



XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG TRONG ĐẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG

Lê Công Hoan, Ngô Thị Uyên Tuyền

Trường Đại học Khánh Hòa

Tóm tắt: Hàm lượng các kim loại nặng Kẽm (Zn) và Đồng (Cu) trong các mẫu đất nông nghiệp tại trung tâm Ứng dụng công nghệ sinh học và Môi trường của Trường Đại học Khánh Hòa được xác định bằng phương pháp phân tích phổ hấp thụ phân tử UV-Vis (phương pháp trắc quang). Hàm lượng (mg/kg đất khô) kim loại Zn và Cu trong ba mẫu đất (ki hiệu MĐ1, MĐ2, MĐ3) tương ứng là (80.7 ± 1.9) ; (72.0 ± 1.3) ; (61.2 ± 1.2) và (25.1 ± 0.9) ; (29.8 ± 1.0) ; (20.3 ± 0.6) . Hàm lượng các kim loại này đều nằm trong giới hạn cho phép của kim loại nặng trong đất nông nghiệp theo Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia (QCVN 03-MT:2015/BTNMT) của Bộ tài nguyên và môi trường.

Từ khóa: kim loại nặng, đất nông nghiệp, phương pháp trắc quang (UV-Vis).

1. Mở đầu

Cùng với sự phát triển khoa học kỹ thuật, sự phát triển công nghiệp sản xuất, chế biến tạo ra nhiều loại vật liệu mới, nhằm nâng cao đời sống vật chất của con người. Bên cạnh đó vấn đề ô nhiễm môi trường đang được báo động và ngày càng trở nên trầm trọng hơn. Các nhà máy, xí nghiệp, xưởng sản xuất, phương tiện giao thông, sản xuất nông nghiệp và sinh hoạt hàng ngày của con người đã thải ra môi trường lượng nước thải, khí thải chứa các kim loại nặng như Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} ...vv gây ô nhiễm nghiêm trọng nguồn nước, đất, ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. Khác với các chất hữu cơ, kim loại nặng khi được thải vào môi trường thường tồn tại lâu dài trong đất, nước, tiềm ẩn rủi ro đi vào cơ thể con người qua các chuỗi thức ăn. Qua chuỗi thức ăn, kim loại nặng tích tụ dần và đến lúc có nồng độ đủ lớn thì có thể gây độc cho cơ thể, có nguy cơ gây ra nhiều bệnh hiểm nghèo cho con người [1]. Do vậy, nghiên cứu nhằm bảo vệ môi trường sống và cũng chính là bảo vệ sức khỏe con người đang được các nhà khoa học hết sức quan tâm.

Trường Đại học Khánh Hòa có khu đất nông nghiệp với diện tích 9,5 ha tại xã Suối Cát, huyện Cam Lâm, tỉnh Khánh Hòa. Trong đó có khoảng 7 ha đất đang được sử dụng để sản xuất nông nghiệp, chủ yếu là các loại nông sản như mía, cây ăn quả, các loại rau củ, hoa màu cung cấp cho thị trường trên địa bàn tỉnh và phục vụ cho công tác nghiên cứu khoa học của cán bộ giảng viên và sinh viên của Trường. Trường Đại học Khánh Hòa cũng đang xây dựng đề

án “Xây dựng trung tâm nghiên cứu, trải nghiệm sáng tạo và khởi nghiệp trường Đại học Khánh Hòa” trên diện tích khu đất nói trên. Trong đề án, một phần lớn diện tích đất trên được quy hoạch trồng trọt cây nông nghiệp, phục vụ cho mục đích nghiên cứu, trải nghiệm sáng tạo và khởi nghiệp cho giảng viên và sinh viên trường Đại học Khánh Hòa. Do vậy, việc nghiên cứu, đánh giá môi trường nói chung và khảo sát hàm lượng các kim loại nặng trong đất là cấp thiết.

