

KHẢO SÁT SỰ HẤP PHỤ Asen CỦA VẬT LIỆU γ - Al_2O_3 - SDS - APDC VÀ ỨNG DỤNG TRONG KỸ THUẬT CHIẾT PHA RẮN NHẪM XÁC ĐỊNH As(III) TRONG CÁC MẪU NƯỚC

Đến tòa soạn 19 - 12 - 2013

Lê Tứ Hải

Trường THPT Cù Chính Lan, Lương Sơn, Hòa Bình

Trần Hồng Côn

Trường ĐHKHTN - ĐHQG Hà Nội

SUMMARY

INVESTIGATE ARSENIC ADSORPTION OF γ - Al_2O_3 - SDS - APDC AND APPLICATION IN SOLID EXTRACTION TECHNIQUE IN ORDER TO DETERMINE As(III) IN WATER SAMPLES

In this research, we present the results of investigating in arsenic adsorption of γ - Al_2O_3 - SDS - APDC material in water sample in static and dynamic conditions. It is indicated that with $\text{pH} = 3$ and reaction time being 6h, the material has maximum adsorption capacity $q_{\text{max}} = 13,5$ (mg/g) in adsorption equilibrium while the material almost does not adsorb As(V) in the same pH. The results also show that separation column can separate As(III) from solution containing As(V) effectively. The optimal conditions for separation is that sample pumping speed is 2ml/min, concentration of HCl 3M with volume of 15ml, eluting speed 2ml/min. The effects of some metal ions such as Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} was investigated. The concentration of these metals being 100 times higher than that of As can affect arsenic separation. As(V) will affect to separation process when its concentration is at least 100 times higher than that of As(III).

1. MỞ ĐẦU

Trong các mẫu nước, Asen thường tồn tại ở 2 dạng hợp chất vô cơ chính là As(III) và As(V). Việc xác định hàm lượng riêng từng dạng đòi hỏi có các kỹ thuật phân tích ghép nối như HPLC -

ICP - MS, HPLC - HVG - AAS...đó là các kỹ thuật phức tạp, đòi hỏi trang thiết bị cũng như trình độ phân tích cao của người phân tích. Một kỹ thuật tương đối phổ biến để xác định riêng hàm lượng của hai dạng As này là tách riêng dạng

As(III) ra khỏi dung dịch, dạng As(V) còn lại sẽ được xác định riêng [1]. Có nhiều công trình nghiên cứu đã thành công tách riêng hai dạng này như các kỹ thuật chiết bằng dung môi khi tạo phức các dạng As khác nhau với các thuốc thử hữu cơ, mỗi hợp chất phức tạo ra có sự khác nhau về hệ số phân bố giữa các dung môi [1,2]. Các kết quả thu được vẫn còn hạn chế khi mẫu chứa lượng nhỏ As, các thuốc thử hữu cơ kém chọn lọc, khả năng tách cho hiệu suất thấp. Những năm gần đây, kỹ thuật chiết pha rắn phát triển rất tốt [3], các công trình nghiên cứu áp dụng khả năng tách As(III) ra khỏi dung dịch khi có mặt As(V) còn hạn chế về số lượng cũng như vật liệu dùng để làm cột chiết. Trong bài báo này chúng tôi công bố một số kết quả nghiên cứu bước đầu về khả năng áp dụng vật liệu $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SDS} - \text{APDC}$ mà chúng tôi đã chế tạo để tách As(III) khi có mặt As(V) trong dung dịch nước. Hàm lượng As được xác định bằng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử kết hợp với kỹ thuật hydrua hóa HVG - AAS [4].

2. HÓA CHẤT VÀ DỤNG CỤ

Tất cả hoá chất sử dụng đều là hoá chất tinh khiết dùng cho phân tích các nguyên tố lượng vết, loại P.A của Merk. Nước cất được sử dụng là nước cất hai lần.

Vật liệu $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SDS} - \text{APDC}$ được điều chế như sau: cho 80mg SDS vào bình định mức 100ml, thêm 4ml APDC1%, định mức đến vạch bằng dung dịch đệm có pH = 5. Sau đó,

cân 1g $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ cho vào bình nón 250ml, cho từ từ 100ml dung dịch APDC- SDS điều chế được vào. Sau khi lắc bằng máy trong thời gian 60 phút, lọc lấy phần không tan đem sấy ở 35°C trong thời gian 6 giờ, chuyển vật liệu vào bình kín và bảo quản trong bình hút ẩm.

