

PHÂN TÍCH DẠNG Cr (VI) TRONG ĐẤT VÀ TRẦM TÍCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP THỤ NGUYÊN TỬ

Đến tòa soạn 24 - 1 - 2007

Lê Lan Anh, Nguyễn Bích Diệp, Vũ Đức Lợi, Trần Văn Huy, Trịnh Thu Hà và CCS
Viện Hóa học – Viện KH&CN Việt Nam

SUMMARY

SPECIATION OF Cr (VI) IN SOIL AND SEDIMENT USING ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

The possibility of extraction of Cr (VI) from soil and sediment with Na₂CO₃ has been studied using electrothermal atomic absorption spectrometry. According to calculations, the amount of leached Cr(VI) is proportional to the partial pressure of CO₂ in the soil. Experimental results show that after the treatment of soil and sediment samples with Na₂CO₃, the concentration of extracted Cr(VI) compounds increases more than 2.5 fold in comparison with that of a simple water fraction. The efficiency of extraction is approximate 85%. A limit of detection (3s) of 0.075 µg.g⁻¹ was estimated for Cr (VI) in soil samples.

Keywords: Atomic Absorption Spectrometry, Sodium carbonate, Chromium,

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nghiên cứu phân tích dạng Cr (III) và Cr (VI) trong đất, trầm tích và các mẫu môi trường khác được các nhà khoa học quan tâm chính là do độc tính của chúng đối với sinh vật trong nước, trên cạn và kể cả con người, tùy thuộc hoàn toàn vào trạng thái oxy hoá của chúng. Trong khi ở trạng thái Cr(III), Crom được coi là nguyên tố vi lượng cần thiết cho sự tăng trưởng thì Cr(VI) lại được biết tới như một tác nhân có khả năng gây ung thư. Mặt khác, Cr(VI) tương đối linh động trong cột (hệ) đất - nước, còn Cr (III) có khuynh hướng tạo thành kết tủa trơ. Mặt khác, cho đến nay, phần lớn các công bố về phân tích dạng Crom trong mẫu môi trường thường liên quan đến môi trường nước như nước tự nhiên, nước thải [2], còn những nghiên cứu về phân tích dạng trong mẫu rắn thì chưa nhiều, chưa có quy trình tiêu chuẩn xác định Cr (VI) trong đất. Một số

tác giả tạm ước định là lượng Cr (VI) trong đất chiếm khoảng 10% hàm lượng Crom tổng. Tuy nhiên, giả định này chưa khoa học vì dạng của Crom trong đất không ổn định mà phụ thuộc vào trạng thái ô xy hóa và các điều kiện tự nhiên khác của đất [1,2,3,4].

Nghiên cứu phân tích dạng Cr(VI) trong đất và trầm tích vì vậy mà vừa quan trọng vừa cần thiết.

II. THỰC NGHIỆM

1. Thiết bị

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Perkin-Elmer model AAS-3300,

Máy UV-VIS, CINTRA 40 -USA

Microwave phá mẫu: MW 410 (750 W, 2450 MHz, AURORA, CANADA)

MILLI-Q, Elga-USA; pH meter 691 (Metrohm) ;

Máy lắc, số hiệu 4626 ICE, Lab-line Ytali

2. Hoá chất

Dung dịch chuẩn Cr (III) và Cr (VI) 1g/l ; Na₂CO₃

Giấy lọc Whatman 0,45 µm

Al₂(SO₄)₃, Diphenylcacbazit

Các loại axit HCl, HNO₃, H₃PO₄, HF Merck

Các mẫu chuẩn trầm tích biển: MESS-2, MESS-3, PACS-2

3. Mẫu và các phương pháp nghiên cứu [5,6]

3.1. Mẫu và chuẩn bị mẫu

Mẫu trầm tích mặt lấy từ sông Đáy (tại Cầu Độ, Cầu Quê) và sông Nhuệ (tại Khe Tang) [5], mẫu đất từ các ao hồ Hà Nội được phơi khô, nghiền mịn qua rây 0,25 mm.

