

Phân tích đồng thời Sb(III) và Sb(V) sử dụng kỹ thuật chiết pha rắn và phổ hấp thụ nguyên tử - hidrua hóa

Nguyễn Thị Ngọc Anh¹, Tạ Thị Thảo^{2*}

¹Bộ môn 2, Trường Đại học Phòng cháy chữa cháy

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Đến Toà soạn 3-3-2016; Chấp nhận đăng 25-10-2016

Abstract

In this study, solid phase extraction techniques were used to separate the two forms separately Sb(V) and Sb(III) anion exchange resin Lewatit by M500, then quantified by spectrometry forms HG-AAS. Survey conditions of M500 static exchanges with Sb(III), Sb (V) showed that Sb(V) completely ion exchange with M500, Sb(III) capable of ion exchange with effective M500 > 95 % HCl 2 M in acidic, balanced exchange reached after 3.5 hours. When technical application to separate solid phase extraction form Sb(III) and Sb(V) inorganic resin M500 uses dynamic method shows the optimal speed is loaded samples 1.5 ml/min, the concentration ratio Sb(III)/Sb(V) greater than 1000 times will reduce the possibility of separating Sb(V) from Sb(III). Eluent used is 0.1 M hydrochloric acid at a rate of 2 ml / min can be completely elution of Sb(III) retained on the solid phase extraction column with a recovery efficiency of over 80 %. Finally, we have successfully applied above method on the real sample.

Keywords. Antimon, solid phase extraction, lewatit M500.

1. MỞ ĐẦU

Antimon là nguyên tố được Liên minh Châu Âu và cơ quan bảo vệ môi trường của Hoa Kỳ xếp vào danh sách các chất độc hại bị cấm theo công ước Basel. Ở các liều lượng nhỏ, antimon gây ra đau đầu, hoa mắt, trầm cảm. Các liều lượng lớn gây ra buồn nôn và có thể gây tử vong sau vài ngày. Các dạng Sb(III) và Sb(V) vô cơ đều độc hại, nhưng Sb(III) độc hại hơn gấp nhiều lần Sb(V) ở dạng hợp chất vô cơ [4]. Vì vậy, việc định lượng các dạng Sb để đánh giá mức độ nhiễm độc, làm tiền đề cho việc khảo sát nguồn ô nhiễm, từ đó tìm biện pháp thích hợp để loại trừ và hạn chế ô nhiễm lan rộng là vấn đề cấp bách. Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử - hidrua hóa HG-AAS được sử dụng rộng rãi để xác định hàm lượng Sb thông qua khử Sb(III) thành stibin bằng chất khử NaBH_4 , tuy nhiên hiệu suất khử 2 dạng Sb(III) và Sb (V) khác nhau nên phép đo chỉ cho biết tổng hàm lượng của nguyên tố chứ không cho biết hàm lượng cụ thể của các dạng. Do vậy, cần thiết phải tách riêng 2 dạng Sb(III) và Sb(V) trước khi phân tích. Đã có một số công trình nghiên cứu tách dạng Sb, nhưng đòi hỏi phải có trang thiết bị ghép nối hiện đại, phức tạp [1, 2, 5]. Với nhiều ưu điểm nổi bật của kỹ thuật chiết pha rắn so với các kỹ thuật khác là độ chọn lọc, hệ số làm giàu cao, kỹ thuật tiến hành đơn giản, thuận lợi cho việc chuẩn bị

mẫu ở hiện trường, dễ bảo quản trong phòng thí nghiệm, dễ tự động hóa và tương đối rẻ tiền [3]. Điều này cho phép ứng dụng kỹ thuật chiết pha rắn một cách hiệu quả trong phòng thí nghiệm để tách riêng các dạng hóa trị nguyên tố cần xác định trước khi phân tích. Nghiên cứu này ứng dụng kỹ thuật chiết pha rắn sử dụng nhựa Lewatit M500 để tách riêng rẽ hai dạng Sb(V) và Sb(III), sau đó định lượng các dạng bằng phép đo phổ HG-AAS.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ và thiết bị

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) Model AA-6800 ghép nối hệ thống hidrua hóa (HG), của hãng Shimadzu (Nhật Bản).

Bộ dụng cụ chiết pha rắn-cột nhựa chiết pha rắn có đường kính 1 cm, chiều dài 6 cm.

