

Bài báo khoa học

Nghiên cứu xác định hàm lượng As (III), As (V) trong bụi đường khu vực nhà máy phối trộn bê tông tại thành phố Hồ Chí Minh bằng phương pháp chiết lỏng – lỏng dựa trên cơ chế tạo phức với thuốc thử APDC

Nguyễn Thị Quỳnh Trang^{1*}, Nguyễn Thị Hoa¹

¹ Khoa Môi trường, Đại học Sài Gòn; trangntm@sgu.edu.vn; nthoa@sgu.edu.vn

*Tác giả liên hệ: nthoa@sgu.edu.vn; Tel.: +84–918452123

Ban Biên tập nhận bài: 5/9/2023; Ngày phản biện xong: 11/10/2023; Ngày đăng bài: 25/11/2023

Tóm tắt: Kim loại trong bụi đường, mà đặc biệt là Asen (As) có tiềm năng gây tác động xấu đến môi trường và con người. Khác với đa phần các kim loại độc, việc đánh giá tác động của As cần quan tâm tới dạng tồn tại của As bởi vì các dạng As có độc tính khác nhau, Asen vô cơ (iAs) có độc tính cao hơn dạng hữu cơ và Asen hoá trị III (AsIII) độc hơn Asen hoá trị V (AsV). Nghiên cứu đã tối ưu các thông số của quá trình ly trích các dạng As linh động bằng acid photphoric cũng như quá trình chiết AsIII vào pha hữu cơ bằng cơ chế tạo phức với APDC. Quy trình đề xuất có độ chọn lọc cao trong điều kiện dung dịch ly trích có chứa các nguyên tố gây nhiễu như sắt, canxi, nhôm, monomethylarsonic acid (MMA) và dimethylarsinic acid (DMA), với giới hạn phát hiện ở mức 0,05 mg/kg. Áp dụng quy trình trên một số mẫu bụi đường ở Thành phố Hồ Chí Minh, kết quả cho thấy sự phân hoá rõ rệt về thành phần các dạng As giữa các khu vực. Kết quả thu được góp phần chứng minh tính hiệu quả của quy trình trong việc hỗ trợ công tác quản lý, giám sát ô nhiễm bụi.

Từ khóa: Phân tích nguyên dạng Asen; Chiết lỏng lỏng; Bụi đường.

1. Giới thiệu

Asenic (As) là một kim loại có độc tính tồn tại trong nhiều loại môi trường trong đó có bụi lắng đọng từ khí quyển. As trong bụi có nguồn gốc từ cả tự nhiên lẫn nhân tạo. Khí thải do con người tạo ra từ các hoạt động luyện kim, đốt nhiên liệu, sản xuất nguyên vật liệu chiếm khoảng hai phần ba tổng lượng As thải ra khí quyển. Trong khi đó, nguồn gốc phát thải tự nhiên của As vào khí quyển bao gồm núi lửa, cháy rừng và bụi muối biển [1]. Các nghiên cứu cho thấy nồng độ As trong khí quyển ở khu vực đô thị và công nghiệp cao hơn đáng kể so với vùng nông thôn. Ở châu Âu, nồng độ As trong khí quyển dao động từ 0,2-1,5 ng/m⁻³ ở khu vực nông thôn và 0,5-3 ng/m⁻³ ở khu vực đô thị, và thường dưới 50 ng/m⁻³ ở khu vực công nghiệp [2]. Những dạng As trong khí quyển có liên kết với các hạt bụi sẽ dần lắng đọng bên trên mặt đất và góp phần cấu tạo nên bụi đường phố. Chúng có thể xâm nhập, vận chuyển đến do nước mưa và tràn trong mùa bão, làm lây lan ô nhiễm dư lượng không thể lường trước [3]. Nghiên cứu ở một khu vực công nghiệp đông dân cư cũng cho thấy sự gia tăng về bụi mịn và As liên kết với bụi mịn trong khoảng thời gian hoạt động sản xuất diễn ra. Yếu tố này tác động đến trạng thái chất lượng không khí, gây ảnh hưởng xấu cho sức khỏe con người, vì bụi có thể được hít sâu vào phế nang và được hấp thụ trực tiếp vào hệ thống tuần hoàn phổi [4] hoặc đi vào trong hệ tiêu hóa thông qua chuỗi thức ăn. Tuy nhiên, độc tính và độ linh động của As có liên quan mật thiết với đặc tính và trạng thái oxy hóa của nó trong

môi trường. Nhìn chung, các loại As vô cơ độc hơn các loại As hữu cơ và As (III) có độc tính và khả năng linh động trong môi trường cao hơn so với As (V) [5].

Tùy thuộc vào đặc tính của môi trường (đặc biệt là pH và điều kiện oxy hóa-khử) cũng như tính chất hóa học của các hợp chất As cụ thể mà các dạng khác nhau của asen có thể được chuyển đổi qua lại. Không khí xung quanh là một phần đặc biệt của môi trường, chịu tác động của nhiều biến đổi vật lý và hóa học mà chủ yếu là các hình thái khí tượng như độ ẩm, nhiệt độ và bức xạ mặt trời. Nổi trội nhất trong số các tác động này là quá trình oxy hóa As (III) thành As (V) bởi oxy trong khí quyển, đặc biệt là ở pH cao [6]. Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, ozon trong khí quyển có thể đóng vai trò như oxy. Mặc dù nồng độ của ozon trong không khí thấp hơn oxy và biến động liên tục, nhưng ozon có tính oxy hóa mạnh hơn. Hầu hết As trong khí quyển có thể được tìm thấy ở pha rắn; < 10% hiện diện ở pha hơi. Khí thải do hoạt động của con người gây ra, ví dụ như từ luyện kim hoặc đốt nhiên liệu hóa thạch, đưa một lượng đáng kể As bay hơi vào khí quyển (chủ yếu là oxit As), phân tử này ưu tiên hấp phụ hoặc ngưng tụ trên các hạt mịn. Do đó, so với hàm lượng As nền có trong vỏ trái đất, As trong bụi có thể được làm giàu gấp nhiều lần [6].

Các hạt bụi chứa As cũng có thể bắt nguồn từ quá trình tái sinh bụi từ các hoạt động xây dựng, giao thông đô thị. Nồng độ và thành phần hóa học của bụi và các dạng As liên kết với bụi chủ yếu phụ thuộc vào vị trí phát thải. Ở các khu vực công nghiệp, nơi khí thải công nghiệp đóng vai trò chủ đạo, nồng độ As (và các dạng của As) sẽ chỉ bị chi phối bởi dạng khí thải này. Trong khi đó, các khu vực có nguồn phát thải đa dạng như khu vực ngoại ô, trung tâm thành phố, nồng độ As (và các dạng As) chủ yếu được định hình bởi khí thải từ các hoạt động đô thị hoặc khí thải giao thông đường bộ [7].