3.2. Xác định Cr (VI) sử dụng H₂O làm dung môi chiết

Cân chính xác 1,00g mẫu, chuyển mẫu vào bình nón. Thêm 50 ml nước cất đã loại ion, lắc trên máy lắc 2h. Lọc lấy dịch lọc và cô cạn trên bếp cách cát. Định mức đến 5 ml. Hàm lượng Cr (VI) trong dung dịch được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử nhiệt điện (ET – AAS)

3.3. Xác định tổng Cr (VI) sử dụng Na₂CO₃ làm dung môi chiết [6,8].

Cân chính xác 1,00g mẫu, chuyển mẫu vào bình nón. Thêm 50 ml dung dịch Na₂CO₃ 0,1M. Sau đó, đun nhẹ trên bếp cách cát trong 30 phút, nhiệt độ 90 - 95°C. Lọc mẫu qua giấy lọc Whatman, cặn còn lại trên giấy lọc được rửa vài lần với dung dịch Na₂CO₃ 0,1M. Dịch lọc được cô cạn trên bếp cách cát và định mức đến 5ml. Xác định hàm lượng Cr bằng ET - AAS

Nhiệt độ, thời gian chiết và nồng độ dung môi Na₂CO₃ đã được nghiên cứu và lựa chọn tối ưu, các kết quả khảo sát được trình bày ở phần sau.

3.4 Xác định tổng Cr (VI) bằng phương pháp trắc quang (đối chứng)

Cân chính xác 10,00g mẫu, chuyển mẫu vào bình nón, thêm 45 ml đệm photphat và 1 ml dung dịch Al₂(SO₄)₃ 0,7M (chỉnh pH dịch mẫu đến 8).

Lắc trên máy lắc 30 phút, tốc độ 150 vòng/phút [4]. Lọc qua giấy lọc 0,22 µm. Đo thể tích dịch lọc cuối. Chuyển dịch lọc vào bình định mức 50ml, chỉnh pH = 1 ± 0,3; thêm 1ml dung dịch diphenylcacbazit, lắc đều. Sau 10 phút đo mật độ quang ở bước sóng λ = 540 nm [7].

3.5. Xác định hàm lượng Crom tổng số bằng phương pháp ET-AAS [5,8].

Cân chính xác 0,25 g mẫu, chuyển vào bình Teflon, thêm 5ml HNO₃, 3ml HF và 1 ml HCl. Phá mẫu trong microwave ở điều kiện 120 psi trong 20 phút. Để nguội đến nhiệt độ phòng, lọc mẫu qua giấy lọc Whatman 0,45 µm, rửa kết tủa bằng dung dịch HNO₃ 1%. Định mức đến 25 ml bằng nước cất khử ion. Tổng hàm lượng crom trong mẫu sau xử lý được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử nhiệt điện.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Xác định Cr (III) và Cr (VI) bằng phương pháp ET – AAS

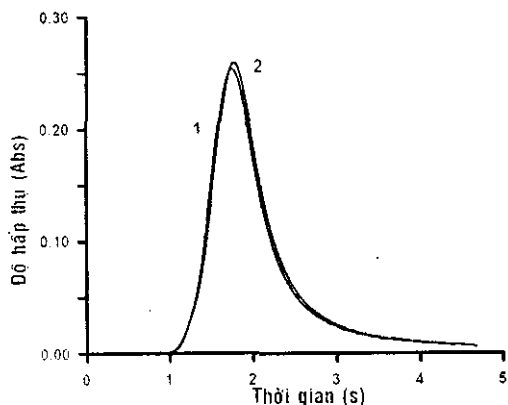
Phân tích xác định hàm lượng Cr bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử nhiệt điện ET – AAS được thực hiện theo chương trình nhiệt độ đặt sẵn trong thiết bị, tại bước sóng λ = 357,9 nm, cường độ dòng đèn catốt rỗng HCl 25 mA với khe đo 0,7 nm.

Tín hiệu hấp thụ của Cr thu được sau khi nguyên tử hoá hai dung dịch chuẩn Cr (III) và Cr (VI) ở cùng một nồng độ được biểu diễn trong hình 1.

Độ chính xác của phương pháp xác định Cr tổng bằng ET-AAS đã được kiểm tra với các mẫu chuẩn Quốc tế, các kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2 : Kết quả xác định Cr tổng số trong mẫu chuẩn Quốc tế [9]

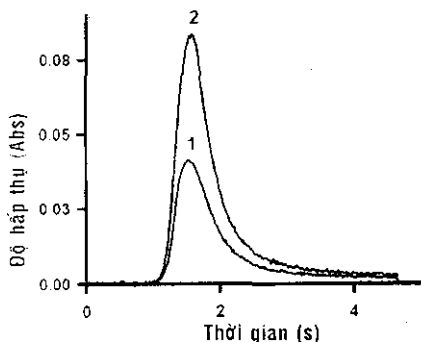
Tên mẫu chuẩn	Giá trị chứng chỉ (mg/kg)	Giá trị tìm thấy (mg/kg)	Sai số (%)
MESS - 2	106 ± 8	112 ± 10	5,70
MESS - 3	105 ± 4	113 ± 10	7,61
PACS - 2	90,7 ± 4,6	98,15 ± 7	8,20



Hình 1. Tín hiệu độ hấp thụ - thời gian của dung dịch chuẩn Cr (III) (1) và Cr (VI) (2) ở cùng một nồng độ

2. Xác định tổng Cr (VI) trong đất sử dụng dịch chiết Na_2CO_3

Kết quả đầu tiên chúng tôi thu được khi chiết Cr(VI) trong mẫu đất ruộng cho thấy tín hiệu hấp thụ của Cr(VI) khi chiết mẫu bằng dung dịch Na_2CO_3 0,1M cao gấp đôi tín hiệu hấp thụ khi chiết mẫu bằng H_2O (hình 2).

