

ỨNG DỤNG CHẤT CẢI BIẾN HÓA HỌC ĐỂ XÁC ĐỊNH Pb^{2+} BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ (GF-AAS)

THE APPLICATION OF CHEMICAL MODIFIERS IN THE DETERMINATION OF Pb^{2+} BY ATOMIC ABSORB SPECTROSCOPY (GF-AAS)

ThS. Lương Công Quang Trưởng bộ môn Khoa CN Hóa - TN&MT

Tóm tắt:

Ngày nay, phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử được sử dụng rộng rãi để phân tích thành phần hóa học của mẫu nước. Vì phương pháp này có nhiều ưu điểm: Thiết bị có độ nhạy cao, quy trình xử lý mẫu đơn giản, thời gian phân tích ngắn, độ chính xác cao. Với các máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ngày nay, kết quả phân tích được xử lý trên máy vi tính ghép nối với thiết bị đo nên quy trình phân tích được tự động hóa, vì vậy kết quả nhận được với độ chính xác cao và thời gian phân tích được rút ngắn một cách đáng kể.

Với sự có mặt của chất cải biến hóa học (CBHH) làm giảm đáng kể sự bay hơi của nguyên tố phân tích trong quá trình nhiệt phân và chuyển dịch quá trình nguyên tử hóa nguyên tố phân tích đến nhiệt độ cao hơn (làm chậm quá trình nguyên tử hóa trước khi nhiệt độ trong lò trở thành đẳng nhiệt), gia tăng sự bay hơi của nền trong quá trình tro hóa đến mức có thể và chuyển hóa tất cả các dạng tồn tại của nguyên tố phân tích (các trạng thái ôxy hóa, các hợp chất hữu cơ ...) về một dạng dễ hóa hơi, nhờ vậy quá trình nguyên tử hóa sau đó sẽ diễn ra một cách ổn định và triệt để.

Từ khóa: Chất cải biến hóa học

Abstract:

These days, the atomic absorption spectroscopy method is widely used to analyze the chemical composition of water samples because of its advantages, including high sensitivity, simple sample processing, short-time analysis, and high accuracy. The analysis results of modern atomic absorption spectrophotometers are processed on a computer coupled to the measuring device, so the analysis procedure is automated and time-saving with high accuracy.

Chemical modifiers are used to reduce the evaporation of an analyte during the analysis processing and convert analysed substance atomization to a higher temperature zone (slowing down the atomization rate before the furnace temperature becomes constant). They also increase the evaporation of the matrix materials of the sample as much as possible and convert all forms of the analyte (oxidation forms, organic compounds, etc.) to a vaporized state, helping subsequent atomization take place stably and thoroughly.

Key words: Chemical modifier

1. Giới thiệu

Các chất cải biến hóa học (CBHH) còn gọi là các chất cải biến nền, nhằm loại trừ ảnh hưởng của các nhiễu không thuộc nguồn gốc phổ, thể hiện qua nhiều công trình công bố trong những năm gần đây.

Chất CBHH là những hợp chất được thêm vào mẫu phân tích và mẫu chuẩn nhằm thay đổi đặc tính nhiệt hóa của nguyên tố phân tích và các chất tạo nền để loại trừ và giảm bớt các nhiễu.

Xuất phát từ tính chất đặc thù của các chất CBHH các nhà hóa học đã tìm ra các chất cải biến hỗn hợp mang tính toàn năng trong đó hiệu quả nhất là chất cải biến hỗn hợp $Pd(NO_3)_2$ và $Mg(NO_3)_2$.

