

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH CHIẾT ASENI TRONG NƯỚC BIỂN VÀ PHÂN TÍCH BẰNG QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ KỸ THUẬT HYDRUA (HG-AAS)

Đến tòa soạn 6-1-2020

Vũ Thị Minh Châu, Nguyễn Trọng Hiệp

Trung tâm Nhiệt đới Việt – Nga, Chi nhánh phía Nam

Lê Thu Thủy

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

SUMMARY

STUDYING OF EXTRACTION PROCESS OF ARSENIC AND DETERMINATION SEAWATER BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY WITH HYDRIDE GENERATION

In this paper we studied a extraction and topreconcentration process of arsenic in seawater by liquid - liquid phase extraction technique (APDC/MIBK/HCl) and combined with determination by atomic absorption spectrometry with hydride generation. Parameters influence upon the extraction procedure were also investigated. As^{5+} was reduced to As^{3+} by potassium iodide and ascorbic, adjusted pH 4 ÷ 5 by NaOH solution then complex with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) 0.01% and extract with 20 ml MIBK within 10 ÷ 30 min and 20ml HCl 8%. Liquid - liquid extraction technique topreconcentrate the arsenic up to 5 times. Quantitation limits of method was 5.07 $\mu\text{g/l}$. The method has been applied to the determination of arsenic in seawater collected at South-West seawater of Vietnam. Concentration of arsenic in seawater about $\mu\text{g/l}$ and Concentration of arsenic in seawater about some $\mu\text{g/l}$ and similar with results of other authors.

Keyword: Arsenic, HG-AAS, chiết lỏng – lỏng, APDC, MIBK, nước nhiễm mặn.

1. MỞ ĐẦU

Với trên 3.000 km đường bờ biển, Việt Nam được đánh giá là một trong những quốc gia có tiềm năng và lợi thế lớn về tài nguyên biển, bên cạnh đó là nguy cơ xảy ra ô nhiễm và sự cố môi trường. Việc phân tích, xác định hàm lượng Asen (As) trong nước biển để theo dõi biến động và đánh giá chất lượng nước biển vùng biển ven bờ và xa bờ Việt Nam là cần thiết nhằm góp phần bảo vệ môi trường, phục vụ phát triển kinh tế - xã hội, quốc phòng và an ninh.

Nước biển của các đại dương trên thế giới có độ mặn trung bình khoảng 3,5%, phần lớn

là clorua natri (NaCl) hòa tan dưới dạng các ion Na^+ và Cl^- . Trong môi trường nước biển Việt Nam, hàm lượng As dao động ở khoảng vài $\mu\text{g/l}$, để định lượng được As đòi hỏi thiết bị phân tích phải có độ nhạy cao và ổn định [3, 4, 5, 6]. Với sự phát triển của các phép phân tích với độ nhạy cao các nhà khoa học có thể phân tích được dạng vết các kim loại, tuy nhiên với hàm lượng muối cao trong nước khi phân tích các kim loại bằng kỹ thuật ICP-MS không đảm bảo độ chính xác do thường bị ảnh hưởng bởi nền muối này.

Nghiên cứu chiết đồng thời các ion kim loại nặng As, Cd, Cr và Pb trong mẫu nước nhiễm

mặn bằng kỹ thuật chiết pha rắn (bằng SPE-C18) kết hợp với việc phân tích bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử lò graphite, giới hạn phát hiện của phương pháp cho nguyên tố As là 0,328 µg/L [1]. Phân tích các dạng As trong nước và trầm tích ven biển bằng kỹ thuật ghép nối sắc ký lỏng hiệu năng cao và quang phổ hấp thụ nguyên tử. As trong mẫu trầm tích được chiết bằng hệ dung môi H₃PO₄-NH₂OH.HCl, hiệu suất chiết đạt gần 89% [2]. Để làm giàu arsen, quy trình chiết đề xuất áp dụng trong nghiên cứu này là kỹ thuật chiết lỏng-lỏng nhằm loại bỏ nền mẫu cũng như làm giàu chất phân tích giúp mở rộng được khả năng ứng dụng của thiết bị phân tích. Một trong số đó là quy trình hấp phụ phức được tạo giữa ion As³⁺ với APDC (Amoni 1 – Pyrolidindithiocacamat) tạo thành As-PDC sau đó chiết với Metyl – Isobutylkenton (MIBK). Phương pháp chiết dự kiến có ưu điểm là: loại bỏ được nền muối và hệ số làm giàu cao [7, 8]. Mẫu sau khi chiết được xác định arsen bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật hydride.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Thiết bị, dụng cụ:

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử HG-AAS series iCE-3000 hãng Thermo Scientific - Mỹ.
- Phễu chiết quả lê, bình định mức.
- Dụng cụ lấy mẫu nước biển Windaus Labortechnik/ GmbH&Co. KG; (Germany)
- Thiết bị đo hiện trường Portable multiparameter, Hana (Rumani).

Hóa chất:

- Acid Chlorhydric; Natri tetrahydroborat, Natri Iodua, axit ascobic, Natri hydroxyt, Amoni 1 – Pyrolidindithiocacamat (APDC), Metyl – Isobutylkenton (MIBK).
- Dung dịch chuẩn As(III) (1000±2) mg/L MERCK;

Phương pháp nghiên cứu

Quy trình khử As (V) về As (III) và tạo phức

Lấy chính xác 100 mL dung dịch mẫu, thêm 10ml HCL đậm đặc vào lắc kỹ, thêm 10ml NaI 20% vào lắc kỹ sau đó đun tối thiểu trong 30 phút ở 90⁰C, định mức lại mẫu đến 100ml.

Quy trình chiết pha lỏng

Chỉnh pH về khoảng 4÷5 bằng dung dịch NaOH 1M. Sau đó thêm 10 mL APDC 1 % trộn đều, thêm 20mL MIBK lắc mạnh trong 2 phút. Để hỗn hợp 30 phút trong tủ lạnh tối ở 5⁰C. Chiết lấy phần hữu cơ và chiết tiếp với 20ml HCl 8% (V/V).

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng

Với mục đích tối ưu điều kiện chiết ion kim loại As và xác định mức độ ảnh hưởng của các yếu tố gây nhiễu cho quy trình chiết. Tiến hành khảo sát: thời gian đạt cân bằng chiết, pH, tỷ lệ dung môi chiết, số lần chiết, điều kiện giải chiết, và nồng độ APDC.

Lấy mẫu và bảo quản mẫu:

Mẫu được lấy bằng dụng cụ lấy mẫu nước biển Windaus Labortechnik. Bảo quản mẫu ngay sau khi lấy bằng cách axit hóa với axit HCl (1:1) đến pH<2.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chuẩn bị mẫu chiết có hàm lượng As 2µg/l trên nền muối 3,5%. Theo tính toán lý thuyết thì hàm lượng As trong mẫu sau chiết phân tích được sẽ là 10µg/l. Công thức tính nồng độ arsen: $C_{As} = V1 * C_{m\grave{a}y\ ghi} / V2$ (V1= 100ml mẫu; V2=20ml sau chiết). Đánh giá hiệu quả chiết thông qua hiệu suất thu hồi H(%)

1. Một số yếu tố ảnh hưởng đến phân tích arsen

a. Ảnh hưởng nồng độ NaCl

Nồng độ arsen có trong mẫu phân tích 10µg/l trên 5 mẫu có nền muối khác nhau từ 2÷4%.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ NaCl đến việc phân tích arsen

NaCl (%)	2.0	2.5	3	3.5	4.0
C _{As} (µg/l)	10.36	10.64	10.90	9.92	10.03
H(%)	103.6	106.4	109.0	99.2	100.3

Vậy nồng độ muối NaCl có trong mẫu thay đổi từ 2÷4% không ảnh hưởng đến quá trình phân tích arsen bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử hệ hydride.