Có nhiều phương pháp để xác định hàm lượng kim loại nặng trong đất như phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử (ICP/AES) [5,7], phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử [8,9], phương pháp Von – Ampe hòa tan [7]. Tuy nhiên, các phương pháp trên đòi hỏi thiết bị máy móc hiện đại, đắt tiền. Do vậy, một số tác giả cũng sử dụng phương pháp trắc quang để xác định hàm lượng kim loại nặng [6]. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp phân tích phổ hấp thụ phân tử (phương pháp trắc quang UV-Vis) để xác định hàm lượng của hai kim loại nặng phổ biến là Zn và Cu trong mẫu đất nói trên. Sở dĩ chọn hai kim loại này vì Zn và Cu là các kim loại nặng, nếu nồng độ của nó vượt giới hạn cho phép sẽ gây ô nhiễm đất, gián tiếp sẽ gây hại cho cây trồng và sinh vật sử dụng cây trồng đó. Nhưng chúng lại là nguyên tố vi lượng hết sức cần thiết cho cây trồng. Nếu lượng Zn, Cu trong đất, đặc biệt là dạng dễ hòa tan mà thiếu hụt thì cần bổ sung cho đất, nhằm đảm bảo năng suất cho cây trồng [4].

2. Thực nghiệm

Trong nghiên cứu này chúng tôi xác định kẽm tổng số và đồng tổng số trong đất theo phương pháp Holmes và Samdell, tức sử dụng phương pháp chiết trắc quang dùng dung dịch dithizone làm dung môi chiết [4].

2.1. Hóa chất, thiết bị

2.1.1. Xác định kẽm (Zn) tổng số

- Các dung dịch chuẩn Zn^{2+} , Cu^{2+} được pha chế từ dung dịch chuẩn gốc nồng độ 1000 ppm (Merck) và nước cất hai lần.

- Dung dịch đệm amoni xitrat: Hòa tan 225 gam amoni xitrat vào 1 lít nước, sử dụng bình chiết có dung tích 4 lít, thêm từ từ NH_4OH đậm đặc cho đến pH=8,5 (khoảng 40-45 mL). Chiết mỗi lần 20 mL dung dịch dithizone trong CCl_4 cho đến khi pha hữu cơ có màu xanh lá cây, pha nước có màu da cam.

- Cacbon tetra clorua CCl_4 dạng PA.

- Dung dịch dithizone: Hòa tan 0,2 gam diphenyl thiocarbazon (dithizone) trong 1 lít CCl_4 , dùng bình chiết dung tích 4 lít và lắc nhẹ liên tục 15 phút. Thêm 2 lít dung dịch NH_4OH 0,02N và chiết dithizone vào pha nước bằng cách lắc mạnh và chiết dung dịch với mỗi lần 50 mL dung dịch CCl_4 cho đến khi phần chiết trở nên xanh trong. Thêm 500 mL dung dịch CCl_4 và 50 mL dung dịch HCl 0,1N. Lắc và loại bỏ lớp nước pha loãng đến 2 lít bằng CCl_4 , đựng dung dịch này trong lọ thủy tinh nâu. Thêm tiếp vào lọ 25 mL nước đã bão hòa SO_2 .

- Dung dịch carbamate: Hòa tan 2,5 gam natri diphenyl dithiocarbamate trong 1 lít nước cất 2 lần, lắc với mỗi lần 50 mL CCl_4 để loại bỏ Cu. Sau đó loại bỏ CCl_4 .

- Dung dịch diethyl dithio carbamate: Hòa tan 0,2 gam diethyl dithio carbamate trong 100 mL nước, cho vào bình chiết, lắc nhiều lần với 5 mL CCl_4 cho tách hết Cu, bảo quản trong bóng tối.

- Chỉ thị màu bromthimol xanh 0,04% (w/v).

- Dung dịch kali iodua (KI): Hòa tan 10 g KI trong 490 mL nước. Thêm 5 mL HCl đậm đặc và 5 mL dung dịch Na_2SO_3 0,05M, lắc với nhiều lần 10 mL dung dịch dithizone cho đến khi không thấy sự đổi màu của thuốc thử, chuyển qua lắc với CCl_4 để loại bỏ dithizone thừa.

- Dung dịch phenolftalein 1% trong etanol 90%.

- Máy quang phổ hấp thụ phân tử Spectrophotometer QP DR 5000.

