

PHÂN TÍCH CÁC DẠNG TỒN TẠI CỦA CHÌ, CADIMI TRONG ĐẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ PLASMA CẢM ỨNG CAO TẦN (ICP-OES)

ANALYSIS OF EXISTENT FORMS OF LEAD, CADMIUM IN SOIL BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - OPTICAL EMISSION SPECTROMETER METHOD (ICP - OES)

Đào Thu Hà^{1,*}, Tạ Thủy Nguyên²,
Nguyễn Thị Thu Phương¹

TÓM TẮT

Sự tích lũy các kim loại nặng, đặc biệt là chì (Pb), cadimi (Cd) trong đất ảnh hưởng lớn tới sức khỏe con người. Tuy nhiên nếu chỉ phân tích hàm lượng tổng kim loại thì không phản ánh được ảnh hưởng của chúng đến môi trường đất, vì vậy phải phân tích các dạng tồn tại của chúng và xác định hàm lượng cụ thể các dạng tồn tại đó. Bài báo sử dụng phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng cao tần (ICP-OES) để phân tích hàm lượng các dạng tồn tại của Pb, Cd trong đất. Giới hạn phát hiện của phương pháp đối với Cd là: $1,29 \cdot 10^{-3}$ mg/l; với Pb là: $1,42 \cdot 10^{-3}$ mg/l. Giới hạn định lượng của phương pháp đối với Cd: $4,30 \cdot 10^{-3}$ mg/l; với Pb là: $4,74 \cdot 10^{-3}$ mg/l.

Từ khóa: Dạng tồn tại, chì, cadimi, quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng cao tần (ICP-OES).

ABSTRACT

Accumulation of heavy metals, especially lead (Pb), cadmium (Cd) in soil, greatly affects human health. However, if the analysis of total metal content does not reflect their impact on the soil environment, instead we must analyze their existence and determine the specific content of such forms. The article uses the Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer method (ICP-OES) to analyze the content of existing forms of Pb, Cd in the soil. The detection limit for the method for Cd is 1.29×10^{-3} mg/l; with Pb: 1.42×10^{-3} mg/l. Quantitative limit of method for Cd: 4.30×10^{-3} mg/l; with Pb: 4.74×10^{-3} mg/l.

Keywords: *Existent form, lead, cadmium, Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer method (ICP-OES).*

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: dungha.dao@gmail.com

Ngày nhận bài: 15/01/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 28/03/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2018

1. GIỚI THIỆU

Nghiên cứu về ô nhiễm kim loại nặng trong đất nông nghiệp đã được nhiều quốc gia chú trọng, do việc tích lũy các kim loại này trong cây trồng từ đất bị ô nhiễm có thể bị

ảnh hưởng tới sức khỏe con người thông qua chuỗi thức ăn. Những kim loại tìm thấy trong đất trồng trọt thường có nguồn gốc tự nhiên và do tác động của con người là chính. Ví dụ, từ chất thải của sản xuất công nghiệp, bụi khói của xe tham gia giao thông, chất thải rắn xây dựng, phân bón và các thuốc bảo vệ thực vật... [2, 3].

Ô nhiễm kim loại Cd, Pb là đối tượng được các nhà khoa học quan tâm nhiều hơn bởi độc tính, tính bền vững và khả năng tích lũy sinh học của chúng. Tùy thuộc vào thành phần cấu tạo và các điều kiện địa chất, kim loại nặng có thể được phân chia thành các dạng hóa học khác nhau có liên quan với một loạt các pha hữu cơ và vô cơ. Nhiều công bố đã tập trung vào việc nghiên cứu hàm lượng tổng kim loại Pb, Cd trong đất. Tuy nhiên, nó không thể cung cấp đủ thông tin về sự biến đổi, khả năng đáp ứng sinh học và độc tính của kim loại. Độc tính và khả năng đáp ứng sinh học của chúng không chỉ phụ thuộc vào hàm lượng tổng của chúng mà còn phụ thuộc vào các dạng hóa học mà chúng tồn tại gọi là dạng của kim loại [4, 5]... Khi kim loại tồn tại ở dạng trao đổi hoặc cacbonat thì khả năng đáp ứng sinh học tốt hơn so với kim loại được lưu giữ trong cấu trúc tinh thể của trầm tích [4, 5]... Do vậy, việc phân tích hàm lượng tổng các kim loại Cd, Pb chưa đủ để đánh giá mức độ gây ô nhiễm môi trường mà phải phân tích dạng hóa học (trạng thái tồn tại) của các kim loại nặng để thấy các dạng đó có liên quan tới mức độ độc như thế nào.