2.2. Hóa chất

Tất cả các hóa chất được sử dụng là hóa chất tinh khiết phân tích.

- Dung dịch chuẩn Sb(III) 1000 ppm của Merck (Đức).

- Dung dịch Sb(V) 1000 ppm được chuẩn bị bằng cách: Cân 0,1329 gam tinh thể Sb_2O_5 cho vào

cốc chịu nhiệt, thêm 20 ml dung dịch HCl đặc, đậy nắp, lắc đều rồi đun trên bếp điện cho đến khi tan hết còn lại dung dịch muối ẩm sền sệt. Để nguội muối ẩm, sau đó chuyển định lượng dung dịch vào bình định mức 100,00 ml, định mức đến vạch bằng HCl 4 M.

- Dung dịch NaBH_4 0,5 % pha trong NaOH 0,2 % được chuẩn bị bằng cách hòa tan NaBH_4 + NaOH P.A Merck trong nước cất 2 lần.

- Nhựa trao đổi anion lewattit M500 (Đức).

2.3. Quy trình phân tích

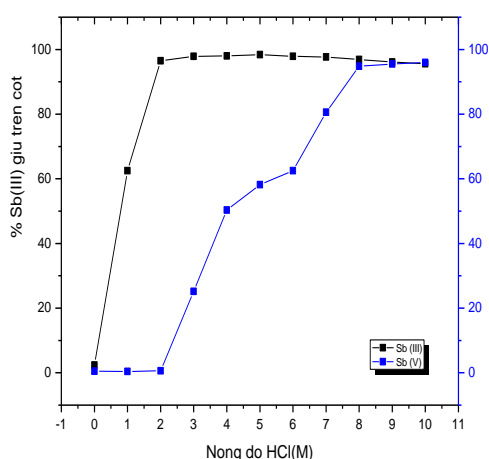
Mẫu chứa Sb(III) và Sb(V) đã được chuẩn bị trong môi trường axit HCl 2 M cho chảy qua cột SPE trong điều kiện cần khảo sát. Khi chảy qua cột, Sb(III) trao đổi ion với M500 nên được giữ lại trên cột. Dung dịch đi qua cột được khử bằng hệ khử L-cystein 1 % để chuyển Sb(V) thành Sb(III), sau đó định lượng Sb(III) trong dung dịch bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật hidrua hóa (HVG-AAS), từ đó xác định được lượng Sb(V) trong mẫu.

Dựa vào hàm lượng Sb tổng và Sb(V) trong mẫu, tính được lượng Sb(III) được giữ lại trên cột.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu khả năng tách dạng Sb(III), Sb(V) của vật liệu lewattit M500 theo phương pháp tĩnh

3.1.1. Ảnh hưởng nồng độ HCl đến khả năng tách Sb(III) và Sb(V) vô cơ



Hình 1: Khả năng tách Sb(III) và Sb(V) trong môi trường HCl

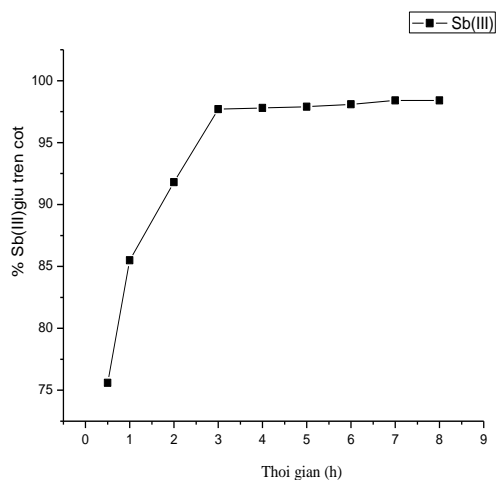
Tiến hành thí nghiệm khảo sát sự phụ thuộc của % Sb được giữ trên vật liệu M500 vào nồng độ HCl.

Dung dịch HCl có nồng độ thay đổi từ 0-10 M.