2.2. Phương pháp lấy mẫu, xử lý mẫu và phân tích mẫu

a) *Lấy mẫu đất và xử lý mẫu*: Mẫu đất được lấy theo TCVN 5297 : 1995. Mỗi mẫu đất được lấy là mẫu diện rộng, tổ hợp 15 điểm thu thập tại các vị trí khác

nhau (cách hai bên bờ khoảng 15 m và ở giữa thửa đất) trên thửa đất khoảng 2 ha. Mỗi vị trí được đào sâu khoảng 20 cm so với lớp bề mặt (khoảng sâu của rễ cây hoa màu), lấy khoảng 1 kg đất cho vào túi nilon sạch, có miệng kín. Các mẫu đất được phơi khô, trộn đều sau đó đem nghiền nhỏ, rây trên rây inox kích thước lỗ 2 mm, cho đất vào túi nilon nhỏ, có miệng kín bảo quản dùng làm mẫu phân tích [2]. Chúng tôi tiến hành lấy mẫu trên ba thửa đất khác nhau (khác nhau về độ cao, thành phần đất và được ngăn cách nhau bằng bờ đất) và được ký hiệu là MĐ1, MĐ2 và MĐ3. Vị trí các mẫu đất: MĐ1 ở gần quốc lộ, có thành phần đất thịt nhiều; MĐ2 ở giữa, có thành phần đất thịt pha cát và MĐ3 gần Suối Dầu, có thành phần nhiều cát hơn.

b) Chuẩn bị dung dịch chuẩn

Phân tích Zn: Dùng pipet lấy một thể tích dung dịch chuẩn cho vào bình chiết 125 mL đựng sẵn dung dịch đệm moni xitrat. Thêm vài giọt phenolftalein và nhỏ từng giọt dung dịch NH_4OH cho đến khi dung dịch chuyển qua màu hồng (pH=8,3-8,5). Chiết Zn nhiều lần, mỗi lần 10 mL dung dịch dithizone cho đến khi pha nước có màu da cam là kẽm đã được chiết hết. Chiết pha nước thêm một lần nữa bằng 5 mL CCl_4 nguyên chất. Loại bỏ pha nước và gom pha hữu cơ vào một bình chiết sạch. Lắc 2 phút với 50 mL dung dịch HCl 0,02M, tách pha hữu cơ và rửa lớp nước một lần với CCl_4 . Thêm vào đó 5 mL dung dịch đệm xitrat và 2 giọt chỉ thị phenolftalein, nhỏ từng giọt dung dịch NH_4OH cho đến khi dung dịch chuyển qua màu hồng nhạt. Thêm 10 mL thuốc thử dithizone và 10 mL thuốc thử carbamate, lắc 4 phút và để yên cho tách pha, loại bỏ pha nước, lấy pha hữu cơ và lắc với 25 mL NH_4OH 0,01M trong 2 phút rồi để cho tách pha nước NH_4OH 0,01M. Dùng pipet lấy chính xác 5 mL dung dịch chiết Zn-dithizone màu đỏ tím cho vào định mức 25mL, thêm CCl_4 đến vạch và đo mật độ quang.

Dãy dung dịch chuẩn để xây dựng đường chuẩn có nồng độ là: 0.50 mg/mL; 1.00 mg/mL; 1.50 mg/mL; 2.00 mg/mL; 2.50 mg/mL; 3.00 mg/mL. Mẫu trắng được chuẩn bị như mẫu phân tích nhưng không chứa cation Zn^{2+} .

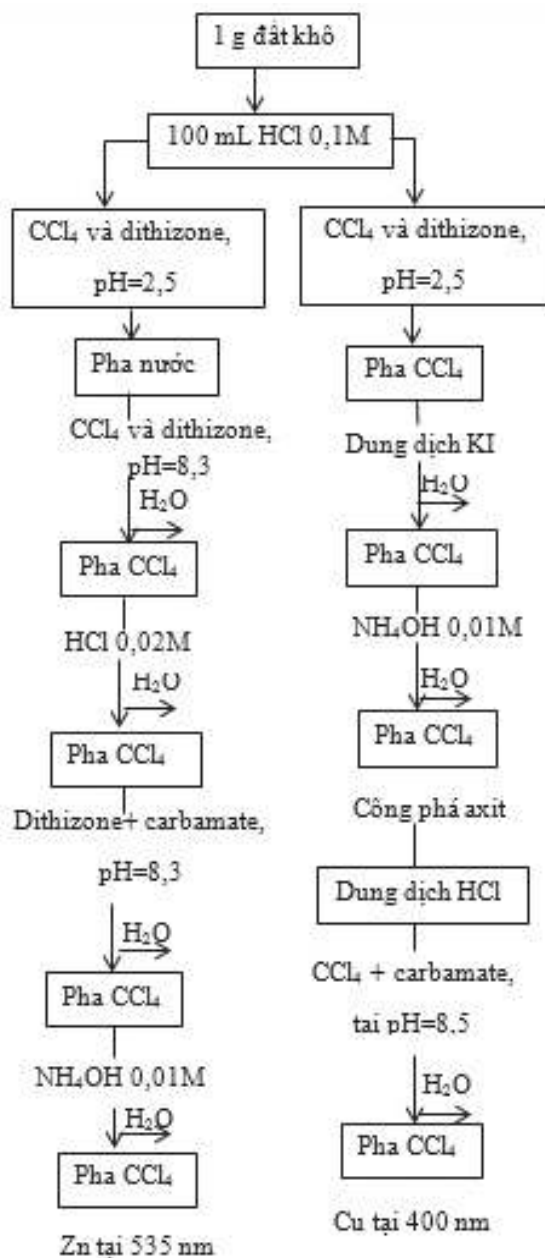
Phân tích Cu: Dùng pipet lấy một thể tích dung dịch chuẩn cho vào bình chiết 125 mL đựng sẵn dung dịch đệm moni xitrat. Thêm 5mL dung dịch đệm amoni xitrat và vài giọt chỉ thị màu bromthymol xanh, điều chỉnh pH=2,5 bằng NH_4OH . Thêm 5 mL dung dịch dithizone và lắc 5 phút, tiến hành chiết 2 lần và tách pha CCl_4 và gom vào một bình chiết sạch.

