

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH CHÌ TRONG ĐẤT Ở THÀNH PHỐ CAO LÃNH, TỈNH ĐỒNG THÁP BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT - TRẮC QUANG

DETERMING LEAD IN SOIL BY EXTRACTION-PHOTOMETRIC IN CAO LANH CITY, DONG THAP PROVINCE

Đặng Kim Tại¹

Tóm tắt – Bài báo xác định hàm lượng chì trong đất bằng phương pháp chiết-trắc quang và sử dụng dung môi không phân cực ($CHCl_3$) để chiết phức chì (II)-dithizone. Các điều kiện tối ưu của quy trình chiết phức chì (II)-dithizone đã được xác định: pH từ 8,5 đến 10,0; bước sóng cực đại của hợp chất phức chì (II)-dithizone là 520 nm ($\lambda_{max} = 520$ nm); độ hấp thụ quang của dung dịch tuân theo định luật Bougher-Lambert-Beer trong khoảng khá rộng từ 0,02-0,1 mg/l.

Từ khóa: chì, chiết-trắc quang, dithizone, độ hấp thụ quang, $CHCl_3$.

Abstract – This paper is to identify lead content in soil by extraction-photometric method and using non-polar solvents ($CHCl_3$) to extract complex of lead (II) -dithizone. The optimal conditions of extraction process of lead(II) dithizonate have been identified: pH is from 8.5 to 10,0; the maximum wavelength of lead(II) dithizonate compound is 520nm ($\lambda_{max} = 520$ nm); absorbance of the solution in compliance with the Bougher-Lambert-Beer law is in wide range from 0.02 to 0.1 mg/l.

Keywords: Lead, extraction-photometric, dithizone, absorbance, $CHCl_3$.

I. GIỚI THIỆU

Chì được xem là một trong những nguyên tố độc hại với môi trường, bởi vì cùng với cadimi, thủy ngân, đồng, kẽm, crôm, chì gây nguy hiểm cao và ảnh hưởng đến cân bằng sinh thái. Hàm lượng chì trong đất liên quan đến thành phần

khoáng chất cũng như nguồn gốc của đá mẹ. Hàm lượng tự nhiên của chì trong đất có cát thường không vượt quá 16 mg/kg và trong đất khoáng 13 đến 60 mg/kg. Do khả năng hòa tan của các khoáng chất chứa chì thấp nên trong môi trường, chì ít biến đổi hơn các nguyên tố khác như kẽm, cadimi. Tuy nhiên, nếu sự nhiễm bẩn nghiêm trọng thì chì dễ dàng được phát hiện trong thực phẩm. Kết quả báo cáo của IUNG trong Pulawy cho thấy, chì trong đất ở Balan thường không vượt quá 20 mg/kg, lượng trung bình của chì trong đất trồng ở Balan là 13,8 mg/kg. Tuy nhiên, sự phát triển của ngành công nghiệp, cơ giới hóa dẫn đến lượng nước thải công nghiệp ngày càng tăng; việc bón vôi và bón phân, thuốc trừ sâu có thể làm tăng nồng độ của chì, cadimi, kẽm, đồng, thủy ngân trong đất. Thực nghiệm cho thấy, trong các cây trồng sử dụng phương pháp an toàn cho môi trường có hàm lượng chì, cadimi, kẽm thấp hơn 60% so với trong các cây trồng sử dụng phương pháp truyền thống. Điều này cho thấy sự có mặt các nguyên tố Pb, Cd, Zn...trong cây phụ thuộc vào mức độ nhiễm bẩn của đất trồng [1], [2], [3].

Để xác định chì có thể dùng phương pháp AAS, phương pháp ICP-MS... Tuy nhiên, các phương pháp trên đòi hỏi phải có các máy móc hiện đại chuyên dụng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành xác định hàm lượng chì trong một số mẫu đất ở Thành phố Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp bằng phương pháp trắc quang (UV-VIS) kết hợp với chiết để tách và làm giàu chì đồng thời loại trừ được các nguyên tố ảnh hưởng để tăng tính chọn lọc và độ nhạy.

¹Khoa Hóa-Sinh-KTNN, Trường ĐH Đồng Tháp

Ngày nhận bài: 29/9/16, Ngày nhận kết quả bình duyệt: 06/01/17, Ngày chấp nhận đăng: 22/02/17

II. THỰC NGHIỆM

A. Thiết bị, hóa chất

- Máy quang phổ kế Thermal Evolution 300, Đức; Cân phân tích có độ chính xác $\pm 10^{-4}$ g, model AB 204 của hãng Mettler Toledo, Thụy sĩ; Bếp điện, bếp cách cát, cối sứ...