b. Ảnh hưởng của pH

Bảng 2. Ảnh hưởng của pH

Ph	2	3	4	5	6	7	8
C _{As} (µg/l)	3.26	6.77	8.87	8.70	7.16	6.78	6.54
H(%)	32.6	67.7	88.7	87.0	71.6	67.8	65.4

As³⁺ chỉ tạo phức với APDC trong môi trường axit [9]. Vì vậy, chọn pH khảo sát quá trình chiết khoảng 2÷8. Trên bảng 2 cho thấy ở pH 4÷5 quá trình tạo phức của asen và APDC trong dãy pH khảo sát đạt tốt nhất ở khoảng 4÷5 (hiệu suất thu hồi đạt 87.0÷88.7%). Do đó, để chiết asen cần điều chỉnh pH về khoảng 4÷5 bằng dung dịch NaOH.

c. Ảnh hưởng của nồng độ APDC

Nồng độ APDC theo TCVN 6193:1996 [10] sử dụng để chiết một số cation kim loại khác là 0.1%. Mà hàm lượng asen trong nước biển chỉ cỡ vài µg/l nên nồng độ APDC sẽ khảo sát nhỏ hơn 0.1%.

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ

APDC	1ml	2ml	3ml	4ml	5ml
C _{As} (µg/l)	8.90	8.65	8.64	8.41	8.72
H(%)	89.0	86.5	86.4	84.1	87.2

Kết quả ở bảng 3 cho thấy, khi tăng APDC 1% từ 1ml đến 5ml (0.01÷0.05%) thì hiệu suất thu hồi asen cũng không thay đổi đáng kể. Nguyên nhân là nồng độ asen tồn tại trong môi trường nước khoảng vài đến vài chục µg/l. Do đó, để tiết kiệm APDC chọn sử dụng nồng độ để chiết 100ml mẫu là 0.01%

d. Ảnh hưởng của thời gian

Bảng 4. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả chiết asen

Thời gian	10 phút	30 phút	60 phút	90 phút	120 phút
C _{As} (µg/l)	8.22	8.38	7.20	6.18	5.25
H(%)	82.2	83.8	72.0	61.8	52.5

Hỗn hợp lắng trong phễu chiết tránh nhiệt độ và ánh sáng. Do giữa phức APDC và As³⁺ có khoảng thời gian tồn tại nhất định [1], theo thời

gian phức này sẽ tự phân hủy nên chọn thời gian khảo sát khoảng 120 phút.

Kết quả bảng 4 cho thấy thời gian phức bền tốt nhất ở khoảng 10 ÷ 30 phút, sau 60 phút hiệu suất giảm 10% và sau 120 phút hiệu suất giảm khoảng 30%. Do vậy, để đảm bảo quá trình chiết mẫu với số lượng lớn thì sau 10 phút chelat hóa có thể chiết và chiết tiếp với HCl.

e. Ảnh hưởng của số lần chiết bằng MIBK

Bảng 5. Ảnh hưởng của số lần chiết đến hiệu quả chiết asen

Lần chiết	1 lần	2 lần	3 lần
C _{As} (µg/l)	8.10	8.33	8.36
H(%)	81.0	83.3	83.6

Để đánh giá khả năng chiết triệt để, tiến hành khảo sát chiết thêm 2 ÷ 3 lần với MIBK. Từ bảng 5 cho thấy việc tăng số lần chiết bằng MIBK thì hiệu suất thay đổi cũng không đáng kể từ 81.0% (1 lần) lên đến 83.6% (3 lần). Vì vậy, để tiết kiệm thời gian cũng như hóa chất chỉ tiến hành chiết 1 lần với MIBK.