Thêm 10 mL dung dịch KI vào và lắc 2 phút để tách các ion cản trở như Bi^{2+} . Chuyển pha hữu cơ sang bình chiết khác và tách dithizone bằng cách lắc 1 phút với 50 mL dung dịch NH_4OH 0,01M.

Chuyển dung dịch chứa đồng vào cốc 100 mL và thêm 0,5 mL HNO_3 đậm đặc và cô gần cạn, cho thêm 0,5 mL axit HCO_4 60% và cô tiếp cho đến gần khô. Hòa tan cặn bằng một ít dung dịch HCl và chuyển dung dịch vào một bình chiết và điều chỉnh $\text{pH}=8,5$ bằng dung dịch NH_4OH (chỉ thị phenolftalein). Thêm 5 mL dung dịch carbamate và 10 mL CCl_4 , lắc 3 phút rồi để lắng, loại bỏ pha nước, lấy pha CCl_4 để đo mật độ quang.

Dãy dung dịch chuẩn để xây dựng đường chuẩn có nồng độ là: 0,25 mg/mL; 0,50 mg/mL; 1,00 mg/mL; 1,50 mg/mL; 2,00 mg/mL; 2,50 mg/mL.

Mẫu trắng được chuẩn bị như mẫu phân tích nhưng không chứa cation Cu^{2+} .



Hình 1. Sơ đồ xác định Zn và Cu tổng số trong đất

c) Chuẩn bị mẫu phân tích

Công phá mẫu: Cân 1 gam mẫu đất khô đã qua rây 0,20 mm với hỗn hợp axit HClO_4 và HF . Cặn được hòa tan bằng 5 mL dung dịch HCl 6M và pha loãng bằng nước đến 50 mL.

Chuẩn bị dung dịch phân tích: Mẫu phân tích được chuẩn bị theo sơ đồ được trình bày như hình 1[4].

3. Kết quả và thảo luận

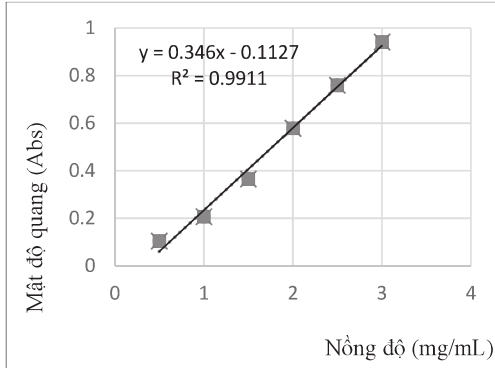
3.1. Xây dựng phương trình đường chuẩn

Các dung dịch chuẩn có nồng độ tương ứng với từng phép xác định nồng độ cation kim loại được trình bày trong mục 2.2. b) được pha từ dung dịch gốc có nồng độ 1000 ppm (Merck) với nước cất hai lần. Sau đó đo mật độ quang Abs tại bước sóng $\lambda=535$ nm (đối với phép phân tích Zn) và $\lambda=400$ nm (đối với phép phân tích Cu) trên máy quang phổ hấp thụ phân tử Spectrophotometer QP DR 5000 ta thu được kết quả ứng với từng nguyên tố Zn và Cu được cho ở Bảng 1.

