



NGHIÊN CỨU LÀM GIÀU VÀ PHÂN TÍCH ARSENIC VÔ CƠ (As^{III}/As^V) TRONG NƯỚC BẰNG KỸ THUẬT CHIẾT PHA RẮN SỬ DỤNG VẬT LIỆU ZIF-8 TỔNG HỢP LÀM PHA TĨNH

Phạm Quốc Yên^{1,2*} và Trương Thị Tố Oanh³

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Tp Hồ Chí Minh

²Đại học Quốc gia Tp Hồ Chí Minh

³Trường Đại học Tôn Đức Thắng

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Phạm Quốc Yên (email: phqyen@gmail.com)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 24/10/2022

Ngày nhận bài sửa: 07/11/2022

Ngày duyệt đăng: 16/11/2022

Title:

Study on enrichment and determination of inorganic arsenic (As^{III}/As^V) in aqueous solution using synthesized ZIF-8 as a stationary phase for solid phase extraction

Từ khóa:

Arsenic, hấp phụ, làm giàu mẫu, xử lý mẫu, ZIF-8

Keywords:

Adsorption, Arsenic, preconcentration, pretreatment, ZIF-8

ABSTRACT

A supersensitive analytical method to determine inorganic arsenic (iAs) in water was successfully performed by inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) combined with a solid phase extraction (SPE) technique using synthesized ZIF-8 as a stationary phase for sample enrichment. The limit of detection (LOD) is 0,5 pg/mL in water medium with 20 times preconcentration. ZIF-8 in this study was synthesized by solvothermal method and its texture properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopes (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller method (BET). Dynamic adsorption through SPE column and desorption using shaking-assisted extraction were employed for enrichment procedure with recovery of iAs more than 85%. The solid material demonstrated the capacity could be recycled several times without significant loss of activity and its structural properties remained unaltered

TÓM TẮT

Một phương pháp phân tích siêu vết arsenic vô cơ (iAs) trong nước được thực hiện thành công bằng phương pháp phổ khối plasma ghép cặp cảm ứng cao tần (ICP-MS) kết hợp kỹ thuật chiết pha rắn (SPE) sử dụng vật liệu ZIF-8 làm vật liệu hấp phụ cho quá trình làm giàu mẫu. Giới hạn phát hiện của phương pháp (LOD) cho kết quả 0,5 pg/mL với hệ số làm giàu 20 lần. ZIF-8 trong nghiên cứu này được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi và đặc trưng cấu trúc vật liệu được kiểm tra bằng các phương pháp phân tích hiện đại bao gồm nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi fourier (FT-IR), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET). Quá trình hấp phụ động qua cột SPE và giải hấp phụ bằng phương pháp lắc chiết được áp dụng cho quá trình làm giàu mẫu cho hiệu suất thu hồi của iAs trên 85%. Vật liệu ZIF-8 còn cho thấy khả năng thu hồi và tái sử dụng nhiều lần với hoạt tính và cấu trúc được duy trì tương đối ổn định.

1. GIỚI THIỆU

Việc xác định hàm lượng dạng vết và siêu vết của các nguyên tố cũng như các hợp chất của chúng trong các loại mẫu khác nhau đóng một vai trò rất quan trọng cho việc nghiên cứu các tác động sinh học, đánh giá và giám sát ô nhiễm môi trường. Bởi vì một số nguyên tố và các dạng chuyển hóa của chúng ở cấp độ siêu vết cũng ảnh hưởng không nhỏ đến hệ sinh thái môi trường, trong đó có arsenic (He et al., 2017). Arsenic vô cơ (iAs) tồn tại trong tự nhiên dưới dạng các hợp chất arsenite (As^{III}) và arsenate (As^V), sự chuyển hóa của iAs trong môi trường dẫn đến sự hình thành các hợp chất hữu cơ arsenic (oAs). Trong đó, xét về độc học iAs có độc tính mạnh hơn các oAs do khả năng tác động tạo phức với phối tử sinh học trong cơ thể sinh vật đặc biệt là DNA (Jerry, 2009), do đó iAs thường được quan tâm nhiều hơn oAs ở một số tiêu chuẩn quốc tế. Phổ khối plasma ghép cặp cảm ứng (ICP-MS) được xem là phương pháp tốt nhất trong số các kỹ thuật đo phổ nguyên tử do tính siêu nhạy của nó và việc sử dụng ICP-MS để xác định As là công cụ hiệu quả nhất cho đến nay. Tuy nhiên, ứng dụng phân tích As bằng ICP-MS bị ảnh hưởng mạnh bởi nhiễu khối phổ. Cụ thể, tại m/z $^{75}As^+$ sẽ bị ảnh hưởng bởi $^{75}ArCl^+$ khi nền mẫu có hàm lượng chloride hoặc tổng chất rắn hòa tan (TDS) cao như nền mẫu nước ngầm và nước biển. Trong nhiều năm qua, các kỹ thuật phân tích đã được nghiên cứu khắc phục những thách thức này. Trong đó, một cách tiếp cận mới đã được sử dụng trong việc phát triển các kỹ thuật tách chất phân tích khỏi nền mẫu. Đó là sử dụng vật liệu khung hữu cơ kim loại (MOFs) làm pha tĩnh để chiết pha rắn (SPE) vì các đặc tính nổi bật của MOFs phù hợp với kỹ thuật này như diện tích bề mặt riêng lớn, thể tích lỗ xốp cao và tính ổn định hóa học (Li et al., 2014).

Vật liệu khung imidazole tâm kẽm (ZIF-8) là một nhóm thuộc MOFs. ZIF-8 được hình thành bởi các phối tử 2-methylimidazole liên kết tạo cầu nối ba chiều với các ion kẽm để tạo thành tinh thể khối đa diện. ZIF-8 có độ bền nhiệt và bền hóa cao. Vật liệu này có thể ổn định cấu trúc trong NaOH và dung môi hữu cơ như benzene trong 7 ngày ở nhiệt độ cao và duy trì cấu trúc của nó ở nhiệt độ lên đến $400^{\circ}C$ khi phân tích bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) (Park et al., 2006). Một số nghiên cứu đã sử dụng ZIF-8 làm pha tĩnh để làm giàu các kim loại nặng trong các nền mẫu khác nhau (Li et al., 2019; Roudbari et al., 2021 & Hou et al., 2019). Cơ chế hấp phụ kim loại nặng của ZIF-8 phụ thuộc vào bản chất của chất phân tích. Trong trường hợp của Pb^{2+} , sự hấp phụ chủ yếu xảy ra thông qua

khuyết tán nội hạt (intraparticle diffusion), trong khi đối với sự hấp phụ Cu^{2+} xảy ra theo cơ chế trao đổi ion giữa Cu^{2+} và Zn^{2+} (Tanihara et al., 2021). Cơ chế hấp phụ As^{III} và As^V đã được nghiên cứu bằng quang phổ hồng ngoại (IR) và quang phổ quang điện tử tia X (XPS) (Jian et al., 2015). Quá trình hydroxyl hóa xảy ra trên tinh thể ZIF-8 trong dung dịch nước ở môi trường trung tính khi các phân tử nước hấp thụ trên bề mặt vật liệu, tạo ra các vị trí hoạt hóa như: $Zn - OH$, $C = NH^+$ - và $C - NH_2^+$ (Chizallet et al., 2010). Các tâm hoạt động này trên bề mặt ZIF-8 có thể hấp thụ các ion âm một cách hiệu quả dựa trên tương tác tĩnh điện.

