sẽ được đo trên máy L2000DX. Kết quả phân tích của 4 mẫu đều cho độ lặp lại khá tốt, độ sai khác giữa các lần đo từ 4-6% (bảng 1).

Bảng 1: kết quả kiểm tra độ lặp lại ở một số mẫu bằng phương pháp đo nhanh

| Ký hiệu mẫu | Kết quả phân tích nhanh (ppm) |      | RSD (%) | Ký hiệu mẫu | Kết quả phân tích nhanh (ppm) |      | RSD (%) |
|-------------|-------------------------------|------|---------|-------------|-------------------------------|------|---------|
| 27404       | Lần 1                         | 4471 | 4,5     | 15770       | Lần 1                         | 166  | 3,9     |
|             | Lần 2                         | 4474 |         |             | Lần 2                         | 179  |         |
|             | Lần 3                         | 4974 |         |             | Lần 3                         | 182  |         |
|             | Lần 4                         | 4718 |         |             | Lần 4                         | 181  |         |
|             | Lần 5                         | 4726 |         |             | Lần 5                         | 183  |         |
| 1416        | Lần 1                         | 42,3 | 6,05    | 14141       | Lần 1                         | 2,8  | 5,8     |
|             | Lần 2                         | 43,4 |         |             | Lần 2                         | 3,17 |         |
|             | Lần 3                         | 46,6 |         |             | Lần 3                         | 3,25 |         |
|             | Lần 4                         | 47,7 |         |             | Lần 4                         | 3,2  |         |
|             | Lần 5                         | 48,7 |         |             | Lần 5                         | 3,16 |         |

Ghi chú: RSD - Độ lệch chuẩn tương đối

Phân tích sắc ký: các thông số đánh giá phương pháp phân tích PCBs trong dầu biến thể bằng phương pháp sắc ký được trình bày trong bảng 2. Kết quả cho thấy, phương pháp có độ lặp lại tốt cả về thời gian lưu và nồng độ, hiệu suất thu hồi tốt trong khoảng từ 85-110%.

Bảng 2: kết quả đánh giá phương pháp phân tích

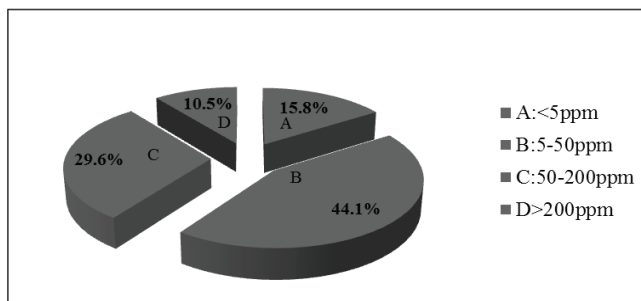
|                         | PCB-28           | PCB-52           | PCB-101         | PCB-153          | PCB-138          | PCB-180          | PCB-209          |
|-------------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Thời gian lưu (s) (n=3) | 19,6±0,2         | 21,1±0,2         | 25,2±0,2        | 29,6±0,2         | 31,3±0,2         | 34,6±0,2         | 44,9±0,2         |
| Đường chuẩn hồi quy     | $y=0,0724e-003x$ | $y=5,1932e-003x$ | $y=4,6323-003x$ | $y=3,8066e-003x$ | $y=3,3204e-003x$ | $y=2,3226e-003x$ | $y=2,7395e-003x$ |
| R <sup>2</sup>          | 0,9991           | 0,9991           | 0,9983          | 0,9989           | 0,9989           | 0,9983           | 0,9993           |
| RSD (%) (n=3)           | 7,793            | 10,410           | 10,915          | 11,666           | 10,967           | 16,403           | 44,512           |

Trong quá trình phân tích, cứ 1 mẻ 10 mẫu đều có 1 mẫu trắng và 1 mẫu thu hồi đã thêm chuẩn 6 cấu tử PCBs hoặc 1 mẫu dầu đã biết trước nồng độ. Hiệu suất thu hồi cần đạt trong khoảng 80-120%. Ngoài ra, trong mỗi mẫu để được kiểm tra hiệu suất của quá trình xử lý mẫu, chất đồng hành PCB-209 được thêm vào từ ban đầu quá trình xử lý và cần đạt hiệu suất thu hồi trong khoảng 80-120%.

## Kết quả và thảo luận

### Kết quả sàng lọc bằng phương pháp đo nhanh sử dụng điện cực chọn lọc ion

Hàm lượng tổng PCBs (quy theo Aroclor 1260) của 152 mẫu có giá trị trong khoảng 1,63 ppm đến 4976 ppm, trong đó 24 mẫu có nồng độ tổng PCBs dưới 5 ppm; 67 mẫu có nồng độ tổng PCBs trong khoảng 5-50 ppm; 45 mẫu có nồng độ tổng PCBs trong khoảng 50-200 ppm; 16 mẫu có nồng độ tổng PCBs trên 200 ppm. Thành phần phần trăm của 152 mẫu trong các khoảng nồng độ được biểu diễn trong hình 4.



Hình 4: sự phân bố các khoảng nồng độ PCBs trong mẫu dầu đo bằng phương pháp phân tích nhanh (tổng số mẫu: 152)

### Kết quả phân tích sắc ký khí

Với các mẫu có nồng độ tổng PCBs theo đo nhanh trên 50 ppm, chúng tôi tiến hành xử lý và phân tích lại bằng phương pháp sắc ký để xác định chính xác nồng độ tổng PCBs có trong mẫu. Nếu kết quả đo nhanh trên 500 ppm, mẫu sẽ được pha loãng trước khi xử lý mẫu cho phân tích sắc ký. Kết quả phân tích sắc ký được chia thành các khoảng nồng độ khác nhau, cụ thể được thể hiện trong bảng 3.

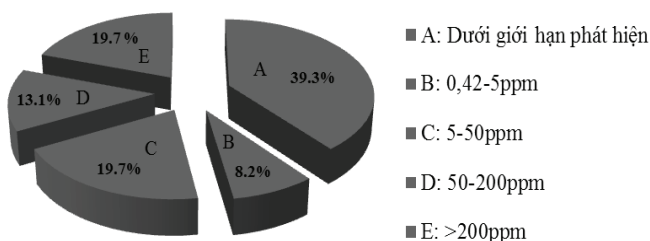
Bảng 3: tổng hợp kết quả phân tích PCBs trong các mẫu dầu bằng phương pháp sắc ký

| Kết quả khoảng nồng độ xác định bằng phương pháp sắc ký (ppm) | Tổng số mẫu | Số mẫu chia theo khoảng nồng độ xác định bằng phương pháp phân tích nhanh |                    |                 |
|---------------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------|
|                                                               |             | 50-100 ppm (n=31)                                                         | 100-200 ppm (n=14) | >200 ppm (n=16) |
| nd                                                            | 24          | 19                                                                        | 4                  | 1               |
| <5                                                            | 5           | 3                                                                         | 2                  | 0               |
| 5-50                                                          | 12          | 8                                                                         | 4                  | 0               |
| 50-100                                                        | 6           | 1                                                                         | 3                  | 2               |
| 100-200                                                       | 2           | 0                                                                         | 1                  | 1               |
| >200                                                          | 12          | 0                                                                         | 0                  | 12              |

Nd: dưới giới hạn phát hiện của phương pháp GC (< 0,42 mg/kg)

Trong số 61 mẫu có nồng độ tổng PCBs trên 50 ppm đo theo phương pháp phân tích nhanh nêu trên, khi được phân tích chính xác bằng GC/MS có 32/61 mẫu cho tổng PCBs trên 5 ppm (ngưỡng PCBs là 5 mg/kg - 5 ppm) trong dầu - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại của Bộ Tài nguyên và Môi trường (Bộ TNMT) [4], chiếm trên 50%.

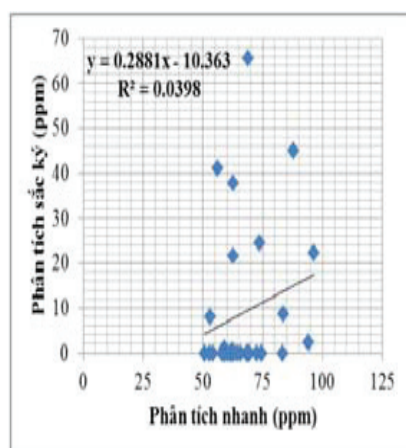
Ở khoảng nồng độ phân tích nhanh 50-100 ppm, giá trị PCBs kiểm tra lại bằng GC hơn 50% (19/31 mẫu) không phát hiện thấy PCBs, 10% (3/31 mẫu) có PCBs nhỏ hơn 5 ppm, 26% (8/31 mẫu) có PCBs trong khoảng 5-50 ppm và chỉ có 1 mẫu đúng với khoảng nồng độ 50-100 ppm (chiếm 3%). Tương tự như vậy, ở nhóm mẫu phân tích nhanh với nồng độ 100-200 ppm chỉ có 1 mẫu, chiếm 7% số mẫu có kết quả GC đúng trong khoảng đó. Với khoảng nồng độ phân tích nhanh > 200 ppm thì 75% (12/16 mẫu) phân tích GC cho kết quả cùng khoảng. Tuy nhiên, cũng có một số mẫu có hàm kết quả đo nhanh > 200 ppm nhưng kết quả phân tích sắc ký lại thấp hơn rất nhiều hoặc không phát hiện thấy.



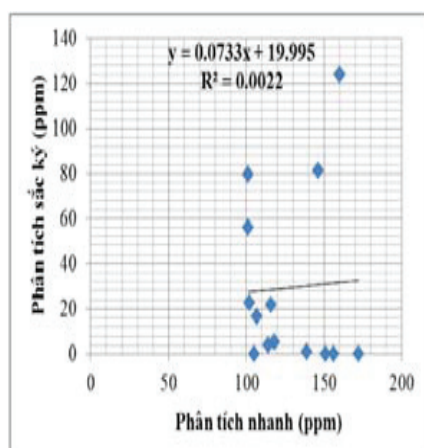
Hình 5: sự phân bố các khoảng nồng độ PCBs trong mẫu dầu khi phân tích lại 61 mẫu (có kết quả PCBs > 50 ppm theo đo nhanh) bằng phương pháp sắc ký

### Mối tương quan giữa kết quả phân tích nhanh và phân tích sắc ký

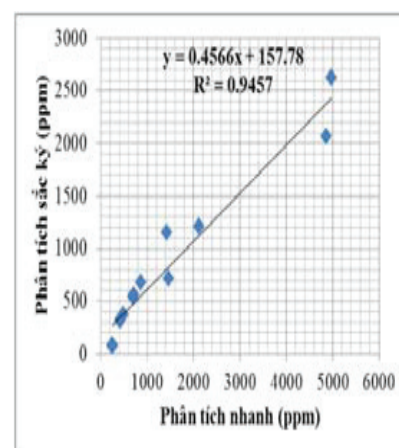
Từ các kết quả phân tích của 2 phương pháp phân tích nhanh bằng điện cực chọn lọc ion để sàng lọc và phân tích chính xác lại bằng GC, chúng tôi biểu diễn mối tương quan kết quả của 2 phương pháp phân tích ở 3 khoảng nồng độ PCBs của phân tích nhanh: 50-100 ppm, 100-200 ppm, trên 200 ppm như sau:



a. 50-100 ppm (n=31)



b. 100-200 ppm (n=14)



c. > 200 ppm (n=16)

Hình 6: mối liên quan giữa kết quả phân tích nhanh và phân tích sắc ký ở các khoảng nồng độ phân tích nhanh

Hình 6 biểu diễn mối tương quan kết quả phân tích PCBs bằng hai phương pháp ở 3 khoảng nồng độ đo nhanh là 50-100 ppm, 100-200 ppm và > 200 ppm. Chỉ có được mối tương quan giữa kết quả phân tích nhanh và phân tích sắc ký ở nồng độ trên 200 ppm (Aroclor 1260) với  $R^2 = 0,95$ . Ở nồng độ trên 200 ppm, hai biến này tỷ lệ tuyến tính thuận,

nồng độ PCBs trong mẫu dầu phân tích nhanh càng lớn thì kết quả phân tích sắc ký càng cao. Không có mối tương quan ở các khoảng nồng độ đo nhanh 50-100 ppm và 100-200 ppm với  $R^2 = 0,04$  và  $R^2 = 0,002$  tương ứng. Kết quả sàng lọc bằng phương pháp đo nhanh ở hai khoảng nồng độ này chưa dự báo được xu hướng về kết quả phân tích lại bằng phương pháp sắc ký.

Ngoài ra, 14 mẫu có nồng độ đo nhanh < 5 ppm được phân tích lại bằng phương pháp sắc ký cho thấy tất cả các mẫu phân tích đều cho kết quả sai số dương, cả 14 mẫu đều cho kết quả nhỏ hơn mức giới hạn phát hiện của phương pháp (0,42 ppm).

Như vậy, kết quả phân tích nhanh đối với hai khoảng nồng độ nhỏ hơn 5 ppm và trên 200 ppm sẽ cho kết quả tốt, độ tin cậy cao. Còn đối với khoảng nồng độ còn lại từ 5-200 ppm, nên định lượng chính xác lại bằng phương pháp sắc ký.

### Kết luận

Nghiên cứu đã thực hiện phân tích PCBs trong mẫu dầu biến áp với 152 mẫu đo bằng phương pháp đo nhanh sử dụng điện cực chọn lọc ion clo và 75 mẫu trong số 152 mẫu được phân tích lại bằng phương pháp sắc ký. Phương pháp sắc ký cho kết quả tổng PCBs luôn nhỏ hơn phương pháp đo nhanh. Với ngưỡng giá trị cho phép của PCBs

trong mẫu dầu là 5 mg/kg thì phương pháp sàng lọc nhanh bằng điện cực chọn lọc ion sẽ giúp tiết kiệm được chi phí, thời gian phân tích, đặc biệt với kết quả phân tích nhanh ở 2 khoảng nồng độ: dưới 5 ppm và trên 200 ppm cho kết quả chính xác, độ tin cậy cao. Tuy nhiên, với khoảng nồng độ còn lại 5-200 ppm sau khi sàng lọc nhanh bằng điện cực chọn lọc ion nên được định lượng lại bằng phương pháp sắc ký vì sự chênh lệch kết quả khá lớn của hai phương pháp ở khoảng nồng độ này.

### **Lời cảm ơn**

*Nghiên cứu được thực hiện dưới sự giúp đỡ của Tập đoàn Điện lực Việt Nam (EVN) và sự hỗ trợ một phần kinh phí từ đề tài TN13-39 của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Các tác giả chân thành cảm ơn sự giúp đỡ của các cán bộ trong nhóm phân tích hữu cơ thuộc Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững trong quá trình thực nghiệm đề tài này.*

### **Tài liệu tham khảo**

[1] Bộ TNMT (2006), *Kế hoạch hành động quốc gia thực hiện Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó*

*phân hủy.*

[2] Nguyễn Anh Tuấn (2009), *Giới thiệu nội dung Dự án WB/GEF*, Tổng cục Môi trường.

[3] Sinh N.N, Thuy L.T.B, Kinh N.K, Thang L.B (1999), "The persistent organic pollutants and their management in Vietnam", *Proceedings of the Regional Workshop on the Management of Persistent Organic Pollutant, POPs*, United Nations Environment Programme, Hanoi, Vietnam, pp.385-406.

[4] Hoai P.M, Ngoc N.T, Minh N.H, Berg M, Viet P.H, Alder A.C, Giger W (2010), "Recent levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment of the sewage system in Hanoi, Vietnam", *Environmental Pollution*, **158**, pp.913-920.

[5] Toan V.D, Thao V.D, Walder J, Schmutz H.R, Ha C.T (2007), "Level and distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soils from Hanoi, Vietnam", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **78**, pp.211-216.

[6] QCVN 07:2009/BTNMT: Quy chuẩn Kỹ thuật quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại.

[7] Dexil - Hướng dẫn sử dụng thiết bị L2000DX (2007).

# Đánh giá một số chỉ tiêu tách lọc của màng Polyamid BW30 sau khi trùng hợp ghép quang hóa bề mặt

Ngô Hồng Ánh Thu, Đỗ Đình Khải, Trần Thị Dung\*

Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 26.1.2015, ngày chuyển phản biện 26.1.2015, ngày nhận phản biện 30.3.2015, ngày chấp nhận đăng 1.4.2015

Màng lọc composit polyamid BW30 được biến tính bề mặt bằng phương pháp trùng hợp ghép quang hóa nhằm nâng cao tính năng tách lọc làm sạch nước. Hiệu năng tách của màng biến tính được xác định qua khả năng tách loại thuốc nhuộm hoạt tính (RR 261) trong nước, với các thông số độ lưu giữ và lưu lượng lọc cũng như độ giảm năng suất lọc theo thời gian trong quá trình lọc. Các kết quả thực nghiệm cho thấy, tính năng tách lọc của màng BW30 biến tính bằng trùng hợp ghép với axit acrylic (AA), andehit maleic (MAH) và poly(etylen)glycol (PEG) có thể được nâng lên với sự tăng năng suất lọc, trong khi độ lưu giữ được duy trì tương đương với màng không biến tính. Màng biến tính cũng có khả năng chống tắc tốt hơn với mức độ duy trì năng suất lọc cao hơn và hệ số tắc màng bất thuận nghịch thấp hơn so với màng ban đầu. Ngoài ra, màng biến tính có độ bền hóa học tốt, với tính năng tách lọc ổn định trong các môi trường lọc axit và bazơ.

**Từ khóa:** màng composit polyamid, tính năng tách lọc, trùng hợp ghép bề mặt.

**Chỉ số phân loại 2.4**

## Giới thiệu

Màng lọc được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như tách nước ngọt từ nước mặn, sản xuất nước sạch và siêu sạch, xử lý nước ô nhiễm, lọc trong và lọc vô trùng dịch tiêm truyền, lọc cô đặc sữa, cô đặc dịch quả, lọc tách enzym và protein..., đặc biệt là trong việc làm sạch nước bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ và kim loại nặng [1, 2]. Một trong các chất gây ô nhiễm nước khó xử lý triệt để là lượng tồn dư của thuốc nhuộm tan trong nước thải dệt nhuộm. Trong các quá trình tách màng, quá trình màng thẩm thấu ngược (RO) được chứng minh là thích hợp và có hiệu quả hơn so với các phương pháp khác trong xử lý nước thải dệt nhuộm. Màng lọc thẩm thấu ngược compositpolyamid lớp mỏng (TFC-RO) có một số ưu điểm vượt trội do năng suất lọc cao, độ lưu giữ tốt, ít bị vi khuẩn tác động và làm việc ổn định trong khoảng pH khá rộng [3, 4]. Tuy nhiên, giống như các quá trình lọc màng khác, quá trình lọc dùng màng TFC-RO cũng thường xảy ra hiện tượng tắc màng (fouling) do các tiểu phân bị lưu giữ tích lũy trên bề mặt màng, làm cho năng suất lọc của màng suy giảm theo thời gian, giảm hiệu quả và tăng chi phí cho quá trình màng [3, 4, 5, 6, 7]. Để khắc phục hiện tượng tắc màng, việc nghiên cứu biến tính bề mặt vật liệu màng lọc là một giải pháp

đang rất được quan tâm; trong đó, trùng hợp ghép bề mặt là một trong những phương pháp hữu ích, do phản ứng trùng hợp ghép được thực hiện trong điều kiện êm dịu, có thể tiến hành ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển, không gây ảnh hưởng đến lớp vật liệu màng nền và quá trình trùng hợp ghép có thể dễ dàng được kết nối với công đoạn sau cùng của quá trình chế tạo màng [8]. Cho đến nay, đã có nhiều công trình nghiên cứu trùng hợp ghép biến tính bề mặt màng dùng cho siêu lọc (UF) [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15], tuy nhiên các kết quả nghiên cứu về trùng hợp ghép biến tính bề mặt màng dùng cho lọc nano và thẩm thấu ngược vẫn còn rất ít [16]. Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu biến tính bề mặt màng lọc thẩm thấu ngược composit polyamid BW30 bằng phương pháp trùng hợp ghép quang hóa, nhằm đánh giá khả năng nâng cao tính năng lọc làm sạch nước của màng bằng phương pháp này. Ảnh hưởng của quá trình trùng hợp ghép biến tính bề mặt được đánh giá thông qua tính năng lọc tách thuốc nhuộm tan trong nước cũng như khả năng chống tắc nghẽn của màng trong quá trình lọc.

## Thực nghiệm

### Hóa chất

Màng lọc thẩm thấu ngược composit polyamid

\*Tác giả chính: Tel: 0982407466; Email: ttdung@vnu.edu.vn

DETERMINATION OF SEPARATION  
CHARACTERISTICS OF BW30  
POLYAMIDE MEMBRANE MODIFIED  
BY PHOTOCHEMICAL GRAFTING  
POLYMERIZATION

Summary

**Thin film composite (TFC) polyamide BW30 membrane has been modified by surface photochemical grafting polymerization to enhance membrane separation property for water purification. The separation performance of modified membrane has been determined through the possibility for removal of reactive red (RR 261) dye in water in terms of the retention and its flux as well as the flux decline during filtration of dye solution. The experimental results have indicated that the separation properties of modified BW30 membrane grafted with acrylic acid (AA), maleic anhydride (MAH) and poly(ethylene)glycol (PEG) could be improved with the enhancement of membrane flux, while the retention is almost maintained as compared to that of unmodified one. The modified membrane also has a better antifouling property with the higher performance maintained during filtration and the lower irreversible fouling factor as compared to that of the original membrane. In addition, the modified membrane could have a good chemical resistant property with the stable separation performance in both acidic and base filtration mediums.**

***Keywords:* composite polyamid membrane, separation property, surface grafting polymerization.**

***Classification number* 2.4**

BW30 (Filmtec, Mỹ) được dùng để nghiên cứu trùng hợp ghép quang hóa biến tính bề mặt. Màng gồm ba lớp vật liệu: lớp nền (polyeste), lớp đỡ (polysulfon) và lớp bề mặt (polyamid). Các dung dịch monome được sử dụng để trùng hợp ghép bề mặt gồm: axit acrylic (AA) (98,5%, Trung Quốc), anhydrit maleic (MAH) (99,0%, Wako, Nhật Bản) và poly(etylen)glycol (PEG) (99,0%, Wako, Nhật Bản) pha trong dung môi nước. Thuốc nhuộm hoạt tính Reactive Red 261 (RR 261) (99,0%, Trung Quốc)

được dùng để pha dung dịch thuốc nhuộm.

***Trùng hợp ghép quang hóa bề mặt màng***

Quá trình trùng hợp ghép quang hóa bề mặt màng polyme dưới bức xạ UV có thể xảy ra theo cơ chế trùng hợp gốc tự do [17], trong đó, bức xạ UV đóng vai trò khơi mào cho quá trình trùng hợp: khi được kích thích bởi bức xạ UV, sự đứt tách nhóm nhạy sáng và/hoặc nguyên tử H trên bề mặt vật liệu polyme sẽ tạo thành các gốc tự do, tại đó sẽ xảy ra sự kết hợp với các gốc tự do của chất dùng để trùng hợp cũng được tạo bởi sự đứt tách nguyên tử H trong phân tử của chất. Nếu monome trùng hợp là chất hữu cơ không no thì dưới tác động của bức xạ UV, liên kết đôi sẽ được mở ra và monome sẽ được trùng hợp ghép vào vị trí của các gốc tự do trên bề mặt màng. Trong nghiên cứu này, quá trình trùng hợp ghép quang hóa bề mặt màng polyamid được thực hiện bằng phương pháp ngâm chìm màng trong môi trường monome lỏng dưới bức xạ UV. Bề mặt màng trước hết được kích thích bởi bức xạ UV (đèn tử ngoại công suất 60 W, bước sóng 300 nm, khoảng cách từ nguồn đến bề mặt màng 20 cm) trong thời gian 90 giây, sau đó đưa màng vào dung dịch monome có nồng độ xác định và tiến hành trùng hợp ghép dưới bức xạ UV trong khoảng thời gian xác định. Màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt được lấy ra, rửa sạch và ngâm trong nước cất cho đến khi sử dụng.

***Đánh giá tính năng của màng***

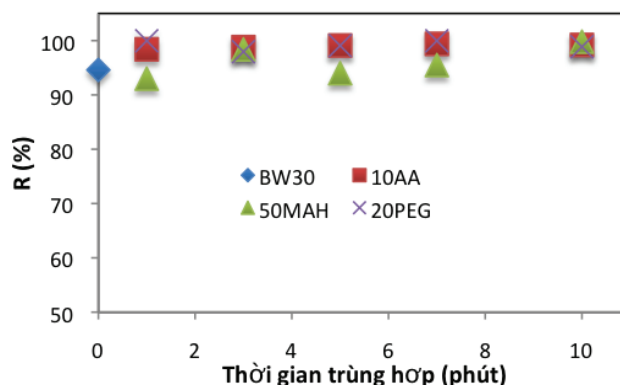
Tính năng lọc tách của màng được đánh giá qua khả năng tách loại thuốc nhuộm hoạt tính tan trong nước (RR 261). Độ lưu giữ (R, %) của màng được xác định bằng công thức  $R = \{[(C_0 - C)/C_0] \cdot 100\}$ , với  $C_0$  và  $C$  là nồng độ thuốc nhuộm trong các dung dịch trước và sau khi lọc qua màng. Năng suất lọc trung bình ( $J$ , l/m<sup>2</sup>.h.bar) của màng được xác định bởi công thức  $J = [V/(A \cdot t \cdot P)]$ , với  $V$  là thể tích dịch lọc thu được trong thời gian  $t$  và dung dịch được lọc qua màng có diện tích bề mặt  $A$  ở áp suất  $P$ . Tỷ số  $J/J_0$  được dùng để đánh giá sự thay đổi năng suất lọc của màng, với  $J_0$  và  $J$  là năng suất lọc trung bình của màng trước và sau khi trùng hợp ghép bề mặt. Màng có tỷ số  $J/J_0$  càng lớn thì năng suất lọc trung bình của màng sau khi trùng hợp ghép được nâng lên càng nhiều so với màng ban đầu. Thí nghiệm lọc tách qua màng được thực hiện trên thiết bị thử màng phòng thí nghiệm (Osmonic). Nồng độ thuốc nhuộm trong dung dịch được xác định bằng phương pháp

trắc quang (Spectro 2000RS, Trung Quốc) tại bước sóng hấp thụ cực đại 540 nm. Khả năng chống tắc nghẽn (antifouling) của màng được đánh giá thông qua mức độ duy trì năng suất lọc ( $J_t$ , %) theo thời gian lọc và hệ số fouling bất thuận nghịch (FRw, %) của màng. Giá trị FRw được xác định bởi công thức  $FRw = \{[(Jw_0 - Jw)/Jw_0] \cdot 100\}$ , với  $Jw_0$  và  $Jw$  ( $l/m^2 \cdot h \cdot bar$ ) là lưu lượng nước tinh khiết qua màng trước và sau khi dùng màng để lọc dung dịch phẩm nhuộm. Màng có giá trị  $J_t$  càng cao và hệ số FRw càng thấp thì khả năng chống fouling của màng càng tốt. Khả năng chịu pH của màng được đánh giá bằng cách ngâm màng trong các dung dịch có pH khác nhau trong khoảng 1 h, sau đó lấy màng ra rửa sạch bằng nước cất và xác định tính năng lọc tách của màng. Đặc tính bề mặt màng được đánh giá qua ảnh chụp hiển vi lực nguyên tử (AFM, PicoScan 2500, Aligent, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) và phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt (FTIR-ATR, Perkin Elmer GX6000, góc quét  $45^\circ$ , độ phân giải  $4 \text{ cm}^{-1}$ , thực hiện tại Phòng thí nghiệm hóa vật liệu, Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên).

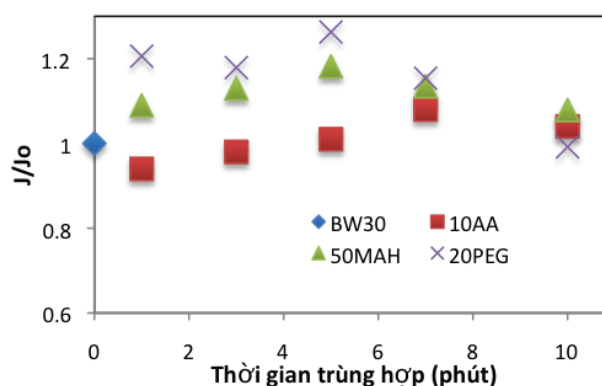
## Kết quả và thảo luận

### Lọc tách thuốc nhuộm hoạt tính tan trong nước

Các loại thuốc nhuộm tan trong nước thường rất khó tách loại triệt để bằng các phương pháp xử lý hóa học và hóa lý thông thường, đặc biệt là thuốc nhuộm azo. Đây là loại thuốc nhuộm được sử dụng khá phổ biến hiện nay nhưng rất độc hại, nếu tồn dư trong nước sẽ gây ô nhiễm và ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Bên cạnh đó, do loại thuốc nhuộm này có chứa nhóm ( $-N=N-$ ) khi thải vào môi trường có khả năng tạo thành các amin thơm được xem là tác nhân gây ung thư. Bằng phương pháp lọc màng, có thể loại bỏ được hoàn toàn thuốc nhuộm tồn dư trong nước thải dệt nhuộm, đặc biệt, nước sau khi xử lý qua màng có thể tái sử dụng lại cho quy trình sản xuất. Trong nghiên cứu này, dung dịch thuốc nhuộm azo RR 261 được sử dụng để đánh giá tính năng lọc của màng trước và sau khi trùng hợp ghép bề mặt. Bề mặt màng BW30 được trùng hợp ghép với các monome khác nhau, gồm axit acrylic, anhydrit maleic và poly(ethylene)glycol. Kết quả đánh giá tính năng lọc tách thuốc nhuộm RR 261 của màng BW30 trước và sau khi trùng hợp ghép bề mặt được trình bày ở hình 1 và hình 2.



Hình 1: độ lưu giữ thuốc nhuộm của màng BW30 và màng trùng hợp ghép bề mặt với AA (10 g/l), MAH (50 g/l) và PEG (20 g/l)



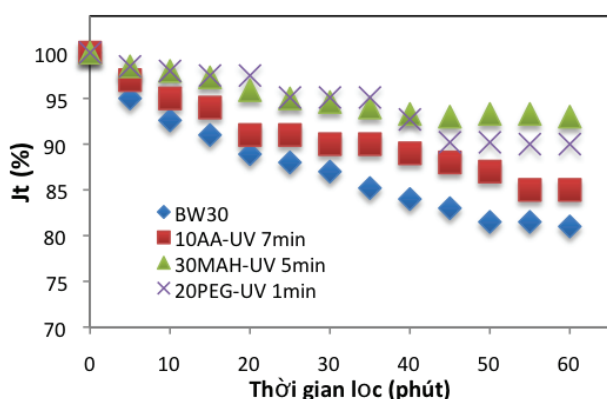
Hình 2: độ tăng năng suất lọc trung bình của màng trùng hợp ghép bề mặt

Kết quả thực nghiệm cho thấy, độ lưu giữ đối với thuốc nhuộm của màng BW30 là khá tốt (95%). Sau khi trùng hợp ghép bề mặt, độ lưu giữ của các màng vẫn được duy trì tương đương hoặc tăng nhẹ so với màng ban đầu. Năng suất lọc trung bình của các màng sau khi trùng hợp ghép với MAH và PEG tăng lên (10-20%), trong khi năng suất lọc trung bình của màng trùng hợp ghép với AA tương đương với màng không trùng hợp. Sự tăng năng suất lọc của màng là do sự hình thành lớp polyme ghép trên bề mặt, làm tăng thêm tính ưa nước cho màng, đồng thời làm giảm sự hấp phụ của các tiểu phân thuốc nhuộm lên trên bề mặt màng trong quá trình lọc.

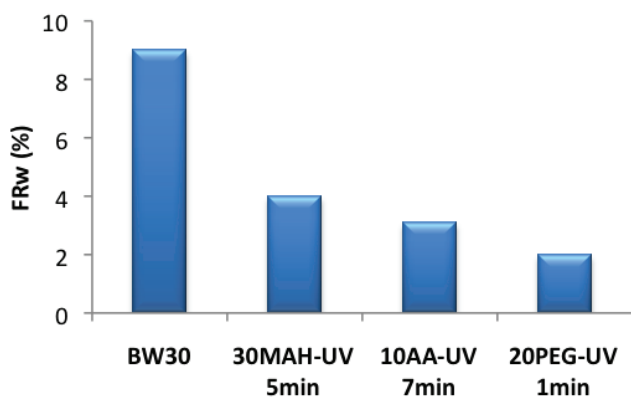
### Khả năng chống tắc nghẽn của màng trong quá trình lọc

Trong nghiên cứu này, dung dịch thuốc nhuộm nồng độ 30 mg/l được lọc liên tục qua màng trong 60 phút, năng suất lọc của màng được kiểm tra sau 5 phút và so sánh với năng suất lọc tại thời điểm khi bắt đầu quá trình lọc. Kết quả đánh giá độ giảm năng suất lọc  $J_t$  theo thời gian được đưa ra ở hình 3 cho thấy, màng BW30 có năng suất lọc suy giảm nhiều nhất với giá trị  $J_t$  còn khoảng 80%

sau 60 phút lọc. Các màng trùng hợp ghép bề mặt có độ suy giảm năng suất lọc chậm hơn với năng suất lọc được duy trì khoảng 85-93% sau 60 phút lọc, do đó năng suất lọc trung bình của cả quá trình lọc thực hiện trên màng trùng hợp ghép cao hơn so với năng suất lọc trung bình của màng BW30 ban đầu. Kết quả so sánh hệ số fouling bất thuận nghịch FRw giữa các màng đưa ra ở hình 4 cho thấy, màng BW30 khi chưa trùng hợp ghép bề mặt có hệ số FRw lớn nhất (khoảng 10%), trong khi các màng trùng hợp ghép bề mặt đều có hệ số FRw thấp hơn (trong khoảng 2-4%). Kết quả thực nghiệm chứng tỏ rằng, màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt có khả năng chống tắc nghẽn (antifouling) tốt hơn so với màng ban đầu.



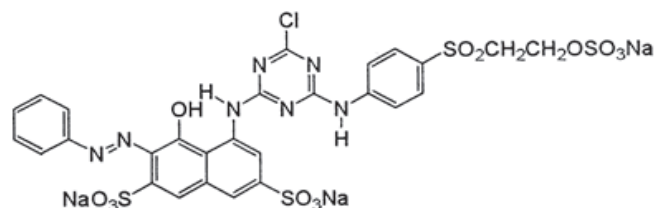
Hình 3: độ giảm năng suất lọc ( $J_t$ ) của màng theo thời gian lọc



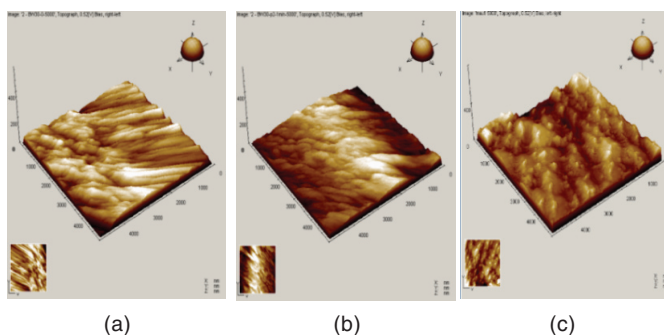
Hình 4: hệ số fouling bất thuận nghịch (FRw) của màng BW30 và các màng trùng hợp ghép

Khả năng chống tắc của màng tùy thuộc vào mức độ hấp phụ của các tiểu phân bị màng lưu giữ trên bề mặt trong quá trình lọc. Do đó, các tính chất của bề mặt như độ thô nhám, tính chất điện tích và sự có mặt của các nhóm chức trên bề mặt màng là những yếu tố có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng chống tắc của màng. Thông thường, hiện tượng fouling sẽ

giảm khi bề mặt màng có cấu trúc trơn nhẵn và trung hòa điện tích hoặc mang điện tích cùng dấu với điện tích của các tiểu phân bị màng lưu giữ trên bề mặt. Trong trường hợp này, khi được trùng hợp ghép với các monome AA và MAH, bề mặt màng sẽ trở nên âm điện hơn, còn PEG thì trung hòa điện tích nhưng lại có tính ưa nước hơn so với AA và MAH. Mặt khác, thuốc nhuộm RR 261 thuộc loại thuốc nhuộm axit, công thức phân tử  $C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{19}S_6$ , có cấu tạo như sau:



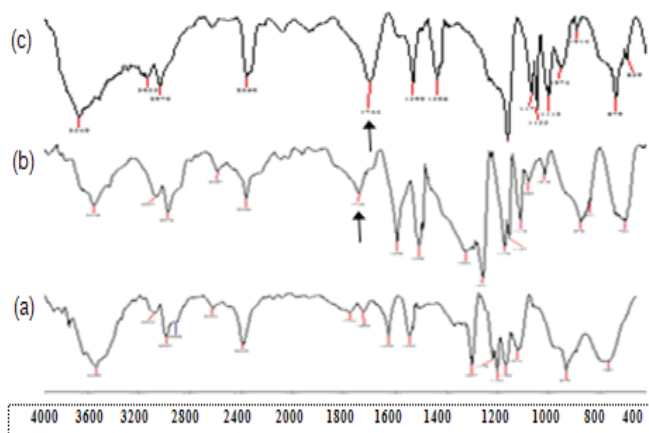
Ảnh chụp AFM bề mặt màng (hình 5) cho thấy, sự thay đổi cấu trúc hình thái bề mặt màng sau khi trùng hợp ghép, lớp ghép hình thành làm cho bề mặt màng có thể trở nên hoặc trơn nhẵn hơn, hoặc âm điện hơn và/hoặc ưa nước hơn so với màng ban đầu. Do đó, mức độ hấp phụ thuốc nhuộm lên trên bề mặt màng trong quá trình lọc sẽ giảm đi. Đồng thời, các tiểu phân thuốc nhuộm bị lưu giữ trên bề mặt màng cũng sẽ được loại bỏ dễ dàng hơn khi rửa màng.