Dung dịch chuẩn As(III) và As(V) vô cơ được pha từ các hóa chất chuẩn gốc 1000ppm đặt mua của hãng Merck (Đức), các dung dịch As có nồng độ thấp hơn được pha chế từ dung dịch chuẩn gốc bằng nước cất 2 lần đã đề ion, sau đó các dung dịch được bảo quản trong tủ lạnh ở 4°C .

Dụng cụ: Máy đo pH (TOA – Nhật Bản), máy đo phổ hấp thụ nguyên tử (Shimazu AAS 6800 – Nhật Bản)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

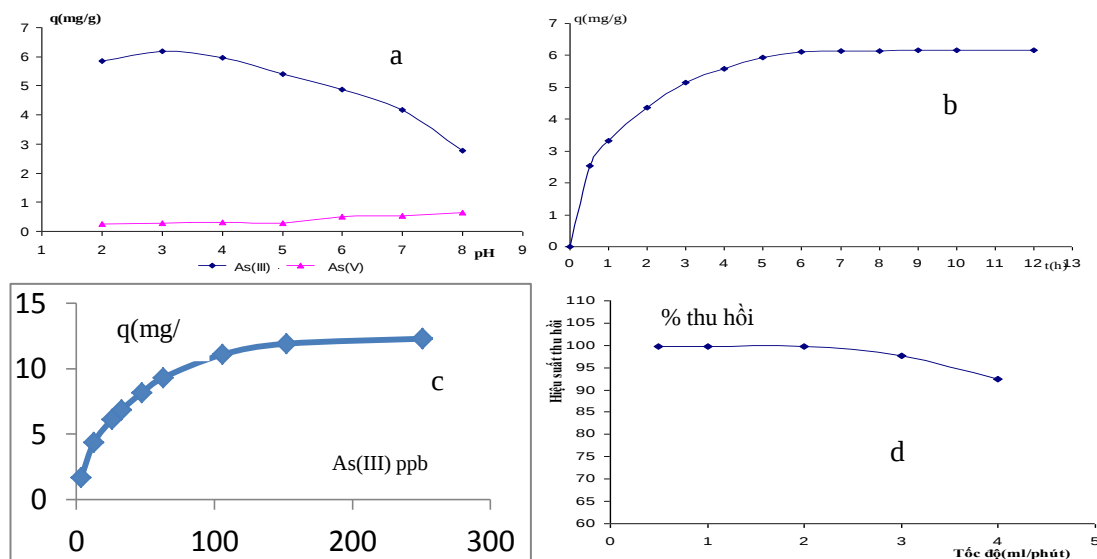
3.1. Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(III), As(V) theo phương pháp tĩnh

3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng pH dung dịch đến khả năng hấp phụ As(III), As(V)

Cho 0,2g vật liệu $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SDS} - \text{APDC}$ lần lượt vào các bình nón thể tích 100ml có chứa 50ml As(III) 50ppb, điều chỉnh giá trị pH dung dịch từ 2-8 bằng các dung dịch đệm. Lắc bằng máy lắc với tốc độ 100 vòng/phút trong 12 giờ, lọc dung dịch và xác định lượng As(III) không bị hấp phụ. Thí nghiệm tương tự với các dung dịch chứa As(V) 50ppb ở các pH khác nhau, kết quả thể hiện qua hình 1a cho thấy As(III) hấp phụ rất tốt trong khi

As(V) hầu như không bị hấp phụ. Khi giá trị pH tăng thì khả năng hấp phụ As(III) giảm, tại pH của dung dịch bằng 3 thì khả năng hấp phụ As(III)

lên vật liệu là tốt nhất. Như vậy, tại giá trị pH bằng 3 có thể tách được As(III) và As(V) trong cùng một dung dịch khi sử dụng vật liệu



Hình 1: Khảo sát sự hấp phụ As của vật liệu $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SDS} - \text{APDC}$

- Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp thụ của vật liệu
- Khảo sát cân bằng hấp thụ
- Ảnh hưởng của nồng độ As(III) ban đầu
- Ảnh hưởng của tốc độ nạp mẫu qua cột chiết

3.1.2. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Lấy 0,2g vật liệu $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SDS} - \text{APDC}$ vào bình nón 100ml chứa 50ml As(III) 50ppb tại giá trị pH bằng 3, lắc các bình nón trên máy lắc với tốc độ 100 vòng/phút. Sau mỗi khoảng thời gian 30 phút, lấy 5ml dung dịch, lọc lấy phần trong và xác định lượng As. Kết quả tính dung lượng As(III) hấp phụ lên vật liệu được chỉ ra trong hình 1b cho thấy, thời gian đạt cân bằng khá lâu, phải tiến hành lắc với tốc độ 100 vòng/phút trong 6 giờ mới đạt cân bằng hấp phụ.

