

Phân tích các dạng antimon bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử sau khi hidrua hóa (HG-AAS) kết hợp với chemometrics

Vũ Thị Thảo

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Khoa Hóa
Luận văn ThS Chuyên ngành: Hóa phân tích; Mã số: 60 44 29
Cán bộ hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Tạ Thị Thảo
Năm bảo vệ: 2011

Abstract: Tổng quan về Antimon và các phương pháp xác định Antimon. Phân tích các dạng antimon bao gồm Sb(III) vô cơ, Sb(V) vô cơ và các dạng hữu cơ bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử sau khi hidrua hóa (HG-AAS) kết hợp với Chemometrics. Phương pháp thực nghiệm: phương pháp bình phương tối thiểu nghịch đảo (ILS); phương pháp hồi qui cấu trúc chính (PCR). Đưa ra kết quả và thảo luận: nghiên cứu các điều kiện tối ưu xác định hàm lượng Sb (III) bằng phương pháp HG-AAS; nghiên cứu ảnh hưởng của các chất khử đối với quá trình khử các dạng Sb thành Stibin; nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường phản ứng đối với quá trình khử Sb (V) thành Stibin bằng chất khử NaBH_4 ; xác định đồng thời các dạng Sb theo phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử kết hợp với Chemometrics. Đánh giá phương pháp phân tích và ứng dụng phân tích mẫu thực.

Keywords: Hóa phân tích; Nguyên tử; Phương pháp phổ; Antimon

Content

Cùng với sự phát triển nhanh chóng của xã hội hiện đại, vấn đề ô nhiễm môi trường ngày nay đang trở thành mối quan tâm chung của nhân loại. Số lượng các độc chất phân tán trong môi trường ngày một nhiều hơn do các hoạt động sản xuất và tiêu thụ đa dạng của con người ngày một tăng. Trong số đó, Antimon là nguyên tố được Liên minh châu Âu và cơ quan bảo vệ môi trường của Hoa Kỳ xếp vào danh sách các chất độc hại bị cấm theo công ước Basel. Tùy theo nguồn ô nhiễm và điều kiện phát tán, Sb đi vào môi trường theo nhiều con đường và tồn tại ở nhiều dạng khác nhau, khả năng phân tán và di chuyển trong môi trường, hấp phụ và tương tác lên cơ thể con người của các dạng cũng khác nhau [27, 28]. Vì vậy, việc định lượng các dạng Sb để đánh giá mức độ nhiễm độc và làm tiền đề cho việc khảo sát nguồn ô nhiễm, từ đó tìm biện pháp thích hợp để loại trừ và hạn chế ô nhiễm lan rộng là vấn đề cấp bách.

Trong nghiên cứu xác định lượng vết các dạng Sb, số lượng các công trình nghiên cứu còn hạn chế và chủ yếu tập trung ở các nghiên cứu trên hệ kết hợp sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC) kết

nối với bộ phận phát hiện như AAS, AES, AFS, MS, ...[10, 13, 17, 18, 39, 44]. Các hệ đo này cho phép tách và định lượng đồng thời các dạng Sb một cách hiệu quả trên nhiều đối tượng, đặc biệt là đối tượng sinh học. Nhưng, chi phí cho quá trình phân tích khá lớn do đòi hỏi trang thiết bị đắt tiền nên không phải phòng thí nghiệm nào cũng có thể trang bị được. Vấn đề đặt ra trong thực tế thí nghiệm Việt Nam hiện nay là cần nghiên cứu một phương pháp có thể sử dụng các thiết bị phổ biến hơn để định dạng Sb mà không cần công đoạn tách.

Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển mạnh mẽ của ngành toán học thống kê và tin học ứng dụng, Chemometrics - một nhánh của hóa học phân tích hiện đại - đã phát triển nhanh chóng và được ứng dụng ngày một rộng hơn. Một mảng quan trọng trong Chemometrics đang được nghiên cứu và sử dụng hiệu quả là kỹ thuật hồi qui đa biến – thuật toán xác định đồng thời nhiều cấu tử trong hỗn hợp mà không cần tách loại. Thuật toán này đã được ứng dụng rộng rãi để giải quyết nhiều bài toán định dạng phức tạp. Đối với vấn đề xác định các dạng Sb trong hỗn hợp, hiện nay chưa có nhiều công trình nghiên cứu theo hướng này tuy ưu điểm của nó là rất lớn so với các hướng nghiên cứu khác. Vì vậy, chúng tôi đã lựa chọn nghiên cứu góp phần phát triển các phương pháp xác định đồng thời các dạng Sb theo hướng ứng dụng Chemometrics trong phạm vi luận văn là “Phân tích các dạng antimon bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử sau khi hidrua hóa (HG-AAS) kết hợp với chemometrics”.

* *
*

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

Các nghiên cứu về phân tích dạng antimon trong các mẫu môi trường đang rất được quan tâm, tuy nhiên những nghiên cứu này còn ít so các nguyên tố khác như As, ... và cần phải có những nghiên cứu mang tính hệ thống hơn nữa để có thể thu được những thông tin đáng tin cậy về các quá trình sinh địa hóa của antimon.

