

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**



NGUYỄN VĂN TRIỀU

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH DẠNG THỦY NGÂN TỔNG SỐ,
THỦY NGÂN HỮU CƠ VÀ THỦY NGÂN VÔ CƠ TRONG
TRẦM TÍCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP
THỤ NGUYÊN TỬ**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HÓA HỌC

Chuyên ngành : Hóa Phân tích

Mã số : 60 44 29

Thái Nguyên, năm 2011

ĐẶT VẤN ĐỀ

Thủy ngân (Hg) và hợp chất của nó được sử dụng rộng rãi trong đời sống cũng như trong các ngành công nghiệp. Những năm gần đây, việc sử dụng thủy ngân đã được hạn chế bởi độc tính cao của nó đối với con người và môi trường.

Trên thế giới đã có nhiều trường hợp nhiễm độc thủy ngân xảy ra ở quy mô lớn [[35](#), [4](#), [9](#), [17](#), [20](#), [4713](#), [16](#), [43](#), [62](#), [63](#)].

Vào năm 1953-1999 tại thành phố Minamata Nhật Bản đã có 2955 người nhiễm độc thủy ngân trong số những người đã ăn phải cá nhiễm thủy ngân từ vịnh. Trong số những người bị nhiễm độc, đã có 1706 người chết [[343](#), [6247](#)]. Tính tới ngày 30/4/1997, có tới 17.000 người ở hai tỉnh Kumamoto và Kagoshima được xác nhận đã mắc bệnh Minamata [[463](#)]. Những khuyết tật về gen đã được quan sát thấy ở trẻ em sơ sinh mà mẹ của chúng ăn hải sản được khai thác từ vịnh. Trong cá của vịnh người ta phát hiện thấy có chứa từ 27-102 ppm thủy ngân dưới dạng metyl thủy ngân, nguồn thủy ngân này được thải ra từ nhà máy hoá chất Chisso, thành phố Minamata, Nhật Bản. Năm 1972 tại Irac đã có 459 nông dân bị chết sau khi ăn phải lúa mạch nhiễm độc thủy ngân do thuốc trừ sâu.

Tại Việt Nam đã có nhiều trường hợp nhiễm độc thủy ngân, chủ yếu tại các vùng khai thác vàng sử dụng công nghệ tạo hỗn hống với thủy ngân. Một trong những biểu hiện nhiễm thủy ngân trong những năm gần đây ở Việt Nam là bệnh “tê tê say say” ở Bình Chân - Lạc Sơn – Hoà Bình, có thời điểm số người nhiễm bệnh tới 128 trong số đó có trên 10 người tử vong.

Hiện chưa có giải pháp hiệu quả để chữa bệnh Minamata, trong khi người bệnh còn chịu cả những tổn hại về mặt xã hội do mất khả năng lao động và bị phân biệt đối xử.

Bệnh Minamata và những bệnh tương tự do bị nhiễm độc thủy ngân, cũng xảy ra ở Trung Quốc, Canada, hay ở sông, hồ vùng Amazon và Tanzania,... Dù là một trong những kim loại độc song thủy ngân hiện vẫn được sử dụng nhiều và lãng phí trong các ngành công nghiệp giấy, sản xuất sứ, các loại chất tẩy, hay làm chất xúc tác trong công nghiệp chế biến nhựa PVC, ...

Độc tính của thủy ngân phụ thuộc rất nhiều vào dạng hoá học của nó. Nhìn chung, thủy ngân ở dạng hợp chất hữu cơ (thủy ngân hữu cơ) độc hơn thủy ngân vô cơ. Thủy ngân nguyên tố và thủy ngân sunfua là dạng ít độc nhất. Dạng độc nhất của thủy ngân là metyl thủy ngân, dạng này được tích lũy trong tế bào cá và động vật .

