

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG KỸ THUẬT CHIẾT ĐIỂM MÙ (CLOUD POINT EXTRACTION) VÀ PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ (AAS) XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT ION KIM LOẠI

Đến tòa soạn 25 – 1 – 2016

Nguyễn Xuân Trung

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQGHN

Lê Thị Hạnh

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học Và Công Nghệ Việt Nam

SUMMARY

STYDY APPLICATION TECHNIQUES CLOUD POINT EXTRACTION AND METHOD ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (AAS) DETERMINATION TRACE AMOUNT OF ION METAL

Pollution of heavy metals (such as Pb, Cd, ...) caused serious effects to the environment and human health. Through the survey of optimal conditions of AAS measurement as well as factors effecting the CPE techniques such as time, temperature, speed centrifugal separation phase, reagent concentration, concentration of buffer solution, viscosity, surfactant, ... By combining technical cloud point extraction (CPE) and method atomic absorption spectrometry (AAS) to determine trace amounts of Pb, Cd in water. The recovery of metals is determined after the analysis process.

Keywords: *Cloud point extraction, atomic absorption spectrometry, Pb, Cd.1.*

MỞ ĐẦU

Sự nhiễm độc bởi các kim loại nặng như Zn, Cd, Pb, Cu... gây ra những bệnh âm i và nguy hại đối với con người và động vật. Nhiễm độc chì và cadimi có thể gây bệnh về xương, bệnh

ung thư. Khi hàm lượng chì trong máu cao làm giảm sự hấp thụ vi chất, gây thiếu máu, kém ăn, giảm trí tuệ của trẻ em.

Với nhiều ưu điểm như: đơn giản, giá rẻ, chất lượng cao, hiệu quả và ít độc

hại so với việc sử dụng dung môi hữu cơ. Cho đến nay, CPE đã được sử dụng để tách chiết, làm giàu các ion kim loại, phức sau khi hình thành được xác định bằng các phương pháp phổ. Phương pháp (CPE) đã cải thiện và khắc phục được độ nhạy và tính chọn lọc trước khi dùng quang phổ nguyên tử. Vì vậy, CPE đang trở thành một ứng dụng quan trọng và thiết thực trong hóa phân tích.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA-6800 Shimadzu, Nhật Bản, máy đo pH: HI 2215 pH/ORP Meter của HANNA, cân phân tích SCIENTECH với độ chính xác $\pm 0,0001g$, máy ly tâm, máy điều nhiệt, tủ sấy ...

2.2. Dụng cụ

Cốc thủy tinh chịu nhiệt, pipet các loại, bình định mức, khuấy từ...

2.3. Hóa chất

Tất cả các hóa chất sử dụng phân tích lượng vết của các nguyên tố đều là hóa chất tinh khiết, loại P.A của Merck: dung dịch đệm phosphate, dung dịch đệm borat $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, dung dịch đệm axetat, Dithizone (1.5-Diphenylthiocarbazone), dung dịch HNO_3 , dung dịch HCl , dung dịch CH_3COOH , Triton X-100 (polyethylene glycol tert-octylphenylether), dung dịch chuẩn các ion kim loại Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} đều có nồng độ 1000ppm.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

* Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật nguyên tử hóa ngọn lửa (F-AAS) để xác định Pb, Cd.

* Phương pháp chiết điểm mù (CPE) để tách và làm giàu các ion kim loại.

Chiết điểm mù là quá trình tách chất dựa trên sự tách pha trong dung dịch nước có chất hoạt động bề mặt.

Khi đun nóng dung dịch nước của một chất cần phân tích khi có mặt chất hoạt động bề mặt (loại không ion và lưỡng tính) thì khi đến một nhiệt độ nhất định (nhiệt độ điểm mù - the cloud point temperature) dung dịch sẽ tạo kết tủa lắng xuống đáy ống ly tâm tạo thành đám mixen và độ tan của chất hoạt động bề mặt trong nước bị giảm. Hiện tượng này gọi là hiện tượng điểm mù.

