

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

**NÔNG THỊ THƠM**

**NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG HỌC - TRẮC QUANG  
XÁC ĐỊNH CÁC DẠNG ANTIMON (III) VÀ ANTIMON (V) VÔ CƠ  
TRONG MẪU MÔI TRƯỜNG**

**Chuyên ngành: Hoá học phân tích**

**Mã số : 60.44.29**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ HOÁ HỌC PHÂN TÍCH**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC PGS.TS : TẠ THỊ THẢO**

**Thái Nguyên, năm 2011**

## LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn cô, **PGS. TS. Tạ Thị Thảo** - người đã giao đề tài và hướng dẫn tận tình cho em trong suốt quá trình nghiên cứu để em hoàn thành luận văn thạc sĩ khoa học.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy cô giáo và các nghiên cứu viên trong phòng thí nghiệm Hóa Phân Tích- Khoa hóa học- Trường Đại học Khoa học Tự nhiên- ĐHQG Hà Nội đã tạo điều kiện thuận lợi để em hoàn thành luận văn này.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy giáo, cô giáo trong khoa Hoá học, khoa Đào tạo sau Đại học - Trường ĐH Sư phạm Thái Nguyên ta tạo điều kiện giúp đỡ em trong quá trình học tập, nghiên cứu.

Cuối cùng tôi xin chân thành cảm ơn gia đình, các bạn học viên cao học K17 và các bạn sinh viên trong phòng thí nghiệm hóa Phân tích đã trao đổi, giúp đỡ cho tôi trong quá trình nghiên cứu.

*Thái Nguyên, ngày 06 tháng 08 năm 2011.*

Học viên

**Nông Thị Thơm**

## MỤC LỤC

|                                                                                            |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Trang phụ bìa .....                                                                        | i    |
| Lời cảm ơn .....                                                                           | ii   |
| Mục lục.....                                                                               | iii  |
| Danh mục các kí hiệu viết tắt.....                                                         | vi   |
| Danh mục các bảng .....                                                                    | vii  |
| Danh mục các hình.....                                                                     | viii |
| Danh mục các hình.....                                                                     | viii |
| <b>MỞ ĐẦU</b> .....                                                                        | 1    |
| <b>CHƯƠNG 1 - TỔNG QUAN</b> .....                                                          | 3    |
| 1.1. TỔNG QUAN VỀ ANTIMON VÀ CÁC HỢP CHẤT CỦA NÓ.....                                      | 3    |
| 1.1.1. <i>Trạng thái tự nhiên và tính chất của Antimon</i> .....                           | 3    |
| 1.1.1.1. Trạng thái tự nhiên .....                                                         | 3    |
| 1.1.1.2. Tính chất vật lí.....                                                             | 3    |
| 1.1.1.3. Tính chất hóa học .....                                                           | 4    |
| 1.1.2. <i>Ô nhiễm antimon trong môi trường và cơ thể sống</i> .....                        | 4    |
| 1.1.3. <i>Mức độ ô nhiễm antimon trong môi trường và con người</i> .....                   | 4    |
| 1.1.3.1. Ô nhiễm antimon trong không khí: .....                                            | 4    |
| 1.1.3.2. Thức ăn.....                                                                      | 5    |
| 1.1.3.3. Nước .....                                                                        | 5    |
| 1.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ANTIMON .....                                                | 6    |
| 1.2.1. <i>Các phương pháp phân tích quang phổ xác định hai dạng Sb(III) và Sb(V)</i> ..... | 6    |
| 1.2.1.1. Phương pháp phân tích trắc quang.....                                             | 6    |
| 1.2.1.2. Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử.....                                            | 7    |
| 1.2.2.3. Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).....                                | 7    |
| 1.2.2. <i>Phương pháp động học – xúc tác trắc quang xác định Antimon</i> .....             | 8    |
| 1.2.2.1. Nguyên tắc của phương pháp.....                                                   | 8    |
| 1.2.2.2. Một số nghiên cứu xác định Antimon theo phương pháp động học – trắc quang .....   | 11   |
| <b>CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM</b> .....                                                         | 13   |
| 2.1. MỤC TIÊU, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....                                     | 13   |

