

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 NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} là từ 2,5-10 μM . 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 (C^4D) 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- C^4D) 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- C^4D 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 lưu 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: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} has been observed at the range of $2.5\text{-}10\mu\text{M}$. 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-C⁴D 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

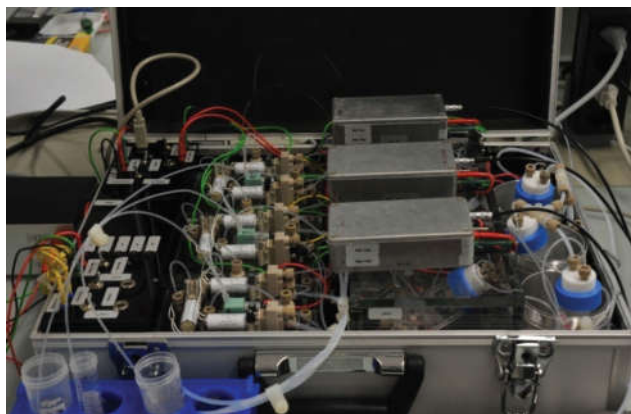
Toàn bộ hóa chất dùng trong nghiên cứu đều có độ tinh khiết phân tích, mua từ Hãng Merck (CHLB Đức) hoặc Fluka (Thụy Sĩ). Dung dịch gốc 10mM của các cation và anion được pha từ các muối rắn. Các dung dịch gốc này được sử dụng để pha mẫu chuẩn. Histidine, axit axetic và 18-crown-6 được sử dụng để pha 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 μA , 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 C⁴D 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

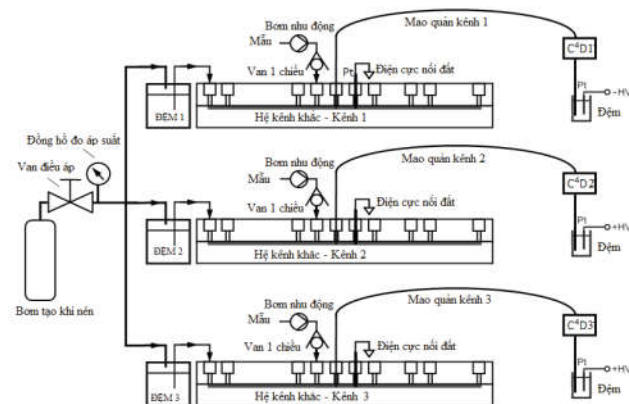
tiến hành phân tích bằng các phương pháp: phương pháp CE-C⁴D trên hệ thiết bị điện di mao quản 3 kênh cho 3 chỉ tiêu (các anion cơ bản, các cation cơ bản, photphat); phương pháp sắc ký ion (IC) cho chỉ tiêu các anion cơ bản trên thiết bị Shimadzu LC20AD/HIC-20A Super; phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis) cho chỉ tiêu photphat và NH₄⁺ 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 HNO₃ 7M. Các mẫu này được đưa về phòng thí nghiệm để phân tích đối chứng nồng độ các cation cơ bản (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ và K⁺) 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 CH₃COOH (vai trò của 18-crown-6 ở đây là để tách hai pic NH₄⁺, K⁺). Hệ đệm này giúp phân tách tốt các cation cơ bản NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ở nồng độ khá cao. Hệ đệm dùng cho phân tích anion Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ và NO₂⁻ được sử dụng trong nghiên cứu là dung dịch histidine 12mM được điều chỉnh tới pH 3,7 bằng CH₃COOH. 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 CH₃COOH. Các điều kiện phân tích áp dụng với từng kênh trong thực nghiệm cụ thể như sau:

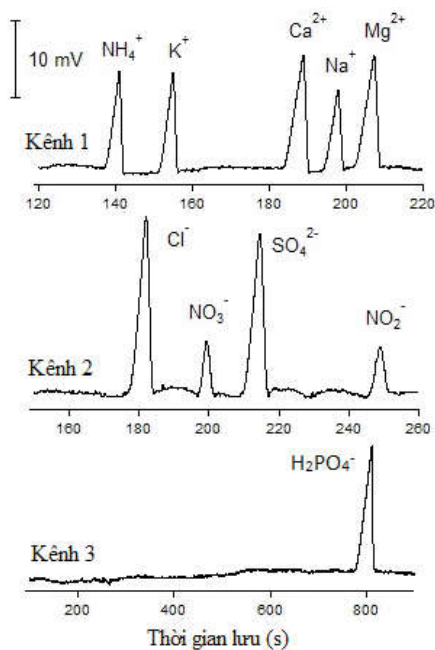
Kênh 1: dung dịch đệm histidine 12mM và 18-crown-6 2mM điều chỉnh tới pH 3,7 với CH₃COOH; điện thế tách -15 kV; mao quản fused-silica, đường kính trong 25 μm, chiều dài 65 cm (chiều dài hiệu dụng 49 cm).

