

Tối ưu quy trình chiết trình tự Asen từ trầm tích và ứng dụng trong việc giải thích sự phân bố Asen trong trầm tích vào nước ngầm : Luận văn ThS. Hóa học: 60 44 29 / Nguyễn Thị Thu Trang ; Nghd. : GS.TS. Phạm Hùng Việt

TÓM TẮT LUẬN VĂN

Ô nhiễm asen (As) trong nước ngầm đang là vấn đề thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Ở Bangladesh và Ấn Độ có khoảng 36 triệu người đang đối mặt với nguy cơ về sức khỏe có liên quan đến nhiễm độc As. Khi bị phơi nhiễm As lâu ngày, kể cả với nồng độ thấp, cũng có thể mắc nhiều bệnh như: tổn thương da, ung thư thận, ung thư gan, bàng quang và ung thư phổi ... Ô nhiễm As chủ yếu có nguồn gốc tự nhiên, xuất phát từ trong trầm tích, trong các khoáng có chứa As như khoáng sunphua, khoáng oxit sắt. Dưới tác động của quá trình địa hóa thủy văn, cùng với sự có mặt của một số vi sinh vật, gặp điều kiện thuận lợi, quá trình oxi hóa khử sẽ diễn ra cùng với các khoáng trong đất, và trong các hạt trầm tích vốn có chứa As, khi đó sẽ kéo theo quá trình giải phóng As vào nước ngầm [24]. Một trong những hướng nghiên cứu quan trọng là tìm hiểu sự phân bố của As trong pha trầm tích và sự vận động của nó từ trầm tích ra nước ngầm. Các nhà khoa học thường sử dụng kỹ thuật chiết trình tự và kỹ thuật phổ phân tích pha rắn để nghiên cứu phân bố của kim loại vết trong các pha khoáng của trầm tích.

Kỹ thuật chiết trình tự là phép chiết sử dụng các tác nhân chiết có lực hòa tan tăng dần, mỗi tác nhân chiết có tương tác khác nhau đối với mỗi pha rắn khác nhau trên trầm tích [28]. Kết quả chiết trình tự giúp suy đoán xu hướng phân bố của As trên pha rắn, định lượng các dạng oxi hóa, kiểu liên kết của As trong đất, là công cụ hữu ích đối với các nhà khoa học, các nhà môi trường trong quá trình kiểm soát sự di chuyển của As từ trầm tích vào trong nước ngầm. Tuy nhiên, quy trình chiết thường

không thật cố định, thống nhất mà do từng nhóm nghiên cứu tối ưu và áp dụng cho đối tượng quan tâm.

Bên cạnh đó, phương pháp phổ dùng để phân tích định lượng hoặc bán định lượng các dạng liên kết của As và trạng thái oxi hóa của chúng, nguyên tắc của phương pháp dựa trên sự tương tác của các bức xạ điện từ đối với phân tử. Tuy nhiên, thiết bị sử dụng thường đắt tiền, gặp khó khăn trong quá trình xử lý đối với những mẫu có nền phức tạp.

Chính vì vậy, bản luận văn này thực hiện việc **“Tối ưu quy trình chiết tách tự asen từ trầm tích và ứng dụng trong việc giải thích sự phân bố asen trong trầm tích vào nước ngầm”**

CHƯƠNG I. TỔNG QUAN

1.1. Sự phân bố của As trong môi trường tự nhiên và trong trầm tích

Dưới tác động của các quá trình tự nhiên và nhân sinh khác nhau, As có thể di chuyển từ hợp phần môi trường này sang hợp phần môi trường khác, dẫn đến sự phân bố phức tạp của nó trong tự nhiên.

Trong môi trường tự nhiên, As dạng hữu cơ (chủ yếu là MMA – axit monomety asonic và DMA – axit dimetyl asonic) thường ít hơn so với các dạng vô cơ (asenit và asenat). Hàm lượng As trong cá nước ngọt chủ yếu là As hữu cơ (asenobetain, asenosugar, trimethylasin...), với hàm lượng trung bình là 0,54 $\mu\text{g/g}$. As trong sinh vật biển từ 0,6 – 4,7 $\mu\text{g/g}$ trung bình là 2,7 $\mu\text{g/g}$. Độc tính của As đối với sinh vật dưới nước tăng dần: asen, asenit, asenat, hợp chất asen hữu cơ [1]. Trong môi trường sinh thái, các dạng hợp chất của As hóa trị 3 có độc tính cao hơn các dạng As hóa trị 5. Môi trường khử là điều kiện thuận lợi để các dạng As hóa trị 5 chuyển hóa thành hóa trị 3. Thế oxi hóa khử, pH... là các yếu tố quan trọng gây ra sự tăng hay giảm hàm lượng của các hợp chất của As có trong tự nhiên.