- Lò sấy Memmert;

- Phễu chiết (250 ml), các loại bình định mức, bình tam giác, pipet;

- Axit HNO₃ 65%, dung dịch NH₃ 25% (Merck);

- Dung dịch chuẩn Pb²⁺ (1000 mg/l), dithizone (Merck);

- Kali xyanua (KCN), đồng sunfat (CuSO₄), natri citrat (C₆H₅Na₃O₇);

- Clorofom (CHCl₃); HO-NH₂-HCl (Merck);

- Dung dịch chuẩn I ($C_{Dithizone} = 0,05$ mg/ml): 50 mg dithizone định mức bằng clorofom đến 1000 ml.

- Dung dịch chuẩn II ($C_{Dithizone} = 0,01$ mg/ml): 10 mg dithizone định mức bằng clorofom đến 1000 ml.

- Dung dịch NH₃ trong KCN: 20 g KCN và 580 ml dung dịch amoniac 25% định mức bằng nước cất đến 1000 ml.

- Hydroxylamin hydrocloric (20%): 20 g HO-NH₂-HCl định mức bằng nước cất đến 100 ml.

B. Phương pháp nghiên cứu

1) *Lấy mẫu và xử lý mẫu*: Địa điểm lấy mẫu: Mẫu đất được lấy ở 6 địa điểm

+ Đất vườn: lấy mẫu ở Phường 3, Phường 6 và Phường Hòa Thuận, Thành phố Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp (mỗi mảnh vườn lấy ở 15 vị trí khác nhau).

+ Đất ven đường: lấy ở ven đường Ngô Quyền, Trần Thị Nhượng, Phạm Hữu Lầu, TP. Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp (mỗi con đường lấy ở 15 vị trí khác nhau).

Mẫu đất được lấy theo TCVN 5297-1995. Mỗi vị trí dùng xẻng inox đào sâu khoảng 20 cm so với lớp bề mặt (khoảng sâu của rễ cây thuốc). Mỗi vị trí lấy khoảng 1,0 kg đất mỗi loại, cho vào túi nilon sạch có miệng kín (đã rửa sạch và tráng bằng EDTA sau đó hong khô tự nhiên). Mỗi túi lấy khoảng 1,0 kg đất ghi rõ ngày, giờ lấy mẫu, vị trí và số thứ tự của mẫu. Sau khi thu được mẫu tươi, đem về phơi khô tự nhiên trong vòng 2 ngày, nhặt rác trong đất, phân chia làm 4 phần rồi đem nghiền nhỏ bằng cối sứ (khoảng 200 g).

Sau khi nghiền nhỏ, chúng tôi cho đất vào túi nilon sạch có miệng kín bảo quản để dùng làm mẫu phân tích [4].

Cân 1 g mẫu đất đã sấy khô, nghiền mịn cho vào cốc sứ thấm ướt bằng một ít nước cất, thêm vào 10ml HNO₃ đặc, 5ml H₂SO₄ đặc, đậy nắp kín rồi đun trên bếp cách cát trong vòng 2,5 giờ đến khi chỉ còn cặn trắng. Lấy mẫu ra, để nguội, thêm 5ml HF đặc và đun trên bếp cách cát 1,5 giờ nữa cho đến khi có khói trắng của SO₂ bay ra và dung dịch trong suốt. Lấy ra để nguội, lọc bằng giấy lọc định mức thành 25 ml bằng nước cất [4].