Hình 5: ảnh chụp AFM bề mặt màng BW30 (a), màng trùng hợp ghép với PEG (b) và MAH (c)

Hình 6 là phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt màng nền và bề mặt màng sau khi trùng hợp ghép với các monome AA và MAH. Kết quả cho thấy, sự xuất hiện pic đặc trưng cho nhóm cacbonyl ( $C=O$ ) của axit hữu cơ tại  $1740-1744\text{ cm}^{-1}$ , chứng tỏ quá trình trùng hợp ghép AA và MAH đã xảy ra trên bề mặt màng. Đối với PEG, do vùng pic hấp thụ đặc trưng cho nhóm OH ( $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ ) của PEG ghép lên bề mặt bị che bởi vùng pic đặc trưng cho nhóm NH ( $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ ) của polyamid nên không quan sát được. Các nghiên cứu sâu hơn về đặc tính bề mặt

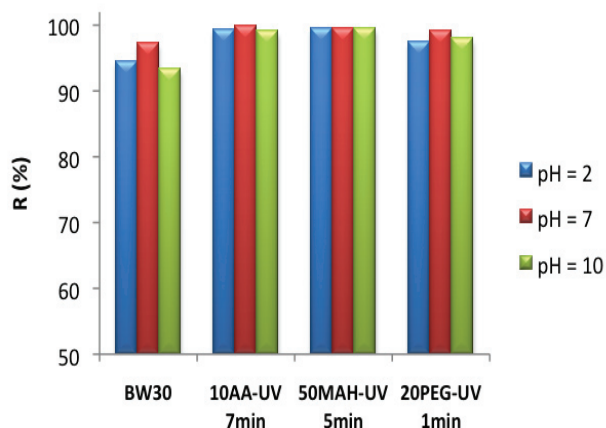
màng trùng hợp ghép sẽ được trình bày trong bài báo khác.



Hình 6: phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt màng nền BW30 (a), trùng hợp ghép AA (b) và MAH (c)

### Khả năng chịu pH của màng

Nước thải nói chung và nước thải dệt nhuộm nói riêng thường có pH biến động trong một khoảng khá rộng, do đó màng sử dụng cũng cần phải chịu được các môi trường có pH khác nhau. Hình 7 là kết quả đánh giá khả năng chịu pH của màng polyamid BW30 và các màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt. Kết quả thực nghiệm cho thấy, độ lưu giữ của màng trùng hợp ghép vẫn được duy trì tốt trong các môi trường pH khác nhau, thậm chí cao hơn một chút so với màng BW30 ban đầu. Điều đó chứng tỏ lớp polyme được trùng hợp ghép lên bề mặt màng từ các monome AA, MAH và PEG dưới bức xạ UV có độ bền hóa học tốt, màng có thể sử dụng để lọc tách với các dung dịch có pH khác nhau.



Hình 7: ảnh hưởng của pH đến độ chọn lọc của màng BW30 và màng trùng hợp ghép bề mặt

## Kết luận

Các kết quả thực nghiệm cho thấy, tính năng tách lọc của màng thẩm thấu ngược composite polyamid BW30 được nâng lên rõ rệt khi bề mặt màng được biến tính bằng phương pháp trùng hợp ghép quang hóa dưới bức xạ UV với các monome axit acrylic, anhydrit maleic và poly(etylen)glycol. Quá trình trùng hợp ghép làm thay đổi cấu trúc hình thái và tính chất bề mặt của màng, do đó tính năng tách của màng cũng thay đổi. Màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt có năng suất lọc trung bình cao hơn, độ giảm năng suất lọc thấp hơn và khả năng chống tắc tốt hơn so với màng ban đầu, trong khi độ lưu giữ của màng vẫn được duy trì tốt. Ngoài ra, màng trùng hợp ghép bề mặt có độ bền hóa học tốt và có tính năng tách ổn định trong khoảng pH tương đối rộng.

### Lời cảm ơn

Các tác giả xin chân thành cảm ơn Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) đã tài trợ cho nghiên cứu này, trong khuôn khổ đề tài mã số 104.02-2013.42.

### Tài liệu tham khảo

- [1] T.H Meltzer (1987), *Filtration in the Pharmaceutical Industry*, Marcel Dekker Publishers, New York.
- [2] M. Mulder (2000), *Basic Principles of Membrane technology*, Second edition, Kluwer Academic Publishers.
- [3] D Li, H.T Wang (2010), "Recent developments in reverse osmosis desalination membranes", *Journal of Materials Chemistry*, **20**, pp.4551-4566.
- [4] G Kang, Y Cao (2012), "Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review", *Water research*, **46**, pp.584-600.
- [5] S Belfer, Y Purinson, R Fainshtein, Y Radchenko, O Kedem (1998), "Surface modification of commercial composite polyamide reverse osmosis membranes", *Journal of Membrane Science*, **139**, pp.175-181.
- [6] M Nystrom, L Kaipia, S Luque (1995), "Fouling and retention of nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, **98**, pp.249-262.
- [7] E.M Van Wagner, A.C Sagle, M.M Sharma, Y.H La, Benny D Freeman (2011), "Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly (ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance", *Journal of Membrane Science*, **367**, pp.273-287.
- [8] Changsheng Zhao, Jimin Xue, Fen Ran, Shudong Sun (2013), "Modification of polyethersulfone membranes - A review of methods", *Progress in Materials Science*, **58**, pp.76-150.
- [9] Taniguchi M, Belfort G (2004), "Low protein fouling

synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: varying monomer type", *Journal of Membrane Science*, **231**, pp.147-157.

[10] Gupta S, Singh Y.K, Bhattacharya A (2009), "Studies on permeation of bovine serum albumin (BSA) through photo-modified functionalized asymmetric membrane", *Journal of Macromol Science A*, **46**, pp.90-96.

[11] Malaisamy R, Berry D, Holder D, Raskin L, Lepak L, Tones K.L (2010), "Development of reactive thin film polymer brush membranes to prevent biofouling", *Journal of Membrane Science*, **350**, pp.361-370.

[12] Wei X, Wang R, Li Z.S, Fane A.G (2006), "Development of a novel electrophoresis - UV grafting technique to modify PES UF membranes used for NOM removal", *Journal of Membrane Science*, **273**, pp.47-57.

[13] Hilal N, Al-Khatib L, Atkin B.P, Kochkodan V, Potapchenko N (2003), "Photochemical modification of membrane surfaces for (bio)fouling reduction: a nano-scale study using AFM", *Desalination*, **158**, pp.65-72.

[14] Pieracca J, Crivello J.V, Belfort G (1999),

"Photochemical modification of 10 kDa polyethersulfone ultrafiltration membranes for reduction of biofouling", *Journal of Membrane Science*, **156**, pp.223-240.

[15] Pieracca J, Wood D.W, Crivello J.V, Belfort G (2000), "UV-assisted graft polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidinone on topoly(ethersulfone) ultrafiltration membranes: comparison of dip versus immersion modification techniques", *Chemistry of Materials*, **12(2)**, pp.123-133.

[16] S Mondal, S.R Wickramashinghe (2012), "Photo-induced graft polymerization of N-isopropyl acrylamide on thin film composite membrane: Produced water treatment and antifouling properties", *Separation and Purification Technology*, **90**, pp.231-238.

[17] D He, H Susanto, M Ulbricht (2009), "Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation polymeric membranes", *Progress in Polymer Science*, **34**, pp.62-98.

# Nghiên cứu phổ hấp thụ của một số hợp chất hữu cơ trong nước thải nhuộm và ảnh hưởng của một số ion nhằm xác định COD bằng quang phổ hấp thụ tử ngoại UV 254 nm

Hoàng Việt Hưng<sup>1</sup>, Vũ Thị Ngân Huyền<sup>1</sup>, Nguyễn Quang Trung<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Viện Khoa học Môi trường và Sức khỏe Cộng đồng

<sup>2</sup>Trung tâm Đào tạo, Tư vấn và Chuyển giao Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 25.2.2015, ngày gửi phản biện 25.2.2015, ngày nhận phản biện 27.3.2015, ngày chấp nhận đăng 31.3.2015

Bài báo này nghiên cứu phổ hấp thụ UV-Vis của một số hợp chất hữu cơ trong nước thải nhuộm và ảnh hưởng của các ion  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , chất rắn lơ lửng - TSS trong phương pháp xác định COD bằng phương pháp đo phổ tử ngoại UV-254 nm. Kết quả cho thấy, các chất hữu cơ trong nước thải nhuộm hấp thụ ở cả hai vùng phổ UV và Vis, cao nhất tại bước sóng UV-254. Phổ hấp thụ vùng tử ngoại của nước thải nhuộm sau xử lý bằng Fenton không bị dịch chuyển, trong khi đó, phổ hấp thụ trong vùng khả kiến dịch chuyển ở các bước sóng  $\lambda = 600$  nm sang  $\lambda = 360$  nm (đối với nước thải nhuộm màu tím),  $\lambda = 540$  nm sang  $\lambda = 360$  nm (đối với nước thải nhuộm màu hồng),  $\lambda = 620$  nm sang  $\lambda = 340$  nm (đối với nước thải nhuộm màu đen), hầu hết các thuốc nhuộm sau xử lý đều chuyển sang vùng tử ngoại xa,  $\lambda_{\text{max}}$  khoảng 340-360 nm. Các ion  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  với hàm lượng từ 0-300 mg/l không gây ảnh hưởng trong quá trình xác định COD bằng phổ UV, còn TSS từ 30 mg/l trở lên ảnh hưởng rõ rệt do sự khuếch tán ánh sáng của các hạt chất lơ lửng. Độ khuếch tán của TSS trong vùng tử ngoại phụ thuộc vào bản chất và kích thước của các hạt vật chất lơ lửng trong nước thải. Muốn xác định chính xác hàm lượng COD bằng phổ UV cần phải lọc các chất rắn lơ lửng hoặc loại trừ bằng các kỹ thuật bổ chính trong phép đo. Đã áp dụng so sánh kết quả xác định COD bằng phương pháp đo quang UV và phương pháp TCVN cho thấy sai số nhỏ hơn 10%. Hệ số chuyển đổi nồng độ của nước thải nhuộm  $K_{\text{cod}} = (709 \pm 5)$  mg/l.

**Từ khóa:** ảnh hưởng của ion, nước thải nhuộm, phổ hấp thụ UV-Vis, TSS, UV-COD.

Chỉ số phân loại 2.4

## Đặt vấn đề

Các hợp chất hữu cơ không mang màu có bước sóng hấp thụ cực đại ở vùng tử ngoại UV trong khoảng 200-350 nm. Theo Guoqing Wu [1], kali hydrophthalat có bước sóng hấp thụ cực đại ở  $\lambda_{\text{max}} = 254$  nm. Huoliang Kong và Huifang Wu (2006) [2] cũng đã xác định được các hợp chất hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm có phổ hấp thụ cực đại ở 254-260 nm. M. Hassouna, F. Theraulaz, C. Massiani [3] đã xác định trực tiếp toàn phần hoặc phân đoạn các bon hữu cơ trong dịch chiết của đất nông nghiệp bằng phổ tử ngoại. M. Sravan Kumar, A. Anton Smith và cs [4] đã phát triển phương pháp xác định Risperidone bằng phổ tử ngoại UV. Nguyễn

Thị Phương Thảo và cs đã nghiên cứu phương pháp xác định COD bằng phổ UV, ứng dụng cho việc xác định COD trong nguồn nước mặt và nước thải công nghiệp sau xử lý [5, 6]. Căn cứ vào phổ hấp thụ của các hợp chất hữu cơ không mang màu ở vùng tử ngoại nên có thể xác định hàm lượng nhu cầu oxy hóa học COD của các nguồn nước bằng phổ UV với bước sóng đặc trưng  $\lambda = 254$  nm.

Tuy nhiên, để xác định nhu cầu oxy hóa học của một số loại nước thải, cần phải tính đến các chất hữu cơ không mang màu và cả các loại hợp chất hữu cơ mang màu, có bước sóng hấp thụ cực đại ở vùng khả kiến,  $\lambda = 400-700$  nm. Sau quá trình xử lý hóa học như Fenton với  $\text{H}_2\text{O}_2$ , keo tụ, tủa bông... màu

\*Tác giả chính: Tel: 0912141580; Email: nqt79@yahoo.com

# STUDY ON ADSORPTION SPECTRUM IN DYEING WASTE WATER AND INFLUENCES OF SOME IONS ON DETERMINATION OF COD BY 254 NM UV ADSORPTION SPECTRUM

## Summary

In this study of COD measurement by UV-254 nm, the UV-Vis spectrums of some organic compounds in dyeing wastewater as well as the influence of the ions such as  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and TSS have been investigated. The results have shown that organic compounds in dyeing wastewater have been absorbed in both UV and Vis ranges, optimally absorbed at the UV range of 254 nm. After oxidation by Fenton for these wastewaters, the UV spectrums have not been changed, meanwhile visible spectrums have been moved at the wavelength from 600 nm to 360 nm (using violet dye color), from 540 nm to 360 nm (using pink) and from 620 nm to 340 nm (using black) and changed into UV range.

The ion effect has been insignificant with the concentration from 0 to 300 mg/l. From 30 mg/l upwards, TSS has affected remarkably the COD measurement because of the light diffusion. The diffusibility of TSS depends on the property and size of TSS matters in water. Therefore, in order to measure COD by UV method, the filtration and/or calculation are possible to be conducted.

The difference is less than 10% as compared between the COD measurement using UV method and TCVN method. The coefficient of COD concentration calculation has been determined  $K_{\text{COD}} = (709 \pm 5) \text{ mg/l}$ .

**Keywords:** dyeing wastewater, ion effect, TSS, UV-COD, UV-Vis spectrum.

**Classification number** 2.4

của nước thải sẽ thay đổi hoặc biến mất. Khảo sát này chứng minh nước thải nhuộm sau xử lý bằng phương pháp oxy hóa khử bằng Fenton thì phổ của các hợp chất hữu cơ không mang màu không dịch chuyển, nhưng phổ của các hợp chất hữu cơ mang màu bị dịch chuyển và giảm đi rõ rệt trong vùng bước sóng khả kiến. Chính vì vậy, để xác định nhu cầu oxy hóa học COD của nước thải dệt nhuộm sau xử lý chỉ cần xác định đo phổ trong vùng tử ngoại UV = 254 nm.

Các yếu tố có thể gây ảnh hưởng đến độ hấp thụ quang của các hợp chất hữu cơ như nồng độ các ion ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), hàm lượng TSS đều được khảo sát trong nghiên cứu này.

Kết quả thu được đã áp dụng để xác định hàm lượng COD trong một số loại nước thải thực tế. Áp dụng giá trị của hệ số chuyển đổi nồng độ K được xác định bằng thực nghiệm và áp dụng theo công thức:

$$\text{COD} = K \cdot A$$

Trong đó: K là hệ số chuyển đổi nồng độ tính theo mg/l và A là độ hấp thụ quang của nguồn nước ở bước sóng UV = 254 nm. Kết quả xác định COD bằng phương pháp đo phổ UV được so sánh với phương pháp xác định COD theo TCVN 6491-1999.

## Thực nghiệm

**Hoá chất:** hóa chất nhuộm gồm: màu tím - loại thuốc nhuộm axit (Acid Violet 7), màu đen (Disperse Black EXFS) - thuốc nhuộm phân tán, màu hồng (Disperse Pink R3L) - thuốc nhuộm phân tán được cung cấp tại làng nghề lụa Vạn Phúc (Hà Nội). Nước thải gồm: nước thải sau nhuộm bằng các hóa chất nhuộm trên, nước thải nhuộm sau xử lý Fenton và nước thải của Công ty TNHH nhuộm HY. Hóa chất phân tích, PA gồm: các muối  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ , axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kali hidrophtalat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  của Hãng Merck (CHLB Đức). Dung dịch chuẩn COD được pha từ kali hidrophtalat ( $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ ) của Hãng Merck, với nồng độ dung dịch gốc: 1000 mg/l. Các dung dịch làm việc được pha từ dung dịch gốc với các nồng độ 0; 50; 100; 150; 200; 250 mg/l. Nồng độ chuẩn gốc các ion khảo sát như:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 1000 mg/l. Dung

dịch làm việc được chuẩn từ dung dịch gốc này với nồng độ: 0; 50; 100; 150; 200; 250; 300 mg/l. Dung dịch chuẩn TSS được cung cấp bởi VINALAB (Việt Nam), ống chuẩn 200 mg. Hóa chất xác định COD: axit sunfuric: 1 mol/l của Hãng Merck, bạc sunfat-axits sunfuric 1% ống chuẩn của Việt Nam, kali dicromat: 0,040 mol/l chứa muối  $\text{HgSO}_4$  từ hóa chất PA của Hãng Merck, sắt (II) amoni sunfat: 0,12 mol/l hóa chất PA của Hãng Merck. Dung dịch chỉ thị Feroin: pha từ hỗn hợp sắt (II) sunfat ngậm  $7\text{H}_2\text{O}$  và 1,10- Phenantrolin. $\text{H}_2\text{O}$ . Phương pháp xác định COD theo TCVN 6491:1999 [7], với hàm lượng từ 30 mg/l đến 700 mg/l. Xác định hệ số chuyển đổi nồng độ  $K_{\text{COD}}$  của nước thải nhuộm bằng tỷ số giữa  $\text{COD}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  và độ hấp thụ quang Abs ở vùng UV,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $K_{\text{COD}} = \text{COD}/A$ .

**Thiết bị, dụng cụ:** bếp phân hủy mẫu COD của Hãng Hach DR-2100 (Mỹ); máy đo quang UV-Vis Shimadzu 2540 (Nhật Bản) dải sóng  $\lambda = 190\text{-}1100 \text{ nm}$ ; máy đo UV-COD đơn giản (Việt Nam); thiết bị đo TSS với dải đo 5-500 mg/l của Hãng KRK (Nhật Bản); Buret 10 ml, các loại pipet, pyrex, bình định mức và các dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm khác.

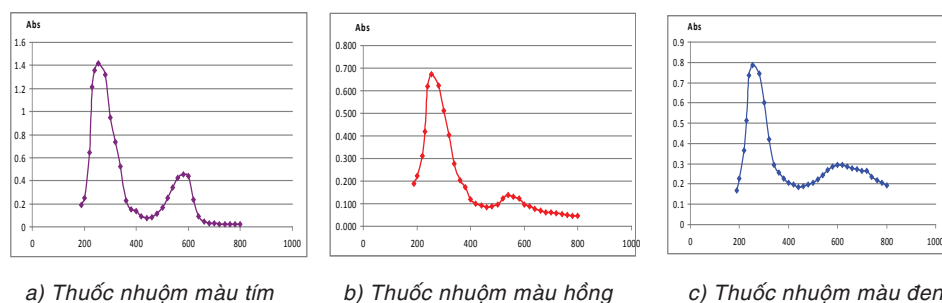
**Thực nghiệm:** pha dung dịch nhuộm nồng độ 50 mg/l; đo phổ hấp thụ của các dung dịch nhuộm trên trước và sau khi nhuộm, sau khi xử lý bằng Fenton trong vùng bước sóng UV/Vis = 190-800 nm; khảo sát ảnh hưởng của các ion  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  và TSS đối với phổ của các chất hữu cơ ở bước sóng UV thông qua giá trị COD đo bằng thiết bị UV-COD của Việt Nam; xác định phổ của nước thải công nghiệp thực tế và hàm lượng COD bằng phổ UV; độ lặp lại của một dụng cụ UV-COD và độ sai lệch giữa 5 hệ thiết bị UV-COD cũng được khảo sát và trình bày

trong bài báo này.

## Kết quả và thảo luận

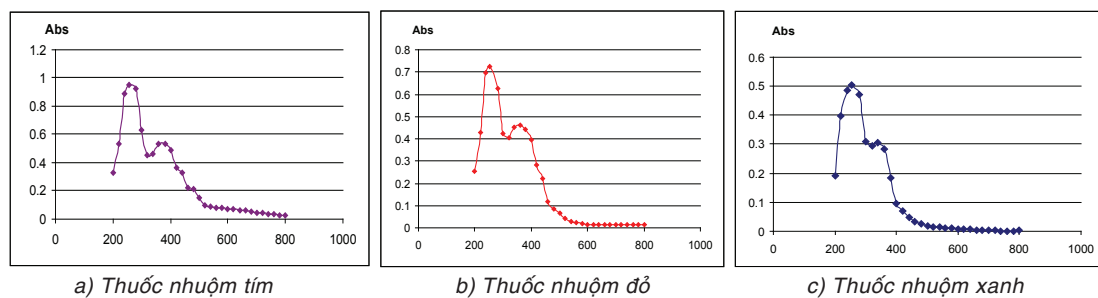
### Khảo sát phổ hấp thụ của các hóa chất nhuộm

Kết quả khảo sát phổ hấp thụ của các chất hữu cơ trong các thuốc nhuộm tinh khiết với màu khác nhau cho thấy, các hóa chất nhuộm được khảo sát đều có độ hấp thụ quang cực đại ở bước sóng UV từ 240-260 nm (thuốc nhuộm màu tím có độ hấp thụ quang cực đại ở  $\lambda = 254$  và 580 nm, màu hồng có bước sóng cực đại  $\lambda = 254$  và 540 nm, màu xanh có bước sóng cực đại ở  $\lambda = 280$  và 600 nm) và độ hấp thụ quang đều rất thấp ở vùng bước sóng VIS từ 400-700 nm. Cường độ màu của các hóa chất nhuộm ở vùng UV cao hơn 2,5-4,0 lần vùng nhìn thấy.



Hình 1: phổ của thuốc nhuộm trước và sau nhuộm của các hóa chất nhuộm trong vùng phổ UV/Vis

Sau quá trình nhuộm và xử lý bằng Fenton, phổ hấp thụ quang của các hóa chất nhuộm không thay đổi ở vùng sóng UV, nhưng trong vùng nhìn thấy, các phổ cực đại hầu như bị dịch chuyển về bước sóng  $\lambda < 400 \text{ nm}$ , nước thải có thể có màu hơi vàng, nhưng cường độ màu thấp. Điều đó cho thấy, nếu xác định COD chỉ trong vùng sóng UV là có thể chấp nhận được.



Hình 2: phổ vùng Vis của nước thải nhuộm sau khi xử lý Fenton

### Khảo sát ảnh hưởng của các ion

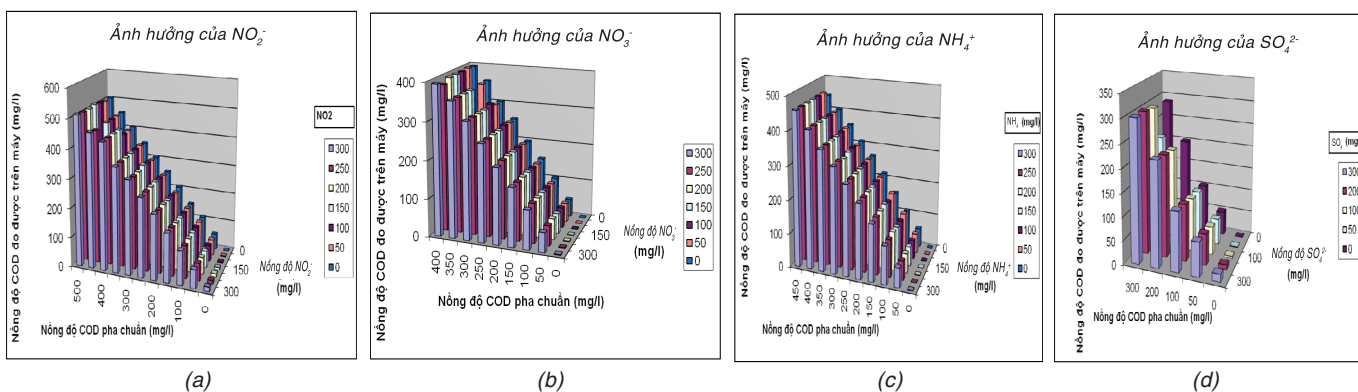
Trong một dãy các mẫu có chứa hàm lượng COD từ 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/l COD chuẩn, cho lần lượt dãy thí nghiệm có nồng độ thay đổi  $\text{NO}_2^-$  mg/l từ 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/l vào dung dịch trên theo hình 3. Kết quả cho thấy, các ion  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  có độ hấp thụ quang ở bước sóng UV = 254 nm là rất nhỏ, Abs: từ 0,001 đến 0,018 đối với  $\text{NO}_3^-$  từ 0-300 mg/l, Abs từ 0,004 đến 0,07 đối với  $\text{NO}_2^-$  từ 0-300 mg/l, Abs từ 0,004 đến 0,013 đối với  $\text{NH}_4^+$  cũng từ 0-300 mg/l và Abs từ 0,005 đến 0,020 đối với  $\text{SO}_4^{2-}$ . Tương đương COD tăng từ 0-3 mg/l (cho  $\text{NO}_3^-$ ), từ 0-4 mg/l (cho  $\text{NO}_2^-$ ), từ 0-6 mg/l (cho  $\text{NH}_4^+$ ) và từ 0-2 mg/l (cho  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Với kết quả trên, có thể nói các ion nhóm nitơ không gây ảnh hưởng đáng kể đến việc xác định COD bằng phương pháp UV. Hệ số phụ thuộc giữa giá trị COD lên hàm lượng  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , và  $\text{NH}_4^+$  có giá trị từ  $1,10^{-3}$  (của  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{NO}_3^-$ ) đến 0,05 đối với  $\text{NO}_2^-$ . Điều đó có thể thấy, nhu cầu oxy hóa học COD của  $\text{NO}_2^-$  cao hơn so với  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{NH}_4^+$ . Hình 3a, 3b, 3c, 3d là kết quả khảo sát ảnh hưởng của các  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{SO}_4^{2-}$  tới hàm lượng COD bằng phương pháp đo quang vùng tử ngoại UV.

Bảng 1: khảo sát sự phụ thuộc giữa TSS lên Abs với COD khác nhau ( $K = 160 \text{ mg/l}$ )

| COD (mg/l)  | 0  | 50  | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 400 |
|-------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| TSS= 0 mg/l | -  | 48  | 102 | 152 | 197 | 257 | 303 | 398 |
| 50          | 11 | 62  | 109 | 160 | 216 | 263 | 315 | 415 |
| 100         | 20 | 74  | 119 | 173 | 222 | 278 | 319 | 423 |
| 150         | 32 | 84  | 132 | 186 | 235 | 284 | 335 | 436 |
| 200         | 42 | 93  | 145 | 196 | 247 | 298 | 347 | 445 |
| 250         | 57 | 101 | 160 | 207 | 261 | 307 | 361 | 460 |
| 300         | 67 | 117 | 173 | 220 | 274 | 315 | 370 | 472 |

Kết quả bảng 1 cho thấy, khi hàm lượng COD không đổi thì giá trị COD trong vùng UV phụ thuộc vào nồng độ TSS; ngược lại, khi TSS không đổi, giá trị COD trong vùng UV phụ thuộc vào nồng độ COD trong mẫu. Khi có mặt cả hai thành phần COD và TSS, COD trong vùng UV sẽ là tổng của mật độ quang Abs do COD hấp thụ và mật độ quang ảo do sự tán xạ ánh sáng của TSS gây ra.

Muốn loại trừ ảnh hưởng của TSS có thể dùng 2 cách: 1) Lọc bỏ TSS chỉ xác định COD; 2) Thực hiện phương pháp bổ chính trên máy bằng phần mềm toán học hoặc phần cứng của thiết bị [4, 5, 6].



Hình 3: kết quả khảo sát ảnh hưởng của  $\text{NO}_2^-$  (a),  $\text{NO}_3^-$  (b),  $\text{NH}_4^+$  (c) và  $\text{SO}_4^{2-}$  (d) trong phương pháp xác định UV-COD

Theo Định luật Lambert-Beer, dung dịch mẫu phải trong suốt, các hạt vật chất lơ lửng TSS sẽ gây cản trở đến độ truyền qua của nguồn sáng. Vì vậy, sẽ tạo nên độ hấp thụ quang ảo do sự tán xạ ánh sáng của các hạt TSS. Ảnh hưởng của hàm lượng TSS là ảnh hưởng dương, khiến cho độ hấp thụ quang (Abs, A) trong vùng phổ UV tăng khi nồng độ TSS tăng. Bảng 1 là kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng TSS lên độ hấp thụ quang Abs trong vùng sóng UV.

### Kết quả phân tích UV-COD mẫu thuốc nhuộm thực tế

Để xác định hàm lượng COD trong các nguồn nước, phương pháp đo quang phổ vùng UV đã được thực hiện, hệ số chuyển đổi nồng độ K được xác định bằng tỷ lệ COD/Abs trong vùng UV. Hàm lượng COD của nước thải nhuộm được xác định bằng phương pháp tiêu chuẩn  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Độ hấp thụ quang Abs được đo ở vùng UV. Sử dụng hệ số chuyển đổi nồng độ xác định được bằng thực nghiệm  $K = 709$

mg/l, áp dụng để phân tích nước thải nhuộm tại Công ty TNHH nhuộm HY. Hàm lượng TSS được loại bằng phương pháp lọc cơ học với giấy lọc có kích thước 10-15  $\mu\text{m}$ . Kết quả đo được trong tháng 9.2013 (NT1, NT2, NT3, NT4) và tháng 5.2014 (NT5, NT6 và NT7) được thể hiện ở bảng 2. Độ màu của nước thải cơ sở này là 178 và 145 Pt-Co.

Bảng 2: kết quả xác định hàm lượng COD trong nước thải nhuộm sau xử lý

| STT            | Ký hiệu mẫu | Độ hấp thụ quang Abs, A | COD (mg/l) | Phân tích trong phòng thí nghiệm theo TCVN 6491:1999 |
|----------------|-------------|-------------------------|------------|------------------------------------------------------|
| Tháng 9.2013   |             |                         |            |                                                      |
| 1              | NT1         | 0,312                   | 223        | 254                                                  |
| 2              | NT2         | 0,299                   | 212        | 237                                                  |
| 3              | NT3         | 0,341                   | 242        | 236                                                  |
| 4              | NT4         | 0,324                   | 230        | 241                                                  |
| COD trung bình |             |                         | 226,75     | 242,0                                                |
| Độ lệch chuẩn  |             |                         | 12,58      | 8,29                                                 |
| Tháng 5.2014   |             |                         |            |                                                      |
| 5              | NT5         | 0,206                   | 146        | 135                                                  |
| 6              | NT6         | 0,192                   | 136        | 122                                                  |
| 7              | NT7         | 0,214                   | 152        | 144                                                  |
| COD trung bình |             |                         | 144,67     | 133,67                                               |
| Độ lệch chuẩn  |             |                         | 8,08       | 11,06                                                |

Kết quả bảng 2 cho thấy, cơ sở dệt nhuộm trên vào tháng 9.2013 chưa đáp ứng được theo QCVN13:2008/BTNMT (Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp dệt may) [8], độ màu của nước thải sau xử lý cho phép là 150 Pt-Co. Nhưng đến tháng 5.2014, hàm lượng COD đã nhỏ hơn 150 Pt-Co, đạt tiêu chuẩn cho phép của nước thải dệt nhuộm sau xử lý. Sai số giữa phương pháp xác định UV-COD và phương pháp tiêu chuẩn và độ lệch chuẩn giữa các lần đo nằm trong khoảng nhỏ hơn 10%. Kết quả này có thể chấp nhận được.

## Kết luận

Đã tiến hành khảo sát phổ hấp thụ của một số hợp chất hữu cơ trong nước nhuộm trước, sau nhuộm và nước thải nhuộm sau xử lý. Kết quả cho thấy, đo COD bằng độ hấp thụ quang trong vùng tử ngoại UV là phù hợp.

Đã khảo sát ảnh hưởng của các ion vô cơ  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  và TSS đến việc xác định hàm

lượng UV-COD trong mẫu nước. Ở bước sóng  $\lambda = 254 \text{ nm}$ , các ion  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  đến 300 mg/l không ảnh hưởng đến việc xác định UV-COD. Nồng độ TSS từ 30 mg/l bắt đầu làm tăng kết quả phân tích UV-COD, ảnh hưởng này hoàn toàn phụ thuộc bản chất của các hạt chất lơ lửng trong nguồn nước, vì vậy cần phải loại bỏ ảnh hưởng bằng cách lọc hoặc bổ chính bằng phần mềm hoặc thiết bị đo.

Đã xác định được hệ số chuyển đổi nồng độ K trung bình của nước thải nhuộm tại một cơ sở là  $(709 \pm 5) \text{ mg/l}$ . Đã áp dụng vào thực tế để phân tích COD ở hai thời điểm khác nhau, so sánh với giá trị xác định được trong phòng thí nghiệm, sai số là 10%, có thể chấp nhận được.

## Tài liệu tham khảo

- [1] Ayrton F Martin, Daniel R Arsand, Carta B Brenner, Luciane Mineeto (2008), "COD evaluation of hospital effluent by mean of UV-spectral deconvolutio", *Clean*, **36(10-11)**, pp.875-878.
- [2] Y.H Lu et al (2006), "UV-Visible Spectroscopic study of the salicylaldehyde benzoylhydrazon and its cobalt complex", *Spectrochim, Act Part A*, pp.146
- [3] M Hassouna, F Theraulaz, C Massiani (2007), "Direct estimation of nitrat, total and fractional water extractable organic carbon (WEOC) in an agricult soil using UV absorbance deconvolution", *Talanta*, **Vol.71**, pp.861.
- [4] M Sravan Kumar, A Anton Smith, G Alagumani Vasagam, A Kottai Muthu and R Manavalan (2010), "Development of Analytical Method for Risperidone by UV Spectrophotometry", *International Journal of Pharma Sciences and Research (IJPSR)*, **Vol.1(2)**, 122-126.
- [5] Nguyễn Thị Phương Thảo và nnk (2014), "Nghiên cứu thiết kế phần mềm bo mạch điện tử đo nhanh COD bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-254", *Tạp chí hóa lý và sinh học Việt Nam*, **Số 1, Tập 19**, trang 56.
- [6] Nguyễn Thị Phương Thảo, Nguyễn Quang Trung, Hoàng Việt Hưng, Vũ Ngân Huyền và nnk, *Đề tài cấp thành phố Hà Nội, mã số số 01C-09/03-2012-2*, năm 2012-2013.
- [7] TCVN 6491-1999: Chất lượng nước - Phương pháp xác định hàm lượng COD; TCVN6625-2000: Chất lượng nước - Phương pháp xác định chất rắn lơ lửng.
- [8] QCVN 13:2008/BTNMT (Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp dệt may).

# Tối ưu quy trình tách các nhóm anion và cation cơ bản trong mẫu nước nhằm phân tích đồng thời các ion bằng hệ thiết bị điện di mao quản xách tay tự động loại 2 kênh

Nguyễn Duy Chiến, Nguyễn Thanh Đàm, Lê Minh Đức, Phạm Hùng Việt, Dương Hồng Anh\*

Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 6.2.2015, ngày chuyển phản biện 9.2.2015, ngày nhận phản biện 16.3.2015, ngày chấp nhận đăng 30.3.2015

Nhóm cation và anion vô cơ cơ bản trong nước bao gồm  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  và  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  có thể được phân tích đồng thời trong một lần bơm mẫu trên 2 kênh của một hệ thiết bị điện di mao quản điều khiển tự động kết hợp với detector độ dẫn không tiếp xúc. Điều kiện tách điện di của kênh cation đã được lựa chọn như sau: hệ đệm Histidin 12mM điều chỉnh pH tới 3,8 bằng axit axetic, sử dụng chất hỗ trợ 18-crown-6 nồng độ 2mM, điện thế tách: -15 kV. Đối với kênh anion hệ đệm Histidin 12mM điều chỉnh pH tới 4,0 bằng axit lactic, điện thế tách: +15 kV cho kết quả phân tách tốt. Các thông số hoạt động của hệ dẫn lưu lỏng trong thiết bị tự chế tạo đã được khảo sát và tối ưu hóa bao gồm: thời gian chuyển mẫu từ vòng mẫu tới đầu giao diện: 1 s, thời gian đẩy mẫu vào mao quản (thời gian bơm mẫu): 2 s, vị trí van kim chia dòng: VP 14 cho kênh anion, VP 18 cho kênh cation.

**Từ khóa:** các anion, các cation, điện di mao quản xách tay, hệ điều khiển tự động, mẫu nước, 2 kênh.

## Chỉ số phân loại 2.4

### Đặt vấn đề

Phân tích, kiểm soát chất lượng nước luôn là nhiệm vụ cấp thiết, giúp các cơ quan chức năng trong việc quản lý nguồn tài nguyên quan trọng này. Trong nước ngầm và nước mặt, ngoài các kim loại nặng, hàm lượng các anion và cation cũng cần được giám sát nghiêm ngặt. Các chỉ tiêu này thường được xác định bằng phương pháp hấp thụ phổ nguyên tử (AAS, AES), phân tử (UV-Vis) hoặc sắc ký ion (IC). Tuy nhiên, các phương pháp này gặp hạn chế trong việc phân tích đồng thời nhiều chỉ tiêu (ví dụ với AAS, AES và UV-Vis), hay có chi phí cao và không phân tích được tại hiện trường như IC.