Các phương pháp chiết đối với các dạng Sb với hiệu suất cao cần được phát triển, các phương pháp đó phải đảm bảo tính toàn vẹn đối với các dạng trong suốt quá trình nghiên cứu (lấy mẫu, chuẩn bị mẫu và đo lường). Hơn nữa, phương pháp tiền làm giàu cũng cần phải được chú ý do nồng độ thấp của nguyên tố này trong các mẫu môi trường.

Phương pháp tách sắc kí cần tiếp tục tối ưu hóa để đạt được sự phân tách đồng thời các dạng vô cơ và hữu cơ một cách phù hợp.

Cho đến nay, do hiệu suất phân tích, hệ thống ICP-MS là hệ thống được sử dụng nhiều nhất, bên cạnh đó thì AFS cũng được sử dụng rộng rãi. Mặc dù độ nhạy cao, nhưng nhược điểm chính của AFS là nó thích hợp để phát hiện các chất ở dạng hidrua dễ bay hơi, vì vậy phải phát triển và sử

dụng hệ thống dẫn xuất hóa trực tiếp để chuyển các hợp chất ban đầu thành dạng hidrua dễ bay hơi.

Các hệ thống MS cũng được nghiên cứu nhiều nhưng giá trị LOD lớn đã cản trở việc mở rộng các ứng dụng của chúng.

Như vậy, các công trình nghiên cứu xác định vết các dạng antimon chủ yếu tập trung ở các nghiên cứu trên hệ kết hợp sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC) kết nối với các detector khác như AAS, AFS, MS, ... Các hệ đo này cho phép phân tách và định lượng đồng thời các dạng antimon một cách hiệu quả nhưng chi phí cho quá trình phân tích khá lớn do đòi hỏi trang thiết bị đắt tiền nên không phải phòng thí nghiệm nào cũng trang bị được. Vấn đề đặt ra trong thực tế thí nghiệm Việt Nam hiện nay là cần nghiên cứu một phương pháp có thể sử dụng các thiết bị phổ biến hơn để định dạng antimon mà không cần phân đoạn tách.

Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển mạnh mẽ của ngành toán học thống kê và tin học ứng dụng, Chemometrics - một nhánh của hóa học phân tích hiện đại - đã phát triển nhanh chóng và được ứng dụng ngày một rộng hơn. Một mảng quan trọng trong Chemometrics đang được nghiên cứu và sử dụng hiệu quả là kỹ thuật hồi qui đa biến - thuật toán xác định đồng thời nhiều cấu tử trong hỗn hợp mà không cần tách loại. Thuật toán này đã được ứng dụng rộng rãi để giải quyết nhiều bài toán định dạng phức tạp. Đối với vấn đề xác định các dạng Sb trong hỗn hợp, hiện nay chưa có nhiều công trình nghiên cứu theo hướng này tuy ưu điểm của nó là rất lớn so với các hướng nghiên cứu khác.

Việc phân tích các dạng Sb(III) và Sb(V) vô cơ bằng phổ hấp thụ nguyên tử sau khi hidrua hóa (HG-AAS) có thể thực hiện dựa trên sự chênh lệch hiệu suất khử thành stibin của Sb(III) vô cơ và Sb(V) vô cơ, từ đó có thể tính được hàm lượng Sb(V) vô cơ bằng cách lấy hàm lượng Sb tổng trừ đi hàm lượng Sb(III) vô cơ. Bên cạnh đó, nếu có sự chênh lệch về hiệu suất khử Sb(III) vô cơ và Sb(V) vô cơ trong các môi trường có nồng độ H^+ khác nhau và các dạng Sb có khả năng cộng tính thì có thể kết hợp HG-AAS với các thuật toán hồi quy đa biến để tính ra hàm lượng Sb(III) vô cơ và Sb(V) vô cơ mà không cần thông qua giai đoạn khử Sb(V) vô cơ về Sb(III) vô cơ đồng thời có thể giảm được sai số trong quá trình khử.

* *

*

CHƯƠNG III: THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp nghiên cứu

2.1.1. Nguyên tắc

Cơ sở của phương pháp là dựa trên sự chênh lệch hiệu suất phản ứng khi khử các dạng Sb thành stibin bằng $NaBH_4$ trong các môi trường có nồng độ H^+ khác nhau.

Dòng khí mang Ar sẽ dẫn SbH₃ sang vùng nguyên tử hóa:

Định lượng Sb sinh ra bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử tại bước sóng đặc trưng của Sb là $\lambda = 217.6 \text{ nm}$.

Khả năng khử về dạng hidrua của các nguyên tố có hóa trị cao là rất kém, do đó để có thể định lượng được hàm lượng Sb(V) vô cơ cần phải tiến hành phản ứng khử toàn bộ Sb(V) về Sb(III) bằng chất khử thích hợp, sau đó xác định hàm lượng Sb tổng. Từ đó có thể xác định được hàm lượng Sb(V) bằng cách lấy hàm lượng Sb tổng trừ đi hàm lượng Sb(III).

Tại mỗi môi trường phản ứng, các dạng Sb khác nhau sẽ bị khử với tốc độ khác nhau nên lượng SbH₃ sinh ra là khác nhau, tín hiệu đo được cũng khác nhau. Dựa trên chênh lệch tín hiệu giữa các dạng Sb trong các môi trường phản ứng lựa chọn để thiết lập ma trận chuẩn cho mô hình xác định đồng thời ILS và PCR.