Bảng 1: Mật độ quang (Abs) của dãy chuẩn xác định các nguyên tố kim loại

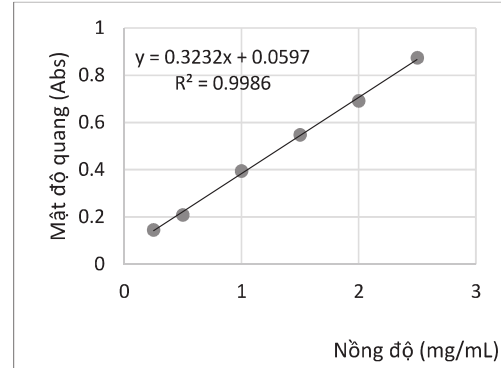
Kẽm (Zn)	Nồng độ (mg/mL)	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
	Mật độ quang (Abs)	0.105	0.207	0.365	0.679	0.759	0.942
Đồng (Cu)	Nồng độ (mg/L)	0.250	0.500	1.000	1.500	2.000	2.500
	Mật độ quang (Abs)	0.145	0.209	0.395	0.548	0.692	0.874

Từ giá trị mật độ quang thu được ở bảng 1, ta xây dựng được đồ thị và phương trình đường chuẩn xác

**Hình 2a Đồ thị đường chuẩn xác định Zn**

Đồ thị các đường chuẩn đều tuyến tính trong khoảng nồng độ khảo sát với độ tương thích cao ($R^2=0,9911$ đối với Zn và $R^2=0,9986$ đối với Cu).

định các nguyên tố Zn và Cu (cho ở Hình 2.a) và Hình 2. b)).

**Hình 2b Đồ thị đường chuẩn xác định Cu**

Từ đồ thị và phương trình đường chuẩn, tiến hành đo mật độ quang (Abs) đối với các mẫu phân tích theo các điều kiện như trên ta thu được kết quả phân tích được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2: Kết quả hàm lượng kim loại nặng Zn và Cu trong đất

Stt	Thông số	Kết quả (mg/kg đất khô)			
		MĐ1	MĐ2	MĐ3	QCVN [3]
1.	Kẽm (Zn)	80.7±1.9	72.0±1.3	61.2±1.2	200
2.	Đồng (Cu)	25.1±0.9	29.8±1.0	20.3±0.6	100

Từ kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng các kim loại xác định Zn và Cu trong ba mẫu đất nông nghiệp thu từ Trung tâm “Ứng dụng công nghệ sinh học và Môi trường” của Trường Đại học Khánh Hòa tại xã Suối Cát, huyện Cam Lâm, tỉnh Khánh Hòa đều thấp hơn nhiều so với giới hạn cho phép theo QCVN [3]. Cụ thể, hàm lượng Zn dao động trong khoảng 31% (đối với MĐ3) đến 40% (đối với MĐ1) so với giới hạn cho phép và hàm lượng Cu dao động trong khoảng 20% (đối với MĐ3) đến 30% (đối với MĐ2) so với giới hạn cho phép.

Từ kết quả đó chúng ta khẳng định rằng ba mẫu đất trên hoàn toàn không bị ô nhiễm kim loại nặng, an toàn cho mục đích sử dụng làm đất nông nghiệp.

Kết quả cũng cho thấy hàm lượng các kim loại Zn giảm dần từ MĐ1 (80.7%) đến MĐ3 (61.2%). Điều này cũng có thể suy đoán mẫu MĐ3 ở gần Suối Dầu hơn, các kim loại nặng dễ bị rửa trôi bởi lũ lụt hàng năm, hoặc nước suối dâng cao. Điều này cũng phù hợp khi MĐ3 có thành phần cát nhiều hơn so với hai

MĐ1 và MĐ2. Tuy nhiên, kim loại Zn tồn tại trong đất ở dạng dễ hòa tan là không đáng kể [4].

Ngược lại, hàm lượng của Cu trong MĐ2 lại tương đối cao hơn (29.8 mg/kg đất khô) so với MĐ1 (25.1 mg/kg đất khô) và MĐ3 (20.3 mg/kg đất khô), không theo quy luật biến đổi theo hướng từ quốc lộ đến gần suối.

Điều này cũng có thể khẳng định rằng các kim loại Zn và Cu tồn tại trong đất dưới dạng các khoáng, có sẵn trong thành phần của đất mà không bị nhiễm từ chất thải của môi trường bên ngoài.