Một số hợp chất hữu cơ như: axit ascorbic, axit citric và đường đã trở thành các chất CBHH quen thuộc, nhất là axit ascorbic. Các chất CBHH hữu cơ này có khả năng hình thành các loại khí khử như: H_2 , CH_4 , CO ở nhiệt độ dưới $580\text{ }^{\circ}K$, các dạng cacbon hoạt tính ở trong khoảng nhiệt độ $600 - 1100\text{ }^{\circ}K$ và các dạng cacbon bền nhiệt ở nhiệt độ dưới $2400\text{ }^{\circ}K$. Sự có mặt của lớp cacbon bền nhiệt trên bề mặt graphit có lẽ là nguyên nhân chủ yếu dẫn đến sự xuất hiện chậm trễ các đỉnh nguyên tử hóa của các nguyên tố phân tích do chúng phải khuếch tán qua lớp cacbon.

2. Tác dụng sinh hóa của nguyên tố Pb

Chì là kim loại nặng có độc tính đối với não và có thể gây chết người nếu bị nhiễm độc nặng. Chì có khả năng tích lũy lâu dài trong cơ thể.

Tác dụng sinh hóa chủ yếu của chì gây ảnh hưởng đến sự tổng hợp máu, phá vỡ hồng cầu. Chì kiềm hãm việc sử dụng O₂ và glucoza để sản xuất năng lượng cho quá trình sống. Sự kiềm hãm này có thể nhận thấy khi nồng độ chì trong máu khoảng 0,3 mg/l. Khi nồng độ chì trong máu > 0,8 mg/l có thể gây hiện tượng thiếu máu do thiếu hemoglobin. Nếu hàm lượng chì trong máu 0,5 - 0,8 mg/l sẽ gây rối loạn chức năng thận và phá hủy não.

Từ những vấn đề nêu trên cho thấy, việc xác định chì là quan trọng. Để nâng cao độ đúng của phương pháp phân tích, bài báo này dùng chất CBHH là Pd(NO₃)₂ và axit ascorbic để xác định hàm lượng chì bằng phương pháp GF-AAS.

3. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ

3.1. Hóa chất:

HNO₃ nồng độ 70% P.A, Merck được sử dụng để axit mẫu.

Dung dịch chuẩn Pb (II) 1g/l dưới dạng Pb (NO₃)₂.24H₂O trong HNO₃ 0,5M (Pluka).

Dãy các dung dịch chuẩn Pb (II) với nồng độ 0,03 µg/l, 0,1µg/l, 0,3 µg/l, Được pha từ dung dịch chuẩn Pb (II) 1 g/l, với nước cất siêu sạch.

Dung dịch axit ascorbic 1g/l trong nước được sử dụng làm chất cải biến hóa học (Roana – Hungary).

Nước khử ion (Millipore–Q. Bedford, MA, USA) được sử dụng để pha loãng.

Hỗn hợp Pd (NO₃)₂ - axit ascorbic nồng độ 20 – 200 mg/l được sử dụng làm chất cải biến hóa học cho nguyên tố Pb (II).

Dung dịch Pd (II) 1g/l dưới dạng Pd (NO₃)₂ trong HNO₃ 1M (Fluka).

Dung dịch chuẩn Pb (II) 10⁻⁶ mg/ml pha từ dung dịch chuẩn Pb (II) 1g/l dưới dạng Pb(NO₃)₂.24H₂O trong HNO₃ 0,5M (Pluka).

Khí Argon độ sạch cao được sử dụng như khí bao bọc quanh lò graphit.

Các chất CBHH được pha từ dung dịch gốc Pd(NO₃)₂ 1 g/l và axit ascorbic 1 g/l để được các nồng độ từ 20 ÷ 100 mg/l.

3.2. Thiết bị:

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử cùng các bộ phận A thermo Elemental Model Solaar M6 Dual Zeeman atomic absorption spectrometer với hệ ghép nối thiết bị tự động bơm mẫu vào lò FS 95 Furnace autosampler.

Đèn catốt rỗng HCL Data Coded.

Máy nước cất siêu sạch (Easypurell).

3.3. Dụng cụ:

Cân phân tích (10⁻⁴ g), Scaltec, Germany.

Bình định mức: 1000 ml, 500 ml, 50 ml, 25 ml, 10 ml.