Trong những năm gần đây, điện di mao quản (CE) đã trở thành một phương pháp nhiều tiềm năng trong việc phân tích đa chỉ tiêu tại hiện trường. Phương pháp điện di mao quản kết hợp detector độ dẫn không tiếp xúc (C<sup>4</sup>D) đã được một số nhóm tác giả trên thế giới áp dụng thành công để phân tích các cation và anion cơ bản trong nước [1, 2, 3, 4]. Tại Việt Nam, Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ

Môi trường và Phát triển Bền vững (Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội) là nhóm tiên phong trong lĩnh vực nghiên cứu và chế tạo thu nhỏ các thiết bị điện di mao quản phục vụ mục đích phân tích hiện trường [5, 6, 7]. Mục tiêu của nghiên cứu này là xây dựng quy trình phân tách các cation  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  và anion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  trong nước để có thể phân tích đồng thời hai nhóm ion này trên 2 kênh của một hệ thiết bị điện di mao quản xách tay điều khiển tự động, sử dụng detector C<sup>4</sup>D. Đây là bước đầu trong việc ứng dụng hệ thiết bị này vào thực tiễn phân tích hiện trường.

### Thực nghiệm

#### Hóa chất

Toàn bộ hóa chất dùng trong nghiên cứu đều là loại tinh khiết phân tích, mua từ Hãng Merck (CHLB Đức) hoặc Fluka (Thụy Sĩ). Dung dịch chuẩn gốc 1000 ppm của từng cation  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  và anion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  được pha từ các muối rắn

\*Tác giả chính: Tel: 0912380373; E-mail: hoanggianga0@gmail.com

# OPTIMIZING THE SEPARATION OF MAJOR ANION AND CATION GROUPS IN WATER SAMPLE FOR THE SIMULTANEOUS ANALYSIS OF THE MOST RELEVANT IONS BY USING PORTABLE AUTOMATED DUAL CHANNEL CAPILLARY ELECTROPHORESIS SYSTEM

## Summary

The concurrent separation of major inorganic cations and anions in water sample has been optimized for simultaneous analysis of two ion groups using a home build portable automated dual channel capillary electrophoresis system. The background electrolyte (BGE) solution containing 12mM histidine and 2mM 18-crown-6 adjusted to pH 3.8 with acetic acid has been found for the sufficient separation of cations ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Other working conditions of the system have been optimized as follows: separation voltage: -15 kV, valve position: VP 18, time for sample transferring: 1 s, time for sample injection: 2 s. The proper separation of inorganic anions including  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NO}_2^-$  has been offered by using the BGE solution of 12mM histidine adjusted to pH 4.0 with lactic acid, separation voltage at +15 kV, valve position at VP 14 and the same values of time for sample transferring and time for sample injection as for cation separation.

**Keywords:** automated system, cations, dual channels, inorganic anions, portable capillary electrophoresis, water sample.

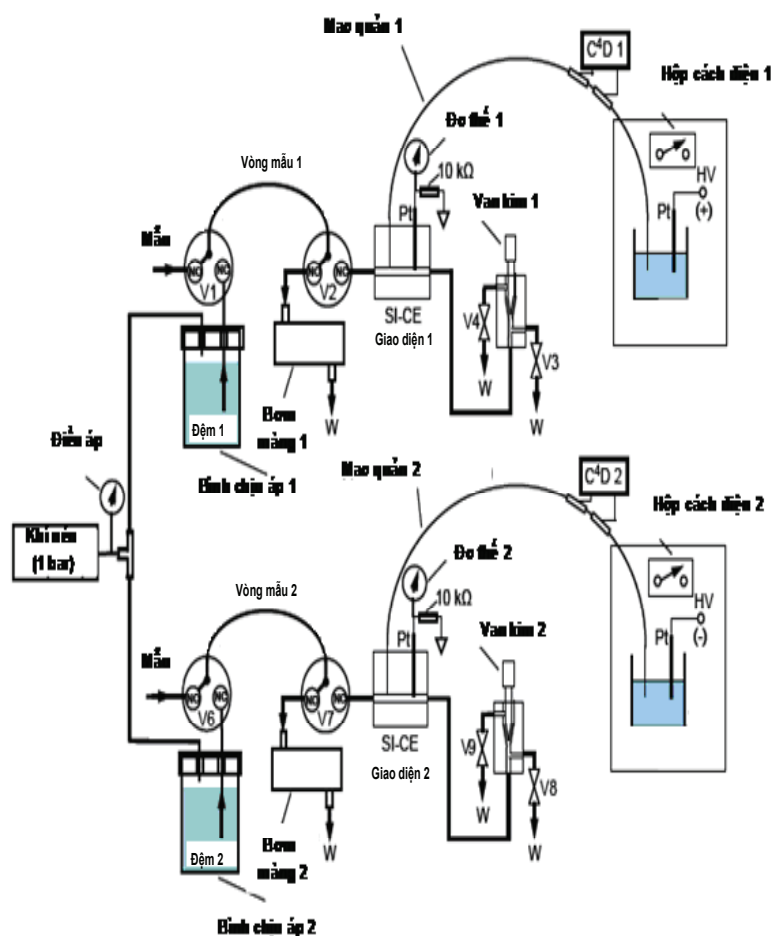
**Classification number** 2.4

tương ứng, riêng đối với nitrit sử dụng dung dịch chuẩn  $\text{NaNO}_2$  1000 ppm pha sẵn. Các dung dịch gốc này được sử dụng để pha mẫu chuẩn. Dung dịch đệm được chuẩn bị và sử dụng trong ngày. Tất cả dung dịch đệm và mẫu chuẩn được pha trong nước deion.

Nghiên cứu sử dụng mao quản silica với chiều dài 60 cm, chiều dài hiệu dụng 50 cm, đường kính của mao quản đối với kênh cation và anion lần lượt là 50  $\mu\text{m}$ . Trước mỗi lần phân tích đầu tiên trong ngày, mao quản đều được điều kiện hóa bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  1M trong 10 phút và sau đó bằng nước deion trong 10 phút.

## Thiết bị

Nghiên cứu này được thực hiện trên hệ thiết bị điện di mao quản xách tay 2 kênh điều khiển tự động có sơ đồ như hình 1.



Hình 1: sơ đồ hệ thiết bị điện di mao quản xách tay 2 kênh - 2 đệm tự động

Hệ thiết bị điện di mao quản sử dụng bộ nguồn cao thế EMCO  $\pm 20$  kV DC, detector C'D tự chế và bộ ghi Edaq (Australia). Toàn bộ hoạt động của hệ được điều khiển bằng phần mềm thông qua bo mạch Aduino. Về nguyên lý hoạt động, ban đầu trong bước

rửa hệ thống, sử dụng áp lực của khí nén, dung dịch đệm sẽ được dẫn từ bình chịu áp 1 và 2 qua van V1 và V6, qua hai vòng mẫu, qua hai giao diện SI-CE 1 và 2, cuối cùng thải ra ngoài qua các van V4, V3, V9, V8 ở trạng thái mở; tiếp theo là *bước rửa mao quản*, lúc này tất cả các van V4, V3, V9, V8 đều đóng lại, do vậy dung dịch đệm sau khi qua vòng mẫu sẽ không đi qua giao diện mà được đẩy qua mao quản để thải ra ngoài. Để chuẩn bị phân tích, các van V1, V2, V6, V7 được chuyển vị trí cổng nối, bơm màng 1 và 2 bật để hút mẫu từ các ống đựng qua van V1 và V6 vào đầy hai vòng mẫu (*bước hút mẫu*) và lưu giữ tại đó, bơm màng tắt. Tiếp theo là *bước chuyển mẫu* từ vòng mẫu tới trước giao diện, khi đó các van V1, V2, V6, V7 lại được chuyển vị trí cổng nối, áp lực khí nén sẽ đẩy đệm từ bình chịu áp qua vòng mẫu, đẩy đoạn mẫu từ vòng mẫu vào tới vị trí trước giao diện, sau một thời gian nhất định (gọi là *thời gian chuyển mẫu*) van V1 và V6 chuyển vị trí. Tới *bước phân tích*, trước tiên, các van V3 và V8 vẫn giữ nguyên trạng thái đóng, van V4 và V9 mở, van kim chia dòng chịu áp số 1 và 2 được điều chỉnh ở một vị trí xác định, sau đó van V1 và V6 chuyển vị trí (trong một thời gian nhất định gọi là *thời gian đẩy mẫu*), áp lực của khí nén sẽ đẩy đệm vào hệ thống, đệm đẩy một phần mẫu vào mao quản, một phần đi ra ngoài. Khi mẫu vào mao quản, phần mềm sẽ điều khiển bật nguồn cao thế để áp thế vào 2 đầu mao quản, thực hiện quá trình điện di. Đầu cuối của mao quản và điện cực cao thế được đưa vào giao diện cao thế và đặt trong hộp an toàn. Detector C<sup>4</sup>D được đặt gần đầu cuối mao quản gần với điện cực cao thế. Với nguyên lý hoạt động như trên, lượng mẫu vào mao quản có thể được điều chỉnh bằng việc thay đổi các thông số: thời gian chuyển mẫu, thời gian đẩy mẫu, vị trí van kim.

Trong nghiên cứu này, một kênh của hệ điện di sẽ được sử dụng để phân tích các cation  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , kênh còn lại được dùng để phân tích các anion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ . Để xây dựng quy trình phân tích cả 2 nhóm cation và anion nêu trên, trước tiên, điều kiện tách điện di như: thành phần đệm, pH đệm, điện thế tách được khảo sát và tối ưu hóa cho từng nhóm cation, anion trên hệ điện di mao quản 1 kênh, bơm mẫu kiểu xyphông. Sau đó, 2 quy trình này được áp dụng cho 2 kênh của hệ tự động vận hành bằng khí nén đã mô tả ở trên. Các thông số vận hành của hệ (đặt chung cho 2 kênh) quyết định đến lượng mẫu vào mao quản sẽ được khảo sát và tối ưu hóa bao gồm: thời gian chuyển mẫu, thời gian đẩy mẫu, độ mở van chia. Trong quá

trình tối ưu hóa, các kết quả về diện tích tín hiệu và độ phân giải giữa hai pic liền kề sẽ được sử dụng để đánh giá và lựa chọn các điều kiện tối ưu.

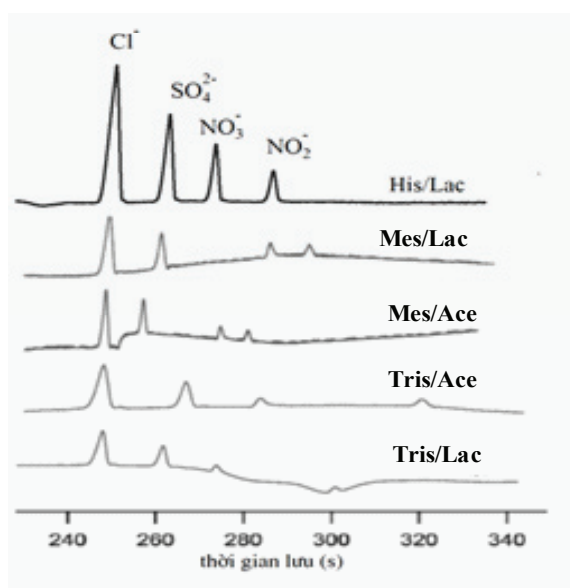
## Kết quả và thảo luận

### Tối ưu các điều kiện tách điện di

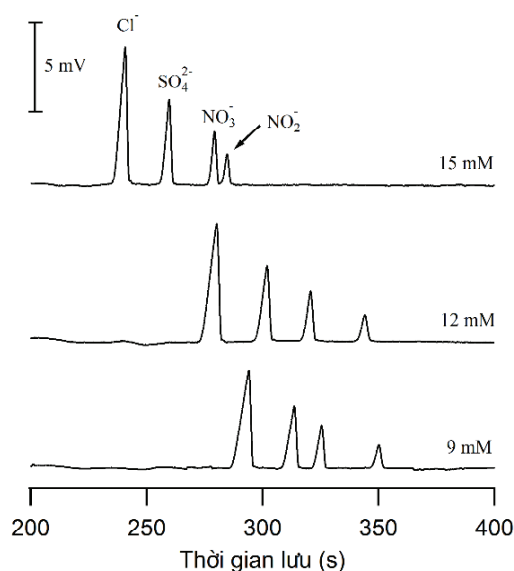
Các thí nghiệm được thực hiện dưới đây đều sử dụng dung dịch chuẩn anion chứa các ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  ở nồng độ 2 ppm, hoặc dung dịch chuẩn cation chứa các ion  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ở nồng độ 2 ppm.

Quy trình tách các anion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ :

*Ảnh hưởng của thành phần và nồng độ đệm:* trong nghiên cứu này, 5 hệ đệm khác nhau ở pH = 4,0 được sử dụng để đánh giá sự ảnh hưởng đến khả năng phân tách các anion: histidin 12mM - axit lactic (His/Lac); axit 2-(N-morpholino) etansulfonic 20mM - axit axetic (Mes/Ace); axit 2-(N-morpholino) etansulfonic 20mM - axit lactic (Mes/Lac); Tris(hydroxymetyl) aminometan 20mM - axit axetic (Tris/Ace); Tris(hydroxymetyl) aminometan 20mM - axit lactic (Tris/Lac). Điện thế tách giữ cố định ở +15 kV. Các sắc đồ điện di thu được được trình bày trong hình 2 và hình 3 cho thấy, các hệ đệm đều có khả năng phân tách cả 4 anion này. Trong đó, hệ đệm His/Lac ở pH 4 với nồng độ 15mM histidin cho kết quả phân tách giữa các pic tốt (đặc biệt hai pic cuối là  $\text{NO}_2^-$  và  $\text{NO}_3^-$  có diện tích cao, thời gian lưu ngắn, tốt hơn hẳn so với các hệ đệm còn lại). Do đó, hệ đệm His/Lac 15mM pH = 4 được lựa chọn để tiếp tục tối ưu các điều kiện tiếp theo.

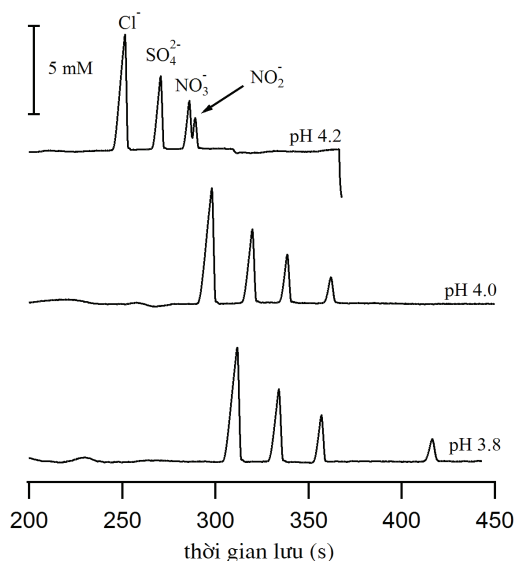


Hình 2: điện di đồ tách các anion sử dụng các hệ đệm khác nhau có pH = 4



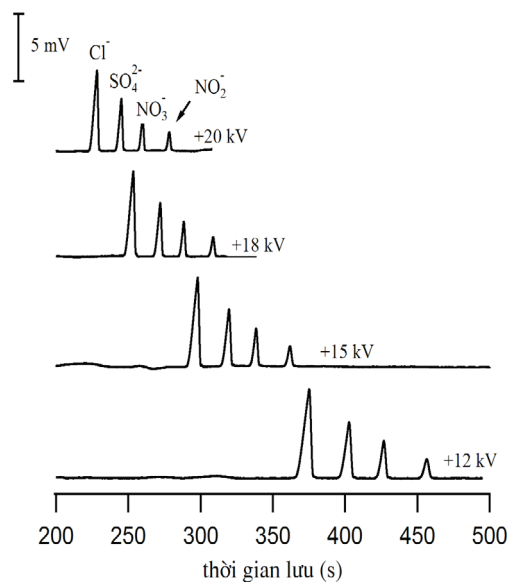
Hình 3: điện di đồ tách các anion khi thay đổi nồng độ Histidin trong đệm His-Lac pH = 4

**Ảnh hưởng của pH đệm:** trong các anion nghiên cứu, ion  $\text{NO}_2^-$  là một bazơ yếu (lưu ý  $\text{pK}_a$  của  $\text{HNO}_2$  là 3,15), do đó pH của hệ đệm nên lớn hơn 3,15. Trong nghiên cứu này, pH của hệ đệm được thay đổi ở các mức: 3,8; 4,0 và 4,2. Kết quả thu được cho thấy, khi pH tăng thì diện tích pic  $\text{NO}_2^-$  tăng dần, nhưng thời gian lưu ngắn lại dẫn tới độ phân giải giữa  $\text{NO}_2^-$  và  $\text{NO}_3^-$  giảm. Khi pH = 4,2, hai pic này đã bị xen phủ (xem hình 4). Ở khảo sát này, pH 4,0 được lựa chọn là điều kiện tối ưu vì diện tích pic  $\text{NO}_2^-$  là lớn nhất, đồng thời độ phân giải giữa hai pic  $\text{NO}_2^-$  và  $\text{NO}_3^-$  đạt yêu cầu ( $R > 1,5$ ); mặt khác, thời gian phân tích cũng được rút ngắn.



Hình 4: điện di đồ tách các anion khi thay đổi pH của đệm 12mM His-Lac

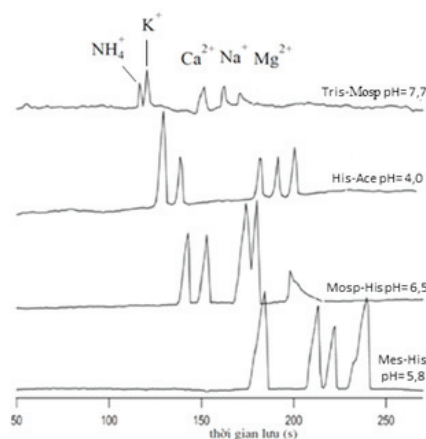
**Ảnh hưởng của điện thế tách:** các mức điện thế được khảo sát lần lượt là: +12 kV; +15 kV; +18 kV và +20 kV. Từ hình 5 cho thấy, tại giá trị thế +15 kV, độ phân giải giữa các pic đạt giá trị lớn nhất, đồng thời thời gian phân tích cũng không quá dài. Do đó, giá trị thế +15 kV được lựa chọn là điều kiện tối ưu để tiếp tục khảo sát các điều kiện tiếp theo.



Hình 5: điện di đồ tách các anion với đệm 12mM His-Lac pH = 3,8 khi thay đổi thế tách

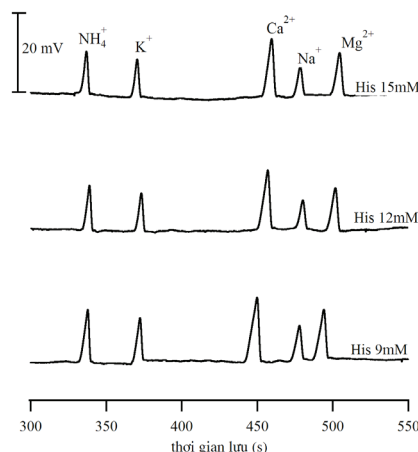
#### Tối ưu điều kiện phân tích các cation: $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$

**Ảnh hưởng của thành phần đệm:** để đánh giá khả năng phân tách các cation, 4 hệ đệm sau đã được sử dụng: 50mM Tris/50mM axit 2-(N-morpholino) propansulfonic Mosp pH 7,7 (Tris-Mosp), 10mM Mes/10mM histidin pH 6,5 (Mes-His), 10mM Mosp/10mM histidin pH 5,8 (Mosp-His) và 12mM histidin thêm axit axetic đến pH 4,0 (His-Ace); tất cả các đệm trên đều thêm chất bổ sung là 18-crown-6 (2mM) để tách hai pic  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  và các hệ đệm có pH > 4 đều thêm cetyltrimetylamoni bromua để khống chế ảnh hưởng của dòng điện di thẩm thấu (EOF). Các kết quả chỉ ra ở hình 6 cho thấy, chỉ có 2 hệ đệm (His/Ace và Tris/Mops) có khả năng phân tách tốt cả 5 cation. Tuy nhiên, hệ đệm His-Ace cho hình ảnh pic sắc nét và chiều cao pic lớn hơn so với đệm Tris-Mops, điều này là do độ dẫn của đệm His-Ace thấp hơn so với đệm Tris-Mops. Do đó, đệm His/Ace được dùng để tiếp tục đánh giá.



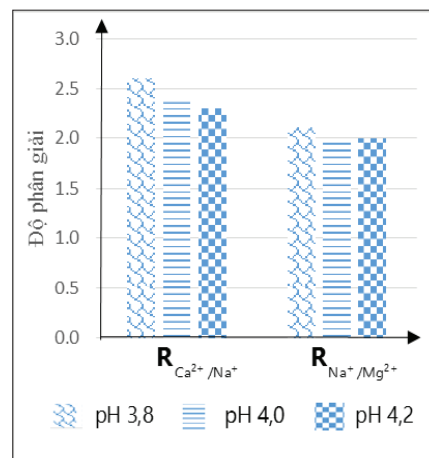
Hình 6: điện di đồ tách các cation khi sử dụng các hệ đệm khác nhau

**Ảnh hưởng của nồng độ đệm:** yếu tố tiếp theo được khảo sát là nồng độ histidin trong đệm với các mức: 9mM, 12mM và 15mM. Theo hình 7 có thể thấy, trong khoảng nồng độ đệm này, thời gian lưu của các ion hầu như không đổi; riêng đối với  $\text{Na}^+$  khi nồng độ đệm tăng, tốc độ di chuyển của  $\text{Na}^+$  tăng lên, dẫn tới độ phân giải giữa hai pic  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  giảm và  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$  tăng. Theo kết quả này, đệm histidin 12mM được lựa chọn cho việc tối ưu các điều kiện tiếp theo.



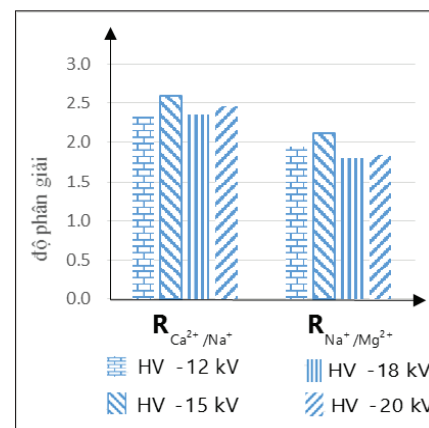
Hình 7: điện di đồ tách các cation khi thay đổi nồng độ Histidin trong đệm His-Ace pH = 4

**Ảnh hưởng của pH đệm và thế tách tới độ phân giải của các tín hiệu cation:** khi thay đổi pH của đệm 12mM His-Ace tại 3 giá trị (4,2; 4,0 và 3,8), diện tích tín hiệu thay đổi không đáng kể, còn độ phân giải giữa các pic  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  và  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$  tăng khi pH giảm (xem hình 8). Nếu pH thấp hơn 3,5 khả năng đệm của hệ này sẽ kém, còn khi pH cao có sự xuất hiện không mong muốn của dòng điện di thẩm thấu, do vậy chúng tôi lựa chọn giá trị 3,8 là pH tối ưu cho đệm.



Hình 8: độ phân giải giữa các pic  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  và  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$  khi thay đổi pH của đệm His/Ace

Tương tự như đối với các anion, điện thế tách cũng được khảo sát trên kênh cation, với các mức: -12 kV, -15 kV, -18 kV và -20 kV. Kết quả thu được cũng cho thấy, khi tăng trị số điện thế tách, thời gian lưu giảm và diện tích pic giảm, đồng thời chân pic cũng được thu hẹp, các giá trị độ phân giải giữa các pic  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  và  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$  đều đạt >1,5 (hình 9). Trong khảo sát này, giá trị điện thế tách tối ưu được lựa chọn là -15 kV do có độ phân giải tốt nhất và thời gian lưu hợp lý.



Hình 9: độ phân giải giữa các pic  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  và  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$  khi thay đổi thế tách

### Tối ưu các điều kiện dẫn lỏng

Trong phương pháp điện di mao quản, lượng mẫu nạp vào cột mao quản ảnh hưởng đến sự phát hiện và phân tách các chất. Trên hệ thiết bị điện di mao quản xách tay 2 kênh tự động, lượng mẫu này phụ thuộc vào các thông số: thời gian chuyển mẫu từ vòng mẫu đến giao diện nối đất ( $t_c$ ), thời gian đẩy mẫu ( $t_d$ ) và vị trí van chia dòng (VP). Lưu

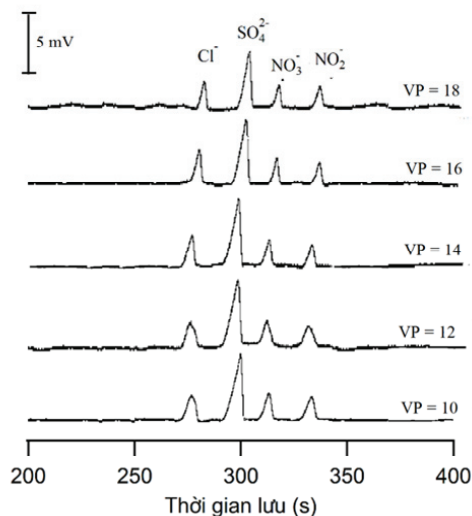
ý rằng, áp suất khí nén cũng ảnh hưởng đến lượng mẫu đi vào mao quản, tuy nhiên, do đặc điểm của các van chỉ chịu được một áp lực nhất định. Do đó, yếu tố này được giữ cố định ở 0,6 bar. Qua khảo sát sơ bộ cho thấy, sự ảnh hưởng của các yếu tố thời gian đẩy và thời gian chuyển mẫu tới sự phân tách các pic cation không lớn như với các anion. Đồng thời, do cấu tạo của hệ thiết bị, thời gian đẩy và thời gian chuyển mẫu giữa hai kênh là như nhau. Do đó, trong nghiên cứu này hai yếu tố trên được khảo sát đối với hoạt động của kênh anion.

**Ảnh hưởng của thời gian chuyển mẫu từ vòng mẫu đến trước giao diện nối đất:** thời gian chuyển mẫu là thông số được khảo sát trước tiên, trong khoảng từ 1÷3 s. Các kết quả thực nghiệm cho thấy, khi thời gian chuyển tăng, diện tích pic giảm dần, đồng thời hình dạng pic trở nên kém sắc nét; với thời gian chuyển  $\geq 3$  s thì các pic đã bị biến dạng. Điều này là do khi tăng thời gian chuyển mẫu xuất hiện hiện tượng khuếch tán đoạn mẫu vào dòng đệm. Giữa thời gian chuyển 1 s và 2 s, giá trị 1 s cho diện tích pic lớn hơn, trong khi độ phân giải vẫn đủ tốt. Do đó, chúng tôi chọn  $t_c = 1$  s là điều kiện tối ưu để tiếp tục khảo sát.

**Ảnh hưởng của thời gian đẩy mẫu vào mao quản:** trong nghiên cứu này, thời gian đẩy mẫu được khảo sát trong khoảng từ 1÷4 s, khi thời gian đẩy mẫu tăng, lượng mẫu vào mao quản tăng, dẫn đến diện tích các pic tăng dần. Ở giá trị  $t_d = 1$  s, diện tích các pic tương đối nhỏ, trong khi đó,  $t_d \geq 3$  s chân pic bị giãn rộng do lượng mẫu vào mao quản lớn hơn nhưng bị khuếch tán vào dòng đệm làm giảm độ phân giải. Chính vì vậy, thời gian đẩy mẫu  $t_d = 2$  s được chọn là giá trị tối ưu.

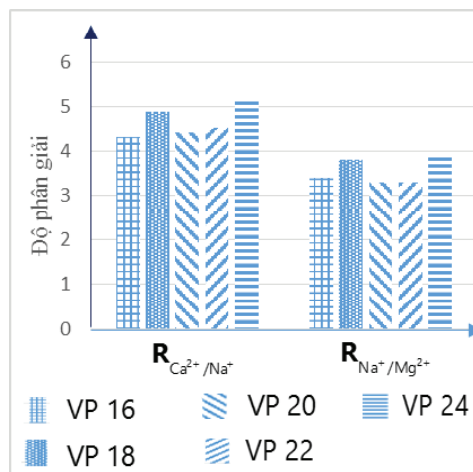
**Ảnh hưởng của vị trí van chia dòng:**

Ảnh hưởng của vị trí van chia dòng đối với việc phân tách các cation: vị trí van kim có ảnh hưởng đến việc tạo ra áp suất ngược dẫn tới lượng mẫu vào đầu mao quản có thể thay đổi. Do đó, thông số này cũng được khảo sát với vị trí van kim được thay đổi từ VP 16 đến VP 24 (tương ứng độ mở van tăng dần) với bước nhảy là 2, các thông số còn lại cũng được giữ không đổi. Ở vị trí VP 16, lượng mẫu vào mao quản lớn khiến các pic bị tù. Khi tăng độ mở van kim, lượng mẫu vào mao quản nhỏ dần, diện tích các pic vào mao quản nhỏ dần. Giá trị VP 18 được lựa chọn cho kênh cation là điều kiện tối ưu về diện tích pic và độ phân giải giữa các cation (hình 10).



Hình 10: ảnh hưởng của vị trí van kim chia dòng tới sự phân tách các pic anion

Ảnh hưởng của vị trí van chia dòng đối với việc phân tách các anion: việc khảo sát ảnh hưởng của vị trí van chia đến sự phân tách các pic anion được tiến hành như với các cation, trong đó giá trị VP thay đổi từ 10÷18 với bước nhảy là 2. Trên cơ sở kết quả tốt nhất cho cả diện tích pic và độ phân giải giữa các cation, giá trị VP 14 được lựa chọn cho vị trí của van kim ở kênh anion (hình 11).



Hình 11: ảnh hưởng của vị trí van kim chia dòng tới sự phân tách các pic cation

## Kết luận

Nghiên cứu đã khảo sát thành công quy trình tách các cation  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  và anion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  để phân tích sự có mặt của các ion này trong mẫu nước đồng thời trong một lần bơm mẫu trên 2 kênh của một hệ điện di mao quản đa kênh tự động tự chế tạo. Kết quả trên là tiền đề

cho các nghiên cứu tiếp theo để đánh giá khả năng ứng dụng của phương pháp và thiết bị cho mục đích phân tích các cation và anion trong mẫu nước ngay tại hiện trường.

#### **Lời cảm ơn**

*Nhóm tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ Bộ Công thương thông qua Đề tài 13/HĐ-ĐT.13.14/CNMT thuộc Đề án “Phát triển ngành công nghiệp môi trường Việt Nam đến năm 2015, tầm nhìn đến năm 2025”.*

#### **Tài liệu tham khảo**

[1] Kuban, Nguyen H.T.A, Macka M, Haddad P.R, Hauser P.C (2007), “New fully portable instrument for the versatile determination of cations and anions by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection”, *Electroanalysis*, **19(19-20)**, pp.2059-2065.

[2] Pham Thi Thanh Thuy, Duong Hong Anh, Le Minh Duc, Pham Hung Viet (2014), “Determination of major anions in surface water by portable automated capillary electrophoresis with coupled capacitively contactless conductivity detector”, *Tạp chí Hóa học*, **T52(5)**, pp.654-658.

[3] Nguyen Bich Ngoc, Duong Hong Anh, Pham Hung

Viet (2014), “Development of analytical procedure for determination of free cyanide in water using automatic sample injection capillary electrophoresis system coupled with contactless conductivity detector”, *Tạp chí Hóa học*, **T52(6)**, pp.794-798.

[4] Nguyễn Văn Tăng, Nguyễn Duy Chiến, Nguyễn Văn Quân, Phạm Thị Thanh Thủy, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt (2014), “Khảo sát điều kiện làm việc của hệ điện di mao quản tự động với hệ bơm mẫu tuần tự và ứng dụng vào quan trắc liên tục các cation vô cơ trong nước mặt”, *Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội*, **Vol. 30, No. 6S-C**.

[5] Đề tài trọng điểm cấp Đại học Quốc gia Hà Nội, mã số QGTĐ 08.04 “Chế tạo thiết bị xác định các tiểu phần arsen vô cơ trong nước ngầm theo nguyên lý của phương pháp điện di mao quản”, 2010.

[6] Đề tài nghiên cứu 03/HĐ-ĐT.03.12/CNMT “Nghiên cứu thiết kế, chế tạo thiết bị điện di mao quản tự động phục vụ quan trắc môi trường”, Chương trình phát triển công nghệ môi trường, Bộ Công thương, 2013.

[7] Đề tài trọng điểm cấp Đại học Quốc gia Hà Nội, mã số QGTĐ 12.03 “Nghiên cứu thiết kế, chế tạo hệ thống điện di mao quản tự động, sử dụng tại hiện trường và áp dụng cho phân tích đa chỉ tiêu trong môi trường”, 2014.

# Nghiên cứu ảnh hưởng của một số ion kim loại đến khả năng thu hồi amoni trong nước thải biogas bằng phương pháp hóa học

Trịnh Lê Hùng<sup>1</sup>, Nghiêm Xuân Thung<sup>1</sup>, Lê Văn Dũng<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Khoa học Cơ bản, Học viện Hậu cần, Bộ Quốc phòng

Ngày nhận bài 20.1.2015, ngày chuyển phản biện 20.1.2015, ngày nhận phản biện 26.2.2015, ngày chấp nhận đăng 31.3.2015

Struvit, magie amoni phosphat ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hoặc MAP) là tinh thể vô cơ màu trắng, có thể sử dụng làm phân bón nhả chậm. Bài viết nghiên cứu ảnh hưởng của một số ion kim loại đến khả năng thu hồi amoni trong nước thải biogas bằng sự kết tinh magie amoni phosphat.

**Từ khóa:** amoni, magie amoni phosphat, phosphat.

**Chỉ số phân loại 2.7**

STUDY THE EFFECT OF  
SOME METAL IONS ON THE  
RECOVERY OF AMMONIUM  
FROM BIOGAS WASTE  
WATER BY CHEMICAL  
METHOD

Summary

Struvite, magnesium ammonium phosphate hexahydrate ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  or MAP), is a white inorganic crystalline mineral that can be used as a slow releasing fertilizer. The authors have studied the effect of some metal ions on the recovery of ammonium from biogas wastewater by magnesium ammonium phosphate crystallization.

**Keywords:** ammonium, magnesium ammonium phosphate, phosphate.

**Classification number 2.7**

## Mở đầu

MAP (Magnesium Ammonium Phosphate hexahydrated -  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) là tinh thể màu trắng [6, 8], dễ kết tủa trong môi trường pH > 7. Ở pH < 7 thì MAP bắt đầu tan ra nhưng rất chậm, do đó nó được ứng dụng làm phân bón nhả chậm cho các loại cây trồng. Phản ứng xảy ra theo phương trình sau [1, 4, 5]:



$$\text{pK}_s = 12,6 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

Dựa vào phản ứng (1), nhóm nghiên cứu đã thu hồi đồng thời amoni và phosphat trong nước thải từ các bể biogas. MAP là một sản phẩm thu được từ quá trình này.

Trong quá trình thu hồi amoni từ nguồn nước thải biogas bằng phương pháp tạo kết tủa MAP, phản ứng bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như: tỷ lệ mol, pH, thời gian phản ứng... Đặc biệt, ảnh hưởng của một số ion kim loại như:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ... Nhóm nghiên cứu đã phân tích xác định nguồn nước thải biogas có chứa các ion này, chúng xuất phát từ nguồn thức ăn dư thừa hoặc nước rửa chuồng trại. Các ion kim loại này có thể gây ảnh hưởng đến phản ứng tạo MAP bằng cách thay thế  $\text{Mg}^{2+}$ , tạo phức với  $\text{NH}_4^+$ , tạo kết tủa với  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

### Nguyên liệu

Các mẫu nước chứa amoni được pha từ hóa chất tinh khiết.

### Thí nghiệm

Để khảo sát ảnh hưởng của một số ion kim loại đến phản ứng tạo MAP, nhóm nghiên cứu sử dụng tỷ lệ mol  $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} = 1:1:1$  và cho ion kim loại vào với các nồng độ tương ứng là 100, 200,

\* Tác giả chính: Tel: 0978565677; E-mail: vandung19772001@yahoo.com

300, 400, 500 (mg/l).

Tiến hành phản ứng như sau: đầu tiên, lấy 500 ml dung dịch  $\text{NH}_4^+$  500 mg/l cho vào thiết bị phản ứng, tiếp theo cho  $m_1$  g  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  98%, cho từng ion kim loại vào theo các nồng độ tương ứng như trên và tiến hành khuấy trộn đều dung dịch, đo pH đầu ( $\text{pH}_d$ ), sau đó cho  $m_2$  g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  98% vào và bắt đầu tính thời gian phản ứng ( $t_{pu}$ ). Sau khi phản ứng kết thúc, lọc kết tủa đem sấy khô ở khoảng  $40^\circ\text{C}$  trong 48 h đến khối lượng không đổi rồi đem cân thu được khối lượng kết tủa MAP ( $m_{MAP}$ ); dịch lọc thu được đem xác định hàm lượng  $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$  còn lại và đo pH sau phản ứng ( $\text{pH}_s$ ).

### Các phương pháp phân tích

Nồng độ  $\text{NH}_4^+$  được đo bằng phương pháp so màu với thuốc thử Nessler. Nồng độ  $\text{PO}_4^{3-}$  được đo bằng phương pháp so màu với thuốc thử amonimolipdat - vanadat. Nồng độ  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  được đo bằng phương pháp chuẩn độ Complexon. Kết tủa được rửa 3 lần bằng nước cất, sau đó được sấy khô trong tủ sấy ở  $40^\circ\text{C}$  trong 48 h [7]. Đặc trưng bề mặt của MAP được đo bằng phương pháp chụp SEM. Cấu trúc tinh thể của MAP được đo bằng phương pháp XRD. Thành phần của tinh thể được xác định bằng phương pháp EDX.