* Quá trình chiết điểm mù thường được tiến hành qua 3 giai đoạn:

- Giai đoạn 1: Chuẩn bị dung dịch chứa Pb^{2+} , Cd^{2+} có nồng độ xác định (thường rất nhỏ). Tiếp đó, thêm một lượng chất hoạt động bề mặt Triton X-100 vào dung dịch trên, nồng độ cuối cùng của Triton X-100 phải vượt quá nồng độ micellar tới hạn (CMC) của nó để đảm bảo hình thành các tập hợp mixen. Tiếp theo, cho dung dịch đệm (phosphat hoặc axetat) với pH xác định. Sau cùng, cho một lượng thuốc thử Dithizone vào để tạo phức với Pb^{2+} , Cd^{2+} .

- Giai đoạn 2: Đem dung dịch đã chuẩn bị ở trên điều nhiệt ở một nhiệt độ và thời gian thích hợp. sau đó đem đi quay ly tâm từ 10-15 phút.

- Giai đoạn 3: Tách phần kết tủa lắng ở đáy ống nghiệm ly tâm và đem ngâm vào hỗn hợp muối đá trong 10 phút. Sau đó hòa tan phần kết tủa bằng dung dịch HNO₃ trong methanol. Dung dịch sau khi hòa tan đem đi xác định hàm lượng ion kim loại bằng phương pháp F-AAS.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát điều kiện tối ưu của phép đo F-AAS

Bảng 1. Tổng kết các điều kiện tối ưu cho phép đo phổ F-AAS của Pb, Cd

Điều kiện đo	Pb	Cd
Bước sóng λ (nm)	217,0	228,8
Cường độ dòng đèn I (mA)	12	7
Độ rộng khe đo (nm)	0,5	0,5
Chiều cao Burner (mm)	5,0	7,0
Tốc độ dẫn khí (L/phút)	1,4	1,6
Nền axit	HNO ₃ 2%	HNO ₃ 2%

3.2. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phép đo

a) **Giới hạn phát hiện (limit of detection – LOD):** là nồng độ nhỏ nhất (x_L) của chất phân tích mà hệ thống phân tích cho tín hiệu phân tích (y_L) có thể phân biệt được một cách tin cậy với tín hiệu trắng hay tín hiệu nền.

Tức là: $y_L = \bar{y}_b + k.S_b$

Trong đó: \bar{y}_b là tín hiệu trung bình của mẫu trắng với n_b thí nghiệm.

S_b là độ lệch chuẩn tín hiệu của mẫu trắng

k là đại lượng số học được chọn theo độ tin cậy mong muốn.

$$\bar{y}_b = \frac{1}{n_b} \sum_{j=1}^{n_b} y_{bj} ;$$

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_b} (x_{bi} - \bar{x}_b)^2}{n_b - 1}}$$

Khi đó: $y_L = \bar{y}_b + \frac{k.S_b}{b}$

Mẫu trắng pha với nồng độ chất phân tích x_b = 0

Vì vậy, giới hạn phát hiện (LOD) = $\frac{k.S_b}{b}$

Nếu không phân tích mẫu trắng thì có thể xem độ lệch chuẩn S_b của mẫu trắng đúng bằng sai số của phương trình hồi quy.

Khi đó: S_b = S_y và tín hiệu khi phân tích mẫu nền y_b = a.

→ tín hiệu thu được ứng với nồng độ phát hiện Y_{LOD} = a + k.S_y (với độ tin cậy 95%, k = 3). Sau đó dùng phương trình hồi quy để tìm LOD.

$$X_{LOD} = \frac{3.S_y}{b}$$

b) **Giới hạn định lượng (limit of quantity - LOQ):** được xem là nồng độ

thấp nhất (x_Q) của chất phân tích mà hệ thống phân tích định lượng được với tín hiệu phân tích (y_Q) khác có nghĩa định lượng với tín hiệu của mẫu trắng hay tín hiệu nền:

$$y_Q = \bar{y}_b + k.S_b$$

Khi tính LOQ thường tính với k = 10

Do đó: $LOQ = \frac{10.S_b}{b}$

hay $LOQ = \frac{10}{3} . LOD$

3.3. Đánh giá sai số và độ lặp lại của phương pháp

Để đánh giá sai số và độ lặp lại của phép đo, ta tiến hành khảo sát 3 điểm có

nồng độ khác nhau của Pb^{2+} và Cd^{2+} là 1ppm, 3ppm, 5ppm. Thực hiện đo mỗi mẫu 7 lần. Điều kiện ghi đo được tiến hành như điều kiện tối ưu đưa ra ở bảng 1.