Ở những vùng không ô nhiễm, hàm lượng As trong tầng nước mặt có giá trị nhỏ, thường từ 1 – 8 $\mu\text{g/L}$. Ở khu vực ô nhiễm đặc biệt là ở những vùng có hoạt động của núi lửa, khai mỏ, địa nhiệt, hàm lượng As từ 50 đến vài trăm $\mu\text{g/L}$ thậm chí là vài nghìn $\mu\text{g/L}$, trong khi đó tiêu chuẩn cho phép của WHO về hàm lượng As trong nước sinh hoạt là 10 $\mu\text{g/L}$ và trong nước ngầm là 50 $\mu\text{g/L}$ [23]. Hàm lượng As trong không

khí trên thế giới dao động từ $0,007 - 2,3\text{ng/m}^3$ trung bình $0,5\text{ng/m}^3$, vùng ô nhiễm là $1,5 - 190\text{ng/m}^3$, trung bình là 15ng/m^3 . Ngoài ra, cây trồng cũng chứa một lượng As nhất định, đôi khi rất cao, As trong cây trồng có hàm lượng từ $0,1 - 2,7\mu\text{g/g}$, tại những vùng ô nhiễm lên tới $50 - 200\mu\text{g/g}$ [6].

As xuất hiện trong các lớp đất đá, quặng, lớp vỏ phong hóa, trầm tích bờ rời, nước, không khí, các sinh vật, thực vật với hàm lượng biến đổi khác nhau tùy thuộc vào đặc tính của từng khu vực. As có mặt chủ yếu trong hơn 200 khoáng như: khoáng của asenat, asenit, photphat, sunphit, và các khoáng của oxit. Trong đó $\text{Fe}(\text{SAs})_2$ là một nguồn As quan trọng nhất, As trong các lớp quặng và đất đá dao động từ $1 - 20\mu\text{g/g}$. Một số quặng chứa nhiều As như: pyrite, manhetite...trong các quặng này As tồn tại ở dạng hợp chất với lưu huỳnh rất khó tan trong nước như: asenopyrite (FeAsS), realgar (AsS), opiment (As_2S_3), lượng As trong các loại quặng này lên tới $200\mu\text{g/g}$.

1.2. Một số phương pháp nghiên cứu sự phân bố của As trong trầm tích

1.2.1. Tóm lược về phương pháp chiết chọn lọc, trình tự

Những chất gây ô nhiễm trong đất có thể di chuyển thông qua sự hòa tan của các khoáng hoặc được giữ lại trong đất do quá trình kết tủa với các khoáng silicat, khoáng thứ cấp oxit, cacbonat, hoặc các phức chất liên kết của pha rắn cùng các phối tử hữu cơ, đất sét hay các hydroxit kim loại. Một số quá trình kết tủa, quá trình hòa tan (có thể diễn ra cùng lúc) hoặc theo trình tự trong các điều kiện khác nhau, đó là nguyên nhân gây ra sự tái phân bố chất gây ô nhiễm tới nguồn nước.

Sự thay đổi của môi trường, các điều kiện tự nhiên và đặc tính của đất liên quan tới độ linh động của kim loại liên kết trong các pha rắn trên trầm tích:

- Môi trường axit: làm giảm pH của dung dịch, gây ra việc hòa tan hầu hết các nguyên tố thông qua sự thủy phân cation, trao đổi, và giải phóng một số chất như cacbonat, bicacbonat, điều này dẫn đến trao đổi giữa anion và sự hòa tan của các nguyên tố á kim
- Thay đổi điều kiện oxi hóa khử: trong điều kiện rất oxy hóa, có thể gây ra sự hòa tan của sunphua kim loại và sự phân hủy các chất hữu cơ; trong điều kiện khử

mạnh có thể gây ra sự kết tủa của sunphua kim loại qua sự khử sunphat và sự hòa tan của sắt, mangan hydroxit, đồng thời giải phóng ra các chất gây ô nhiễm

- Tăng nồng độ hòa tan: các kim loại tạo phức với các phối tử hữu cơ
- Tăng nồng độ của các muối vô cơ: một vài ảnh hưởng có thể quan sát thấy như quá trình trao đổi ion, cạnh tranh các phản ứng hấp phụ hoặc sự hình thành hay không hòa tan của phức chất
- Metyl hóa: các dẫn xuất của một số kim loại như arsen, thủy ngân, thiếc hoặc selen có thể chuyển hóa bởi một loạt các vi sinh vật thành các dạng metyl hóa mà sau đó có thể được tích lũy trong các vật chất hữu cơ hoặc thực vật hoặc bay hơi vào trong khí quyển.