## Kết quả và thảo luận

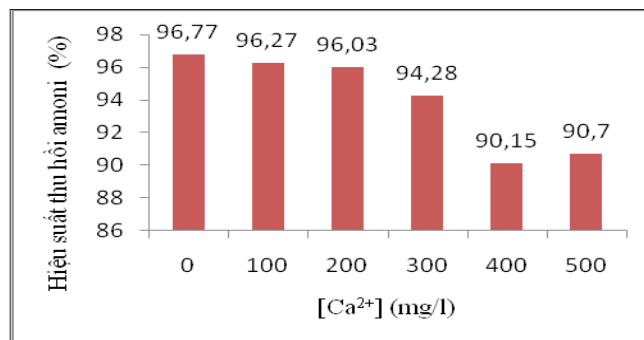
### Ảnh hưởng của ion $\text{Ca}^{2+}$

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion  $\text{Ca}^{2+}$  đến quá trình tạo MAP và hiệu suất thu hồi amoni được trình bày ở bảng 1 và hình 1.

Bảng 1: kết quả khảo sát ảnh hưởng của  $\text{Ca}^{2+}$  đến phản ứng kết tinh MAP

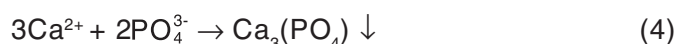
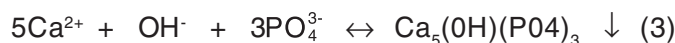
| Số mẫu | $[\text{Ca}^{2+}]$<br>(mg/l) | $\text{pH}_s$ | $m_{KT}$ (g) | Nồng độ trong dịch lọc (mg/l) |                 |                    |                  | Hiệu suất thu hồi amoni (%) |
|--------|------------------------------|---------------|--------------|-------------------------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------------------------|
|        |                              |               |              | $\text{Mg}^{2+}$              | $\text{NH}_4^+$ | $\text{PO}_4^{3-}$ | $\text{Ca}^{2+}$ |                             |
| 1      | 0                            | 8             | 5,91         | 17,2                          | 38,82           | 71,62              | 0                | 96,77                       |
| 2      | 100                          | 8             | 8,45         | 12,4                          | 44,71           | 43,92              | 34,76            | 96,27                       |
| 3      | 200                          | 8             | 6,40         | 14,0                          | 47,65           | 24,69              | 69,52            | 96,03                       |
| 4      | 300                          | 8             | 6,46         | 24,0                          | 68,68           | 22,77              | 104,29           | 94,28                       |
| 5      | 400                          | 8             | 6,73         | 16,4                          | 118,24          | 8,54               | 139,05           | 90,15                       |
| 6      | 500                          | 8             | 6,84         | 16,5                          | 111,67          | 10,63              | 173,80           | 90,70                       |

(ghi chú:  $m_{KT}$  là khối lượng kết tủa thu được tính trong 1 l hỗn hợp phản ứng. Ion  $\text{Ca}^{2+}$ : dùng  $\text{CaCl}_2$  96%)



Hình 1: sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi amoni vào nồng độ  $\text{Ca}^{2+}$

Từ kết quả thí nghiệm ở bảng 1 cho thấy, khi nồng độ  $\text{Ca}^{2+}$  tăng thì hiệu suất thu hồi amoni giảm, điều này có thể là do  $\text{Ca}^{2+}$  đã thay thế một phần  $\text{Mg}^{2+}$  trong quá trình tạo MAP, kết hợp với gốc  $\text{PO}_4^{3-}$  theo các phản ứng (2) [2], (3) [3], (4) nên đã làm giảm hàm lượng phosphat tham gia vào phản ứng tạo MAP:



### Ảnh hưởng của $\text{Mn}^{2+}$

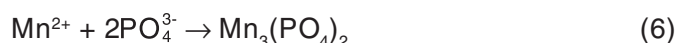
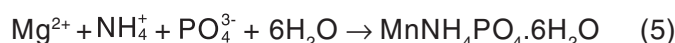
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion  $\text{Mn}^{2+}$  đến quá trình tạo MAP và hiệu suất thu hồi amoni được trình bày ở bảng 2 và hình 2.

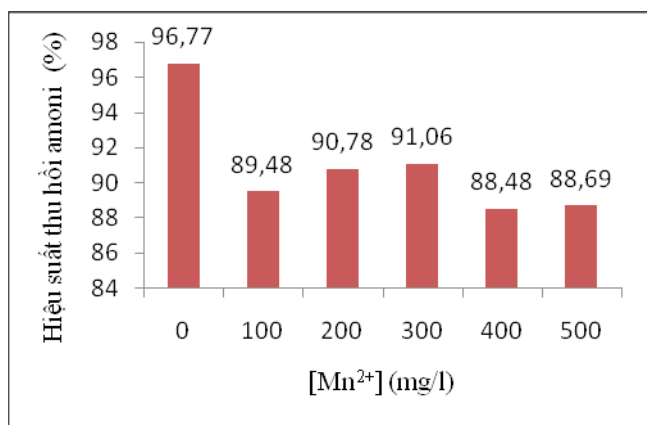
Bảng 2: kết quả khảo sát ảnh hưởng của  $\text{Mn}^{2+}$  đến phản ứng kết tinh MAP

| Số mẫu | $[\text{Mn}^{2+}]$<br>(mg/l) | $\text{pH}_s$ | $m_{KT}$ (g) | Nồng độ trong dịch lọc (mg/l) |                 |                    |                  | Hiệu suất thu hồi amoni (%) |
|--------|------------------------------|---------------|--------------|-------------------------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------------------------|
|        |                              |               |              | $\text{Mg}^{2+}$              | $\text{NH}_4^+$ | $\text{PO}_4^{3-}$ | $\text{Mn}^{2+}$ |                             |
| 1      | 0                            | 8             | 5,91         | 17,2                          | 38,82           | 71,62              | 0                | 96,77                       |
| 2      | 100                          | 8             | 4,90         | 13,6                          | 126,21          | 88,91              | 56,78            | 89,48                       |
| 3      | 200                          | 8             | 5,03         | 16,0                          | 110,69          | 88,48              | 86,21            | 90,78                       |
| 4      | 300                          | 8             | 5,13         | 15,4                          | 107,24          | 88,04              | 98,95            | 91,06                       |
| 5      | 400                          | 8             | 5,35         | 10,8                          | 138,28          | 83,26              | 107,46           | 88,48                       |
| 6      | 500                          | 8             | 5,43         | 13,2                          | 135,69          | 75,87              | 123,18           | 88,69                       |

(ghi chú:  $m_{KT}$  là khối lượng kết tủa thu được tính trong 1 l hỗn hợp phản ứng. Ion  $\text{Mn}^{2+}$ : dùng  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  99%)

Từ kết quả thí nghiệm ở bảng 2 và hình 2 cho thấy, khi nồng độ  $\text{Mn}^{2+}$  tăng thì hiệu suất thu hồi amoni giảm, điều này có thể là do  $\text{Mn}^{2+}$  đã thay thế một phần  $\text{Mg}^{2+}$  trong quá trình tạo MAP, và kết hợp với gốc  $\text{PO}_4^{3-}$  theo phản ứng (5) và (6):





Hình 2: sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi amoni vào nồng độ Mn<sup>2+</sup>

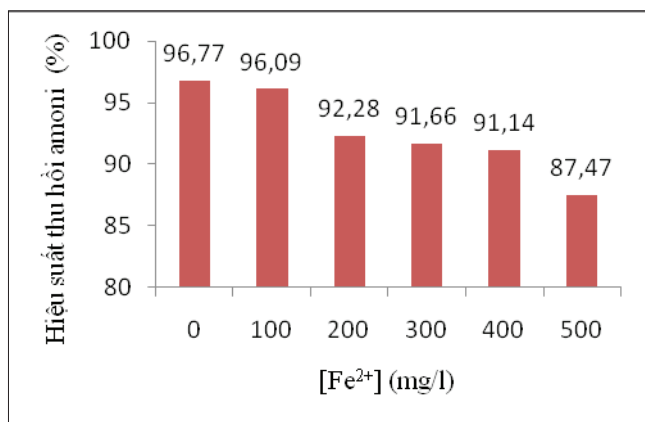
### Ảnh hưởng của Fe<sup>2+</sup>

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion Fe<sup>2+</sup> đến quá trình tạo MAP và hiệu suất thu hồi amoni được trình bày ở bảng 3 và hình 3.

Bảng 3: kết quả khảo sát ảnh hưởng của Fe<sup>2+</sup> đến phản ứng kết tinh MAP

| Số mẫu | [Fe <sup>2+</sup> ] (mg/l) | pH <sub>s</sub> | m <sub>KT</sub> (g) | Nồng độ trong dịch lọc (mg/l) |                              |                               |                  | Hiệu suất thu hồi amoni (%) |
|--------|----------------------------|-----------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------|-----------------------------|
|        |                            |                 |                     | Mg <sup>2+</sup>              | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | Fe <sup>2+</sup> |                             |
| 1      | 0                          | 8               | 5,91                | 17,2                          | 38,82                        | 71,62                         | 0                | 96,77                       |
| 2      | 100                        | 6               | 5,42                | 187,2                         | 46,90                        | 14,57                         | 48,160           | 96,09                       |
| 3      | 200                        | 6               | 5,57                | 242,4                         | 92,59                        | 14,57                         | 156,80           | 92,28                       |
| 4      | 300                        | 6               | 5,7                 | 276,0                         | 101,21                       | 26,30                         | 102,48           | 91,66                       |
| 5      | 400                        | 6               | 5,59                | 278,4                         | 106,38                       | 33,26                         | 102,48           | 91,14                       |
| 6      | 500                        | 6               | 5,66                | 292,8                         | 150,34                       | 41,09                         | 102,48           | 87,47                       |

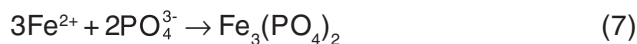
(ghi chú: m<sub>KT</sub> là khối lượng kết tủa thu được tính trong 1 l hỗn hợp phản ứng. Ion Fe<sup>2+</sup>: dùng FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 99%)



Hình 3: sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi amoni vào nồng độ Fe<sup>2+</sup>

Từ kết quả thí nghiệm ở bảng 3 và hình 3 cho thấy, khi tăng nồng độ Fe<sup>2+</sup> thì hiệu suất thu hồi amoni giảm, điều này có thể là do Fe<sup>2+</sup> đã tham gia phản ứng tạo kết tủa với PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> theo phương trình

phản ứng (7).



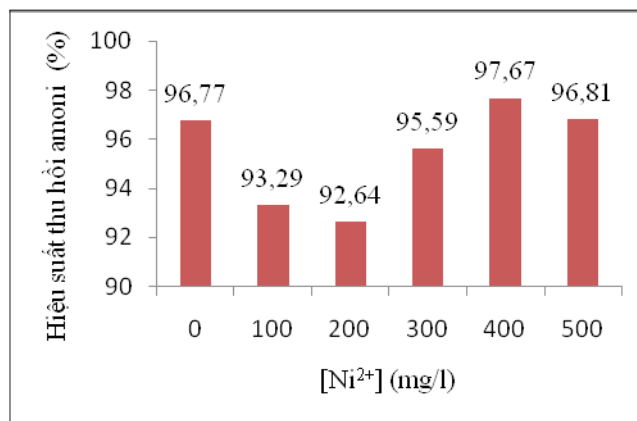
### Ảnh hưởng của Ni<sup>2+</sup>

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion Ni<sup>2+</sup> đến quá trình tạo MAP và hiệu suất thu hồi amoni được trình bày ở bảng 4 và hình 4.

Bảng 4: kết quả khảo sát ảnh hưởng của Ni<sup>2+</sup> đến phản ứng kết tinh MAP

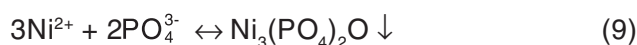
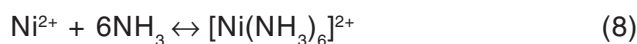
| Số mẫu | [Ni <sup>2+</sup> ] (mg/l) | pH <sub>s</sub> | m <sub>KT</sub> (g) | Nồng độ trong dịch lọc (mg/l) |                              |                               |                  | Hiệu suất thu hồi amoni (%) |
|--------|----------------------------|-----------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------|-----------------------------|
|        |                            |                 |                     | Mg <sup>2+</sup>              | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | Ni <sup>2+</sup> |                             |
| 1      | 0                          | 9               | 5,91                | 17,2                          | 38,82                        | 71,62                         | 0                | 96,77                       |
| 2      | 100                        | 9               | 5,02                | 27,2                          | 80,52                        | 88,91                         | 30,55            | 93,29                       |
| 3      | 200                        | 8               | 5,18                | 19,2                          | 88,28                        | 56,30                         | 39,56            | 92,64                       |
| 4      | 300                        | 8               | 5,24                | 21,6                          | 52,93                        | 57,17                         | 44,25            | 95,59                       |
| 5      | 400                        | 7               | 5,03                | 19,2                          | 27,93                        | 50,22                         | 62,45            | 97,67                       |
| 6      | 500                        | 7               | 5,09                | 51,6                          | 38,28                        | 36,74                         | 89,35            | 96,81                       |

(ghi chú: m<sub>KT</sub> là khối lượng kết tủa thu được tính trong 1 l hỗn hợp phản ứng. Ion Ni<sup>2+</sup>: dùng NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 98,5%)



Hình 4: sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi amoni vào nồng độ Ni<sup>2+</sup>

Từ kết quả thí nghiệm ở bảng 4 và hình 4 cho thấy, Ni<sup>2+</sup> ảnh hưởng không lớn đến quá trình tạo MAP, điều này có thể là do Ni<sup>2+</sup> đã tham gia tạo phức NH<sub>3</sub>, nhưng khi pH của môi trường phản ứng giảm thì sẽ làm phá vỡ cân bằng tạo phức sinh ra NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, chính điều này lại tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng tạo MAP. Ngoài ra, Ni<sup>2+</sup> cũng có thể tham gia phản ứng tạo kết tủa với PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> theo các phương trình phản ứng (8) và (9).



### Ảnh hưởng của Al<sup>3+</sup>

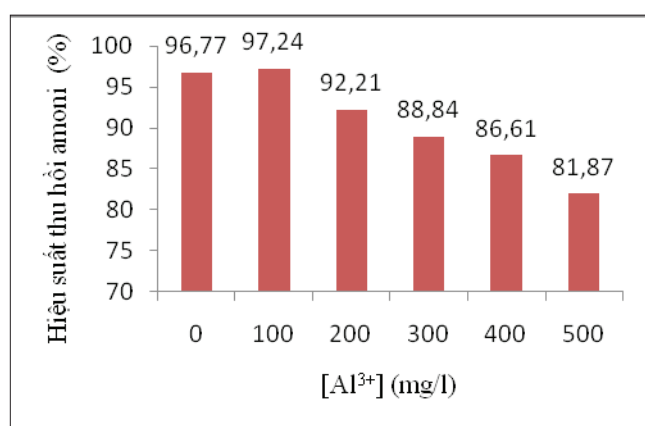
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion Al<sup>3+</sup> đến quá

trình tạo MAP và hiệu suất thu hồi amoni được trình bày ở bảng 5 và hình 5.

Bảng 5: kết quả khảo sát ảnh hưởng của  $Al^{3+}$  đến phản ứng kết tinh MAP

| Số mẫu | $[Al^{3+}]$ (mg/l) | pH <sub>s</sub> | $m_{KT}$ (g) | Nồng độ trong dịch lọc (mg/l) |          |             |           | Hiệu suất thu hồi amoni (%) |
|--------|--------------------|-----------------|--------------|-------------------------------|----------|-------------|-----------|-----------------------------|
|        |                    |                 |              | $Mg^{2+}$                     | $NH_4^+$ | $PO_4^{3-}$ | $Al^{3+}$ |                             |
| 1      | 0                  | 8               | 5,91         | 17,2                          | 38,82    | 71,62       | 0         | 96,77                       |
| 2      | 100                | 7               | 5,11         | 48,0                          | 33,10    | 87,61       | 34,25     | 97,24                       |
| 3      | 200                | 7               | 5,03         | 108,0                         | 93,45    | 87,17       | 45,02     | 92,21                       |
| 4      | 300                | 7               | 4,97         | 98,4                          | 133,97   | 88,48       | 78,36     | 88,84                       |
| 5      | 400                | 7               | 4,88         | 187,2                         | 160,69   | 88,04       | 105,27    | 86,61                       |
| 6      | 500                | 7               | 4,73         | 196,8                         | 217,59   | 88,04       | 124,32    | 81,87                       |

(ghi chú:  $m_{KT}$  là khối lượng kết tủa thu được tính trong 1 l hỗn hợp phản ứng. Ion  $Al^{3+}$ : dùng  $Al_2(SO_4)_3$ )



Hình 5: sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi amoni vào nồng độ  $Al^{3+}$

Từ kết quả thí nghiệm ở bảng 5 và hình 5 cho thấy, khi tăng nồng độ  $Al^{3+}$  thì hiệu suất thu hồi amoni giảm, điều này có thể là do  $Al^{3+}$  tạo kết tủa với gốc  $PO_4^{3-}$  theo phương trình phản ứng sau:



## Kết luận

Các ion kim loại có trong nước thải biogas có thể gây ảnh hưởng đến quá trình tạo MAP theo 3 hướng và đều làm giảm hiệu suất thu hồi amoni như sau:

Một số ion kim loại có thể thay thế  $Mg^{2+}$  trong

quá trình tạo MAP như  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ...

Một số ion kim loại có thể tạo phức với  $NH_3$  làm giảm hiệu suất thu hồi amoni như  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ...

Một số ion kim loại có thể tạo kết tủa với  $PO_4^{3-}$  cũng làm giảm hiệu suất thu hồi amoni như  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ...

Ngoài ra, một số ion kim loại có thể gây ảnh hưởng đồng thời đến quá trình tạo MAP bằng cách thay thế một phần  $Mg^{2+}$  và tạo kết tủa với  $PO_4^{3-}$  hoặc tạo phức với  $NH_3$  và tạo kết tủa với  $PO_4^{3-}$ .

## Tài liệu tham khảo

- [1] B.E.I Abdelrazig and J.H Sharp (1988), "Phase changes on heating ammonium magnesium phosphate hydrates", *Thermochimica Acta*, **129**, pp.197-215.
- [2] Bruce E. Rittmann, Brooke Mayer, Paul Westerhoff, Mark Edwards (2011), "Capturing the lost phosphorus", *Chemosphere*, **84**, pp.846-853.
- [3] LIU Zhingang, ZHAO Qingliang, WANG Kun, LEE Duujong, QIU Wei, WANG Jianfang (2008), "Urea hydrolysis and recovery of nitrogen and phosphorous as MAP from stale human urine", *Journal of Environmental Sciences*, **20**, pp.1018-1024.
- [4] I Stratful, M.D Scrimshaw and J.N Lester (2001), "Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate", *Wat. Res.*, **35(17)**, pp.4191-4199.
- [5] James D. Doyle, Simon A. Parsons (2002), "Struvite formation, control and recovery", *Water Research*, **36**, pp.3925-3940.
- [6] Kristell S. Le Corre, Eugenia Valsami-Jones, Phil Hobbs, Bruce Jefferson, Simon A. Parsons (2007), "Agglomeration of struvite crystals", *Water Research*, **41**, pp.419-425.
- [7] T Roncal-Herrero, E.H Oelkers (2011), "Experimental determination of struvite dissolution and precipitation rates as a function of pH", *Applied Geochemistry*, **26**, pp.921-928.
- [8] Y Jaffer, T.A Clark, P Pearce, S.A Parsons (2002), "Potential phosphorus recovery by struvite formation", *Water Research*, **36**, pp.1834-1842.

# Phát thải các PCDD/F trong khí thải, nước thải, bùn thải từ lò đốt chất thải y tế ở thành phố Hồ Chí Minh

Mai Tuấn Anh<sup>1</sup>, Chu Văn Hải<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Viện Khoa học Công nghệ và Quản lý Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Tp Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Trung tâm Dịch vụ Phân tích Thí nghiệm, Sở KH&CN Tp Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 8.1.2015, ngày gửi phản biện 12.1.2015, ngày nhận phản biện 25.2.2015, ngày chấp nhận đăng 2.3.2015

**Phát thải Dioxin/Furan (PCDD/F) từ các lò đốt chất thải y tế đang trở thành mối quan tâm lớn đối với sức khỏe của người dân địa phương do độc tính của các hợp chất này và sự lắng đọng của nó. Khí thải, nước thải, bùn thải từ các lò đốt đã được điều tra. Kết quả nghiên cứu cho thấy, nồng độ các PCDD/F trong khí thải từ 0,114-4269,2979 pgTEQ/Nm<sup>3</sup>. Đã phát hiện thấy các kim loại nặng và vết các PCDD/F trong mẫu bùn thải và vết các PCDD/F trong mẫu nước thải.**

***Từ khóa:* bùn thải, dioxin, furan, khí thải, lò đốt y tế, nước thải, PCDD/F.**

**Chỉ số phân loại 2.7**

## Đặt vấn đề

Polychlorinated dibenzo-para-dioxins (PCDDs) và polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) là hai nhóm hợp chất thơm có đặc tính tương tự nhau. Nguyên tử Chlorine có thể gắn ở 8 nơi khác nhau trên phân tử, từ vị trí 1 đến 8. Hiện nay, các nhà khoa học đang quan tâm đến 17 chất đồng phân có các nhóm thế chlor ở các vị trí 2, 3, 7, 8 PCDD/PCDF và đã xác định các chất này có độc tính cao nhất trong nhóm các hợp chất này. Phát thải dioxin/furan (PCDD/F) từ các lò đốt chất thải y tế đang trở thành mối quan tâm lớn đối với sức khỏe của người dân do độc tính của các hợp chất này và sự lắng đọng của nó. Khí thải, nước thải, bùn thải từ hai lò đốt rác y tế chính tại Tp Hồ Chí Minh là lò đốt tại Bình Hưng Hòa và Đông Thạnh đã được điều tra. Các kết quả đã được đánh giá về ảnh hưởng của các lò đốt chất thải y tế nguy hại đến môi trường, góp phần trợ giúp cho việc xác định và định lượng nguồn gây nhiễm các PCDD/F.

## Thực nghiệm

### Thu thập mẫu

Mẫu khí thải được thu thập theo US EPA (phương pháp 23), dụng cụ lấy mẫu của Hãng Keika Ventures (Mỹ), lấy mẫu đẳng tốc. Các PCDD/F được hấp phụ trên cái lọc XAD-2 và dung dịch nội chuẩn có chứa

17 đồng phân <sup>13</sup>C<sub>12</sub> với hàm lượng 50 pg/μl trong nonane đã được thêm vào XAD-2 trước khi thu thập mẫu. Mẫu nước thải (trước khi qua hệ thống xử lý nước thải) được chứa trong chai thủy tinh với thể tích mẫu: 2 l, được bảo quản với 1 ml HCl đậm đặc cho 1 l mẫu, mẫu bùn khoảng 1-2 kg. Mẫu được phơi khô trên giấy nhôm trong phòng thí nghiệm từ 5 đến 10 ngày.

### Chiết tách mẫu và phân tích

#### Chiết tách:

Mẫu bùn thải: cân chính xác 2 g bùn thải trộn với 10 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> khan, 10 g bột Cu và thêm vào chất nội chuẩn <sup>13</sup>C. Chiết Soxhlet với 350 ml toluene trong 24 h. Dịch trích được cô bằng thiết bị cô quay (40°C, 100 mBar) đến gần cạn, thêm vào 20 ml n-hexane và cô lại đến khoảng 2 ml. Làm sạch qua 3 cột sắc ký: silicagel, florisil và alumina.

Mẫu nước thải: nếu mẫu có nhiều cặn rắn có thể nhìn thấy được, dùng phễu lọc chân không lọc phần cặn và sấy khô ở 60°C trong 1 h, chiết Soxhlet với 350 ml dichloromethane trong 8 h. Cho 1 l mẫu vào bình chiết (hoặc nước đã qua lọc ở trên), thực hiện chiết 3 lần (60 ml x 3 lần) thành 180 ml dichloromethane (DCM). Thêm vào chất nội chuẩn. Làm khan mẫu bằng Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và tráng với DCM. Rửa mẫu với H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đậm đặc (1-3 lần), sau đó với NaCl, KOH và NaCl.

\* Tác giả chính: chuhaivn@gmail.com

## PCDD/F EMISSION IN STACK GAS, WASTE WATER, SLUDGE FROM MEDICAL INCINERATORS IN HO CHI MINH CITY

### Summary

**PCDD/F emission from medical incinerators (MIs) has become a big concern for the health of local residents due to its toxicity and deposition. Therefore, stack gas, wastewater, sludge emission from the main MIs in Ho Chi Minh City have been investigated. The obtained result has shown that PCDD/Fs concentration has varied from 0.114 to 4269.2979 pgTEQ/Nm<sup>3</sup>. The authors detected heavy metals and the trace of PCDD/Fs in sludge and the trace of PCDD/Fs in wastewater.**

***Keywords:* dioxin, furan, medical incinerator, PCDD/Fs, sludge, stack gas, waste water.**

***Classification number* 2.7**

Cô quay, chuyển dung môi n-hexan. Làm sạch qua 3 cột sắc ký: silicagel, florisil và alumin.

Khí thải: phần rắn: giấy lọc bụi + chất hấp phụ XAD-2, thêm vào chất nội chuẩn <sup>13</sup>C. Chiết Soxhlet với 350 ml toluene trong 16 h. Phần lỏng: dung dịch nước cất HPLC + MeOH (dùng để tráng hệ thống) chiết lỏng - lỏng với toluene 50 ml, chiết 2 lần. Gộp tất cả phần dung môi chiết đem cô quay đến thể tích 2 ml. Dịch chiết được làm sạch bằng các cột sắc ký nhiều lớp: silicagel, florisil và alumina.

*Giai đoạn làm sạch mẫu cho tất cả các nền mẫu:*

Cột 1: hỗn hợp silicagel (theo thứ tự từ đáy lên trên: 1 g silica hoạt tính, 2 g silica bazơ, 1 g silica hoạt tính, 4 g silica axit, 1 g silica hoạt tính) và trên cùng là 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> khan. Giải hấp cột 1 bằng 90 ml hexane. Cột 2: Florisil (6 g) kết nối trực tiếp với cột hỗn hợp silica gel; cột 2 được giải hấp với 50 ml dichloromethane/n-hexane DCM/n-Hx (2:98), 150 ml DCM. Phân đoạn DCM của cột 2 cho qua cột 3: cột alumina bazơ (4 g của basic alumina super I), 2 g natri sulfate khan. Tách phân đoạn với: a/10

ml n-Hx, b/10 ml DCM/n-Hx (2:98), c/15 ml DCM/n-Hx (3:2), d/20 ml DCM. Pha chứa các hợp chất PCDD/F ở hai phân đoạn cuối c và d được thu hồi và cô bằng khí Nitơ lỏng tới thể tích khoảng 200 µl. Chuyển mẫu vào glass insert và làm khô hoàn toàn bằng khí Nitơ lỏng ở nhiệt độ thường. Ngay lập tức hòa tan trong 50 µl dung dịch iso-octane có chứa chất nội chuẩn, đo mẫu trên hệ thống sắc ký khí độ phân giải cao HRGC/HRMS.

### Phân tích thí nghiệm

Các hợp chất PCDD/F được xác định và định lượng bằng hệ thống sắc ký khí độ phân giải cao HRGC/HRMS (Micromass, Hoa Kỳ). Cột BPX-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Chương trình nhiệt độ như sau:

140°C/(4 min)→220°C/(8°C/min)→260°C/(1,4°C/min)→310°C/(3°C/min)/5 min.

Sử dụng mode EI-SIM. Nhiệt độ ion source 250°C; electron energy 35 eV; trap current 650 µA; nhiệt độ interface là 260°C.

Nồng độ các PCDD/F được quy đổi về độ độc tương đương i-TEQ theo hệ số độ độc i-TEF. Nồng độ TEQ được tính như là tổng của 17 đồng phân độc hại đã được chỉ định có độ độc tính cao. Các yếu tố tương ứng (TEF) theo WHO (2005).

### Kiểm soát chất lượng và đảm bảo chất lượng kết quả thử nghiệm

Kiểm định chất lượng của phương pháp bằng các mẫu chuẩn EDF-2513, CRM 529 (cho mẫu đất, bùn). Nồng độ của các PCDD/F thu được khi phân tích các mẫu chuẩn rất tương đồng với nồng độ bởi nhà cung cấp. Độ chính xác của 2,3,7,8-TCDD trong những phương pháp chuẩn dùng cho việc phân tích được kiểm tra so với NIST SRM 1614. Độ chính xác của các đồng phân 2, 3, 7, 8 - thay thế PCDD, PCDF được kiểm tra so với phương pháp tham khảo bởi việc kiểm nghiệm liên phòng thí nghiệm (Quebec - Canada) trong phân tích mẫu nước và đất với mã số của chương trình CAL-76, DMR 0531-2009, DMR 07032010 cho cả hai nền mẫu đất và nước. Kết quả được đánh giá là đạt cho tất cả 17 đồng phân trong mẫu nước và đất.

**Bảng 1: xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp lấy mẫu và phân tích**

| Nền mẫu                                                                                                                                                                 | Khí thải                       | Nước thải  | Bùn thải   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------|------------|
| Tỷ lệ thu hồi của mỗi chuẩn lấy mẫu (%): 78-92                                                                                                                          |                                |            |            |
| Độ lặp lại (% RSDr)                                                                                                                                                     |                                | 0,03-0,22  | 0,1-2,5    |
| Độ tái lập (% RSDR)                                                                                                                                                     | 1-1,9                          | 0,2-2,1    | 0,5-1,5    |
| Hiệu suất thu hồi (%)                                                                                                                                                   | 87-99                          | 98-100     | 88-96      |
| Độ không đảm bảo đo (pgTEQ/g)                                                                                                                                           | 0,005-0,07                     | 0,006-0,08 | 0,006-0,09 |
| Độ không đảm bảo đo được tính trên sai số của cân, syringe, nhiệt độ khi hút syringe, độ tinh khiết của chuẩn                                                           |                                |            |            |
| MLOD (ngTEQ/g)                                                                                                                                                          | 0,002 (ngTEQ/Nm <sup>3</sup> ) | 0,1        | 0,1        |
| MLOD (giới hạn định lượng của phương pháp) = (LOD/m)* TEF trong đó LOD: giới hạn phát hiện của máy, m: khối lượng mẫu, TEF: hệ số độc tương ứng theo tiêu chuẩn quốc tế |                                |            |            |
| MLOQ (ngTEQ/g)                                                                                                                                                          | 0,006 (ngTEQ/Nm <sup>3</sup> ) | 0,3        | 0,3        |

### Địa điểm nghiên cứu

Nơi tập trung xử lý chất thải y tế trên địa bàn Tp Hồ Chí Minh hiện nay chỉ có 2 địa điểm chính do Công ty TNHH MTV Môi trường Đô thị thành phố quản lý.

**Lò đốt Bình Hưng Hòa, quận Bình Tân:** lò đốt được sản xuất bởi Đức và là lò nhiều cấp với công nghệ nhiệt phân. Công suất thiết kế và vận hành 7 tấn/ngày theo dạng mẻ, vận hành bán liên tục. Nhà máy có hệ thống kỹ thuật và kiểm soát ô nhiễm cao. Năng lượng sử dụng là khí đốt (gas). Làm nguội khí thải bằng thiết bị trao đổi nhiệt (nước). Nhiệt độ buồng sơ cấp < 1050°C, nhiệt độ buồng thứ cấp từ 1050-1225°C, nhiệt độ khí thải < 180°C. Hệ thống kiểm soát và xử lý ô nhiễm: sử dụng túi lọc, máy lọc khô, than hoạt tính và NaHCO<sub>3</sub>. Ống khói 15 m, không nón. Vị trí lắp đặt xa khu dân cư.

**Lò đốt Công trường Đông Thạnh, huyện Hóc Môn:** lò đốt được sản xuất bởi Thụy Sĩ và là lò kín, nhiều cấp với công nghệ nhiệt phân và lò thùng quay. Công suất thiết kế và vận hành 21 tấn/ngày theo dạng vận hành liên tục. Nhà máy có hệ thống kỹ thuật và kiểm soát ô nhiễm cao. Làm nguội khí thải bằng thiết bị trao đổi nhiệt (nước). Năng lượng sử dụng là khí đốt (gas). Nhiệt độ buồng sơ cấp < 1000°C, nhiệt độ buồng thứ cấp từ 1030-1250°C, nhiệt độ khí thải 100-120°C. Hệ thống kiểm soát và xử lý ô nhiễm: sử dụng túi lọc, máy lọc khô, than hoạt tính và NaHCO<sub>3</sub>. Ống khói 20 m. Vị trí lắp đặt xa khu dân cư.

**Thành phần chất thải đầu vào cho cả hai lò:** do Công ty TNHH MTV Môi trường Đô thị thành phố quản lý cả hai lò đốt trên nên chất thải đầu vào là toàn bộ chất thải y tế nguy hại sau khi được thu gom, phân loại; chất thải y tế đầu vào cho hai lò đốt

là như nhau và được phân phối hàng ngày tùy theo công suất của mỗi lò.

**Bảng 2: thành phần tổng quát chất thải rắn y tế được đốt ở lò Bình Hưng Hòa [1]**

| Thành phần | % Khối lượng | Thành phần    | % Khối lượng |
|------------|--------------|---------------|--------------|
| Hữu cơ     | 8,0          | Kim loại      | 3,5          |
| Bông băng  | 21,5         | Cao su        | 21,5         |
| Giấy       | 1,5          | Nước          | 4,0          |
| Thủy tinh  | 9,5          | Nhiệt trị rác | 4100 kcal/kg |
| Plastic    | 30,5         |               |              |

### Kết quả và thảo luận

#### Nghiên cứu mẫu khí thải

Giá trị i-TEQ của mẫu khí thải S08 (Bà Rịa - Vũng Tàu) cao vượt ngưỡng cho phép so với tiêu chuẩn của US-EPA (i-TEQ<sub>limit</sub>: 600 pg/Nm<sup>3</sup>) [2] và Việt Nam QCVN: 02/BTNMT (i-TEQ<sub>limit</sub>: 2300 pg/Nm<sup>3</sup>) vượt ngưỡng cho phép 1,85 lần; nguyên nhân là do trong thành phần chất thải nguy hại có đốt hóa chất thuốc bảo vệ thực vật. Nếu so với tiêu chuẩn EU và Singapore (i-TEQ<sub>limit</sub>: 100 pg/Nm<sup>3</sup>) [2] thì lò S01 (Nhà Bè) và S08 (Bà Rịa - Vũng Tàu) đều vượt ngưỡng cho phép từ 2,69÷42,69 lần. Giá trị i-TEQ của các lò đốt còn lại đều dưới ngưỡng quy định, đạt yêu cầu cho phép về khí thải lò đốt chất thải rắn y tế theo Quy chuẩn Việt Nam và các tiêu chuẩn nước ngoài.

**Bảng 3: kết quả đo đạc từ các lò đốt chất thải nguy hại và y tế**

| Ký hiệu mẫu | Địa điểm            | Công suất (tấn/ngày) | Thời gian | PCDD/F* (i-TEQ pg/Nm <sup>3</sup> ) | Loại lò                                                                                       |
|-------------|---------------------|----------------------|-----------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| S01         | Nhà Bè              | 0,18                 | 2.2011    | 269,259                             | Lò 1 cấp đốt: giẻ nhiễm dầu, dụng cụ nhiễm dầu, dầu                                           |
| S02         | Đông Thạnh          | 21                   | 4.2011    | 0,7193                              | Lò 2 cấp đốt: rác y tế, bệnh phẩm, đồ dùng                                                    |
| S03         |                     | 21                   | 8.2011    | 0,519                               |                                                                                               |
| S04         |                     | 21                   | 9.9.2011  | 0,1139                              |                                                                                               |
| S05         |                     | 21                   | 15.9.2011 | 19,7812                             |                                                                                               |
| S06         |                     | 21                   | 30.9.2011 | 16,304                              |                                                                                               |
| S07         |                     | 21                   | 10.2011   | 5,2764                              |                                                                                               |
| S08         | Bà Rịa - Vũng Tàu   | 5                    | 2.2012    | 4269,3                              | Lò 2 cấp đốt: găng tay, giẻ lau, hóa chất bảo vệ thực vật, dầu thải, rác công nghiệp tổng hợp |
| S09         | Đông Thạnh (n=4)    | 21                   | 5.2012    | 24,6172                             | Lò 2 cấp đốt: rác y tế, bệnh phẩm, đồ dùng                                                    |
| S10         | Cần Thơ             | 0,5                  | 6.2012    | 8,0705                              | Lò 2 cấp đốt: rác y tế, bệnh phẩm, đồ dùng                                                    |
| S11         | Đông Thạnh (n=5)    | 21                   | 4.2013    | 16,6285                             | Lò 2 cấp đốt: rác y tế, bệnh phẩm, đồ dùng                                                    |
| S12         | Đông Thạnh (n=5)    | 21                   | 7.2014    | 8,6445                              | Lò 2 cấp đốt: rác y tế, bệnh phẩm, đồ dùng                                                    |
| S13         | Bình Hưng Hoà (n=5) | 7                    | 7.2014    | 7,8001                              | Lò 2 cấp đốt: rác y tế, bệnh phẩm, đồ dùng                                                    |

Ghi chú: \*kết quả đo của các tác giả

Ngoài ra, theo đánh giá chi tiết về kết quả phân tích thì: có sự hiện diện của nhóm chức TCDD trong các mẫu phân tích với nồng độ dao động từ  $0,2971 \div 229,4395 \text{ pg/Nm}^3$  tại các vị trí  $S10 < S05 < S06 < \text{S01} < \text{S08}$ . Có sự hiện diện của nhóm chức TCDF trong các mẫu phân tích với nồng độ dao động từ  $0,05 \div 335 \text{ pg/Nm}^3$  tại các vị trí  $S07 < S05 < S10 < S06 < \text{S01} < \text{S08}$ . Có sự hiện diện của các đồng phân PCDD/F trong các mẫu phân tích, trong đó: OCDF; OCDD; 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H<sub>p</sub>CDF; 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H<sub>p</sub>CDD; 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF; 2, 3, 4, 6, 7, 8-H<sub>x</sub>CDF có hàm lượng cao nhất và đóng góp phần lớn độc tính i-TEQ của các PCDD/F. Tỷ lệ giữa PeCDF và PeCDD cho tất cả các mẫu đều lớn hơn 1, điều này ngụ ý nguồn gốc gây ô nhiễm từ các chất tổng hợp là luôn trội hơn [3].