f. Ảnh hưởng của nồng độ HCl

Bảng 6. Ảnh hưởng của nồng độ HCl đến hiệu quả chiết asen

CHCl (V/V)	2%	4%	6%
C _{As} (µg/l)	6.32	7.45	8.06
H(%)	63.2	74.5	80.6

Vì As⁵⁺ được khử về As³⁺ bằng KI trong môi trường HCl nên sau khi mẫu được chelat hóa và chiết với MIBK thì tiếp tục chiết tiếp với 20ml HCl ở các dải nồng độ khác nhau từ 2% đến 10%. Nồng độ HCl từ 8 ÷ 10% thì hiệu quả chiết đạt tốt nhất và tương đương nhau khoảng 82%. Chính vì vậy, chọn nồng độ HCl để chiết là 8%.

2. Thẩm định phương pháp

Ước lượng giới hạn định lượng của phương pháp xác định asen trong nước biển ở khoảng nồng độ 1 µg/l, số lần phân tích lặp lại mẫu thẩm định là 7 lần. SD=0.96. RSD% = 18.86. Độ thu hồi trung bình tại mức LOQ (theo AOAC giới hạn LOQ tại mức 100 ppb: 80% - 110%) là 91.3%. Độ lặp lại tính tại mức LOQ so với lý thuyết SD_{LT} (tính theo ISO/TS 13530:2009) là: 1.8.

Bảng 7. Kết quả thẩm định của phương pháp

Nồng độ (µg/l)	MDL	MQL	RSD _r	RSD _R	Độ đúng (%)	Độ không đảm bảo đo
5	1.70	5.07	5.98	6.86	98.76	5.07± 0.79
15			9.07	9.32	98.76	15.06± 1.36
25			5.98	6.86	98.76	25.48± 2.87

Độ lặp, độ tái lặp và hiệu suất thu hồi của phương pháp được đánh giá cách nhau 8 ngày ở 3 dải nồng độ: thấp, trung bình, cao và so sánh đều đạt với tiêu chuẩn của AOAC. RSD_r nằm trong khoảng 6 ÷ 9% nhỏ hơn so với yêu cầu (RSD_r < 21%) và RSD_R nằm trong khoảng 7 ÷ 10% nhỏ hơn so với yêu cầu (RSD_R < 32%). Và hiệu suất thu hồi 98.76, theo tiêu chuẩn của AOAC là đạt (80<H%<110).

Sau khi thẩm định các thông số khảo sát và so sánh với các tiêu chuẩn thì kết luận thông số khảo sát đạt yêu cầu và phương pháp đủ tin cậy

Bảng 8. Kết quả phân tích một số thông số môi trường nước biển phía Tây Nam - Việt Nam

Mẫu	Hòn Khoai	Phú Quốc	Nam Du	Hòn Đốc	Hòn Chuối	Thổ Chu	Nhà giàn ĐK10
Tọa độ	8025'39.9"	10000'17.8	8057'28.5"	10018'49.1	8057'28.5"	9017'56.0"	7015'31.0"
	N	"N	N	"N	N	N	N
	104049'46.7"E	104001'12.4"E	104031'22.8"E	104021'23.8"E	104031'22.8"E	103028'05.8"E	104042'14.8"E
T ⁰	29.2	29.03	29.38	29.33	29.82	30.08	29.75
pH	8.79	8.83	8.79	8.81	8.88	9.23	8.96
Độ mặn (psu)	31.14	27.51	27.39	19.19	28.30	32.00	31.81
C _{As} chiết (µg/l)	5.64	3.21	4.76	2.47	3.77	8.07	6.34
C _{As} thực tế (µg/l)	1.13	0.64	0.95	0.50	0.75	1.61	1.27

4. KẾT LUẬN

Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết asen trong nước biển như: pH, thời gian, nồng độ HCl giải chiết và số lần chiết với MIBK. Tuy nhiên, yếu tố có tính quyết định quan trọng đến quá trình chiết đó là pH và thời gian. Mẫu sau khi được xử lý được đưa về pH khoảng 4 ÷ 5 và tách chiết với APDC và MIBK. Để mẫu tách pha trong khoảng 10 ÷ 30 phút. Sau khi bỏ phần nước phía dưới, phần

để phân tích mẫu thực tế.