Pipet: 25 ml, 20 ml, 10 ml, 5 ml, 2 ml, 1 ml.

Micropipet: 1000 µl, 500 µl, 200 µl, 100 µl, 50 µl, 1- 25 µl.

Các lọ polyetylen (PE) chứa mẫu và chứa dung dịch chuẩn (125 ml).

Phiếu lọc, giấy lọc và bình tia polyetylen chứa nước cất siêu sạch.

Cốc nhựa 2 ml chứa mẫu đo.

Cốc nhựa 5 ml chứa chất cải biến hóa học và nước cất siêu sạch.

4. Quy trình phân tích Pb²⁺ bằng GF-AAS - chất CBHH

4.1. Tối ưu hóa các thông số của máy

Để tiến hành phân tích Pb²⁺ trong các mẫu nước sinh hoạt của thành phố Tuy Hòa, trước tiên nhập các thông số đo được nêu trong bảng 1 và bảng 2 vào máy GF-AAS.

Bảng 1. Đo GF-AAS sử dụng ống graphit được phủ lớp graphit xử lý nhiệt với đĩa đệm

Thông số	Nguyên tố đo (Pb ²⁺)
λ (nm)	217.0
Độ rộng khe (nm)	0,5
Thời gian đo (s)	3
Kiểu đo	Diện tích
Dòng HCL (mA)	7,5

Bảng 2. Quy trình nhiệt độ của lò graphit

Nguyên tố	Bước	Nhiệt độ (°C)	Tốc độ gia nhiệt (Ramp rate)	Thời gian giữ (s)	Lưu lượng dòng Ar (ml/phút)
Pb(II)	Sấy khô	150	25	25	300
	Tro hóa	1200	10	10	300
	Nguyên tử hóa	1600	0	4	0
	Làm sạch lò	2500	1	3	300

4.2. Quy trình phân tích:

Tùng mẫu đo với các thể tích tương ứng của các chất CBHH Pd(NO₃)₂ 1g/l và axit ascorbic 1 g/l. Các chất CBHH và các chất chuẩn Pb²⁺ được chuyển vào cốc 5 ml trong hệ tiêm mẫu tự động (FS 95 Furnace autosampler) theo thứ tự được nêu trong bảng 3.

Bảng 3. Vị trí của cốc chứa trong hệ tiêm mẫu tự động FS 95 Furnace autosampler

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Chất chuẩn	Pd(NO ₃) ₂	axit ascorbic	H ₂ O	H ₂ O

Trong đó: R₁, R₂, R₃, R₄ và R₅ là vị trí của cốc chứa trong hệ tiêm mẫu tự động.

Các mẫu nước cần đo (tùy thuộc vào số lượng mẫu cần đo) cho vào từng cốc nhựa, mỗi cốc 2 ml chuyển vào hệ tiêm mẫu tự động (FS 95 Furnace autosampler) theo thứ tự mẫu (1 mẫu đến 3 mẫu) và nhập các giá trị cho phù hợp được nêu trong bảng 1 và bảng 2, lượng mẫu đưa vào lò graphit 20 µl. Trước khi đo ta chạy chương trình máy dry – ash – clean – atomise - clean liên tiếp và ghi độ hấp thụ, tích phân và kết quả phân tích.

5. Áp dụng xác định hàm lượng Pb²⁺ trong các mẫu nước sinh hoạt tại P1, P2, P3 thành phố Tuy Hòa:

5.1. Phương pháp lấy mẫu thực tế

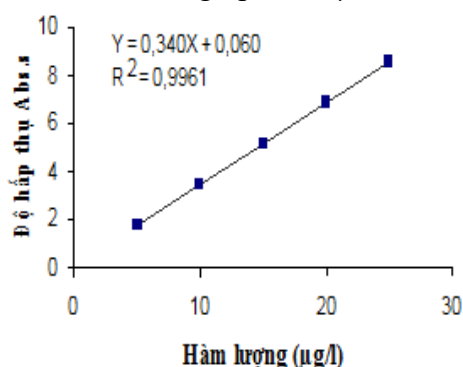
Bình chứa mẫu tốt nhất là các loại bình thủy tinh trung tính, bình polietylen. Tất cả các loại bình phải được rửa sạch bằng axit HNO₃ 30%, sau đó tráng rửa lại bằng nước cất và hong khô. Khi lấy mẫu ở các vòi nước máy thì xả vòi nước khoảng 5 phút, sau đó tráng rửa bình bằng nước máy 3 lần, cuối cùng chứa mẫu vào bình và axit hóa mẫu đến pH < 2 bằng axit nitric đặc và ghi rõ vị trí, ngày, tháng, năm lấy mẫu. Vị trí lấy mẫu thực tế tại các phường 1, 2 và 3 thành phố Tuy Hòa được thể hiện trong bản đồ sau:



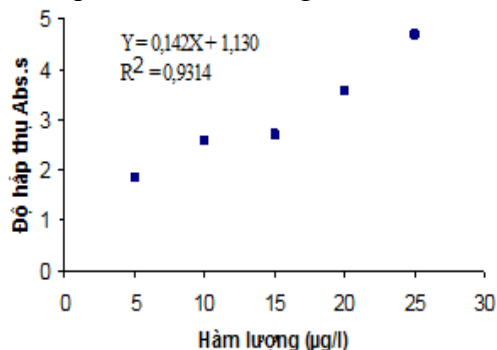
- Ghi chú:**
- Vị trí lấy mẫu
 - ★ Mẫu giếng đào
 - Mẫu giếng khoan
 - M Ký hiệu mẫu
 - a Độ sâu lấy mẫu

5.2. Đánh giá các chất CBHH dùng phương pháp phân tích hấp thụ nguyên tử:

Sử dụng chất CBHH và không sử dụng chất CBHH. Chúng tôi pha nồng độ chuẩn Pb^{2+} 1,0 $\mu g/l$, 2,0 $\mu g/l$, 3,0 $\mu g/l$, 4,0 $\mu g/l$ và 5,0 $\mu g/l$. Nhập các thông số của bảng 1 và bảng 2 vào máy, lượng mẫu đưa vào lò graphit 20 μl , rồi tiến hành đo. Kết quả được nêu trong hình 1 và hình 2.



Hình 1. Sự phụ thuộc của tín hiệu hấp thụ nguyên tử vào hàm lượng Pb^{2+} khi có mặt chất CBHH là $Pd(NO_3)_2$ -ascorbic



Hình 2. Sự phụ thuộc của tín hiệu hấp thụ nguyên tử vào hàm lượng Pb^{2+} khi không có chất CBHH

Từ hình 1 nhận thấy, có sự phụ thuộc tuyến tính của độ hấp thụ vào hàm lượng của nguyên tố Pb^{2+} . Điều này chứng tỏ quá trình nguyên tử hóa là ổn định.

Từ hình 2 nhận thấy, quá trình nguyên tử hóa của nguyên tố Pb^{2+} diễn ra không ổn định và không theo qui luật khi không có mặt của chất CBHH.

Khi phân tích Pb^{2+} có sử dụng chất CBHH thì tốt hơn không sử dụng chất CBHH vì: việc sử dụng các chất CBHH để phân tích các nguyên tố dễ mất do bay hơi bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử lò graphit đã cho phép giai đoạn tro hóa mẫu ở nhiệt độ cao hơn đáng kể so với khi không sử dụng chất cải biến hóa học mà không gây ra sự mất nguyên tố phân tích đồng thời loại được các yếu tố nhiễu nền.