Bảng 4: so sánh i-TEQ các PCDD/F (ng/Nm<sup>3</sup>) cho lò Đông Thạnh qua các năm

| Năm                                            | 2011   | 2012   | 2013   | 2014   |
|------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Số mẫu (n)                                     | 6      | 4      | 5      | 5      |
| i <sub>to</sub> -TEQ (ng TEQ/Nm <sup>3</sup> ) | 0,0071 | 0,0246 | 0,0166 | 0,0086 |
| QCVN02:2012 (ng TEQ/Nm <sup>3</sup> )          | 2,3    | 2,3    | 2,3    | 2,3    |
| US- EPA (ng TEQ/Nm <sup>3</sup> )              | 0,6    | 0,6    | 0,6    | 0,6    |
| EUD, Sing, Nhật (ng TEQ/Nm <sup>3</sup> )      | 0,1    | 0,1    | 0,1    | 0,1    |

Kết quả nghiên cứu các mẫu khí thải lò Đông Thạnh cho thấy, hàm lượng các PCDD/F qua các năm đều thấp hơn ngưỡng cho phép QCVN 02:2012/BTNMT. Giá trị các thông số vô cơ trong khí thải như: CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, HCl rất thấp cho cả hai lò đốt rác y tế. Thêm vào đó, không phát hiện thấy Cd, Hg, Pb trong khí thải của cả hai lò đốt rác y tế này. Chúng tôi tiến hành nghiên cứu thêm tổng các PCB và không phát hiện thấy tổng các PCB trong khí thải của cả hai lò đốt rác y tế này.

Bảng 5: so sánh các PCDD/F của các lò S01-S13 với các nghiên cứu khác [4, 5]

| Kiểu mẫu                              | i-TEQ (pgTEQ/Nm <sup>3</sup> ) |             |                | Nguồn tham khảo |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------------|----------------|-----------------|
|                                       | Trung Quốc                     | Đài Loan    | Việt Nam*      |                 |
| Khí thải từ lò đốt y tế               | 80÷31600                       |             | 5,1675÷24,6172 | [4]             |
| Khí thải từ lò đốt chất thải đô thị   |                                | 0,063÷0,127 |                | [5]             |
| Khí thải từ lò đốt chất thải nguy hại |                                |             | 0,114÷4269,298 |                 |

Ghi chú: \* kết quả nghiên cứu của các tác giả

### Nghiên cứu mẫu bùn thải

Đã phát hiện thấy vết 1, 2, 3, 7, 8, 9-H<sub>x</sub>CDD; 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H<sub>p</sub>CDD; OCDD trong bùn thải của lò

Bình Hưng Hòa và vết 2, 3, 7, 8-TCDD; 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H<sub>p</sub>CDD; OCDD trong bùn thải của lò Đông Thạnh. Đã phát hiện thấy kim loại nặng Cd, Pb, Hg vượt quy chuẩn cho phép cho cả hai lò, đặc biệt là nồng độ Pb cao. Tuy nhiên, không phát hiện thấy tổng các PCB.

### Nghiên cứu mẫu nước thải

Lò Bình Hưng Hòa với công nghệ nhiệt phân tĩnh và chất thải có độ ẩm cao nên có giai đoạn ép rác để giảm độ ẩm trước khi đốt. Mặc dù lượng nước ép rác này không nhiều, nhưng lại có mức độ ô nhiễm BOD<sub>5</sub>, COD, N tổng rất cao, cần được xử lý và quản lý chặt. Đã phát hiện thấy vết 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF; 1, 2, 3, 4, 7, 8-H<sub>x</sub>CDF; 1, 2, 3, 6, 7, 8-H<sub>x</sub>CDF; 2, 3, 4, 6, 7, 8-H<sub>x</sub>CDF; 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H<sub>p</sub>CDF; 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H<sub>p</sub>CDF; OCDF; 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H<sub>p</sub>CDD; OCDD của cả hai lò. Ngoài ra, các kết quả phân tích nước thải từ hệ thống xử lý khí thải cho thấy, các chỉ tiêu BOD<sub>5</sub>, COD, N tổng cao hơn QCVN 40:2009/BTNMT cột B, điều này chứng tỏ thành phần hữu cơ cháy chưa hết. Tuy nhiên, nước thải từ nước ép rác và hệ thống xử lý khí đã được xử lý bằng hệ thống xử lý nước thải của cả hai nhà máy.

### Kết luận

Về các phương pháp phân tích: các phương pháp phân tích được nghiên cứu cho phù hợp với các điều kiện ở Việt Nam và có các cải tiến như rút ngắn được thời gian phân tích mẫu. Điều này đặc biệt có ý nghĩa khi thực hiện một chuỗi các mẫu và tiết kiệm được các dung môi (độc), giúp giảm thiểu tác hại đến sức khỏe của người phân tích và ô nhiễm môi trường. Các phương pháp này là tài liệu tham khảo tốt cho các phòng thí nghiệm khác khi phân tích các PCDD/F và là tài liệu tốt để tham khảo khi xây dựng bộ quy chuẩn Việt Nam về phương pháp phân tích các PCDD/F.

Kết quả nghiên cứu các mẫu khí thải cho thấy, hàm lượng các PCDD/F qua các năm đều thấp hơn QCVN và giá trị các thông số vô cơ trong khí thải như: CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> rất thấp. Nồng độ HCl thấp do rác đưa vào có hàm lượng các hợp chất chứa Chlor như PVC thấp cùng với công nghệ lò đốt 2 cấp đáp ứng theo QCVN cho thấy, khí thải từ lò đốt chất thải y tế của 2 lò đốt chất thải y tế tập trung của Tp Hồ Chí Minh đã được kiểm soát. Tuy nhiên, cần nghiên cứu thêm công nghệ của lò đốt nhằm đáp ứng các tiêu chuẩn cao hơn trong bảo vệ môi trường. Sự phân bố các PCDD/F cho thấy OCDF; OCDD; 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H<sub>p</sub>CDF; 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H<sub>p</sub>CDD; 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF; 2, 3, 4, 6, 7, 8-H<sub>x</sub>CDF có hàm lượng cao

nhất và đóng góp phần lớn độc tính i-TEQ của các PCDD/F cho lò đốt rác thải y tế. Trong khi đó, lò đốt chất thải nguy hại thì 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF có nồng độ cao nhất của nhóm PCDF; trong khi đó 2, 3, 7, 8-TCDD có nồng độ cao nhất của nhóm PCDD. Tỷ lệ giữa các PCDF và các PCDD cho tất cả các mẫu đều nhiều hơn 1, điều này cho thấy, nguồn gốc gây ô nhiễm từ các chất tổng hợp là luôn trội hơn. Bên cạnh đó, các chỉ tiêu khác như kim loại nặng, BOD, COD, N tổng, các PCB cũng được nghiên cứu thêm để đánh giá độ độc của các thành phần ô nhiễm. Kết quả nghiên cứu cho thấy, nước ép rác còn chứa nhiều chất độc hại và trong bùn thải còn chứa lượng kim loại khá cao, điều này cho thấy cần có các biện pháp xử lý thích hợp cho từng nguồn thải. Với những lò đốt đáp ứng QCVN 02:2010/BTNMT về thiết kế lò đốt, quá trình vận hành và các biện pháp xử lý ô nhiễm triệt để sẽ đảm bảo không phát thải các chất độc ra môi trường.

---

## Tài liệu tham khảo

- [1] Viện Kỹ thuật Nhiệt đới và Bảo vệ Môi trường (2002), *Khảo sát đánh giá hiệu quả các lò đốt chất thải y tế khu vực phía Nam*.
- [2] Nguyễn Đình Thái (2011), *Quy định Dioxin/Furan và các chất POPs trong hệ thống quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về môi trường*, Cục Kiểm soát ô nhiễm, Tổng cục Môi trường.
- [3] Jindfich Petrlik et al (2005), "After incineration: The toxic ash problem", *The International POP's Elimination Network (IPEN) report*.
- [4] Hongcai Gao et al (2009), "Stack gas emission of PCDD/Fs from hospital waste incinerators in China", *Chemosphere*, **77**, pp.634-639.
- [5] Pai-Sheng Cheng et al (2003), *Chemosphere*, **52**, pp.1389-1396.

# Xác định đồng thời nồng độ một số cation và anion trong nước ngầm bằng hệ thiết bị điện di mao quản đa kênh điều khiển tự động

Lê Minh Đức, Mai Thanh Đức, Nguyễn Thanh Đàm, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt\*

Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 5.2.2015, ngày chuyển phản biện 5.2.2015, ngày nhận phản biện 18.3.2015, ngày chấp nhận đăng 30.3.2015

Trong nghiên cứu này, hệ thiết bị điện di mao quản xách tay loại 3 kênh sử dụng 3 hệ đệm riêng biệt phù hợp với từng chỉ tiêu phân tích khác nhau đã được phát triển thành công. Giới hạn phát hiện của phương pháp điện di mao quản (CE) với hệ thiết bị 3 kênh cho các ion  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  là từ 2,5-10  $\mu\text{M}$ . Hệ thiết bị được sử dụng để xác định đồng thời hàm lượng một số cation và anion trong nước ngầm, kết quả thu được có độ tin cậy cao so với các phương pháp đối chứng như sắc ký ion, quang phổ hấp thụ nguyên tử và phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử. Sai số giữa phương pháp CE và các phương pháp đối chứng hầu hết nhỏ hơn 10%, hệ số tương quan giữa các phương pháp  $r^2 \geq 0,9$ .

**Từ khóa:** anion, cation, đa kênh, điện di mao quản, điều khiển tự động, mẫu nước ngầm.

**Chỉ số phân loại 2.7**

## Mở đầu

Điện di mao quản (CE - capillary electrophoresis) là phương pháp tách chất dựa trên khả năng di chuyển khác nhau của các phần tử tích điện trong lòng một mao quản rất hẹp dưới tác dụng của điện trường nhờ dòng chuyển dời có hướng của các điện tích trong điện trường theo một chiều nhất định. Thiết bị phân tích hiện trường dựa trên nguyên lý điện di mao quản xuất hiện lần đầu tiên trên thế giới vào năm 1998, do nhóm nghiên cứu của GS Peter C. Hauser thuộc Đại học Basel (Thụy Sĩ) sản xuất, sử dụng detector đo thế [1]. Sau đó, thiết bị điện di mao quản hiện trường kết hợp với detector đo độ dẫn không tiếp xúc ( $\text{C}^4\text{D}$ ) được phát triển cũng bởi cùng nhóm tác giả này [2]. Phương pháp điện di mao quản sử dụng detector đo độ dẫn không tiếp xúc (CE- $\text{C}^4\text{D}$ ) cũng là phương pháp phân tích công cụ hữu hiệu cho việc phát triển các hệ thống phân tích đồng thời đa chỉ tiêu. Hiện nay, việc xác định đồng thời các cation và anion trong mẫu nước bằng phương pháp điện di mao quản đang là vấn đề thu hút được nhiều sự quan tâm bởi các ưu điểm nổi bật của phương pháp như phân tích nhanh, hiệu quả cao và chi phí thấp. Trong một nghiên cứu gần đây, hệ thiết bị CE- $\text{C}^4\text{D}$  2 kênh được sử dụng để

phân tích đồng thời cation và anion [3]. Tuy nhiên, hệ thiết bị này với thiết kế bộ dẫn lưu hút chung một mẫu, sử dụng chung một hệ đệm điện di, do đó phải nghiên cứu tối ưu hóa tìm ra một loại đệm đáp ứng cho cả 2 chỉ tiêu phân tích. Điều này dẫn đến hạn chế trong việc lựa chọn chỉ tiêu để phân tích đồng thời và trong một số trường hợp, có thể không tìm ra được hệ đệm phù hợp. Trong nghiên cứu này, hệ thiết bị CE được phát triển với thiết kế bộ dẫn lỏng 3 kênh độc lập, từ giai đoạn hút mẫu, đẩy dung dịch đệm, tới giai đoạn phân tách chất trong mao quản nên đã khắc phục được những hạn chế của các hệ thiết bị CE trước đây. Ngoài ra, những ưu điểm khác của hệ thiết bị là được thiết kế nhỏ gọn để có thể xách tay dùng cho phân tích mẫu ngay tại hiện trường. Đồng thời, các thao tác bằng tay được hạn chế tối đa bằng phần mềm điều khiển tự động các quá trình dẫn lưu lỏng, áp cao thế... thông qua bo mạch điện tử Arduino kết hợp với hệ thống van, bơm nhu động và khí nén. Để đánh giá và chứng minh khả năng hoạt động, độ tin cậy của hệ thiết bị, chúng tôi đã tiến hành phân tích đồng thời 3 chỉ tiêu: một số cation cơ bản, một số anion cơ bản và photphat trong nước ngầm lấy tại làng Vạn Phúc (Thanh Trì - Hà Nội). Mỗi chỉ tiêu ở trên tương ứng với một loại đệm khác nhau phù hợp.

\*Tác giả chính: Tel: 0913572589; E-mail: phamhungviet@hus.edu.vn

# SIMULTANEOUS DETERMINATION OF CATION AND ANION CONCENTRATION IN GROUND WATER BY USING A PORTABLE AUTOMATED MULTI-CHANNEL CAPILLARY ELECTROPHORESIS INSTRUMENT

## Summary

In this study, a portable automated triple-channel capillary electrophoresis (CE) instrument using three separated background electrolytes suitable to each different target analysis parameter has been developed successfully. Detection limit of the method with this triple-channel CE instrument for ions:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  has been observed at the range of 2.5-10  $\mu\text{M}$ . The system has been applied to simultaneously determine the concentration of cations and anions in some groundwater samples. The obtained results have shown high correlation coefficients compared to the standard reference methods such as ion chromatography, atomic as well as molecular absorption spectroscopy. The deviation received from the comparison of the results based on using triple-channel CE-C<sup>4</sup>D and those based on reference methods has been almost lower than 10%; the obtained coefficients of the correlation curves of the measured data between CE and the corresponding methods have been quite sufficient ( $r^2 \geq 0.9$ ).

**Keywords:** anions, automated system, capillary electrophoresis, cations, ground water sample, multi-channel.

**Classification number** 2.7

## Thực nghiệm

### Hóa chất

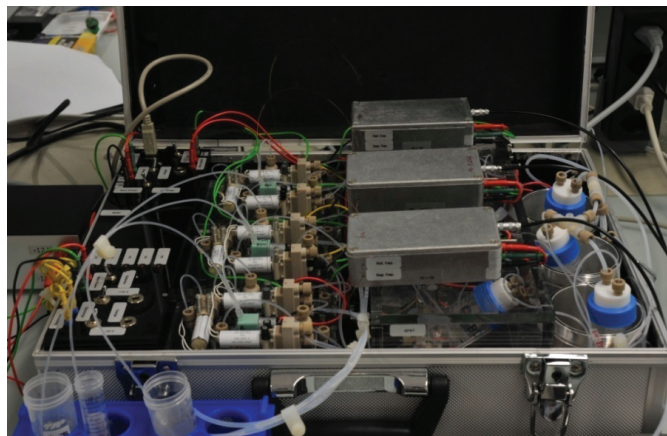
Toàn bộ hóa chất dùng trong nghiên cứu đều có độ tinh khiết phân tích, mua từ Hãng Merck (CHLB Đức) hoặc Fluka (Thụy Sĩ). Dung dịch gốc 10mM của các cation và anion được pha từ các muối rắn. Các dung dịch gốc này được sử dụng để pha mẫu chuẩn. Histidine, axit axetic và 18-crown-6 được sử dụng để pha dung dịch đệm, dung dịch đệm được pha và sử dụng trong ngày. Các dung dịch và mẫu

chuẩn được pha bằng nước deion từ thiết bị Millipore (Bedford, MA, USA).

Nghiên cứu sử dụng mao quản silica đường kính trong 25  $\mu\text{m}$ . Trước mỗi lần phân tích đầu tiên trong ngày, các mao quản đều được điều kiện hóa bằng dung dịch NaOH 1M trong 10 phút và sau đó bằng nước deion trong 10 phút.

### Thiết bị

Hệ thiết bị được phát triển sử dụng trong nghiên cứu có phần dẫn lỏng 3 kênh riêng biệt với thiết kế theo kỹ thuật kênh khắc, từ 2 tấm plexiglas khắc rãnh ở một mặt của mỗi tấm rồi úp lại với nhau (hình 1). Trên bề mặt gắn các van 30-psi 2 cổng và 3 cổng, bơm nhu động mini để điều khiển dòng chảy của đệm, mẫu. Hệ khí đẩy chất lỏng bao gồm bơm tay tạo khí nén với áp suất tối đa 40 bar kèm theo chiết áp và đồng hồ đo áp để điều chỉnh áp suất khí tại đầu ra là 1 bar. Thiết bị sử dụng 3 bộ phát cao thế spellman (UM20\*4, 12 V 200  $\mu\text{A}$ , Pulborough, UK) tạo điện áp tối đa 20 kV. Để cung cấp năng lượng cho hệ thiết bị, có thể dùng nguồn điện lưới hoặc sử dụng bộ ắc quy tích hợp sẵn trong hệ thiết bị (có kèm theo bộ sạc và bộ chuyển thế). Tín hiệu được nhận biết bằng detector C<sup>4</sup>D tự chế tạo, bộ ghi tín hiệu được sử dụng là E-corder 201 (eDAQ, Denistone East, NSW, Australia). Hệ thống điều khiển tự động bằng máy tính kết nối qua cổng USB tới bo mạch Arduino Nano.



Hình 1: hình ảnh hệ thiết bị CE 3 kênh

### Lấy mẫu và phương pháp nghiên cứu

15 mẫu nước ngầm được lấy tại làng Vạn Phúc ở các độ sâu khác nhau. Mẫu sau khi hút lên được lọc qua màng lọc PTFE với đường kính lỗ 0,45  $\mu\text{m}$ . Mỗi mẫu sau khi lọc được chia thành 2 phần:

**Phần 1:** đựng trong các chai 250 ml, ngay sau đó

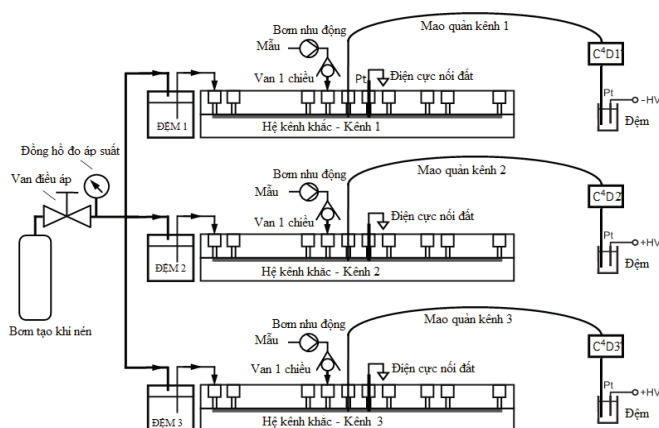
tiến hành phân tích bằng các phương pháp: phương pháp CE-C<sup>4</sup>D trên hệ thiết bị điện di mao quản 3 kênh cho 3 chỉ tiêu (các anion cơ bản, các cation cơ bản, photphat); phương pháp sắc ký ion (IC) cho chỉ tiêu các anion cơ bản trên thiết bị Shimadzu LC20AD/HIC-20A Super; phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis) cho chỉ tiêu photphat và NH<sub>4</sub><sup>+</sup> trên thiết bị Shimadzu UV-3101PC.

**Phần 2:** đựng trong các chai 250 ml nhưng được axit hóa bằng cách thêm vào 2% dung dịch HNO<sub>3</sub> 7M. Các mẫu này được đưa về phòng thí nghiệm để phân tích đối chứng nồng độ các cation cơ bản (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> và K<sup>+</sup>) bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên thiết bị Shimadzu AAS 6800.

## Kết quả và thảo luận

### Cấu tạo hệ thiết bị

Giải pháp nổi bật cũng như tính mới của thiết bị về phát triển thiết kế là chế tạo 3 kênh phân tích độc lập. Đây là hệ thiết bị đầu tiên trong các nghiên cứu phát triển thiết bị của chúng tôi có thể phân tích đồng thời 3 chỉ tiêu tương ứng với 3 hệ đệm khác nhau. Giải pháp này giải quyết được những khó khăn và hạn chế khi phải tối ưu hóa lựa chọn một hệ đệm phù hợp (nếu muốn phân tích đồng thời đa chỉ tiêu trên cùng một thiết bị). Điều này đồng nghĩa với số chỉ tiêu phân tích được lựa chọn để phân tích đồng thời sẽ nhiều hơn, linh hoạt hơn. Nguyên tắc hoạt động hệ dẫn lỏng được khái quát theo sơ đồ ở hình 2. Một bơm tạo khí nén cung cấp áp suất để đẩy đệm và mẫu cho cả 3 kênh. Trong khi đó, mỗi kênh lại có thể sử dụng một loại đệm riêng biệt cũng như có thể hút một loại mẫu riêng biệt bằng bơm nhu động. Mỗi kênh có thể hút một loại mẫu riêng giúp quá trình phân tích đồng thời đa chỉ tiêu linh hoạt hơn trong trường hợp cần pha loãng hay cô đặc mẫu nào đó cho phù hợp với khoảng tuyến tính hoặc giới hạn định lượng...



Hình 2: sơ đồ cấu tạo của hệ thiết bị CE 3 kênh

Ưu thế tiếp theo là thiết bị có thiết kế nhỏ gọn, tích hợp được tất cả các bộ phận trong cùng một vali, có thể xách tay. Khối lượng của thiết bị cũng được giảm xuống (chỉ còn khoảng 12 kg), thuận lợi cho việc di chuyển thiết bị một cách dễ dàng.

### Lựa chọn điều kiện phân tích

Theo các nghiên cứu trước đây, thành phần hệ đệm điện di có môi trường axit đã được tối ưu hóa và sử dụng thành công trong việc tách một số cation, anion, photphat trong nước [3, 4]. Dựa vào đó, chúng tôi đã khảo sát và lựa chọn thành phần hệ đệm điện di tối ưu có pH thấp, không bị ảnh hưởng của dòng điện di thẩm thấu (EOF) cho các chỉ tiêu. Với chỉ tiêu các cation cơ bản, hệ đệm điện di được sử dụng là dung dịch histidine 12mM, 18-crown-6 2mM, được điều chỉnh tới pH 3,7 bằng CH<sub>3</sub>COOH (vai trò của 18-crown-6 ở đây là để tách hai pic NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>). Hệ đệm này giúp phân tách tốt các cation cơ bản NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ở nồng độ khá cao. Hệ đệm dùng cho phân tích anion Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> và NO<sub>2</sub><sup>-</sup> được sử dụng trong nghiên cứu là dung dịch histidine 12mM được điều chỉnh tới pH 3,7 bằng CH<sub>3</sub>COOH. Đối với chỉ tiêu photphat, chúng tôi vẫn sử dụng các hóa chất giống như trong hệ đệm phân tích anion. Tuy nhiên, để tăng tín hiệu của photphat, nồng độ histidine trong dung dịch đệm được giảm xuống và hệ đệm tối ưu dùng cho xác định photphat là dung dịch histidine 1mM được điều chỉnh đến pH 3,5 bằng CH<sub>3</sub>COOH. Các điều kiện phân tích áp dụng với từng kênh trong thực nghiệm cụ thể như sau:

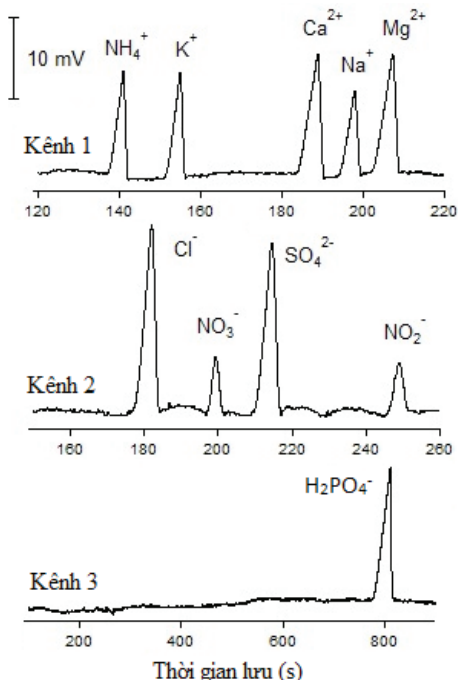
**Kênh 1:** dung dịch đệm histidine 12mM và 18-crown-6 2mM điều chỉnh tới pH 3,7 với CH<sub>3</sub>COOH; điện thế tách -15 kV; mao quản fused-silica, đường kính trong 25 μm, chiều dài 65 cm (chiều dài hiệu dụng 49 cm).

**Kênh 2:** dung dịch đệm histidine 12mM điều chỉnh tới pH 3,7 với CH<sub>3</sub>COOH; điện thế tách 15 kV; mao quản fused-silica, đường kính trong 25 μm, chiều dài 52 cm (chiều dài hiệu dụng 36 cm).

**Kênh 3:** dung dịch đệm histidine 1mM điều chỉnh tới pH 3,5 với CH<sub>3</sub>COOH; điện thế tách 15 kV; mao quản fused-silica, đường kính trong 25 μm, chiều dài 52 cm (chiều dài hiệu dụng 36 cm).

Sắc đồ điện di thu được khi phân tích đồng thời ba chỉ tiêu cation, anion, photphat trong các dung dịch chuẩn với 3 hệ đệm khác nhau tương ứng với 3 kênh được thể hiện trong hình 3. Nồng độ các ion trong các mẫu chuẩn này như sau: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 50μM;

K<sup>+</sup>: 50μM; Na<sup>+</sup>: 50μM; Ca<sup>2+</sup>: 50μM; Mg<sup>2+</sup>: 50μM; Cl<sup>-</sup>: 200μM; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 100μM; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 50μM; NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: 50μM; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>: 50μM.



Hình 3: sắc đồ điện di mẫu chuẩn

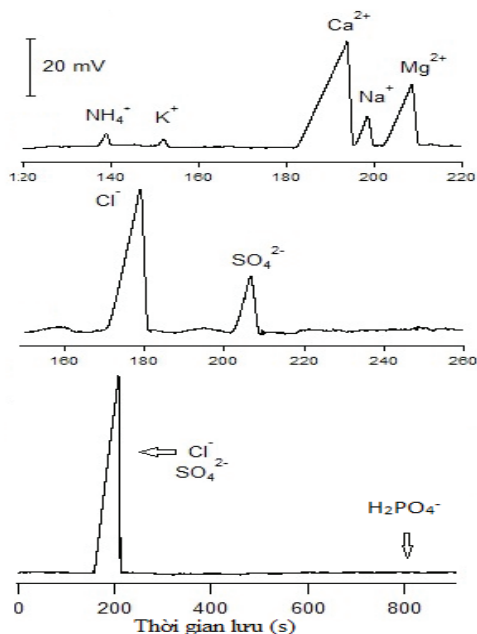
Các dữ liệu của đường chuẩn phân tích cho các ion được thể hiện trong bảng 1. Có thể thấy rằng, với các cation, giới hạn cao nhất của khoảng tuyến tính lên đến 2000mM (Ca<sup>2+</sup>), trong khi đó, giới hạn cao nhất của khoảng tuyến tính với anion thấp hơn một chút (1000mM với Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Các hệ số tương quan của đường chuẩn lớn hơn 0,99. Độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic và thời gian lưu nhỏ (giá trị cao nhất tương ứng chỉ là 7% và 3%).

Bảng 1: dữ liệu đường chuẩn của các ion phân tích bởi hệ điện di 3 kênh

| Ion                                         | Khoảng tuyến tính (μM) | R <sup>2</sup> | LOD (μM) | RSD % thời gian lưu (n=4) | RSD % diện tích pic (n=4) |
|---------------------------------------------|------------------------|----------------|----------|---------------------------|---------------------------|
| <b>Kênh 1</b>                               |                        |                |          |                           |                           |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                | 20-400                 | 0,999          | 5,5      | 0,7                       | 4,2                       |
| K <sup>+</sup>                              | 20-400                 | 0,997          | 6,0      | 1,4                       | 2,7                       |
| Ca <sup>2+</sup>                            | 100-2000               | 0,998          | 4,5      | 1,6                       | 2,8                       |
| Na <sup>+</sup>                             | 50-500                 | 0,999          | 10,0     | 2,0                       | 6,4                       |
| Mg <sup>2+</sup>                            | 50-1000                | 0,994          | 5,0      | 1,7                       | 3,5                       |
| <b>Kênh 2</b>                               |                        |                |          |                           |                           |
| Cl <sup>-</sup>                             | 50-1000                | 0,999          | 4,0      | 0,7                       | 3,7                       |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | 10-1000                | 0,998          | 2,5      | 0,8                       | 4,3                       |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                | 20-200                 | 0,994          | 4,5      | 1,0                       | 2,6                       |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | 20-200                 | 0,992          | 4,5      | 1,2                       | 3,4                       |
| <b>Kênh 3</b>                               |                        |                |          |                           |                           |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 10-100                 | 0,997          | 5,0      | 2,7                       | 3,8                       |

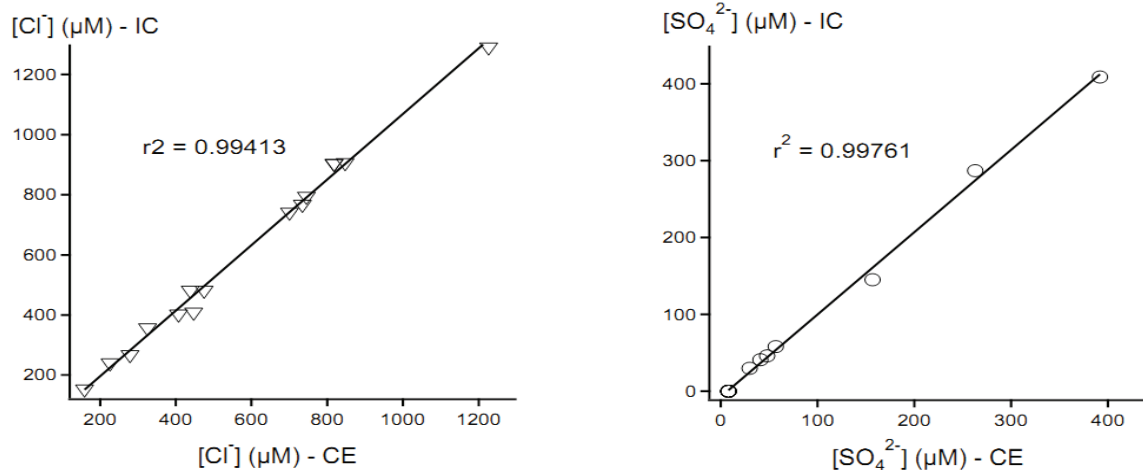
### Phân tích mẫu nước ngầm và so sánh với các phương pháp đối chứng

Quy trình phân tích đã lựa chọn ở trên được áp dụng phân tích các mẫu nước ngầm đã được lấy tại làng Vạn Phúc (huyện Thanh Trì, Hà Nội). Các mẫu nước ngầm được phân tích trực tiếp bằng hệ thiết bị CE 3 kênh (riêng với chỉ tiêu cation được pha loãng 2-3 lần, tùy trường hợp). Sắc đồ điện di của 1 mẫu nước ngầm đại diện cho kết quả của 15 mẫu thực nghiệm với 3 chỉ tiêu được thể hiện ở hình 4.

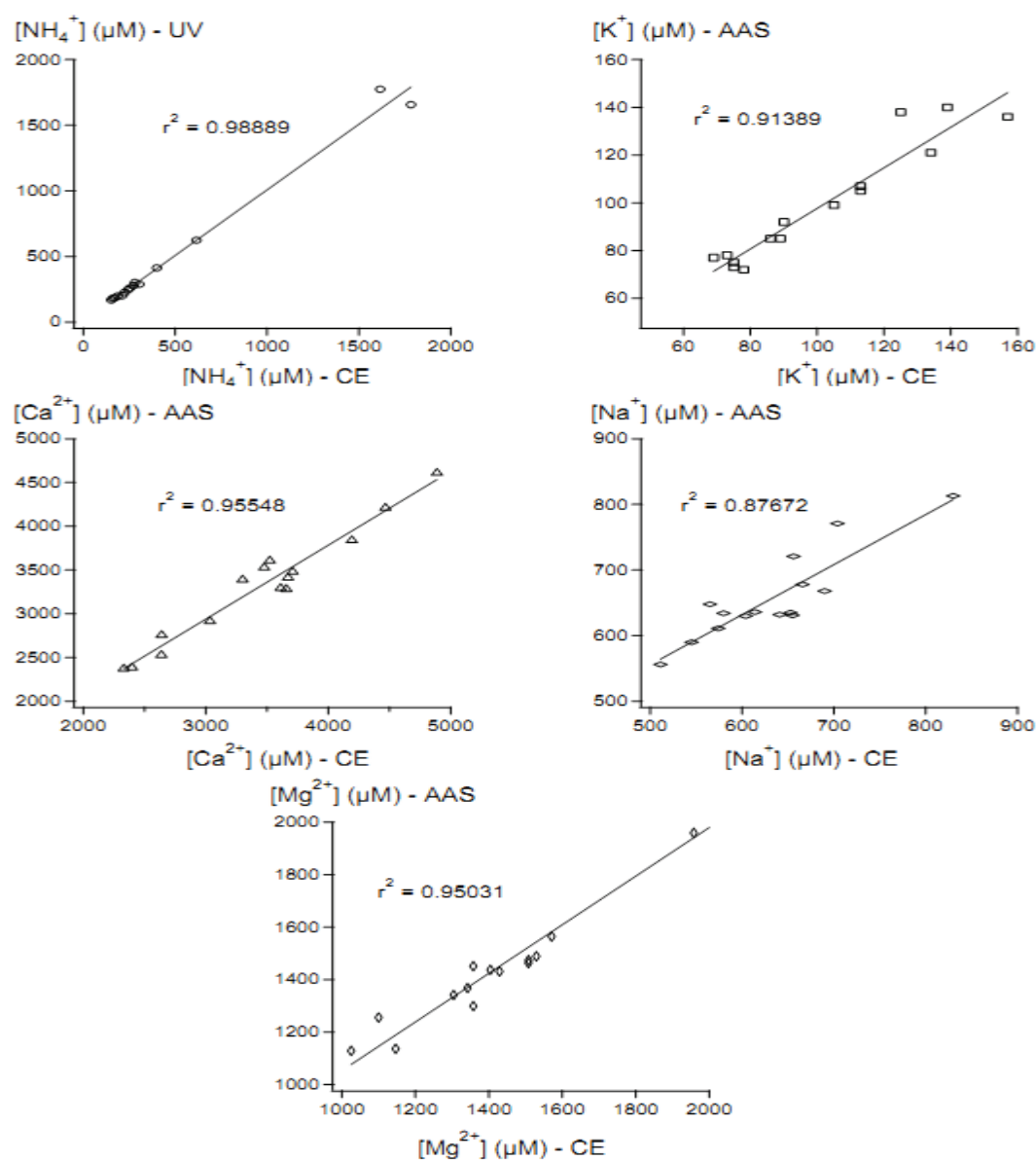


Hình 4: sắc đồ điện di mẫu nước ngầm

Để xác minh độ tin cậy của các kết quả thu được với thiết bị CE 3 kênh, tất cả các chỉ tiêu đều được xác định với phương pháp đối chứng (AAS, IC và UV-Vis). Trong số 15 mẫu nước ngầm của nghiên cứu này, kết quả phân tích cho thấy, các ion Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> và SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> có nồng độ khá cao, các ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> và K<sup>+</sup> có nồng độ thấp hơn, các ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> không được tìm thấy. Nồng độ ion photphat nằm dưới giới hạn phát hiện hoặc định lượng của phương pháp CE. Kết quả phân tích và so sánh cũng cho thấy, phương pháp CE có độ tin cậy, độ đúng và độ chính xác tốt so với các phương pháp đối chứng. Sai số giữa phương pháp CE với các phương pháp đối chứng hầu hết đều nhỏ hơn 10%. Mỗi tương quan giữa kết quả thu được bằng phương pháp CE với những phương pháp đối chứng được trình bày trong hình 5 và hình 6 cho các anion và cation tương ứng. Hệ số tương quan thu được cao với r<sup>2</sup> ≥ 0,9 đã chứng minh độ tin cậy cao của kết quả thu được bằng phương pháp CE-C<sup>4</sup>D so với các phương pháp đối chứng.