|                                                                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.1.2. Nguyên tắc của phương pháp động học - trắc quang xác định hàm lượng Antimon $Sb(III)$ và $Sb(V)$ .....            | 13        |
| 2.1.2. Nội dung nghiên cứu .....                                                                                         | 13        |
| 2.2. HÓA CHẤT, DỤNG CỤ, THIẾT BỊ.....                                                                                    | 14        |
| 2.2.1. Dụng cụ, thiết bị.....                                                                                            | 14        |
| 2.2.2. Hóa chất.....                                                                                                     | 15        |
| <b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....</b>                                                                               | <b>19</b> |
| 3.1. NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ANTIMON(V) BẰNG HỆ PHẢN ỨNG KI VÀ METYLEN XANH TRONG MÔI TRƯỜNG AXIT SUNFURIC ..... | 19        |
| 3.1.1. Nghiên cứu chọn điều kiện tối ưu của phản ứng chỉ thị.....                                                        | 19        |
| 3.1.1.1. Phổ hấp thụ của sản phẩm phản ứng chỉ thị. ....                                                                 | 19        |
| 3.1.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng.....                                                                | 20        |
| 3.1.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit sunfuric.....                                                               | 22        |
| 3.1.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ KI.....                                                                          | 23        |
| 3.1.1.5 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hệ phản ứng. ....                                                            | 25        |
| 3.1.1.6. Ảnh hưởng của thứ tự phản ứng. ....                                                                             | 26        |
| 3.1.1.7. Ảnh hưởng của nồng độ metylen xanh .....                                                                        | 28        |
| 3.1.2. Đánh giá phương pháp phân tích .....                                                                              | 34        |
| 3.1.2.1. Độ chọn lọc của phương pháp phân tích.....                                                                      | 34        |
| 3.1.2.2. Khảo sát khoảng tuyến tính.....                                                                                 | 30        |
| 3.1.2.3. Đánh giá độ chính xác (độ đúng, độ chụm ) của phương pháp. .                                                    | 38        |
| 3.2. NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XÁC ĐỊNH $Sb(III)$ SAU KHI OXI HOÁ $Sb(III)$ LÊN $Sb(V)$ .....                                  | 42        |
| 3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của chất oxi hoá $H_2O_2$ .....                                                                | 42        |
| 3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian oxi hoá.....                                                                     | 43        |
| 3.2.3. Đánh giá phương pháp xác định đồng thời $Sb(III)$ , $Sb(V)$ . ....                                                | 45        |
| 3.2.3.1. Dung dịch phân tích chỉ có $Sb(III)$ .....                                                                      | 45        |
| 3.2.3.2. Dung dịch hỗn hợp $Sb(III)$ , $Sb(V)$ .....                                                                     | 45        |
| 3.3. PHÂN TÍCH MẪU THỰC TẾ .....                                                                                         | 47        |
| 3.3.1. Xác định tổng hàm lượng Antimon và dạng antimon trong mẫu đất. ....                                               | 47        |
| 3.3.2. Xác định các dạng $Sb$ trong mẫu nước .....                                                                       | 52        |
| <b>KẾT LUẬN .....</b>                                                                                                    | <b>61</b> |

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| <b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b> | <b>64</b> |
|---------------------------------|-----------|

## DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VIẾT TẮT

| Kí hiệu     | Tiếng việt                                                           |
|-------------|----------------------------------------------------------------------|
| PLS         | Phương pháp bình phương tối thiểu riêng phần                         |
| ICP-OES     | Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng.                    |
| APDC        | Dithiocarbamate pyrrolidine amoni                                    |
| MB          | Metylen blue.                                                        |
| ICP-OES-OES | Phương pháp hidrua hoá kết hợp phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng. |
| AAS         | Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử                              |
| LOQ         | Giới hạn định lượng                                                  |
| LOD         | Giới hạn phát hiện                                                   |
| ppm         | Nồng độ phần triệu                                                   |
| ppb         | Nồng độ phần tỉ                                                      |
| R           | Hệ số tương quan                                                     |
| %RSD        | Độ lệch chuẩn tương đối                                              |
| ICP- MS     | Phương pháp khối phổ plasma cảm ứng                                  |

