

Nghiên cứu áp dụng phương pháp đo nhanh hàm lượng kim loại nặng trong bụi đường ở Việt Nam bằng thiết bị huỳnh quang tia X cầm tay

Lương Mai Ly¹, Nguyễn Thế Hùng¹, Vũ Văn Anh¹, Phạm Minh Chính², Thái Khánh Phong³, Thái Hà Phi^{4*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trường Đại học Xây dựng Hà Nội

³Đại học Queensland (Australia)

⁴Trường Đại học Giao thông Vận tải

Ngày nhận bài 28.1.2015, ngày chuyển phản biện 4.2.2015, ngày nhận phản biện 12.3.2015, ngày chấp nhận đăng 26.3.2015

Bài báo trình bày tóm tắt một số kết quả của đề tài Nafosted mã số 105.08-2013.18. Trên cơ sở tìm hiểu các phương pháp xác định kim loại nặng trong bụi đường, các tác giả đã đánh giá và lựa chọn phương pháp đo nhanh hàm lượng kim loại nặng bằng thiết bị huỳnh quang tia X cầm tay để sử dụng trong nghiên cứu ở Việt Nam. Các tác giả cũng công bố các kết quả bước đầu trong việc ứng dụng phương pháp đo nhanh hàm lượng kim loại nặng trong bụi đường bằng thiết bị huỳnh quang tia X cầm tay tại một số địa điểm ở Việt Nam.

Từ khóa: bụi đường, kim loại nặng, phương pháp đo nhanh, thiết bị huỳnh quang tia X cầm tay.

Chỉ số phân loại 2.7

APPLYING THE RAPID MEASUREMENT METHOD FOR HEAVY METALS IN ROAD DUST IN VIETNAM USING PORTABLE XRF DEVICE

Summary

The paper presents some results of the Nafosted's project coded 105.08-2013.18. Based on the review of several methods to identify heavy metals in road dust, the authors have evaluated and selected the rapid method to measure heavy metals using portable X-ray Fluorescent (XRF) device for the purpose of research in Vietnam. They have also provided some preliminary outcome in applying this method for road dust samples collected from several locations in Vietnam.

Keywords: heavy metals, portable X-ray Fluorescent device, rapid method, road dust.

Classification number 2.7

Đặt vấn đề

Quá trình đô thị hóa và công nghiệp hóa ở Việt Nam đã cải thiện đáng kể đời sống người dân nhưng cũng làm tăng tương ứng mức độ ô nhiễm môi trường, trong đó có vấn đề ô nhiễm bụi đường (đặc biệt là ở các thành phố lớn trên cả nước). Bụi đường rất dễ bị khuấy động bởi các hoạt động giao thông để trở thành bụi lơ lửng, từ đó xâm nhập vào cơ thể người qua đường hô hấp hoặc tiêu hóa. Phơi nhiễm bụi đường sẽ dẫn đến những rủi ro về sức khỏe con người không chỉ bởi các tác hại về mặt vật lý (do hạt bụi gây ra cho đường hô hấp) mà bởi cả sự có mặt của các kim loại nặng chứa trong bụi. Bên cạnh đó, bụi đường cũng dễ dàng bị rửa trôi vào hệ thống thoát nước và có thể là nguồn ô nhiễm kim loại nặng đối với nước mặt và nước ngầm. Trên thế giới, đã có nhiều nghiên cứu đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong bụi đường tại các nước phát triển như Mỹ, Canada, Italia và Pháp [1-4]. Trung Quốc cũng đã có nhiều nghiên cứu về vấn đề này do ô nhiễm bụi đường đã trở nên nghiêm trọng sau quá trình công nghiệp hóa và đô thị hóa trong vài thập kỷ qua [5-7].

Ở Việt Nam, vấn đề ô nhiễm bụi đường do các hoạt động giao thông gây ra đã được biết đến từ nhiều năm nay. Tại Hội thảo khoa học về “Nâng cao chất lượng