Hợp chất thủy ngân và dạng hoá lý của chúng có thể được phân chia bằng nhiều cách khác nhau và thuật ngữ "specciation" được sử dụng với nhiều nghĩa khác nhau bởi các nhà khoa học nghiên cứu ở những lĩnh vực khác nhau về thủy ngân [4, 5, 5955, 59, 63, 64]. Đối với các nhà độc tố hoá học, điều quan trọng là cần biết thủy ngân ở dạng vô cơ hay hữu cơ. Các trường hợp nhiễm độc thủy ngân tại Minamata, Nhật Bản và Irac được xác định là do metyl thủy ngân. Những trường hợp ô nhiễm thủy ngân mới ở các nước đang phát triển từ việc khai thác sử dụng công nghệ tạo hỗn hống được xác định bởi do hơi thủy ngân và metyl thủy ngân được tạo ra do sự chuyển dạng của thủy ngân trong môi trường. Chính vì thế theo quan điểm độc học thì phải chia thủy ngân thành các dạng khác nhau.

Đối với nhà sinh thái học, dạng thủy ngân liên quan đến khả năng đáp ứng sinh học, độ hoà tan, độ bền vững và tương tác với đất. Người ta coi thủy ngân ở dạng ít tan như HgS khác với dạng thủy ngân khác.

Trong công nghiệp, việc xác định chính xác các dạng hoá học và cấu trúc hoá học của thủy ngân trong các sản phẩm là cần thiết để bảo đảm chất lượng và an toàn của sản phẩm.

Chính vì vậy, quá trình nhận dạng và xác định hàm lượng những dạng hoá học khác nhau của thuỷ ngân tạo nên tổng hàm lượng của thuỷ ngân trong một mẫu phân tích là rất quan trọng.

Vì lý do trên, **mục tiêu của luận văn được đặt ra là:**

- Nghiên cứu, khảo sát và thiết lập các điều kiện tối ưu để xây dựng phương pháp định lượng thuỷ ngân tổng số, thuỷ ngân hữu cơ và thuỷ ngân vô cơ.

- Áp dụng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử để định lượng thuỷ ngân tổng số, thuỷ ngân hữu cơ và thuỷ ngân vô cơ trong trầm tích qua đó có thể đánh giá mức độ ô nhiễm thuỷ ngân trong môi trường.

Để thực hiện được mục tiêu trên, **luận văn có nhiệm vụ sau:**

- Tìm hiểu các phương pháp phân tích hàm lượng tổng thuỷ ngân và dạng thuỷ ngân hiện đang áp dụng trên thế giới.

- Nghiên cứu các điều kiện tối ưu trong quá trình xử lý mẫu, ghi đo phổ để nâng cao độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác của phương pháp xác định thuỷ ngân vô cơ và hữu cơ trong trầm tích.

- Phân tích, nhận xét thực trạng ô nhiễm kim loại nặng (Hg) trong trầm tích.

Luận văn được thực hiện bằng phương pháp thực nghiệm. Các nội dung chính của luận văn được thực hiện tại Viện Hoá học - Viện khoa học và Công nghệ Việt Nam.

CHƯƠNG I. TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu về nguyên tố thủy ngân

1.1.1. Tính chất vật lý

Thủy ngân, là một nguyên tố hóa học ký hiệu Hg (từ tiếng Hy Lạp hydrargyrum, tức là thủy ngân hay nước bạc). Trong ngôn ngữ châu Âu, nguyên tố này được đặt tên là Mercury, lấy theo tên của thần Mercury của người La Mã, được biết đến với tính linh động và tốc độ [84].

Trong bảng tuần hoàn, Hg thuộc ô 80, nhóm IIB, chu kì 6; nguyên tử khối trung bình: 200,59 [84].