Kênh 2: dung dịch đệm histidine 12mM điều chỉnh tới pH 3,7 với CH₃COOH; 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 CH₃COOH; 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: NH₄⁺: 50μM;

K⁺: 50μM; Na⁺: 50μM; Ca²⁺: 50μM; Mg²⁺: 50μM; Cl⁻: 200μM; SO₄²⁻: 100μM; NO₃⁻: 50μM; NO₂⁻: 50μM; PO₄³⁻: 50μM.



Hình 3: sắc đồ điện di mẫu chuẩn

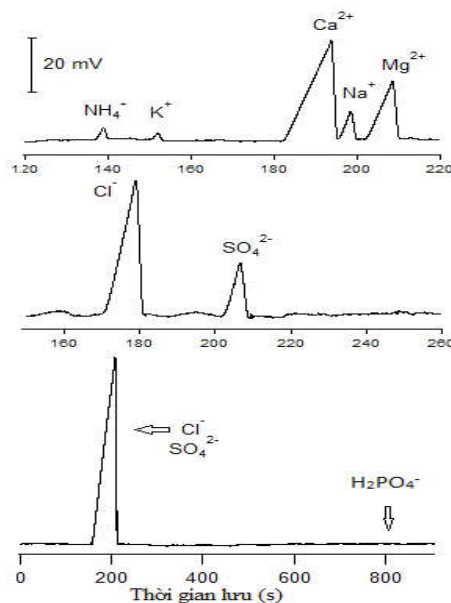
Các dữ liệu của đường chuẩn phân tích cho các ion được thể hiện trong bảng 1. Có thể thấy rằng, với các cation, giới hạn cao nhất của khoảng tuyến tính lên đến 2000mM (Ca²⁺), trong khi đó, giới hạn cao nhất của khoảng tuyến tính với anion thấp hơn một chút (1000mM với Cl⁻, SO₄²⁻). Các hệ số tương quan 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 ²	LOD (μM)	RSD % thời gian lưu (n=4)	RSD % diện tích pic (n=4)
Kênh 1					
NH ₄ ⁺	20-400	0,999	5,5	0,7	4,2
K ⁺	20-400	0,997	6,0	1,4	2,7
Ca ²⁺	100-2000	0,998	4,5	1,6	2,8
Na ⁺	50-500	0,999	10,0	2,0	6,4
Mg ²⁺	50-1000	0,994	5,0	1,7	3,5
Kênh 2					
Cl ⁻	50-1000	0,999	4,0	0,7	3,7
SO ₄ ²⁻	10-1000	0,998	2,5	0,8	4,3
NO ₂ ⁻	20-200	0,994	4,5	1,0	2,6
NO ₃ ⁻	20-200	0,992	4,5	1,2	3,4
Kênh 3					
H ₂ PO ₄ ⁻	10-100	0,997	5,0	2,7	3,8

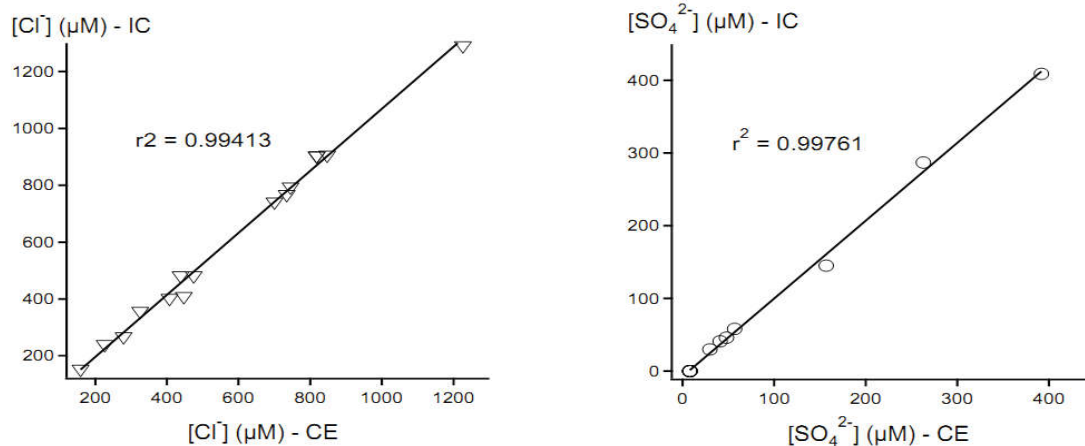
Phân tích mẫu nước ngầm và so sánh với các phương pháp đối chứng

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.