5.3. Khảo sát độ chính xác của phương pháp:

Cách tiến hành: Chuẩn bị dãy các dung dịch chuẩn có nồng độ từ 0.05 $\mu g/l$, 0.08 $\mu g/l$, 0.10 $\mu g/l$, 0.20 $\mu g/l$, 0.50 $\mu g/l$, lượng mẫu đưa vào lò graphit 20 μl , rồi tiến hành đo nhiều lần cho đến khi nào giá trị trung bình sau ba lần đo có sai số nhỏ nhất.

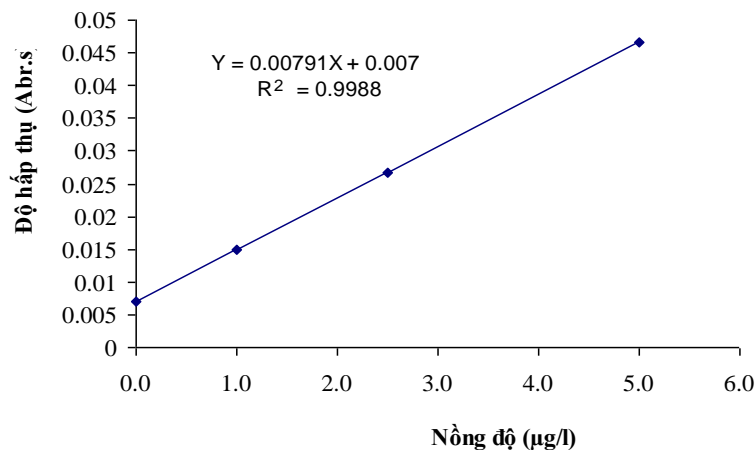
Bảng 4. Kết quả khảo sát độ chính xác của phép đo GF - AAS đối với Pb(II)

Nồng độ dung dịch chuẩn ($\mu g/l$)	Nồng độ đo được ($\mu g/l$)			Giá trị trung bình \pm SD ($\mu g/l$)	Sai số (%)
	Lần 1	Lần 2	Lần 3		
0.05	0.072	0.114	0.015	0.067 ± 0.050	74.63
0.08	0.107	0.084	0.074	0.088 ± 0.017	19.32
0.10	0.112	0.104	0.097	0.104 ± 0.01	7.69
0.20	0.204	0.209	0.189	0.201 ± 0.01	4.98
0.50	0.502	0.512	0.479	0.498 ± 0.02	3.41

Thông qua bảng 4, cho thấy hàm lượng của Pb (II) $\geq 0.1 \mu g/l$, thì sai số phép đo khá ổn định nằm trong khoảng 3.41% đến 7.69%.

6. Kết quả phân tích:

Để xác định nồng độ của Pb^{2+} trong các mẫu nước, trước tiên xây dựng đồ thị chuẩn của Pb (II) với nồng độ 1,0 $\mu g/l$, 2,5 $\mu g/l$ và 5,0 $\mu g/l$ theo theo độ hấp thụ (Abs.s). Đồ thị này được thể hiện trong hình 3.



Hình 3. Đồ thị đường chuẩn của Pb^{2+}

Sau đó tiến hành đo các mẫu phân tích. Dựa vào đồ thị đường chuẩn để tính kết quả phân tích. Kết quả phân tích hàm lượng Pb^{2+} và giá trị trung bình (GTTB) được nêu trong bảng 5.

Bảng 5. Kết quả phân tích hàm lượng Pb^{2+} trong các mẫu nước (µg/l)