2.1.2. Các thuật toán hồi qui đa biến

* Phương pháp bình phương tối thiểu nghịch đảo (ILS)

* Phương pháp hồi qui cấu tử chính (PCR)

2.2. Nội dung nghiên cứu

Để xây dựng qui trình xác định đồng thời các dạng Sb bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử kết hợp với việc sử dụng chemometrics, trong luận văn này chúng tôi tập trung nghiên cứu các vấn đề sau:

Tối ưu hóa qui trình xác định Sb(III) vô cơ trên hệ đo HG – AAS.

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số chất khử đối với quá trình khử các dạng Sb vô cơ thành stibin.

Nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường khử các dạng Sb vô cơ thành stibin bằng chất khử NaBH₄ làm cơ sở lựa chọn các môi trường phản ứng đo tín hiệu các dạng Sb.

Khảo sát khoảng tuyến tính của các dạng Sb, khả năng cộng tính và xây dựng đường chuẩn đa biến xác định đồng thời các dạng Sb trong dung dịch.

Dựa trên cơ sở các phương pháp ILS và PCR, sử dụng phần mềm Matlab để lập chương trình tính hệ số trong phương trình hồi qui từ mẫu giả. Đánh giá khả năng ứng dụng của hai phương pháp và lựa chọn phương pháp tích hợp để xác định hàm lượng các dạng Sb trong mẫu đất và mẫu nước.

* *

*

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu các điều kiện tối ưu xác định hàm lượng Sb(III) bằng phương pháp HG-AAS

3.1.1. Các điều kiện tối ưu xác định Sb(III) bằng phương pháp HG-AAS

Bảng 3.1: Tóm tắt các điều kiện tối ưu xác định Sb(III) bằng phương pháp HG-AAS

Yếu tố	Khoảng khảo sát	Giá trị lựa chọn	Yếu tố	Khoảng khảo sát	Giá trị lựa chọn
Vạch phổ	217,6 nm	Môi trường khử	HCl 1M - HCl 8M	HCl 6M	
Cường độ dòng đèn	7 – 14 mA	8 mA	Nồng độ chất khử NaBH ₄	0,2 - 1%	0,5%
Chiều cao đèn nguyên tử hóa	12 – 20 mm	14 mm	Tốc độ dòng NaBH ₄	1,5-3,5 ml/phút	
					2 ml/phút
Tốc độ dòng khí C ₂ H ₂	1- 2,2L/phút	1,8L/phút	Tốc độ dòng mẫu	3-8 ml/phút	
					5 ml/phút
Tốc độ dòng không khí		8L/phút	Khoảng tuyến tính	0,25-50 ppb	0,25-20 ppb

3.1.2. Phương trình đường chuẩn xác định Sb(III)

$$\text{Abs} = (-0,0139 \pm 0,00893) + (0,0568 \pm 0,0018)\text{CSb(III)}$$

$$\text{Giới hạn phát hiện (LOD): } \text{LOD} = \frac{3S}{b} = 0,0251 \text{ (ppb)}$$

$$\text{Giới hạn định lượng (LOQ): } \text{LOQ} = \frac{10S}{b} = 0,0838 \text{ (ppb)}$$

3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của các ion lạ tới phép xác định Sb(III) bằng phương pháp HG – AAS

Sau khi nghiên cứu ảnh hưởng của một số ion trong dung dịch tới kết quả phép đo Sb(III) trên hệ HG-AAS, ngưỡng ảnh hưởng và chiều hướng ảnh hưởng của các ion lạ được tóm tắt ở bảng 3.2.

Bảng 3.2: Ảnh hưởng của các ion lạ tới phép đo Sb(III) 5ppb

STT	Ion	Ngưỡng ảnh hưởng	Chiều hướng ảnh hưởng	STT	Ion	Ngưỡng ảnh hưởng	Chiều hướng ảnh hưởng
2	Cu ²⁺	10ppm Âm	13	Sn ²⁺			Không ảnh hưởng
3	Mn ²⁺		14	Zn ²⁺			
4	Cr ³⁺		15	Fe ²⁺			
5	Fe ³⁺		16	Pb ²⁺			
6	Ni ²⁺	50ppm Âm	17	Hg ²⁺			
7	Co ²⁺		18	NO ₃ ⁻			
8	Se (IV)	50ppb Dương	19	SO ₄ ²⁻			
9	Bi (III)	100ppb Dương	20	PO ₄ ³⁻			
10	As (III)	30ppb Dương	21	S ²⁻	10ppm Dương		

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của các chất khử đối với quá trình khử các dạng Sb(III) thành stibin.