Nhiều quy trình chiết liên tục đã được ứng dụng để phân tích dạng kim loại trong nhiều loại mẫu đất và đã cung cấp những thông tin hữu ích về nguồn gốc, cách thức tồn tại, khả năng tích lũy sinh học và địa hóa, tiềm năng di động và sự chuyển hóa của kim loại trong đất. Do đó, các quy trình này là một công cụ hữu dụng trong phân tích và đánh giá sự ô nhiễm [7, 8, 9]. Quy trình của Tessier [8] là quy trình được sử dụng phổ biến.

Hiện nay, đã có nhiều công trình nghiên cứu để chiết chọn lọc các dạng liên kết của kim loại trong đất, các quy trình chiết này chủ yếu dựa vào quy trình của Tessier [8] và

đã được cải tiến để tiết kiệm thời gian và phù hợp với các đối tượng mẫu khác nhau. Theo quy trình này, kim loại trong đất được chia thành 5 dạng chính: dạng trao đổi (F_1), dạng liên kết với cacbonat (F_2), dạng liên kết trong cấu trúc oxit sắt-mangan (F_3), dạng liên kết với hợp chất hữu cơ (F_4) và dạng cặn dư (F_5). Trong nghiên cứu này, chúng tôi áp dụng quy trình chiết liên tục bao gồm 5 bước để xác định các dạng liên kết của kim loại trong đất.

Ở nước ta cũng đã có một số công trình bước đầu phân tích dạng tồn tại của các kim loại trong các môi trường bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử, phương pháp phân tích điện hóa [1, 9]. Xét về độ nhạy, độ ổn định, độ chọn lọc, độ chính xác, có khả năng định lượng đồng thời được nhiều nguyên tố, vùng tuyến tính định lượng rộng, tốc độ phân tích nhanh, rất ít ảnh hưởng bởi nền thì phương pháp ICP-OES được đánh giá cao hơn cả. Chính vì vậy, trong bài báo này để phân tích dạng tồn tại kim loại Cd và Pb trong đất chúng tôi lựa chọn phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng cao tần.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và dụng cụ

Hệ thống máy quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng cao tần ICP-OES (Thermo 6000, Anh).

Phá mẫu và chiết tách các dạng tồn tại của các kim loại được thực hiện bằng kỹ thuật chiết lỏng - rắn với các thiết bị: máy lắc điều nhiệt MaxQ400 (Đức); máy lắc tròn, model 3005, GFL (Đức); máy đo pH Lab 850 Schott (Đức).

Các loại dụng cụ thủy tinh đều được ngâm rửa bằng HNO_3 , sau đó rửa sạch bằng nước cất trước khi sử dụng.

2.2. Hóa chất

Các loại hóa chất được sử dụng (CH_3COONH_4 ; $NH_2OH.HCl$; CH_3COOH ; CH_3COONa ; HNO_3 ; HCl) đều là hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck. Các loại dung dịch chuẩn được chuẩn bị và pha hàng ngày từ dung dịch chuẩn gốc 1000mg/l của Merck - Đức.

2.3. Địa điểm nghiên cứu

Mẫu đất được lấy ở 4 vị trí khác nhau trên mảnh ruộng đang trồng rau thuộc địa phận phường Cổ Nhuế, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội. Mỗi vị trí lấy 2 mẫu ở 2 tầng có độ sâu khác nhau, ở tầng mặt độ sâu từ 5-10cm (M-01, M-03, M-05, M-07), tầng sâu độ sâu 30cm (M-02, M-04, M-06, M-08).