3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng nồng độ ion As(III) ban đầu đến dung lượng hấp phụ

Lấy 0,2g vật liệu $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SDS} - \text{APDC}$ vào bình nón 100ml chứa 50ml As(III) với các nồng độ từ 10ppb đến 300ppb tại giá trị pH bằng 3. Sau đó lắc trong 6 tiếng bằng máy lắc với tốc độ 100 vòng/phút, lọc và xác định lượng As còn lại. Kết quả tính dung lượng hấp phụ As(III) lên vật liệu được chỉ ra trong hình 1c cho thấy, khả năng hấp phụ As(III) lên vật liệu tăng theo nồng độ ban đầu As(III), khi nồng độ As(III) tăng đến 200ppb thì dung lượng hấp phụ As(III) lên vật liệu có tăng nhưng không đáng kể. Áp dụng phương trình Langmuir, chúng tôi tính được dung lượng hấp phụ cực đại là $q_{\text{max}} = 1/0,0743 = 13,5$ (mg/g).

3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(III) theo phương pháp động

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng tốc độ nạp mẫu

Chuẩn bị các cột chiết SPE giống nhau chứa 0,6g vật liệu $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SDS} - \text{APDC}$, hoạt hóa cột bằng 15ml etanol, cho chảy qua mỗi cột 100ml dung dịch As(III) 10ppb có giá trị pH bằng 3 với các tốc độ chảy từ 0,5 đến 5,0 ml/phút. Giải hấp lượng As(III) hấp phụ trên cột bằng 15ml HCl 3M với tốc độ 2ml/phút. Kết quả tính hiệu suất thu hồi As(III) được chỉ ra trong hình 1d cho thấy, As(III) hấp phụ tốt nhất trên vật liệu khi tốc độ nạp mẫu là 2 ml/phút.

3.2.2. Khảo sát nồng độ axit và tốc độ rửa giải

Để khảo sát nồng độ chất rửa giải, chúng tôi chuẩn bị các cột chiết SPE chứa 0,6g

vật liệu $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SDS} - \text{APDC}$, hoạt hóa cột bằng 15ml etanol. Cho 100ml các dung dịch As(III) 10ppb có giá trị pH bằng 3 chảy qua cột chiết với tốc độ 2ml/phút. Rửa cột chiết bằng 15ml nước cất hai lần, giải hấp lượng As(III) hấp phụ trên cột chiết bằng 15ml axit HCl với các nồng độ thay đổi 1M, 2M, 3M, 4M. Tốc độ rửa giải cũng quyết định rất lớn đến hiệu suất thu hồi của As bị hấp phụ trên vật liệu. Để đạt được hiệu suất thu hồi lớn nhất, chúng tôi tiến hành khảo sát tốc độ rửa giải với dung dịch axit HCl 3M, các điều kiện thí nghiệm khác được giữ nguyên như trên, tốc độ dung dịch HCl chảy qua cột được điều chỉnh bằng đồng hồ đo áp trên máy bơm của bộ chiết pha rắn. Các kết quả khảo sát thể hiện qua hiệu suất thu hồi lượng As được trình bày qua bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ axit và tốc độ rửa giải đến khả năng hấp thụ As(III)

Nồng độ HCl	1M	2M	3M	4M	5M
Hiệu suất thu hồi (%)	61.2	89.9	99.8	99.8	98.6
Tốc độ (ml/phút)	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Hiệu suất thu hồi (%)	97.2	98.5	99.5	97.5	90.6

Kết quả chỉ ra trong bảng cho thấy, tốc độ rửa giải ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất thu hồi. Để đạt được hiệu suất thu hồi lớn hơn 99%, chúng tôi chọn tốc độ rửa giải 2ml/phút, nồng độ dung dịch rửa giải là 3M.