Sử dụng các chất khử là KI 1%, axit ascorbic 5%, hệ KI 0,6%/ascorbic 5% hay L-cystein 1%/pH =2 đều cho kết quả tốt khi khử dạng Sb(V) vô cơ về Sb(III). Với cả 4 hệ khử này, chúng tôi nhận thấy có thể xác định tổng hàm lượng Sb vô cơ một cách chính xác.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường phản ứng đối với quá trình khử Sb(V) thành stibin bằng chất khử NaBH₄

Với mỗi dạng Sb, ở những nồng độ H⁺ nhất định trong môi trường phản ứng, kết quả đo độ hấp thụ quang ở những nồng độ khác nhau sẽ tỉ lệ với giá trị đo độ hấp thụ quang của dung dịch Sb(III) có cùng nồng độ theo những tỉ lệ xác định. Do đó, dựa trên một số yếu tố như độ ổn định của tín hiệu đo ở các môi trường và sự khác nhau rõ rệt của tín hiệu đo ở các môi trường khác nhau của các dạng Sb khi khảo sát sơ bộ để lựa chọn điểm đo thích hợp, chúng tôi đã chọn 3 môi trường là HCl 6M, HCl 4M và HCl 2M làm các điểm thực nghiệm để xác định hiệu suất khử các dạng Sb này. 3 điểm đo đã chọn hoàn toàn thoả mãn điều kiện là các điểm đặc trưng trong phương pháp hồi qui đa biến sử dụng các mô hình liên quan tới phép bình phương tối thiểu nghịch đảo (ILS). Chúng tôi sẽ sử dụng kết quả đo các dung dịch Sb tại các môi trường này để làm kết quả đầu vào cho quá trình xây dựng các phương trình hồi qui đa biến thích hợp với hệ là ILS và PCR.

3.4. Xác định đồng thời các dạng Sb theo phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử

3.4.1. Đường chuẩn xác định các dạng Sb riêng rẽ

Bảng 3.3. Khoảng tuyến tính và đường chuẩn xác định riêng các dạng Sb

Hợp chất (CSb, ppb)	Khoảng tuyến tính Giá trị hệ số tương quan R	Phương trình hồi qui đầy đủ	R
Sb(III) 0,25 – 20ppb	A = (- 0,0139 ± 0,00893) + (0,05679 ± 0,0018)CSb(III)	R = 0,9965	
Sb(V) 1 – 60ppb	A = (-0,01564 ± 0,00674) + (0,01943 ± 0,0005)CSb(V)	R = 0,9959	

Như vậy, với cả 2 dạng Sb ở các vùng nồng độ nhất định có tương quan tuyến tính cao giữa tín hiệu đo và nồng độ các dạng. Do tín hiệu của các dạng ở các môi trường phản ứng khác có tỉ lệ xác định so với tín hiệu đo ở môi trường HCl 6M nên có thể cho rằng cũng có tương quan tuyến tính tương tự ở các môi trường khử khác. Có thể kết luận rằng, hệ đo này đã thoả mãn điều kiện của phương pháp hồi qui đa biến tuyến tính.

Bảng 3.4. Kết quả tính LOD và LOQ ở các môi trường phản ứng

Môi trường khử	Sb(III)		Sb(V)	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
HCl 6M	0,017	0,056	0,49	0,63
HCl 4M	0,023	0,076	0,69	0,82
HCl 2M	0,025	0,084	0,73	1,24

Kết quả tính LOD và LOQ của từng dạng Sb ở 3 môi trường phản ứng có khác nhau, vì vậy, để đảm bảo tính chính xác ở mọi thời điểm đo khi xác định đồng thời các dạng Sb, chúng tôi chọn giá trị LOD và LOQ của mỗi dạng Sb là giá trị lớn nhất tính được từ 3 môi trường khử. Kết quả được chọn như trong bảng 3.36.

Bảng 3.5: Giá trị LOD và LOQ khi phân tích đồng thời các dạng Sb

Dạng Sb	Sb(III)	Sb(V)
LOD, ppb	0,025	0,73
LOQ, ppb	0,084	1,24

Bảng 3.6. Kết quả kiểm tra độ lặp lại và độ đúng của phép đo ở môi trường phản ứng HCl 6M

Dạng Sb	Nồng độ kiểm tra	Trung bình	Độ lệch chuẩn	Độ sai chuẩn	CV%	ttính
(tbảng=1.3)						
Sb(III)						
(ppb)	3	0,0938	0,0014	0,0008	1,4392	1,24
	5	0,2117	0,0060	0,0035	2,8342	1,24
	7	0,8524	0,0175	0,0101	2,0472	1,24
Sb(V)						
(ppb)	5	0,0814	0,0010	0,0006	1,2371	1,25
	10	0,1787	0,0008	0,0005	0,4477	1,24
	20	0,3740	0,0066	0,0038	1,7540	1,25

Như vậy, hai đại lượng đánh giá độ ổn định và độ chính xác của phép đo đều cho chung kết luận: Đây là phương pháp xác định riêng rẽ từng dạng Sb tốt khi trong mẫu chỉ có duy nhất một dạng hợp chất này. Độ lặp và độ đúng cao của phép đo cũng cho ta thấy khả năng kết hợp phương pháp đo Sb này với các phương pháp tính hồi qui đa biến thích hợp sẽ cho kết quả đáng tin cậy.

