

XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT THỦY NGÂN SAU KHI LÀM GIÀU BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT PHA RẮN DÙNG VỎ TRÁU BIẾN TÍNH LÀM PHA TĨNH

Đến tòa soạn 25 - 5- 2015

Nguyễn Minh Quý, Đặng Ngọc Định, Vũ Thị Nha Trang
Khoa Kỹ thuật phân tích - Trường Đại Học Công Nghiệp Việt Trì

SUMMARY

DETERMINE TRACE AMOUNT OF MERCURY AFTER CONCENTRATING BY SOLID PHASE EXTRACTION METHOD USING MODIFIED RICE HUSK AS STATIONARY PHASE

Determination of heavy metals polluting the environment is an urgent work the current. Using modified rice husks to separate and adsorption metals ions is mean in protecting the environment. In this paper we studied the adsorption of Hg on EDTA- modified rice husk then determined by UV-VIS method. Optimum conditions have been determined. The highest adsorption was obtained at $pH = 5$; Sample adsorbent rate of 2 ml.min^{-1} ; elution rate of 1 ml.min^{-1} with eluent solution is $\text{HCl } 4\text{M}$. The maximum adsorption capacities of Hg (II) on rice husk material is $32,8 \text{ mg/g}$. Research results were successfully applied to the concentrates and determination of Hg in surface water samples.

1. MỞ ĐẦU

Các kim loại nặng (Hg, Pb, Cd, As...) chúng gây độc hại ở nồng độ rất nhỏ, đặc biệt là Hg. Khi bị nhiễm độc thủy ngân sẽ gây ra các tổn thương cho não bộ, khuyết tật đối với thai nhi và có thể dẫn đến tử vong. Các phương pháp phân tích trọng lượng và phân tích thể tích chỉ xác định thủy ngân với hàm lượng lớn, phương pháp điện hóa và phương pháp quang có thể xác định lượng nhỏ thủy ngân[4-8]

Do vậy, xác định lượng vết thủy ngân trong nước và các đối tượng mẫu môi trường là

một trong những vấn đề thời sự của hóa học phân tích. Dùng vỏ trấu biến tính để tách, làm giàu ion Hg^{2+} có nhiều ưu điểm như tận dụng nguồn chất thải có sẵn, rẻ tiền và là vật liệu dễ phân hủy và có ý nghĩa trong việc bảo vệ môi trường [1,3,9,10].

Trong bài báo này chúng tôi công bố các kết quả nghiên cứu tách và giàu thủy ngân trong dung dịch bằng vỏ trấu biến tính bằng EDTA và xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử (UV-VIS) trong một số đối tượng mẫu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị

- Máy trắc quang UV-VIS 1601 PC – Shimadzu -Nhật Bản, dải bước sóng đo 190 ÷ 900 nm
- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA-6800 Simadzu, Nhật Bản
- Máy đo pH: HI 2215 pH/ORP Meter của HANNA
- Cân phân tích Scientech SA 210 độ chính xác $\pm 0,001g$.
- Máy rung siêu âm, máy lắc...

2.2. Hóa chất

- Dung dịch gốc chuẩn Hg^{2+} 1000ppm của Merck
- Dung dịch chuẩn các ion kim loại Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ...đều có nồng độ 1000ppm của Merck.
- Dung dịch Dithizone $10^{-3}M$ pha từ muối khan $C_{13}H_{12}N_4S$, dung dịch này dùng được trong 1 ngày.
- Dung dịch chất hoạt động bề mặt SDS. 0,6M (Sodium dodecyl sulfate).
- Dung dịch Tween-80. 0,6M
- Dung dịch CTAB 0,6 M (Cetyl trimethylammonium bromua)
- H_2SO_4 ; HNO_3 ; HCl ; H_3PO_4 ; $NaOH$; EDTA...đều là hóa chất chuẩn (Merck). Các dung dịch có nồng độ nhỏ được pha từ chất chuẩn.