2.4. Lấy mẫu, xử lý mẫu và phân tích mẫu

2.4.1. Lấy mẫu và xử lý mẫu

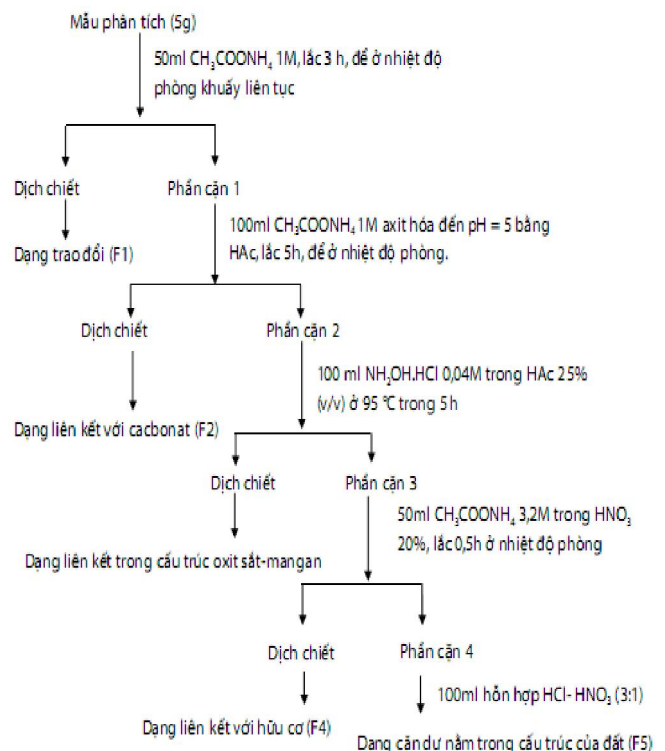
Sử dụng dụng cụ lấy mẫu chuyên dụng lấy đại diện cho toàn bộ điểm lấy mẫu. Mẫu được lấy khoảng 500g cho vào túi PE. Mẫu được bảo quản trong khi chuyển về phòng thí nghiệm và làm khô tự nhiên đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ phòng. Sau khi làm khô, mẫu được nghiền thô và rây qua rây lỗ 2mm để loại bỏ đá, sạn, rễ cây,... Sau đó mẫu được nghiền mịn đến cỡ hạt nhỏ hơn 0,16mm và chia nhỏ theo phương pháp 1/4 hình nón đến khối lượng cần thiết để thu được mẫu đại diện cho phân tích.

2.4.2. Phân tích hàm lượng các dạng kim loại

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng quy trình chiết liên tục của Tessier đã cải tiến để phân tích dạng kim loại Cd, Pb trong mẫu đất trồng rau khu vực Cổ Nhuế.

Để xác định hàm lượng tổng Pb và Cd trong đất bằng cách: cân 0,5g mẫu cho vào cốc thủy tinh 100ml, cho thêm 20ml hỗn hợp cường thủy, rồi tiến hành phá mẫu giống như dạng cặn dư.

Quy trình chiết liên tục được lặp lại ba lần. Để xác định hàm lượng tổng số và hàm lượng các dạng của các kim loại Cd, Pb, dùng phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử ICP-OES.



Hình 1. Sơ đồ chiết phân dạng kim loại nặng của Tessier sau khi đã cải tiến

2.5. Điều kiện phân tích trên ICP-OES

Các kim loại sau đó được phân tích trên thiết bị IPC-OES với các điều kiện phân tích trong bảng 1.

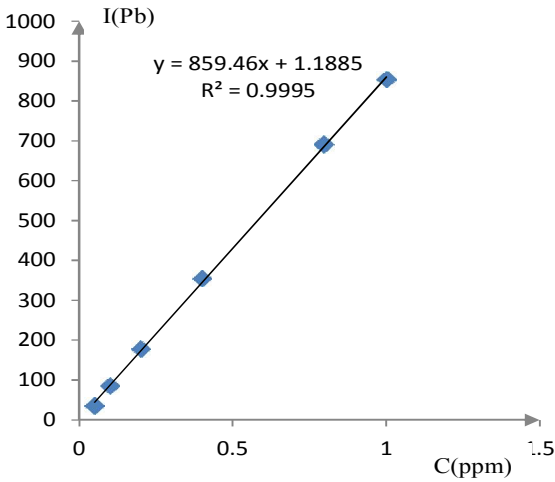
Bảng 1. Điều kiện phân tích trên thiết bị ICP-OES