Bảng 1.1: Một số hằng số vật lý của thủy ngân

Cấu hình electron	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Năng lượng ion hoá (eV)	
I ₁	10,43
I ₂	18,56
I ₃	34,3
Nhiệt độ nóng chảy	-38,87 ⁰ C
Nhiệt độ sôi	357 ⁰ C
Nhiệt bay hơi	61,5 kJmol ⁻¹
Thế điện cực chuẩn	0,854V
Bán kính nguyên tử	1,60 Å ⁰
Bán kính ion hoá trị hai	0,93 Å ⁰

Thủy ngân có 7 đồng vị ổn định của thủy ngân với ²⁰²Hg là phổ biến nhất (29,86%). Các đồng vị phóng xạ bền nhất là ¹⁹⁴Hg với chu kỳ bán rã 444 năm, và ²⁰³Hg với chu kỳ bán rã 46,612 ngày. Phần lớn các đồng vị phóng xạ còn lại có chu kỳ bán rã nhỏ hơn 1 ngày.

Thủy ngân tinh khiết là chất lỏng ở nhiệt độ thường có màu trắng bạc, khi đổ ra tạo thành những giọt tròn lấp lánh, linh động nhưng trong không khí ẩm

dần dần bị bao phủ bởi màng oxit nên mất ánh kim. Thủy ngân không tinh khiết bị phủ một lớp váng và để lại những vạch trắng dài.

Thủy ngân bay hơi ngay ở nhiệt độ phòng, hơi thủy ngân gồm những phân tử đơn nguyên tử. Áp suất hơi của thủy ngân phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ, ở 20°C áp suất hơi bão hoà của thủy ngân là $1,3 \cdot 10^{-3}$ mmHg. Ở 20°C , thủy ngân có trọng lượng riêng là 13,55. Khi hoá rắn, thủy ngân trở nên dễ rên như chì và là những tinh thể bất diện phát triển thành hình kim.

Thủy ngân tan được trong các dung môi phân cực và không phân cực, dung dịch của thủy ngân trong nước (khi không có không khí) ở 25°C chứa $6 \cdot 10^{-8}$ g Hg/l.

Thủy ngân có tính dẫn nhiệt kém nhưng dẫn điện tốt.

Thủy ngân tạo ra hợp kim với phần lớn các kim loại, bao gồm vàng, nhôm, bạc và đồng ... nhưng không tạo với sắt. Do đó, người ta có thể chứa thủy ngân trong bình bằng sắt. Telua cũng tạo ra hợp kim, nhưng nó phản ứng rất chậm để tạo ra telurua thủy ngân. Hợp kim của thủy ngân được gọi là hỗn hống, hỗn hống có thể ở dạng lỏng hoặc rắn phụ thuộc vào tỉ lệ của kim loại tan trong thủy ngân.

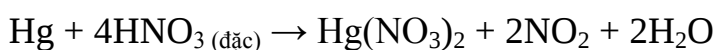
1.1.2. Tính chất hoá học

Trạng thái ôxi hóa phổ biến của nó là +1 và +2. Rất ít hợp chất trong đó thủy ngân có hóa trị +3 tồn tại.

Thủy ngân không tác dụng với oxi ở nhiệt độ thường, nhưng tác dụng rõ rệt ở 300°C tạo thành HgO và ở 400°C oxit đó lại phân huỷ thành nguyên tố.

Thủy ngân phản ứng dễ dàng với nhóm halogen và lưu huỳnh.

Thủy ngân chỉ tan trong axit có tính oxi hoá mạnh như: HNO_3 , H_2SO_4 đặc.



1.1.3. Trạng thái tự nhiên

Trong thiên nhiên tồn tại chủ yếu dưới dạng các khoáng vật: xinaba hay thần sa (HgS), timanic (HgSe), colodoit (HgTe), livingtonit (HgSb_4O_7), montroydrit (HgO), calomen (Hg_2Cl_2)... Rất hiếm khi gặp thủy ngân dưới dạng tự do. Thần sa là quặng duy nhất của thủy ngân, nhiều khi bắt gặp chúng tạo thành mỏ lớn. Nhìn chung thần sa khác với các sunfua khác là khá bền vững trong miền oxi hoá. Các khoáng cộng sinh với thần sa thường có antimonit (Sb_3S_2), pirit (FeS_2), asenopirit (FeAsS), hùng hoàn (As_2S_3)... Các khoáng vật phi quặng đi kèm với thần sa thường có: thạch anh, canxit, nhiều khi có cả barit, florit...