2.3. Chuẩn bị cột chiết pha rắn (SPE)

- Cân 0,5 gam vật liệu được chuẩn bị theo [2], nhồi vào cột có đường kính 0,5 cm, chiều dài cột 10 cm. Trước khi hấp phụ thủy ngân, làm sạch cột bằng nước cất 2 lần cho đến khi trong nước rửa vật liệu không phát hiện thấy ion kim loại. Dùng cột này để nghiên cứu các điều kiện hấp phụ Hg^{2+}

2.4. Điều kiện tối ưu và các thông số xác định Hg^{2+} bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử

Theo [2] phức Hg^{2+} và dithizon trong môi trường H_2SO_4 0,1M có SDS 0,3M hấp thụ cực đại ở các bước sóng $\lambda_{max} = 494$ nm, phức hình thành nhanh và bền theo thời gian, khoảng tuyến tính từ 0,1 đến 3ppm, có LOD = 0,03 ppm và LOQ = 1,0ppm, độ lặp cao, sai số (RSD) < 5%, các ion K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} gây cản khi lớn hơn trên 50 lần, các ion Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} gây cản trở ở nồng độ nhỏ, tuy nhiên EDTA không gây ảnh hưởng nên có thể làm chất che.

2.5. Đánh giá hiệu quả hấp phụ ion kim loại nặng của vật liệu

Hiệu quả hấp phụ các ion kim loại nặng trên vật liệu được đánh giá qua dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ.

- Dung lượng hấp phụ:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_1) * V}{m} \text{ (mg/g)}$$

Trong đó: Q_e : Dung lượng hấp phụ (mg/g); C_0 : Nồng độ ban đầu (mg/l); C_1 : Nồng độ sau hấp phụ (mg/l); V : Thể tích mẫu (L); m : Khối lượng chất hấp phụ (g)

- Hiệu suất hấp phụ :

$$H (\%) = \frac{C_0 - C_{cb}}{C_0} * 100$$

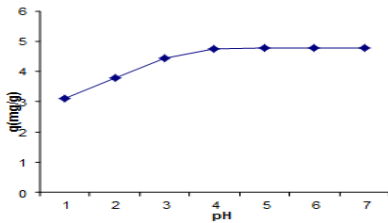
Trong đó: H : Hiệu suất (%); C_0 : Nồng độ chất phân tích trong dung dịch ban đầu (ppm); C_{cb} : Nồng độ dung dịch ra khỏi cột khi đạt cân bằng (ppm)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu điều kiện hấp phụ Hg của vật liệu

3.1.1. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ của vật liệu

pH là yếu tố quan trọng có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của Hg^{2+} lên vật liệu. Tiến hành khảo sát ở các pH từ 1,0 đến 7,0. Kết quả cho ở hình 1.



Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ của Hg(II) lên vật liệu

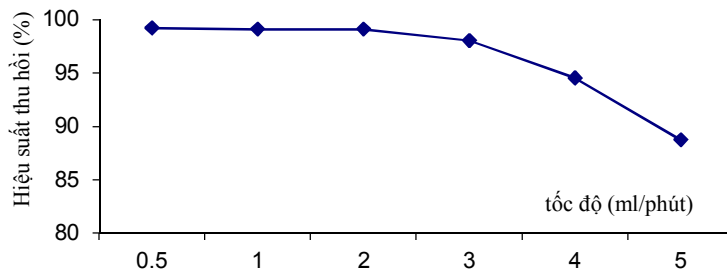
Trong khoảng pH từ 1-7, dung lượng hấp phụ Hg(II) của vật liệu tăng và gần như không đổi từ pH=4÷7 và có dung lượng hấp phụ lớn nhất ở pH=5. Ở pH thấp, bề mặt vật liệu bị proton hóa cao mang điện tích

dương OH_2^+ làm giảm khả năng hấp phụ Hg^{2+} của vật liệu. Trong khi tại môi trường pH cao hơn có sự tương tác tĩnh điện giữa cation Hg^{2+} và các nhóm tích điện âm ($-\text{COO}^-$) trên bề mặt vật liệu, do đó khả năng hấp phụ Hg^{2+} của vật liệu tăng.