1	Công suất RF (w)	1150	7	Khí cấp tạo Plasma	Argon
2	Chế độ đo	Xuyên tâm	8	Nhiệt độ Plasma	8.000 - 10.000K
3	Khí Nebulizer (L/phút)	0,7	9	Số lần đo lặp (lần)	3
4	Khí mang (L/phút)	0,4	10	Cách lấy tín hiệu	Axial
5	Tốc độ bơm mẫu (mL/phút)	1,3	11	Bước sóng tối ưu Pb (nm)	220,353
6	Detector	CID	12	Bước sóng tối ưu Cd (nm)	228,802

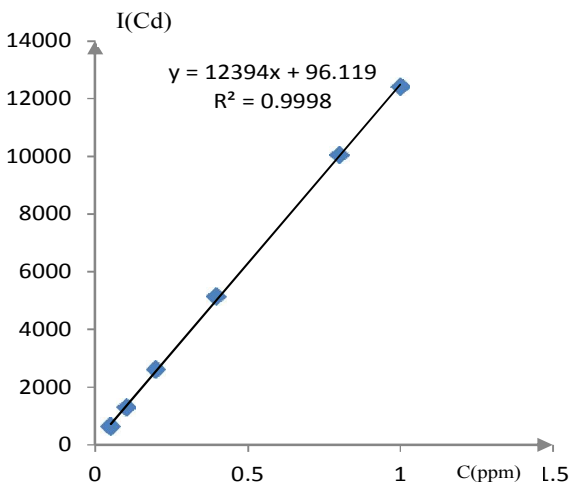
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đường chuẩn

Các dung dịch chuẩn để dựng đường chuẩn được pha loãng bằng HNO₃ 1% từ dung dịch chuẩn Cd, Pb làm việc có nồng độ 10mg/l (dung dịch sử dụng trong ngày). Khoảng nồng độ của các Cd, Pb trong đường chuẩn xây dựng từ 0,05mg/l đến 1mg/l.



Hình 2. Đường chuẩn của Pb



Hình 3. Đường chuẩn của Cd

Kết quả thu được đường chuẩn của Pb là $y = 859,46x + 1,1885$; $R^2 = 0,999$; đường chuẩn của Cd là $y = 12394x + 96,119$; $R^2 = 0,999$.

3.2. Đánh giá phương pháp

3.2.1. Giới hạn phát hiện và định lượng

Tiến hành đo lặp lại 7 mẫu dung dịch chuẩn Cd ở nồng độ 0,01mg/l và Pb ở nồng độ 0,01mg/l. Từ kết quả đo ta tính được LOD, LOQ.

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp tương ứng:

Cd là: $1,29 \cdot 10^{-3}$ (mg/l) và $4,30 \cdot 10^{-3}$ (mg/l)

Pb là: $1,42 \cdot 10^{-3}$ (mg/l) và $4,74 \cdot 10^{-3}$ (mg/l).

3.2.2. Hiệu suất thu hồi

Hiệu suất thu hồi của phương pháp được đánh giá bằng phương pháp thêm chuẩn: thêm 2,5ml dung dịch chuẩn Cd 0,005mg/l và dung dịch chuẩn Pb 0,005mg/l vào 0,5g mẫu (một vài nền mẫu đại diện). Tiến hành phá mẫu theo qui trình phân tích hàm lượng tổng Cd, Pb bằng dung dịch cường thủy.

Kết quả cho thấy phương pháp phân tích có độ thu hồi cao từ 93,2% - 97,4% thỏa mãn yêu cầu đánh giá phương pháp phân tích của tổ chức AOAC.