Trong nghiên cứu này, một phương pháp phân tích đã được phát triển để định lượng siêu vết của arsenic vô cơ trong nước bằng ICP-MS kết hợp với kỹ thuật SPE sử dụng ZIF-8 làm chất hấp thụ để làm giàu và làm sạch mẫu. Các yếu tố ảnh hưởng đã được nghiên cứu bao gồm (i) bước hấp phụ: pH, tốc độ tải mẫu qua cột, liều lượng ZIF-8, nồng độ của chất phân tích và hàm lượng TDS trong mẫu; (ii) bước giải hấp thụ: nhiệt độ, tốc độ lắc và thời gian chiết. Hơn nữa, khả năng tái sử dụng của vật liệu đã được thực hiện, ZIF-8 được hoạt hóa lại sau mỗi lần thử nghiệm và tái sử dụng như vật liệu mới để so sánh. Cấu trúc của nó ở lần sử dụng cuối cùng cũng được phân tích đặc trưng bởi XRD, FT-IR và SEM để đánh giá. Điểm đáng giá của nghiên cứu này là phát triển thành công một phương pháp phân tích siêu nhạy và đồng thời đáp ứng các tiêu chí của hóa học xanh, đóng góp vào sự phát triển bền vững của ngành hóa phân tích nói riêng và hóa học nói chung.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu và thiết bị

Các hóa chất chuẩn phân tích và tổng hợp: 2-methylimidazole (2-Hmim) 98%, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma – Aldrich), chuẩn gốc As^{III} và As^V 1000 mg/L (Merck), HCl, NaOH, N,N-Dimethylformamide (DMF), HNO_3 (Merck hoặc Sigma – Aldrich). Nước khử ion (DIW) có độ dẫn điện nhỏ hơn hoặc bằng $18,2 M\Omega \cdot cm$ và các hóa chất cơ bản phòng thí nghiệm tiêu chuẩn phân tích khác. Cột polyethylene (PE, 1×6 cm), cân phân tích 4 chữ số (Mettler Toledo, Thụy sĩ), auto pipette 1 mL và 5 mL (Sartorius-Đức), máy khuấy từ (IKA, Đức), pH kế (Mettler Toledo, Thụy sĩ), lò nung (LabTech, Hàn Quốc), bể lắc điều nhiệt (Memmert, Đức), nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD, D8 Advanced Bruker, sử dụng bức xạ $CuK\alpha$), phổ hồng ngoại biến đổi fourier (FTIR, Bruker Tensor 27, Đức), hệ thống ICP-MS 7700 (Agilent, Mỹ).

2.2. Tổng hợp ZIF-8

ZIF-8 được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi dựa trên nghiên cứu trước đây với một số thay đổi theo điều kiện thực tế (Park et al., 2006). Cụ thể, lần lượt hòa tan 0,3284 g 2-Hmim (4 mmol) và 0,2975 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1 mmol) trong 25 mL DMF trong 2 cốc riêng biệt. Trộn 2 dung dịch lại với nhau và khuấy ở 400 rpm trong 10 phút. Sau đó, hỗn hợp được chuyển vào ống teflon, đóng nắp và đặt vào trong lò nung. Gia nhiệt lò nung đến 140°C và duy trì nhiệt độ trong 24 giờ. Sau 24 giờ, tắt điện lò nung cho nguội đến nhiệt độ phòng, thu lấy sản phẩm phương pháp ly tâm, rửa sản phẩm bằng 3 x 10 mL DMF, tiếp tục rửa với methanol 3 x 10 mL. Sấy chất rắn thu được ở 60°C trong 8 giờ thu được sản phẩm cuối cùng.

2.3. Khảo điều kiện hấp phụ iAs

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ bao gồm: pH, tốc độ nạp mẫu, thể tích mẫu, khối lượng ZIF-8/cột và nhiệt độ hấp phụ. Khoảng khảo sát các yếu tố được trình bày tại Bảng 1.

Bảng 1. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ

Yếu tố	Khoảng khảo sát
pH	2 – 12
Tốc độ nạp mẫu (mL/phút)	2, 5, 10, 15
Thể tích mẫu (mL)	50, 100, 150, 200
Khối lượng ZIF-8/cột (mg)	25, 50, 75, 100
Nhiệt độ (°C)	Nhiệt độ phòng

2.4. Khảo sát điều kiện giải hấp phụ iAs

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả giải hấp phụ thu hồi iAs bao gồm: pH, tốc độ lắc chiết, nhiệt độ chiết, thời gian chiết. Khoảng khảo sát điều kiện giải hấp phụ được trình bày tại Bảng 2.

Bảng 2. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự giải hấp

Yếu tố	Khoảng khảo sát
pH	2 – 12
Tốc độ lắc (nhịp/phút, spm)	60, 120, 150, 210
Nhiệt độ chiết (°C)	25, 30, 35, 40
Thời gian chiết (giờ)	1, 2, 3, 4

Ảnh hưởng của hàm lượng chất rắn hòa tan nghiên cứu sử dụng nền mẫu có TDS = 35 g/L, được phối chế từ các hóa chất trong phòng thí nghiệm dựa theo tài liệu tham khảo (Ettensohn et al., 2004) với thành phần chính là 28,32 g/L NaCl; 5,48 g/L $MgCl_2$; 3,6 g/L $MgSO_4$; 1,11 g/L $CaCl_2$. As được thêm vào nền mẫu nước biển ở 2 mức nồng độ 0,01 µg/L và 0,1 µg/L.

2.5. Quy trình làm giàu mẫu phân tích

Dựa trên điều kiện hấp phụ và giải hấp phụ tối ưu, quy trình làm giàu mẫu phân tích được thực hiện trong 7 bước như sau:

Bước 1: Chuẩn bị cột PE có kích thước 1 x 6 cm, lót tấm lọc phía dưới. Cân 100 mg ZIF-8 (sau khi tổng hợp được hoạt hóa ở 60°C sau 8 giờ) vào cột PE, làm phẳng đều mặt lớp ZIF-8, sau đó lót thêm 1 tấm lọc bên trên, nén chặt cột.

Bước 2: Lọc mẫu qua giấy lọc 0,45 micron, kiểm tra pH của mẫu sau cho nằm trong khoảng 4 – 10. Thu lấy 100 mL mẫu và dội lên cột với tốc độ 1 – 2 mL/phút.