3.2.3. Khảo sát thể tích dung môi rửa giải

Với mục đích tăng hệ số làm giàu As(III) trên vật liệu hấp phụ mà vẫn đạt

được hiệu suất thu hồi cao, chúng tôi tiến hành khảo sát thể tích dung môi rửa giải để tìm ra thể tích dung môi rửa giải ít nhất khi đó hệ số làm giàu cao nhất. Chuẩn bị các cột SPE giống nhau chứa 0,6g vật liệu, hoạt hóa cột bằng 15ml etanol, cho 100ml As(III) 10ppb chảy qua cột với tốc độ 2ml/phút. Giải hấp As(III) bị hấp phụ trên SPE bằng lượng thể tích HCl 3M khác nhau, tốc độ

2ml/phút. Kết quả trong bảng cho thấy, với thể tích dung dịch axit HCl 3M từ 15ml trở lên có thể giải hấp lượng As(III) hấp phụ trên cột với hiệu suất

thu hồi cao. Để tiết kiệm hóa chất và tăng hệ số làm giàu của phương pháp, chúng tôi chọn thể tích giải hấp bằng 15ml HCl 3M.

Bảng 2. Ảnh hưởng thể tích dung dịch axit rửa giải đến hiệu suất thu hồi As

Thể tích HCl 3M (ml)	7,0	10,0	12,0	15,0	17,0
Hiệu suất thu hồi (%)	85,8	90,5	93,5	99,5	99,6

3.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của các ion lạ đến khả năng làm giàu As(III)

Trong thực tế, ngoài các ion As(III) thì trong mẫu phân tích còn có rất nhiều các ion khác có khả năng tạo phức với APDC hay có ái lực với S. Chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng các ion Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} bằng cách cho thêm các ion này với các lượng khác nhau vào dung dịch As(III). Các điều kiện thí nghiệm

khác được chọn như đã khảo sát ở các thí nghiệm trước. Kết quả ở bảng cho thấy các ion Cu^{2+} , Fe^{3+} chỉ ảnh hưởng khi nồng độ lớn hơn 1000 lần, các ion Hg^{2+} , Pb^{2+} ảnh hưởng đáng kể khi nồng độ lớn hơn nồng độ của As(III) 100 lần. Vì vậy khi hàm lượng các ion Hg^{2+} , Pb^{2+} trong mẫu lớn thì cần loại bỏ chúng hoặc pha loãng dung dịch để tránh ảnh hưởng của chúng đến phép xác định As(III).

Bảng 3. Ảnh hưởng các ion kim loại đến khả năng hấp phụ As(III)

Ion kim loại	Tỉ lệ $\text{M}^{n+} / \text{As(III)}$ (w/w)	Hiệu suất Thu hồi (%)	Ion kim loại	Tỉ lệ $\text{M}^{n+} / \text{As(III)}$ (w/w)	Hiệu suất thu hồi (%)
Cu^{2+}	100	99,8	Hg^{2+}	100	98,7
	1000	87,7		1000	86,7
	10000	72,4		10000	48,7
Pb^{2+}	100	99,5	Fe^{3+}	100	99,7
	1000	71,9		1000	96,5
	10000	56,7		10000	87,4

3.2.5. Nghiên cứu khả năng tách As(III) trong dung dịch khi có mặt As(V)

Qua khảo sát ảnh hưởng pH dung dịch đến khả năng hấp phụ As(III) và As(V)

trên vật liệu (mục 3.1.1), chúng tôi nhận thấy As(III) hấp phụ tốt trong khi As(V) gần như không hấp phụ ở giá trị pH bằng 3. Tuy nhiên để khảo sát khả năng tách As(III) trong dung dịch chứa As(V)

ở điều kiện động, chúng tôi chuẩn bị 100ml dung dịch có hàm lượng As(III), As(V) theo các tỉ lệ nồng độ khác nhau

chảy qua cột chiết, sau đó rửa giải bằng 15ml dung dịch HCl 3M với tốc độ 2ml/phút.

Bảng 4. Ảnh hưởng tỉ lệ nồng độ As(III)/As(V) đến khả năng tách loại

Tỉ lệ As(III)/As(V)	Nồng độ As(III) (ppb)	Nồng độ As(V) (ppb)	Hiệu suất thu hồi (%)
10/1	100	10	99,7%
1/1	10	10	99,8%
1/10	10	100	99,9%
1/100	10	1000	104,5%
1/1000	10	10000	112,7%