3.4.4. Kiểm tra tính cộng tính của các dạng Sb

Bảng 3.7. Kết quả kiểm tra độ cộng tính của các dạng Sb

Hợp chất chính	Thành phần thêm	Đường biểu diễn mối quan hệ
A – CSb	Hệ số tương quan	
Sb(III)	Không thêm	$A = -0,0139 + 0,05679CSb(III)$ $R = 0,9965$
	5ppb Sb(V)	$A = 0,06761 + 0,05679CSb(III)$ $R = 0,9934$
Sb(V)	Không thêm	$A = -0,01564 + 0,01943CSb(V)$ $R = 0,9959$
	5ppb Sb(III)	$A = 0,03129 + 0,01943CSb(V)$ $R = 0,9977$

Các phương trình hồi qui xây dựng được cho thấy có mối quan hệ rất tuyến tính giữa tín hiệu đo A và nồng độ từng dạng Sb (có $R \approx 1$), các hệ số góc của mỗi nhóm đường biểu diễn mối quan hệ của mỗi dạng có giá trị sai lệch không đáng kể, có thể coi là song song với nhau. Do đó ta có thể kết luận: Trên các khoảng tuyến tính, mỗi dạng Sb đều đáp ứng tốt yêu cầu về sự cộng tính trong tín hiệu đo với các dạng còn lại. Như vậy, hệ đo này đã thỏa mãn yêu cầu cộng tính, có thể sử dụng mô hình hồi qui đa biến tuyến tính thích hợp kết hợp với phương pháp đo này để xây dựng qui trình xác định đồng thời các dạng Sb trong cùng hỗn hợp.

3.4.5. Xác định đồng thời các dạng Sb vô cơ

Bảng 3.8: Ma trận hệ số hồi qui của mô hình ILS (P)

Môi trường	Sb (III)	Sb (V)
HCl 6M	27,48	-188,9
HCl 4M	104,2	859,9
HCl 2M	-243,9	-779,6

Bảng 3.9: Ma trận hệ số hồi qui của mô hình PCR (Fj)

Môi trường	Sb(III)	Sb(V)
HCl 6M	9,976	12,49
HCl 4M	4,756	5,968
HCL 2M	2,626	3,296

3.5. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VÀ ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH MẪU THỰC

3.5.1. Đánh giá tính phù hợp của phương pháp HG – AAS thông qua mẫu CRM

Bảng 3.10 Kết quả đo mẫu CRM bằng phương pháp HG – AAS và ICP - MS

	HG – AAS	Giá trị chứng nhận
CSb, ppb	0,95	1,02±0,09
Hiệu suất	93,14%	100%

Dựa vào kết quả trên, chúng tôi thấy được phương pháp phân tích này có khả năng ứng dụng vào việc phân tích thực tế.

3.5.2. Đánh giá tính phù hợp của phương trình hồi qui thông qua mẫu kiểm chứng

3.5.2.1. Xác định nồng độ các mẫu kiểm chứng theo phương pháp ILS

Bảng 3.11: Kết quả tính sai số giữa mô hình ILS và kết quả ban đầu

STT	Sai số mô hình ILS, %	STT	Sai số mô hình ILS, %
	Sb(III) Sb(V)		Sb(III) Sb(V)
1	-57,59 65,74	6	-23,68 62,43
2	-79,53 -238,57	7	-35,35 66,61

3	-46,54	65,24	8	-38,56	65,70
4	-43,30	65,81	9	-38,77	66,41
5	-38,16	66,55	10	-46,16	65,98

Nhận thấy sai số của hầu hết các mẫu đều khá lớn, nên không thể tiếp tục áp dụng phân tích mẫu thực tế. Có nhiều nguồn có thể gây ra sai số, một trong những yếu tố quan trọng là do mô hình tính toán này không loại trừ được sai số ngẫu nhiên trong quá trình đo, quá trình tính đã gộp cả sai số đó vào kết quả hồi qui. Bên cạnh đó, chúng tôi cho rằng còn một nguồn gây sai số nữa, đó là do số thời điểm đặc trưng được chọn không nhiều nên không có nhiều thông tin về hàm mục tiêu, do đó hàm hồi qui kém chính xác hơn, gây sai số lớn trong quá trình tính toán. Như vậy, với hệ này, cần nghiên cứu xây dựng mô hình hồi qui sao cho có thể loại được sai số ngẫu nhiên của các phép đo và khai thác được tối đa thông tin về hàm mục tiêu từ tập hợp kết quả đo không lớn.

3.5.2.2. Xác định nồng độ các mẫu kiểm chứng theo mô hình PCR

Bảng 3.12: Sai số giữa mô hình tính PCR và nồng độ ban đầu của các mẫu giả

STT	Sai số mô hình PCR, %		STT	Sai số mô hình PCR, %	
	Sb(III)	Sb(V)		Sb(III)	Sb(V)
1	1,41	-1,22	6	12,56	-9,72
2	2,75	2,38	7	4,33	-0,04
3	-3,40	-1,95	8	2,19	-1,07
4	-1,15	-1,55	9	2,19	1,82
5	2,36	0,46	10	-3,15	-0,68

Kết quả tính cho thấy, mô hình PCR với 1 PC lựa chọn cho sai số tương đối nhỏ ở hầu hết các mẫu pha, nằm trong phạm vi sai số cho phép của phép đo hàm lượng ppb. Một số mẫu gặp sai số lớn trong kết quả hồi qui là do có sai số trong quá trình pha mẫu (mẫu 6 – Sb (III) và Sb (V)), tuy nhiên ta cũng nhận thấy số lượng mẫu gặp sai số lớn là khá nhỏ.

Như vậy, có thể kết luận, mô hình hồi qui PCR cho độ chính xác tương đối cao, có thể sử dụng để phân tích các mẫu thực tế có nền mẫu không quá phức tạp mà không cần bổ sung thêm các biện pháp loại trừ ảnh hưởng của các ion lạ. Chúng tôi sử dụng mô hình này để tiến hành phân tích mẫu thực tế.