Bước 3: Sau khi mẫu đã được dội lên cột hoàn toàn, rửa cột bằng 15 mL nước khử ion, mỗi lần 5 mL.

Bước 4: Tháo toàn bộ chất rắn trong cột bao gồm cả 2 tấm lọc trong cột SPE vào ống ly tâm PE có dung tích 50 mL.

Bước 5: Dùng pipet hút chính xác 5 mL dung dịch NaOH 0,01M vào ống ly tâm ở bước 3, đậy nắp lại.

Bước 6: Chuẩn bị bể lắc mẫu, ổn định nhiệt ở 35°C, đặt ống ly tâm mẫu vào bồn lắc và tiến hành lắc chiết trong 4 giờ với tốc độ 150 spm.

Bước 7: Sau 4 giờ, mẫu được lấy ra và lọc bằng syringe có màn lọc 0,45 micron, thu lấy dịch lọc, acid hóa bằng 20 µL HNO_3 5M, lắc đều và tiến hành đo bằng ICP-MS. Điều kiện vận hành thiết bị ICP-MS được trình bày tại Bảng 3.

Bảng 3. Điều kiện vận hành ICP-MS

Thông số	Giá trị
RF power	1550W
RF matching	1,7V
Plasma gas	15 L/phút
Aux gas	1 L/phút
Sampling depth	8,0 mm
Nebulizer gas	1 L/phút
Nebulizer pump	0,2 rps
Make up gas	0,2 L/phút
OctP RF	200V
Helium gas	4 L/phút
Energy discrimination	3 V
Internal standard (Ge)	10 µg/L

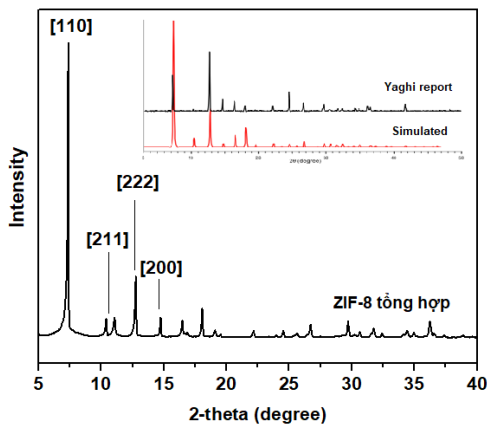
Giới hạn phát hiện của thiết bị (IDL) được xác định bằng cách tiêm lặp 7 lần mẫu trắng sau đó tính độ lệch chuẩn (SD). IDL lý thuyết = 3 x SD, giới hạn phát hiện (LOD) lý thuyết và giới hạn định

lượng (LOQ) lý thuyết của phương pháp cũng được xác định tương tự IDL nhưng thay mẫu trắng bằng nền mẫu thực không chứa chất phân tích khi đó $LOD = 3 \times SD$ và $LOQ = 10 \times SD$. Tuy nhiên, để xác định giá trị sử dụng của LOD và LOQ thực tế cần được thẩm định lại bằng cách thêm chuẩn. Nồng độ tại LOD và LOQ thực tế được chấp nhận khi tỉ lệ tín hiệu/nhiều (S/N) lớn hơn 3 đối với LOD và lớn hơn 10 đối với LOQ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp và phân tích đặc trưng cấu trúc của ZIF-8

Vật liệu ZIF-8 được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi DMF tại 140°C trong 24 h với hiệu suất tổng hợp đạt 55% tính theo lượng muối zinc sử dụng.



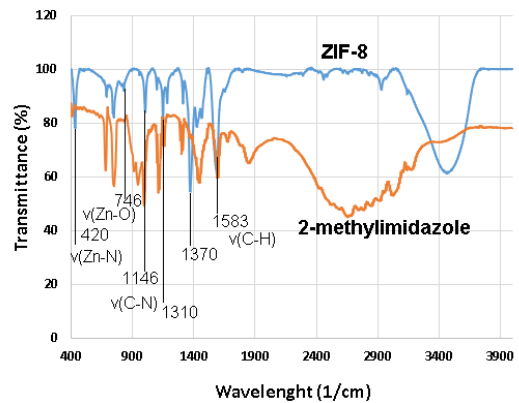
Hình 1. Giải đồ XRD của ZIF-8

ZIF-8 theo các công bố trước đây là vật liệu tinh thể khối 12 mặt, các mặt được đặc trưng theo từng góc chiếu 2 theta khác nhau. Vật liệu ZIF-8 tổng hợp trong nghiên cứu này có đầy đủ những đỉnh đặc trưng ứng với các góc 2 theta = 7,1°; 10,4°; 12,7°; 14,8° (Hình 1) tương ứng với các mặt tinh thể đặc trưng lần lượt là [110], [211], [222], và [200] so với giản đồ được công bố bởi nhóm nghiên cứu của Yaghi và giản đồ mô phỏng lý tưởng (simulated), kết quả cho thấy ZIF-8 đã được tổng hợp thành công và có độ tinh thể cao (Park et al., 2006).

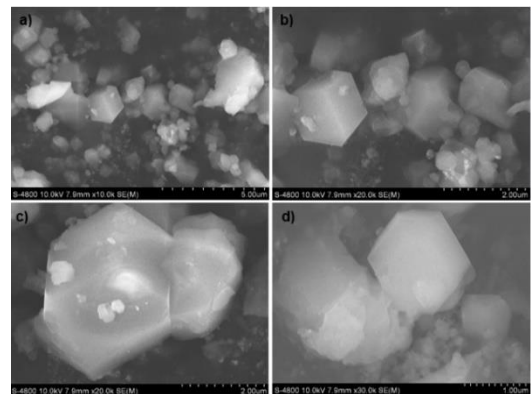
Phổ hồng ngoại dùng trong nghiên cứu này nhằm mục đích xác định sự hình thành liên kết Zn-N, liên kết chủ chốt hình thành nên tinh thể ZIF-8, dựa vào dao động nội. Theo nghiên cứu trước đây dao động nội Zn-N nằm tại vị trí 420 cm^{-1} (Zhou et al., 2021), phổ đồ ZIF-8 (Hình 2) cho thấy có xuất hiện 1 đỉnh tại 420 cm^{-1} xác định sự hình thành liên kết Zn-N. Bên cạnh đó các đỉnh khác đặc trưng cho những liên

kết khác nhau trong tinh thể ZIF-8: liên kết Zn-O 746 cm^{-1} , C-N 1146 và 1310 cm^{-1} , dao động nối C-H của vòng imidazole 1370 và 1583 cm^{-1} (Zhou et al., & Park et al., 2006).