## DANH MỤC CÁC BẢNG

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Bảng 3.1: Ảnh hưởng của nồng độ $H_2SO_4$ đến độ hấp thụ quang của dung dịch nghiên cứu ..... | 22 |
| Bảng 3.2: Ảnh hưởng của nồng độ KI .....                                                      | 24 |
| Bảng 3.3: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hệ phản ứng .....                                        | 25 |
| Bảng 3.4: Thứ tự phản ứng của các chất trong hệ phản ứng. ....                                | 27 |
| Bảng 3.5: Ảnh hưởng của nồng độ Metylen xanh đến phép phân tích.....                          | 29 |
| Bảng 3.6: Khảo sát khoảng tuyến tính xác định Sb(V).....                                      | 31 |
| Bảng 3.7: Ảnh hưởng của các ion cản đến phép xác định Sb(V) 4,0 ppm .....                     | 35 |
| Bảng 3.8 : Loại trừ ảnh hưởng của $Fe^{3+}$ bằng EDTA .....                                   | 38 |
| Bảng 3.9: Đánh giá độ lặp lại của phương pháp khi mẫu chỉ có Sb(V) .....                      | 39 |
| Bảng 3.10: Đánh giá độ lặp lại của phương pháp khi có thêm ion cản và chất che...             | 41 |
| Bảng 3.11: Ảnh hưởng của nồng độ chất oxi hoá $H_2O_2$ .....                                  | 43 |
| Bảng 3.12: Ảnh hưởng của thời gian oxi hoá .....                                              | 44 |
| Bảng 3.13: Xác định hàm lượng Antimon (V) di động trong mẫu đất (D1) .....                    | 49 |
| Bảng 3.14: Xác định tổng hàm lượng Sb (V) hoà tan trong mẫu 3 .....                           | 49 |
| Bảng 3.15: Xác định hàm lượng Antimon (V) hoà tan trong mẫu D2 .....                          | 50 |
| Bảng 3.16: Xác định tổng hàm lượng Sb(V) hoà tan trong mẫu D4 .....                           | 51 |
| Bảng 3.17: Xác định hàm lượng Antimon hoà tan trong mẫu N1 .....                              | 53 |
| Bảng 3.18: Xác định hàm lượng tổng Sb(V) trong mẫu nước N5 .....                              | 54 |
| Bảng 3.20: Xác định hàm lượng Sb(V) trong mẫu nước N6 .....                                   | 55 |
| Bảng 3.21: Xác định hàm lượng Sb(V) trong mẫu nước N3 .....                                   | 55 |
| Bảng 3.22: Xác định tổng hàm lượng Sb(V) trong mẫu nước N7 .....                              | 57 |
| Bảng 3.23: Xác định hàm lượng Sb(V) trong mẫu nước N4 .....                                   | 58 |
| Bảng 3.24: Xác định tổng hàm lượng Sb(V) trong mẫu nước N8.....                               | 59 |
| Bảng 3.25: Tóm tắt kết quả thực nghiệm.....                                                   | 60 |

## DANH MỤC CÁC HÌNH

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| Hình 3.1: Phổ hấp thụ quang của dung dịch MB khi có mặt KI, $H_2SO_4$ , Sb(V)   | 19 |
| Hình 3.2: Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang theo thời gian.....                 | 21 |
| Hình 3.3: Ảnh hưởng của nồng độ $H_2SO_4$ đến tốc độ phản ứng chỉ thị .....     | 23 |
| Hình 3.4: Ảnh hưởng của nồng độ KI đến phản ứng chỉ thị.....                    | 24 |
| Hình 3.5: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng chỉ thị .....                     | 26 |
| Hình 3.6: Ảnh hưởng của nồng độ MB đến độ hấp thụ quang của dung dịch ....      | 29 |
| Hình 3.7 : Khảo sát khoảng tuyến tính xác định Sb (V). .....                    | 32 |
| Hình 3.8: Đường chuẩn xác định Sb(V) .....                                      | 32 |
| Hình 3.8: Đường chuẩn thêm chuẩn xác định Sb(V) hoà tan trong đất D2.....       | 50 |
| Hình 3.9: Đường chuẩn thêm chuẩn xác định tổng Sb (V) hoà tan trong đất. ....   | 51 |
| Hình 3.10: Đường chuẩn thêm chuẩn xác định hàm lượng Sb(V) trong mẫu nước N3.   | 56 |
| Hình 3.11: Đường chuẩn thêm chuẩn xác định hàm lượng Sb(V) trong mẫu nước N7... | 57 |

## MỞ ĐẦU

Hiện nay, môi trường ô nhiễm là vấn đề mang tính toàn cầu, là hệ quả từ khai thác mỏ, công nghiệp, nông nghiệp, và các hoạt động quân sự... Cùng với ô nhiễm hợp chất hữu cơ thì sự có mặt kim loại và á kim cũng là những nguồn chính của ô nhiễm nghiêm trọng có thể đe dọa sức khỏe con người [14]. Trong số các nguyên tố độc hại đó, ảnh hưởng của antimon (Sb) - nguyên tố có tính độc, chức năng sinh học rõ ràng chưa được nghiên cứu nhiều.