Phân tích X-quang mẫu bụi từ khu vực công nghiệp cho thấy dạng As liên kết với bụi tồn tại dạng: $\text{Ca}_3\text{Sr}_2(\text{AsO}_4)_{2.5}(\text{PO}_4)_{0.5}(\text{OH})$; As_2O_3 ; As_2O_5 [8], trong đó As vô cơ hóa trị V là dạng chiếm ưu thế trong bụi [9], và nồng độ As trong bụi ở các khu công nghiệp sẽ có xu hướng cao hơn so với khu vực đô thị [7–10].

Trong số các phương pháp phân tích nguyên dạng các hợp chất As, kỹ thuật sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) đã được chứng minh là rất phù hợp cho việc phân tách các dạng As mà đặc biệt là các dạng As vô cơ (As hoá trị III - AsIII, As hoá trị V - AsV) và hữu cơ (*monomethylarsonic acid* - MMA và *dimethylarsinic acid* - DMA). Quy trình phân tích bao gồm giai đoạn chiết mẫu bằng các dung môi phù hợp sau đó tiêm vào hệ thống HPLC kết nối ICP-MS (Phổ khối-plasma kết hợp cảm ứng). Tuy nhiên, kỹ thuật này gặp hạn chế do yêu cầu phải trang bị hệ thống HPLC-ICP-MS khá phức tạp, đòi hỏi chi phí vận hành cao và thời gian phân tích mẫu kéo dài [11].

Một phương pháp đơn giản hơn có thể phân tích riêng dạng As vô cơ đó là phương pháp chiết lỏng - lỏng. Phương pháp này dựa trên khả năng tạo phức tốt giữa AsIII (As hoá trị III) và ammonium pyrrolidine-dithiocarbamate (APDC) trong môi trường pH từ 1,5-5, AsV không tham gia tạo phức với APDC ở điều kiện này. Phức AsIII - APDC được chiết qua pha hữu cơ là các dung môi như CCl_4 , CHCl_3 , hay MIBK [12]. Ưu điểm của phương pháp này là APDC chỉ tạo phức chọn lọc với AsIII, loại As có độc tính cao nhất thường được tập trung nghiên cứu, mà không tạo phức với các dạng As khác. Do đó, ta có thể xác định riêng rẽ dạng AsIII trong nên mẫu đồng thời có thể áp dụng để loại bỏ nền mẫu phức tạp như bụi, đất, bùn lắng, trầm tích, ... Hiện nay, ở Việt Nam việc phân tích nguyên dạng AsIII, AsV trong bụi chưa được quan tâm đúng mức, một phần có thể do chi phí phân tích dựa trên kỹ thuật HPLC-ICP-MS là rất tốn kém. Do đó, nghiên cứu tối ưu quy trình phân tích AsIII, AsV trong bụi dựa trên kỹ thuật chiết lỏng - lỏng đơn giản, chi phí thấp và dễ áp dụng có vai trò tiên phong trong việc phát triển hướng nghiên cứu về đặc tính ô nhiễm các dạng As trong bụi.

Đặc tính của As trong bụi rất quan trọng vì nó có thể cung cấp thông tin về mức độ gây hại cho sinh vật sau khi tiếp xúc qua đường hô hấp hoặc tiêu hóa. Hơn nữa, Asen vô cơ có độc tính cao hơn dạng hữu cơ và AsIII độc hơn AsV do đó cần có một biện pháp hữu hiệu để có thể nghiên cứu, đánh giá những tác động của hoạt động dân sinh đến sự tồn tại và phân bố

của các từng dạng As vô cơ trong bụi. Mặc dù bụi đô thị thuộc một trong những môi trường được nghiên cứu nhiều nhất, nhưng phương pháp phân tích nguyên dạng As trong các mẫu bụi vẫn còn khá khan hiếm, đặc biệt là nhóm các phương pháp dựa trên kỹ thuật chiết lỏng – lỏng. Do đó, nghiên cứu sẽ thực hiện các mục tiêu như sau: Khảo sát điều kiện ly trích các dạng As vô cơ từ bụi và tối ưu quy trình chiết lỏng - lỏng xác định riêng dạng AsIII và AsV; Đánh giá khả năng loại trừ chất gây nhiễu của phương pháp phân tích; Áp dụng quy trình được tối ưu để phân tích hàm lượng riêng các dạng As vô cơ trong bụi ở khu vực nhà máy phối trộn xi măng ở thành phố Hồ Chí Minh.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

2.1.1. Hoá chất, thiết bị

Nghiên cứu sử dụng: Hỗn hợp acid nitric (65%), acid clohidric (35%), acid flohidric (40%) để thực hiện phân tích tổng As; Hỗn hợp dung dịch ly trích gồm H₃PO₄ 10% (v/v) và acid ascorbic 10% (w/v) để chiết các dạng As vô cơ linh động, dung dịch ly trích được sục khí Argon thông qua impinger trong 2 giờ với lưu lượng 5 lít/phút để loại bỏ không khí trước khi sử dụng, dung dịch APDC (*ammonium pyridine dithiocarbamat* - *Sigma Aldrich*) 1% (w/v) để tạo phức với AsIII. Các hóa chất sử dụng có độ tinh khiết phù hợp cho phân tích hoá học. Chất chuẩn (MERCK) sử dụng gồm: AsV (H₃AsO₄ 1000 mg/L trong HNO₃ 0,5 M) và AsIII 1000 mg/L trong HCl 2%.