Vật liệu ZIF-8 tổng hợp trong nghiên cứu này có cấu trúc khối đa giác nhiều mặt thể hiện ở Hình 3. Kết quả giống với cấu trúc 12 mặt thoi trong các nghiên cứu trước (Lee et al., 2015), các cạnh của khối đa giác nhìn thấy rõ và sắc nét. Bên cạnh đó kích thước các hạt tinh thể tương đối đồng nhất và độ tinh thể cao. Một cách định tính, kích thước tinh thể ZIF-8 dao động trong khoảng 3 đến 5 micron, kích thước này phù hợp làm pha tinh trong kĩ thuật SPE.



Hình 2. Phổ FT-IR của ZIF-8 tổng hợp

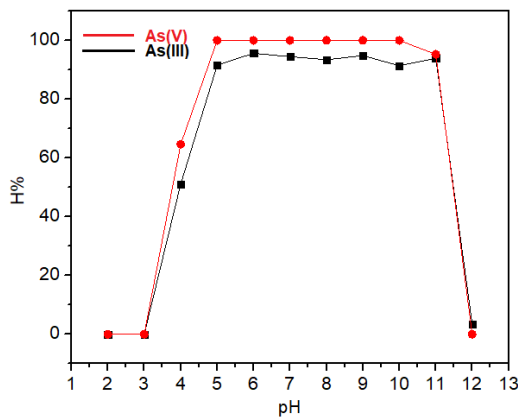


Hình 3. Hình ảnh ZIF-8 qua SEM ở các mức độ phóng đại khác nhau a) x10000, b) và c) x 20000, d) x30000

Vật liệu ZIF-8 tổng hợp cũng được phân tích diện tích bề mặt riêng theo phương pháp BET, kết quả cho thấy diện tích bề mặt riêng lên đến 1662 m^2/g tương đương so với nhiều nghiên cứu trước đây (Park et al., 2006 & Lee et al., 2015).

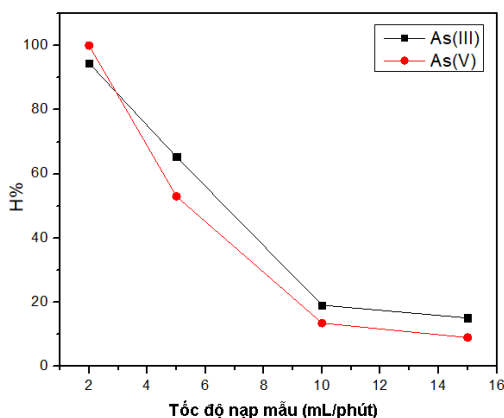
3.2. Khảo sát điều kiện hấp phụ iAs

pH là một yếu tố ảnh hưởng quan trọng đến sự hấp phụ, đặc biệt là đối với các cơ chế hấp phụ phụ thuộc vào điện tích bề mặt của vật liệu. Bởi vì pH không những ảnh hưởng đến sự hình thành điện tích của các nhóm chức dẫn đến sự thay đổi của điện tích bề mặt vật liệu mà còn ảnh hưởng đến trạng thái điện tích của chất phân tích. Sự ảnh hưởng của pH dung dịch đến sự hấp phụ của As^{III} và As^V lên vật liệu ZIF-8 được trình bày ở Hình 4. Kết quả khảo sát cho thấy, ZIF-8 cho hiệu quả hấp phụ tốt đối với cả As^{III} và As^V trong khoảng pH từ 5 đến 11 với hiệu suất hấp phụ trên 90% và cho hiệu quả hấp phụ kém trong môi trường acid và kiềm (pH nhỏ hơn 4 và lớn hơn 11).



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ As^{III} và As^V

($m_{ZIF-8} = 50 \text{ mg}$, $r = 2 \text{ mL/phút}$, $T = \text{nhiệt độ phòng}$, $V = 50 \text{ mL}$)

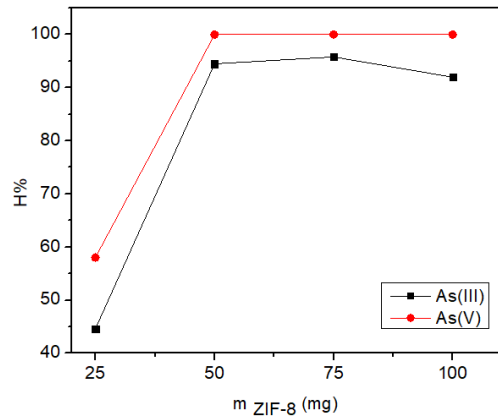


Hình 5. Ảnh hưởng của tốc độ nạp mẫu đến hiệu suất hấp phụ

($m_{ZIF-8} = 50 \text{ mg}$, $pH 7$, $T = \text{nhiệt độ phòng}$, $V = 50 \text{ mL}$)

Tốc độ nạp mẫu qua cột ảnh hưởng mạnh đến sự hấp phụ. Bởi vì, sự hấp phụ là một quá trình cân

bằng động, cần thời gian để sự hấp phụ đạt đến cân bằng. Nếu tốc độ qua cột nhanh sẽ dẫn đến mất mát chất phân tích, điều ngược lại sẽ tiêu tốn nhiều thời gian phân tích. Sự ảnh hưởng của tốc độ nạp cột trong nghiên cứu này được trình bày ở Hình 5. Kết quả cho thấy, sự hấp phụ tốt khi tốc độ nạp cột là 2 mL/phút và hiệu quả giảm dần khi tăng tốc độ đến 20 mL/phút. Trong thực tế, tùy thuộc vào thể tích mẫu, nồng độ chất phân tích trong mẫu, hệ số làm giàu và thời gian phân tích khi sử dụng vật liệu ZIF-8 làm pha tĩnh cho kỹ thuật SPE, có thể sử dụng tốc độ nạp cột từ 1 - 2 mL/phút.



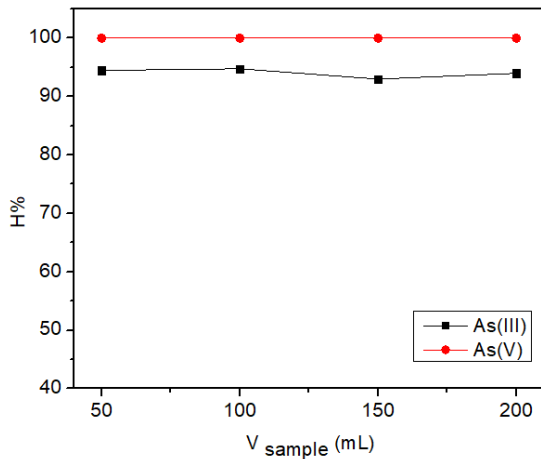
Hình 6. Ảnh hưởng của khối lượng ZIF-8 trên một đơn vị thể tích mẫu

($pH 7$, $r = 2 \text{ mL/phút}$, $T = \text{nhiệt độ phòng}$, $V = 50 \text{ mL}$)

Lượng ZIF-8 ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ liên quan đến dung lượng hấp phụ của ZIF-8. Lượng ZIF-8 sử dụng càng nhiều, tâm hấp phụ càng nhiều dẫn đến tăng hiệu quả hấp phụ trên một đơn vị thể tích mẫu nhất định. Hình 6 cho kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng ZIF-8 đến hiệu quả hấp phụ trong điều kiện 50 mL mẫu thử có nồng độ 0,1 $\mu\text{g/L}$, tốc độ nạp mẫu 2 mL/phút, pH 7. Trong điều kiện thí nghiệm thực tế, lượng ZIF-8 phù hợp ở mức 50 mg trên 1 cột SPE cho hiệu quả tốt, trên 90% chất phân tích bị hấp phụ và không có nhiều thay đổi khi tăng lượng ZIF-8 lên 75 và 100 mg đối với cả As^{III} và As^V .