Như vậy, theo các thông số về hàm lượng các kim loại nặng xác định được thì đất tại trung tâm Ứng dụng công nghệ sinh học và Môi trường của Trường Đại học Khánh Hòa an toàn để canh tác, sản xuất nông nghiệp.

4. Kết luận

Đã xác định được hàm lượng kim loại nặng kẽm (Zn) và đồng (Cu) tổng số trong đất nông nghiệp tại Trung tâm ứng dụng công nghệ sinh học và Môi

trường của Trường Đại học Khánh Hòa, tại Xã Suối Cát, huyện Cam Lâm, tỉnh Khánh Hòa bằng phương pháp chiết – trắc quang với bảng thuốc thử dithizone.

Hàm lượng các kim loại Zn và Cu trong đất xác định được thấp hơn nhiều so với giới hạn cho phép theo QCVN 03 – MT: 2015/BTNMT về giới hạn cho phép của một số kim loại nặng trong đất, 2015 của

Bộ Tài nguyên và Môi trường. Giá trị đó dao động từ 20% đến 30% so với giới hạn cho phép đối với Zn và từ 30% đến 40% so với giới hạn cho phép đối với Cu. Do vậy, đất tại Trung tâm ứng dụng công nghệ sinh học và Môi trường của Trường Đại học Khánh Hòa an toàn để sản xuất nông nghiệp dựa vào tiêu chí hàm lượng kim loại nặng xác định được.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đặng Đình Bạch., Nguyễn Văn Hải. *Giáo trình Hóa học môi trường*. NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2006.
2. Tiêu chuẩn Việt Nam (TCVN 5297 : 1995): *Chất lượng đất – Lấy mẫu – Yêu cầu chung*.
3. Bộ Tài nguyên và Môi trường. *QCVN 03 – MT: 2015/BTNMT về giới hạn cho phép của một số kim loại nặng trong đất, 2015*.
4. Viện thổ nhưỡng nông hóa. *Sổ tay phân tích Đất – Nước - Phân bón – Cây trồng*. NXB Nông nghiệp Hà Nội, 1998.
5. Nguyễn Thị Lan Hương (2014), *Nghiên cứu hàm lượng Cu, Pb, Zn trong đất nông nghiệp do ảnh hưởng của nước tưới sông Nhuệ*, Tạp chí Khoa học kỹ thuật thủy lợi và môi trường, số 45, Tr. 84-89.
6. Đặng Kim Tại (2017), “*Nghiên cứu xác định chì trong đất ở thành phố Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp bằng phương pháp chiết – trắc quang*”, Tạp chí khoa học, Trường Đại học Trà Vinh, số 25, tr. 56-59.
7. Hassan Sereshti, Yeganeh Entezari Heravi & Soheila Samadi (2012), *Optimized ultrasound-assisted emulsification microextraction for simultaneous trace multielement determination of heavy metals in real water samples by ICP-OES*, Talanta, 97, 235-241.
8. Mehrorang Ghaedi, Farshid Ahmadi & Ardeshtir Shokrollahi (2007), *Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry*, Journal of Hazardous Materials, 142(1-2), 272-278.
9. Mustafa Tüzen (2003), *Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry*, Microchemical Journal, 74(3), 289-297.

DETERMINATION OF SOME HEAVY METALS CONTENTS IN SOIL SAMPLES BY MOLECULAR ABSORPTION SPECTROSCOPY (UV-VIS).

Lê Công Hoan, Ngô Thị Uyên Tuyền

University of Khanh Hoa

Abstracts: *The concentrations of two heavy metals (Zn and Cu) in agricultural soil samples at The Center for Applied Biotechnology and Environment – University of Khanh Hoa were determined by molecular absorption spectrometry (UV-Vis) method. The results obtained revealed that the mean heavy metals concentrations for Zn and Cu in three soils (sign MĐ1, MĐ2, MĐ3) were $(80,7 \pm 1.9)$; $(72,0 \pm 1.3)$; $(61,2 \pm 1.2)$ và $(25,1 \pm 0.9)$; $(29,8 \pm 1.0)$; $(20,3 \pm 0.6)$. The levels of metals in soil collected from all the sampling sites was found to within within the prescribed limits by National Technical regulations (Code number: QCVN 03-MT:2015/BTNMT) of Ministry of Natural Resources and Environment.*

Keywords: *heavy metal, agricultural soil, molecular absorption spectrophotometer (UV-Vis).*