Vị trí lấy mẫu	Địa chỉ lấy mẫu	Mẫu	Kết quả $\pm 0,01$	GTTB $\pm 0,01$
Phường 1	Số 44 Tân Đà, Phường 1, TP Tuy Hoà, Tỉnh PY	1	35,92	21,80
	Số 15 Lê Trung Kiên, Phường 1, TP Tuy Hoà, Tỉnh Phú Yên	2	15,87	
	22 Lê Thánh Tôn, Phường 1, TP Tuy Hoà, Phú Yên	3	13,62	
Phường 2	Số 153 Lê Lợi, Phường 2, TP Tuy Hoà, Tỉnh Phú Yên	1	9,65	13,13
	Số 192 Lê Thành Phương, Phường 2, TP Tuy Hoà, Tỉnh Phú Yên	2	17,42	
	số 224 Lê Trung Kiên, Phường 2, TP Tuy Hoà, Tỉnh Phú Yên	3	12,31	
Phường 3	Số 99 Lê Lợi, Phường 3, TP Tuy Hoà, Phú Yên	1	12,59	12,31
	20/1 Trần Hưng Đạo, Phường 3, TP Tuy Hoà, Phú Yên	2	14,45	
	95 Nguyễn Công Trứ, Phường 3, TP Tuy Hoà, Phú Yên	3	9,88	

Từ bảng 5 nhận thấy: Hàm lượng trung bình Pb^{2+} trong nguồn nước ngầm tại phường 1, phường 2 và phường 3 là nhỏ hơn tiêu chuẩn vệ sinh nước ăn uống số 1329/2002/BYT/QĐ ngày 18/4/2002. Do đó, có thể kết luận tại các điểm lấy mẫu không có sự ô nhiễm Pb.

7. KẾT LUẬN

Pb là một trong những kim loại được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (GF-AAS) với độ nhạy lớn nhất bằng 0,0002 µg/ml. Đo độ hấp thụ tại bước sóng 217.0 nm. Chương trình nhiệt độ của lò graphit là: sấy khô 150 °C, tro hóa luyện mẫu 1200°C, nguyên tử hoá 1600°C, làm sạch lò 2600°C và các chất cải biến hóa học Pd(NO₃)₂ và ascorbic nồng độ từ 20 – 200 mg/l .

Như vậy, chất CBHH có tác dụng làm giảm đáng kể sự bay hơi của nguyên tố phân tích trong quá trình nhiệt phân và chuyển dịch quá trình nguyên tử hóa nguyên tố phân tích đến nhiệt độ cao hơn (làm chậm quá trình nguyên tử hóa trước khi nhiệt độ trong lò trở thành đẳng nhiệt), gia tăng sự bay hơi của nền mẫu trong quá trình tro hóa đến mức có thể và chuyển hóa tất cả các dạng tồn tại của nguyên tố phân tích (các trạng thái oxy hóa, các hợp chất hữu cơ) về một dạng dễ hóa hơi. Nhờ vậy, quá trình nguyên tử hóa sẽ diễn ra với hiệu suất cao và ổn định.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Huy Bá (2001), Độc học môi trường, NXB Đại học quốc gia TP HCM, trang 255-459.
- [2]. Bộ nông nghiệp và phát triển nông thôn (2002), Danh mục thuốc bảo vệ thực vật được phép, hạn chế và cấm sử dụng ở Việt Nam, NXB nông nghiệp, Hà Nội.
- [3]. Bộ Y Tế (2002), Tiêu chuẩn vệ sinh nước ăn uống, Ban hành kèm theo quyết định của bộ trưởng bộ Y Tế số 1329/2002/BYT/QĐ Ngày 18/4/2002.
- [4]. Nguyễn Tinh Dung (2000), Hoá học phân tích phần III - Các phương pháp định lượng trong hóa học, NXB giáo dục.
- [5]. Lê Đức (2004), Một số phương pháp phân tích môi trường, NXB Đại học Quốc gia, Hà Nội.
- [6]. Bùi Minh Lý (2002), Luận án tiến sĩ nghiên cứu nâng cao độ nhạy và độ chính xác của phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử xác định một số nguyên tố có ý nghĩa đối với phân tích môi trường, Trung tâm khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc Gia, Hà Nội.
- [7]. Diệp Ngọc Sương, Nguyễn Diệu Minh (2000), Các phương pháp phân tích kim loại trong nước và nước thải, Trường ĐHKH Tự nhiên, TP HCM.