Trong môi trường, thủy ngân biến đổi qua nhiều dạng tồn tại hoá học. Trong không khí, thủy ngân tồn tại ở dạng hơi nguyên tử, dạng metyl thủy ngân hoặc dạng liên kết với các hạt lơ lửng.

Trong nước biển và đất liền, thủy ngân vô cơ bị metyl hoá thành các dạng metyl thủy ngân và được tích lũy vào động vật. Một phần thủy ngân này liên kết với lưu huỳnh tạo thành kết tủa thủy ngân sunfua và giữ lại trong trầm tích.

Ngoài ra, một số loài thực vật còn có khả năng tích lũy thủy ngân ở dạng ít độc tính hơn như những giọt thủy ngân hoặc thủy ngân sunfua. Để có sự hiểu biết hơn về chu trình thủy ngân trong môi trường, chúng ta cần biết những dạng tồn tại của nó trong mỗi dạng sinh thái khác nhau.

Trong nước tự nhiên, các hợp chất của thủy ngân dễ bị khử hoặc dễ bị bay hơi nên hàm lượng thủy ngân trong nước rất nhỏ. Nồng độ của thủy ngân trong nước ngầm, nước mặt thường thấp hơn $0,5 \mu\text{g/l}$. Nó có thể tồn tại ở dạng kim loại, dạng ion vô cơ hoặc dạng hợp chất hữu cơ. Trong môi trường nước giàu oxi, thủy ngân tồn tại chủ yếu dạng hoá trị II.

1.1.4. Ứng dụng

Thủy ngân được sử dụng chủ yếu trong sản xuất các hóa chất, trong kỹ thuật điện và điện tử. Nó cũng được sử dụng trong một số nhiệt kế.

Các ứng dụng khác là [8,9]:4, 5]:

-Máy đo huyết áp chứa thủy ngân (đã bị cấm ở một số nơi).

-Thimerosal, một hợp chất hữu cơ được sử dụng như là chất khử trùng trong vaccin và mực xăm (Thimerosal in vaccines).

-Phong vũ kế thủy ngân, bơm khuyếch tán, tích điện kế thủy ngân và nhiều thiết bị phòng thí nghiệm khác. Là một chất lỏng với tỷ trọng rất cao, Hg được sử dụng để làm kín các chi tiết chuyển động của máy khuấy dùng trong kỹ thuật hóa học.

-Trong một số đèn điện tử.

-Hơi thủy ngân được sử dụng trong đèn hơi thủy ngân và một số đèn kiểu "đèn huỳnh quang" cho các mục đích quảng cáo. Màu sắc của các loại đèn này phụ thuộc vào khí nạp vào bóng.

-Thủy ngân được sử dụng tách vàng và bạc trong các quặng sa khoáng.

-Thủy ngân vẫn còn được sử dụng trong một số nền văn hóa cho các mục đích y học dân tộc và nghi lễ. Ngày xưa, để chữa bệnh tắc ruột, người ta cho bệnh nhân uống thủy ngân lỏng (100-200g). Ở trạng thái kim loại không phân tán, thủy ngân không độc và có tỷ trọng lớn nên sẽ chảy trong hệ thống tiêu hóa và giúp thông ruột cho bệnh nhân.

- Chuyển mạch điện bằng thủy ngân, điện phân với cathode thủy ngân để sản xuất NaOH và Cl₂, các điện cực trong một số dạng thiết bị điện tử, pin và chất xúc tác, thuốc diệt cỏ, thuốc trừ sâu, hỗn hống nha khoa, pha chế thuốc và kính thiên văn gương lỏng.