Các kết quả trên cho thấy trên 1 cột SPE có khối lượng ZIF-8 là 50 mg cho hiệu quả hấp phụ tốt, nghiên cứu tiến hành tăng lượng mẫu thử lên 100, 150 và 200 mL tương ứng với hệ số làm giàu mẫu là (EF = 20, 30 và 40). Trong điều kiện cột SPE chứa 50 mg ZIF-8, tốc độ nạp mẫu 2 mL/phút, pH 7 hiệu quả hấp phụ đạt 100% đối với As^V và 90 - 95% đối với As^{III} ở cả 4 mức thể tích mẫu (Hình 7). Kết quả cho thấy ZIF-8 có dung lượng hấp phụ iAs lớn. Bên cạnh đó, ZIF-8 có tiềm năng làm giàu mẫu phân tích

iAs lớn tạo điều kiện cho các phép phân tích định lượng được iAs có hàm lượng cực thấp (siêu vết), tuy nhiên nhược điểm về mặt kỹ thuật là khi xử lý lượng lớn thể tích mẫu thì sẽ mất nhiều thời gian phân tích vì cân bằng hấp phụ tương đối chậm. Cân bằng hấp phụ chậm do cần thời gian phản ứng là một trong những tính chất của hấp phụ hóa học, là một nhược điểm, tuy nhiên đó là cũng là ưu điểm cho khả năng hấp phụ chọn lọc của vật liệu ZIF-8 đối với iAs.



Hình 7. Ảnh hưởng của thể tích mẫu thử trên một đơn vị khối lượng ZIF-8

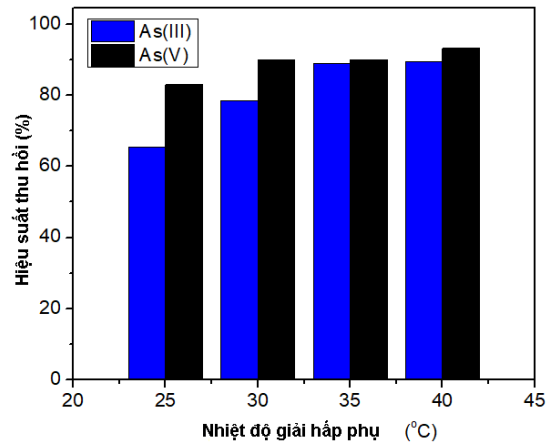
($m_{ZIF-8} = 50 \text{ mg}$, $r = 2 \text{ mL/phút}$, $T = \text{nhiệt độ phòng}$, $pH 7$)

3.3. Khảo sát điều kiện giải hấp phụ iAs

ZIF-8 cho thấy khả năng hấp phụ tốt đối với As^{III} và As^V . Tuy nhiên, để áp dụng ZIF-8 vào mục đích SPE thì điều kiện giải hấp phụ là điều kiện cần phải được đánh giá, tìm ra điều kiện giải hấp tối ưu, thu hồi tối đa lượng iAs đã hấp phụ để tránh mất mát chất phân tích, gây sai lệch âm trong phân tích định lượng. Các yếu tố được khảo sát trong nghiên cứu bao gồm pH, nhiệt độ, tốc độ lắc chiết và thời gian giải hấp phụ. Yếu tố pH được lựa chọn trong vùng nhỏ hơn 4 (môi trường acid) và lớn hơn hoặc bằng 12 (môi trường kiềm) là 2 vùng pH mà ZIF-8 không cho khả năng hấp phụ. Tuy nhiên, ZIF-8 kém ổn định trong môi trường acid, và dễ mất mát tâm hấp phụ (Zn) trong khi bền vững hơn trong môi trường kiềm (Zou et al., 2018). Do đó, khoảng pH được lựa chọn cho điều kiện giải hấp phụ iAs là dung dịch NaOH 0,01M (có pH 12). Các yếu tố còn lại được khảo sát và trình bày ở các phần tiếp theo.

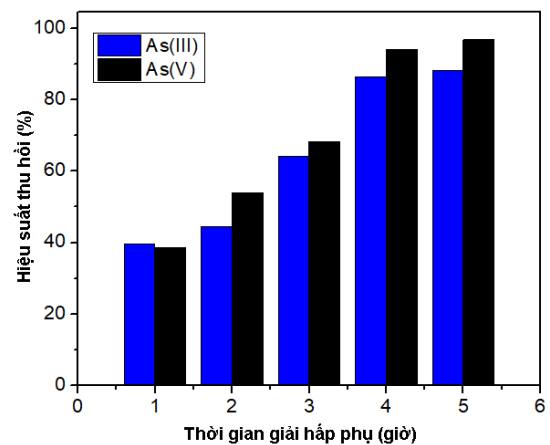
Kiểm soát nhiệt độ trong quá trình chiết thu hồi iAs là yếu tố quan trọng, đặc biệt nhiệt độ và thời gian là 2 yếu tố có ảnh hưởng lẫn nhau. Kết quả Hình 8 cho thấy, hiệu suất thu hồi tăng khi nhiệt độ tăng,

hiệu quả giải hấp phụ As^V tốt hơn so với As^{III} ở các mức nhiệt độ khảo sát, nguyên nhân dự đoán có thể đến từ liên kết giữa Zn- As^{III} chắc chắn hơn so với As^V , tuy nhiên để kiểm chứng lại giả thuyết này cần có những phương pháp phân tích hiện đại hơn, phổ XPS có thể được dùng để tính toán các mức năng lượng để đưa ra kết luận chính xác nhất. Kết quả này cho thấy được, khi áp dụng kỹ thuật này để phân tích tổng iAs tự do (As^{III} và As^V) thì khoảng nhiệt độ giải hấp phụ nên lớn hơn $35^\circ C$ để có hiệu suất thu hồi trên 85%.