Hình 5: đồ thị tương quan nồng độ các anion giữa phương pháp CE với phương pháp sắc ký ion IC



Hình 6: đồ thị tương quan nồng độ các cation giữa phương pháp CE với phương pháp UV-Vis và AAS

## Kết luận

Với hệ thiết bị CE 3 kênh đã được phát triển, nghiên cứu cho thấy, độ tin cậy, độ chính xác và độ đúng cao của hệ thiết bị qua kết quả thực nghiệm về thẩm định và so sánh phương pháp với các phương pháp đối chứng. Điều đó chứng minh rằng, thiết bị đã chế tạo có khả năng ứng dụng cao trong phân tích mẫu nước với các ưu thế về khả năng phân tích ngay tại hiện trường, phân tích đồng thời đa chỉ tiêu với thao tác đơn giản, chi phí thấp...

## Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong khuôn khổ đề tài mã số 104.04-2013.70.

## Tài liệu tham khảo

- [1] Kappes T, Hauser P.C (1998), "Portable capillary electrophoresis instrument with potentiometric detection", *Anal. Commun*, **35**, pp.325.
- [2] Kuban P, Nguyen H.T.A, Macka M, Haddad P.R, Hauser P.C (2007), "New Fully Portable Instrument for the Versatile Determination of Cations and Anions by Capillary Electrophoresis with Contactless Conductivity Detection", *Electroanalysis*, **19**, pp.2059.
- [3] Pham T.T.T, Mai T.D, Nguyen T.D, Sáiz J, Pham H.V, Hauser P.C (2014), "Automated dual capillary electrophoresis system with hydrodynamic injection for the concurrent determination of cations and anions and application to the monitoring of biological ammonium removal from contaminated ground water", *Anal. Chim. Acta*, **841**, pp.77-83.
- [4] Mai T.D, Pham T.T.T, Sáiz J, Hauser P.C (2013) "Portable Capillary Electrophoresis Instrument with Automated Injector and Contactless Conductivity Detection", *Anal. Chem*, **85(4)**, pp.2333-2339.

# Nghiên cứu sự sinh khí metan từ hệ thống UASB xử lý nước thải tại Công ty Cổ phần Mía đường Hòa Bình

Nguyễn Mạnh Khải, Nguyễn Duy Hiền, Lê Thị Hoàng Oanh

Trần Thị Hồng, Phạm Thị Nga, Nguyễn Thị Hà\*

Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 16.1.2015, ngày chuyển phản biện 25.2.2015, ngày nhận phản biện 30.3.2015, ngày chấp nhận đăng 2.4.2015

Nước thải ngành công nghiệp mía đường chứa một lượng lớn các chất hữu cơ, trong đó có các hợp chất chứa nitơ và photpho. Đây là nguồn gây ô nhiễm nghiêm trọng cho nguồn tiếp nhận và ảnh hưởng bất lợi đến đời sống thủy sinh vật. Trong các công nghệ xử lý nước thải sản xuất mía đường, công nghệ yếm khí ngược dòng qua lớp đệm bùn (UASB) được áp dụng phổ biến do các ưu điểm như khả năng làm việc với tải trọng chất ô nhiễm hữu cơ cao và tiềm năng thu hồi năng lượng (khí metan) lớn. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tiến hành phân tích, đánh giá các dòng thải của Công ty Cổ phần Mía đường Hòa Bình (HOASUCO) nhằm xem xét khả năng thu khí metan theo phương án xử lý nước thải sản xuất mía đường bằng hệ thống UASB. Kết quả cho thấy, dòng nước thải chung với lưu lượng 2000-2200 m<sup>3</sup>/ngày có tính axit (pH 6,22), TSS và COD đều vượt hơn 6 lần QCVN 40: 2011/BTNMT (cột B) đối với nước thải công nghiệp; các dòng thải rửa thiết bị và từ hệ thống xử lý hấp thụ khí thải có mức ô nhiễm cao, COD tương ứng là 2200 và 2565 mg/l, lưu lượng 910 và 220 m<sup>3</sup>/ngày. Hiệu quả xử lý đạt cao nhất (89,9%) với tải trọng 4,8 g COD/l/ngày và thời gian lưu thủy lực (HTR) 12 h. Mức sinh khí biogas trung bình cao nhất đạt 0,36 l/g COD với tải trọng 4,8 g COD/l/ngày, hàm lượng metan trong khí biogas trung bình đạt 60,7%.

**Từ khóa:** metan, mía đường, nước thải, UASB.

**Chỉ số phân loại 2.7**

## Đặt vấn đề

Nước thải ngành công nghiệp mía đường thường chứa một lượng lớn các chất hữu cơ, bao gồm các hợp chất nitơ và photpho hữu cơ. Giá trị BOD<sub>5</sub> cao và có mức biến động lớn (350-2750 mg/l), nước thải có tính axit hoặc kiềm (Gonzales và nnk, 1998; Hampannavar và nnk, 2010). Nước thải sản xuất mía đường còn chứa các thành phần mang màu do các chất không đường dạng hữu cơ (các axit hữu cơ), muối kim loại dạng vô cơ (Na<sup>+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> và K<sup>+</sup>), đặc biệt khi việc xả rửa liên tục các cột tẩy màu resin. Ngoài ra, nước thải nhà máy đường từ các công đoạn làm mát thường có nhiệt độ cao, làm ức chế hoạt động của vi sinh vật và các loài động thực vật thủy sinh.

Công nghệ xử lý nước thải ngành mía đường đã và đang được nhiều nhà khoa học trong nước và thế giới quan tâm nghiên cứu, trong đó công nghệ yếm khí ngược dòng qua lớp đệm bùn (UASB) được áp dụng phổ biến do có khả năng làm việc với tải trọng chất ô nhiễm hữu cơ cao. Nhiều hệ thống kỵ khí hiện

nay có thể xử lý COD đạt hiệu suất 85-90%, với tải trọng hữu cơ đầu vào khoảng 30-50 g COD/l/ngày ở 30-40°C. Ngoài ra, hệ UASB còn có các ưu điểm như: 1) Mức tiêu thụ năng lượng rất thấp trong quá trình vận hành, ở nhiệt độ 25-35°C chỉ cần 0,05-0,1 kWh cho 1 m<sup>3</sup> nước thải (0,18-0,36 MJ/m<sup>3</sup>), chủ yếu cho hoạt động của máy bơm (Lettinga và nnk, 1980); 2) Tiềm năng sinh năng lượng (qua khí metan) cao; 3) Lượng bùn hình thành ít hơn so với quá trình hiếu khí, làm giảm chi phí xử lý bùn thải; bùn kỵ khí dễ ổn định hơn và quá trình tách nước cũng dễ hơn so với bùn hiếu khí; 4) Nhu cầu về dinh dưỡng (N, P) thấp hơn hệ thống xử lý hiếu khí do tốc độ sinh trưởng của vi sinh vật kỵ khí thấp hơn.

Để đóng góp vào hướng nghiên cứu này, công trình tiến hành khảo sát phân tích, đánh giá các dòng thải của HOASUCO nhằm xem xét sự tạo thành khí metan của phương án khi xử lý nước thải sản xuất mía đường bằng hệ UASB. Một số thông số ảnh hưởng đến quá trình như pH, tải trọng hữu cơ, thời gian lưu và mật độ bùn cũng được kiểm soát trong nghiên cứu.

\*Tác giả chính: Tel: 0913063898; Email: nguyenthaha@hus.edu.vn

# STUDY ON METHANE GENERATION FROM UASB TREATMENT SYSTEM APPLIED FOR WASTEWATER FROM HOA BINH SUGARCANE COMPANY

## Summary

The sugarcane wastewater often contains a large amount of organic matters including nitrogenous and phosphorous compounds. This is a serious pollution source that causes the adverse effect on water recipient and aquatic species. In a number of sugarcane wastewater treatment technologies, the upflow anaerobic sludge blanket (UASB) has been widely studied and applied because of its advantages including the effective operation with high organic loading rate and the methane recovery potential. In this study, the wastewater flows of Hoa Binh Sugarcane Company (HOASUCO) have been analysed, and methane generation potential has been also investigated for wastewater treatment by UASB. The findings have shown that the integrated wastewater flow with the flow rate of 2000-2200 m<sup>3</sup>/day has been highly polluted by organic matters, suspended solids and had slight acidity (pH 6.22); the wastewater flows from the washing equipment and from the flue gas absorption system have been highly polluted with COD of 2200 and 2565 mg/l and flow rates of 910 and 220 m<sup>3</sup>/day respectively. The highest treatment efficacy (89.9 %) has been attained at the organic loading rate (OLR) of 4.8 g COD/l/day and the hydraulic retention time of 12 h. The generated biogas has had at the average of 0.36 l/g COD with OLR of 4.8 g COD/l/day and contained 60.7 % CH<sub>4</sub>.

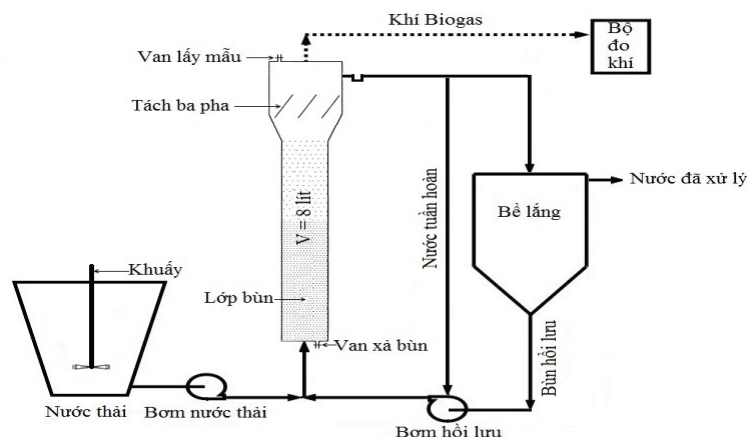
**Keywords:** methane, sugarcane, UASB, wastewater.

Classification number 2.7

## Nội dung và phương pháp nghiên cứu

### Hệ UASB xử lý nước thải sản xuất mía đường

Hệ UASB quy mô phòng thí nghiệm sử dụng để xử lý nước thải sản xuất mía đường được trình bày ở hình 1.



Hình 1: sơ đồ hệ UASB quy mô phòng thí nghiệm

Hệ UASB có thể tích làm việc 8 l, được chế tạo bằng nhựa acrylic trong suốt (dày 5 mm) với cột phản ứng có đường kính trong 14 cm và cao 80 cm. Hệ hoạt động với khoảng tải trọng COD từ 2,3-7,2 g/l/ngày, được bổ sung N và P (sử dụng sản phẩm thức ăn cho mèo Whiskas) để đạt tỷ lệ COD:N:P = 350:5:1; pH được điều chỉnh bằng NaHCO<sub>3</sub>; bùn gốc lấy từ hệ thống xử lý nước thải bia. Sau giai đoạn khởi động, hệ tạo tầng bùn hoạt tính lơ lửng ổn định với giá trị khối lượng các vi sinh vật trong khoảng 2000-2200 mg/l. Các giai đoạn thực nghiệm xử lý nước thải với các thông số vận hành tương ứng được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: các giai đoạn thực nghiệm xử lý nước thải của hệ UASB

| Giai đoạn   | COD đầu vào (mg/l) | Thời gian lưu thủy lực (giờ) | Tải trọng hữu cơ (OLR) (g COD/l/ngày) | pH      | T° môi trường |
|-------------|--------------------|------------------------------|---------------------------------------|---------|---------------|
| 1 (16 ngày) | 2320               | 24                           | 2,3                                   | 7,3-7,5 | 33-38         |
| 2 (16 ngày) | 2402               | 12                           | 4,8                                   | 7,3-7,5 | 33-37         |
| 3 (9 ngày)  | 2375               | 8                            | 67,2                                  | 7,4-7,5 | 33-36         |

### Phương pháp lấy mẫu và phân tích

Phương pháp xác định lưu lượng dòng thải: các giá trị lưu lượng từng dòng thải vào dòng chung được tính toán theo định mức sử dụng nước và nước thải (số liệu do HOASUCO cung cấp) và được đo đạc kiểm chứng theo hướng dẫn trong tài liệu “Cẩm nang quan trắc nước thải công nghiệp” (Nguyễn Văn Kiết, Huỳnh Trung Hải, 2012). Các giá trị lưu lượng và đặc tính dòng thải tính theo trung bình ngày trong thời gian dây chuyền sản xuất đường hoạt động ổn định (từ tháng 12 đến tháng 3 năm sau).

Mẫu nước được lấy và bảo quản theo TCVN 6663-

1:2011 và TCVN 5999:1995. Các thông số kiểm soát COD, pH,  $N_{ts}$ ,  $P_{ts}$ , TSS được phân tích tương ứng theo TCVN 6491:1999, TCVN 6492:2011, TCVN 6498-1999, TCVN 6202-1996 và TCVN 6625:2000. Thể tích khí biogas hình thành được thu và xác định trong phòng thí nghiệm; hàm lượng metan trong khí biogas được phân tích bằng sắc ký khí với detector ion hóa ngọn lửa GC-FID (2010 - Shimadzu - Nhật Bản).

## Kết quả và thảo luận

### Kết quả điều tra về các dòng nước thải

Theo thiết kế, sản lượng đường kính trắng của Công ty là 9500 tấn/năm (tương ứng với 93000 tấn mía/năm). Tuy nhiên, sản lượng năm 2013 chỉ đạt 5034 tấn đường với mức tiêu thụ mía nguyên liệu 50000-60000 tấn. Nhu cầu sử dụng nước 1-1,2 triệu  $m^3$ /năm. Các nguyên liệu đầu vào khác gồm: vôi 1600 kg/ngày, lưu huỳnh 520 kg/ngày và axit photphoric 150 kg/ngày. Kết quả xác định các dòng nước thải tại Công ty như sau:

**Dòng nước thải 1:** không hoặc ít ô nhiễm, phát sinh từ các khâu làm lạnh trong các thiết bị trợ tinh, thiết bị ngưng tụ của nồi cô đặc và nấu đường, nước từ bơm chân không. Nước thải bị nhiễm dầu, nhớt và bột mía sinh ra từ ô làm lạnh trực máy cán ép; lưu lượng  $Q_1$  680  $m^3$ /ngày, COD 60 mg/l, nhiệt độ 54°C; tải lượng COD:  $L_{COD1} = Q_1 \times C = 60 \times 680 \times 10^{-3} = 40,8$  kg COD/ngày.

**Dòng nước thải 2:** mức ô nhiễm nhẹ, phát sinh từ các quá trình ngưng hơi từ các thiết bị gia nhiệt, cô đặc, nấu đường, làm nguội máy làm nguội nước đường và nước thải sinh hoạt, phân xưởng ép, phòng thí nghiệm, làm lạnh lò đốt lưu huỳnh, sữa vôi; lưu lượng  $Q_2$  175  $m^3$ /ngày, COD 200 mg/l,  $BOD_5$  93 mg/l; tải lượng COD:  $L_{COD2} = 200 \times 175 \times 10^{-3} = 35$  kg COD/ngày.

**Dòng nước thải 3:** mức ô nhiễm nặng, phát sinh từ quá trình lọc chân không, lắng (bọt và nước ép bùn), nước rửa (nồi nấu đường, thiết bị cô đặc và máy ly tâm), rò rỉ mật rỉ; lưu lượng  $Q_3$  910  $m^3$ /ngày, COD 2200 mg/l;  $BOD_5$  1450 mg/l; tải lượng COD:  $L_{COD3} = 910 \times 2200 \times 10^{-3} = 2002$  kg COD/ngày.

**Dòng nước thải 4:** ô nhiễm nặng, phát sinh từ hệ thống xử lý khí thải; lưu lượng  $Q_4$  220  $m^3$ /ngày, SS 4325 mg/l, COD 2565 mg/l, nhiệt độ 58°C; tải lượng COD:  $L_{COD4} = 564$  kg COD/ngày.

**Dòng nước thải chung:** từ cống xả có pH 6,22; TSS 800-900 mg/l và COD 600 mg/l; tổng nitơ và tổng photpho vượt không đáng kể so với QCVN 40:2011/BTNMT (cột B) đối với nước thải công nghiệp. Nước thải tổng hợp (dòng chung) được đưa qua hồ sinh học (thể tích 8000  $m^3$ , có sục khí gián đoạn) trước khi thải vào nguồn tiếp nhận. Các kết quả phân tích mẫu nước tại cống chung và hồ sinh học được trình bày ở bảng 2.

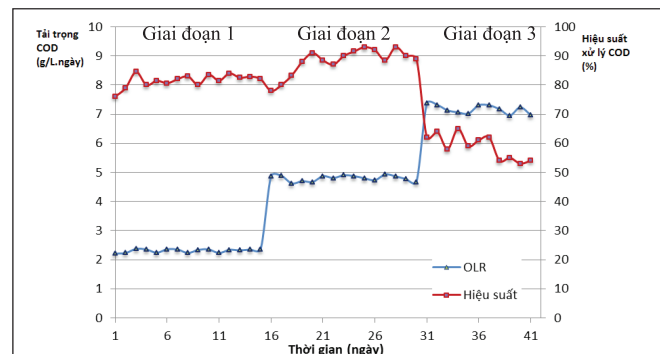
Bảng 2: kết quả phân tích nước thải tại cống chung và hồ sinh học ở HOASUCO

| Thông số   | Đơn vị | Nước thải tại cống chung | Nước thải tại hồ sinh học | QCVN 40:2011/BTNMT, cột B |
|------------|--------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| pH         | -      | 6,22                     | 7,7                       | 5,5-9,0                   |
| TSS        | mg/l   | 622                      | 80                        | 100                       |
| $N_{tổng}$ | mg     | 10,8                     | 7,6                       | 40                        |
| $P_{tổng}$ | mg     | 0,8                      | 0,4                       | 6                         |
| COD        | mg/l   | 861                      | 46                        | 150                       |

(đợt quan trắc tháng 12.2014)

### Hiệu quả xử lý COD của hệ UASB

Hiệu quả xử lý COD ở giai đoạn 1 và 2 đạt 80-90%, khi giảm HRT từ 24 xuống 12 h, hiệu quả xử lý COD tăng lên. Điều này có thể do khi HRT giảm, lưu lượng nước thải vào hệ sẽ tăng và tăng lượng cơ chất (chất hữu cơ) cho vi sinh vật và dẫn đến tăng tốc độ phân hủy hay hiệu quả xử lý COD. Tuy nhiên, ở giai đoạn 3, khi giảm tiếp HRT xuống 8 h, thời gian lưu quá ngắn không đủ cho vi sinh vật tiếp xúc với cơ chất để thực hiện quá trình phân hủy nên hiệu quả lại giảm (xem hình 2). Kết quả về ảnh hưởng của HRT đến hiệu quả xử lý COD cũng được đưa ra ở nhiều nghiên cứu trước đây. Nghiên cứu của Nguyễn Thị Sơn và Nguyễn Thị Thu Hà (2004) trong xử lý nước thải sản xuất cồn từ rỉ đường bằng hệ UASB quy mô phòng thí nghiệm cho thấy, hiệu quả xử lý COD đạt 92,2% với thời gian lưu 3,5 ngày,

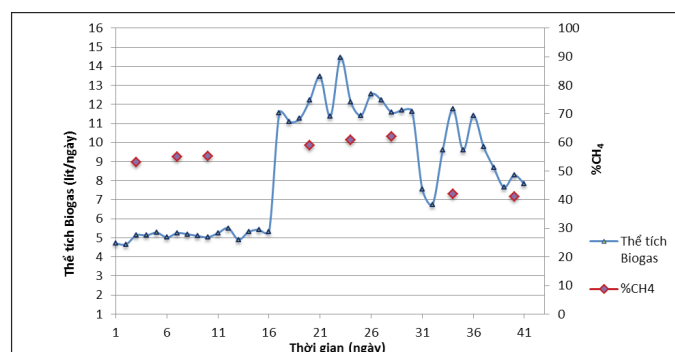


Hình 2: ảnh hưởng của tải trọng hữu cơ đến hiệu suất xử lý COD

tải trọng COD 2,99 g/l/ngày. Nghiên cứu của Cheng và nnk (2010) sử dụng hệ UASB do Công ty Able Co. Ltd thiết kế để xử lý nước thải sản xuất mía đường (COD: 20000-150000 mg/l) cho hiệu quả xử lý COD 50-55% với HRT 24-48 h, tải trọng 2-5 g COD/l/ngày và lớn nhất là 18-24 g COD/l/ngày. Trong nghiên cứu của Ragen và nnk (2001) sử dụng hệ mô hình UASB có thể tích 10 l, COD đầu vào 1000 mg/l, hiệu quả xử lý COD đạt 76% với tải trọng hữu cơ 6,7 kg COD/m<sup>3</sup>/ngày.

### Sự sinh khí metan của hệ UASB

Thể tích và thành phần khí biogas được theo dõi và đo hàng ngày trong suốt quá trình thực nghiệm. Kết quả được trình bày ở hình 3.

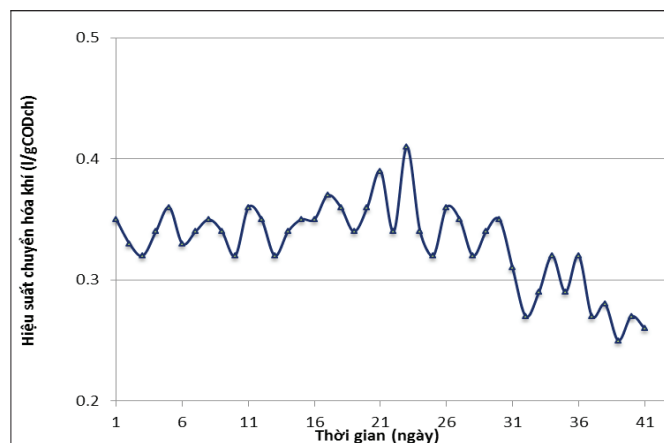


Hình 3: sự tạo thành khí biogas và hàm lượng khí metan ứng với các tải trọng khác nhau

Kết quả ở hình 3 cho thấy, với tải trọng 4,8 g COD/l/ngày, lượng khí sinh ra đạt cao nhất (1,5 l/ngày), gấp 2,3 và 1,4 lần so với tải trọng 2,47 và 7,17 g COD/l/ngày. Kết quả này khá tương đồng khi so sánh với nghiên cứu quy mô phòng thí nghiệm của Tanksali (2013) ở điều kiện thí nghiệm gần tương tự: UASB có thể tích làm việc 8,4 l; bùn gốc lấy từ bể tự hoại, tiến hành ở nhiệt độ phòng (26-39°C), tải trọng hữu cơ cao nhất 6 g COD/l/ngày, hiệu quả xử lý COD là 80-90% và hiệu suất sinh khí đạt 13,72 l/ngày.

Phân tích thành phần khí biogas thu được (hình 3) cho kết quả hàm lượng khí metan ở giai đoạn 2 là cao nhất (đạt trung bình 60,7%), hiệu suất sinh khí dao động trong khoảng 0,25-0,41 l/g COD<sub>chuyển hóa</sub>, trung bình đạt 0,33 l/g COD<sub>chuyển hóa</sub> (hình 4). Mức sinh khí là khá cao so với tính toán theo lý thuyết (0,35 l/g COD ở điều kiện tiêu chuẩn). Điều này có thể do thời gian theo dõi thí nghiệm chưa đủ dài nên mức độ sinh khí ở cả 3 giai đoạn vẫn là khá cao và chưa khác biệt rõ rệt. Trong một số nghiên cứu hiệu suất sinh khí giảm đáng kể sau khoảng 60-70 ngày

vận hành hệ UASB (Yans Guardia Puebla và nnk, 2014; Marthe S. de Graaff và nnk, 2010).



Hình 4: hiệu suất sinh khí biogas trong quá trình thí nghiệm

Bảng 3 tổng hợp các điều kiện thí nghiệm và kết quả (theo giá trị trung bình) quá trình xử lý nước thải mía đường bằng hệ UASB.

Bảng 3: điều kiện thí nghiệm và kết quả xử lý nước thải mía đường bằng hệ UASB

| Thông số                 | Đơn vị             | Giai đoạn 1 | Giai đoạn 2 | Giai đoạn 3 |
|--------------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| Thể tích làm việc        | l                  | 8           |             |             |
| Tải trọng COD            | g COD/l/ngày       | 2,47        | 4,8         | 7,37        |
| Lưu lượng                | l/ngày             | 8           | 16          | 24          |
| COD đầu vào              | mg/l               | 2320        | 2402        | 2375        |
| COD đầu ra               | mg/l               | 433         | 345         | 1000        |
| pH đầu ra                | -                  | 6,8         | 7           | 6,5         |
| Hiệu suất xử lý COD      | %                  | 81,5        | 85,6        | 58,5        |
| Biogas hình thành        | l/ngày             | 0,65        | 1,5         | 1,11        |
| Thể tích CH <sub>4</sub> | %                  | 54,4        | 60,7        | 41,5        |
| Hiệu suất sinh biogas    | l/g COD chuyển hóa | 0,34        | 0,36        | 0,28        |

Bảng 3 cho thấy, các kết quả thu được cũng khá phù hợp với kết quả của các nghiên cứu trước đây khi sử dụng hệ UASB để xử lý nước thải mía đường (Allison, 1990; Chang, 1999; Mehrdad, 2007). Tuy nhiên, giá trị COD đầu ra của hệ UASB vẫn khá cao (trung bình 283 mg/l), gấp 1,9 lần tiêu chuẩn xả thải theo QCVN 40:2011/BTNMT (cột B), do đó cần phải xử lý tiếp theo bằng công nghệ xử lý hiếu khí hoặc hồ sinh học tùy nghi.

### Kết luận

Trong 5 dòng nước thải, nước thải cống xả chung (Q = 2000-2200 m<sup>3</sup>/ngày) có tính axit (pH 6,22), giá

trị TSS và COD đều vượt hơn 6 lần QCVN 40:2011/ BTNMT (cột B). Dòng nước thải rửa thiết bị và từ hệ thống hấp thụ khí thải có mức ô nhiễm COD cao (trong khoảng 2200-2565 mg/l) với lưu lượng tương ứng 910 và 220 m<sup>3</sup>/ngày. Xử lý nước thải mía đường bằng hệ UASB đạt hiệu quả cao nhất (89,9%) với tải trọng 4,8 g COD/l/ngày và thời gian lưu thủy lực 12 h. Hiệu suất xử lý COD của giai đoạn 1 và 3 đạt 81,5 và 58,5% (tương ứng với các tải trọng 2,47 và 7,37 g COD/l/ngày). Lượng khí biogas sinh ra trung bình cao nhất là 0,36 l/g COD và tỷ lệ CH<sub>4</sub> trong khí biogas trung bình đạt 60,7% ở tải trọng 4,8 g COD/l/ngày.

### Lời cảm ơn

Công trình được hoàn thành với sự phối hợp của Công ty Cổ phần Mía đường Hòa Bình và hỗ trợ kinh phí trong khuôn khổ đề tài QG-14-11. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

### Tài liệu tham khảo

1. Allison P (1999), "Sugar refinery effluent treatment", *World Water and Environmental Engineering*, **22 (3)**, pp.28.
2. Barrett John, Vallack Harry, Jones Andrew and Haq Gary (2002), "A material flow analysis and ecological footprint of York", *Technical report*, Scotland.
3. Chang L.J, Yang P.Y, Whalen S.A (1990), "Management of sugarcane mill wastewater in Hawaii", *Water Science and Technology*, **22(9)**, pp.131-140.
4. Cheng Xu, Lin Changsong, Liang Jinguang, Cui Zongjun, Yang Susheng (2010), "Wanbin Zhu Centre of Biomass Engineering", *China Agric. Univ.*, Beijing, China: pp.5167-5173.
5. Farhadian Mehrdad, Borghei Mehdi, Umrana Valentina V (2007), "Treatment of beet sugar wastewater by UASB bioprocess", *Bioresource Technology*, **98(16)**, pp.3080-3083.
6. Gonazalez J.S, Rivera A, Borja R, Sanchez E (1998), "Influence of organic volumetric loading rate, nutrient balance and alkalinity; COD ratio on the anaerobic sludge granulation of an UASB reactor treating sugar cane molasses", *International Bio deterioration & Biodegradation*, **41**, pp.127-131.
7. Hampannavar U.S, Shivayogimath C.B (2010), "Anaerobic treatment of sugar industry wastewater by Up flow anaerobic sludge blanket reactor at ambient temperature", *International Journal of Environmental Sciences*, **1(4)**, pp.631-339.
8. Irini Angelidaki and Sanders Wendy (2004), "Assessment of the anaerobic biodegradability of macro pollutants", *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, Kluwer Academic Publishers, Printed in the Netherlands, **3**, pp.117-129.
9. Lettinga G and Hulshoff Pol L.W (1986), "UASB Process Design for Various types of Wastewaters", *Wat. Sci. Tech*, **24(8)**, pp.87-107.
10. Marthe S de Graaff, Hardy Temmink, Grietje Zeeman, Cees J.N Buisman (2010), *Water*, **2**, pp.101-119.
11. Nguyễn Thị Sơn, Nguyễn Thị Thu Hà (2006), *Nghiên cứu xử lý nước thải chế biến tinh bột sắn kết hợp thu hồi metan bằng hệ UASB*, Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
12. Nguyễn Văn Kiết, Huỳnh Trung Hải (2012), *Cẩm nang quan trắc nước thải công nghiệp - Dự án quản lý nhà nước về môi trường cấp tỉnh tại Việt Nam*, Bộ Tài nguyên và Môi trường-CIDA.
13. Ragen A.K, Wong Sak Hoi L and Ramjeawon T (2001), *Pilot plant investigation of the treatment of synthetic sugar factory wastewater using the upflow anaerobic slug blanket (UASB) process*, Mauritius Sugar Industry Research Institute, Faculty of Engineering, University of Mauritius.
14. Tanksali A.S (2013), "Treatment of Sugar Industry Wastewater by Up flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor", *International Journal of ChemTech Research*, **5(3)**, pp.1246-1253.
15. Yans Guardia Pueblal C, Suyén Rodríguez Pérez C, Janet Jiménez Hernández, Víctor Sánchez Girón (2014), "Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias. versión ISSN 2071-0054", *Rev Cie Téc Agr*, **23(2)**.

# Vai trò của công tác đánh giá chất lượng nước thải chăn nuôi lợn trong việc xác định công nghệ xử lý

Cao Thế Hà<sup>1</sup>, Lê Văn Chiêu<sup>1</sup>, Nguyễn Việt Hà<sup>1</sup>, Nguyễn Trường Quân<sup>1</sup>  
Vũ Ngọc Duy<sup>1</sup>, Võ Thị Thanh Tâm<sup>1</sup>, Nguyễn Triều Dương<sup>2</sup>, Trần Mạnh Hải<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 15.1.2015, ngày chuyển phản biện 15.1.2015, ngày nhận phản biện 10.3.2015, ngày chấp nhận đăng 30.3.2015

Chăn nuôi trang trại, nhất là chăn nuôi lợn, quy mô lớn hiện đang được Chính phủ khuyến khích phát triển. Tuy nhiên, chất thải từ các trang trại chăn nuôi quy mô lớn là nguyên nhân gây suy thoái môi trường nông thôn nói chung và các nguồn nước nói riêng. Hiện nay, vấn đề xử lý nước thải chăn nuôi đang được nhiều đơn vị nghiên cứu cũng như các công ty xử lý môi trường đặc biệt quan tâm. Nhằm có số liệu đầu vào tin cậy cho công tác tính toán thiết kế các hệ xử lý nước thải phục vụ công tác chăn nuôi, thông qua việc thực hiện Đề tài nghiên cứu cấp nhà nước mã số KC08.04/11-15, nhóm tác giả đã thu được một số kết quả đánh giá chất lượng nước thải tại Trang trại Hòa Bình Xanh (xã Hợp Hòa, huyện Lương Sơn, tỉnh Hòa Bình). Các kết quả cho thấy, đây là loại nước thải giàu N, P, trong khi đó khoảng 80% COD ở dạng không hòa tan. Vì vậy, nếu tách được các thành phần chất rắn tốt sẽ giảm tải hữu cơ tới 80%, suy ra là chi phí xử lý nước thải giảm. Tuy nhiên sẽ gặp vấn đề khi xử lý hàm lượng N, P cao bằng công nghệ vi sinh.

**Từ khóa:** công nghệ xử lý, đánh giá chất lượng, nước thải chăn nuôi lợn, yếm khí.

**Chỉ số phân loại 2.7**

## Đặt vấn đề

Để tính toán thiết kế, xây dựng được hệ thống xử lý nước thải đáp ứng gần nhất thực tế của nguồn thải thì việc đánh giá đúng đối tượng, thành phần và tải lượng thải là tối quan trọng. Có 3 phương pháp để có số liệu đầu vào phục vụ cho tính toán công nghệ. Một là dựa vào các tài liệu nghiên cứu về tải lượng thải chăn nuôi, giá trị nồng độ đánh giá bằng cách lấy tải lượng chia cho lưu lượng nước thải. Ví dụ, các tác giả Trường Đại học Nông nghiệp Hà Nội [1] trích dẫn số liệu của Trương Thanh Cảnh [2] ta có bảng 1.

Bảng 1: một số chỉ tiêu của nước thải chăn nuôi lợn

| Chỉ tiêu         | Đơn vị | Nồng độ    |
|------------------|--------|------------|
| Độ màu           | Pt-Co  | 350-870    |
| Độ đục           | mg/l   | 420-550    |
| BOD <sub>5</sub> | mg/l   | 3500-9800  |
| COD              | mg/l   | 5000-12000 |
| SS               | mg/l   | 680-1200   |
| P tổng           | mg/l   | 36-72      |
| N tổng           | mg/l   | 220-460    |
| Dầu mỡ           | mg/l   | 5-58       |

Kết quả áp dụng phương pháp này như thấy ở mục kết quả và thảo luận khá xa so với thực tế. Cách thứ hai là lấy mẫu thực tế và phân tích theo các phương pháp chuẩn. Tuy nhiên, kết quả ở đây phụ thuộc rất lớn vào thời điểm lấy mẫu vì nước thải chăn nuôi công nghiệp không thải liên tục (thường là xả 2 lần/ngày, thời gian xả nước thải phụ thuộc vào chế độ rửa vệ sinh chuồng); hơn nữa, việc lấy nhiều mẫu và công tác thống kê sẽ tiêu tốn nhiều thời gian và công sức. Phương pháp thứ ba là dựa vào các số liệu có tính thống kê cao từ các báo cáo của những dự án đã và đang vận hành trong khoảng thời gian dài. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào hai phương pháp sau. Các kết quả tập trung vào 3 chỉ số COD<sub>T</sub> (tổng COD - nhu cầu oxy hóa học); COD<sub>ht</sub> (COD hòa tan) và TSS (tổng chất rắn lơ lửng).

## Phương pháp nghiên cứu

### Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Trang trại Hòa Bình Xanh có khoảng 3000 đầu lợn, được nuôi trong 10 dãy chuồng với các loại lợn, từ lợn thịt các cỡ, nái bầu tới nái đẻ. Đầu mỗi chuồng đều có các bể chứa nước thải rửa chuồng. Sau khi rửa chuồng, nước thải được xả vào một bể biogas kiểu túi HDPE dung tích 1000 m<sup>3</sup>. Nhóm 1 gồm các

\*Tác giả chính: Tel: 0912289829; Email: haitm.iet@gmail.com

# QUALITY OF PIGGERY WASTEWATER AND THE ROLE OF RAW WASTEWATER QUALITY ASSESSMENT IN DETERMINING THE TREATMENT TECHNOLOGY

## Summary

Large-scale livestock farming, particularly pig farming, is encouraged by Vietnam Government. However, waste from large-scale farms is often the cause of the rural environmental degradation in general and water resources in particular. Nowadays, the issue of livestock wastewater treatment is being studied by many research institutions as well as environmental companies, including the KC08.04/11-15 National project. In order to get reliable input data for designing the treatment systems, the authors have introduced some research results on assessing the wastewater quality of Green farm at Hoa Binh province. The results have shown that it is a N, P rich wastewater which contains about 80% of COD in insoluble form (TSS). Therefore, if a good solid separation unit will be introduced, it would reduce the organic load up to 80%, consequently inferred the cost of wastewater treatment. However, the problem will be the high nitrogen, high phosphorus content in handling by biotechnology.

**Keywords:** anaerobic, piggery wastewater, quality assessment, treatment technology.

**Classification number 2.7**

mẫu được lấy từ các bể chứa nước thải rửa chuồng vào thời điểm ngay sau khi rửa chuồng vào ngày 16.11.2013, trước khi lấy, mẫu bể chứa nước thải được khuấy bằng tay. Thông qua việc triển khai thực hiện Đề tài nghiên cứu cấp nhà nước “Nghiên cứu và ứng dụng công nghệ tiên tiến phù hợp với điều kiện Việt Nam để xử lý ô nhiễm môi trường kết hợp với tận dụng chất thải của các trang trại chăn nuôi lợn”, mã số KC08.04/11-15, nhóm nghiên cứu đã tiến hành xây dựng một pilot để xử lý nước thải thô (chưa qua bể biogas). Hệ thống pilot bao gồm 3 hệ xử lý nối tiếp bằng 3 nhóm kỹ thuật yếm khí - hiếu khí/thiếu khí và bãi lọc trồng cây. Trước khi vào hệ thống xử lý, nước thải thô được cho qua bể điều hòa để đồng nhất hóa chất lượng nước thải, bể điều hòa được khuấy trộn nhẹ bằng không khí cấp từ máy

nén khí, phân tán qua ống đục lỗ. Nhóm 2 gồm các mẫu được lấy tại bể điều hòa của hệ thống xử lý nước thải và được lấy rải đều trong tháng 12.2014.

Các mẫu nước thải được lấy theo TCVN 5999:1995. Mẫu được chứa trong chai nhựa PET, được vận chuyển về phòng thí nghiệm và phân tích ngay trong ngày, hoặc bảo quản trong tủ lạnh ở 4°C để hôm sau phân tích nếu mẫu về muộn.