Do vậy, để đánh giá những tác động ngắn hạn và lâu dài của các kim loại tới môi trường, cần xem xét tính linh động của chúng trong đất. Độ linh động của kim loại phụ thuộc đặc tính của vùng gây ô nhiễm. Vì thế, nó là cơ sở để áp dụng những bước chiết đơn, chiết song song hoặc chiết trình tự có chọn lọc bằng các tác nhân hóa học.

1.3. Một số cơ chế giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm [23][12]

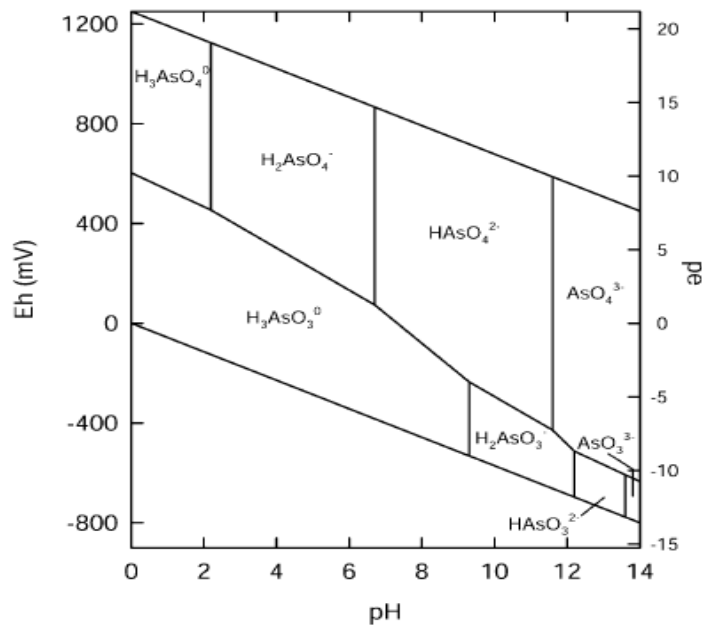
Hàm lượng As trong trầm tích cao không có nghĩa là nồng độ As trong nước ngầm luôn cao. Chỉ khi gặp điều kiện thuận lợi, một lượng As thoát ra từ trầm tích cũng đủ làm cho tầng chứa nước nhiễm As cao. Ở vùng nước ngầm có ô nhiễm As, hàm lượng As trong trầm tích khoảng 1 - 20 μ g/g [23]. Hầu hết các tầng nước có chứa As thì tác nhân quan trọng nhất là quá trình giải hấp và hòa tan As từ các khoáng oxit, đặc biệt là oxit sắt. Dưới đây là một số giả thiết về sự rửa trôi As vào tầng chứa nước.

1.3.1. Giải phóng As do sự khử hòa tan của các oxit sắt [23]

Ở điều kiện khử mạnh, phản ứng khử của Fe (III) và SO_4^{2-} diễn ra, xuất hiện các tác nhân cho sự giải phóng As từ khoáng oxit sắt. Quá trình này diễn ra trên các lưu vực sông rộng có tải lượng phù sa lớn. Lượng cacbon hữu cơ của trầm tích có thể xác định tốc độ điều kiện khử được hình thành. Đất hữu cơ sinh ra ngay lập tức bị phân hủy và sử dụng lượng O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} hòa tan trong tầng ngậm nước và hình thành nên môi trường khử. Tại các lớp trầm tích trẻ có nhiều vật liệu hữu cơ, hoạt động sống của vi sinh vật diễn ra rất mãnh liệt, đặc biệt là các vi sinh vật kỵ khí, các

quá trình chuyển hóa vi sinh tiêu thụ hết oxy hòa tan và xúc tác cho các phản ứng oxy hóa khử khác xảy ra. Kết quả là môi trường trầm tích và nước ngầm thường mang tính khử. Nó được thể hiện ở giá trị thế oxy hóa khử (Eh) thấp, hàm lượng cao của các chất dạng khử như Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , CH_4 , hàm lượng thấp các chất dạng oxy hóa như SO_4^{2-} , NO_3^- , Fe^{3+} .