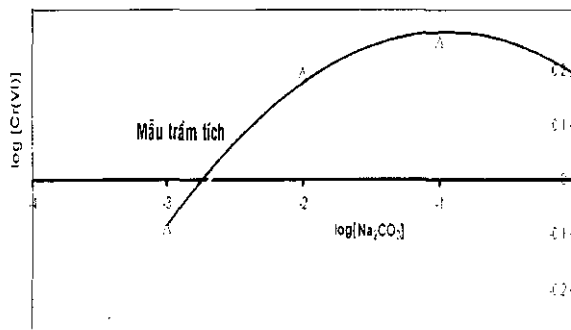


Hình 2 : Tín hiệu hấp thụ - thời gian của Cr (VI) khi chiết mẫu bằng H_2O (1) và bằng Na_2CO_3 0,1M (2)

Khảo sát các điều kiện chiết, ta nhận thấy nồng độ của dung dịch Na_2CO_3 ảnh hưởng đến hiệu suất chiết Cr(VI). Khi thay đổi nồng độ dịch chiết từ 10^{-3} M đến 1M, hiệu suất chiết Cr (VI) lớn nhất tương ứng với nồng độ Na_2CO_3 0,1M. (Hình 3)

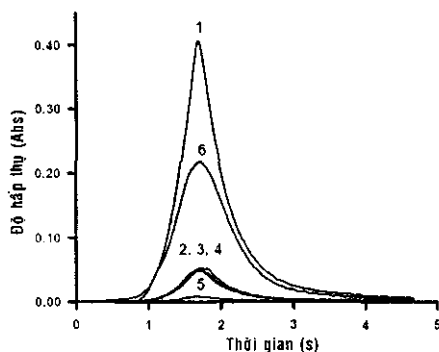
Ngoài ra, nồng độ Cr(VI) chiết được còn tương đối phụ thuộc vào tỷ lệ giữa khối lượng mẫu và thể tích dung dịch Na_2CO_3 . Qua thực nghiệm chúng tôi rút ra rằng để chiết được một lượng tối ưu Cr (VI) ra khỏi mẫu, với thể tích Na_2CO_3 0,1M là 50 ml thì lượng mẫu trong khoảng 0,5 - 1g, nếu lượng mẫu

lớn hơn (1,0 - 2,0g), thì quá trình chiết sẽ không hoàn toàn.



Hình 3. Nồng độ Na_2CO_3 tối ưu để chiết Cr (VI) trong mẫu trầm tích

Khi đun nhẹ ($90 - 95^\circ\text{C}$) trong thời gian 30 phút, chỉ cần chiết mẫu 1 lần với Na_2CO_3 0,1M, khoảng 97% lượng Cr (VI) có trong mẫu được chuyển vào dịch chiết và sự có mặt của Na_2CO_3 không làm ảnh hưởng đến phép xác định Cr bằng ET-AAS (hình 4)



Hình 4. Tín hiệu hấp thụ - thời gian của Cr(VI) (1): sau khi chiết lần thứ nhất với Na_2CO_3 0,1M (2,3,4): sau khi chiết lần thứ 2,3,4 (5) : mẫu trắng Na_2CO_3 (6) : dung dịch chuẩn Cr 40µg.l

3. Kết quả xác định Cr (VI) trong đất

3.1. Hiệu suất chiết Cr(VI)

Để xác định hiệu suất chiết Cr(VI) trong đất và trầm tích chúng tôi đã thêm vào mẫu những lượng Cr(VI) có nồng độ biết trước và chiết lại bằng Na_2CO_3 và $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Dịch Cr(VI) chiết được đo bằng hai phương pháp so màu (UV -Vis) và hấp thụ nguyên tử (ET-AAS). Kết quả được trình bày trong bảng 3.