Trong nông nghiệp, người ta sử dụng lượng lớn các hợp chất thủy ngân hữu cơ để chống nấm và làm sạch các hạt giống, một số hợp chất điển hình dùng cho mục đích này được mô tả ở bảng 1.2:

Bảng 1.2: Một số hợp chất thủy ngân hữu cơ điển hình

Công thức cấu tạo	Tên gọi
$\text{CH}_3\text{-Hg-C}\equiv\text{N}$	Metyl nitril thủy ngân
$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Hg}-\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{NHCN} \quad \text{H} \end{array} $	Metyl đixyan diamit thủy ngân
$\text{CH}_3\text{-Hg-OOC-CH}_3$	Metyl axetat thủy ngân
$\text{CH}_3\text{-Hg-Cl}$	Metyl clorua thủy ngân

Ngoài ra thủy ngân còn được dùng nhiều trong các thiết bị nghiên cứu khoa học, làm thuốc diệt chuột, thuốc trừ sâu, chất tẩy uế...

Thủy ngân có “duyên nợ” với một trong những phát minh khoa học quan trọng nhất của thế kỷ XX - đó là phát minh về hiện tượng siêu dẫn. Năm 1911, khi nghiên cứu tính chất của các chất ở nhiệt độ thấp, nhà vật lý học kiêm hóa học người Hà Lan Heike Kamerling - Onnes (Heike Kamerlingh - Onnes) đã khám phá ra rằng, gần độ không tuyệt đối, nói chính xác hơn ở $4,1^0\text{ K}$, thủy ngân hoàn toàn không có điện trở nữa. Hai năm sau đó, nhà bác học này đã được tặng giải thưởng Noben. Năm 1922, những cống hiến khoa học của nhà hóa học Tiệp Khắc Jaroslav Heyrosky cũng được đánh giá cao như vậy. Ông đã phát minh ra phương pháp cực phổ để phân tích hóa học, trong đó, thủy ngân đóng vai trò khá quan trọng.

1.1.5. Độc tính của thủy ngân

Tính độc của thủy ngân phụ thuộc vào các dạng hợp chất hoá học của nó [9,145, 10].

- Thủy ngân kim loại ở trạng thái lỏng tương đối trơ và độc tính thấp. Nhưng hơi thủy ngân thì **rất** độc, do thủy ngân ở dạng hơi sẽ dễ dàng bị hấp thu ở phổi rồi vào máu và não trong quá trình hô hấp, dẫn đến huỷ hoại hệ thần kinh trung ương.

- Dạng muối thủy ngân (I) Hg_2^{2+} có độc tính thấp do khi vào cơ thể sẽ tác dụng với ion Cl^- có trong dạ dày tạo thành hợp chất không tan Hg_2Cl_2 sau đó bị đào thải ra ngoài.

- Dạng muối thủy ngân (II) Hg^{2+} có độc tính cao hơn nhiều so với muối Hg_2^{2+} , nó dễ dàng kết hợp với aminoaxit có chứa lưu huỳnh trong protein. Hg^{2+} cũng tạo liên kết với hemoglobin và albumin trong huyết thanh vì cả hai chất này đều có nhóm thiol (SH). Song Hg^{2+} không thể dịch chuyển qua màng tế bào nên nó không thể thâm nhập vào các tế bào sinh học.

- Các hợp chất hữu cơ của thủy ngân có độc tính cao nhất, đặc biệt là methyl thủy ngân CH_3Hg^+ , chất này tan được trong mỡ, phần chất béo của các màng và trong não tuỷ. Đặc tính nguy hiểm nhất của ankyl thủy ngân (RHg^+) là có thể dịch chuyển được qua màng tế bào và thâm nhập vào mô của tế bào thai qua nhau thai. Khi người mẹ bị nhiễm methyl thủy ngân thì đứa trẻ sinh ra thường chịu những tổn thương không thể hồi phục được về hệ thần kinh trung ương, gây bệnh tâm thần phân liệt, co giật, trí tuệ kém phát triển.

Khi thủy ngân liên kết với màng tế bào sẽ ngăn cản quá trình vận chuyển đường qua màng làm suy giảm năng lượng của tế bào, gây rối loạn việc truyền các xung thần kinh.