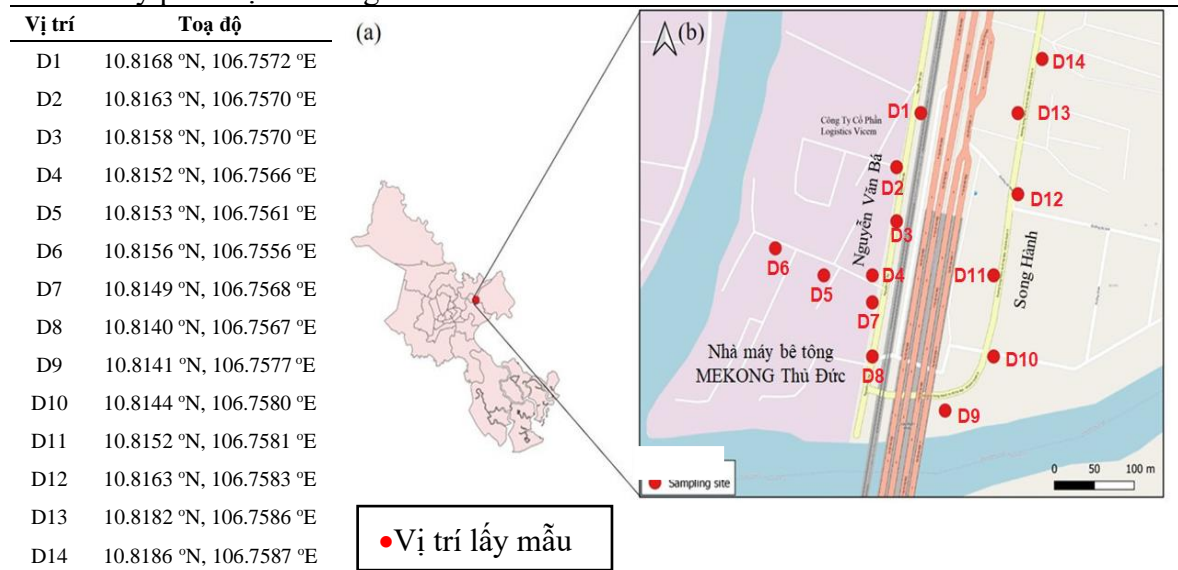
Các dung dịch đệm được pha trong nước khử ion gồm có: Đệm pH = 3: Cân khoảng 295 g acetic acid và 12 g Natri acetat trihydrate, thêm nước đến 800 mL, chỉnh pH và định mức 1000 mL; Đệm pH = 4: Cân khoảng 255 g acetic acid và 103 g Natri acetat trihydrate, thêm nước đến 800 mL, chỉnh pH và định mức 1000 mL; Đệm pH = 5: Cân khoảng 108 g acetic acid và 435 g Natri acetat trihydrate, thêm nước đến 800 mL, chỉnh pH và định mức 1000 mL.

Hàm lượng As được xác định bằng thiết bị ICP-MS 7700x Agilent, với khối định lượng m/z = 75, sử dụng khí Heli loại nhiễu với lưu lượng 5 mL/phút, nội chuẩn Germani (Ge) pha trong hỗn hợp HNO₃:C₂H₅OH:H₂O có tỷ lệ 5:2:93.

2.1.2. Địa điểm lấy mẫu

Mẫu bụi trên mặt đường được thu thập dọc theo 2 tuyến đường, có mật độ phương tiện giao thông tương đối cao và nằm song song với xa lộ Hà Nội, là Nguyễn Văn Bá và Song Hành trong khoảng thời gian từ 12-15/3/2022, đây là thời điểm nằm trong mùa khô và quan sát thấy thời tiết không xảy ra mưa, giông lốc trong suốt 15 ngày trước thời điểm thu thập mẫu. Mặc dù thời điểm lấy mẫu đã được lựa chọn giúp hạn chế thấp nhất sự biến động về tính chất mẫu do các biến động thời tiết, hoạt động giao thông vận tải diễn ra sôi động tại địa điểm thu mẫu cũng có thể gây ảnh hưởng đến tính đồng nhất của mẫu. Tuy nhiên, với mục tiêu là triển khai nghiên cứu bước đầu để đánh giá quy trình phân tích nguyên dạng AsIII, AsV cũng như đưa ra các thông tin sơ bộ về đặc tính các dạng As trong bụi đường, tần suất và tính chất mẫu bụi đường thu được là phù hợp với mục tiêu của nghiên cứu. Về địa điểm thu mẫu, đoạn đường Nguyễn Văn Bá nằm dọc theo khu nhà máy bê tông MEKONG Thủ Đức và công ty cổ phần Logistic Vincem (Hình 1), là khu vực gây ô nhiễm bụi trong khu vực do hoạt động phối trộn và hoạt động vận tải nguyên vật liệu. Ngược lại, các phương tiện này không hoạt động trên tuyến đường Song Hành cách khu vực phát thải khoảng 150 mét. Với vị trí địa lý như vậy, nghiên cứu hướng đến mục tiêu đánh giá ảnh hưởng của hoạt động nghiên, trộn xi măng đến phân bố nồng độ các kim loại trong bụi đường. Ngoài các xe tải nặng vận chuyển bê tông hoạt động tại khu vực, các loại xe đầu kéo hạng nặng (container) cũng thường xuyên ra vào khu vực này vì đây cũng là nơi tọa lạc của cảng ICD Sotrans. Nhìn

chung, thông qua khảo sát thực địa, nguồn phát sinh bụi chủ yếu tại khu vực nghiên cứu đến từ nhà máy phối trộn bê tông.



Hình 1. Vị trí lấy mẫu.

2.2. Phương pháp lấy mẫu và phân tích mẫu

2.2.1. Phương pháp lấy mẫu bụi đường

Mẫu bụi được thu bằng cách dùng chổi nhựa và dụng cụ quét để thu gom bụi trên đường [13]. Chổi được làm sạch bằng nước cất 3 lần trước khi lấy mẫu. Để tránh các hạt rất mịn phát tán vào không khí thì trong quá trình lấy mẫu cần quét chậm. Mẫu sẽ được thu gom từ làn đường sát mép đường theo đoạn dài khoảng 10m. Tại mỗi điểm lấy mẫu sẽ lấy khoảng 500g mẫu. Mẫu sẽ được làm khô bằng thiết bị đông khô, sàng qua rây 1mm để loại bỏ đá, vật liệu thô, nhựa và các tạp chất khác. Mẫu bụi sẽ được rây kích cỡ hạt có kích thước lỗ nhỏ hơn 100 µm (mesh > 150) để lấy được phần bụi có thể ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người cũng như là phần bụi có liên kết nhiều nhất đối với bụi không khí [14–16]. Sau đó mỗi mẫu sẽ được chuyển vào túi polyetylen sạch, được ký hiệu và hút chân không trước khi đưa đến phòng thí nghiệm. Các mẫu sẽ được bảo quản trong hộp nhựa đậy kín ở nhiệt độ -20°C cho đến khi phân tích.

2.2.2. Phương pháp phân tích tổng và nguyên dạng As trong bụi

Các dạng As trong mẫu được ly trích bằng dung dịch ly trích H₃PO₄ 10% (v/v) và acid ascorbic 10% (w/v), sau đó tạo phức với APDC 1% (w/v) và được chiết vào dung môi cloroform (CHCl₃) sau đó giải chiết vào dung dịch HNO₃ 25% (v/v). Quy trình cụ thể như sau:

a) Ly trích các dạng As linh động: Quy trình được xây dựng dựa trên nghiên cứu của tác giả Mélanie Giral và cộng sự năm 2010 [17] với một số điều chỉnh để hạn chế quá trình chuyển đổi dạng giữa As^{III} và As^V, đồng thời thay thế kỹ thuật chiết vi sóng bằng kỹ thuật chiết cơ học: Cân khoảng 1 g (± 0.001 g) mẫu bụi cho vào ống ly tâm 50 mL, thêm 30 mL dung dịch ly trích đã loại oxy, bơm khí Argon vào ống và đóng chặt nắp, sau đó lắc trong bể điều nhiệt ở 10-15 °C với tốc độ 100 vòng/phút trong 60 phút. Chuyển toàn bộ hỗn hợp sang bình định mức 100 mL và định mức đến vạch. Lọc bằng giấy lọc không tro thu được dung dịch sau ly trích (dung dịch SLT).