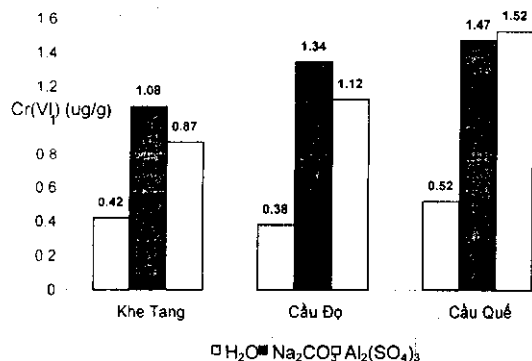
Những kết quả trong bảng 3 cho thấy hiệu suất chiết bằng Na_2CO_3 và xác định bằng AAS ưu việt hơn chiết bằng $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ và xác định bằng trắc quang.

Bảng 3. Hiệu suất chiết Cr(VI) với hai phương pháp xác định ET-AAS và UV-VIS

P. pháp xác định	Dung môi chiết	Cr(VI) trong mẫu ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cr(VI) ($\mu\text{g.g}^{-1}$) sau khi thêm 25 μg Cr chuẩn	Hiệu suất (%)
ET-AAS	Na_2CO_3 0,1M	$4,32 \pm 0,4$	$25,75 \pm 2$	85,7
UV-VIS	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,7M	$3,78 \pm 0,3$	$21,59 \pm 2$	71,2

3.2. Kết quả xác định Cr (VI) trong trầm tích

Sau khi xác định được hiệu suất chiết Cr(VI) chúng tôi tiến hành phân tích hàm lượng dạng Cr(VI) trên mẫu thực tế. Trong bảng 4, trình bày những kết quả xác định Cr(VI) trong các mẫu trầm tích tại 3 địa điểm trên sông Nhuệ và sông Đáy.



Hình 5. Hàm lượng Cr (VI) với các dung môi chiết khác nhau

Bảng 4. Kết quả xác định Cr (VI) trong mẫu đất khi chiết bằng H_2O , Na_2CO_3 0,1M và $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng Cr(VI) ($\mu\text{g.g}^{-1}$) sau khi chiết với		
	H_2O (ET-AAS)	Na_2CO_3 0,1M (ET-AAS)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,7M (UV-VIS)
Khe Tang	0,42	1,08	0,87
Cầu Đọ	0,38	1,34	1,12
Cầu Quế	0,52	1,47	1,52

Những kết quả thu được cho thấy hiệu suất chiết Cr(VI) bằng Na_2CO_3 lớn hơn từ 2,5 đến 3,5 lần so với chiết trong H_2O và phụ thuộc vào bản chất, nguồn gốc của trầm tích (hình 5).

IV. KẾT LUẬN

Những kết quả nghiên cứu cho thấy phân tích dạng Cr(VI) trong đất, trầm tích có thể thực hiện theo quy trình đơn giản: ngâm chiết trong dung dịch Na_2CO_3 0,1 M (thêm NaOH tùy theo từng loại mẫu) và xác định bằng phương pháp quang phổ Hấp thụ nguyên tử. Hiệu suất chiết đạt được $\geq 85\%$. Trong trường hợp phòng thí nghiệm không có thiết bị HTNT, có thể tiến hành chiết trong môi trường $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,7 M đệm photphat pH = 8 và xác định bằng phương pháp trắc quang với thuốc thử 1,5 diphenylcarbazide, kết hợp hệ số hiệu chỉnh khoảng +25%.

Nhìn chung, hàm lượng Cr(VI) trong mẫu đất, trầm tích... phụ thuộc vào điều kiện địa chất, sinh thái, khí hậu.

Công trình này là kết quả của đề tài NCCB do Bộ Khoa học và Công nghệ tài trợ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- J.O Nriagu, E. Nieboer (Eds.), *Chromium in the Natural and Human Environments*, vol. 20. Wiley, New York, (1998)
- M.J. Marques, A. Salvador, A. Morales-Rubio, M. de la Guardia, *Fresenius J. Anal. Chem.* 367, p.601 (2000)
- P. Fodor, L. Fischer, *Fresenius J. Anal. Chem.* 351, p.454 (1995)
- H. Rudel, T. Terytze, *J. Chemosphere* Nr. 39, p. 697 (1999)
- Vũ Đức Lợi, Lê Lan Anh và CS, *Tạp chí Hóa học*, T.41/ĐB, p.143-148 (2003)
- Vu Duc Loi, Le Lan Anh et all – *Journal of Chemistry* T. 43. Vol 5, p. 600 – 605 (2005)
- N. Panichev et all - *Analytica Chimica Acta* 491, p. 81-89 (2003)
- Certified Reference Material of Marine Sediment reference Material for Trace metals and other constituents* MESS-2, MESS-3, PASC-2 National Research Council Canada - CNRC.