*Tác giả chính: Tel: 0903228964; Email: thaihaphigtvt@gmail.com

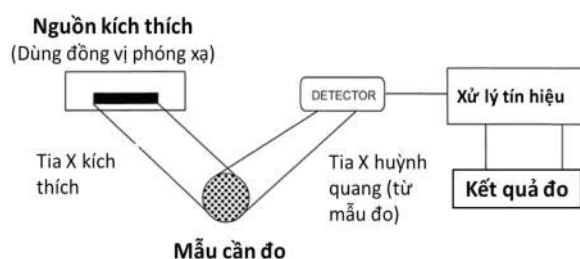
môi trường không khí và giao thông đô thị” được tổ chức tại Hà Nội năm 2012, Hà Nội được đánh giá là thành phố bị ô nhiễm không khí nặng nhất trong các nước Đông Nam Á, với mức độ ô nhiễm bụi ở mức nghiêm trọng. Tình hình ở các thành phố hoặc thị trấn khác cũng không có nhiều khác biệt do tác động mạnh từ quá trình công nghiệp hóa và đô thị hóa diễn ra trên khắp cả nước. Do đó, yêu cầu đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng từ nguồn bụi đường là hết sức cần thiết, nhằm cung cấp thông tin cơ bản cho việc đề xuất những chính sách góp phần giảm thiểu những tác động của ô nhiễm bụi đường ở Việt Nam.

Một trong những nguyên nhân làm hạn chế nghiên cứu về kim loại nặng trong bụi ở Việt Nam là mức chi phí và thời gian cho việc phân tích kim loại nặng trong bụi bằng các phương pháp truyền thống (phương pháp hấp thụ nguyên tử - AAS hay phương pháp plasma khối phổ - ICP-MS). Trong khi đó, một nghiên cứu đã chỉ ra, việc sử dụng thiết bị phân tích huỳnh quang tia X (X Ray Fluorescence - XRF) để phân tích nhanh hàm lượng kim loại nặng sẽ tiết kiệm và hiệu quả hơn nhiều so với các phương pháp thông thường khác [8]. Ở Việt Nam, cũng đã có nghiên cứu sử dụng kỹ thuật XRF với các thiết bị lớn, đặt cố định trong phòng thí nghiệm [9, 10]. Tuy nhiên, cho đến nay không thấy có các thông tin liên quan đến việc sử dụng thiết bị XRF cầm tay trong các nghiên cứu môi trường ở Việt Nam. Mục đích của bài báo này là giới thiệu, đánh giá việc sử dụng thiết bị phân tích huỳnh quang tia X (XRF) trong phân tích nhanh thành phần kim loại nặng của bụi đường, nhằm phục vụ việc nghiên cứu về mối nguy kim loại nặng trong môi trường ở Việt Nam trên diện rộng.

Nội dung nghiên cứu

Nguyên lý đo

Nguyên lý đo của một thiết bị XRF được trình bày theo sơ đồ sau:



Sơ đồ nguyên lý đo bằng phương pháp phân tích huỳnh quang tia X

Nguồn kích thích (ống tia X hoặc đồng vị phóng xạ) sẽ chiếu tia X vào mẫu cần phân tích. Chùm tia X kích thích này sẽ làm các nguyên tử cần đo có trong mẫu chuyển sang trạng thái năng lượng cao không bền, tiếp đó phát ra các tia X huỳnh quang (tia X thứ cấp). Chùm tia X huỳnh quang này đặc trưng cho từng nguyên tố và được thu nhận bởi detector có trong thiết bị XRF. Bộ phận xử lý tín hiệu sẽ so sánh chùm tia X huỳnh quang đo được với thư viện phổ huỳnh quang chuẩn để cho ra kết quả cần đo.

Thiết bị XRF

Thiết bị được sử dụng trong nghiên cứu này là thiết bị XRF xách tay Niton XL3t (Hãng Thermo Scientific, Hoa Kỳ) với ống tia X có mức năng lượng 50 kV. Thiết bị này có khả năng phân tích nhanh (không phá hủy) hàm lượng các nguyên tố kim loại trong mẫu bụi/đất bằng cách phóng tia X năng lượng cao vào mẫu, sau đó đo mật độ các tia X thứ cấp đặc trưng cho mỗi loại nguyên tố có trong mẫu đo.

Thiết bị XRF được kiểm tra và hiệu chỉnh theo đúng trình tự quy định trước mỗi lần đo. Tùy theo điều kiện thực tế, thiết bị có thể được cầm tay (trong trường hợp đo tại thực địa - hình 1a) hoặc gắn trên giá đỡ tiêu chuẩn (trong trường hợp đo tại phòng thí nghiệm - hình 1b). Thời gian thực hiện mỗi phép đo là > 60 giây [11].