Kết quả chỉ ra ở hình 1 cho thấy, khi nồng độ axit HCl từ 1-2 M, lượng Sb(III) bị lưu giữ trên vật liệu tăng nhanh, càng tăng nồng độ HCl thì Sb(III) được lưu giữ hoàn toàn trên vật liệu, điều này cũng có thể giải thích môi trường này, ion Sb(III) tồn tại dưới phức SbCl_4^- hoặc SbCl_6^{3-} nên có khả năng trao đổi ion Cl^- trên vật liệu M500. Ở nồng độ axit thấp < 2 M, Sb(V) chưa tạo phức với clorua và đi ra khỏi cột. Nồng độ HCl tăng dần, Sb(V) tồn tại dưới dạng phức SbCl_6^- nên khả năng trao đổi với ion M500 tăng nhanh. Để tách được Sb(III) và Sb(V), các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi tiến hành khảo sát trong môi trường axit HCl nồng độ bằng 2 M.

3.1.2. Khảo sát thời gian đạt cân bằng trao đổi

Lấy 2 g vật liệu M500 vào bình nón dung tích 100 ml chứa 20 ml Sb(III) 10 ppm đã được chuẩn bị trong môi trường HCl 2 M, lắc các bình nón trên máy lắc với tốc độ 100 vòng/phút tại các khoảng thời gian khác nhau từ 0,5 đến 8 giờ. Định lượng ion Sb(III) còn lại trong dung dịch bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật hidrua hóa (HVG-AAS).



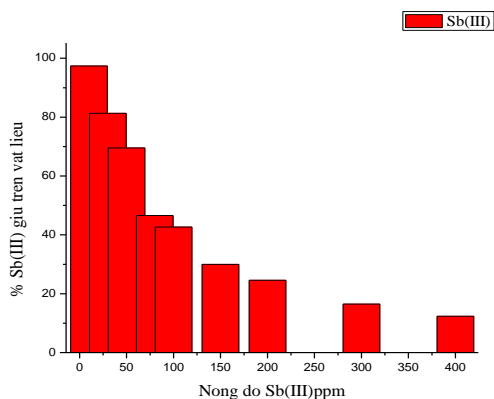
Hình 2: Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng trao đổi ion

3.1.3. Ảnh hưởng nồng độ ion Sb(III) ban đầu đến dung lượng trao đổi ion

Lấy 2 g vật liệu M500 vào bình nón dung tích 100 ml chứa 20 ml Sb(III) với các nồng độ từ 10 ppm đến 300 ppm đã được pha trong dung dịch HCl 2 M. Sau đó lắc trong 3 giờ bằng máy lắc với tốc độ 100 vòng/phút và định lượng ion Sb(III) còn lại trong dung dịch bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật hidrua hóa (HVG-AAS).

Kết quả khảo sát ở hình 3 cho thấy, càng tăng nồng độ của Sb(III) khảo sát thì phần trăm Sb(III)

được giữ trên vật liệu giảm. Ở nồng độ thấp dưới 30 ppm, Sb(III) được giữ lại trên vật liệu đạt hiệu quả cao trên 80 %. Như vậy khả năng trao đổi ion của vật liệu M500 với Sb(III) khá tốt ở hàm lượng Sb(III) đầu vào dưới 30 ppm.

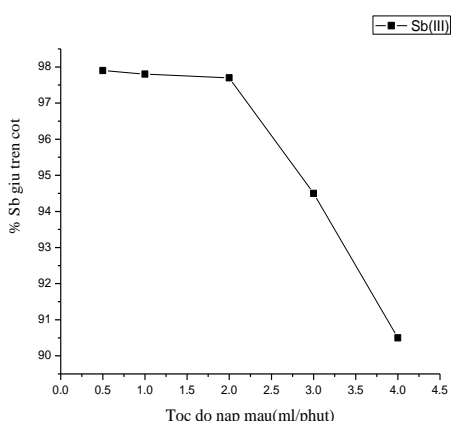


Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ Sb(III) ban đầu đến % Sb(III) giữ trên vật liệu

3.2. Nghiên cứu khả năng tách dạng Sb(III), Sb(V) của vật liệu M500 theo phương pháp động

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng tốc độ nạp mẫu

Tốc độ nạp mẫu lên cột cũng ảnh hưởng đến khả năng lưu trữ chất phân tích trên cột. Nếu tốc độ nạp mẫu quá nhanh thì chất phân tích chưa kịp giữ lên cột. Ngược lại, tốc độ nạp mẫu quá chậm làm tốn thời gian mà kết quả đạt được cũng không tối ưu. Tốc độ nạp mẫu thích hợp sẽ đưa đến lượng chất được giữ trên cột là nhiều nhất. Tiến hành khảo ảnh hưởng của tốc độ nạp mẫu, kết quả được biểu diễn ở hình 4.