Hình 8. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất thu hồi As^{III} và As^V

($pH 12$, $tốc độ lắc = 150 \text{ rpm}$, $t = 4h$)

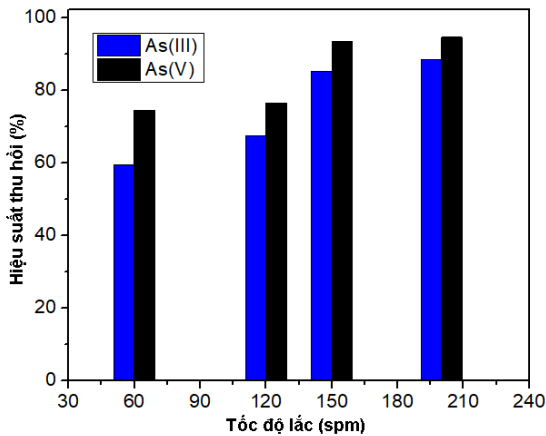


Hình 9. Ảnh hưởng của thời gian giải hấp phụ

($pH 12$, $tốc độ lắc = 150 \text{ rpm}$, $T = 35^\circ C$)

Thời gian giải hấp phụ (thời gian chiết) iAs từ ZIF-8 hấp phụ được khảo sát từ 1 đến 5 giờ với điều kiện cố định ở các lần thử nghiệm. Kết quả Hình 9 cho thấy, hiệu suất thu hồi phụ thuộc vào thời gian chiết, hiệu suất thu hồi tăng dần đều từ 1 đến 4 giờ khảo sát và không có nhiều thay đổi khi tăng lên 5

giờ. Hiệu suất cao nhất đạt được đối với As^{III} là 88% đối với As^V là 90%. Hiệu suất không đạt 100% có thể được giải thích như sau: (i) Hiệu suất hấp phụ không đạt 100% dẫn đến hiệu suất thu hồi iAs cũng sẽ không đạt được 100%; (ii) Quá trình hấp phụ là hấp phụ động, có thể có những phân tử chui sâu vào trong cấu trúc xốp của ZIF-8, trong khi phương pháp chiết tĩnh, dung dịch chiết sẽ khó đi sâu vào trong cấu trúc xốp hơn, nên có thể vẫn chưa giải hấp được hoàn toàn. Tuy nhiên với hiệu suất thu hồi đạt gần 90%, phương pháp này vẫn khả thi đối với yêu cầu của phân tích định lượng.



Hình 10. Ảnh hưởng của tốc độ lắc đến hiệu suất thu hồi

(pH 12, T = 35°C, t = 4h)

Trong nghiên cứu này, việc thu hồi iAs sử dụng phương pháp chiết trong bồn lắc điều nhiệt, nên tốc độ lắc cũng được khảo sát theo các mức khuyến nghị của nhà sản xuất: 60, 120, 150 và 200 nhíp trên phút

Bảng 4. Ảnh hưởng của hàm lượng chất rắn hòa tan đến hiệu suất thu hồi iAs

Hàm lượng As thêm (µg/L)	Kết quả ICP-MS			
	\bar{C}^1 (µg/L)	Recovery (%)	RSD ² (%)	Hệ số làm giàu
0,01	0,0860 ± 0.0025	86,34	2,96	10
0,1	0,8750 ± 0.0266	87,52	3,05	10

^{1,2} Giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của các lần lặp lại (n = 7)

3.5. Phương pháp phân tích tổng iAs trong nước bằng ICP-MS kết hợp SPE/ZIF-8

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp được thực hiện bằng các thêm chuẩn vào nền mẫu. Thực hiện chiết pha rắn qua cột SPE/ZIF-8, giải hấp phụ và phân tích. Các thí nghiệm được thực hiện mỗi ngày 3 lần trong vòng 3 ngày thu lấy các số liệu và tiến hành xử lý thống kê. Độ đúng của phương pháp được đánh giá thông qua hiệu suất thu hồi (%recovery) và độ chụm

(spm). Kết quả Hình 10 cho thấy, tốc độ lắc ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất thu hồi của iAs. Vì thực tế, quá trình lắc hỗ trợ cho sự khuếch tán iAs ra khỏi vật liệu hấp phụ, tốc độ lắc nhanh giúp cho quá trình giải hấp diễn ra nhanh chóng. Tuy nhiên, từ 150 spm đến 200 spm hiệu quả giải hấp phụ không thay đổi nhiều. Do đó, trong nghiên cứu này tốc độ 150 spm được lựa chọn cho quá trình thiết lập phương pháp phân tích.

3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng chất rắn hòa tan trong nền mẫu

Kết quả Bảng 4 cho thấy sự ảnh hưởng không đáng kể của hàm lượng chất rắn hòa tan trong nền mẫu đến hiệu suất hấp phụ cũng như hiệu suất thu hồi tổng cộng của iAs ở 2 mức nồng độ khảo sát với hiệu suất thu hồi đạt trên 85% ở mức nồng độ 0,01 µg/L và gần 90% ở mức nồng độ 0,1 µg/L. Theo AOAC, với cấp nồng độ µ/L thì hiệu suất trên 80% là giá trị chấp nhận được trong phân tích định lượng. Do đó, việc sử dụng ZIF-8 trong mục đích tách iAs từ nước biển là khả thi. So với các nghiên cứu chiết iAs bằng phương pháp chiết lỏng – lỏng (LLE), phương pháp chiết rắn lỏng sử dụng ZIF-8 cho nhiều ưu điểm hơn: (i). Dung lượng hấp phụ lớn có thể chiết được nhiều iAs hơn trong 1 lần chiết, cho hệ số làm giàu lớn hơn. (ii). Hấp phụ được cả As^{III} và As^V mà không cần khử As^V về As^{III} để tạo phức trong chiết lỏng lỏng (LLE). (iii). Không tốn thêm nhiều dung môi hữu cơ như methyl isobutyl ketone (MIBK) hay ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) giảm đi nhiều công đoạn và tránh được thất thoát chất phân tích hay nhiễm bẩn. (iv). Phương pháp xanh hơn và nhanh hơn so với LLE.

được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối (%RSD) ở các mức nồng độ khác nhau bao gồm LOD, LOQ và một điểm được thêm ở nồng độ cao hơn (HPS). Kết quả được trình bày tại Bảng 5. Kết quả cho thấy phương pháp có độ đúng cao với hiệu suất thu hồi nằm trong khoảng cho phép 80 – 110% và RSD < 10% ở cả 3 mức nồng độ. Do đó, phương pháp phân tích trong nghiên cứu này có giá trị sử dụng và có thể được sử dụng trong phân tích các mẫu thực với ngưỡng định lượng LOQ là 2,5 ng/L.