Antimon được ứng dụng rộng rãi trong đời sống. Sản lượng khai thác Antimon hàng năm trên thế giới khoảng 150.000 tấn. Antimon và các hợp chất của nó được sử dụng trong một loạt các sản phẩm như các hợp kim khác nhau, gốm sứ, kính, nhựa, và các loại vải tổng hợp, vật liệu chống cháy, hàn, đạn dược, pin, ắc quy chì, các loại cáp điện, bóng bán dẫn. Trong dược phẩm, Antimon được sử dụng để điều trị bệnh sán máng, bệnh sốt ruồi cát, bệnh bilharzias.[15, 35, 36]

Trong tự nhiên, antimon thường được tìm thấy ở hai dạng là Sb(III) và Sb (V) trong các mẫu môi trường, sinh học và địa hoá, trong đó Sb (III) có độc tính cao hơn Sb (V) 10 lần. Nếu tiếp xúc quá nhiều với Sb qua đường ăn uống và hô hấp có thể gây ra tác hại sức khỏe ở người và động vật có vú khác [19]. Antimon đi vào cơ thể có thể qua nguồn nước, thực phẩm hoặc qua không khí theo đường hô hấp gây ảnh hưởng lớn đến sức khỏe của con người. Antimon ở dạng vô cơ độc hại hơn antimon hữu cơ. Antimon xâm nhập vào cơ thể người qua đường hô hấp, khu trú ở các cơ quan của hệ hô hấp, hệ tim mạch, da và mắt. Khi nhiễm độc antimon ở mức độ thấp, chúng có thể gây kích ứng mắt và phổi, mất ngủ, đau đầu, hoa mắt, trầm cảm, kích ứng khí quản gây ho, kích ứng da gây ban

ngứa. Với liều lượng lớn hơn chúng có thể gây đau bụng, tiêu chảy, nôn, và loét dạ dày, gây xung huyết phổi, loạn nhịp tim, gây tổn thương gan, cơ tim với điện tâm đồ bất thường, gây giảm khả năng sinh sản ở nữ. Ở liều cao hơn, antimon và các hợp chất của nó có thể gây ra ung thư phổi, tim, gan, và tổn thương thận. Ở liều rất cao, chúng có thể gây tử vong. [25, 26, 27]

Đối với môi trường sống, ảnh hưởng gây hại của Sb trên cây trồng, vật nuôi, và con người vẫn là một câu hỏi mở và các chức năng sinh lý của nguyên tố này chưa rõ ràng. Đặc biệt, hiểu biết về các chu trình sinh địa hoá của Sb là rất hạn chế, nhất là khi so với các nguyên tố độc hại khác như Hg, Pb, và Cd [20]. Nguy cơ gây ô nhiễm Antimon còn do sự có mặt Antimon trong khí quyển, thực vật, đất, trầm tích, nước, đá cao nên Liên minh châu Âu và Cơ quan Bảo vệ môi trường của Hoa Kỳ xếp các hợp chất Antimon trong danh sách các hợp chất độc hại bị cấm theo Công ước Basel [16].

Có thể xác định antimon bằng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp trắc quang dựa trên sự hình thành hợp chất màu azo, phương pháp phổ phát xạ nguyên tử, hoặc nhiều phương pháp khác, trong đó phương pháp động học trắc quang là phương pháp đang được quan tâm nghiên cứu để xác định Sb(III) và Sb (V) vì có độ nhạy và độ chính xác cao mà không tốn kém, nhất là về trang thiết bị. Đặc biệt, nhiều phản ứng chỉ thị trong phương pháp này còn cho phép xác định đồng thời Sb(III) và Sb (V) nhờ đó sẽ đánh giá được sự có mặt và chuyển đổi qua lại giữa hai dạng tồn tại này. Do vậy, chúng tôi chọn đề tài: "Nghiên cứu phương pháp động học - trắc quang xác định các dạng antimon (III) và antimon(V) vô cơ trong mẫu môi trường".