## Phân tích mẫu và xử lý số liệu

Các thông số phân tích bao gồm: TSS, COD<sub>T</sub> và COD<sub>ht</sub> (mẫu được lọc qua phin lọc 0,4 μm), N-amoni (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), tổng nitơ Kjeldahl (TN<sub>lọc</sub> và TN<sub>không lọc</sub>), tổng photpho (TP). Phương pháp phân tích mẫu tuân theo tiêu chuẩn của APHA [3]. Phân tích mẫu được tiến hành tại Phòng thí nghiệm của Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội và Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các số liệu phân tích được xử lý thống kê theo hướng dẫn của Hach [4].

## Đánh giá số liệu từ các tài liệu tham khảo

Thông tin về nước thải chăn nuôi lợn được thống kê rất tốt trong một số báo cáo của dự án. Nguồn thứ nhất là dự án trên 10 năm phát triển chăn nuôi của Singapore từ những năm cuối 1970. Đây là dự án quốc tế lớn, được tài trợ bởi nhiều cơ quan rất uy tín như UNDP, FAO, Canada's International Development Research Centre (IDRC), German Agency for Technical Cooperation (GTZ), Australian Development Assistance Bureau (ADAB), các dự án khu vực của ASEAN và nhiều cơ quan khác nhằm nghiên cứu và phát triển một chương trình chăn nuôi kết hợp với việc kiểm soát và tái sử dụng chất thải [5]. Do dự án này được đầu tư lớn, thời gian nghiên cứu kéo dài nên số liệu về các thành phần chất thải được thống kê rất đầy đủ và được nêu ở bảng 2.

Bảng 2: thống kê chất thải chăn nuôi lợn ở Singapore

| Thông số                         | kg/dầu lợn (SPP)/ngày | C, mg/l |
|----------------------------------|-----------------------|---------|
| Chất thải tổng (phân, nước tiểu) | 4,54                  |         |
| TS                               | 0,45                  | 18300   |
| TVS                              | 0,36                  | 14700   |
| Rắn lơ                           | 0,09                  | 3700    |
| TSS                              | 0,37                  | 15000   |
| TDS (lọc đục)                    | 0,08                  | 3300    |
| BOD <sub>5</sub>                 | 0,13                  | 5300    |
| COD                              | 0,45                  | 18300   |
| TKN                              | 0,03                  | 1100    |
| TPO=2.27TPP                      | 0,01                  | 440     |
| TPP                              | 0,004                 | 194     |
| TKO=1.21TKK                      | 0,005                 | 220     |
| TKK                              | 0,004                 | 182     |

(ghi chú: SPP = standing pig population, tương đương lợn 54 kg, được coi là giá trị tính chung cho tất cả các loại lợn; C = nồng độ tính trên cơ sở định mức nước thải 30 l/SPP/ngày)

Nguồn số liệu thứ hai là các kết quả 1 năm vận hành nhà máy xử lý nước thải trình diễn ở Hangzhou Dengta General Livestock Farm (một trang trại khổng lồ với 12000 đầu lợn, công suất xử lý 2500-3000 m<sup>3</sup>/ngày). Đây là kết quả nghiên cứu của Asia-Pacific Biogas Research and Training Center với sự giúp đỡ của United Nations Development Programme (UNDP) and the Global Environment Facility (GEF) for their support to plant construction [6].

Nguồn số liệu thứ ba là từ S. Anna Farm ở Magreta (Modena, Italia) [7], với 800 tấn lợn hơi, lưu lượng nước thải q = 120-152 m<sup>3</sup>/ngày. Trạm xử lý dùng công nghệ được phát triển bởi Centro Ricerche Produzioni Animali - CRPA SpA sử dụng quá trình SBR sục khí gián đoạn kết hợp bổ sung nước thải thô nhiều đợt, tiền xử lý bằng máy lọc ly tâm. Dây chuyền xử lý được thiết kế với nhu cầu 1500 kg O<sub>2</sub>/ngày và SRT = 15 ngày, tổng thể tích 2500 m<sup>3</sup>. Hệ xử lý nước thải bao gồm: bể tập trung + bơm → lọc ly tâm → điều hòa + bơm → SBR + bơm → xả (xử lý bùn/chứa) → bể nén bùn → hóa chất và ép bùn → chở đi.

## Kết quả và thảo luận

Các kết quả bảng 2 cho thấy:

- 82,2% (0,37/0,45) các chất có trong nước thải là cặn lọc được và trong nước lọc chỉ còn 17,8% tổng lượng chất thải. Điều này có nghĩa là, nếu tách tốt TSS thì tải lượng thải vào hệ sẽ chỉ còn khoảng 20%.

- 80% (0,36/0,45) các chất trong nước thải là hữu cơ, đây chính là đối tượng cần được xử lý đầu tiên; 20% (0,09/0,45) còn lại là chất trơ - là các chất vô cơ không cháy khi đốt.

- Phần hữu cơ cũng có thể đánh giá được thông qua COD (0,45), tương đương lượng TS (0,45) (nên lưu ý là tỷ lệ g COD/g hữu cơ ô nhiễm chỉ là khoảng 1,1 thì có thể nói phần lớn ô nhiễm là hữu cơ, phù hợp với điểm trên).

- Nước thải nuôi lợn thuộc loại rất giàu N (N = 6,7%TS và 8,3%TVS), tương đối giàu P (P = 1,2%TS và 1,0%TVS). Phần lớn các hợp chất N thường ở dưới dạng hòa tan, phần lớn P nằm dưới dạng chất không tan, hơn nữa trong quá trình lưu trữ và thu gom P rất dễ bị kết tủa nên tỷ lệ P/N hay P/C sẽ giảm mạnh; tuy nhiên, về nồng độ và tỷ lệ P/C thì đây vẫn là loại nước thải giàu P.

Trong quá trình tồn lưu, vận chuyển và thu gom, do các quá trình chuyển hóa tự diễn biến, thành phần ô nhiễm sẽ thay đổi rất mạnh. Để hình dung về chất lượng nước thải thô trước khi vào hệ xử lý,

nhóm nghiên cứu đã sử dụng các số liệu được thống kê rất đầy đủ ở Singapore, xin dùng các số liệu ở những dự án quy mô lớn kéo dài, có thống kê ở Trung Quốc và Italia để so sánh (bảng 3).

Bảng 3: so sánh nước thải chăn nuôi lợn từ hồ thu gom ở Singapore [5], Trung Quốc [6] và Italia [7]

| Thông số                | Singapore  |        |             |     | Trung Quốc |      |                 | Italia     |      |                 |
|-------------------------|------------|--------|-------------|-----|------------|------|-----------------|------------|------|-----------------|
|                         | Trung bình | SD (%) | Khoảng      | n   | Trung bình | SD   | n               | Trung bình | SD   | n               |
| BOD <sub>5</sub> (mg/l) | 7238       | 53     | 1500-19875  | 141 | 5295       | 523  | 12              |            |      |                 |
| COD (mg/l)              | 24357      | 64     | 2751-80981  | 141 | 9194       | 5455 | 20              | 24792      | 9707 | 18              |
| TKN (mg/l)              | 1533       | 48     | 340-3784    | 136 | 1326       | 672  | 12 <sup>a</sup> | 1963       | 452  | 18              |
| TAN (mg/l)              | 522        | 29     | 130-970     | 137 | 637        | 162  | 20 <sup>a</sup> | 1264       | 293  | 18 <sup>a</sup> |
| TS (mg/l)               | 27401      | 76     | 2800-105000 | 142 |            |      |                 | 18620      | 6620 | 18              |
| TVS (mg/l)              | 21457      | 78     | 1490-70400  | 142 |            |      |                 | 13400      | 5560 | 18              |
| TSS (mg/l)              | 19144      | 85     | 533-84333   | 142 | 7306       | 5552 | 12              | 15350      | 6540 | 18              |
| VSS (mg/l)              | 14460      | 84     | 533-57600   | 142 |            |      |                 |            |      |                 |

(ghi chú: <sup>a</sup>-TN; <sup>b</sup>-N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

Các số liệu bảng 3 cho thấy:

- Số liệu của Singapore thu thập được nhiều nhất, các giá trị có độ tản mạn lớn nhất, đó là do các mẫu được lấy từ nhiều trang trại; hai bộ số liệu của Trung Quốc và Italia có độ thống kê thấp hơn, tuy nhiên chỉ lấy trong 1 trang trại trong khuôn khổ 1 dự án nên SD nhỏ hơn.

- Hai bộ số liệu của Singapore và của Italia là gần như tương đồng về các giá trị trung bình (trừ TAN - Total Ammonia Nitrogen), trong trường hợp ở Italia là N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; TS, TVS, TSS có thể do chế độ vệ sinh và thức ăn khác nhau. Sự khác biệt lớn nhất là ở các số liệu thấp hơn hẳn về COD, TKN và TSS của Trung Quốc. Điều này là do, tương tự như ở Việt Nam, ở Trung Quốc phân khô là hàng hóa, thường được tách riêng trước khi rửa chuồng, dẫn tới các chỉ số trên giảm mạnh, trong khi các chất tan trong nước mạnh như TAN tương đương Singapore.

Bảng 4: so sánh nước thải chăn nuôi lợn từ bể điều hòa (sau tách SS) ở Singapore, Trung Quốc và Italia

| Thông số                | Singapore  |        |            |     | Trung Quốc |      |                  | Italia     |       |                 |
|-------------------------|------------|--------|------------|-----|------------|------|------------------|------------|-------|-----------------|
|                         | Trung bình | SD (%) | Khoảng     | n   | Trung bình | SD   | n                | Trung bình | SD    | n               |
| BOD <sub>5</sub> (mg/l) | 2471       | 29     | 930-4980   | 139 | 3912       | 374  | 12               |            |       |                 |
| COD (mg/l)              | 4917       | 31     | 1911-10898 | 140 | 6283       | 1817 | 311              | 6016       | 1672  | 17              |
| TKN (mg/l)              | 680        | 52     | 50-4095    | 138 | 1085       | 467  | 12 <sup>a</sup>  | 681        | 139.5 | 17              |
| TAN (mg/l)              | 487        | 27     | 67-820     | 139 | 639        | 175  | 311 <sup>a</sup> | 522        | 119   | 17 <sup>b</sup> |
| TS (mg/l)               | 3768       | 43     | 1550-14700 | 142 |            |      |                  | 5960       | 930   | 17              |
| TVS (mg/l)              | 2256       | 55     | 850-10300  | 142 |            |      |                  | 2600       | 590   | 17              |
| TSS (mg/l)              | 1310       | 112    | 75-10333   | 142 | 2351       | 699  | 12               | 1930       | 720   | 17              |
| VSS (mg/l)              | 1137       | 114    | 70-9000    | 142 |            |      |                  |            |       |                 |

(ghi chú: <sup>a</sup>-TN; <sup>b</sup>-N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

Do hàm lượng cặn lơ lửng rất cao, yếu tố tiền xử lý trở nên rất quan trọng. Trong dự án ở Singapore [5] phương án lựa chọn là bể lắng; Trung Quốc sử dụng sàng nghiêng và bể lắng [6]; Italia dùng máy lọc ly tâm [7]. Các kết quả được thể hiện trong bảng 4. So với bảng 3, các kết quả ở bảng 4 cho thấy sự sai lệch giữa ba dự án đã giảm mạnh, đặc biệt là các chỉ tiêu liên quan đến SS sau lọc bằng máy độ sai lệch chuẩn SD ở Italia rất thấp.

Các kết quả của Đề tài thu thập tại Trang trại Hòa Bình Xanh được thể hiện ở bảng 5.

Bảng 5: thành phần nước thải các chuồng ở Trang trại Hòa Bình Xanh

| Mẫu                    | pH   | Tổng COD (mg/l)  | COD lọc (mg/l)   | T-N lọc (mg/l) | T-N không lọc (mg/l) | N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l) | T-P (mg/l) | SS (mg/l)         |
|------------------------|------|------------------|------------------|----------------|----------------------|---------------------------------------|------------|-------------------|
| 4.1                    | 8,96 | 5500             | 2254             | 631            | 1290                 | 519                                   | 100        | 4570              |
| 4.2                    | 8,83 | 7483             | 2254             | 579            | 1387                 | 527                                   | 50,8       | 5420              |
| 4.3                    | 8,96 | 3786             | 1262             | 452            | 901                  | 377                                   | 31         | 3850              |
| 4.4                    | 8,99 | 3156             | 1172             | 497            | 850                  | 415                                   | 47         | 3240              |
| 5.1                    | 8,99 | 8024             | 3697             | 848            | 1752                 | 770                                   | 119        | 6250              |
| 5.2                    | 8,99 | 3922             | 2163             | 605            | 1298                 | 538                                   | 30         | 5370              |
| 5.3                    | 8,97 | 8475             | 3020             | 825            | 1705                 | 715                                   | 118        | 6040              |
| 5.4                    | 9,03 | 6942             | 2209             | 772            | 1779                 | 658                                   | 77         | 6440              |
| Chuồng bầu             | 8,81 | 1668             | 1668             | 501            | 590                  | 476                                   | 10         | 300               |
| Chuồng đẻ              | 8,74 | 7348             | 2209             | 630            | 1550                 | 442                                   | 22         | 7560              |
| Trung bình các chuồng  |      | 5630±1032        | 2191±330         | 634 ± 61       | 1310±180             | 544 ± 57                              | 60±18      | 4904 ± 901        |
| Điều hòa pilot (12.14) |      | 6348±888 (n = 9) | 1649±175 (n = 9) |                |                      |                                       |            | 4311±1080 (n = 8) |

Các kết quả mẫu ở các chuồng (11.2013) rất khác so với các kết quả lấy ở đầu vào bể biogas (cách các chuồng khoảng 20 đến 300 m, mẫu ở chuồng lớn hơn) và ở trạm pilot (sau bể biogas khoảng 170 m) trong thời gian chạy pilot cuối 2014, các giá trị mẫu lấy thời kỳ đầu dao động mạnh và thấp hơn nhiều, nhất là về thành phần hữu cơ.

Số liệu về nước thải đầu vào do Đề tài thu thập là khá nhiều, tuy nhiên các giá trị, nhất là COD, SS thường thấp hơn nhiều so với của nước ngoài (chỉ ở mức nước thải sau tiền xử lý - điều hòa của [5-7]). Nguyên nhân của vấn đề này có thể là do ở Trang trại Hòa Bình Xanh còn có “hệ thống xử lý”, tuy nhiên đó chỉ là các bể gom (làm giảm COD, SS), phân chuồng đã được dọn sạch hàng ngày. Nguyên nhân nữa còn do phương pháp lấy mẫu trước kia mang tính ngẫu nhiên, ít tính thống kê, thời điểm lấy mẫu có thể lệch so với thời điểm lấy mẫu nước thải; hơn nữa do đường đi kéo dài, kênh dẫn thải dọc triển núi có thể lẫn nước tự nhiên dẫn tới sự pha loãng nhất định khó tiên lượng. Sau khi đã hiệu chỉnh quy trình gom mẫu (phù hợp với thời điểm vệ sinh chuồng), nồng độ ô nhiễm mặc dù vẫn thấp

hơn nhưng đã tiệm cận nồng độ thống kê trong các tài liệu trích dẫn.

Đối chứng với các số liệu nghiên cứu về chất lượng nước thải vào/ra bể biogas của gia đình chăn nuôi quy mô nhỏ (xung quanh 10 lợn/hộ) [8] ta thấy, COD đầu vào chỉ ở mức 3022±597 mg/l; TSS = 2674±712 (n = 27), các giá trị ô nhiễm nhỏ hơn nhiều. Đây là sự khác biệt giữa chăn nuôi hộ gia đình và chăn nuôi công nghiệp (dùng ít nước hơn nên nước thải đặc hơn, ngoài ra còn ở thành phần thức ăn công nghiệp thường giàu N, P).

Để chắc hơn trong tính thiết kế, đảm bảo trường hợp tải đầu vào có thể cao, ban đầu chúng tôi dựa vào các số liệu gần nhất so với Việt Nam là bộ số liệu của Trung Quốc với hệ số hiệu chỉnh theo định mức nước sử dụng  $k = 1,333$ , khi đó nước thải thô có các đặc trưng sau: **COD = 6500 mg/l; TSS = 6103 mg/l; N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = 638 mg/l**. Các con số này đã bắt đầu gần hơn với số liệu mà Đề tài thu thập được, tuy nhiên TSS vẫn cao hơn khoảng 10-30%. Từ các kết quả thống kê tại chỗ, Đề tài chọn các thông số sau để tính thiết kế: **COD = 7000 mg/l; TSS = 4500 mg/l; TKN lọc = 650 mg/l**.

## Kết luận

Hệ thống công nghệ xử lý là sự phối hợp một cách hợp lý nhất giữa các công đoạn, việc xác định nội dung, quy mô của mỗi công đoạn xử lý phụ thuộc rất lớn vào việc đánh giá đúng đắn các nguồn số liệu về nước thô. Ví dụ: với mục tiêu là xây dựng công nghệ xử lý nước thải chăn nuôi lợn đạt các yêu cầu của QCVN 40:2011/BTNMT (Quy chuẩn kỹ thuật của nước thải công nghiệp) về các chỉ tiêu chính là COD, N và P với chi phí thấp nhất; nếu căn cứ vào các số liệu từ thống kê chất thải như ở bảng 1 hay bảng 2, các giá trị liên quan tới COD và SS sẽ bị đánh giá quá cao, dẫn tới thiết kế công suất quá dư. Nếu lấy theo các số liệu từ các hệ quy mô nhỏ như ở [8] thì số liệu lại quá nhỏ so với các trang trại quy mô lớn, thiết kế sẽ thiếu công suất.

Gần 80% tải hữu cơ là nằm ở pha rắn, vì vậy tách lỏng/rắn và xử lý hai dòng lỏng/rắn riêng bằng các kỹ thuật phù hợp với đặc điểm địa phương (diện tích, khoảng cách tới khu dân cư, có hay không hệ ao hồ), khả năng đầu tư của chủ đầu tư là biện pháp giảm chi phí đầu tư cũng như vận hành. Tuy nhiên, sẽ gặp vấn đề khi xử lý N, P bằng kỹ thuật vi sinh vì tỷ lệ C/N, C/P có thể không đủ để xử lý N bằng các kỹ thuật vi sinh [9].

### Lời cảm ơn

Bài báo này được thực hiện trong khuôn khổ Đề tài cấp nhà nước mã số KC08.04/11-15 do Bộ Khoa học và Công nghệ tài trợ. Các tác giả xin chân thành cảm ơn ông Thái Ngô Đức - Chủ Trang trại Hòa Bình Xanh, TS Trần Văn Tựa - Chủ nhiệm Đề tài, TS Phan Đỗ Hùng - Chủ nhiệm đề tài nhánh về công nghệ hiếu khí, PGS.TS Nguyễn Hoài Châu - Viện trưởng Viện Công nghệ Môi trường và các cộng tác viên khác đã tham gia tích cực và hỗ trợ trong quá trình thực hiện.

### Tài liệu tham khảo

- [1] Bùi Hữu Đoàn, Nguyễn Xuân Trạch và Vũ Đình Tôn (2011), *Bài giảng Quản lý chất thải chăn nuôi*, Nhà xuất bản Nông nghiệp.
- [2] Trương Thanh Cảnh (2010), *Kiểm soát ô nhiễm môi trường và sử dụng kinh tế chất thải chăn nuôi*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [3] APHA, AWWA, WEF (1999), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20<sup>th</sup> Edition, Washington DC, USA.

[4] <http://hachvietnam.blogspot.com/2011/04/kiem-soat-va-anh-gia-viec-phan-tich-so.html>.

[5] Taiganides E.P (1992), *Pig Waste Management and Recycling: the Singapore experience*, Ottawa, Ontario, Canada, IDRC.

[6] Liangwei Deng, Changda Cai, Ziai Chen (2007), "The treatment of pig slurry by a full-scale Anaerobic-Adding Raw Wastewater-Intermittent Aeration (AnaRWIA) Process", *Biosystems Engineering*, **98**, pp.327-334.

[7] Piccinini S, Verzellesi F, Mantovi P (2002), *Biological nutrient removal in a full scale sequencing batch reactor treating pig slurry*, FAO - EU Cooperative Research Network, Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture - RAMIRAN 2002, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Conference of the RAMIRAN Network, Štrbské, High Tatras, Slovak Republic, May 14-18, pp.391-395.

[8] Nguyễn Thị Hồng, Phạm Khắc Liệu (2012), "Đánh giá hiệu quả xử lý nước thải chăn nuôi lợn bằng hầm biogas quy mô hộ gia đình ở Thừa Thiên - Huế", *Tạp chí Khoa học, Đại học Huế*, **tập 73, số 4**, tr.83-91.

[9] Milenko Roš and Janez Vrtovšek (2004), "The study of nutrient balance in SBR wastewater treatment", *Acta Chim. Slov* **51**, pp.779-785.

# Nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi đối với quá trình cấy ghép ethyl acrylate và methyl methacrylate lên sợi keratin có nguồn gốc từ lông gà

Phạm Hùng Việt<sup>1</sup>, Kajiyama Mikio<sup>2</sup>, Mai Thị Phương Thảo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Môi trường, Trường Đại học Tsukuba, Nhật Bản

Ngày nhận bài 8.1.2015, ngày gửi phản biện 12.1.2015, ngày nhận phản biện 25.2.2015, ngày chấp nhận đăng 2.3.2015

Trong nghiên cứu này, hai chất lỏng ion: 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) và 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride ([BDIM]Cl) được sử dụng làm dung môi cho quá trình cấy ghép monomer ethyl acrylate (EA) và methyl methacrylate (MMA) lên sợi keratin tách chiết từ lông gà. Hiệu quả cấy ghép của EA trong [BMIM]Cl và [BDIM]Cl là 38% và 60%, hiệu quả cấy ghép của MMA là 62% và 30%. Các kết quả phân tích nhiệt trọng lực và quét nhiệt vi sai cũng cho thấy, các mẫu vật liệu thu được đều có tính chất của vật liệu nhựa nhiệt dẻo. Điều này chứng minh rằng, có thể sử dụng chất lỏng ion [BMIM]Cl và [BDIM]Cl làm dung môi cho quá trình cấy ghép monomer lên sợi keratin để chế tạo vật liệu nhựa nhiệt dẻo.

**Từ khóa:** chất lỏng ion, sợi keratin từ lông gà, vật liệu nhựa nhiệt dẻo.

**Chỉ số phân loại 2.8**

## Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, nghiên cứu vật liệu nhựa nhiệt dẻo có nguồn gốc từ các sợi tự nhiên là một trong những hướng nghiên cứu mới trong lĩnh vực polymer. Loại vật liệu này được cho là có thể giảm thiểu được những tác động tiêu cực đối với môi trường sau quá trình sử dụng do thời gian phân huỷ trong môi trường ngắn hơn so với vật liệu polymer tổng hợp. Để chế tạo loại vật liệu này, phương pháp cấy ghép monomer đã được nhiều nhóm nghiên cứu thử nghiệm và cho thấy, các vật liệu thu được đều có tính chất của nhựa nhiệt dẻo. Đối tượng nghiên cứu chủ yếu là sợi cellulose từ các nguồn thực vật khác nhau và gần đây nhất là sợi keratin có nguồn gốc từ lông gà.

Chất lỏng ion, theo các nghiên cứu trước đây, là nhóm dung môi có nhiều đặc điểm nổi trội hơn so với dung môi hữu cơ thông thường, như: không bay hơi, không bắt lửa, tính chất hoá học ổn định và có thể thu hồi tái sử dụng. Một số nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, chất lỏng ion có thể hoà tan tốt các sợi tự nhiên và có thể được dùng làm dung môi tách chiết thay cho các dung môi hữu cơ. Tuy nhiên,

cho đến nay, chưa có nhiều nghiên cứu về việc sử dụng chất lỏng ion làm dung môi cho quá trình cấy ghép monomer lên các sợi tự nhiên. Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn 2 chất lỏng ion là 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([bmim]Cl) và 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium ([bdim]Cl) làm dung môi cho quá trình cấy ghép ethylacrylate và methylmethacrylate lên sợi keratin tách chiết từ lông gà. Ảnh hưởng của dung môi đối với quá trình cấy ghép được khảo sát thông qua hiệu quả cấy ghép và các tính chất nhiệt của vật liệu thu được.

## Thực nghiệm

### Hóa chất và thiết bị

Hóa chất là loại tinh khiết phân tích của Merck: chất khơi mào 2,2 azobis isobutylnitrile (AIBN), monomer ethyl acrylate (EA) và methyl methacrylate (MMA), 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl), 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride [BDIM]Cl và các dung môi hữu cơ butanol, toluen.

Thiết bị phân tích nhiệt trọng lực kết hợp với phân tích nhiệt vi sai (TG-60A và DTA60, Shimadzu, Nhật Bản), thiết bị quét nhiệt vi sai (DSC-60, Shimadzu, Nhật Bản).

\*Tác giả chính: Tel: 01687423553; Email: phuongthao198961@yahoo.com.vn

# STUDY ON THE EFFECT OF SOLVENTS ON GRAFTING THE COPOLYMERIZATION OF ETHYL ACRYLATE AND METHYL METHACRYLATE ONTO CHICKEN FEATHER KERATIN

## Summary

In this research, two ionic liquids, namely 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride ([BDIM]Cl) have been used as solvents for grafting the copolymerization of monomers onto chicken feather keratin in order to develop thermoplastic. The grafting efficiency of monomer ethyl acrylate in the ionic liquids [BMIM]Cl and [BDIM]Cl have been 38% and 60% respectively. In contrast, in case of monomer methyl methacrylate, these figures have been 62% for [BMIM]Cl and 30% for [BDIM]Cl. Moreover, the thermal behavior of grafted keratin has been analysed by using thermogravimetry and differential scanning calorimetry. All material samples are thermoplastic. This indicates that both the ionic liquids [BMIM]Cl and [BDIM]Cl can be used as solvents for developing thermoplastic from chicken feathers.

**Keywords:** chicken feather keratin, ionic liquid, thermoplastic.

**Classification number 2.8**

## Quy trình cấy ghép monomer lên sợi keratin

Lông gà (1 g), ionic liquid (15 g) được cho vào bình cầu 200 ml, phản ứng hoà tan được thực hiện ở 120°C kết hợp với khuấy từ và thổi khí nitơ để loại bỏ oxy. Sau 22 h, điều chỉnh nhiệt độ phản ứng ở mức 80°C, thêm 1 g monomer và 0,003 g chất khơi mào AIBN và duy trì các điều kiện thí nghiệm trong 24 h. Đối với thí nghiệm tách chiết keratin, các bước làm tương tự như trên nhưng không có thêm monomer. Sau khi nhiệt độ của phản ứng trở về nhiệt độ phòng, thêm 200 ml butanol vào bình cầu, khuấy đều bằng con khuấy từ. Lọc kết tủa bằng màng lọc

thuỷ tinh và sấy khô ở 80°C. Phần nước lọc được chuyển sang màng thẩm tách và ngâm màng này trong nước trong 48 h. Thu lại phần kết tủa trong màng bằng màng lọc thuỷ tinh và đông khô phần dung dịch còn lại sau lọc. Độ bền nhiệt, các nhiệt độ đặc trưng của vật liệu được xác định bằng các phép phân tích nhiệt trọng lượng và quét nhiệt vi sai.

## Kết quả và thảo luận

### Hiệu quả cấy ghép monomer lên sợi keratin

Theo thí nghiệm tách chiết và thí nghiệm cấy ghép monomer được mô tả ở trên, mỗi mẫu vật liệu thu được gồm có 3 phần khối lượng tương ứng với bước tách lọc và thu hồi khác nhau. Khối lượng cụ thể được tổng hợp trong bảng 1.

Bảng 1: khối lượng vật liệu thu được ở các bước tách lọc, thu hồi khác nhau

| Khối lượng | FI <sub>1</sub> | FI <sub>1</sub> EA | FI <sub>1</sub> MMA | FI <sub>2</sub> | FI <sub>2</sub> EA | FI <sub>2</sub> MMA |
|------------|-----------------|--------------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------------------|
| m1 (g)     | 0,4717          | 0,7566             | 1,2391              | 0,7902          | 1,2100             | 0,6080              |
| m2 (g)     | 0,0120          | 0,0618             | 0,0958              | 0,0632          | 0,0234             | 0,1549              |
| m3 (g)     | 0,0376          | 0,0407             | 0,0415              | 0,0420          | 0,0915             | 0,0880              |

Ký hiệu các mẫu như sau: FI<sub>n</sub>M, trong đó: I<sub>n</sub>: ionic liquids (n=1: [bmim]Cl, n=2: [bdim]Cl); M: monomer (EA hoặc MMA)

Do khối lượng vật liệu thu được ở màng thẩm tách và đông khô là không đáng kể so với khối lượng vật liệu thu được ở bước tách lọc thứ 1 bằng màng thuỷ tinh nên trong nghiên cứu này, khối lượng m1 của các mẫu được sử dụng để tính toán hiệu quả tách chiết và hiệu quả cấy ghép monomer lên sợi keratin.

Hiệu quả tách chiết được tính toán đối với 2 mẫu vật liệu FI<sub>1</sub> và FI<sub>2</sub>. Hiệu quả cấy ghép monomer được tính toán đối với các mẫu vật liệu FI<sub>1</sub>EA, FI<sub>1</sub>MMA, FI<sub>2</sub>EA và FI<sub>2</sub>MMA.

Công thức tính toán như sau:

$$\text{Hiệu quả tách chiết} = \frac{m1}{m(\text{lông gà})} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{Hiệu quả cấy ghép} = \frac{m1}{m(\text{lông gà}) + m(\text{monomer})} \cdot 100 \quad (2)$$

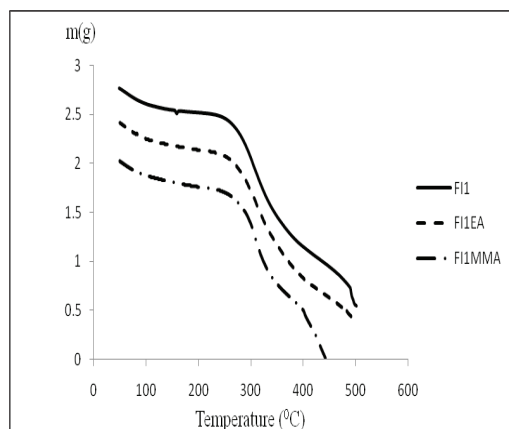
Theo công thức trên, hiệu quả tách chiết keratin trong dung dịch ion [bmim]Cl và [bdim]Cl lần lượt

đạt 79,02% và 47,17%. Hiệu quả cấy ghép đạt 38% đối với mẫu FI<sub>1</sub>EA và 62% đối với mẫu FI<sub>1</sub>MMA, trong khi đó các mẫu FI<sub>2</sub>EA và FI<sub>2</sub>MMA đạt hiệu quả cấy ghép là 60% và 30%. Như vậy, trong dung môi [bmim]Cl, hiệu quả cấy ghép của monomer MMA cao hơn EA. Kết quả này hoàn toàn đối lập khi phản ứng cấy ghép xảy ra trong dung môi [bdim]Cl. Nguyên nhân của sự khác biệt này có thể do khả năng trùng hợp của MMA và EA trong từng dung môi [bmim]Cl và [bdim]Cl là khác nhau. Vì vậy, hiệu quả cấy ghép monomer hoàn toàn khác biệt và không phụ thuộc vào hiệu quả tách chiết keratin của 2 dung môi [bmim]Cl và [bdim]Cl.

### Tính chất nhiệt của vật liệu

Độ bền nhiệt của các mẫu vật liệu được xác định dựa trên 2 phép phân tích nhiệt liên hợp TGA và DTA.

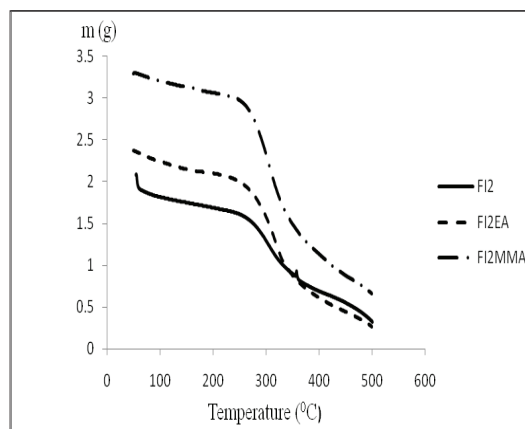
**Kết quả phân tích TGA:** trong khoảng nhiệt độ 50-500°C, tốc độ gia nhiệt 10°/phút, đường cong TGA của các mẫu vật liệu tương đối giống nhau (hình 1). Khối lượng các mẫu vật liệu giảm nhẹ trong khoảng từ 50°C đến 230°C do sự bay hơi nước của vật liệu. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ lên đến 500°C, các liên kết trong phân tử keratin như liên kết hydro, liên kết disulfide, liên kết peptide bị phá hủy, dẫn đến khối lượng vật liệu bị giảm mạnh, thể hiện bởi độ dốc của các đường TGA ứng với khoảng nhiệt độ từ 230°C đến 500°C. Kết quả này tương tự với kết quả của nhiên cứu đã được công bố của Laura Martinez-Hernandez [1]. Theo nghiên cứu này, khi gia nhiệt đối với vật liệu polymer có nguồn gốc từ lông gà được chế tạo bằng phương pháp cấy ghép MMA sử dụng chất khơi mào KMnO<sub>4</sub>/malic acid, khối lượng của vật liệu cũng giảm nhẹ từ 25-220°C và giảm mạnh từ 220-400°C [2].

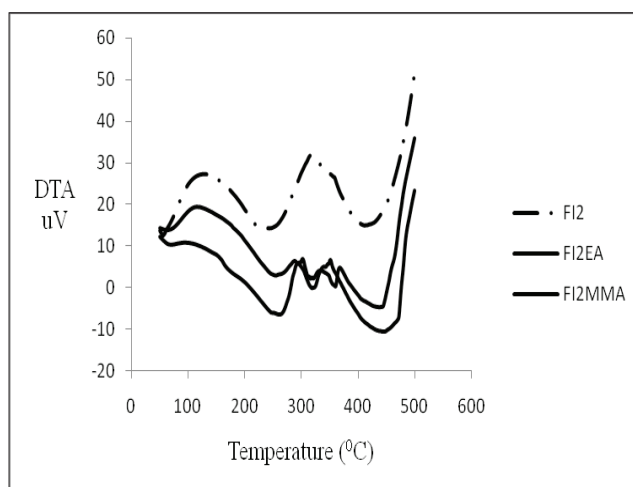
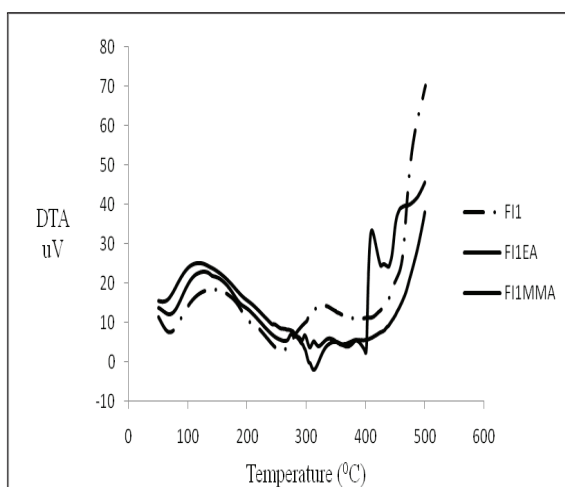


Hình 1: đường TGA của các mẫu vật liệu sử dụng [bmim]Cl (I<sub>1</sub>) và [bdim]Cl (I<sub>2</sub>) làm dung môi cho quá trình cấy ghép

**Kết quả phân tích DTA:** theo kết quả phân tích DTA, quá trình giảm khối lượng vật liệu do mất nước được thể hiện bởi sự xuất hiện của các peak thu nhiệt ở gần 100°C (hình 2). Trong khoảng nhiệt độ 150-500°C, bên cạnh sự xuất hiện đỉnh peak thu nhiệt rộng vào khoảng 230°C, các đường DTA của các mẫu vật liệu cấy ghép còn có sự xuất hiện của các đỉnh peak thu nhiệt nhỏ, nằm trong khoảng trên 250°C. Như vậy, ngoài sự phá hủy các liên kết trong phân tử keratin ở khoảng nhiệt độ cao, kết quả phân tích DTA còn cho thấy sự phá hủy các liên kết của polyethyl acrylate và polymethyl acrylate trong mẫu vật liệu cấy ghép. Điều này chứng tỏ, monomer có thể tham gia cấy ghép lên sợi keratin trong dung môi là chất lỏng ion và có khả năng làm tăng độ bền nhiệt của vật liệu cấy ghép so với keratin tách chiết.

**Kết quả phân tích DSC:** kết quả phân tích DSC cho thấy, hầu hết các mẫu vật liệu đều trải qua các quá trình chuyển pha tương tự vật liệu polymer như chuyển pha thủy tinh, tái kết tinh và nóng chảy. Đối với các mẫu keratin tách chiết trong 2 dung môi [bmim]Cl và [bdim]Cl, nhiệt độ chuyển pha thủy tinh và nhiệt độ tái kết tinh của mẫu FI<sub>1</sub> (60,35°C và 124,01°C) thấp hơn hẳn so với mẫu FI<sub>2</sub> (16,91°C và 63,46°C), tuy nhiên không có sự khác biệt nhiều trong nhiệt độ nóng chảy (201,07°C và 206,56°C). Điều này chứng minh, chất lỏng ion có ảnh hưởng lớn đến tính đàn hồi và sự sắp xếp tinh thể của keratin trong suốt quá trình tách chiết và có ảnh hưởng không đáng kể tới nhiệt độ nóng chảy của vật liệu. Bên cạnh đó, do sự ảnh hưởng của dung môi đối với





Hình 2: đường DTA của các mẫu vật liệu sử dụng [bmim]Cl ( $I_1$ ) và [bdim]Cl ( $I_2$ ) làm dung môi cho quá trình cấy ghép

hiệu quả cấy ghép của các monomer là khác nhau, nên các giá trị nhiệt độ đặc trưng của các mẫu vật liệu cấy ghép cùng một monomer nhưng trong các dung môi khác nhau có sự khác biệt lớn (bảng 2).