3.5.3. Ứng dụng phân tích mẫu thực tế

Bảng 3.13: Tóm tắt kết quả thực nghiệm

Mẫu	Phương pháp			
	HG - AAS	ICP - MS		
	CSb(III)	CSb(V)	CSb tổng	CSb tổng

Mẫu nước	5,94 (µg/l)	12,3 (µg/l)	18,3 (µg/l)	18,4 (µg/l)
Mật Độ	40,5 (mg/g)	41,9 (mg/g)		
Kho mìn	30,6 (mg/g)	32,2 (mg/g)		
Gốc Gạo	28,3 (mg/g)	28,5 (mg/g)		
Gốc Đa	4,43 (mg/g)	4,31 (mg/g)		

Kết quả phân tích đối chứng tổng hàm lượng Sb theo phương pháp ICP-MS cho thấy khá phù hợp với kết quả tổng hàm lượng hai dạng vô cơ Sb(III) và Sb(V). Điều này cho thấy có thể sử dụng phương pháp HG – AAS nghiên cứu ở trên để xác định hai dạng riêng rẽ Sb(III) và Sb(V) trong mẫu nước ngầm còn trong mẫu đất chỉ có thể xác định được Sb tổng do hiệu suất khử Sb (V) trong môi trường HCl 6M đã đạt 29,18%.

* *
*

KẾT LUẬN

Với mục tiêu ban đầu đặt ra cho luận văn là tối ưu hóa các điều kiện xác định đồng thời các dạng Sb bằng phương pháp HG – AAS, sau một thời gian nghiên cứu, chúng tôi thu được một số kết quả chính sau:

Đã tối ưu hóa qui trình xác định riêng Sb(III) vô cơ trên hệ HG – AAS bao gồm các kết quả chính: Khử Sb(III) thành stibin trong điều kiện tốc độ dòng mẫu và dòng NaBH₄ 0.5%/NaOH 0,2% lần lượt là 5ml/phút và 2ml/phút, sử dụng dung dịch axit HCl 6M có cùng tốc độ với dòng NaBH₄ làm môi trường khử; khoảng tuyến tính của phép xác định là 0,25 – 20ppb, LOD = 0,0251ppb, LOQ = 0,0838 ppb; các cation cản trở phép xác định như Mn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ được loại trừ bằng dung dịch L-cystein 1% hoặc EDTA 0,1M; một số ion của các nguyên tố nhóm IV, V và VI có ảnh hưởng tới phép xác định như Se(IV), Bi(III), As(III), S₂⁻.

Đã nghiên cứu các hệ chất khử khác nhau để khử dạng Sb(V) vô cơ thành dạng Sb(III) trước khi hidrua hóa và nhận thấy các hệ khử KI 0.6%/axit ascobic 5%, L-cystein 1%/pH = 2, KI 1%, axit ascobic 5% đều cho kết quả khử dạng Sb(V) vô cơ tốt.

Đã nghiên cứu khả năng khử 2 dạng Sb (Sb(III) vô cơ, Sb(V) vô cơ) trong 3 môi trường phản ứng khác nhau là môi trường HCl 6M, HCl 4M, HCl 2M và nhận thấy hiệu suất khử 2 dạng Sb thay đổi theo môi trường phản ứng một cách khác nhau nên có thể dùng kết quả đo tín hiệu dung dịch Sb tại 3 điểm này làm dữ liệu hàm mục tiêu cho phép xác định đồng thời theo các kĩ thuật có sử dụng phép bình phương tối thiểu nghịch đảo.

Đã xác định được khoảng tuyến tính, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng cho phép xác định riêng rẽ từng dạng Sb trên bằng phương pháp HG – AAS và có kết luận về các đại

lượng này cho phương pháp xác định đồng thời các dạng Sb: khoảng tuyến tính của Sb(III) từ 0,25 – 20ppb, LOD = 0,0251ppb, LOQ = 0,0838 ppb; Sb(V) tuyến tính trong khoảng 1 – 60ppb, LOD = 0,734 ppb, LOQ = 1,245 ppb. Các phép xác định đều không gặp sai số hệ thống, có độ đúng cao và độ lặp lại tương đối tốt ($CV < 10\%$). Khả năng cộng tính trong tín hiệu đo trên toàn vùng tuyến tính của các dạng này đều cao, hoàn toàn thỏa mãn điều kiện của phương pháp hồi qui đa biến tuyến tính xác định đồng thời các cấu tử trong dung dịch.

Đã xây dựng ma trận nồng độ từ đó thiết lập phương trình hồi qui đa biến sử dụng kỹ thuật phổ riêng phần và áp dụng phần mềm Matlab để tính toán ma trận hệ số hồi qui dựa trên thuật toán ILS và PCR. Dựa trên kết quả phân tích 10 mẫu giả, chúng tôi nhận thấy thuật toán PCR sử dụng 1 PC đầu cho sai số thấp ở mức cho phép, thuật toán ILS cho sai số khá lớn nên chỉ sử dụng mô hình PCR để phân tích các mẫu thực tế.