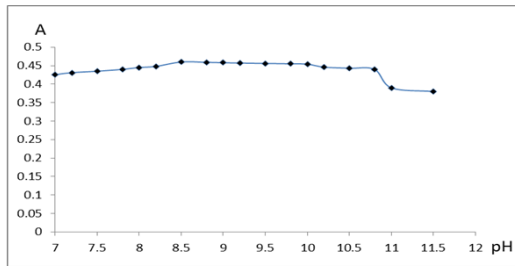
2) *Phương pháp chiết phức Pb(II) với dithizone*: Dithizone trong môi trường kiềm nhẹ (diphenyl thiocacbazone, H₂Dz) tạo với ion chì (II) hợp chất chì (II) dithizone, màu đỏ hồng – Pb(HDz)₂. Hợp chất này tan trong clorofom và các dung môi hữu cơ không phân cực nên chúng dễ dàng bị chiết bởi clorofom và các dung môi không phân cực. Lợi dụng tính chất này ta có thể dùng các dung môi không phân cực để chiết Pb(HDz)₂ khỏi thuốc thử dư. Phương pháp quang phổ để xác định hàm lượng (microgam) chì bao gồm chiết chì trong môi trường kiềm nhẹ bằng clorofom. Các thuốc thử che là xianua hình thành phức bền với Ag, Hg, Cu, Zn, Cd, Ni và Co, do đó ngăn chặn các phản ứng của chúng với dithizone. Nếu citrat hoặc tetrat được cho vào dung dịch trước khi chì phản ứng thì ngăn chặn được kết tủa hydroxit kim loại. Hơn nữa, cần thêm vào hydroxylamin để hạn chế sự oxi hóa của dithizone [1].

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

A. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự chiết phức Pb(II)- Dithizone

Thí nghiệm được tiến hành như sau: dung dịch Pb²⁺ 0,08 mg/ml, thêm 5 ml các dung dịch đệm có pH từ 7 đến 11,5. Cho từ từ 5 ml dung dịch chuẩn I vào cho đến khi dung dịch chuyển sang màu xanh, sau đó tiến hành chiết ta thu được phần dung môi có chứa phức của chì với dithizone. Phần nước còn lại ta thêm vào đó 10 ml dung dịch chuẩn II và tiến hành chiết lần nữa ta thu được phần dung môi có chứa phức của chì (Pb). Đem hai dung môi có chứa phức của chì (Pb) hòa vào nhau và định mức bằng clorofom đến 25 ml sau đó tiến hành đo mật độ quang.

Kết quả biểu diễn sự phụ thuộc mật độ quang vào pH được thể hiện ở Hình 1.

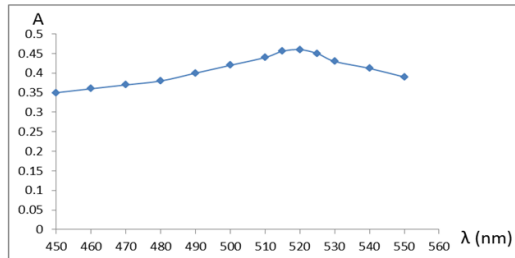


Hình 1: Sự phụ thuộc mật độ quang của dung dịch phức Pb^{2+} -Dithizone vào pH

Kết quả nghiên cứu (Hình 1) cho thấy khi dùng dung môi không phân cực ($CHCl_3$), giá trị pH tốt nhất cho quá trình chiết là pH từ 8,5 đến 10,0. Đây là kết quả thuận lợi cho quá trình chiết dùng dung dịch đệm có pH = 9,0.

B. Phổ hấp thụ của hợp chất $Pb(II)$ - Dithizone

Khi chiết hợp chất $Pb(II)$ - Dithizone bằng dung môi không phân cực clorofom ($CHCl_3$) ở pH = 9 có cực đại hấp thụ ở $\lambda_{max} = 520$ nm (Hình 2).



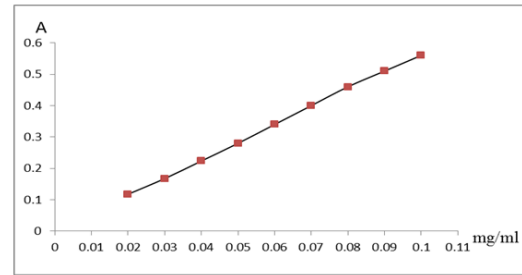
Hình 2: Phổ hấp thụ của phức $Pb(II)$ - Dithizone khi chiết bằng dung môi $CHCl_3$

C. Đường chuẩn xác định chì

Sau khi nghiên cứu tìm các điều kiện tối ưu cho phản ứng giữa $Pb(II)$ và Dithizone, áp dụng quy trình này để xây dựng đường chuẩn biểu diễn mối liên hệ giữa nồng độ chì và mật độ quang (A) (Hình 3). Dãy dung dịch chuẩn có nồng độ Pb^{2+} từ 0,02 mg/l đến 0,1 mg/l.