Như vậy, các nghiên cứu tiếp theo đối với vật liệu, chúng tôi điều chỉnh giá trị pH cả dung dịch mẫu bằng 5.

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ nạp mẫu

Chọn được tốc độ nạp mẫu thích hợp sẽ giúp đạt được hiệu suất hấp phụ cao nhất. Tốc độ nạp mẫu được thay đổi từ 0,5 – 5 ml/phút. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp thu vào tốc độ nạp mẫu được chỉ ra trên hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng tốc độ nạp mẫu đến hiệu suất thu hồi của vật liệu

Từ đồ thị trên cho thấy, với tốc độ nạp mẫu từ 0,5 – 2 ml/phút, Hg (II) được hấp phụ tốt. Chúng tôi chọn tốc độ là 2,0 ml/phút cho các thí nghiệm tiếp theo.

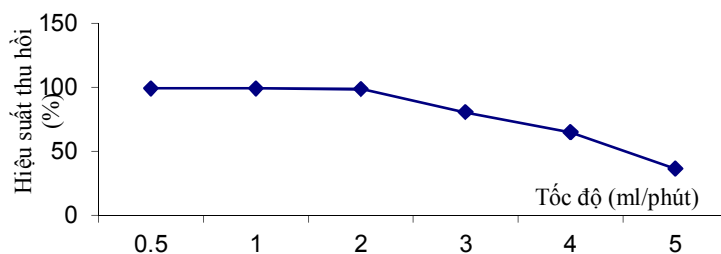
3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của bản chất, nồng độ dung dịch rửa giải

Để rửa giải Hg (II) khỏi cột, chúng tôi đã sử dụng các loại dung môi như HNO_3 , HCl , H_2SO_4 với các nồng độ 1M, 2M, 3M, 4M. Kết quả cho thấy, giải hấp Hg(II) hấp phụ trên cột chiết chứa vật liệu ERH bằng dung dịch axit HCl 4M, HNO_3 4M, H_2SO_4 4M

khá nhanh, tốn ít dung môi và đạt hiệu suất thu hồi cao. Với HCl 4M, chúng tôi giải hấp được 99,1% Hg(II) . Mặt khác HCl không phá hủy vật liệu đã điều chế do vậy quá trình giải hấp phụ tiếp theo chúng tôi chọn nồng độ HCl 4M.

3.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ rửa giải

Với chất rửa giải đã được chọn là HCl 4M, chúng tôi tiến hành khảo sát các tốc độ rửa giải thay đổi từ 0,5 – 5 ml/phút. Kết quả thu được ở hình 3.

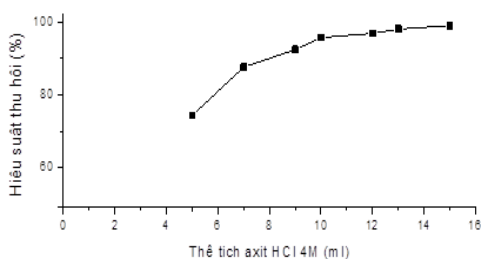


Hình 3. Ảnh hưởng tốc độ rửa giải đến hiệu suất thu hồi của vật liệu

Chúng ta thấy tốc độ càng tăng thì hiệu suất càng giảm, tốc độ từ 0,5 – 2,0 ml/phút cho hiệu suất thu hồi cao, từ 2,0 ml/ph hiệu suất bắt đầu giảm. Chúng tôi chọn tốc độ rửa giải là 1,0 ml/phút cho các nghiên cứu về sau.