Hình 1: phân tích mẫu trực tiếp tại hiện trường (a) và tại phòng thí nghiệm (b)

Mẫu chuẩn, mẫu kiểm chứng

Hai mẫu chuẩn (Standard Reference Material) chuyên dùng cho thiết bị XRF được cung cấp bởi Thermo Scientifics (Hoa Kỳ). Hai mẫu kiểm chứng (Certified Standard Material) được cung cấp bởi Hội đồng Nghiên cứu Canada (National Research Council Canada). Mẫu chuẩn và mẫu kiểm chứng đều có bản chất là đất/bụi giống như mẫu kiểm nghiệm và có nồng độ như trong bảng 1.

Bảng 1: nồng độ một số kim loại nặng trong mẫu chuẩn và mẫu kiểm chứng

Ký hiệu mẫu	Nồng độ (ppb hay mg/kg)		
	Chì (Pb)	Asen (As)	Cadimi (Cd)
Mẫu chuẩn Till-4	50	111	Không chứng nhận
Mẫu chuẩn RCRA STD	500	500	500
Mẫu kiểm chứng MESS 3	21,1 ± 0,7	21,2 ± 1,1	0,24 ± 0,01
Mẫu kiểm chứng PACS 2	183 ± 8	26,2 ± 1,5	2,11 ± 0,15

Lấy mẫu thử nghiệm và chuẩn bị mẫu thử nghiệm

Mẫu thử nghiệm là mẫu đất bụi được lấy ven đường tại thành phố Hà Nội. Dụng cụ lấy mẫu được làm bằng vật liệu nhựa để tránh gây nhiễm chéo các kim loại cần phân tích. Sau khi lấy, mẫu được xử lý sơ bộ để loại bỏ các tạp chất như gạch, đá, tơ bụi; sau đó, mẫu được đóng vào túi nilong có khóa zip để bảo quản. Khối lượng tối thiểu của mỗi mẫu phải là 3 g để đảm bảo được độ chính xác của phép đo.

Chuẩn thiết bị XRF và tiến hành đo mẫu

Trước khi tiến hành đo, thiết bị XRF được đặt vào chế độ đo mẫu đất/bụi và được cho tự hiệu chỉnh theo phần mềm đã cài đặt sẵn trong máy (System check). Sau đó, thiết bị được chuẩn bằng bộ mẫu chuẩn (Till-4 và RCRA STD). Nhờ tính chất đo nhanh của thiết bị XRF, người sử dụng có thể biết được độ chính xác và giới hạn đo của thiết bị sau khi tiến hành đo với mẫu chuẩn (60 giây/phép đo). Mẫu kiểm chứng và mẫu thử nghiệm được đo sau khi thiết bị XRF đã được chuẩn. Khi tiến hành đo mẫu thử nghiệm, mẫu phải được đặt sao cho đảm bảo độ dày tối thiểu của khối mẫu tại điểm đo là 1 cm.

Kết quả và bàn luận

Độ ổn định của thiết bị XRF

Thiết bị được tự hiệu chỉnh trước mỗi lần sử dụng để đảm bảo kết quả đo theo tiêu chuẩn của nhà sản xuất. Kết quả đo mẫu chuẩn sau khi tiến hành tự hiệu chỉnh được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: nồng độ chì, asen và cadimi trong mẫu chuẩn đo bằng thiết bị XRF

Nồng độ trong mẫu chuẩn	Nồng độ đo được bằng thiết bị XRF									Độ lệch chuẩn (%)	Sai số thực (%)
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4	Lần 5	Lần 6	Lần 7	Lần 8	Trung bình		
Pb	50 ppm	46,3	41,7	26,9	38,3	40,2	40,5	38,3	46,3	39,5	14,6
	500 ppm	471,9	434,8	486,9	526,7	469,2	467,4	481,7	471,9	474,1	5,6
As	111 ppm	105,1	114,8	129,2	123,8	112,1	111,4	117,7	109,3	115,4	6,9
	500 ppm	457,1	502,4	429,9	450,1	490,2	478,0	465,7	470,2	467,9	4,9
Cd	k.c.*	<GH	<GH	<GH	<GH	<GH	<GH	<GH	<GH	<GH	k.c.*
		492,5	487,7		494,5	530,2	509,7	510,1	504,4	504,1	2,9