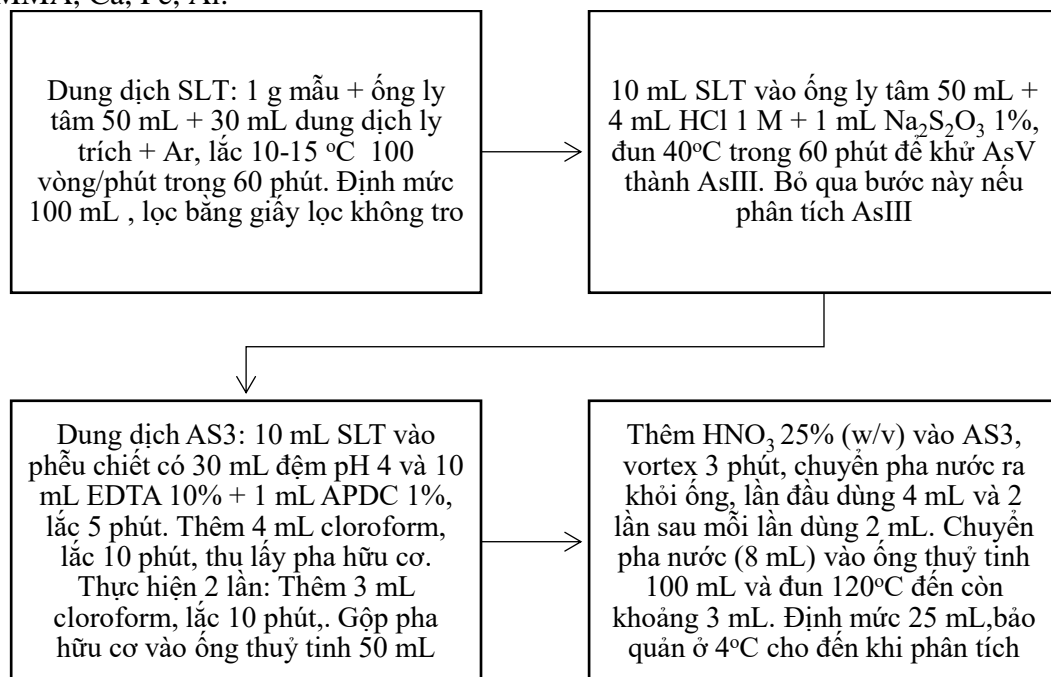
b) Chiết As^{III}: 10 mL mẫu sau lọc (dung dịch SLT) được chuyển vào phễu chiết có chứa sẵn 30 mL đệm pH 4 và 10 mL dung dịch Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) 10%. Thêm 1 mL APDC 1% vào phễu chiết có chứa mẫu, lắc đều trong vòng 5 phút. Thêm 4 mL

cloroform vào phễu, lắc mạnh 10 phút. Dung dịch được để yên nhằm tách pha hữu cơ và pha nước, thu lấy pha hữu cơ. Tiếp tục thêm 3 mL cloroform vào phễu, lắc mạnh 10 phút, thực hiện bước này thêm một lần nữa. Gộp pha hữu cơ của 3 lần chiết (10 mL) vào ống thủy tinh 50 mL, thu được dung dịch (AS3). Dung dịch AS3 được tiến hành giải chiết (thêm dung dịch giải chiết vào ống, trộn đều bằng máy lắc vortex 3 phút, đọt tách lớp và chuyển pha nước ra khỏi ống) 3 lần, với lần đầu dùng 4 mL và 2 lần sau mỗi lần dùng 2 mL HNO₃ 25% (w/v). Chuyển toàn bộ pha nước (8 mL) vào ống thủy tinh 100 mL và đun ở 120°C đến khi dung dịch còn khoảng 3 mL. Dung dịch sau giải chiết được để nguội và chuyển vào bình định mức 25 mL, định mức đến vạch bằng nước khử ion, bảo quản ở 4°C cho đến khi phân tích.

c) Chiết AsV: Do nguyên lý của quá trình chiết dựa trên phản ứng tạo phức giữa AsIII và APDC, do đó cần khử AsV thành AsIII trước khi thực hiện các bước chiết tách. Dùng pipet hút chính xác 10 mL dung dịch (SLT) vào ống ly tâm 50 mL. Thêm 4 mL HCl 1 M và 1 mL Na₂S₂O₃ 1% vào ống, đậy kín nắp, đun cách thủy ở 40°C trong 60 phút. Sau đó tiến hành chiết theo quy trình chiết và giải chiết AsIII.

Để xác định hàm lượng tổng kim loại, mẫu bụi được xử lý với hỗn hợp acid HNO₃ - HCl - HF nhằm phá hủy hoàn toàn nền mẫu. Cân 0.1 g mẫu cho vào ống phá mẫu bằng PTFE, thêm 6 mL HNO₃, 2 mL HCl, 0,5 mL HF. Đun mẫu ở 110°C trong 12h, sau đó gia nhiệt đến 160°C và giữ trong 2h. Mẫu sau xử lý được để nguội và định mức đến 25 mL, sau đó lưu trữ trong ống polypropylene ở 4°C cho đến khi phân tích trên thiết bị khối phổ ghép cặp cảm ứng cao tần (ICP - MS).

Trong quá trình chiết As cần khảo sát các thông số như: pH chiết, lượng chất che EDTA, độ chọn lọc của thuốc thử APDC với AsIII trong điều kiện có các chất gây nhiễu như AsV, DMA, MMA, Ca, Fe, Al.



3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của pH

Môi trường pH ảnh hưởng đến dạng tồn tại của AsIII và APDC trong dung dịch chiết từ đó ảnh hưởng đến khả năng chiết hoàn toàn AsIII trong mẫu. APDC có đặc tính chuyển dần thành dạng pyrrolidine trong môi trường có pH < 3 và kết tủa nhôm, sắt sẽ xuất hiện nhiều trong môi trường pH > 6, do đó nghiên cứu sẽ tiến hành khảo sát pH của dung dịch chiết ở các giá trị là pH = 3, 4, 5 bằng cách sử dụng 30 mL của các dung dịch đệm có pH 3, 4, 5; mỗi giá trị khảo sát được thực hiện 6 lần. Dung dịch mẫu dùng để khảo sát có hàm lượng AsIII,