3.1.5. Khảo sát ảnh hưởng của thể tích dung môi rửa giải

Sử dụng HCl 4M tiến hành rửa giải với tốc độ 1 ml/ph. Xác định hàm lượng Hg (II) sau một số phân đoạn và tính hiệu suất thu hồi. Sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi vào thể tích dung dịch rửa giải được biểu diễn trên hình 4



Hình 4. Sự phụ thuộc hiệu suất thu hồi vào thể tích dung dịch rửa giải

Kết quả cho thấy với thể tích dung dịch HCl 4M từ 9÷15ml có thể giải hấp được lượng thủy ngân hấp phụ trên cột chiết pha rắn với hiệu suất thu hồi trên 90%. Chúng tôi chọn thể tích rửa giải là 10ml HCl 4M cho những nghiên cứu về sau.

3.1.6. Khảo sát ảnh hưởng của một số kim loại

Trong mẫu phân tích thực tế, ngoài ion thủy ngân có thể gặp một số ion kim loại khác cùng có mặt trong thành phần mẫu và có thể ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ của Hg(II) lên vật liệu. Để cụ thể, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của một số ion như: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} với tỷ lệ Me^{n+}/Hg tăng từ 1/1 đến 1000/1 cho kết quả trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các ion lạ đến khả năng hấp thụ Hg trên vật liệu

Các ion lạ	Tỉ lệ Me^{n+}/Hg	HS thu hồi (%)	Tỉ lệ Me^{n+}/Hg	HS thu hồi (%)
Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	1	95,8	1000	94,5
Fe^{3+}	1	95,8	500	83,2
Zn^{2+}	1	95,7	200	89,3
Cu^{2+} , Pb^{2+}	1	95,8	100	88,6

Như vậy khi hấp phụ Hg (II) lên vật liệu, sự có mặt của các kim loại kiềm, kiềm thổ hầu như không ảnh hưởng gì. Ion Fe^{3+} gây ảnh hưởng khi tỉ lệ này là 500/1.

Zn^{2+} gây ảnh hưởng với tỉ lệ 200/1, còn các ion Cu^{2+} , Pb^{2+} bắt đầu ảnh hưởng khi tỉ lệ Me^{n+}/Hg là 100/1.

3.1.7. Khảo sát dung lượng hấp phụ của vật liệu

Tiến hành xác định dung lượng hấp phụ Hg theo phương pháp động bằng cách cho dung dịch Hg(II) 50 ppm có giá trị pH=5 chạy qua cột chiết với tốc độ 2ml/phút. Tiến hành giải hấp lượng thủy ngân hấp phụ trên cột chiết bằng dung dịch rửa giải HCl 4M với tốc độ rửa giải 1ml/phút. Sau đó xác định lượng thủy ngân rửa giải bằng phương pháp đo quang với thuốc thử dithizone. Kết quả thu được trong bảng 2

Bảng 2. Dung lượng hấp phụ Hg(II) ở điều kiện động

Số TN	1	2	3	4	5
q(mg/g)	32,3	33,2	33,5	32,9	32,1

Như vậy dung lượng hấp phụ Hg(II) trên cột chiết pha rắn là $32,8 \pm 0,6$ (mg/g).

3.2. Thử nghiệm xử lý mẫu giả

Để đánh giá khả năng làm giàu của vật liệu đối với ion Hg (II), chúng tôi tiến hành thử nghiệm xử lý mẫu giả có thành phần tương tự mẫu thực. thể tích mẫu giả đem xử lý là 2,0 lit. Cho chạy qua cột với điều kiện đã khảo sát. Rửa giải bằng 10 ml HCl 4M, đem xác định Hg (II) bằng phương pháp đo quang. Kết quả thu được trong bảng 3

Bảng 3. Kết quả phân tích mẫu giả tự tạo

Hg(II) ban đầu (µg/l)	Hg(II) đo được (µg/l)	Hiệu suất thu hồi (%)	Hiệu suất trung bình (%)
2	1,82	91,0	92,1±0,9
	1,85	92,5	
	1,83	91,5	
	1,84	92,0	
	1,87	93,5	

Kết quả cho thấy việc dùng vỏ trấu biến tính làm vật liệu hấp phụ Hg (II) trong nước đạt hiệu suất cao, có thể ứng dụng để làm giàu, phân tích Hg (II) trong mẫu nước thực tế có hàm lượng nhỏ.