* không có

< GH: nhỏ hơn giới hạn phát hiện

Kết quả cho thấy, thiết bị XRF có độ ổn định (độ lặp lại) giữa các phép đo cao với độ lệch chuẩn tương đối có giá trị trung bình < 10%, trừ trường hợp các phép đo chì ở nồng độ thấp (14,6%). Cũng dễ nhận thấy là, các phép đo ở nồng độ chuẩn cao sẽ có độ ổn định cao hơn các phép đo ở nồng độ thấp. Trong các nguyên tố được nghiên cứu thì phép đo chì có độ ổn định thấp nhất, tiếp theo là asen và cadimi. Với độ lệch chuẩn tương đối có giá trị < 15%, các phân tích của thiết bị XRF này hoàn toàn thỏa mãn yêu cầu về đảm bảo chất lượng phép đo (QA/QC). Độ chính xác của phép đo (accuracy) cũng đạt yêu cầu về đảm bảo chất lượng với sai số trung bình tối đa là 12,6% (cho phép đo của chì). Phép đo cadimi ở nồng độ 500 ppm là có độ chính xác cao nhất (sai số 0,8%). Tuy nhiên, cũng cần lưu ý là ở phép đo chì và asen thiết bị XRF cho sai số hệ thống âm, tức là nồng độ đo thiết bị đo được có giá trị nhỏ hơn giá trị nồng độ thật có trong mẫu.

Giới hạn phát hiện của thiết bị XRF

Giới hạn phát hiện trong các phân tích bằng thiết bị XRF phụ thuộc vào từng loại nguyên tố cần phân tích và thành phần của mẫu (matric). Giới hạn phát hiện của thiết bị XRF còn phụ thuộc vào thời gian tiến hành phép đo. Thời gian đo càng dài thì giới hạn phát hiện càng thấp. Vì vậy, tuy việc sử dụng thiết bị XRF cho kết quả nhanh hơn các thiết bị phân tích truyền thống như AAS, ICP, nhưng việc kéo dài thời gian đo mẫu để có giới hạn phát hiện thấp cũng có thể ảnh hưởng đến số lượng mẫu có thể phân tích trong một khoảng thời gian nhất định.

Bảng 3: giới hạn phát hiện chì, asen và cadimi (mg/kg) bằng thiết bị XRF theo thời gian đo theo nghiên cứu của Kalnicky và Singhvi [12]

Nguyên tố	Thời gian đo (giây)					
	15	30	60	120	240	480
Pb	61	41	42	22	12	11
As	94	42	52	30	36	17
Cd	319	242	105	88	93	46

Nồng độ kim loại nặng trong mẫu kiểm chứng và mẫu thực

Kết quả đo mẫu kiểm chứng và mẫu thực được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4: nồng độ chì, asen và cadimi (mg/kg) trong một số mẫu thực

Nguyên tố	Kết quả đo trên mẫu					
	PACS 2	MESS 3	Hà Nội 1	Hà Nội 2	Hà Nội 3	Hà Nội 4
Pb	172,4	< GH	66,9	77,7	24,3	15,3
As	< GH	28,5	< GH	< GH	< GH	< GH
Cd	< GH	< GH	< GH	< GH	< GH	< GH

< GH: nhỏ hơn giới hạn phát hiện

Kết quả cho thấy, ngoài nguyên tố chì thì nồng độ của asen và cadimi trong mẫu kiểm chứng lẫn mẫu thực tế đều thấp (nằm dưới giới hạn phát hiện của thiết bị). Những chỉ tiêu không đo được bằng thiết bị XRF của mẫu kiểm chứng (PACS 2 và MESS 3) đều có nồng độ thực tế rất thấp. Các mẫu thực được lấy xung quanh thành phố Hà Nội để làm minh họa trong nghiên cứu này, kết quả cho thấy, nồng độ của asen và cadimi trong bụi đường tại Hà Nội thấp hơn so với giới hạn phát hiện của thiết bị XRF. Điều đó cho thấy khả năng của thiết bị XRF thích hợp với việc đo nồng độ chì trong bụi đường. Mức nồng độ chì trong các mẫu bụi thực thu được trong nghiên cứu này cũng không quá cao so với các nghiên cứu khác trên thế giới (ví dụ như ở Trung Quốc [6]). Mức nồng độ chì tại một số điểm (HN3, HN4) cũng gần với mức nồng độ có trong đất nông nghiệp tại Hà Nội [13] nên có thể cho rằng, phần lớn nguồn ô nhiễm chì trong bụi đường tại Hà Nội là do đất bụi (như vận chuyển đất cát, xe cộ giao thông) chứ không do các nguồn ô nhiễm khác (như khói bụi từ các khu công nghiệp).