Ngoài ra, khi xem xét các dạng tồn tại của As trong môi trường người ta thấy rằng As có thể tồn tại ở các dạng hóa trị +3 và +5 với tên gọi là hợp chất asenit và asenat. Dạng tồn tại của As phụ thuộc vào pH và thế oxy hoá khử trong môi trường. Trong môi trường ôxi hóa hoặc pH cao, các dạng hợp chất của As hóa trị +5 sẽ chiếm ưu thế. Ngược lại, trong môi trường khử hoặc pH thấp, dạng hợp chất của As hóa trị +3 (H_3AsO_3) lại chiếm tỉ lệ cao. Các phép đo thực địa cho thấy nước ngầm thường có pH nằm trong khoảng 6 - 8, Eh nhỏ hơn 200mV. Giả sử trong nước ngầm có As thì dạng tồn tại chủ yếu sẽ là H_3AsO_3 và HAsO_4^{2-} . Trong đó dạng hợp chất không điện tích (H_3AsO_3) sẽ linh động hơn dạng có điện tích (HAsO_4^{2-}) (hình 1.2). Như vậy, cơ chế khử cho rằng môi trường khử đã chuyển sắt hóa trị III kết tủa sang sắt hóa trị II hòa tan. Quá trình này làm giải hấp phụ các ion asenat trên bề mặt hydroxit sắt (III) ra môi trường nước, đồng thời asenat cũng bị khử thành asenit không có điện tích, khó bị tái hấp phụ, linh động trong môi trường nước.

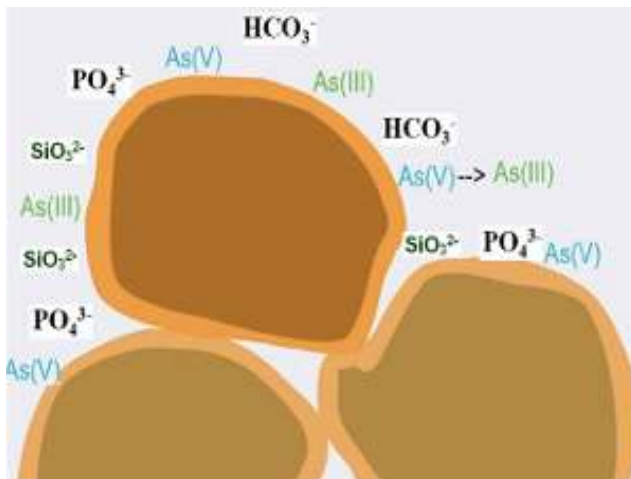


Hình 1.2. Các dạng tồn tại của asen trong nước phụ thuộc vào pH và thế oxi hóa khử [8]

1.3.2. Giải phóng As do quá trình trao đổi cạnh tranh vị trí hấp phụ [24]

Dưới điều kiện hiếu khí và môi trường từ axit tới gần trung tính, As bị hấp phụ mạnh lên các khoáng chất. Khi pH tăng trên 8,5, As giải hấp khỏi bề mặt các oxit, vì thế làm tăng nồng độ As trong nước ngầm.

Trên thực tế, những ion như photphat, bicacbonat, silicat... trong nước sẽ cạnh tranh hấp phụ trên bề mặt HFO (hydrous ferric oxides) và có thể làm giảm lượng As hấp phụ trên bề mặt của nó.



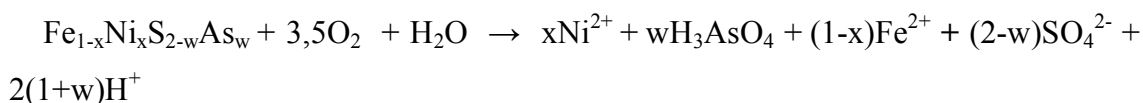
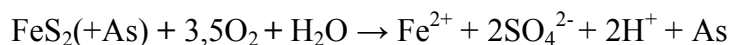
Hình 1.3. Sự cạnh tranh hấp phụ của các anion trên bề mặt khoáng

Quá trình tăng pH gây ra sự giải hấp phụ của nhiều anion chứa oxi khác như: photphat, vanadat, uranyl và molipdat. Photphat đóng một vai trò quan trọng trong quá trình cản trở sự hấp phụ As vì có cấu trúc tương tự asenat nên nó cạnh tranh vị trí hút bám trên bề mặt khoáng chất (hình 1.3). Tại pH = 7, asenat cũng bị hấp phụ nhiều như photphat. Tương tự, HCO₃⁻ thường là anion chính trong nước ngầm và có ảnh hưởng tới sự giải phóng As, đây mạnh quá trình giải phóng As, vấn đề này hiện chưa rõ ràng, vì vậy cần thực hiện các nghiên cứu mở rộng để xác định vai trò của HCO₃⁻ trong quá trình giải hấp phụ As.