Hình 4: Ảnh hưởng tốc độ nạp mẫu đến %Sb(III) giữ trên cột

Từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tốc độ nạp mẫu đến % Sb(III) được giữ trên cột cho thấy tốc độ nạp mẫu càng chậm thì lượng Sb(III) được giữ lại trên

cột là nhiều nhất, càng tăng tốc độ nạp mẫu thì % Sb(III) được giữ lại trên cột giảm. Lượng Sb(III) bị giữ lại trên vật liệu M500 lớn nhất khi tốc độ nạp mẫu là 1,5 ml/phút.

3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ Sb(III) và Sb(V) đến quá trình tách dạng antimon

Lấy 2 g vật liệu M500 vào bình nón dung tích 100 ml chứa 20 ml Sb(III) 10 ppm đã được chuẩn bị trong môi trường HCl 2 M, lắc các bình nón trên máy lắc với tốc độ 100 vòng/phút tại các khoảng thời gian khác nhau từ 0,5 đến 8 giờ. Định lượng ion Sb(III) còn lại trong dung dịch bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật hidrua hóa (HVG-AAS).

Bảng 1: Ảnh hưởng tỉ lệ nồng độ Sb(V)/Sb(III) đến quá trình tách dạng antimon

Tỉ lệ Sb(V)/Sb(III)	Nồng độ Sb(V) (ppb)	Nồng độ Sb(III) (ppb)	%Sb(III) giữ trên cột
1/10	1	20	97,8
1/1	20	20	97,7
10/1	200	20	97,9
100/1	2000	20	97,4
1000/1	20000	20	96,4

Kết quả đưa ra ở bảng 1 cho thấy, trong điều kiện khảo sát Sb(V) không bị trao đổi ion với vật liệu M500, nhưng khi tỉ lệ nồng độ Sb(V)/Sb(III) lớn hơn 1000 lần làm giảm % Sb(III) được giữ trên cột. Điều này có thể giải thích do Sb(V) với hàm lượng lớn trong mẫu sẽ làm cản trở một phần đến quá trình trao đổi ion của Sb(III) với M500, do đó % Sb(III) được giữ trên cột giảm. Như vậy tỉ lệ nồng độ Sb(V)/Sb(III) lớn hơn

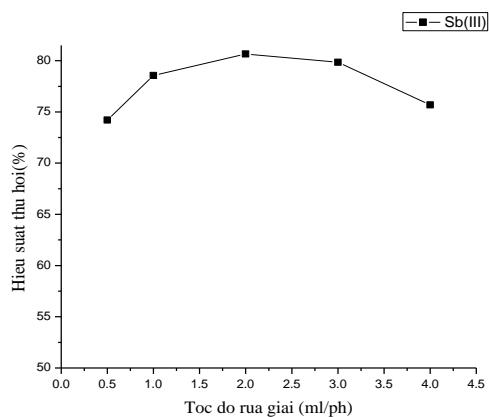
Kết quả khảo sát ở hình 5 cho thấy, tốc độ rửa giải ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất thu hồi. Nếu tốc độ rửa giải quá nhanh thì chất rửa giải chưa kịp trao đổi ion với ion bị giữ trên cột đã ra khỏi cột. Khi sử dụng HCl để rửa giải lượng Sb(III) trên cột, hiệu suất thu hồi thu được đạt ở mức trên 85 %.

3.2.3. Khảo sát quá trình rửa giải Sb(III) khỏi cột SPE M500

Khi trao đổi ion với vật liệu M500 trong môi trường axit HCl 2 M, Sb(III) có thể tồn tại ở dạng $SbCl_4^-$ hoặc $SbCl_6^{3-}$, càng tăng nồng độ của HCl thì Sb(III) vẫn bị giữ bền chặt trên cột, do đó không thể

sử dụng môi trường axit cao để rửa giải Sb(III). Nghiên cứu cho thấy khi dùng axit HCl nồng độ 0,1 M để rửa giải Sb(III) giữ trên cột cho kết quả tốt.

Để đạt được hiệu suất thu hồi lớn nhất, chúng tôi tiến hành khảo sát tốc độ rửa giải của HCl 0,1 M với các tốc độ khác nhau thay đổi từ 0,5-4 ml/phút. Xác định nồng độ Sb(III) trong dung dịch rửa giải bằng phương pháp HG-AAS.