Sai số được tính theo công thức:

$$\%X_{tb} = \frac{|A_i - A_t|}{A_t} \cdot 100\%$$

Trong đó:

$\%X_{tb}$: Sai số phần trăm tương đối

A_i : Giá trị độ hấp thụ quang đo được

A_t : Giá trị độ hấp thụ quang tìm được theo đường chuẩn

Độ lặp lại được đánh giá dựa trên các kết quả tính toán độ lệch chuẩn (S) và hệ số biến động (C_V) theo các công thức:

$$+ \text{Độ lệch chuẩn } S_f: \quad S_f = \sqrt{S^2}$$

$$S^2 = \frac{\sum(A_i - A_{tb})^2}{n-1}$$

$$+ \text{Hệ số biến động:} \quad C_V = \frac{S_f}{A_{tb}} \cdot 100\%$$

Trong đó:

A_i : độ hấp thụ quang ghi đo được thứ i

A_{tb} : độ hấp thụ quang trung bình; n: số lần đo

3.4. Khảo sát các điều kiện tách và làm giàu bằng kỹ thuật chiết điểm mù

Sau khi khảo sát sơ bộ hàm lượng Pb^{2+} và Cd^{2+} trong mẫu thực. Chúng tôi nhận thấy hầu hết trong các mẫu nước thải hàm lượng các kim loại nhỏ. Đều nằm ngoài đường chuẩn. Do đó, không xác định trực tiếp các kim loại này bằng phương pháp F-AAS được, nên chúng được tiến hành làm giàu trước khi xác định.

Để tách và làm giàu Pb^{2+} và Cd^{2+} chúng tôi tiến hành khảo sát để tìm các điều kiện tối ưu cho việc tách và làm giàu Pb^{2+} và Cd^{2+} bằng phương pháp chiết điểm mù. Qua đó đánh giá tính khả thi của phương pháp thông qua hiệu suất chiết.

Hiệu suất chiết (H) của Pb và Cd được tính toán như sau:

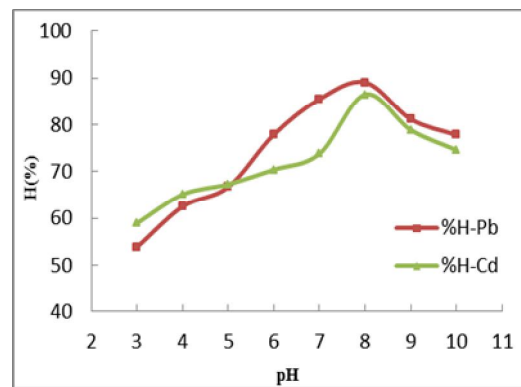
$$H\% = \frac{m}{m_0} \cdot 100\%$$

Trong đó : m : Khối lượng thu hồi sau khi chiết

m_0 : Khối lượng ban đầu.

3.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Trong quá trình chiết điểm mù, pH đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành phức kim loại với thuốc thử và hiệu suất chiết phụ thuộc vào pH. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu suất chiết của Pb và Cd thu được như sau:

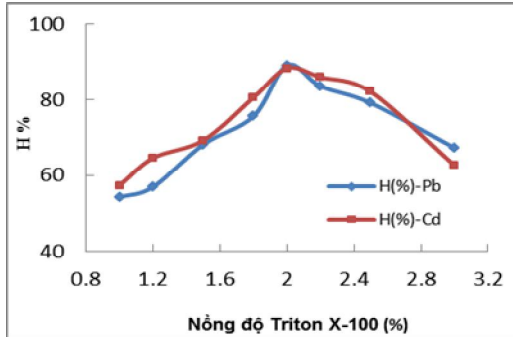


Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất chiết Pb và Cd

Dựa vào kết quả hình 1 nhận thấy hiệu suất chiết cao nhất ở pH=8 đối với cả Pb và Cd. Vì vậy, ở các nghiên cứu tiếp theo chọn dung dịch đệm photphat có pH=8 đối với cả Pb và Cd.