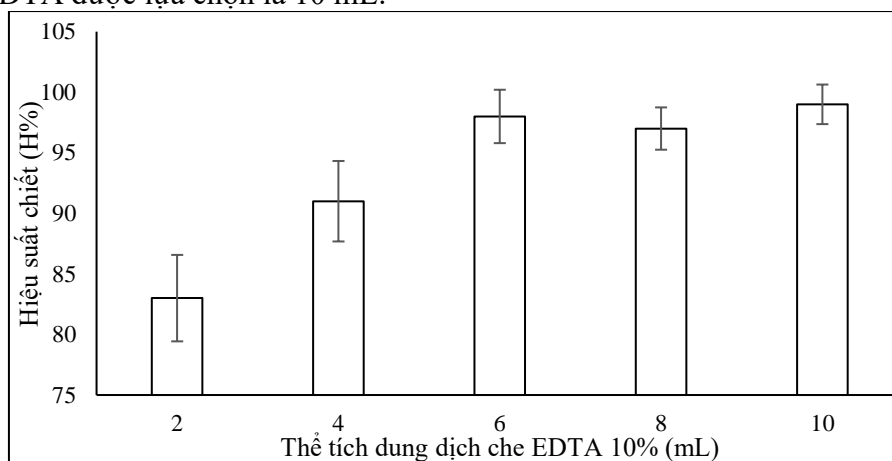
Fe^{3+} , Ca^{2+} và Al^{3+} lần lượt là 10 ng/L, 250 mg/L, 250 mg/L và 125 mg/L. Hàm lượng Fe, Ca, Al thêm vào tương đương với hàm lượng tổng có trong mẫu bụi thực tế (xác định bằng phương pháp ICP-OES, sử dụng hỗn hợp acid HNO_3 - HCl - HF để phân huỷ hoàn toàn mẫu).

Kết quả cho thấy trong khoảng pH khảo sát, hiệu suất chiết trung bình ứng với các giá trị pH 3, 4, 5 lần lượt là 98,52; 103,17; 101,29% với độ lệch chuẩn tương đối 3,4; 4,2; 3,8%. Tuy nhiên, tại pH = 5, mặc dù hiệu suất chiết vẫn tốt nhưng quan sát thấy trong dung dịch dần xuất hiện kết tủa $Fe(OH)_3$. Dạng kết tủa keo này có khả năng hấp phụ As lên bề mặt và làm giảm hiệu quả của quá trình chiết. Bên cạnh đó, một phần kết tủa có thể lẫn vào dung dịch sau khi giải chiết, gây nhiễu cho quá trình định lượng bằng ICP-MS. Do đó, điều kiện pH tối ưu được lựa chọn là pH = 4.

3.2. Khảo sát độ chọn lọc của thuốc thử

Sắt là một trong những thành phần cơ bản của bụi đường, mặc dù việc sử dụng acid photphoric sẽ hạn chế 1 phần sắt trong bụi hoà tan vào dung dịch ly trích, nhưng ion Fe^{3+} vẫn chiếm thành phần áp đảo so với các dạng As. Ion Fe^{3+} lại có khả năng phản ứng tạo phức với APDC, từ đó làm giảm hiệu quả của quá trình chiết AsIII bằng APDC. Nhằm ngăn cản quá trình tạo phức giữa Fe^{3+} và APDC, biện pháp hữu hiệu nhất là sử dụng chất che EDTA để tạo phức với Fe^{3+} . Tuy nhiên, trong bụi ngoài Fe còn có Al, Ca cũng là các nguyên tố đa lượng có khả năng tạo phức với EDTA dẫn đến giảm tác dụng của EDTA. Nghiên cứu tiến hành khảo sát lượng dung dịch EDTA 10% ở các giá trị lần lượt là 2, 4, 6, 8, 10 mL thêm vào dung dịch ly trích có hàm lượng AsIII, Fe^{3+} , Ca^{2+} và Al^{3+} lần lượt là 10 ng/L, 250 mg/L, 250 mg/L và 125 mg/L.

Kết quả (Hình 2) cho thấy lượng EDTA trên 4 mL sẽ đảm bảo khả năng chiết AsIII với hiệu suất thu hồi khoảng 93-99%. Tuy nhiên, khi dùng 6 mL EDTA, kết tủa màu xám của Fe^{3+} và APDC có xuất hiện, chứng tỏ EDTA đã không đủ để tạo phức hoàn toàn với Fe và có khả năng làm giảm hiệu suất chiết đối với các mẫu có hàm lượng As cao. Do đó thể tích tối ưu của EDTA được lựa chọn là 10 mL.



Hình 2. Ảnh hưởng của thể tích dung dịch EDTA đến hiệu suất chiết.

3.3. Đánh giá phương pháp chiết

Nghiên cứu tiến hành thực hiện tạo 20 dung dịch mẫu chứa chất gây nhiễu, có hàm lượng AsIII 10 ng/mL; đồng thời chứa các dạng As khác như AsV, DMA, MMA với hàm lượng 100 ng/L mỗi loại; dung dịch này cũng chứa các nguyên tố gây nhiễu như Fe (250 mg/L), Ca (250 mg/L), Al (125 mg/L). Các dung dịch này sẽ được phân tích hàm lượng AsIII và AsV dựa trên quy trình chiết đã tối ưu nhằm xác nhận độ chọn lọc của thuốc thử, độ ổn định của quá trình chiết, độ đúng của phương pháp và khả năng khử hoàn toàn AsV thành AsIII.

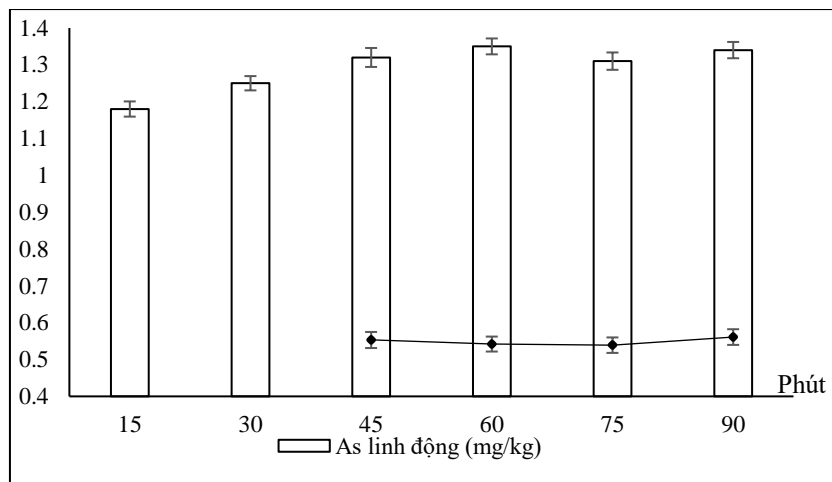
Kết quả cho thấy hiệu suất chiết trung bình của phương pháp đối với AsIII là 98,73% và 97,19 % đối với AsV với độ lệch chuẩn tương đối (%RSD) nhỏ hơn 3%. Số liệu này chứng

tỏ phương pháp chiết có độ ổn định và độ chính xác cao, đảm bảo có thể xác định chính xác hàm lượng AsIII, AsV linh động có trong bụi. Dựa trên việc phân tích 21 mẫu trắng chỉ chứa các chất gây nhiễu mà không chứa AsIII, giới hạn phát hiện của phương pháp ($LOD = 3 \times SD$) được xác định là 0,1 mg/kg.