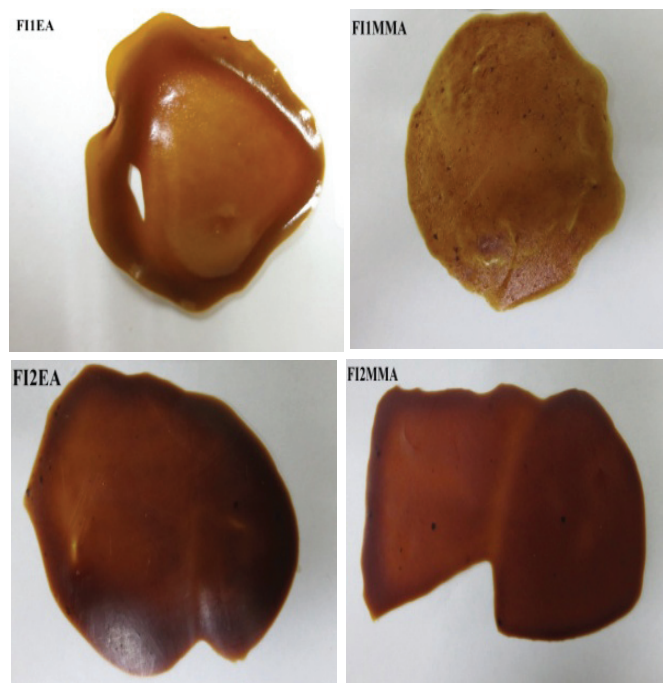
Bảng 2: các nhiệt độ đặc trưng của các mẫu vật liệu

| Mẫu vật liệu        | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>c</sub> (°C) | T <sub>m</sub> (°C) |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| FI <sub>1</sub>     | 60,35               | 124,01              | 201,07              |
| FI <sub>1</sub> EA  | -20,29              | 56,99               | 181,14              |
| FI <sub>1</sub> MMA | -                   | 89,03               | 189,00              |
| FI <sub>2</sub>     | 16,91               | 63,46               | 206,56              |
| FI <sub>2</sub> EA  | 19,01               | 82,45               | 178,00              |
| FI <sub>2</sub> MMA | 22,38               | 82,08               | 169,03              |

Về tính chất nhiệt của vật liệu, các mẫu vật liệu cấy ghép FI<sub>1</sub>EA, FI<sub>2</sub>EA, FI<sub>2</sub>MMA đều có tính chất đàn hồi của vật liệu cao su. So sánh với nhiệt độ tái kết tinh cho thấy, tính chất này được duy trì trong một khoảng nhiệt độ tương đối rộng (-20,29-59,99°C đối với mẫu FI<sub>1</sub>EA; 19,01-82,45°C đối với mẫu FI<sub>2</sub>EA; 22,38-82,08°C đối với FI<sub>2</sub>MMA). Thêm vào đó, sự xuất hiện của các peak nóng chảy - một trong các tính chất đặc trưng của nhựa nhiệt dẻo cho thấy vật liệu nhựa nhiệt dẻo có thể được chế tạo bằng phương pháp cấy ghép monomer lên sợi keratin trong chất lỏng ion [3].

**Khả năng đổ khuôn film của vật liệu:** để khảo sát khả năng tạo hình dạng của các vật liệu thu được, khoảng 0,5 g vật liệu mỗi loại được hoà tan trong 2 ml dung dịch DMSO trong 48 h để khảo sát sự tạo

thành các tấm film mỏng. Ngoại trừ mẫu vật liệu FI<sub>1</sub> và FI<sub>2</sub>, các mẫu vật liệu cấy ghép monomer đều có thể tạo thành các tấm film mỏng (hình 3). Điều này cho thấy, phương pháp cấy ghép monomer trong chất lỏng ion có thể làm tăng tính chất nhiệt dẻo của vật liệu.



Hình 3: các tấm film được tạo thành từ các vật liệu keratin cấy ghép monomer

## Kết luận

Chất lỏng ion [bmim]Cl và [bdim]Cl có thể được sử dụng làm dung môi cho quá trình cấy ghép monomer ethyl acrylate (EA) và methyl methacrylate (MMA)

lên sợi keratin có nguồn gốc từ lông gà để chế tạo vật liệu nhựa nhiệt dẻo. Trong dung môi [bmim]Cl, hiệu quả cấy ghép của MMA cao hơn EA (62% và 38%). Trong dung môi [bdim]Cl, EA đạt hiệu quả cấy ghép cao hơn MMA (60% và 30%). Ngoài ra, các mẫu vật liệu cấy ghép đều có tính chất đàn hồi trong khoảng nhiệt độ rộng và đều mang tính chất của nhựa nhiệt dẻo.

#### **Lời cảm ơn**

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài TN.14.24 của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội và Quỹ học bổng JASSO cho nghiên cứu này.

---

#### **Tài liệu tham khảo**

- [1] Ana Laura Martinez-Hernandez (2003), "Grafting of methyl methacrylate onto natural keratin", *e-Polymers*, **No.016**.
- [2] Enqui Jin, Narendra Reddy et al (2011), "Graft polymerization of native chicken feathers for thermoplastic applications", *Journal of agricultural and food chemistry*, **59**, pp.1729-1738.
- [3] Narendra Reddy et al (2014), "Bio-thermoplastic from grafted chicken feathers for potential biomedical application", *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, **110**, pp.51-58.

# Xác định sibutramin có mặt trái phép trong thực phẩm chức năng giảm béo bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

Lê Đình Chi<sup>1</sup>, Lê Thị Hồng Hảo<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Dược Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Kiểm nghiệm An toàn Vệ sinh Thực phẩm Quốc gia

Ngày nhận bài 20.1.2015, ngày gửi phản biện 20.1.2015, ngày nhận phản biện 24.2.2015, ngày chấp nhận đăng 27.3.2015

Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) được phát triển cho việc xác định sibutramin trong các sản phẩm giảm cân tự nhiên dưới dạng viên nang cứng và viên nang mềm. Hệ thống HPLC với cột C18, nhiệt độ cột được đặt ở 30°C trong khi phân tích, detector sử dụng PDA  $\lambda = 225$  nm, tốc độ dòng 1,0 ml/min với pha động gồm acetonitrile và dung dịch đệm kali dihydrophosphate 0,05M có pH = 4,0 (thành phần của pha động được thay đổi theo chương trình gradient), thể tích bơm mẫu 50  $\mu$ l. Phương pháp đã được xác nhận đầy đủ giá trị sử dụng và được dùng để xác định sibutramine trong 34 sản phẩm giảm cân bán trên thị trường. Kết quả cho thấy, có 11 sản phẩm có sibutramine ở hàm lượng từ 11,0 mg đến 34,6 mg cho dạng viên nang.

**Từ khóa:** HPLC, phương pháp xác định, sibutramin, thực phẩm giảm cân.

**Chỉ số phân loại 2.10**

## DETERMINATION OF SIBUTRAMINE ILLEGALLY PRESENTED IN WEIGHT LOSS PRODUCTS BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC)

### Summary

A simple reversed-phase HPLC method has been developed for the determination of sibutramine in natural slimming products under forms of hard capsules and soft capsules. For chromatography system, the method has used a C18 column maintained at 30°C during analysis, a PDA detector set at 225 nm, a flow rate of 1.0 ml per minute with mobile phase consisting of acetonitrile and a 0.05M solution of potassium dihydrophosphate with pH adjusted to 4.0 (the composition of mobile phase has been controlled by a gradient program), and an injection volume of 50  $\mu$ l. The method has fully validated the using and used values to detect the illegal presence of sibutramine in 34 slimming products, of which 11 products contain sibutramine at levels varying from 11.0 mg to 34.6 mg per capsule.

**Keywords:** determination, HPLC, sibutramine, slimming.

**Classification number 2.10**

## Đặt vấn đề

Béo phì hiện đang là một vấn đề mang tính toàn cầu, gây ảnh hưởng không tốt tới sức khỏe, làm tăng nguy cơ mắc các bệnh lý nghiêm trọng như tiểu đường, tim mạch. Báo cáo của Tổ chức Y tế thế giới năm 2008 ghi nhận khoảng 1,4 tỷ người trưởng thành có độ tuổi trên 20 được xếp vào lớp thừa cân, trong số đó hơn 200 triệu nam giới và gần 300 triệu phụ nữ đã béo phì [1]. Chính vì vậy, nhu cầu giảm béo cũng theo đó mà tăng lên. Phương pháp điều trị giảm béo chính là ăn kiêng kết hợp hoạt động thể lực và thuốc điều trị béo phì cũng được sử dụng để tăng cường tác dụng. Tuy nhiên, tất cả các thuốc điều trị giảm béo đều có những tác dụng phụ đi kèm, đòi hỏi sự theo dõi sát sao của bác sĩ điều trị khi kê đơn, song vẫn có những trường hợp tác dụng phụ của thuốc nghiêm trọng đến mức phải thu hồi khỏi thị trường, như trường hợp của sibutramin. Hoạt chất này bắt đầu được sử dụng điều trị giảm cân từ năm 1998 và bị thu hồi khỏi thị trường tại châu Âu từ tháng 1.2010 [2], bị bổ sung chống chỉ định tại Mỹ từ tháng 8.2010 do

\* Tác giả chính: Tel: 0904248167; Email: lethihonghao@yahoo.com

tác dụng phụ nghiêm trọng về tim mạch [3]. Tại Việt Nam, cho tới nay chưa có nghiên cứu nào được thực hiện về tình trạng lạm dụng trái phép sibutramin trong thực phẩm chức năng giảm béo, song với tình hình thực tế trên thế giới, đây là một nguy cơ nhiều khả năng sẽ xảy ra. Trong nghiên cứu này, chúng tôi xây dựng một phương pháp để phân tích phát hiện sibutramin có mặt trái phép trong thực phẩm chức năng sử dụng HPLC, nhằm đưa ra một công cụ phân tích phù hợp cho việc góp phần giám sát, đánh giá mức độ an toàn của thực phẩm chức năng giảm béo đang lưu hành trên thị trường nước ta.

## Thực nghiệm

### Hóa chất

Chất đối chiếu sibutramin hydroclorid monohydrate mã số MFCD04039806 của Hãng Sigma - Adrich (Mỹ), methanol (MeOH), acetonitril (MeCN), ethanol, acetone,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  loại LiChrosolv dùng cho HPLC của Hãng Merck (Đức), nước cất 2 lần được lọc qua thiết bị lọc màng siêu sạch Millipore.

### Thiết bị và dụng cụ

Hệ thống HPLC Shimadzu LC 20AD trang bị detector PDA của Hãng Shimadzu (Nhật Bản), cột sắc ký  $\text{C}_{18}$  Symmetry Waters (250×4,6 mm; 5  $\mu\text{m}$ ), tiền cột  $\text{C}_{18}$  Symmetry Waters (20×3,9 mm; 5  $\mu\text{m}$ ), cân phân tích có độ chính xác 0,00001 g của Hãng Mettler Toledo (Thụy Sĩ), máy đo pH Meter 744 của Hãng Metrohm (Thụy Sĩ), máy ly tâm Hermle Z383K của Hãng Hermle (Đức) và các dụng cụ thông thường khác của phòng thí nghiệm.

### Đối tượng nghiên cứu

Các mẫu nghiên cứu gồm 34 mẫu thực phẩm chức năng giảm béo được thu thập trên thị trường và mã hóa (27 mẫu nang cứng từ NC01 đến NC27, 7 mẫu nang mềm từ NM01 đến NM07).

## Kết quả và bàn luận

### Khảo sát các điều kiện tối ưu để phân tích sibutramin bằng HPLC

Để tìm được điều kiện sắc ký tối ưu cho việc phân tích sibutramin trong các mẫu thực phẩm chức năng giảm béo, chúng tôi đã khảo sát bước sóng tối ưu để ghi sắc ký đồ cho detector, thành phần pha động, chương trình gradient dung môi, tốc độ dòng pha động. Kết quả các điều kiện sắc ký được sử dụng chính thức để phát hiện sibutramin trong các mẫu thực phẩm chức năng được trình bày ở bảng 1, riêng

chương trình gradient dung môi được trình bày tại bảng 2.

Bảng 1: điều kiện sắc ký được lựa chọn sau khi khảo sát tối ưu hóa

| STT | Thông số sắc ký                                                                                                                                                |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | Thể tích tiêm mẫu: 50 $\mu\text{l}$                                                                                                                            |
| 2   | Cột sắc ký: $\text{C}_{18}$ Symmetry Waters (250×4,6 mm; 5 $\mu\text{m}$ ) sử dụng cùng tiền cột $\text{C}_{18}$ Symmetry Waters (20×3,9 mm; 5 $\mu\text{m}$ ) |
| 3   | Nhiệt độ cột: 30°C                                                                                                                                             |
| 4   | Pha động: Acetonitril - dung dịch $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,05M, pH 4,0 (thành phần thay đổi theo chương trình gradient dung môi)                             |
| 5   | Tốc độ dòng: 1,0 ml/phút                                                                                                                                       |
| 6   | Bước sóng ghi sắc ký đồ: 225 nm                                                                                                                                |
| 7   | Dung dịch chuẩn sibutramin: được chuẩn bị trong methanol, khoảng nồng độ từ 1-200 ppm.                                                                         |

Bảng 2: chương trình gradient dung môi pha động

| Thời gian (phút) | Tỷ lệ pha động (%)                                   |             |
|------------------|------------------------------------------------------|-------------|
|                  | Dung dịch $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,05M, (pH = 4,0) | Acetonitril |
| 0,1              | 80                                                   | 20          |
| 1                | 80                                                   | 20          |
| 3                | 60                                                   | 40          |
| 11               | 50                                                   | 50          |
| 12               | 50                                                   | 50          |
| 13               | 80                                                   | 20          |
| 17               | 80                                                   | 20          |

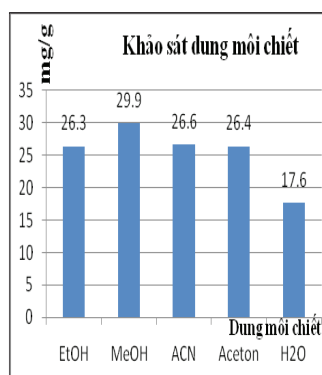
### Khảo sát quy trình xử lý mẫu

Để khảo sát quy trình chiết sibutramin tiến hành khảo sát dung môi chiết, thời gian chiết (đối với cả viên nang cứng và viên nang mềm), khảo sát điều kiện loại béo (với viên nang mềm), cụ thể như sau:

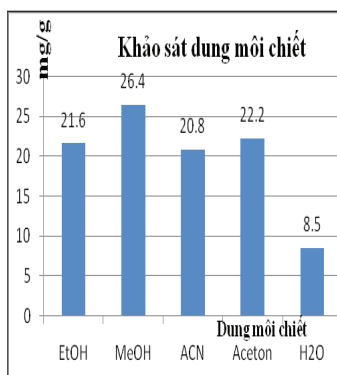
**Khảo sát dung môi chiết:** để khảo sát chiết sibutramin ra khỏi nền mẫu bằng các dung môi khác nhau như: nước, methanol (MeOH), ethanol (EtOH), acetone và acetonitril (ACN) với hai dạng bào chế, mỗi loại sử dụng một mẫu đại diện như sau: viên nang cứng (mã số mẫu NC07) và viên nang mềm (mã số mẫu NM07). Các mẫu này qua khảo sát sơ bộ được biết có chứa sibutramin trái phép cần được khảo sát để đánh giá hiệu quả chiết tách của 5 loại dung môi trên.

Mẫu sau khi được trộn đều đem đi cân khoảng 0,5 g cho vào ống ly tâm 50 ml, thêm chính xác 20 ml dung môi chiết, sau đó rung siêu âm 15 phút và ly tâm 6000 vòng/phút trong 5 phút. Lấy phần dịch trong phía trên lọc qua màng lọc 0,22  $\mu\text{m}$  và được

phân tích trên hệ thống HPLC với detector PDA, kết quả thể hiện trong hình 1 và hình 2.



Hình 1: biểu đồ biểu diễn hiệu quả chiết sibutramin trong mẫu viên nang cứng



Hình 2: biểu đồ biểu diễn hiệu quả chiết sibutramin trong mẫu viên nang mềm

Qua khảo sát thực nghiệm cho thấy, ở cả viên nang cứng và viên nang mềm khi chiết bằng dung môi methanol cho hiệu quả chiết sibutramin ra khỏi mẫu là cao nhất. Hơn nữa, trong quá trình chiết với methanol, mẫu cũng trong nhất và ít cặn nhất.

**Khảo sát thời gian chiết mẫu:** cân chính xác khoảng 0,5 g mẫu trắng sau khi đã được đồng nhất cho vào ống ly tâm 50 ml, thêm một lượng chuẩn xác định rồi lắc đều và để yên khoảng 30 phút. Sau đó thêm 15 ml methanol, đậy kín nắp, lắc đều, đem rung siêu âm. Đem ly tâm và gạn lấy lớp dịch trong phía trên. Chiết lại lần hai với 10 ml methanol. Gộp dịch chiết và định mức đủ 25 ml. Lọc lấy dịch và phân tích trên hệ thống HPLC. Tiến hành khảo sát tại các khoảng thời gian khác nhau. Kết quả thu được được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3: kết quả khảo sát thời gian chiết mẫu

| STT                                                      | 1      | 2      | 3      | 4       | 5       |
|----------------------------------------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|
| Thời gian (phút)                                         | 5      | 10     | 15     | 20      | 25      |
| Diện tích pic thu được (số đo digital trên tích phân kế) | 831703 | 923391 | 979067 | 1029493 | 1033827 |

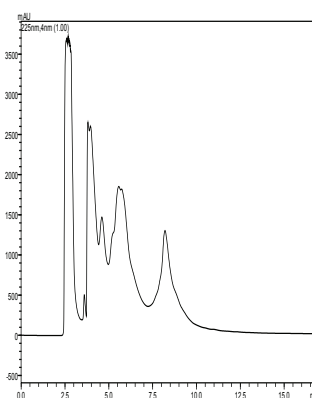
Kết quả khảo sát cho thấy, khoảng thời gian từ 20 phút đến 25 phút cho hiệu quả chiết tốt nhất, khoảng thời gian từ 5 phút đến 15 phút cho hiệu quả chiết kém hơn. Tuy nhiên, nếu thời gian chiết mẫu từ 25 phút sẽ không làm tăng hiệu quả chiết, mà thậm chí có thể bị nhiễu tạp chất chiết cùng. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn thời gian rung siêu âm để chiết chất phân tích sibutramin trong thực phẩm

chức năng giảm béo là 20 phút. Tuy nhiên, với viên nang mềm, do có chứa hàm lượng chất béo cao nên nếu không loại chất béo trước, pic dễ bị ảnh hưởng bởi nền, dẫn đến kết quả không chính xác. Do đó, chúng tôi đã tiến hành bổ sung thêm công đoạn loại chất béo với viên nang mềm trước khi phân tích HPLC.

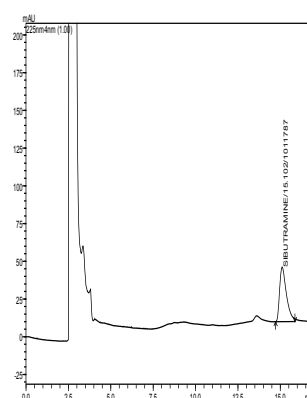
**Khảo sát quy trình loại béo trong mẫu thực phẩm chức năng:** các dạng thực phẩm chức năng viên nang mềm chứa rất nhiều chất béo, cần được loại bỏ để làm sạch mẫu. Chúng tôi lựa chọn quy trình xử lý mẫu giống như với viên nang cứng và có khảo sát thêm một số điều kiện loại chất béo. Kết quả thực nghiệm thu được thể hiện trong bảng 4 và hình 3, hình 4.

Bảng 4: kết quả khảo sát dung môi loại chất béo

| TT                                                       |         |               |                                |                                      |
|----------------------------------------------------------|---------|---------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| Dung môi                                                 | n-Hexan | Diethyl ether | n-Hexan (trong môi trường HCl) | Diethyl ether (trong môi trường HCl) |
| Diện tích pic thu được (số đo digital trên tích phân kế) | 837711  | 857146        | 1024595                        | 1038394                              |



Hình 3: sắc ký đồ mẫu trắng thực phẩm chức năng nang mềm chứa loại chất béo

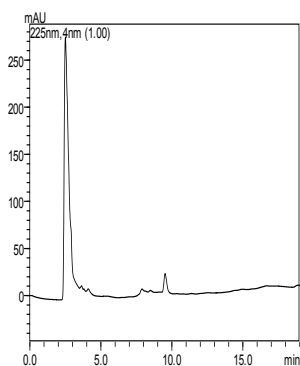


Hình 4: sắc ký đồ mẫu trắng thực phẩm chức năng nang mềm thêm chuẩn 200 µg/ml loại chất béo bằng n-hexan (H<sup>+</sup>)

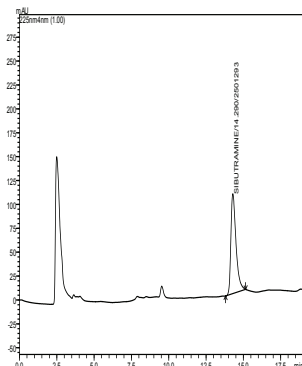
Kết quả ở bảng 4, hình 3 và hình 4 cho thấy, khi loại chất béo bằng dung môi hữu cơ (n-hexan và diethyl ether) kết hợp với axit hóa dung dịch chiết mẫu (bằng axit HCl) sẽ cho hiệu quả chiết tốt hơn nhiều so với khi chỉ loại béo bằng dung môi hữu cơ. Điều này có thể giải thích do sibutramin có gốc N nên mang tính kiềm yếu. Vì vậy, trong môi trường axit thì chất phân tích sibutramin tồn tại dưới dạng muối hydrochlorua, hầu như không tan trong các dung môi hữu cơ loại chất béo. Với hiệu quả tương đương nhau nên chúng tôi lựa chọn dung môi n-hexan để loại chất béo (vì dung môi diethyl ether có mùi khó chịu, độc hơn, dễ bay hơi và dễ cháy nổ hơn).

### Thẩm định quy trình phân tích

**Độ đặc hiệu:** để đánh giá độ đặc hiệu của quy trình phân tích và xử lý mẫu, chúng tôi đã tiến hành phân tích trong điều kiện lựa chọn và khảo sát tối ưu đã trình bày ở phần trên. Với mẫu thực phẩm chức năng không chứa sibutramin, trên sắc ký đồ không xuất hiện pic nào có cùng thời gian lưu với pic của sibutramin trên sắc ký đồ của dung dịch chuẩn sibutramin (hình 5). Đồng thời, trên sắc ký đồ của mẫu thực phẩm chức năng thêm chuẩn sibutramin xuất hiện pic sibutramin được tách riêng rẽ (hình 6). Như vậy, quy trình đáp ứng được yêu cầu về độ đặc hiệu khi phân tích sibutramin.

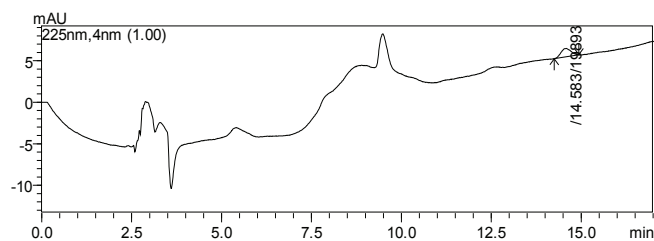


Hình 5: sắc ký đồ của dung dịch mẫu trắng thực phẩm chức năng giảm béo



Hình 6: sắc ký đồ của dung dịch mẫu trắng thực phẩm chức năng thêm chuẩn sibutramin 200 µg/ml

**Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ):** để xác định LOD, người ta pha loãng dung dịch chuẩn hỗn hợp làm việc nhiều lần bằng dung dịch methanol cho đến khi không còn thu được đáp ứng pic của sibutramin trên sắc ký đồ. Kết quả thực nghiệm cho thấy, ở mức nồng độ sibutramin là 0,2 µg/ml, sắc ký đồ cho pic sibutramin cao khoảng gấp 3 lần (hình 7) dao động đường nền và ở mức nồng độ 0,5 µg/ml pic sibutramin cao gấp khoảng 10 lần dao động đường nền. Như vậy, phương pháp đã xây dựng đạt giới hạn phát hiện (LOD) là 10 µg/g, còn giới hạn định lượng (LOQ) là 25 µg/g.



Hình 7: sắc ký đồ của dung dịch mẫu trắng thực phẩm chức năng thêm chuẩn sibutramin 0,2 µg/ml

**Độ đúng của phương pháp:** độ đúng của phương pháp được đánh giá bằng cách thêm chuẩn sibutramin vào nền mẫu thực phẩm giảm béo không chứa sibutramin qua đánh giá sơ bộ và xác định tỷ lệ (%) thu hồi của chuẩn sibutramin khi xử lý mẫu và phân tích theo quy trình đã xây dựng. Độ đúng của phương pháp được thẩm định trên một nền mẫu nang mềm NM01 và một nền mẫu nang cứng NC01. Các mẫu được thêm chuẩn ở mức 10 µg/ml (0,5 mg/g). Kết quả phân tích với nền mẫu nang mềm có độ thu hồi  $R(\%) = 93,1-99,9\%$  và với nền mẫu nang cứng có độ thu hồi  $R(\%) = 97,9-106\%$ . Theo AOAC, tại mức nồng độ 100 ng/ml-10 µg/ml, độ thu hồi của phương pháp phải đạt là 80-110% [4]. Từ bảng kết quả trên ta thấy, sibutramin có hiệu suất thu hồi đều nằm trong giới hạn cho phép. Như vậy, phương pháp có độ thu hồi đạt yêu cầu của AOAC khi phân tích sibutramin trong viên nang.

**Độ lặp lại của phương pháp:** khảo sát trên một nền mẫu nang cứng (NC07) và một nền mẫu nang mềm (NM07) có phát hiện sibutramin. Xử lý mẫu và tiêm mẫu vào hệ thống HPLC ở các điều kiện đã chọn. Độ lặp lại của phương pháp được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn và độ lệch chuẩn tương đối. Kết quả phân tích với nền mẫu nang mềm (hàm lượng trung bình 44,6 mg/g) có độ lặp lại  $RSD(\%)$ : 3,2% và với nền mẫu nang cứng (hàm lượng trung bình 32,7 mg/g) có độ lặp lại  $RSD(\%)$ : 2,6%. Theo AOAC, tại mức nồng độ 100 µg/ml, độ lặp tối đa chấp nhận có giá trị  $RSD(\%)$  là 5,3, còn tại mức 0,1% thì giá trị tối đa của  $RSD(\%)$  là 3,7 [4]. Như vậy, phương pháp có độ lặp đạt yêu cầu của AOAC khi phân tích sibutramin trong viên nang mềm và viên nang cứng.

### Ứng dụng phân tích sibutramin trong thực phẩm chức năng giảm béo

Chúng tôi đã tiến hành thu thập ngẫu nhiên 34 sản phẩm thực phẩm chức năng giảm béo trên thị trường. Mẫu được xử lý theo quy trình phân tích và xác định hàm lượng sibutramine theo phương pháp đã tối ưu trên, kết quả thu được cho các mẫu phát hiện có chứa sibutramin được liệt kê ở bảng 5.

**Bảng 5: kết quả phân tích sibutramine trong một số mẫu thực phẩm chức năng giảm béo có chứa sibutramin**

| STT | Mã hóa | Tên mẫu                            | Tình trạng mẫu, nhà sản xuất                              | Hàm lượng sibutramin (mg/g) |
|-----|--------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 3   | NC02   | Nang cứng                          | Trong lọ nhựa, không rõ xuất xứ                           | 22,0                        |
| 5   | NM02   | Nang mềm                           | Nguyên lọ, không rõ nguồn gốc                             | 27,4                        |
| 7   | NM03   | Viên nang                          | Lọ nhựa, không nhãn mác                                   | 41,6                        |
| 8   | NC05   | Best slim                          | Nguyên lọ 40 viên, số lô 108200                           | 35,0                        |
| 9   | NC06   | Nang cứng                          | Trong lọ nhựa, không rõ xuất xứ                           | 56,4                        |
| 12  | NC07   | Viên nang giảm béo                 | Nguyên lọ, không nhãn mác                                 | 53,2                        |
| 14  | NM07   | Nang mềm                           | Trong lọ nhựa, không xuất xứ                              | 29,0                        |
| 15  | NC08   | Viên nang giảm béo Phục Linh       | Nguyên hộp 36 viên, số lô 20120901                        | 39,2                        |
| 21  | NC14   | Thực phẩm chức năng không nhãn mác | Lọ nhựa, không nhãn mác                                   | 39,4                        |
| 27  | NC20   | Perfect Slim USA                   | Trong túi nilon, không nhãn mác                           | 69,2                        |
| 33  | NC25   | Viên giảm cân ô mai                | Nguyên lọ, số lô 140618 - NSX: 18.6.2014 - HSD: 17.6.2016 | 48,8                        |

Từ bảng kết quả trên nhận thấy, trong 34 mẫu phân tích được đánh giá phát hiện 11 mẫu (32%) chứa chất cấm sibutramin với hàm lượng từ 22,0-69,2 mg/g. Các mẫu dương tính tập trung chủ yếu ở dạng viên nang cứng, không có nhãn mác và xuất xứ.

## Kết luận

Sử dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) trên cột C18 kết hợp với xử lý mẫu bằng cách chiết sibutramin trực tiếp từ nền mẫu thực phẩm chức năng bằng methanol, chúng tôi đã xây dựng được một quy trình phân tích sibutramin có giới hạn phát hiện (LOD) là 10 µg/g, còn giới hạn định lượng (LOQ) là 25 µg/g; độ thu hồi (R%): 93,1-99,9% và với nền mẫu nang cứng có độ thu hồi R(%): 97,9-106%; độ lặp lại nền mẫu nang mềm RSD(%): 3,2% và mẫu nang cứng có độ lặp lại RSD(%): 2,6%.

Ứng dụng quy trình trên cho 34 mẫu thực phẩm chức năng giảm béo thu mua ngẫu nhiên trên thị trường, kết quả cho thấy, có tới 11 mẫu (32%) chứa chất cấm sibutramin với hàm lượng từ 22,0-69,2 mg/g. Như vậy, có thể thấy việc đưa trái phép chất cấm vào thực phẩm chức năng để tạo ra hiệu quả lừa dối người tiêu dùng là tương đối phổ biến, kể cả với những thực phẩm chức năng công bố chỉ chứa thành phần có nguồn gốc tự nhiên, và nguy cơ này càng cao với những thực phẩm chức năng trôi nổi không rõ nguồn gốc, xuất xứ (trong 6 mẫu không rõ nguồn gốc có đến 5 mẫu phát hiện thấy sibutramin, tương đương 83%). Hiện tượng này cho thấy, việc quản lý thực phẩm chức năng nói chung và thực phẩm chức năng giảm béo nói riêng cần được thực hiện nghiêm ngặt hơn; đồng thời, người tiêu dùng cần cảnh giác, cần nhắc nhở cẩn thận khi sử dụng thực phẩm chức năng, nhất là những thực phẩm chức năng không được phân phối qua kênh chính thức, không có nguồn gốc và xuất xứ rõ ràng.

## Tài liệu tham khảo

- [1] World Health Organization (<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs311/en/>).
- [2] European Medicines Agency (EMA), EMA recommends suspension of marketing authorizations for sibutramin ([http://www.ema.europa.eu/docs/en\\_GB/document\\_library/Pressrelease/2010/01/WC500069995.pdf](http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Pressrelease/2010/01/WC500069995.pdf)).
- [3] US Food and drug administration (<http://www.fda.gov/safety/medwatch/safetyinformation/safetyalertsforhumanmedicalproducts/ucm228830.htm>).
- [4] Gaithersburg M.D (2012), "Guidelines for standard method performance requirements", *Official Methods of Analysis*, Appendix F, AOAC INTERNATIONAL.

# QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

## Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

## Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, không gạch chân hay viết nghiêng.

- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.

- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số (<sup>1,2...</sup>) ở phía trên. Dấu hoa thị (\*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.

## Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

## Dẫn nhập/đặt vấn đề

Định nghĩa vấn đề, tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

## Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

## Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau.

Phần kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

## Bàn luận

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài.

Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài.

Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

## Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

## Chú thích và tài liệu tham khảo

Chú thích được đánh số theo thứ tự xuất hiện (<sup>1,2,3...</sup>) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote). Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chúng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với 1 hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách...

*Tên nguồn* có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được in nghiêng).

**Tập (số)**: dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này in đậm).

Trang đầu-trang cuối là số thứ tự các trang phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

**Chú ý**: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

Nếu có một số tài liệu tham khảo trong cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: Kitchen (1982, p 39).

## Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa soạn không trả lại bản thảo.

- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.

- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

## PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

### 1. Khoa học tự nhiên

- 1.1. Toán học và thống kê
- 1.2. Khoa học máy tính và thông tin
- 1.3. Vật lý
- 1.4. Hóa học
- 1.5. Khoa học trái đất và môi trường
- 1.6. Khoa học sự sống
- 1.7. Khoa học nano
- 1.8. Khoa học tính toán
- 1.9. Các lĩnh vực khác của khoa học tự nhiên

### 2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

- 2.1. Kỹ thuật dân dụng: kỹ thuật kiến trúc; kỹ thuật xây dựng; kỹ thuật kết cấu và đô thị; kỹ thuật giao thông vận tải; kỹ thuật thủy lợi; kỹ thuật địa chất công trình
- 2.2. Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
- 2.3. Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
- 2.4. Kỹ thuật hóa học
- 2.5. Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
- 2.6. Kỹ thuật y học
- 2.7. Kỹ thuật môi trường
- 2.8. Công nghệ sinh học công nghiệp
- 2.9. Công nghệ nano
- 2.10. Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
- 2.11. Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

### 3. Khoa học y - dược

- 3.1. Y học cơ sở
- 3.2. Y học lâm sàng
- 3.3. Y học dự phòng
- 3.4. Dược học
- 3.5. Các lĩnh vực khác của Y - dược học

### 4. Khoa học nông nghiệp

- 4.1. Trồng trọt
- 4.2. Chăn nuôi
- 4.3. Thú y
- 4.4. Lâm nghiệp
- 4.5. Thủy sản
- 4.6. Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
- 4.7. Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

### 5. Khoa học xã hội và nhân văn

- 5.1. Tâm lý học
- 5.2. Kinh tế và kinh doanh
- 5.3. Khoa học giáo dục
- 5.4. Xã hội học
- 5.5. Pháp luật
- 5.6. Khoa học chính trị
- 5.7. Địa lý kinh tế và xã hội
- 5.8. Thông tin đại chúng và truyền thông
- 5.9. Lịch sử và khảo cổ học
- 5.10. Ngôn ngữ học và văn học
- 5.11. Triết học, đạo đức và tôn giáo
- 5.12. Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
- 5.13. Các lĩnh vực khác của khoa học xã hội và nhân văn

- 2 Study on the complexation of Y(iii) with reagent 4-(3-methyl-2-pyridylazo) resorcinol by spectrophotometric method.**  
Hoang Thi Trang, Nguyen Van Can...
- 6 Determination of PCBs in transformer oil by using two methods - quick test and gas chromatography with mass spectrometry detector (GC-MS).**  
Pham Thi Chung, Vi Thi Mai Lan...
- 12 Determination of separation characteristics of BW30 polyamide membrane modified by photochemical grafting polymerization.**  
Ngo Hong Anh Thu, Do Dinh Khai...
- 18 Study on adsorption spectrum in dyeing waste water and influences of some ions on determination of COD by 254 nm UV adsorption spectrum.**  
Hoang Viet Hung, Vu Thi Ngan Huyen...
- 23 Optimizing the separation of major anion and cation groups in water sample for the simultaneous analysis of the most relevant ions by using portable automated dual channel capillary electrophoresis system.**  
Nguyen Duy Chien, Nguyen Thanh Dam...
- 30 Study the effect of some metal ions on the recovery of ammonium from biogas waste water by chemical method.**  
Trinh Le Hung, Nghiem Xuan Thung...
- 34 PCDD/F emission in stack gas, waste water, sludge from medical incinerators in Ho Chi Minh city.**  
Mai Tuan Anh, Chu Van Hai
- 39 Simultaneous determination of cation and anion concentration in ground water by using a portable automated multi-channel capillary electrophoresis instrument.**  
Le Minh Duc, Mai Thanh Duc...
- 45 Study on methane generation from UASB treatment system applied for wastewater from Hoa Binh Sugarcane Company.**  
Nguyen Manh Khai, Nguyen Duy Hien...
- 50 Quality of piggery wastewater and the role of raw wastewater quality assessment in determining the treatment technology.**  
Cao The Ha, Le Van Chieu...
- 55 Study on the effect of solvents on grafting the copolymerization of ethyl acrylate and methyl methacrylate onto chicken feather keratin.**  
Pham Viet Hung, Kajiyama Mikio...
- 60 Determination of sibutramine illegally presented in weight loss products by high performance liquid chromatography (HPLC).**  
Le Dinh Chi, Le Thi Hong Hao