3.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất hoạt động bề mặt Triton X-100

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ chất hoạt động bề mặt Triton X-100 đến hiệu suất chiết của Pb và Cd như sau:

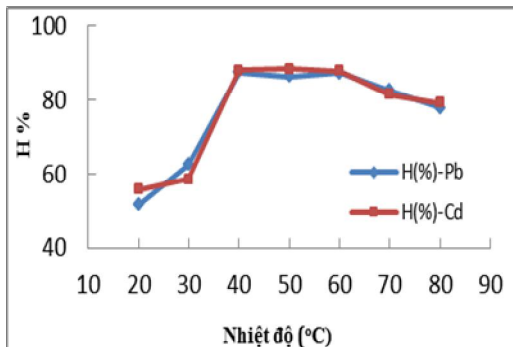


Hình 2. Sự phụ thuộc hiệu suất chiết của Pb và Cd vào nồng độ Triton X-100

Dựa vào kết quả hình 2 nhận thấy nồng độ chất hoạt động bề mặt Triton X-100 ở 2,0% cho hiệu suất chiết Pb và Cd cao nhất. Do đó, ở các nghiên cứu tiếp theo chọn nồng độ Triton X-100 ở 2,0%.

3.4.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chiết của Pb và Cd như sau:



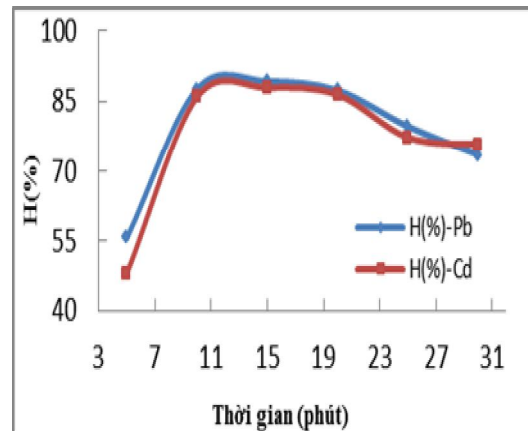
Hình 3. Sự phụ thuộc hiệu suất chiết của Pb và Cd vào nhiệt độ (°C)

Khi nhiệt độ tăng quá trình mất nước xảy ra ở các lớp bên ngoài của các chất hoạt động bề mặt không ion. Ngoài ra, các hằng số điện môi của nước cũng giảm khi nhiệt độ tăng, làm cho nó nghèo phân cực nước của phân tử chất hoạt động bề mặt.

Từ hình 3 ta nhận thấy Pb, Cd cho hiệu suất cao và ổn định trong khoảng 40 ÷ 60°C. Vì vậy, trong các nghiên cứu tiếp theo chúng tôi chọn nhiệt độ 60°C để khảo sát cho Pb và Cd.

3.4.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất chiết của Pb và Cd như sau:



Hình 4. Sự phụ thuộc của hiệu suất chiết Pb và Cd vào thời gian cân bằng (phút)

Dựa vào kết quả ở bảng và hình 4 nhận thấy: trong khoảng thời gian từ 10 ÷ 20 phút thì cả 2 kim loại Pb, Cd đều cho hiệu suất chiết cao và ổn định. Vì vậy, trong các nghiên cứu tiếp theo chọn thời gian điều nhiệt là 15 phút để khảo sát cho cả 2 kim loại Pb và Cd.

3.4.5. Khảo sát ảnh hưởng các cation cản trở

Bảng 2. Ảnh hưởng của một số ion kim loại đến hiệu suất chiết của Pb và Cd

Ion kim loại M^{n+}	$[M^{n+}]:[Pb^{2+}]$	H(%) – Pb	$[M^{n+}]:[Cd^{2+}]$	H(%) – Cd
Mẫu ban đầu	0	86,4	0	87,6
Na^+	200	86,2	200	87,4
	300	87,1	300	85,8
	500	85,6	500	87,6
	600	78,3	600	77,8
Ca^{2+}	100	85,9	100	86,7
	200	87,2	200	86,3
	300	78,5	300	77,8
	350	74,3	350	72,6
Cu^{2+}	10	88,2	10	87,4
	20	86,4	20	86,8
	50	77,9	50	80,2
	100	73,1	100	75,3
Zn^{2+}	10	87,9	10	89,1
	20	88,2	20	86,5
	40	85,3	40	85,1
	50	79,6	50	78,8
Ni^{2+}	5	88,4	5	87,4
	10	87,5	10	86,3
	20	79,9	20	78,6
	30	71,4	30	73,3
Cd^{2+} / Pb^{2+}	1	87,4	1	86,6
	5	88,1	5	85,9
	10	77,2	10	78,4
	20	73,6	20	71,3

Đối tượng phân tích của chúng tôi là mẫu nước có chứa nhiều cation kim loại khác nhau với hàm lượng lớn, các ion này có thể làm tăng, làm giảm hoặc cũng có thể không gây ảnh hưởng đến hiệu quả tách và làm giàu của Cd và Pb.