D. Hiệu suất quá trình chiết

Theo các điều kiện tối ưu đã chọn, chúng tôi tiến hành chiết xác định chì và tính hiệu suất của quá trình chiết, kết quả thu được ở Bảng 1.



Hình 3: Đường chuẩn xác định $Pb(II)$ bằng phương pháp chiết trắc quang

Bảng 1. Hiệu suất của quá trình chiết

| STT | Lượng chì ban đầu (mg) | Lượng chì sau khi chiết (mg) | Hiệu suất chiết (%) |
|-----|------------------------|------------------------------|---------------------|
| 1 | 0,05 | 0,0498 | 99,60 |
| 2 | 0,10 | 0,0941 | 94,10 |
| 3 | 0,15 | 0,1498 | 99,87 |
| 4 | 0,20 | 0,1955 | 97,75 |
| 5 | 0,25 | 0,2485 | 99,40 |
| 6 | 0,30 | 0,2994 | 99,80 |
| 7 | 0,35 | 0,3390 | 96,90 |
| 8 | 0,40 | 0,3925 | 98,13 |
| 9 | 0,45 | 0,4455 | 99,00 |
| 10 | 0,5 | 0,4985 | 99,70 |

Từ kết quả phân tích ở Bảng 1 cho thấy, hiệu suất chiết tương đối cao ($R = 98,43 \pm 1,302$)%. Như vậy có thể áp dụng quy trình chiết trên để xác định hàm lượng chì trong mẫu thực (mẫu đất).

E. Hiệu suất thu hồi của quy trình xử lý mẫu

Để đánh giá hiệu suất thu hồi của quy trình xử lý mẫu đất, tiến hành như sau:

Bảng 2. Hiệu suất thu hồi chì trong quy trình xử lý mẫu đất

| Số TT mẫu | Lượng $Pb(II)$ trong mẫu thực (mg/kg) | Lượng $Pb(II)$ thêm vào (mg/kg) | Lượng $Pb(II)$ trong mẫu thêm (mg/kg) | Hiệu suất thu hồi (%) |
|-----------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| 1 | 10,51 | 1,25 | 11,70 | 95,20 |
| 2 | 10,51 | 2,5 | 12,96 | 98,00 |
| 3 | 10,51 | 3,75 | 14,19 | 98,13 |
| 4 | 10,51 | 5,0 | 15,42 | 98,20 |

Mẫu thực: mẫu đất ở Thành phố Cao Lãnh được xử lý như mục 2.2.1 và xác định chì theo những điều kiện tối ưu đã khảo sát.

Mẫu thêm: mẫu đất ở Thành phố Cao Lãnh, tiến hành thêm 5 ml dung dịch chuẩn Pb^{2+} (nồng độ 0,25 mg/l; 0,5 mg/l; 0,75 mg/l; 1 mg/l) vào mẫu trước khi xử lý mẫu. Sau đó, tiến hành xử lý mẫu như mẫu thực, xác định chì theo những điều kiện tối ưu đã khảo sát. Kết quả tính hiệu suất thu hồi được trình bày ở Bảng 3.

Kết quả tính hiệu suất thu hồi được trình bày ở Bảng 2 cho thấy, hiệu suất thu hồi chì khá cao đạt từ 95,20% đến 98,20%. Do đó, có thể áp dụng quy trình này để xử lý mẫu đất.

F. Xác định hàm lượng chì trong đất

Mẫu đất sau khi được phân hủy hoàn toàn và định mức đến 25 ml bằng nước cất (dung dịch mẫu). Lấy 10 ml dung dịch mẫu cho vào phễu chiết thêm 2 ml dung dịch đệm có pH = 9,0. Cho từ từ 5 ml dung dịch chuẩn I vào phễu chiết cho đến khi dung dịch chuyển sang màu xanh lá cây. Tiến hành chiết và thu phần phức của chì-dithizone. Để giải chiết dung dịch phức chì-dithizone bằng cách thêm vào 25 ml HNO₃ 1% và lắc khoảng 1 phút. 5 ml HO-NH₂-HCl 20%, 5 ml dung dịch NH₃ trong KCN và 10 ml dung dịch chuẩn I được cho vào phần nước chứa các ion đã giải chiết ở trên. Tiến hành chiết để thu dung dịch phức. Phần dung dịch còn lại sau khi chiết được thêm vào 10 ml dung dịch chuẩn II và tiến hành chiết lần hai. Cả hai dung dịch thu được sau khi chiết được cho vào bình định mức 25 ml, định mức đến vạch bằng clorofom. Sau đó, tiến hành đo mật độ quang ở các điều kiện tiêu chuẩn.