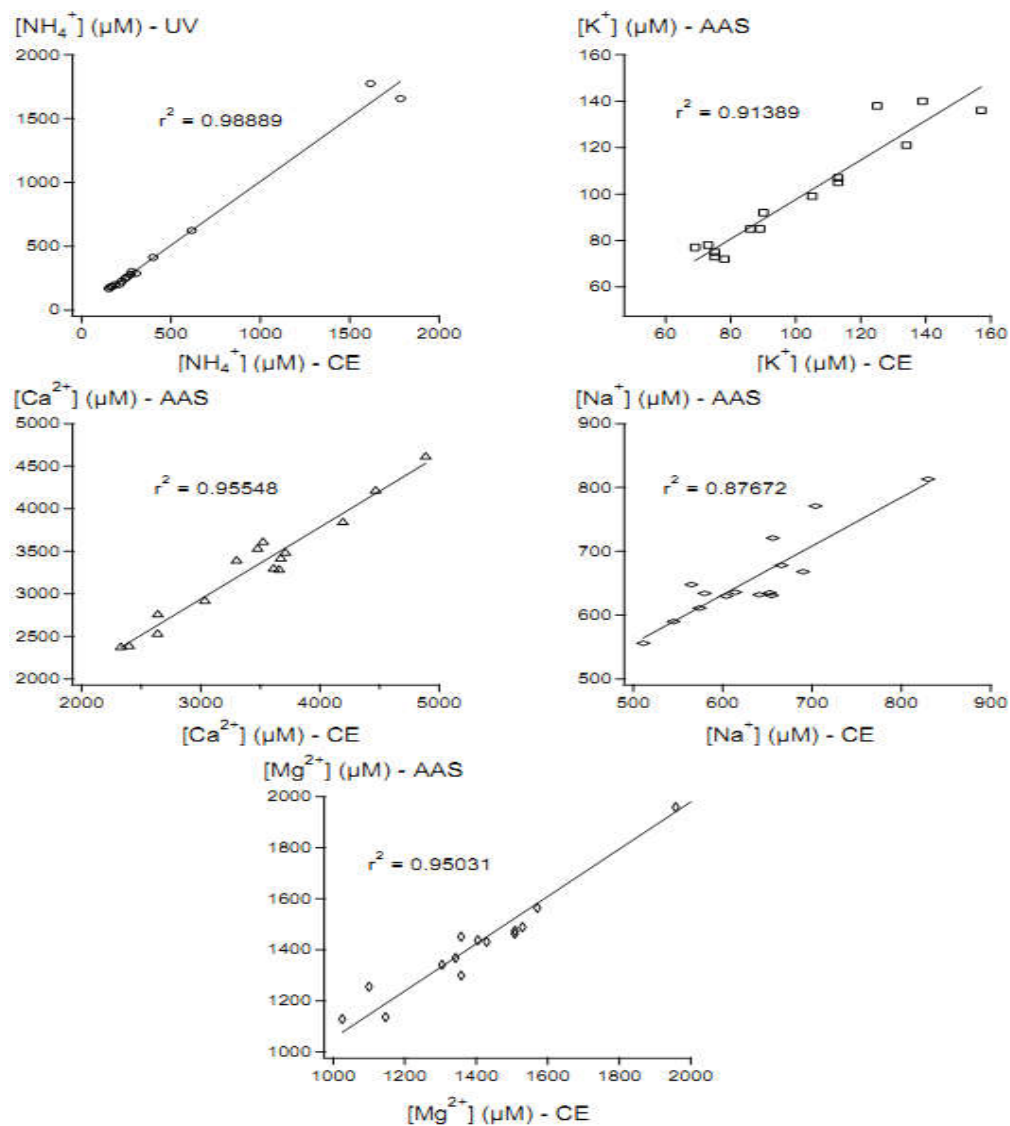


Hình 4: sắc đồ điện di mẫu nước ngầm

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 Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻ và SO₄²⁻ có nồng độ khá cao, các ion NH₄⁺ và K⁺ có nồng độ thấp hơn, các ion NO₃⁻, NO₂⁻ 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 r² ≥ 0,9 đã chứng minh độ tin cậy cao của kết quả thu được bằng phương pháp CE-C⁴D 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.