3.3. Phân tích hàm lượng các dạng và tổng kim loại Pb, Cd trong mẫu

Kết quả phân tích hàm lượng các dạng và tổng của Pb, Cd trong mẫu đất được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Hàm lượng các dạng và tổng kim loại chì và cadimi trong đất (mg/kg)

KHM	Các dạng	Pb(mg/kg)	Cd(mg/kg)
M-01	F1	0,232	0,047
	F2	1,752	0,092
	F3	2,692	0,162
	F4	1,032	0,093
	F5	6,506	0,059
	Tổng 5 dạng	12,214	0,453
	Tổng phá cường thủy	11,598	0,411
M-02	F1	0,228	0,034
	F2	1,332	0,060
	F3	2,532	0,181
	F4	1,007	0,084
	F5	6,307	0,047
	Tổng 5 dạng	11,406	0,406
	Tổng phá cường thủy	11,296	0,369
M-03	F1	0,130	0,059
	F2	2,012	0,101
	F3	3,160	0,194
	F4	1,016	0,094
	F5	6,497	0,061
	Tổng 5 dạng	12,815	0,509
	Tổng phá cường thủy	11,952	0,472
M-04	F1	0,126	0,050
	F2	1,902	0,078
	F3	2,711	0,187
	F4	1,015	0,091
	F5	6,127	0,067
	Tổng 5 dạng	11,881	0,473
	Tổng phá cường thủy	11,415	0,425
M-05	F1	0,246	0,059
	F2	1,658	0,071
	F3	2,852	0,187
	F4	1,124	0,092
	F5	7,106	0,064
	Tổng 5 dạng	12,986	0,473
	Tổng phá cường thủy	12,012	0,428

M-06	F1	0,214	0,046
	F2	1,349	0,062
	F3	2,814	0,199
	F4	1,100	0,090
	F5	6,219	0,068
	Tổng 5 dạng	11,696	0,465
	Tổng phá cường thủy	10,981	0,421
M-07	F1	0,249	0,061
	F2	1,951	0,102
	F3	2,812	0,201
	F4	1,084	0,072
	F5	6,902	0,083
	Tổng 5 dạng	12,998	0,519
	Tổng phá cường thủy	12,317	0,486
M-08	F1	0,236	0,059
	F2	1,871	0,090
	F3	2,802	0,171
	F4	1,015	0,092
	F5	6,812	0,087
	Tổng 5 dạng	12,736	0,499
	Tổng phá cường thủy	12,116	0,445

Dựa vào kết quả phân tích, ta thấy tất cả các mẫu đất đều có Pb và Cd, nhưng hàm lượng tổng kim loại Pb và Cd trong các mẫu đều nhỏ hơn giới hạn cho phép QCVN 03-MT:2015/BTNMT (Cd \leq 1,5mg/kg; Pb \leq 70mg/kg).

Về hàm lượng các dạng tồn tại của các kim loại ở các điểm lấy mẫu khác nhau nhận thấy: Sự phân bố các dạng của các kim loại Pb, Cd khá tương đồng tại các điểm: hàm lượng ở dạng trao đổi nhỏ nhất, rồi đến hàm lượng ở dạng liên kết với hữu cơ, dạng liên kết với cacbonat, dạng liên kết trong cấu trúc oxit sắt-mangan và lớn nhất ở dạng cặn dư. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu của các tác giả khác [1, 5, 9],...

Dạng trao đổi là dạng có chiếm thành phần nhỏ nhất trong năm dạng chiết. Trong năm dạng chiết trên thì dạng trao đổi và dạng liên kết với cacbonat là hai dạng có tiềm năng tích lũy sinh học cao hơn cả. Kim loại tồn tại trong hai dạng này dễ được giải phóng vào nước, tích lũy trong các cá thể sống trong nước và đi vào chuỗi thức ăn. Thành phần hai dạng này lớn thì tiềm năng lan truyền ô nhiễm và tích lũy sinh học của mẫu là cao. Tổng hai dạng trao đổi và dạng liên kết với cacbonat trong các mẫu khá cao (>16%). Điều này cho thấy nguy cơ ảnh hưởng của Pb và Cd vào cây trồng lớn do khả năng tích lũy sinh học cao, nhất là Cd.