3.4. Thời gian ly trích

Thời gian ly trích ảnh hưởng đến khả năng lôi kéo dạng As linh động ra khỏi nền mẫu, thời gian chiết kéo dài sẽ đảm bảo ly trích hoàn toàn chất phân tích. Tuy nhiên, do AsIII dễ bị oxy hóa trong dung dịch, do đó thời gian ly trích cần đảm bảo không quá dài để tránh xảy ra hiện tượng oxy hóa AsIII. Nghiên cứu sẽ tiến hành ly trích mẫu bụi đường trong các thời gian khác nhau và đánh giá sự biến đổi của hàm lượng AsIII và AsV trong dịch ly trích. Các khoảng thời gian được lựa chọn để khảo sát trong nghiên cứu này là 15, 30, 45, 60, 75, 90 phút lắc chiết. Bên cạnh đó, kết quả tổng hàm lượng As ly trích bằng phương pháp lắc chiết của nghiên cứu sẽ được so sánh với phương pháp ly trích trong dung dịch 1 M $H_3PO_4 + 0,5$ M ascorbic acid với sự hỗ trợ của lò vi sóng, đây là phương pháp ly trích đã được công bố quốc tế bởi Mélanie Giral và cộng sự năm 2010 [17] và được nhiều nghiên cứu khác áp dụng.

Kết quả cho thấy hàm lượng As linh động trong mẫu không thay đổi khi áp dụng thời gian chiết từ 45 phút trở lên và không có khác biệt thống kê ($p = 0,45, n = 6$) so với phương pháp chiết bằng vi sóng. Nghiên cứu cũng không phát hiện ra sự thay đổi tỷ lệ AsIII/AsV trong khoảng thời gian chiết từ 45 đến 90 phút (Hình 3), chứng tỏ không có phản ứng oxy hóa - khử xảy ra trong quá trình ly trích. Điều này đạt được do phần lớn oxy đã được loại khỏi dung dịch ly trích bằng khí Argon và việc bổ sung ascorbic acid có tính khử đã loại trừ hoàn toàn phản ứng oxy hóa AsIII. Bên cạnh đó, điều kiện chiết lạnh ở $10^\circ C$ giúp ngăn cản sự khử AsV bởi ascorbic acid. Tóm lại, nghiên cứu đã chứng minh được phương pháp ly trích được đề xuất có hiệu năng và độ đặc hiệu tương đương với phương pháp chiết sử dụng vi sóng [17], nhưng có ưu điểm là dễ thực hiện và không đòi hỏi phải có thiết bị vi sóng chuyên dụng.



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian ly trích đến tổng hàm lượng As linh động và sự ổn định của dạng AsIII, AsV (biểu thị qua tỷ lệ AsIII/AsV).

3.5. Phân tích hàm lượng AsIII, AsV trong mẫu bụi đường

Bảng 1. Hàm lượng các dạng As có trong bụi đường.

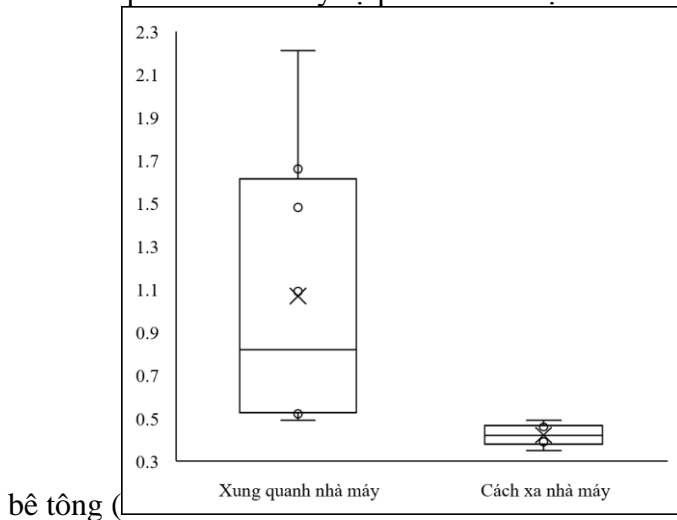
Vị trí	t.As	iAs	AsIII	AsV	AsIII/AsV	
Khu vực xung quanh nhà máy trộn bê tông	D-1	5,79	1,32	0,47	0,85	0,55
	D-2	6,89	1,59	0,95	0,64	1,48
	D-3	5,23	1,23	0,42	0,81	0,52
	D-4	7,18	1,67	1,15	0,52	2,21

Vị trí	t.As	iAs	AsIII	AsV	AsIII/AsV	
D-5	5,32	1,27	0,42	0,85	0,49	
D-6	6,46	1,41	0,88	0,53	1,66	
D-7	5,46	1,29	0,46	0,83	0,55	
D-8	5,96	1,38	0,72	0,66	1,09	
D-9	5,21	1,25	0,41	0,84	0,49	
Khu vực cách xa nhà máy trộn bê tông	D-10	5,02	1,15	0,32	0,83	0,39
	D-11	5,64	1,44	0,37	1,07	0,35
	D-12	5,08	1,11	0,33	0,78	0,42
	D-13	4,72	1,05	0,31	0,74	0,42
	D-14	5,21	1,21	0,38	0,83	0,46

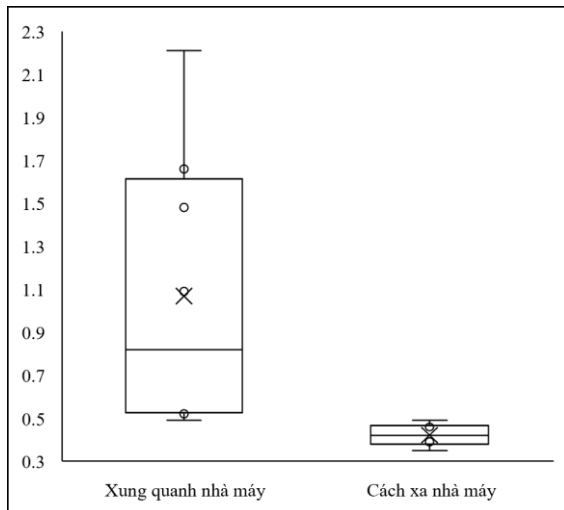
Đơn vị: mg/kg; t.As: Hàm lượng As tổng số; iAs: Tổng hàm lượng As vô cơ ly trích được (AsIII+AsV).