3.3. Phân tích mẫu thực tế

Mẫu nước lấy từ ao ở khu vực ga Tiên Kiên (K7) và khu Đơn Nguyên (K9), thị trấn Hùng Sơn (K10), Lâm Thao, được axit hóa bằng HNO₃ đặc (Mecrk) để pH<2. Sau khi để lắng, lọc bỏ phần lơ lửng thu lấy phần nước trong. Để phân tích lượng vết Hg(II), chúng tôi tiến hành lấy 2,0 lít dung dịch mẫu sau khi lọc đưa về pH=5, cho chạy qua cột chiết pha rắn chứa 0,5g vật liệu với tốc độ 2ml/phút, sau đó rửa giải bằng 10ml HCl 4M. Tiến hành 3 thí nghiệm TN1, TN2 và TN3, TN1 không thêm chất chuẩn, TN2 thêm 0,5 ppb còn TN3 thêm 0,1 ppb hàm lượng Hg²⁺ chuẩn. Kết quả phân tích hàm lượng Hg(II) bằng phương pháp chiết pha rắn kết hợp phương pháp trắc quang được chỉ ra trong bảng 4

Bảng 4. Kết quả phân tích bằng UV-VIS

Mẫu	Thí nghiệm		Lượng Hg2+(µg/)	Giá trị TB (µg/l)	HS Thu hồi (%)
K 9	TN1	1	0,67	0,68	-
		2	0,66		
		3	0,71		
	TN2	1	1,12	1,13	90,0
		2	1,16		
		3	1,11		
	TN3	1	1,67	1,64	96
		2	1,63		
		3	1,62		
K 10	TN1	1	0,63	0,64	-
		2	0,62		
		3	0,67		
	TN2	1	1,07	1,11	93,0
		2	1,14		
		3	1,11		
	TN3	1	1,67	1,65	101
		2	1,62		
		3	1,66		

Mẫu	Thí nghiệm		Lượng Hg2+(µg/)	Giá trị TB (µg/l)	HS Thu hồi (%)
K7	TN1	1	0,56	0,57	-
		2	0,55		
		3	0,60		
	TN2	1	1,07	1,03	92,0
		2	1,04		
		3	0,98		
	TN3	1	1,52	1,55	98,0
		2	1,54		
		3	1,59		

Để kiểm tra độ chính xác của phép đo chúng tôi tiến hành xử lý mẫu tương tự như trên và đem đo bằng phương pháp CV-AAS trên máy AA 280FS của Varian thuộc Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia, chúng tôi thu được các kết quả trong bảng 5

Bảng 5. Kết quả phân tích bằng CV-AAS

Mẫu	Thí nghiệm		Lượng Hg2+(µg/)	Giá trị TB (µg/l)	HS Thu hồi (%)
K 9	TN1	1	0,68	0,71	-
		2	0,72		
		3	0,73		
	TN2	1	1,21	1,17	92,0
		2	1,14		
		3	1,16		
	TN3	1	1,69	1,68	97
		2	1,64		
		3	1,71		
K 10	TN1	1	0,61	0,66	-
		2	0,69		
		3	0,68		
	TN2	1	1,16	1,13	92,0
		2	1,12		
		3	1,11		

Mẫu	Thí nghiệm		Lượng Hg2+(µg/)	Giá trị TB (µg/l)	HS Thu hồi (%)
	TN3	1	1,68	1,65	99
		2	1,63		
		3	1,64		
K7	TN1	1	0,61	0,59	-
		2	0,62		
		3	0,54		
	TN2	1	1,09	1,06	93,0
		2	1,04		
		3	1,05		
	TN3	1	1,56	1,58	99
		2	1,55		
		3	1,63		

So sánh bằng phương pháp thống kê cho thấy kết quả phân tích của 2 phương pháp chênh lệch không đáng kể. Như vậy, ta thu được kết quả phân tích mẫu nước ao khu vực Tiên Kiên và thị trấn Hùng Sơn bằng phương pháp chiết pha rắn – quang học như trong bảng 6.