Dạng có thành phần lớn nhất trong năm dạng là dạng cặn dư (đặc biệt ở Pb). Kim loại tồn tại trong dạng cặn dư liên kết chặt chẽ với vật chất rắn, nằm trong cấu trúc tinh thể của trầm tích nên không thể hòa tan vào nước dưới những điều kiện của môi trường tự nhiên và kim loại phân bố trong dạng này chủ yếu là do các nguồn tự nhiên. Thành phần dạng này lớn thì tiềm năng lan truyền ô nhiễm và tích lũy sinh học của mẫu là thấp. Thành phần dạng cặn dư trong mẫu đất lớp trên lớn hơn trong mẫu đất lớp dưới

đối với cả hai kim loại Pb và Cd cho thấy mẫu đất lớp dưới có tiềm năng tích lũy sinh học thấp hơn mẫu đất lớp trên.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã đánh giá quy trình phân tích để xác định kim loại Pb và Cd trong đất bằng thiết bị ICP-OES. Hiệu suất thu hồi của các nguyên tố kim loại trong mẫu đất từ 93,2% - 97,4%. Hệ số hồi quy tuyến tính 0,999, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp tương ứng: Cd là: $1,29.10^{-3}$ (mg/l) và $4,30.10^{-3}$ (mg/l); Pb là: $1,42.10^{-3}$ (mg/l) và $4,74.10^{-3}$ (mg/l). Đã nghiên cứu và áp dụng quy trình chiết liên tục để xác định 5 dạng tồn tại của các nguyên tố Cd, Pb trong đất trồng rau khu vực Cổ Nhuế. Các kết quả phân tích cho thấy các nguyên tố phân bố chủ yếu ở dạng liên kết bền và sự phân bố của các nguyên tố trên trong đất không có sự khác nhau nhiều giữa các điểm lấy mẫu. Hàm lượng tổng số và hàm lượng các dạng tồn tại của các kim loại Cd, Pb ở lớp phía trên thường lớn hơn so với lớp đất phía dưới. Dạng trao đổi là dạng có thành phần nhỏ nhất trong năm dạng chiết, sau đó là dạng liên kết với cacbonat, dạng liên kết với hữu cơ, dạng liên kết trong cấu trúc oxit sắt-mangan và lớn nhất ở dạng cặn dư. Sự tồn tại của các kim loại ở các dạng không bền trong đất đã cảnh báo nguy cơ ảnh hưởng của Pb và Cd vào cây trồng lớn do khả năng tích lũy sinh học cao, nhất là Cd.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Trần Thị Lệ Chi, 2010. *Phân tích dạng kim loại chì (Pb) và Cadimi (Cd) trong đất và trầm tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử*. Luận văn thạc sỹ hóa học, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- [2]. Heike B. Bradl, 2005. *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*. Elsevier BV, Volume 6.
- [3]. B. J. Alloway and D. C. Ayres, 1993. *Chemical Principles of Environmental Pollution, Toxicity and Risk of Environmental pollutants*. Blackie Academic & Professional, pages 55.
- [4]. Oh-Hyeok Kwon, Kyungbae Jung, 2013. Analysis of chemical forms of heavy metals in contaminated soil by sequential extraction methods. *Journal geosystem engineering*, pages 305-308, Volume 16, 2013 - Issue 4.
- [5]. Hyo-Taek Chon, Joo-Sung Ahn, Myung Chae Jung, 1998. *Seasonal Variations and Chemical Forms of Heavy Metals in Soils and Dusts from the Satellite Cities of Seoul, Korea*. *Environmental Geochemistry and Health*, June 1998, **Volume 20**, Issue 2, **pages 77-86**.
- [6]. Chun-gang Yuan, Jian-bo Shi, Bin He, Jing-fu Liu, Li-na Liang, Gui-bin Jiang, 2004. *Speciation of Heavy Metals in Marine Sediments from the East China Sea by ICP-MS with Sequential Extraction*. *Environment International* 30, pages 769-783.
- [7]. R. Cornelis, H. Crews, J. Caruso and K. Heumann, 2003. *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*. John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-471-49214-0.
- [8]. A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson, 1979. *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. *Analytical Chemistry*, 51, pages 844-850.
- [9]. Vu Duc Loi, Le Lan Anh et al, 2005. *Speciation of heavy metals in sediment of Nhue and Tolich rivers*. *Journal of Chemistry*, 44(5), pages 600-604.