Kết quả trên cho thấy, khi tỉ lệ nồng độ As(V)/As(III) lớn hơn 100 lần sẽ làm giảm khả năng tách As(III) khỏi As(V), do As(V) cũng bị hấp phụ. Khi tỉ lệ nồng độ As(V)/As(III) lớn làm hiệu suất thu hồi lớn hơn 100% do sự hấp phụ đồng thời As(III) và As(V) nên hiệu suất thu hồi lớn hơn 100%. Để đánh giá đầy đủ khả năng tách loại các dạng As(III) khỏi As(V), sau khi đã hoạt hóa cột bằng 15ml etanol, chúng tôi cho 100ml dung dịch có chứa As(III), As(V) ở các tỉ lệ nồng độ 1/1 (nồng độ As(III) 10ppb,

As(V) 10ppb), 1/10 (nồng độ As(III) 10ppb và As(V) 100ppb) chảy qua cột chiết pha rắn ở trên với tốc độ 2ml/phút, giải hấp bằng 15ml HCl 3M, tốc độ 2ml/phút. Trong một thí nghiệm khác, dung dịch sau khi rửa giải được tiến hành khử toàn bộ As(V) (nếu có) về As(III) bằng hệ khử KI/ascorbic/HCl để kết luận khả năng tách As(III) khỏi As(V) khi tỉ lệ nồng độ As(III)/As(V) là 1/1 và 1/10 (lặp lại các thí nghiệm 3 lần), kết quả tính hiệu suất thu hồi chỉ ra trong bảng .

Bảng 5. Kết quả xác định arsen trong mẫu giả

Tỉ lệ As(III)/As(V)	Hiệu suất thu hồi	
	Xác định riêng As(III) hấp phụ	Xác định tổng As hấp phụ
1/1	99,8 ± 0,4	99,9 ± 0,2
1/10	99,8 ± 0,3	99,9 ± 0,3

Căn cứ vào kết quả trong bảng, chúng tôi kết luận khả năng tách As(III) khỏi As(V) của vật liệu khá tốt, As(V) không

bị hấp phụ. Kết quả này làm tiền đề cho chúng tôi xây dựng qui trình xác định As(III) bằng phương pháp quang phổ

hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hydrua hoá kết hợp phương pháp chiết pha rắn với thành phần pha rắn là vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$ chúng tôi đã nghiên cứu điều chế được.

4. KẾT LUẬN

Qua các thí nghiệm khảo sát sự hấp phụ As(III) của vật liệu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SDS-APDC}$ trong dung dịch nước ở các điều kiện tĩnh và động. Chúng tôi nhận thấy ở pH = 3, với thời gian phản ứng là 6h thì vật liệu đạt cân bằng hấp phụ As(III) với dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max} = 13,5$ (mg/g), cũng ở điều kiện pH của dung dịch bằng 3 vật liệu hầu như không hấp phụ As(V). Các thí nghiệm với cột tách cho kết quả vật liệu tách As(III) ra khỏi dung dịch có chứa As(V) rất tốt, các điều kiện tách tối ưu được rút ra là tốc độ nạp mẫu 2ml/phút, nồng độ axit HCl rửa giải 3M với thể tích là 15ml, tốc độ rửa giải 2ml/phút thì kết quả tách As(III) cho hiệu suất cao nhất. Khảo sát sự ảnh hưởng của các ion kim loại như Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} là các ion thường có trong nước cũng cho thấy ở ngưỡng gấp 100 lần mới có ảnh hưởng đến khả năng tách, sự có mặt của As(V) với nồng độ gấp 100 lần As(III) mới gây ảnh hưởng

đến quá trình tách. Tuy nhiên nồng độ As trong nước thường thấp nên vấn đề này không ảnh hưởng đến quá trình phân tích mẫu thực.

5. TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. J. Bednar, J. R. Garbarino, M. R. Burkhardt, J. F. Ranville, T. R. Wildeman, "Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis", *Water Research* Vol.38, pp. 355–364(2004).
2. Masataka Hiraide, Junichi Iwasawa, Hiroshi Kawaguchi, "Collection of trace heavy metals complexed with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate on surfactant-coated alumina sorbents", *Talanta* 44, pp.231-237(1997).
3. Aristidis N. Anthemidis, Evdoxia K. Martavaltzoglou, "Determination of arsenic(III) by flow injection solid phase extraction coupled with on-line hydride generation atomic absorption spectrometry using a PTFE turnings-packed micro-column", *Analytica Chimica Acta*, pp. 413–418(2006).
4. Xác định As bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hydrua hóa (HVG – AAS). *Tiêu chuẩn Việt Nam - TCVN 6182/1996*.