Bảng 6. Kết quả phân tích mẫu thực

Mẫu phân tích	Hàm lượng Hg(II) (µg/l)
Mẫu nước khu 9 Đơn nguyên (K9)	0,68 ± 0,03
Mẫu nước khu 10 Hùng Sơn (K10)	0,64 ± 0,03
Mẫu nước khu 7 ga Tiên Kiên (K7)	0,57 ± 0,04

Từ kết quả nghiên cứu cho thấy mẫu nước ở khu vực này có hàm lượng thủy ngân dưới giới hạn cho phép về nước mặt theo TCVN.

4. KẾT LUẬN

Kết quả phân tích mẫu nước chứa Hg cho thấy, khả năng làm giàu Hg có hàm lượng nhỏ dưới giới hạn phát hiện của phương

pháp UV-VIS bằng vỏ trấu biến tính là rất tốt, hiệu suất thu hồi lượng chất chuẩn thêm vào đạt trên 92%. Kết quả đem so sánh với phương pháp CV-AAS cho thấy không chênh lệch nhiều. Trên nghiên cứu thực tế chúng tôi thấy rằng có thể sử dụng vật liệu vỏ trấu biến tính để hấp phụ làm giàu và phân tích lượng nhỏ Hg trong các mẫu nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Quang Trung (2002), Ứng dụng kỹ thuật chiết pha rắn để tách làm giàu và xác định lượng vết thủy ngân, asen trong nước, Luận án tiến sỹ hóa học trường Đại học khoa học Tự Nhiên, Đại học quốc gia Hà Nội.
2. Đặng Ngọc Định, Phùng Thị Thu Huyền, Bùi Thị Thom, Nguyễn Minh Quý, Phạm Thị Ngọc Mai, Nguyễn Xuân trung (2013), “Determination of mercury trace by solid phase extraction – spectrophotometric method”, Tạp chí Hóa học, số VOL_51(5), tr 637-642.
3. Ali Mohammad, Haji Shabani, and Navid Nasirizdel (2006), “Preconcentration, speciation and determination of ultra trace amounts of mercury by using dithizone modified dithizone naphthalene membrane disk/electron beam irradiation and cold vapor atomic absorption spectrometry”, Journal of Hazardous Materials, 35, pp 468-475.
4. Fausun Okc, Hasan Ertasa, F.Nil Erta (2008), “Determination of mercury in table salt samples by on-line medium exchange anodic stripping voltammetry”, talanta, 75, pp. 442-446.
5. Kalameqham R, Ash KO (1992), “ A simple ICP-MS procedure for the determination of total mercury in whole blood and urine”, J Clin Lab Anal, 6(4), pp. 190-193.
6. Masatoshi Morita, Jun Yoshinaga, John S.Edmonds (1998), “The determination of mercury Species in environmental and biological samples”, International union of pure and applied chemistry, 70(8), pp. 1585-1615.
7. M. Horvat and LupSina (1991), “Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapour atomic absorption spectrometry”, Analytica Chimica Acta (243), pp.71-79.
8. Rakesh Kumar Mahajan, Ravneet Kaur, Inderpreet Kaur, Vandana Sharma, Manoj Kumar (2004), “Mercury (II) ion – Selective Electrodes Based on p-tert-Butyl Calix [4] crowns with Imine Units”, Analytical Sciences, 4, pp. 811-814.
9. Susan C.Hight, John Cheng (2006), “Determination of methylmercury and estimation of total mercury in seafood using high performance liquid chromatography (HPLC) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) method development and validation”, Analytica Chimica Acta, 567, pp. 160-172.
10. Weizhu Yang, Qun Hu, Jing Ma, Liming Wang, Guangyu Yang and Gang Xie (2006), “Solid phase extraction and spectrophotometric Determination of mercury in Tobacco and Tobacco Additives with 5-(p-aminobenzylidene)-thiorhodanine (ABTR)”, Talanta, 17(5), pp. 1039-1044.