Kết quả (Bảng 1) cho thấy lượng As vô cơ linh động chỉ chiếm khoảng 21-25% tổng lượng As có trong bụi, do đó các đánh giá về mức độ ô nhiễm As trong bụi cần quan tâm hơn đến dạng linh động hơn là dạng tổng để có thể phản ánh chính xác tình trạng ô nhiễm. Cụ thể, hàm lượng trung bình của As tổng là 5,65 mg/kg, cao hơn 4 lần so với hàm lượng trung bình của iAs (1,31 mg/kg), như vậy việc sử dụng kết quả As tổng để tính toán các hệ số đánh giá môi trường có khả năng sẽ gây ra cảnh báo quá mức thực tế về tình trạng ô nhiễm hiện hữu dẫn đến những sai lầm về hoạch định chính sách cũng như tạo ra tâm lý bất an cho cư dân sinh sống gần nguồn phát thải. Hiện nay ở Việt Nam chưa có nhiều nghiên cứu về hàm lượng As trong bụi đường mà đặc biệt là đánh giá hàm lượng các dạng As tại các nguồn phát thải nhiều As, do đó kết quả của nghiên cứu sẽ đóng vai trò tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo về lĩnh vực này.

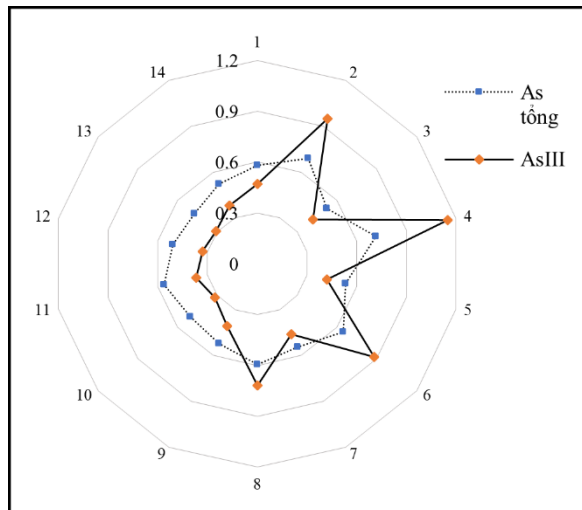
Kết quả còn cho thấy sự phân hóa rõ rệt về thành phần AsIII và AsV ở khu vực phối trộn



Hình 4). Theo đó, hàm lượng AsIII, dạng As có độc tính cao, ở khu vực lân cận địa điểm trộn bê tông có xu hướng cao hơn những khu vực xung quanh. Điều này chứng tỏ hoạt động phối trộn bê tông cũng là một nguồn gây phát thải AsIII vào môi trường. Bên cạnh đó, xu hướng trên chỉ có thể quan sát rõ rệt khi thực hiện đánh giá hàm lượng AsIII, AsV, trong khi căn cứ vào hàm lượng As tổng thì xu hướng này khá mờ nhạt (Hình 5).



Hình 4. Phân hoá về tỷ lệ AsIII/AsV giữa khu vực phát thải và khu vực lân cận.



Hình 5. Phân bố hàm lượng As tổng và AsIII trong mẫu bụi tại các địa điểm nghiên cứu.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tối ưu quy trình phân tích riêng dạng As vô cơ (AsIII, AsV) trong bụi đường, các thông số tối ưu đảm bảo cho quá trình chiết hoàn toàn AsIII với APDC. Bên cạnh đó, quá trình ly trích As vô cơ linh động đã được thiết kế để không làm ảnh hưởng đến lượng As ly trích được cũng như sự ổn định của AsIII và AsV. Quy trình được nghiên cứu có các ưu điểm so với các quy trình đã được công bố trên thế giới [17] như: 1-Chỉ cần sử dụng những thiết bị xử lý mẫu cơ bản mà không cần đến thiết bị phá mẫu vi sóng hiện đại; 2-Quá trình chiết AsIII, AsV được thực hiện dựa trên phương pháp chiết lỏng - lỏng đơn giản hơn so với kỹ thuật sắc ký lỏng hiệu năng cao. Mặc dù quy trình đề xuất có ưu điểm là dễ thực hiện với chi phí thấp, tuy nhiên cũng có một số nhược điểm khi so sánh với kỹ thuật HPLC-ICP-MS đó là không thể phân tích đồng thời các dạng asen hữu cơ và thời gian phân tích kéo dài.

Phương pháp sau khi chứng minh được độ chọn lọc và độ đúng, thông qua việc phân tích mẫu chứa các chất gây nhiễu như Al, Fe, Ca, DMA, MMA và so sánh với phương pháp chiết tiêu chuẩn [17], đã được ứng dụng vào phân tích các riêng dạng As vô cơ linh động trong mẫu bụi đường ở khu vực nhà máy phối trộn bê tông ở Thành phố Hồ Chí Minh. Mặc dù kết quả phân tích hàm lượng As tổng trong các mẫu bụi đường đều thấp hơn mức quy định 15 mg/kg (QCVN 03-MT:2015/BTNMT) và cũng thấp hơn mức trung bình chung của thế giới [18–20]. Tuy nhiên, dựa vào sự phân bố hàm lượng AsIII ở khu vực khảo sát, nghiên cứu đã chỉ ra rằng hoạt động phối trộn bê tông đã góp phần làm phát tán một lượng AsIII vào môi trường.

Từ những kết quả nghiên cứu hiện tại, nghiên cứu đề xuất mở rộng khu vực lấy mẫu, đa dạng hoá mẫu từ các nguồn phát thải khác nhau, cũng như theo dõi sự biến động hàm lượng As vô cơ theo mùa. Từ đó để hiểu rõ hơn các yếu tố tác động đến hàm lượng các dạng As vô cơ trong bụi đường, phát hiện các nguy cơ tiềm tàng và đưa ra các cảnh báo kịp thời cho cộng đồng.

Đóng góp của tác giả: Xây dựng ý tưởng nghiên cứu: N.T.Q.T., N.T.H.; Thu thập dữ liệu: N.T.Q.T., N.T.H.; Xử lý số liệu: N.T.Q.T., N.T.H.; Viết bản thảo bài báo: N.T.Q.T., N.T.H.; Chỉnh sửa bài báo: N.T.H.

Lời cảm ơn: Bài viết thuộc đề tài nghiên cứu khoa học có mã số CSB2022-45 của Trường Đại học Sài Gòn. Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Trường Đại học Sài Gòn đã tài trợ cho Đề tài

Lời cam đoan: Tập thể tác giả cam đoan bài báo này là công trình nghiên cứu của tập thể tác giả, chưa được công bố ở đâu, không được sao chép từ những nghiên cứu trước đây; không có sự tranh chấp lợi ích trong nhóm tác giả.