Kết luận

Trong khuôn khổ bài báo, nhóm tác giả đã nghiên cứu các phương pháp xác định kim loại nặng trong bụi đường và đã lựa chọn phương pháp đo nhanh hàm lượng kim loại nặng trong bụi đường ở Việt Nam bằng thiết bị huỳnh quang tia X cầm tay. Thiết bị XRF có khả năng đo được nhanh nồng độ nhiều kim loại nặng cùng lúc nhưng giới hạn phát hiện của thiết bị khá cao. Thiết bị XRF ít có khả năng đo được các thành phần kim loại nặng có nồng độ thấp như asen và cadimi trong bụi đường của Việt Nam nhưng có giới hạn phát hiện tương đối thấp và kết quả đo có độ chính xác cao đối với thành phần chì trong bụi đường nên có thể dùng trong các nghiên cứu khoa học cũng như trong công việc đo đạc, kiểm tra chất lượng môi trường phục

vụ mục đích quản lý ô nhiễm chì.

Lời cảm ơn

Các kết quả nghiên cứu được trình bày trong bài báo này là một phần nội dung của Đề tài “Đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong bụi đường và ảnh hưởng của nó đến mức độ phơi nhiễm của người dân”, mã số 105.08-2013.18 do Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia tài trợ. Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Quỹ đã giúp đỡ một cách có hiệu quả trong quá trình thực hiện đề tài.

Tài liệu tham khảo

- [1] Apeagyei E, Bank M.S and Spengler J.D (2011), “Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts”, *Atmospheric Environment*, **45**(13), pp.2310-2323.
- [2] Manno E, Varrica D and Dongarraff G (2006), “Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily”, *Atmospheric Environment*, **40** (30), pp.5929-5941.
- [3] Nazzari Y, Rosen M.A and Al-Rawabdeh A.M (2013), “Assessment of metal pollution in urban road dusts from selected highways of the Greater Toronto Area in Canada”, *Environmental Monitoring and Assessment*, **185**(2), pp.1847-1858.
- [4] Waterlot C, Bidar G, Pelfreene A, Roussel H, Fourrier H and Douay F (2013), “Contamination, Fractionation and Availability of Metals in Urban Soils in the Vicinity of Former Lead and Zinc Smelters, France”, *Pedosphere*, **23**(2), pp.143-159.
- [5] Shi G, Chen Z, Bi C, Wang L, Teng J, Li Y and Xu S (2011), “A comparative study of health risk of potentially toxic metals in urban and suburban road dust in the most populated city of China”, *Atmospheric Environment*, **45**(3), 764-771.
- [6] Wei B and Yang L (2010), “A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China”, *Microchemical Journal*, **94**(2), pp.99-107.
- [7] Zhang J, Deng H, Wang D, Chen Z and Xu S (2013), “Toxic heavy metal contamination and risk assessment of street dust in small towns of Shanghai suburban area, China”, *Environmental Science and Pollution Research*, **20**(1), pp.323-332.
- [8] Higuera P, Oyarzun R, Iraizoz J.M, Lorenzo S, Esbrí J.M and Martínez-Coronado A (2012), “Low-cost geochemical surveys for environmental studies in developing countries: Testing a field portable XRF instrument under quasi-realistic conditions”, *Journal of Geochemical Exploration*, **113**, pp.3-12.
- [9] Brauer H, Wagner A, Boman J and Viet Binh D (2001), “Use of total-reflection X-ray fluorescence in search of a biomonitor for environmental pollution in Vietnam”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **56**(11), pp.2147-2155.
- [10] Wagner A, Pettersson J.B.C. and Boman J (2007), “Elemental concentrations in air, water, and aquatic biota in two rural provinces in northern Vietnam”, *Chemistry and Ecology*, **23**(1), pp.63-72.
- [11] NITON XL3t 600 Analyzer, User’s Guide, Version 6.4, Thermo Scientific.
- [12] Kalnicky D.J and Singhvi R (2001), “Field portable XRF analysis of environmental samples”, *Journal of Hazardous Materials*, **83**(1-2), pp.93-122.
- [13] Tra H.T.L and Egashira K (2001), “Status of heavy metals in agricultural soils of Vietnam”, *Soil Science and Plant Nutrition*, **47**(2), pp.419-422.