3. Kết quả phân tích một số mẫu thực tế

Mẫu nước biển được lấy tại một số đảo thuộc vùng biển Tây Nam - Việt Nam vào thời gian từ ngày 22 đến 30 tháng 9 năm 2019. Phân tích một số mẫu nước biển khu vực phía Tây Nam theo quy trình khảo sát đã được thẩm định ở trên. Kết quả phân tích ở bảng 8 cho thấy hàm lượng asen thấp dao động từ 0.50 đến 1.61 µg/l và đều nằm trong giới hạn cho phép của Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng nước biển QCVN 10-MT:2015/BTNMT.

hữu cơ phía trên được giữ lại và thêm 20ml HCl 8% lắc trong 2 phút, để tách lớp trong 5 phút. Sau đó lấy nước trong phía dưới đem phân tích xác định asen bằng kỹ thuật hydride. Xác định hàm lượng asen trong nước biển Tây Nam bằng kỹ thuật chiết lỏng - lỏng (APDC/MIBK/HCl) cho kết quả hàm lượng asen dao động trong khoảng vài µg/l là phù hợp với nghiên cứu của một số tác giả trước đây đã công bố [3, 4, 5, 6].

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được thực hiện từ nguồn kinh phí nghiên cứu KH&CN cấp cơ sở của Trung tâm Nhiệt đới Việt – Nga và sự hỗ trợ từ phòng Kỹ thuật - Bộ Tư lệnh Vùng 2 Hải Quân trong việc lấy mẫu nước biển.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Hoàng Thị Quỳnh Diệu. Nghiên cứu quy trình chiết đồng thời As, Cd, Cr và Pb trong nước nhiễm mặn và phân tích bằng phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa (GF-AAS). Tạp chí phát triển KH&CN. 2014.

[2]. Lê Lan Anh và cộng sự. Phân tích dạng arsen trong nước và trầm tích ven biển bằng kỹ thuật ghép nối sắc ký lỏng hiệu năng cao và quang phổ hấp thụ nguyên tử. Tạp chí Hóa học. 2007.

[3]. Nguyễn Hữu Cừ. 2005. Tổng quan môi trường đầm phá ven bờ miền trung Việt Nam. Báo cáo chuyên đề thuộc đề tài đầm phá 14EE5. Lưu tại Viện Tài nguyên và Môi trường Biển.

[4]. Nguyễn Đại An. Một số đặc điểm cơ bản về môi trường nước biển đảo Côn Đảo. Trường ĐHHH Việt Nam.

[5]. Nguyễn Thị Thế Nguyên. Một số vấn đề về chất lượng nước Vịnh Hạ Long. Khoa học kỹ thuật thủy lợi và môi trường - số 42

(9/2013).

[6]. Phạm Hữu Tâm. Diễn biến chất lượng nước tại trạm quan trắc môi trường biển quốc gia vịnh Nha Trang. Hội nghị khoa học toàn quốc về sinh thái và tài nguyên sinh vật lần thứ 5.

[7]. Phạm Luận. Giáo trình Xử lý mẫu phân tích. Hà Nội. 2013.

[8]. TCVN: 6193: 1996 ISO 8288: 1986 (E) Chất lượng nước- Xác định Coban. Niken. Đồng. Kẽm. Cadimi và Chì – Phương pháp trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa. chương II.

[9]. M Satranarayanan et al. Determination of trace metals in seawater by ICP-MS after preconcentration and matrix separation by dithiocarbamate complexes. Indian Journal of Marine Sciences Vol. 36(1). March 2007. pp. 71-75.

[10]. TCVN: 6193: 1996 ISO 8288: 1986 (E) Chất lượng nước- Xác định Coban. Niken. Đồng. Kẽm. Cadimi và Chì – Phương pháp trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa. chương II.