Áp dụng quy trình phân tích ở trên vào việc xác định chì trong đất. Kết quả xác định hàm lượng chì trong một số mẫu đất ở Thành phố Cao Lãnh được trình bày ở Bảng 3.

Kết quả phân tích hàm lượng chì ở Bảng 3 cho thấy, hàm lượng chì trong đất vườn (ở Phường 3, Phường 6 và Phường Hòa Thuận của Thành Phố Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp) thì thấp hơn hàm lượng chì trong đất ở ven đường (đường Phạm Hữu Lầu, đường Ngô Quyền và đường Trần Thị Nhung của Thành Phố Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp). Hàm lượng chì trong đất vườn khoảng (11,57 ± 1,02) mg/kg và trong đất ven đường khoảng (19,37 ± 1,16) mg/kg. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng chì ở các khu vực đã khảo sát đều dưới mức cho phép theo Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về giới hạn cho phép của kim loại nặng trong đất [5]. Tuy nhiên, trong các khu vực đã khảo sát thì hàm lượng chì trong đất vườn là thấp hơn trong đất ven đường có thể một phần do tích tụ bởi khí thải của các phương tiện giao thông và phần khác do việc xây dựng hệ thống đường lộ trước đây.

Bảng 3. Kết quả xác định nồng độ chì trong đất bằng phương pháp trắc quang

| Địa điểm lấy mẫu | Pb(II) (mg/Kg) | TCVN (mg/kg) |
|--|----------------|--------------|
| Đất vườn, Phường 6, TP Cao Lãnh | 11,85 ± 1,62 | 70 |
| Đất vườn, Phường Hòa Thuận, TP Cao Lãnh | 10,54 ± 1,87 | |
| Đất vườn, Phường 3, TP Cao Lãnh | 12,33 ± 1,43 | |
| Ven đường Trần Thị Nhung, P.4, TP Cao Lãnh | 19,13 ± 2,01 | 19,37 ± 1,16 |
| Ven đường Ngô Quyền, P.2, TP Cao Lãnh | 18,82 ± 1,78 | |
| Ven đường Phạm Hữu Lầu, P.6, TP Cao Lãnh | 20,16 ± 1,46 | |

IV. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã xây dựng được quy trình phân tích hàm lượng chì bằng phương pháp trắc quang (UV-VIS) kết hợp với chiết để làm giàu chì và đồng thời loại trừ các ion ảnh hưởng (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺) để tăng tính chọn lọc và độ nhạy dựa trên phản ứng tạo hợp chất màu giữa chì và Dithizone và khảo sát được các điều kiện tối ưu cho phản ứng, có thể áp dụng rộng rãi trong nhiều phòng thí nghiệm chưa có các trang thiết bị hiện đại.

Đồng thời, nghiên cứu đã xây dựng quy trình xử lý mẫu đất cho độ thu hồi chì cao và áp dụng quy trình nghiên cứu để phân tích hàm lượng chì trong đất ở một số nơi của Thành phố Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp. Hàm lượng chì trong đất ở các địa điểm khảo sát đều dưới mức cho phép. Tuy nhiên, hàm lượng chì trong đất ở ven đường cao hơn trong đất vườn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Jankiewicz B, Ptaszyński B, Wieczorek M. Spectrophotometric Determination of Lead in the Soil of Allotment Gardens in Łódź. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2001;10(2):123–126.
- [2] Danuta Figurska-Ciura, Karolina Łoźna, Marzena Styczyńska. Cadmium, lead, zinc and copper contents in selected vegetables and fruit from garden allotments of the south-western poland. *Polish journal of food and nutrition sciences*. 2007;57(4(A)):137–143.
- [3] Leszczyńska T. Comparison of contents of selected heavy metals in vegetables originating from shops with ecological foos and from markets of Cracow. *Bromat Chem Toksykol*. 1999;32:191–196.
- [4] Tạ Thị Thảo, Nguyễn Văn Thuận. Ứng dụng phương pháp khối phổ cao tần cảm ứng (ICP-MS) để phân tích đánh giá hàm lượng kim loại nặng trong một số cây thuốc nam và đất trồng cây thuốc. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*. 2010;15(4):223–229.
- [5] 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.