Phân tích mẫu thực tế xác định được tổng hàm lượng Sb trong mẫu đất và mẫu nước, hàm lượng Sb(III) trong mẫu nước, còn hàm lượng Sb(III) trong mẫu đất thì không xác định được chính xác do hiệu suất khử của Sb(V) trong môi trường HCl 6M đã đạt 29,18% . Kết quả cũng cho thấy Sb (V) là dạng tồn tại chủ yếu.

References

Tiếng Việt:

Bách khoa toàn thư mở Wikipedia (2011)

<http://vi.wikipedia.org/wiki/Antimon>

Nguyễn Hoàng Hải, Nguyễn Việt Anh (2005), Lập trình Matlab và ứng dụng, NXB KHKT, Hà Nội.

Nguyễn Thị Thu Hằng (2008), Nghiên cứu các điều kiện xác định các dạng arsen bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử, Luận văn thạc sĩ khoa học, Trường Đại học khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội.

Trần Tứ Hiếu, Từ Vọng Nghi, Nguyễn Văn Ri, Nguyễn Xuân Trung (2003), Hoá học phân tích - Các phương pháp phân tích công cụ, Trường Đại học khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội.

Phạm Luận (2004), Giáo trình về những vấn đề cơ sở của kỹ thuật xử lý mẫu, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội.

Hoàng Nhâm (2001), Hoá học vô cơ, tập 2, NXB Giáo Dục.

Nguyễn Phùng Quang (2006), Matlab và Simulink, NXB KHKT, Hà Nội.

Tạ Thị Thảo (2005), Bài giảng chuyên đề thống kê trong hóa phân tích, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội.

Phạm Thị Ngọc Yến, Ngô Hữu Tình, Lê Tần Hùng, Ngô Thị Lan Hương (2007), *Cơ sở Matlab và ứng dụng*, NXB KHKT, Hà Nội.

Tiếng Anh:

A. Bellido-Martín, J.L. Gómez-Ariza, P. Smichowsky, D. Sánchez-Rodas (2009), “Speciation of antimony in airborne particulate matter using ultrasound probe fast extraction and analysis by HPLC-HG-AFS”, *Analytica Chimica Acta*, 649, 191–195.

A. Gonzalez, M.L. Cervera, S. Armenta, M. de la Guardia (2009), “A review of non-chromatographic methods for speciation analysis”, *Analytica Chimica Acta* 636, 129–157.

Amauri A. Menegário, Ariovaldo José Silva, Eloísa Pozzi, Steven F. Durrant, Cassio H. Abreu Jr (2006), “On-line determination of Sb(III) and total Sb using baker's yeast immobilized on polyurethane foam and hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B*, 61, 1074–1079.

Amereih S, meisel T, Kahr E, Wegscheider W (2005), “Speciation analysis of inorganic antimony in soil using HPLC-ID-ICP-MS”, *Anal Bioanal Chem*, 383, 7-8.

Chaozhang Huang, Bin Hu, Zucheng Jiang (2007), “Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in natural waters by dimercaptosuccinic acid modified mesoporous titanium dioxide micro-column on-line separation and inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination”, *Spectrochimica Acta Part B*, 62, 454–460.

Edwar Fuentes, Hugo Pinochet, Ida De Gregori, Martine Potin-Gautier (2003), “Redox speciation analysis of antimony in soil extracts by hydride generation atomic fluorescence spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1279–1289.

Francisco Pena-Pereira & Isela Lavilla & Carlos Bendicho (2009), “Headspace single-drop microextraction with in situ stibine generation for the determination of antimony (III) and total antimony by electrothermal-atomic absorption spectrometry”, *Microchim Acta*, 164, 77–83.

Ida De Gregori, Waldo Quiroz, Hugo Pinochet, Florence Pannier, Martine Potin-Gautier (2005), “Simultaneous speciation analysis of Sb(III), Sb(V) and (CH₃)₃SbCl₂ by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry detection (HPLC-HG-AFS): Application to antimony speciation in sea water”, *Journal of Chromatography A*, 1091, 94-101.

Jian Zheng, Masaki Ohata, and Naoki Furuta (2000), “Antimony Speciation in Environment Samples by Using High-Performance Liquid Chromatography Coupled to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, *Analytical sciences*, vol.16.

J. Frederick W. Mosselmans, George R. Helz, Richard A.D. Pattrickc, John M. Charnocka, David J. Vaughanc (2000), "A study of speciation of Sb in bisul@de solutions by X-ray absorption spectroscopy", *Applied Geochemistry*, 15, 879-889.

Jorge G. Ibanez, Alejandra Carreon-Alvarez, Maximiliano Barcena-Soto, Norberto Casillas (2008), "Metals in alcoholic beverages: A review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis", *Journal of Food Composition and Analysis* 21, 672– 683.

Liang Zhang, Yukitoki Morita, Akio Sakuragawa, Akinori Isozaki (2009), "Inorganic speciation of As(III, V), Se(IV, VI) and Sb(III, V) in natural water with GF-AAS using solid phase extraction technology", *Talanta*, 72, 723-729.

Lene Sørli Heier, Sondre Meland, Marita Ljønes, Brit Salbu, Arnljot Einride Strømseng (2010), "Short-term temporal variations in speciation of Pb, Cu, Zn and Sb in a shooting range runoff stream", *Science of the Total Environment*, 408, 2409–2417.