Một số cation có các hạt mang điện dương cũng có thể đNý mạnh quá trình hấp phụ của asenat mang điện âm, các cation như canxi, magie, đặc biệt là sắt (II) đóng vai trò quan trọng trong môi trường nước có tính axit hoặc tính khử.

1.3.3. Giải phóng As do quá trình oxi hóa quặng pyrite [23]

Quá trình oxi hóa sunphua đặc biệt là quặng pyrite có thể là một nguồn giải phóng As cao khi các khoáng bị phơi nhiễm trong môi trường có oxi. Điều này xảy ra xung quanh khu vực khai thác mỏ, nước ngầm có tính axit và chứa nhiều SO_4^{2-} , Fe và các kim loại vết khác. Một số phản ứng minh họa cho quá trình oxi hóa hòa tan quặng pyrite giải phóng As:



Ngoài ra sự khử của oxit mangan và sự hòa tan của các khoáng cacbonat (canxi, dolomite, siderite...) cũng là những khoáng phổ biến trong nước ngầm tác động đến quá trình giải phóng As.

Như vậy, để giải thích con đường hình thành As trong nước ngầm các nhà khoa học đã đưa ra nhiều cơ chế: cơ chế khử và cơ chế oxy hóa, cơ chế thế cạnh tranh vị trí hấp phụ.... Tuy nhiên, các cơ chế này vẫn chưa thể hiện sự phù hợp ở tất cả các trường hợp trong thực tiễn. Hiện nay các nhà nghiên cứu vẫn đang tiếp tục tìm hiểu,

hoàn thiện thêm các bằng chứng nhằm đưa ra các giả thuyết đầy đủ hơn, xác thực hơn về cơ chế hình thành As trong nước ngầm.

CHƯƠNG 2. MỤC TIÊU, ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Mục tiêu nghiên cứu của luận văn là:

- Tối ưu quy trình chiết As từ trầm tích
- Ứng dụng trong việc giải thích sự phân bố của As từ trầm tích vào trong nước ngầm.

Nội dung nghiên cứu gồm có:

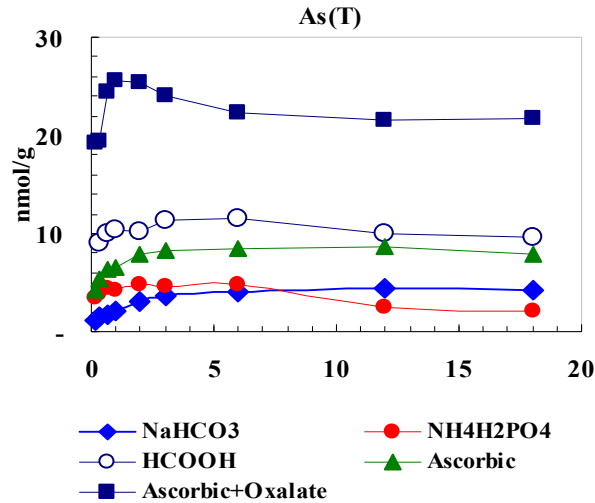
- Tối ưu thời gian chiết As từ trầm tích, chiết bằng hệ kín và hệ hở
- Áp dụng quy trình chiết đã tối ưu vào việc chiết các mẫu trầm tích
- Sử dụng phần mềm xử lý số liệu giải thích mối quan hệ giữa As và một số thành phần khác trong trầm tích và nước ngầm, vai trò của chúng trong quá trình giải phóng As từ trầm tích vào nước ngầm.
- Tối ưu quy trình chiết trình tự arsen trong trầm tích, thực hiện trong hệ thí nghiệm kín. Tiến hành tối ưu thời gian với 5 bước chiết được đưa ra theo bảng.
- Các dịch chiết tối ưu theo trình tự thời gian sau: 0.167h ; 0.33h ; 0.66h ; 1h ; 2h ; 3h ; 6h ; 12h ; 18h; 24h, tối ưu thời gian, sau đó áp dụng phép tối ưu vào chiết các mẫu trầm tích, sử dụng các tác nhân chiết phổ biến gồm 5 tác nhân chính.