Tài liệu tham khảo

1. Matschullat, J. Arsenic in the geosphere — a review. *Sci. Total Environ.* **2000**, 249(1), 297–312.
2. World Health Organization. Regional Office for, E., Air quality guidelines for Europe. 2nd ed.; World Health Organization. Regional Office for Europe: Copenhagen, 2000.
3. Gašiorek, M.; Kowalska, J.; Mazurek, R.; Pająk, M. Comprehensive assessment of heavy metal pollution in topsoil of historical urban park on an example of the Planty Park in Krakow (Poland). *Chemosphere* **2017**, 179, 148–158.
4. Labiris, N.R.; Dolovich, M.B. Pulmonary drug delivery. Part I: physiological factors affecting therapeutic effectiveness of aerosolized medications. *Br. J. Clin. Pharmacol.* **2003**, 56(6), 588–599.
5. Lewis, A.S.; Reid, K.R.; Pollock, M.C.; Campleman, S.L. Speciated arsenic in air: measurement methodology and risk assessment considerations. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2012**, 62(1), 2–17.
6. Oehlschläger, J. Trace element speciation for environment, food and health Edited by L Ebdon, L Pitts, R Corneils, H Crews, OFX Donard and Ph Quevauviller Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001, pp. 392.
7. Widziewicz, K.; Rogula-Kozłowska, W.; Loska, K. Cancer risk from arsenic and chromium species bound to PM2.5 and PM1 – Polish case study. *Atmos. Pollut. Res.* **2016**, 7(5), 884–894.
8. Tirez, K.; Vanhoof, C.; Peters, J.; Geerts, L.; Bleux, N.; Adriaenssens, E.; Roekens, E.; Smolek, S.; Maderitsch, A.; Steininger, R.; Göttlicher, J.; Meirer, F.; Strel, C.; Berghmans, P. Speciation of inorganic arsenic in particulate matter by combining HPLC/ICP-MS and XANES analyses. *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, 30(10), 2074–2088.
9. Huang, M.; Chen, X.; Zhao, Y.; Yu Chan, C.; Wang, W.; Wang, X.; Wong, M.H. Arsenic speciation in total contents and bioaccessible fractions in atmospheric particles related to human intakes. *Environ. Pollut.* **2014**, 188, 37–44.
10. Sánchez de la Campa, A.M.; de la Rosa, J.D.; Sánchez-Rodas, D.; Oliveira, V.; Alastuey, A.; Querol, X.; Gómez Ariza, J. L. Arsenic speciation study of PM2.5 in an urban area near a copper smelter. *Atmos. Environ.* **2008**, 42(26), 6487–6495.
11. Lindemann, T.; Prange, A.; Dannecker, W.; Neidhart, B. Simultaneous determination of arsenic, selenium and antimony species using HPLC/ICP-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 364(5), 462–466.
12. Kamada, T. Selective determination of arsenic(III) and arsenic(V) with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate, sodium diethyldithiocarbamate and dithizone by means of flameless atomic-absorption spectrophotometry with a carbon-tube atomizer. *Talanta* **1976**, 23(11), 835–839.
13. Men, C.; Liu, R.; Wang, Q.; Miao, Y.; Wang, Y.; Jiao, L.; Li, L.; Cao, L.; Shen, Z.; Li, Y.; Crawford-Brown, D. Spatial-temporal characteristics, source-specific variation and uncertainty analysis of health risks associated with heavy metals in road dust in Beijing, China. *Environ. Pollut.* **2021**, 278, 116866.
14. Liu, Q.T.; Diamond, M.L.; Gingrich, S.E.; Ondov, J.M.; Maciejczyk, P.; Stern, G. A. Accumulation of metals, trace elements and semi-volatile organic compounds on exterior window surfaces in Baltimore. *Environ. Pollut. (Barking, Essex: 1987)*. **2003**, 122(1), 51–61.

15. Bao, L.; Wang, S.; Sun, H.; Huang, W.; Wang, G.; Nan, Z. Assessment of source and health risk of metal(loid)s in indoor/outdoor dust of university dormitory in Lanzhou City, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26(31)*, 32333–32344.
16. Dat, N.D.; Nguyen, V.T.; Vo, T.D.H.; Bui, X.T.; Bui, M.H.; Nguyen, L.S.P.; Nguyen, X.C.; Tran, A.T.K.; Nguyen, T.T.A.; Ju, Y.R.; Huynh, T.M.T.; Nguyen, D.H.; Bui, H.N.; Lin, C. Contamination, source attribution, and potential health risks of heavy metals in street dust of a metropolitan area in Southern Vietnam. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28(36)*, 50405–50419.
17. Giral, M.; Zagury, G.J.; Deschênes, L.; Blouin, J.P. Comparison of four extraction procedures to assess arsenate and arsenite species in contaminated soils. *Environ. Pollut.* **2010**, *158(5)*, 1890–1898.
18. Cai, Y.; Zhang, J. Pollution and health risk assessment of arsenic in street dust and soil from an industrial zone. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **2021**, *791(1)*, 012184.
19. Taghavi, S.N.; Kamani, H.; Dehghani, M.H.; Nabizadeh, R.; Afshari, N.; Mahvi, A.H. Assessment of Heavy Metals in Street Dusts of Tehran Using Enrichment Factor and Geo-Accumulation Index. *Health Scope.* **2019**, *8(1)*, e57879.
20. Ladonin, D.V.; Mikhaylova, A.P. Heavy Metals and Arsenic in Soils and Street Dust of the Southeastern Administrative District of Moscow: Long-Term Data. *Eurasian Soil Sci.* **2020**, *53(11)*, 1635–1644.

Research to determine As(III), As(V) content in road dust near concrete mixing plant in Ho Chi Minh City by liquid-liquid extraction method based on complex formation mechanism with APDC reagent

Nguyen Thi Quynh Trang ^{1*}, Nguyen Thi Hoa¹

¹ Faculty of Environment, Saigon University; trangntm@sgu.edu.vn; nthoa@sgu.edu.vn

Abstract: The presence of arsenic (As), particularly inorganic arsenic (iAs), in road dust can have detrimental effects on both the environment and human health. Assessing the impact of arsenic is unique because its various species have differing toxicities; iAs is more harmful than organic As, and AsIII is more toxic than AsV. In this research, we optimized the extraction parameters for mobile As species using phosphoric acid and successfully extracted AsIII into the organic phase through a complexation mechanism with APDC. Our method exhibits high selectivity even in the presence of interfering elements like iron, calcium, aluminum, monomethylarsonic acid (MMA), and dimethylarsinic acid (DMA), with a remarkable detection limit of 0.05 mg/kg. When applied to road dust samples from different areas in Ho Chi Minh City, this procedure revealed distinct variations in the composition of As species. These findings underscore the procedure's effectiveness in supporting efforts to manage and monitor dust pollution.

Keywords: Arsenic speciation analysis; Liquid-liquid phase separation; Road dust.