Do đó, việc khảo sát ảnh hưởng của các cation trong mẫu đối với phép đo phổ F-AAS của các nguyên tố Pb và Cd là rất cần thiết. Để khảo sát chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , Na^+ ,

Ca²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ đến phép xác định Pb và Cd.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng các cation cản trở đến hiệu suất chiết của Pb và Cd như bảng 2.

Từ kết quả ở bảng 2 cho thấy:

- Kim loại kiềm và kiềm thổ với nồng độ khảo sát không ảnh hưởng đáng kể đến khả năng chiết của Pb²⁺ và Cd²⁺ trong quá trình chiết điếm mù.

- Đối với các ion kim loại nặng khác, khảo sát trên đều có ảnh hưởng tới hiệu suất chiết của quá trình chiết Pb²⁺ và Cd²⁺ với sự ảnh hưởng khác nhau của các kim loại khác nhau.

3.4.6. Ứng dụng phương pháp CPE - FAAS xác định Pb, Cd trong mẫu nước

Chúng tôi tiến hành xác định hàm lượng Pb và Cd trong mẫu nước Hồ Hoàn Kiếm và Hồ Tây. Mẫu tại Hồ Hoàn Kiếm được lấy vào buổi chiều ngày 19/12/2013 vào lúc 16h20 (mẫu HK) và mẫu ở Hồ Tây được lấy vào lúc 17h00 ngày 19/12/2013 (mẫu HT). Mẫu khi lấy được axit hóa bằng 1ml HNO₃ đặc (65%), mỗi mẫu được lấy vào chai nhựa loại 500ml.

Tiến hành đo kiểm tra hàm lượng các ion kim loại có trong mẫu bằng phương pháp ICP-MS, xác định hàm

lượng các kim loại trong mỗi mẫu tại phòng phân tích ICP - Viện kiểm nghiệm vệ sinh an toàn thực phẩm Quốc gia. Kết quả cụ thể ở trong bảng 3.2 như sau:

Bảng 3. Kết quả đo hàm lượng chì và cadimi trong mẫu nước bằng ICP-MS

Mẫu/ion kim loại	Mẫu HK (ppb)	Mẫu HT (ppb)
Pb ²⁺	4,91	2,78
Cd ²⁺	0,075	0,249

* Xác định hiệu suất thu hồi

Hiệu suất thu hồi được tính như sau:

$$H(\%) = \frac{C_{tc} - C_n}{C_t} \cdot 100\%$$

Trong đó :

C_{tc} : là nồng độ kim loại trong mẫu thêm

C_n : là nồng độ kim loại trong mẫu nước

C_t: là nồng độ kim loại thêm chuẩn

Xác định Pb và Cd bằng phương pháp thêm chuẩn

Để xác định Pb và Cd trong mẫu nước bằng phương pháp thêm chuẩn ta lấy vào các bình định mức 10ml các hóa chất như sau:

Bảng 4. Lượng chất các dung dịch khi chuẩn bị mẫu thêm chuẩn

Kim loại	Mẫu	Lượng thêm (ppm)	V _{Triton X-100 (2%)} (mL)	V _{Đệm photphat} (mL)	V _{Dithizon 1,0.10⁻⁴M} (mL)
Pb	1	0,0	0,2	1,0	0,2
	2	0,2	0,2	1,0	0,2

Kim loại	Mẫu	Lượng thêm (ppm)	V _{Triton X-100} (2%) (mL)	V _{Đệm photphat} (mL)	V _{Dithizon 1,0.10⁻⁴M} (mL)
	3	0,4	0,2	1,0	0,2
	4	0,6	0,2	1,0	0,2
Cd	1	0,0	0,2	1,0	0,2
	2	0,2	0,2	1,0	0,2
	3	0,4	0,2	1,0	0,2
	4	0,6	0,2	1,0	0,2

Sau đó, thêm 5 ml dung dịch mẫu thực (mẫu HK và mẫu HT) vào mỗi bình, định mức bằng nước cất 2 lần đến vạch, điều nhiệt ở 60°C trong thời gian 15

phút, sau đó tiến hành qui trình chiết như mô tả ở mục 2.4.