Hình 5: Ảnh hưởng tốc độ rửa giải đến hiệu suất thu hồi Sb(III)

3.3. Khả năng tách Sb(III) và Sb(V) trong mẫu thực tế

Các mẫu nước mặt được chúng tôi thu thập ở nơi có nguồn phát thải Sb là khu vực quanh nhà máy Suphophat Lâm Thao – Phú Thọ (mẫu nước được lấy và bảo quản theo đúng quy trình [6]). Mẫu 1 là mẫu nước lấy tại khu vực nhà máy Suphophat Lâm Thao, mẫu 2 là mẫu nước cách nhà máy 1km. Mẫu nước được điều chỉnh trong môi trường HCl 2M sau đó thực hiện theo đúng quy trình phân tích tại mục 2.3. Kết quả đánh giá khả năng tách dạng antimon trong mẫu nước thực tế được đưa ra ở bảng 2 cho thấy, hàm lượng Sb trong các mẫu khảo sát đều vượt quá hàm lượng cho phép, ở khu vực gần nhà máy nhất thì hàm lượng Sb thu được cao hơn so với các địa điểm ở xa nhà máy. Hàm lượng Sb tổng được xác định bằng phương pháp chiết pha rắn và phổ hấp thụ nguyên tử HG-AAS cho kết quả khá phù hợp với kết quả đo được bằng phương pháp ICP-MS, cho thấy phương pháp phân tích cho kết quả chính xác. Dựa trên kết quả phân tích ta cũng thấy Sb tồn tại trong nước chủ yếu là hai dạng Sb(III) và Sb(V) vô cơ.

Bảng 2: Kết quả phân tích hàm lượng Sb(III), Sb(V) trong mẫu nước

Mẫu phân tích (mẫu nước bề mặt)	Sb(III) ppb	Sb(V) ppb	Sb tổng ppb	Sb tổng ppb (ICP-MS)
Mẫu 1	19,9±0,5	49,8±1,3	69,8±2,4	70,6±2,2
Mẫu 2	8,5±0,3	18,28±0,9	26,8±1,6	28,8±1,9

4. KẾT LUẬN

Đã tiến hành khảo sát các điều kiện tách dạng Sb(III) và Sb(V) bằng phương pháp SPE–HG–AAS sử dụng nhựa trao đổi lewattit M500, kết quả tách dạng Sb thu được đáng tin cậy, tuy nhiên cần có thêm các nghiên cứu tiếp theo nhằm lựa chọn được những vật liệu tách cho hiệu quả cao, giá thành rẻ và tiến hành tách dạng, định lượng Sb trên một số đối tượng khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bellido-Martín, J. L. Gómez-Ariza, P. Smichowsky, D. Sánchez-Rodas. *Specification of antimony in airborne particulate matter using ultrasound probe fast extraction and analysis by HPLC-HG-AFS*, *Analytica Chimica Acta*, **649**, 191-195 (2009).
- Francisco Pena-Pereira & Isela Lavilla & Carlos Bendicho. *Headspace single-drop microextraction*

with in situ stibine generation for the determination of antimony(III) and total antimony by electrothermal-atomic absorption spectrometry, *Microchim. Acta*, **164**, 77-83 (2009).

- R. Miravet, E. Hernández-Nataren, A. Sahuquillo, R. Rubio, J. F. López-Sánchez. *Speciation of antimony in environmental matrices by coupled techniques*, *Trends in Analytical Chemistry*, **29(1)** (2010).
- Sezgin Bakirdere. *Speciation studies in soil, sediment and environmental samples*, CRC Press, 200- 300 (2013).
- Shengping Wen, Xiashi Zhu. *Speciation of antimony(III) and antimony(V) by electrothermal atomic absorption spectrometry after ultrasound-assisted emulsification of solidified floating organic drop microextraction*, *Talanta*, **115**, 814-818 (2013).
- Tiêu chuẩn Nhà nước Việt Nam về môi trường – Chất lượng nước – Lấy mẫu, hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu TCVN 6663-2008; hướng dẫn lấy mẫu nước ngầm TCVN 6000-1995.

Liên hệ: **Tạ Thị Thảo**

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
Số 19, Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội
E-mail: thaott73@gmail.com; Điện thoại: 0977323464.