Bảng 1. Bảng quy trình gồm 5 bước chiết

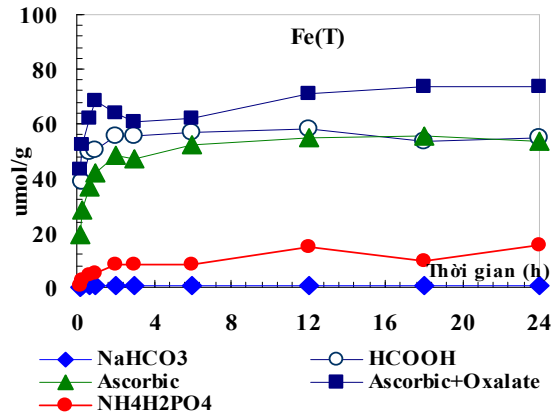
Mục đích chiết	Dịch chiết	Nồng độ	pH	Tỷ lệ rắn/lỏng	Chỉ tiêu phân tích
Ion hấp phụ	NaHCO ₃	0.5M	8.5	1:10	Fe(II), As(III)
Dạng axit dễ hòa tan	HCOOH	0.5M	3	1:10	Fe tổng, Fe(II),
Sắt hoạt động	Ascorbic	0.1M	3	1:10	Fe tổng, Fe(II),
Hydroxit tinh thể có mang	Đệm NH ₄ -oxalate +	0.2 M NH ₄ oxalate +	3	1:10	Fe, As
As trong khoáng	HNO ₃ (65%)	Xử lý mẫu bằng lò vi		1:10	Fe, As

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

- Kết quả sau khi tối ưu quy trình chiết trình tự As từ trầm tích, thời gian được lựa chọn lấy mẫu là 6h.



- Hình 1: Thời gian tối ưu As đối với các dịch chiết



Hình 1: Thời gian tối ưu Fe đối với các dịch chiết

- Đánh giá được phương pháp phân tích dựa trên độ chính xác, độ lặp của phương pháp xử lý mẫu bằng lò vi sóng và kết quả lặp lại từ thí nghiệm chiết trầm tích. Kết quả cho thấy phương pháp có độ chính xác cao.
- Phân tích 19 mẫu nước ngầm và thực hiện chiết 5 mẫu trầm tích, kết quả thu được kết quả: 0.1% As liên kết ở dạng hấp phụ không đặc trưng, 25% As ở dạng hấp phụ đặc trưng, không có sắt ở dạng hoạt động, 30% As trong khoáng sắt tinh thể, 0% As liên kết với các khoáng sunphit.

KẾT LUẬN

Sau quá trình thực hiện nghiên cứu, một số kết luận trong luận văn như sau:

1. Đã tối ưu phương pháp chiết trình tự As từ trầm tích thực hiện trong hệ chiết kín, khuấy với năm bước chiết: NaHCO_3 chiết các dạng As liên kết yếu trên bề mặt trầm tích, HCOOH chiết As liên kết với các dạng sắt dễ hòa tan, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ chiết các dạng Fe(III) hoạt động, $\text{NH}_4 - \text{oxalate} + \text{ascorbic}$ chiết As liên kết với sắt tinh thể, HNO_3 chiết As liên kết với các khoáng của sunphua. Thời gian 6h được lựa chọn làm thời gian tối ưu đối với mỗi hệ chiết.
2. Áp dụng vào mẫu trầm tích, kết quả cho thấy, chủ yếu As được giải phóng ra từ bước chiết $\text{NH}_4 - \text{oxalate} + \text{ascorbic}$ (40 – 80%), bước chiết này, dạng sắt tinh thể được chiết ra là chủ yếu. Tiếp theo đó là dạng As liên kết trên khoáng sunphua chiếm tỷ lệ ít hơn (15 – 19%), một ít As được chiết ra từ dạng sắt dễ hòa tan, chiếm khoảng 2 – 10%, tại độ sâu 14m lên tới 20%, As ở dạng ion hấp phụ (2 – 7%). Rất ít hoặc không có As được chiết ra từ dạng sắt hoạt động khoảng 2%.
3. Phân tích các mối tương quan giữa các yếu tố trong nước ngầm và trầm tích cho thấy môi trường trầm tích tại khu vực nghiên cứu thuộc môi trường trầm tích khử. As được chiết ra nhiều nhất trong pha sắt tinh thể (40 – 80%).