L. Łukaszczyk, W. Zyrnicki (2010), "Speciation analysis of Sb(III) and Sb(V) in antileishmaniotic drug using Dowex 1×4 resin from hydrochloric acid solution", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 52, 747-751.

María Beatriz de la Calle Guntiñas, Yolanda Madrid, and Carmen Casmasmaara (1992), "Speciation of Antimony by Atomic Absorption Spectrometry. Applicability to Selective Determination of Sb(III) and Sb(V) in Liquid Samples and of Bioavailable Antimony in Sediments and Soil Samples", *Mikrochim. Acta*, 109, 149-155.

Meinrat O. Andreae, Jean-Francois Asmodé, Panayotis Foster, and Luc Van't dack (1981), "Determination of Antimony (III), Antimony (V), and Methylantimony species in natural water by atomic absorption spectrometry with hydride generation", *Analytical chemistry*, Vol. 53, No. 12.

M. Krachler, H. Emons (2001), "Speciation of antimony for the 21st century: promises and pitfalls", *Trends in analytical chemistry*, vol. 20, no. 2.

Montserrat Filella, Nelson Belzile, Yu-Wei Chen (2002), "Antimony in the environment: a review focused on natural waters - I. Occurrence", *Earth-Science Reviews*, 57, 125–176.

Montserrat Filella, Nelson Belzile, Yu-Wei Chen (2002), "Antimony in the environment: A review focused on natural waters - II. Relevant solution chemistry", *Earth-Science Reviews*, 59, 265–285.

Nalan Ozdemir, Mustafa Soylak, Latif Elci, Mehmet Dogan (2004), "Speciation analysis of inorganic Sb(III) and Sb(V) ions by using mini column filled with Amberlite XAD-8 resin", *Analytica Chimica Acta*, 505, 37-41.

Pablo H. Pacheco, Raúl A. Gil, Luis D. Martineza, Griselda Pollad, Patricia Smichowski (2007), "A fully automated system for inorganic antimony preconcentration and speciation in urine", *Analytica chimica acta*, 603, 1–7.

Ricardo E. Rivas, Ignacio López-García, Manuel Hernández-Córdoba (2009), "Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid–liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 329–333.

Ricard Miravet, José Fermín López-Sánchez, Roser Rubio (2006), "Leachability and analytical speciation of antimony in coal fly ash", *Analytica Chimica Acta*, 576, 200–206.

R. Miravet, E. Hernández-Nataren, A. Sahuquillo, R. Rubio, J.F. López-Sánchez (2010), "Speciation of antimony in environmental matrices by coupled techniques", *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 1.

Ryszard Dobrowolski and Jerzy Mierzwa (1993), "Investigation of activator (Mn, Sb) speciation in phosphors for fluorescent lamps", *Materials Chemistry and Physics*, 34, 270-273.

Sébastien Denys, Karine Tack, Julien Caboche, Patrice Delalain (2008), "Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and in digestive fluids", *Chemosphere*, 74, 711-716.

Sławomir Garbos¹, Monika Rzepecka, Ewa Bulska, Adam Hulanicki (1999), "Microcolumn sorption of antimony III chelate for antimony speciation studies", *Spectrochimica Acta Part B*, 54, 873-881.

Tayyeb Madrakian, Elaheh Bozorgzadeh (2009), "Spectrophotometric determination of Sb(III) and Sb(V) in biological samples after micelle-mediated extraction", *Journal of Hazardous Materials*, 170, 809–813.

Tian-Long Deng, Yu-Wei Chen, Nelson Belzile (2001), "Antimony speciation at ultra trace levels using hydride generation atomic fluorescence spectrometry and 8-hydroxyquinoline as an efficient masking agent", *Analytica Chimica Acta*, 432, 293–302.

T. Guerin, M. Astruc, A. Batel, M. Borsier (1997), "Multielemental speciation of As, Se, Sb and Te by HPLC-ICP-MS", *Talanta*, 44, 2201-2208.

Ulrich N, Shaked P, Zilberstein D, "Speciation of antimony(III) and antimony(V) in cell extracts by anion chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry", *Fresenius' Journal analytical chemistry*, 368, 2-6.

Vivian Silva Santosa, Wilney de Jesus Rodrigues Santosb, Lauro Tatsuo Kubotab (2009), César Ricardo Teixeira Tarleya, "Speciation of Sb(III) and Sb(V) in meglumine antimoniate

pharmaceutical formulations by PSA using carbon nanotube electrode”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 50, 151-157.

Xirong Huang, Wenjuan Zhang, Shuhua Han, Yongquan Yin, Guiying Xu, Xinqian Wang (1997), “Spectrophotometric determination of Sb(III) in Sb(III)/Sb(V) binary mixtures using sodium dodecylsulfate/nonylphenoxy polyethoxyethanol mixed micellar media”, *Talanta*, 45, 127-135 .

Yukitoki Morita, Teppei Kobayashi, Takayoshi Kuroiwa, Tomohiro Narukawa (2007), “Study on simultaneous speciation of arsenic and antimony by HPLC–ICP-MS”, *Talanta*, 73, 81–86.

Yu-Wei Chena, Nelson Belzilea (2010), “High performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectrometry for the speciation of the hydride and chemical vapour-forming elements As, Se, Sb and Hg: A critical review”, *Analytica Chimica Acta*, 671, 9–26.