Bảng 5. LOD, LOQ và HPS của phương pháp phân tích

Mức nồng độ	Nồng độ lý thuyết (ng/L)	Nồng độ thực tế (ng/L)	Hiệu suất thu hồi (%)	RSD (%)
LOD	0,5	0,43	85,65	3,97
LOQ	2,5	2,10	84,00	5,39
HPS	5,0	4,20	84,81	2,03

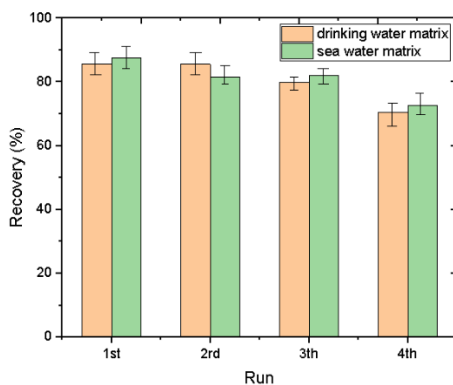
Nghiên cứu cũng tiến hành phân tích các mẫu thực tế bằng phương pháp phân tích đã phát triển. Trên nền mẫu nước cấp và 2 mẫu nước uống đóng chai trên thị trường. Kết quả được trình bày tại Bảng

Bảng 6. Kết quả phân tích tổng iAs một số mẫu thực

Nền mẫu	Chuẩn thêm (ng/L)	Tìm được (ng/L)	Hiệu suất thu hồi (%)	RSD (n = 3)
Nước cấp	0,00	10,36 ± 1,20	-	12%
	2,50	12,63 ± 1,21	91	12%
	5,00	14,63 ± 1,22	85	10%
Nước khoáng	0,00	5,37 ± 1,10	-	20%
	2,50	7,70 ± 1,30	93	17%
	5,00	10,14 ± 1,62	95	16%
Nước tinh khiết	0,00	KPH < 0,5	-	-
	2,50	2,32 ± 0,16	89	6%
	5,00	4,54 ± 0,16	89	4%

3.6. Khả năng thu hồi và tái sử dụng vật liệu.

Vật liệu ZIF-8 sau khi được sử dụng được tiến hành thu hồi, rửa bằng dung dịch NaOH 0,1M trong 24 giờ, rửa lại với nước đến pH 7, sau đó rửa lại bằng MeOH (3 x 10 mL) và sấy ở 60°C trong 24 giờ. Vật liệu sau khi tái sinh được thử hoạt tính lại như vật liệu mới để so sánh. Kết quả Hình 11 cho thấy, vật liệu có khả năng thu hồi và tái sử dụng, hoạt tính được duy trì trên 80% sau ba lần sử dụng.

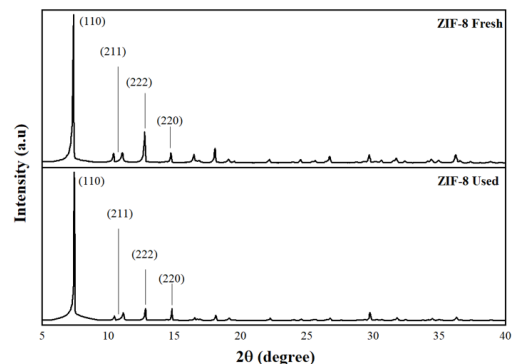


Hình 11. Hiệu suất thu hồi iAs qua các lần tái sinh vật liệu

Đồng thời vật liệu sau khi sử dụng lần cuối cùng cũng được tiến hành phân tích lại cấu trúc bằng XRD, FT-IR và SEM. Kết quả Hình 12 cho thấy, vật

6. Kết quả cho thấy mẫu nước cấp và 1 mẫu nước uống đóng chai phát hiện được tổng iAs lần lượt là 10,36 ± 1,20 ng/L và 5,37 ± 1,10 ng/L và một mẫu nhỏ hơn LOD của phương pháp. Mặc dù các mẫu nước có phát hiện iAs, tuy nhiên với hàm lượng rất nhỏ so với yêu cầu cho phép 10 µg/L đối với nước uống theo quy chuẩn Việt Nam (QCVN 8-2:2011/BYT) của Bộ Y Tế. Phương pháp phân tích có sự hỗ trợ của kỹ thuật SPE/ZIF-8 làm tăng đáng kể độ nhạy cho phương pháp phân tích, có độ chọn lọc cao và độ lặp lại tốt phù hợp các yêu cầu của một phương pháp phân tích định lượng.

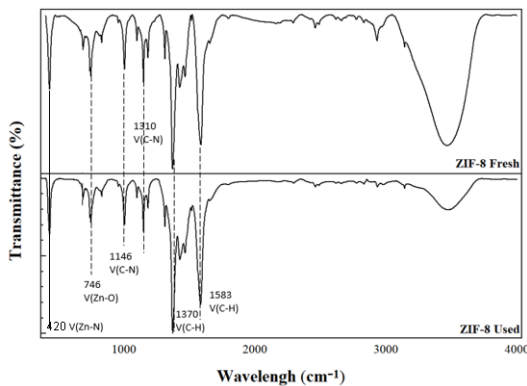
liệu ZIF-8 thể hiện khả năng bền vững cấu trúc trong điều kiện phân tích qua 4 lần sử dụng. Cấu trúc tinh thể vẫn được giữ khá tốt, với các đỉnh nhiễu xạ gần như không thay đổi so với vật liệu ban đầu. Cụ thể, với các góc 2 theta = 7,1°; 10,4°; 12,7°; 14,8° tương ứng với các mặt tinh thể đặc trưng lần lượt là [110], [211], [222], và [220] có cường độ không có nhiều thay đổi.



Hình 12. XRD của ZIF-8 ban đầu và ZIF-8 tái sinh

Bổ sung nhận định cho XRD, kết quả phổ hồng ngoại (Hình 13) cũng cho thấy các dao động nổi của các nhóm chức trên bề mặt vẫn liệu còn khá nguyên vẹn. Liên kết Zn-N, liên kết chủ chốt hình thành nên tinh thể ZIF-8 được tìm thấy tại đỉnh 420 cm⁻¹ tương

tự như hình dạng phổ của mẫu sạch ban đầu. Bên cạnh đó, các đỉnh khác đặc trưng cho những liên kết khác nhau trong tinh thể ZIF-8: liên kết Zn-O 746 cm^{-1} , C-N 1146 và 1310 cm^{-1} , dao động nối C-H của vòng imidazole 1370 và 1583 cm^{-1} cũng được tìm thấy và không có nhiều thay đổi về cả số sóng và cường độ. Có sự khác biệt về cường độ dao động của một đỉnh trong vùng từ 3000 – 4000 cm^{-1} của vật liệu sau khi tái sinh và vật liệu ban đầu, tuy nhiên dao động này có thể là của nhóm O-H của nước, không đặc trưng cho cấu trúc của ZIF-8, dao động này cho thấy sự hiện diện của hơi nước là thông số khó kiểm soát trong quá trình lưu trữ cũng như do trên thiết bị. Từ đó cho thấy, vật liệu ZIF-8 vẫn giữ ổn định cấu trúc qua các lần sử dụng.



Hình 13. Phổ FT-IR của ZIF-8 ban đầu và ZIF-8 tái sinh

Về đặc điểm hình học, kết quả SEM cho thấy vật liệu ZIF-8 có sự thay đổi về hình dạng do sự tương tác với chất phân tích và môi trường nước, tác động vật lý làm ZIF-8 bị vỡ cơ học và không giữ được hình dạng khối đa giác sắc nét như vật liệu gốc. Có

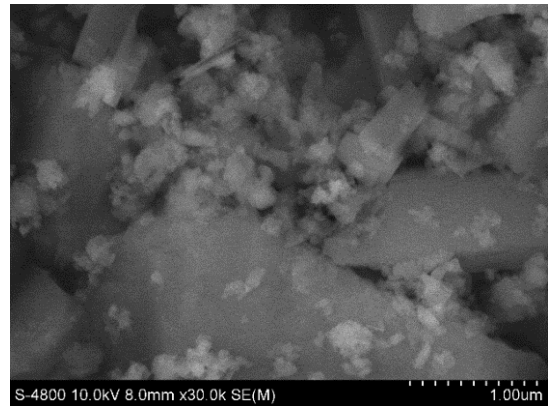
Bảng 7. So sánh kết quả nghiên cứu

Nền mẫu	Vật liệu	Phương pháp phân tích	LOD (ng/L)	Hiệu suất thu hồi % TLTK
Nước cấp	ZIF-8	d-SPE kết hợp AFS	5	97 Zou et al., 2018
Nước uống	ZIF-8	SPE kết hợp ICP-MS	0,5	85,65 Nghiên cứu này

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tối ưu hóa điều kiện hấp phụ và giải hấp phụ iAs, sử dụng điều kiện đã tối ưu thiết lập quy trình xử lý và làm giàu iAs bao gồm As^{III} và As^V. Sau quá trình làm giàu và phân tích bằng ICP-MS, phương pháp phân tích cho độ nhạy rất cao với LOD đạt 0,5 ng/L (0,5 pg/mL). Phương pháp phân tích được thiết lập có độ chính xác tốt, có thể áp dụng trên nhiều nền mẫu bao gồm cả nền mẫu có hàm lượng TDS cao. Cột SPE/ZIF-8 còn cho thấy khả năng tái sử dụng nhiều lần mà hoạt tính và cấu trúc vẫn được duy trì khá ổn định. Kết quả của

thể bị tác động vỡ các hạt tinh thể lớn theo chiều hướng không đồng đều làm giảm hiệu năng hấp phụ của cột SPE. Phương pháp phân tích trong nghiên cứu này cũng được so sánh với nghiên cứu của Zou, 2018 và cộng sự trong phân tích tổng iAs được tóm tắt tại Bảng 7.



Hình 14. Ảnh SEM của ZIF-8 sau sử dụng

Ưu điểm của nghiên cứu này có độ nhạy cao hơn, thời gian xử lý mẫu ngắn hơn. Tuy nhiên, hiệu suất thu hồi thấp hơn. Nguyên nhân là trong nghiên cứu của Zou, tác giả đã không thu hồi iAs bằng cách giải hấp phụ mà phá hủy vật liệu vật liệu bằng acid do đó thu hồi được hoàn toàn iAs (Zou et al., 2016). Tuy nhiên, nhược điểm của phân hủy vật liệu là góp phần làm tăng TDS của mẫu do thành phần chính của vật liệu là kẽm, ảnh hưởng lớn đến quá trình ion hóa trong plasma không phù hợp phân tích bằng ICP-MS. Thêm vào đó, phải sử dụng acid ở nồng độ cao và không tái sử dụng được vật liệu chưa đáp ứng nhu cầu hóa học xanh và xu hướng phát triển bền vững.

nghiên cứu này cung cấp các giá trị khoa học cho nhu cầu làm sạch nền mẫu khi phân tích iAs bằng ICP-MS loại tối đa nhiều khối phổ bởi nền mẫu của các phương pháp phân tích hiện hành.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn (VinBigdata) thuộc tập đoàn Vingroup, mã số 2021.ThS151.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Chizallet, C., Lazare, S., Baze-Bachi, D., et al., (2010). Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal-organic framework: acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab initio calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 132(35). 12365-12377. <https://doi.org/10.1021/ja103365s>
- Ettensohn, C. E., Wessel, G. M., & Wray, G. (2004). *Development of sea urchins, ascidians, and other invertebrate deuterostomes: experimental approaches*. Elsevier.
- He, Man., Huang, L., Zhao, B., Chen, B., & Hu, B. (2017). Advanced functional materials in solid phase extraction for ICP-MS determination of trace elements and their species-a review. *Analytica Chimica Acta*, 973.1-24. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.03.047>
- Huo, J-B., Xu, L., Yang, J-C. E., Cui, H-J., Yuan, B., & Fu, M-L. (2018). Magnetic responsive Fe₃O₄-ZIF-8 core-shell composites for efficient removal of As (III) from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 539, 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.010>
- Jian, M., Liu, B., Zhang, G., Liu, R., & Zhang, X. (2015). Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 465. 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.023>
- Lee, Y-R., Jang, M-S., Cho, H-Y., Kwon, H-J., Kim, S-H., & Ahn, W. (2015). ZIF-8: A comparison of synthesis methods. *Chemical Engineering Journal*, 271(1), 276-280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.094>
- Li, J., Wu, Z., Duan, Q., Li, X., Tan, X., Alsaedi, A., Hayat, T., & Chen, C. (2019). Mutual effects behind the simultaneous U(VI) and humic acid adsorption by hierarchical MWCNT/ZIF-8 composites. *Journal of Molecular Liquids*, 288. 110971. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110971>
- Li, P., Zhang, X-Q., Chen, Y-J., Bai, T-Y., Lian, H-Z., & Hu, X. (2014). One-pot synthesis of thiol- and amine-bifunctionalized mesoporous silica and applications in uptake and speciation of arsenic. *RSC Advances*, 4(90).49421-49428. DOI <https://doi.org/10.1039/C4RA06563H>
- Neff, J. M. (1997). Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 16(5), 917-927. <https://doi.org/10.1002/etc.5620160511>
- Park, K. S., Ni, Z., Cote, A. P., & Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27). 10186-10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.06024391>
- Roudbari, R., Keramati, N., & Ghorbani, M. (2021). Porous nanocomposite based on metal-organic framework: Antibacterial activity and efficient removal of Ni(II) heavy metal ion. *Journal of Molecular Liquids*, 322. 114524. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114524>
- Tanihara, A., Kouhei, K., & Konno, H. (2021) Insight into the mechanism of heavy metal removal from water by monodisperse ZIF-8 fine particles. *Inorganic Chemistry Communications*, 131. 108782. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108782>
- Zou, Z., Wang, S., Jia, J., Xu, F., Long, Z., & Hou, X. (2016). Ultrasensitive determination of inorganic arsenic by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry using Fe₃O₄@ZIF-8 nanoparticles for preconcentration. *Microchemical Journal*, 124.578-83. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.005>
- Zhou, Q., Chen, J., Jin, B., Chu, S., & Peng, R. (2021). Modification of ZIF-8 on bacterial cellulose for an efficient selective capture of U (VI). *Cellulose*, 28(9), 5241-5256.