Kết quả thu được ở bảng sau:

Bảng 5. Kết quả xác định Pb, Cd trong mẫu nước HK và HT

Kim loại	Mẫu	Lượng thêm (ppm)	Tìm thấy (ppm)	H%	Sai số*
Pb	HK	0,0	KPH	-	3,4%
		0,2	0,194±0,029	86,7	
		0,4	0,409±0,084	85,9	
		0,6	0,608±0,067	87,3	
	HT	0,0	KPH	-	2,8%
		0,2	0,195±0,024	87,6	
		0,4	0,408±0,079	88,5	
		0,6	0,596±0,032	85,8	
Cd	HK	0,0	KPH	-	4,1%
		0,2	0,206±0,065	86,5	
		0,4	0,388±0,010	87,9	
		0,6	0,606±0,069	87,8	
	HT	0,0	KPH	-	3,2%
		0,2	0,208±0,075	87,2	
		0,4	0,388±0,011	87,5	
		0,6	0,605±0,065	88,2	

Ghi chú: Sai số* là sai số tương đối so với phương pháp ICP-MS.

Nhận xét: Từ kết quả bảng 4 và bảng 5 chúng tôi nhận thấy việc sử dụng kỹ thuật chiết điểm mù để tách và làm giàu ion Pb²⁺ và Cd²⁺ trong nước đạt hiệu suất thu hồi tương đối cao, hàm lượng

Pb²⁺ và Cd²⁺ xác định bằng phương pháp CPE-FAAS so với ICP-MS không chênh lệch nhiều, sai số nhỏ hơn < 5%.

Do đó sử dụng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật ngọn lửa để xác định hàm lượng các ion kim loại nặng sau khi đã tách, chiết và làm

giàu bằng kỹ thuật chiết điểm mù là phù hợp, ứng dụng vào phân tích hàm lượng một số kim loại nặng trong mẫu nước thực tế.

4. KẾT LUẬN

+ Đã khảo sát và tìm các điều kiện tối ưu để xác định Pb^{2+} và Cd^{2+} bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật ngọn lửa (F-AAS).

+ Khảo sát được các điều kiện tách và làm giàu bằng kỹ thuật chiết điểm mù.

+ Đã ứng dụng được phương pháp CPE - FAAS để xác định hàm lượng Pb và Cd trong mẫu nước Hồ Hoàn Kiếm và Hồ Tây. Hiệu suất thu hồi lượng thêm chuẩn tương đối cao ($\approx 90\%$) và sai số so với phương pháp ICP-MS trong khoảng dưới 5%.

+ Với những kết quả ban đầu thu được đã mở ra hướng nghiên cứu mới và phạm vi ứng dụng của các phương pháp chiết hiện đại. Đồng thời, góp phần phát triển và hoàn thiện kỹ thuật CPE trong thời gian sắp tới.

determination of trace amounts of copper (II) ions in water samples”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 334, p. 167–170.

[2]. S.A. Kulichenko, V.O. Doroschuk, S.O. Lelyushok (2003), “*The cloud point extraction of copper(II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase*”, *Talanta*, 59, p. 767-773.

[3]. Tomoharu Minami, Kousuke Atsumi and Joichi UEDA(2003), “*Determination of cobalt of nickel by Graphite-Furnace atomic absorption spectrometry after coprecipitation with Scandium hydroxide*”, *Analytical Science*, 19, p. 313-315.

[4]. Hirotoishi Sato and Joichi Ueda (2001), “*Coprecipitation of trace metal ions in water with Bismuth(III), peithyldithiocarbamate for an Electrothermal atomic adsorption spectrometric determination*”, *Analytical sciences*, 17, p. 461-463.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. S.A.M. Fathi, M.R. Yafthian (2009), “*Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry*